

CAPÍTULO XV

SIMULACIÓN DINÁMICA DE EQUIPOS DE SEPARACIÓN MÚLTIPLE ETAPA EN CONTRACORRIENTE

Por
Nicolás J. Scenna

XV.1 INTRODUCCION

En el capítulo anterior analizamos diversas operaciones sencillas, introduciendo los métodos propios habituales para el modelado dinámico de procesos. Se estudiaron además, sistemas de complejidad creciente. En este capítulo trataremos, al igual que en el Capítulo X, equipos de separación de mezclas multicomponentes, en un arreglo múltiple etapa en contracorriente.

Se analizará con detalle el caso de simulación rigurosa, para luego simplificar el modelo correspondiente, contemplando casos más simples. Se enfatizarán aspectos conceptuales y generales, evitando incorporar ecuaciones específicas (por ejemplo controladores, bombeo de fluidos, caídas de presión para casos particulares, etc). Esto es debido a que una cascada de etapas (como vimos en el Capítulo X), presenta un número muy grande de ecuaciones, por lo que se considera conveniente minimizar factores complementarios al modelo "principal". En capítulos posteriores se enfatizarán los aspectos para el modelado de distintos tipos de controladores y sistemas de bombeo de fluidos, incorporando sus ecuaciones al sistema correspondiente.

Si bien un arreglo de las características como el analizado en el presente capítulo representa tecnológicamente varias alternativas, como ser extracción líquido-líquido, absorción, destilación, etc., es esta última la más conocida y utilizada. La destilación es, en la actualidad, una tecnología relativamente madura (encontrándose en el punto de saturación en la curva sigmoidea -Figura I.1-), dado que los comienzos de su práctica industrial intensiva se remonta a fines del siglo pasado. Al presente, se ha constituido en la técnica más usada mundialmente para separaciones de gran escala, a pesar de ser una operación unitaria muy ineficiente y consumidora de energía. En las últimas décadas se ha renovado el interés en la investigación de métodos eficientes energéticamente en la práctica de la destilación, debido a los dramáticos aumentos en el costo de la energía producidos en el pasado, y por la necesidad de reducir costos de operación en las industrias que producen commodities,

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

ya que el margen de ganancia se reduce día a día. Dichas investigaciones están encaminadas a unidades cada vez más grandes y complejas (superfraccionadores, trenes de columnas, integración energética, etc.) debido a su economía de escala, por lo que resulta necesario un control más sofisticado y estricto para lograr separaciones precisas y adecuadas. Dentro de este contexto, cuando se piensa en un modelo estacionario o dinámico, para que sea lo suficientemente general y riguroso debiera tenerse en cuenta:

- Configuraciones de destilación no convencionales,
- Hidráulica de platos rigurosa,
- Aptitud para simular transitorios altamente discontinuos como el arranque y parada,
- Destilación discontinua (batch), y
- Destilación reactiva.

Esta última operación, la destilación conjunta con la reacción química es una operación especialmente conveniente para aquellas reacciones donde el equilibrio químico limita la conversión en un reactor convencional, a un nivel bajo o moderado. Separando continuamente los productos de los reactivos mientras progresa la reacción, la misma puede llegar a un nivel alto de conversión, mucho mayor que del otro modo (principio de Le´ Chatellier).

Por ejemplo, la producción de ésteres combustibles oxigenados aditivantes de las motogasolinas (como el MTBE = metil terbutil éter y el TAME = teramil metil éter) es un proceso donde la destilación reactiva es particularmente aplicada.

El beneficio más importante de la destilación reactiva es la reducción del capital invertido. Por llevarse a cabo la reacción y la destilación en el mismo equipo, una operación en el proceso es eliminada junto con las bombas, instrumentos y cañerías con ella asociados. Otros beneficios dependen específicamente de la reacción química.

Esta operación es potencialmente atractiva cuando una reacción en fase líquida debe ser llevada a cabo con gran exceso de un reactivo, alto calor de reacción y significativa velocidad a la temperatura de destilación. Bajo tales circunstancias, los procesos convencionales incurren en grandes costos de reciclo para el reactivo en exceso. Sin embargo, la destilación reactiva puede efectuarse en condiciones mucho más favorables desde el punto de vista estequiométrico. En efecto, cada reacción química procede hasta llegar al equilibrio. La composición química en el equilibrio es tal que la energía libre de Gibbs es mínima para una temperatura dada. Hay reacciones químicas catalizadas por sólidos en las cuales, a temperatura razonable, la mezcla líquida contiene una importante concentración del reactivo todavía no convertido. Aún cuando una alta concentración de uno o más reactivos esté presente, la reacción puede no proceder a consumir completamente el reactivo estequiométricamente limitante. Tales reacciones son generalmente descritas como

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

reacciones limitadas por el equilibrio. Para éstas, como expresáramos más arriba, la conversión del reactivo limitante puede ser sustancialmente incrementada extrayendo los productos formados de la mezcla reactiva.

Algunas reacciones químicas tienen significativo calor de reacción (ΔH_r), pudiendo ser exotérmicas o endotérmicas. En un reactor adiabático esto provoca un marcado cambio en la temperatura de la mezcla a medida que la reacción progresa. Este gran cambio de temperatura podría modificar desfavorablemente el equilibrio químico de la reacción, bajando la conversión y reduciendo potencialmente la selectividad. Esto también puede ir en detrimento de la estabilidad del catalizador. Para tales reacciones químicas, en los procesos convencionales, un buen diseño puede implicar dividir el reactor en distintas etapas con refrigeración entre las mismas para las reacciones exotérmicas o calentamiento entre etapas para las endotérmicas. Una alternativa puede ser incorporar áreas de transferencia de calor dentro del reactor. En cualquiera de los casos anteriores el costo del equipo se incrementa.

En una columna de destilación reactiva, el calor de reacción no afecta la temperatura de la mezcla y por esta razón no se modificará el equilibrio de la reacción. En cualquier punto cercano al catalizador, el calor de reacción causa una adicional transferencia de masa (vaporización o condensación) entre la fase vapor y la fase líquida. La temperatura de la fase donde ocurre la reacción será el punto de burbuja para su composición; que será uniforme y constante a lo largo de la sección de la columna. Por lo tanto, se obvia el equipo de transferencia de calor. En el caso de una reacción exotérmica, el calor de reacción es utilizado directamente para la destilación. Sin embargo, debido al amplio rango de temperaturas y presiones en las cuales operan los reactores químicos, sólo algunas reacciones hasta ahora han podido llevarse a cabo industrialmente bajo esta alternativa, que requiere rangos de operación en temperatura y presiones acotadas, las que generalmente son utilizadas en destilación.

Debe mencionarse que esta operación es conocida desde principios de siglo. En efecto, Backhaus obtuvo la primera de una serie de patentes en el año 1920 describiendo la operación de la destilación reactiva para la producción de ésteres. (Leyes y Othmer, 1945) propusieron un procedimiento para calcular columnas reactivas en estado estacionario. Como ejemplo analizaron el proceso de obtención del acetato de butilo. (Berman y col., 1948) estudiaron la producción continua del ftalato de dibutilo, utilizando ácido sulfúrico como catalizador homogéneo, en una columna de destilación en modo continuo. Luego de un período de maduración académica y pruebas a escala piloto, existen en la actualidad numerosas patentes de procesos exitosos utilizando este principio; tales como el proceso inventado por Agreda y col. (1990), -U.S. patente (4.939.294, 1990), y (4.435.595, 1984)-, el proceso para la obtención del Nylon 6,6 (Grosser y col., 1987), (Jaswal y col., 1975), -patente U.S (3.900.450, 1975)-; el proceso para la obtención de MTBE (Smith, patente U.S. 4.307.254, 1981) y (Nocca y col., 1989), entre otros.

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

En la actualidad se investigan numerosos procesos. En efecto, isomerizaciones, dimerizaciones, esterificaciones, cloraciones, hidrataciones, dehidrohalogenaciones, alquilaciones, polimerizaciones, metalaciones, trans-esterificaciones, etc, son continuamente analizados para nuevas aplicaciones industriales.

Existen al menos dos hipótesis al encarar el diseño de torres reactivas. El primero supone que la reacción se lleve a cabo instantáneamente llegando al equilibrio (Espinosa y col., 1995), (Barbosa y Doherty, 1988). En el segundo caso, se supone que están dominadas por la cinética, es decir que, ya sean irreversibles o reversibles, necesitan un tiempo de residencia que no resulta despreciable, para llegar al punto de equilibrio.

Existen numerosos algoritmos de cálculo propuestos, asumiendo la hipótesis de equilibrio instantáneo. Sin embargo, no resultan aplicables cuando el tiempo de residencia es limitante. Por otra parte, muchas reacciones son catalizadas en fase sólida, por lo cual la reacción es heterogénea. Aquí son muy importantes (si se pretende un modelo riguroso), los modelos que contemplan la velocidad de transferencia de masa entre fases, y la presencia del relleno en la columna. Si bien existe numerosa bibliografía sobre el tema, se remite al lector interesado a las interesantes revisiones de (Davied, 1971), (Dilfanian, 1978), (Terril y col., 1985) y (Doherty, 1992), entre otros. También se reportan modelos para el cálculo de torres reactivas heterogéneas (Sawitowsky y Pilovakis, 1979, 1988), y más recientemente (Yuiang y Xien, 1992).

Para el caso en que la reacción necesite para desarrollarse un cierto tiempo de residencia, es importante calcular el líquido retenido en cada plato. Para ello es necesario disponer de un modelo que contemple la hidráulica de platos (gradientes de presiones, holdups líquidos, etc). De lo contrario, sólo las reacciones instantáneas pueden ser analizadas rigurosamente. En efecto, si se necesita un gran tiempo de residencia para que se desarrolle la reacción, todas las variables hidráulicas deben ser analizadas, ya que de lo contrario no podemos evaluar la retención de líquido con exactitud. Consecuentemente, los modelos dinámicos simplificados son decididamente inadecuados, o sólo aproximados, en el mejor de los casos.

Para plantear un modelo general, al igual que en el módulo flash del capítulo anterior, debemos considerar las ecuaciones diferenciales que surgen del balance de materia y energía. Aquí el problema radica, al igual que en el caso estacionario (ver Capítulo X) en la gran cantidad de ecuaciones resultantes cuando el equipo posee numerosas etapas y componentes, agravándose con la presencia de mezclas de comportamiento altamente no ideal al igual que las no linealidades que introducen las reacciones químicas.

XV.2 MODELO PARA SISTEMAS DE SEPARACIÓN MÚLTIPLE-ETAPA MULTICOMPONENTE EN CONTRACORRIENTE.

Debido a la complejidad inherente a la solución del sistema de ecuaciones

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

diferenciales de alta dimensión y fuertemente no lineales, históricamente (al igual que para el caso estacionario) se han propuesto varios métodos o algoritmos para las simulación dinámica de columnas de destilación, ya sean convencionales o reactivas.

A continuación se expondrá sintéticamente, y por orden de complejidad, los distintos tipos de modelos propuestos.

En efecto, muchos modelos dinámicos de destilación han sido publicados en la literatura especializada, presentando varios de ellos numerosas simplificaciones. Muchos asumen hipótesis que reducen la dimensión y la dificultad del problema numérico; lo cual trae aparejado predicciones alejadas de la realidad en procesos altamente discontinuos como el arranque, parada y destilación batch.

Según (Doherty y Perkins, 1982) los modelos en general desarrollados (basados en la hipótesis de etapas de equilibrio -ver X.1-) pueden clasificarse dentro de algunos de los siguientes tipos:

- *Modelos C:* Sólo tienen en cuenta los cambios en la composición con el tiempo. La retención de líquido sobre los platos y el contenido entálpico, y por lo tanto los caudales internos de líquido y vapor, cambian en el tiempo en forma dependiente.
- *Modelos CH:* Sólo tienen en cuenta los cambios en la composición y retención de líquido (hold-up) en los platos mediante ecuaciones diferenciales que los describen. Los cambios entálpicos se consideran instantáneos.
- *Modelos CE:* Ídem al anterior pero con respecto a la composición y entalpía de cada plato.
- *Modelos CHE:* Se tienen en cuenta los cambios en la composición, retención (holdup) y entalpía. La dinámica es descrita por medio de ecuaciones diferenciales que representan los balances de entalpía y materia (por cada componente), juntamente con ecuaciones o correlaciones termodinámicas e hidráulicas suplementarias. Son los más rigurosos.

Seguidamente se expondrá sintéticamente el sistema de ecuaciones que resulta de plantear un modelo que pertenece a la familia de modelos rigurosos (CHE), esto es, incluyendo hidráulica de platos, y por lo tanto la variación de presión en función del tiempo en cada etapa. A diferencia del Capítulo X, aquí consideramos además, la presencia de reacciones químicas en la fase líquida. Sin embargo, al igual que en los casos anteriores, no contemplamos el holdup de la fase gaseosa, asumiéndolo despreciable, y con una composición en equilibrio con la fase líquida (o afectada según la eficiencia de Murphree). Por otra parte, al considerar la hidráulica, es posible fácilmente incorporar ecuaciones para el cálculo de arrastre tanto de líquido como de vapor al igual que la posibilidad de verificar inundación de platos (Gani y col., 1985) y (Ruiz, 1986).

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

Aquí se plantearán (para mayor sencillez conceptual) los balances correspondientes sin considerar los términos de arrastre, ya sea de líquido o vapor. Por otra parte, al contemplar condiciones hidráulicas de operación, debemos ahora disponer de datos precisos acerca de parámetros de diseño del equipo, que generalmente no son necesarios cuando se pretende realizar el cálculo de los balances de energía y materia solamente. Por ejemplo, las ecuaciones para el cálculo de la caída de presión a través de platos de distintos tipos son diferentes. Aquí debemos plantearnos además, la posibilidad de utilizar torres rellenas, considerando nuevamente distintos tipos de los mismos (desordenado, ordenado, etc.). En definitiva, a medida que contemplamos nuevos factores, debemos contar con más datos, y cada vez más específicos respecto del sistema a simular. Por supuesto, los resultados obtenidos serán cada vez más representativos de la operación real del equipo.

Como vimos, los modelos CHE consideran la presión variable en el tiempo así como plato a plato. El modelo consiste en un grupo de ecuaciones diferenciales ordinarias que representan los balances de materia y energía en cada plato de la columna bajo estudio y en el condensador y el rehervidor. Además, como este modelo es dinámico, dentro de estas ecuaciones pueden incluirse los efectos de los controladores, más específicamente la integral del error, si se trata de un controlador PI o PID. En un modo muy general, las ecuaciones que representan el sistema pueden escribirse de la siguiente forma:

$$dy/dt = f(y(t), p(t), t)$$

$$p(t) = g(y(t), z, t)$$

donde $y(t)$ es el vector de las variables diferenciales, es decir la masa retenida de cada componente y en cada plato, y el contenido energético de cada etapa. Mientras tanto, $p(t)$ es el vector de las variables de proceso (caudales de líquido y vapor, composiciones de plato, entalpías en cada fase, y los datos de las alimentaciones en cada plato de la columna). Por último, z es el vector de las variables de diseño e incluye detalles de la geometría de la columna, detalles del control, etc. La variable independiente es el tiempo, t .

Dados los valores iniciales del vector $y(t_0)$, en un tiempo inicial dado t_0 , se deben obtener los valores de la función (miembro derecho), es decir $f(y,p,t)$. Con este valor se “activa” al integrador numérico, que obtiene los valores del vector $y(t)$ para un tiempo $t' = t + h$, donde h es el incremento de la variable independiente. El valor de h debe ser elegido cuidadosamente, para evitar problemas de stiffnes, y minimizar el error de estimación. Este valor puede variar paso a paso, como hemos visto en el Capítulo XIII.

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

En un planteo más riguroso, puede también adicionarse el cálculo de la dinámica del tambor de reflujo y/o del rehervidor. Por otra parte puede incorporarse el cálculo de las pérdidas de calor a través de las paredes (simulación no adiabática de la columna), el estudio del efecto de la aireación, el factor de espumado, la formación de olas e hidráulica del desaguadero, etc.

El modelo para la simulación dinámica debe contemplar entonces, entre otros aspectos, el modelado del equilibrio entre las fases, el modelo del comportamiento hidráulico de los platos, la integración numérica del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias resultante, etc. Como hemos visto, el primer paso para obtener el modelo será siempre el planteo de las ecuaciones de balance, las cuales, en función de las hipótesis adoptadas, nos brindarán el sistema de ecuaciones tanto diferenciales como algebraicas que tendremos luego que resolver numéricamente.

Antes de plantear el sistema de ecuaciones y las hipótesis relacionadas, debemos profundizar un punto mencionado anteriormente. Dado que a continuación discutiremos modelos tipo CHE, en los cuales se considera en parte la hidráulica, debemos necesariamente realizar una distinción básica. En efecto, es sabido que tecnológicamente una operación de destilación de una mezcla multicomponente puede realizarse en una columna de destilación que contenga platos de diversas características. Las ecuaciones hidráulicas que se asocian a un plato de válvulas no serán lógicamente las mismas que para un plato de calotas o perforado. Además, la asociación implícita que realizamos en el Capítulo X al modelar una columna de destilación consistió en que cada etapa teórica (las que denominamos genéricamente etapas $i = 1, \dots, N$) se vinculaba con el plato real a través de la eficiencia de Murphree (constante). No consideramos ninguna otra variable, como las que aquí estamos discutiendo; por ejemplo los elementos geométricos del plato y sus distintos tipos, que en principio podrían ser utilizados para estimar la eficiencia del mismo.

Por otro lado, conocemos que tecnológicamente podemos implementar la misma operación unitaria por medio de columnas de relleno. Es más, también en esta variante se dispone de distinto tipo de relleno, como ser desordenados, ordenados, etc. En este caso, lógicamente las correlaciones hidráulicas serán totalmente diferentes a las requeridas para el cálculo en platos. Esto nos lleva a plantearnos cuál es la vinculación entre etapa teórica o ideal (como planteamos nuestro modelo hasta ahora) y la materialización de cada etapa real con rellenos. Para esto, debemos recordar el concepto de altura equivalente de la etapa teórica, el cual nos brinda la altura de relleno necesaria para cumplir la función de cada etapa teórica o ideal, según discutimos brevemente en la Sección X.1.

Dado que a continuación trataremos aspectos de simulación dinámica, resulta evidente que los problemas expuestos en la Sección X.1 se magnifican. En efecto, la eficiencia o la HEPT (altura equivalente de plato teórico) variará con el tiempo, debido a la evolución de las variables intensivas con el mismo. Al igual que lo

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

comentado en X.1, en un futuro muy cercano, muy probablemente se generalizarán los modelos basados en velocidades de transferencia (denominada en inglés *rate based*) también para el modelado dinámico. Esto permitirá resolver las inconsistencias producidas cuando queremos aplicar los resultados obtenidos utilizando modelos basados en etapas, a equipos de contacto continuos, o bien considerar los efectos de la no-idealidad en la transferencia de materia o energía en el sistema, en forma más natural.

A continuación, al igual que lo realizado en el Capítulo X, se analizarán modelos basados en etapas de equilibrio, por ser los más comunes y utilizados al presente, o sea que seguiremos considerando al sistema compuesto por etapas teóricas, lo cual implica que su uso natural estará más vinculado con equipos de destilación o equivalentes, que contengan bandejas de separación (platos).

XV.2.1 Sistema de Ecuaciones del Modelo

Las hipótesis adoptadas para el modelo, que son básicamente las que se introdujeron en el Capítulo X para el sistema estacionario, se enumeran a continuación:

- ▶ Se conoce el calor adicionado/extraído en cada etapa.
- ▶ Se conocen las expresiones cinéticas y los parámetros de reacción química.
- ▶ La masa de vapor en el plato es insignificante, comparada a la masa del líquido.
- ▶ El vapor y el líquido que salen del plato están en equilibrio térmico.
- ▶ Se supone mezcla perfecta de líquido y vapor, aplicándose la definición de la eficiencia de Murphree en cada plato, independientemente de la presencia de reacciones químicas en la fase líquida.
- ▶ Se considera columna adiabática, se desprecia el calor intercambiado con el medio ambiente, al igual que el intercambiado entre las corrientes y la estructura metálica de la torre.
- ▶ Todas las reacciones químicas ocurren en la fase líquida. Se conocen todas las etapas en las cuales se producen las reacciones.

La hipótesis de holdup de gas despreciable es bastante razonable, debido a la baja densidad del vapor con respecto a la del líquido, mientras que la suposición de mezcla perfecta y eficiencia de Murphree (constante) en el plato se necesitan para reducir la complejidad del problema, ya que de otra manera sería necesario resolver ecuaciones diferenciales a derivadas parciales en cada plato. La precisión que se obtendría de esta manera no justificaría el incremento en la dimensión y tiempo de cálculo necesarios, salvo casos específicos. Por otra parte, no se reportan en la bibliografía modelos de estimación de eficiencias en presencia de reacciones químicas. Además, aún sin reacciones químicas, su cálculo resulta complicado y poco confiable, en particular cuando se involucran mezclas de comportamiento altamente

no ideal, es decir que el procedimiento de cálculo es difícilmente generalizable.

Desde el punto de vista de la reacción química, esta suposición es válida para diámetros de platos pequeños, pero es relativamente problemática para diámetros muy grandes. Aún cuando existen numerosos modelos para la evaluación del efecto del mezclado en los platos para el cálculo de columnas de destilación, (modelos de celdas, de difusión, etc.), su planteo introduce un número importante de nuevas ecuaciones, complicando de manera significativa la resolución del modelo, de la misma manera que lo expresado más arriba para el efecto del mezclado en los platos.

Para calcular la producción o consumo de componentes debido a las reacciones químicas, deberá definirse el/los platos donde ocurre la(s) reacción(es), orden de reacción, coeficientes estequiométricos y constantes de velocidad (evaluadas por ejemplo según la ecuación de Arrhenius). El término de reacción (moles reaccionados o producidos por unidad de tiempo y volumen del componente j en el plato i) se calcula a través de expresiones cinéticas. Aquí suponemos aplicable la ley de acción de masas.

Como hemos repetido en varias oportunidades, para obtener las respectivas ecuaciones recurrimos al planteo de los balances de materia y energía, y toda otra relación que corresponda, vinculando las variables que representan nuestro sistema. Se utilizan los mismos símbolos básicos planteados en el modelado de torres en estado estacionario (Capítulo X). Aquí, para simplificar, se obvian los caudales de extracción en cada etapa, aún cuando no introducen grandes complicaciones en el modelo ya que por lo general se los asume constantes, o sea, perfectamente controlados.

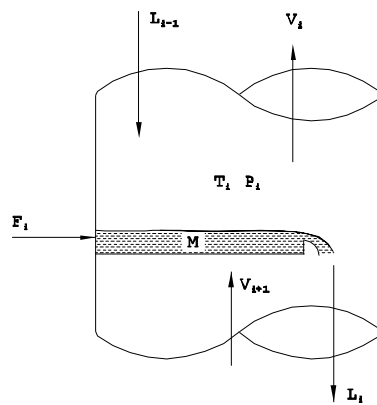


Figura XV.1

Balance de materia para el plato i , componente j

$$\frac{dM_{ij}}{dt} = F z_{ij} + V_{i+1} y_{i+1,j} + L_{i-1} x_{i-1,j} - V_i y_{ij} - L_i x_{ij} + RE_{ij} \quad (1)$$

con $i = 1 \dots N$, $j = 1 \dots NC$ y RE_{ij} representando los moles producidos del componente j por reacción química.

Balance total de energía para el plato i . (El calor de reacción $\Delta H_{r,i}$ es dado por el usuario o evaluado a través de los calores de formación de compuestos puros):

$$\frac{d(HE_i)}{dt} = F_i HF_i + V_{i+1} HV_{i+1} + L_{i-1} HL_{i-1} - L_i HL_i - V_i HV_i + \Delta H_{r,i} + Q_i \quad (2)$$

con Q_i calor intercambiado con el medio ambiente (se lo supone dato y constante en el tiempo) y HE_i contenido o holdup energético del plato i .

Balance de materia total para el plato i .

$$\frac{dM_i}{dt} = F_i + V_{i-1} + L_{i-1} - V_i - L_i \quad (3)$$

El holdup total (Mt) de materia en el plato i , y el holdup total de energía son definidos según:

$$Mt_i = \sum_{j=1}^{NC} M_{ij} \quad (4)$$

$$HE_i = Mt_i HL_i \quad (5)$$

Por definición, la suma de las fracciones molares deben ser la unidad, luego:

$$\sum_{j=1}^{NC} x_{i,j} = \sum_{j=1}^{NC} y_{i,j} = 1 \quad (6)$$

y, por definición:

$$x_{ij} = \frac{M_{ij}}{Mt} \quad (7)$$

$$HL_i = \frac{HE_i}{Mt} \quad (8)$$

La eficiencia de Murphree es definida según:

$$y_{i,j}^* = \frac{y_{i,j} - y_{i-1,j}}{\eta_{ij}} + y_{i-1,j} \quad (9)$$

donde el asterisco significa composición en equilibrio.

Las propiedades fisicoquímicas comprenden, entre otras, la evaluación de la constante de equilibrio entre vapor y líquido y la funcionalidad de la entalpía específica con la composición, presión y temperatura, representada por:

$$y_{i,j} = K_{ij} x_{i,j} \quad (10)$$

$$HL_i = HL_i(x, P_i, T_i) \quad (11)$$

donde la constante K_{ij} , como hemos visto, es una función del tipo:

$$K_{ij} = f(x, y, T_i, P_i) \quad (12)$$

Las entalpías de líquido y vapor y las densidades son determinadas acorde a los métodos de estimación termodinámicos según corresponda, descritos en los Capítulos VII y VIII. Para utilizar las correlaciones correspondientes, la caída de presión por plato es determinada en cada instante t según:

$$\Delta P_i = P_{i-1} - P_i \quad (13)$$

El flujo molar de líquido y vapor resulta función de la geometría del plato, el holdup de líquido y la caída de presión por plato:

$$V_i = f(\Delta P_i, Mt_i, G, T_i, X_i, Y_i) \quad (14)$$

$$L_i = f(\Delta P_i, Mt_i, G, T_i, X_i) \quad (15)$$

donde G representa las variables relacionadas con la geometría del plato.

Las funcionalidades indicadas en las Ecuaciones (14) y (15) son dependientes del tipo de plato utilizado. Existen numerosas correlaciones disponibles en la

bibliografía y en los folletos de los proveedores. En un simulador de uso general se utilizan las más usuales y estándares. Para el caso del líquido existen simplificaciones útiles, por ejemplo la funcionalidad (15) puede expresarse en función del líquido retenido en los platos, según veremos más adelante (ecuación 21).

La ecuación (14) en cambio es más compleja e involucra las caídas de presión “a través del plato seco” y la presión hidráulica del líquido, ya que ambas sumadas compensan la caída de presión del vapor que atraviesa el plato. Por lo tanto, deben considerarse en los cálculos la altura del líquido sobre el plato, y la altura sobre el rebosadero. Para estos cálculos necesitamos, entre otras propiedades, las densidades y viscosidades de líquido y vapor, la velocidad de ascenso del vapor, etc. Aquí puede observarse con mayor claridad el requerimiento de la geometría del plato para poder llevar a cabo los cálculos mencionados, ya que las caídas de presión dependerán mucho de la misma, y la velocidad superficial de ascenso del vapor requiere conocer el diámetro del plato.

Según vimos, también puede plantearse, si se lo requiere, la consideración de la dinámica del tambor de reflujo y el rehervidor, ya que las ecuaciones planteadas son estrictamente válidas para cada etapa, excluyendo los mismos. Si por ejemplo tenemos el arreglo indicado en la Figura (XV. 2) para un condensador total, el holdup de materia por componente resulta:

$$\frac{dM_{j,Con}}{dt} = V_{1,j} y_{1,j} - (L_0 + D) y_{1,j} \quad (16)$$

siendo D : destilado y L_0 : reflujo.

Por otro lado, para el rehervidor se tiene:

$$\frac{dM_{Reb,j}}{dt} = L_N x_{B,j} - V_N y_{B,j} \quad (17)$$

con $x_{B,j}$ representando las composiciones del producto de fondo, y V_N el caudal de vapor que sale del rehervidor, modificándose luego las ecuaciones correspondientes al “plato 1 y N” respectivamente.

También es posible considerar ecuaciones que representen distintos controladores, tales como proporcionales (P), proporcional-integral (PI) y proporcional-integral-derivativo (PID), utilizando, como se ha visto en el Capítulo anterior, las relaciones que correspondan a cada controlador y dispositivo de bombeo de fluidos que deba modelarse.

Como ya se ha expresado, las ecuaciones que representan la velocidad de reacción para el consumo y/o generación de cada componente son computadas algorítmicamente previa definición de los platos en donde hay reacción, el número de las mismas, la variación con la temperatura de las constantes cinéticas -consideradas

tipo Arrhenius, por ejemplo-, la forma de la expresión cinética si es no convencional, etc. Los términos de reacción $RE_{i,j}$ (moles reaccionados o producidos por unidad de tiempo y volumen de reacción, por cada componente) son calculados luego de haber obtenido el volumen de líquido retenido en los platos Vl_i (dividendo la masa líquida por la densidad de la mezcla).

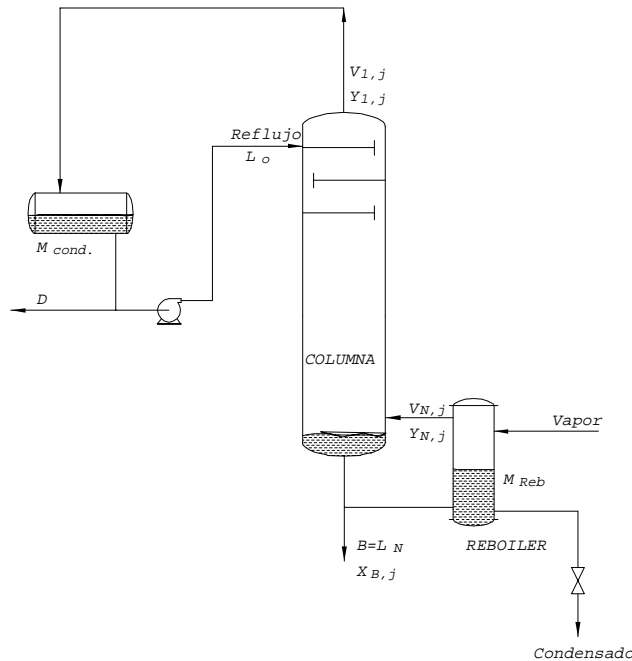


Figura XV.2

Para calcular los términos de reacción suponemos que pueden utilizarse expresiones cinéticas estándar:

$$RE_{i,j} = \left(\sum_{k=1}^m r_{i,k} v_{j,k} \right) Vl_i \quad (18)$$

donde m es el número de reacciones, $v_{j,k}$ son los coeficientes estequiométricos y la expresión $r_{i,k}$ (velocidad para cada reacción) resulta:

$$r_{k,i} = K_{D_{k,i}} \prod_{j=1}^{NC} (x_{i,j} \rho_i)^{\alpha_{j,k}} - K_{I_{k,i}} \prod_{j=1}^{NC} (x_{i,j} \rho_i)^{\beta_{j,k}} \quad (19)$$

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

con k de 1, ... , m .

$\alpha_{j,k}$ y $\beta_{j,k}$ son los exponentes de reacción que podrán o no coincidir con los coeficientes estequiométricos, según el tipo de reacción química que se trate. K_D es la constante directa de reacción y K_I la constante de reacción inversa. La funcionalidad de las constantes de reacción con la temperatura pueden ser expresadas según:

$$K_{D_{k,i}} = K_{0D_k} \exp\left(\frac{-E_{D_k}}{R T_i}\right)$$

$$K_{I_{k,i}} = K_{0I_k} \exp\left(\frac{-E_{I_k}}{R T_i}\right)$$
(20)

donde K_{0D} y K_{0I} son los factores pre-exponenciales de ambas constantes respectivamente, en cada reacción (k), y E_{dk} y E_{ik} son las energías de activación de la reacción directa e inversa (k) respectivamente.

Planteadas las ecuaciones diferenciales y algebraicas que describen nuestro sistema, debemos ahora proponer una estrategia de resolución. A continuación se detallan los distintos ítemes que caracterizan las opciones de cálculo y metodologías de resolución del modelo base adoptado.

XV.2.2 Procedimientos de Cálculo

La solución de este complejo sistema de ecuaciones requiere robustos y apropiados métodos numéricos, ya que bajo ciertas condiciones las ecuaciones muestran comportamientos ultra estables o zonas de “stiffness” que demandan apropiados métodos para su resolución. En general, cuando el sistema es estable se emplean métodos “no-stiff”. Estos métodos resultan explícitos, y son equivalentes a los adoptados generalmente al analizar la solución de los sistemas de ecuaciones hasta aquí vistos.

Para la solución de los sistemas de ecuaciones planteados en este modelo es necesario conocer cuándo el sistema es “no-stiff” o “stiff”, para poder aplicar un método apropiado. Para el problema stiff, como mencionamos en el Capítulo XIII se deben utilizar métodos implícitos multi paso, o predictores-correctores, como Gear, Adams-Moulton , etc. Para el arranque de los métodos multipaso, o para las etapas no-stiff pueden utilizarse métodos explícitos como por ejemplo los pertenecientes a la familia de Runge-Kutta de cuarto orden, o superiores.

Obviamente, dado que se tiene un sistema de ecuaciones fuertemente no lineal, durante el proceso iterativo que se debe implementar en los métodos multipaso deben emplearse algoritmos eficientes (por ejemplo Newton Raphson) con adecuados puntos de inicialización. Además, debido a la estructura tridiagonal de la matriz,

puede implementarse (como se ha visto en el Capítulo IV y X), métodos eficientes para la inversión del Jacobiano, de tal forma de minimizar el tiempo de cómputo para la integración de todo el intervalo de tiempo especificado.

Existen tres factores principales que afectan la selección de la longitud del paso en las rutinas de integración, y ellos son: requerimientos de exactitud, que dependen de los errores locales de truncado propios del método; limitaciones en la convergencia en la solución de la ecuación correctora en las etapas multipaso, y finalmente, limitaciones en estabilidad, dependientes de los límites de estabilidad propios de los métodos no-stiff utilizados. Para los métodos stiff, solamente una práctica real da un criterio de selección de la longitud del paso.

Dentro de este contexto, como hemos visto en varios ejemplos anteriores, dados los valores de las variables independientes, debemos calcular los miembros derechos de todas las ecuaciones diferenciales, de tal manera de calcular instante a instante la trayectoria de las mismas hasta satisfacer el tiempo máximo de simulación especificado. Si utilizamos un método implícito debemos utilizar además valores anteriores y una estimación del estado en tiempo posterior.

Por lo tanto, dados la composición y entalpía de la fase líquida (que se obtienen de dividir el holdup total por el holdup de cada componente, que es conocido en cada instante, al igual que el contenido entálpico total -ecuaciones 7 y 8-), debemos determinar la composición en la fase vapor, la temperatura y presión. Para ello, dados los valores de la eficiencia de Murphree (Ecuación 9), podemos utilizar las ecuaciones algebraicas que relacionan presión, temperatura, composición líquida y del vapor en equilibrio. Debemos remarcar aquí que en este modelo, la presión de operación de cada etapa es variable en el tiempo (Ecuación 13), por lo cual debe calcularse y no es un dato introducido por el usuario, como en el modelo estacionario propuesto en el Capítulo X. En otras palabras, ignoramos la presión y temperatura de cada etapa, sólo disponemos de la composición de la fase líquida y el contenido entálpico de la mezcla.

Para calcular la temperatura y presión de cada etapa, como ya se expresó, podemos recurrir a las relaciones algebraicas que surgen de plantear las condiciones de equilibrio, utilizando un método iterativo de cálculo. Esto es, se asume una estimación inicial de temperatura y presión, y aplicando algún método iterativo conveniente determinamos las composiciones de vapor en equilibrio y los valores de presión y temperatura correspondientes, dados la entalpía específica de la mezcla y la relación de equilibrio (Ecuaciones 10 a 12). Estos procedimientos son similares a los discutidos en el Capítulo IX para cálculo de temperatura de burbuja y rocío. Para recalculer la presión y temperatura puede ser usado el método de Newton-Raphson o de la secante (Ruiz, 1986), requiriéndose pocas iteraciones para alcanzar un valor satisfactorio, que debe ser suficientemente preciso ya que por ejemplo una mínima variación en la presión afecta profundamente la hidráulica del plato, pero no los valores entálpicos.

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

Una vez determinada la temperatura y presión por cada etapa, según la ecuación (13) tenemos la caída de presión por etapa. A partir de ella, en función de las ecuaciones (14) y (15) se pueden calcular los caudales de vapor y líquido que se relacionan con la etapa correspondiente.

Sintéticamente, podemos resumir el procedimiento de cálculo de la siguiente manera (ver Figura XV.3):

1. Dados los valores de las masas retenidas de cada componente en el líquido, a partir de la ecuación (7), calcular las composiciones.
2. Dado el valor de la entalpía total retenida, calcular la entalpía específica del líquido, utilizando la ecuación (8).
3. Dadas la composición y la entalpía específica, y no conociendo la presión y la temperatura, necesitamos dos ecuaciones para su cálculo. Estas son las relaciones termodinámicas que vinculan la composición, temperatura y presión con la entalpía específica, y con la temperatura de burbuja (equilibrio líquido-vapor) (Ecuaciones 10 a 12).
Se debe recordar que cuando la fase vapor es no ideal, para este cálculo debe procederse a métodos iterativos que suelen ser engorrosos (Capítulo IX).
4. Dadas las presiones en cada etapa, podemos calcular la caída de presión en las mismas (Ecuación 13).
5. Con la caída de presión y la masa de líquido retenida en cada etapa, podemos utilizar las Ecuaciones genéricas (14) y (15) para calcular los caudales de vapor y líquido relacionados con cada etapa. Por ejemplo, para el líquido podemos usar la Ecuación (21).
6. Disponiendo de las propiedades intensivas puede calcularse la densidad del líquido y por lo tanto el volumen retenido en cada etapa. Con estos datos y la temperatura, pueden evaluarse las expresiones cinéticas (Ecuaciones 18 a 20).

Ya comentamos que existen numerosas relaciones que vinculan los caudales de líquido y vapor pertenecientes a un plato con la retención de líquido y la pérdida de carga a través del mismo, respectivamente. Dado que se conocen en cada instante las propiedades físicas de las corrientes tales como densidades, viscosidad del líquido, etc. (todas en función de las composiciones, temperatura y presión de la etapa) y la retención total de líquido y la pérdida de carga a través del plato, pueden determinarse por un método iterativo los caudales de vapor y líquido en cada etapa (paso 5). Las correlaciones usadas en la determinación de las variables hidráulicas son mayormente empíricas, variando según sean correspondientes a platos perforados, diversos tipos de platos de válvulas y/o platos de campana de borboteo, etc.

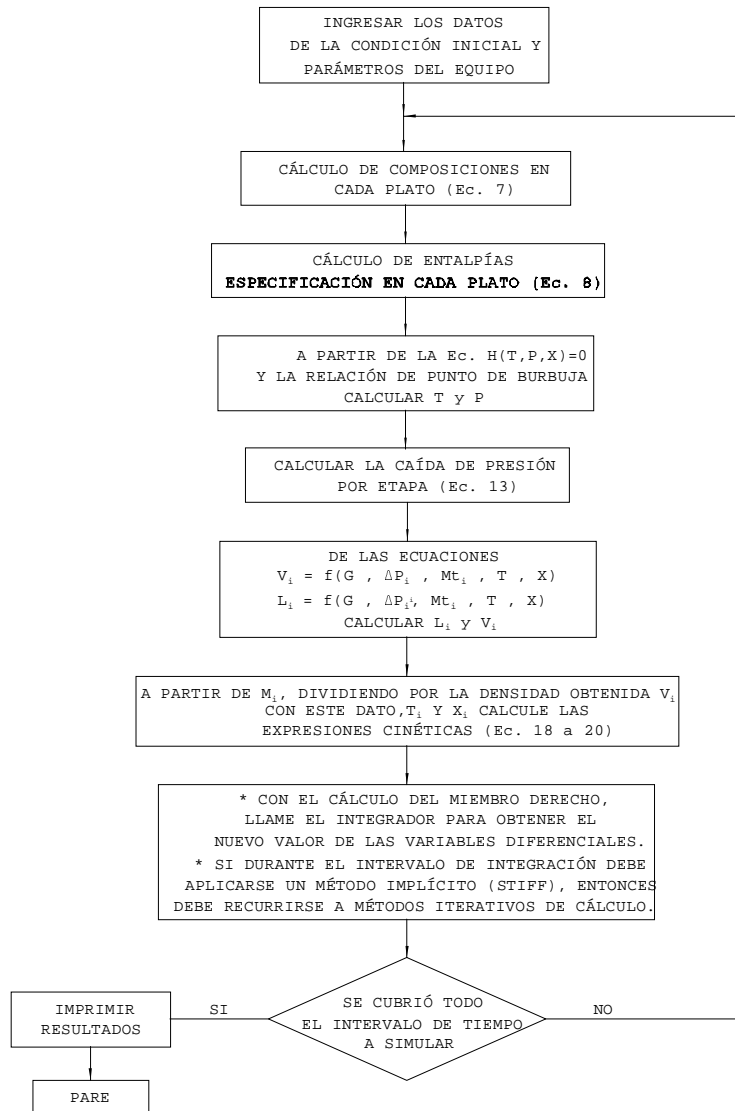


Figura XV.3: Diagrama de cálculo para resolver el sistema EDO.

Además de las ecuaciones mencionadas, pueden incorporarse otras que describen el comportamiento de controladores, si los hubiere. Como vimos en el capítulo anterior, los simuladores dinámicos de propósito general permiten incorporar al modelo los tres tipos de controladores más típicos en ingeniería química: control proporcional (P), proporcional-integral (PI) y proporcional-integral-derivativo (PID). Además, es posible en algunos de ellos también definir modelos de controladores más avanzados, e incorporarlos al simulador. De esta manera es posible evaluar la performance de diversos tipos de arreglos para controlar la columna (síntesis del sistema de control del equipo).

Hasta aquí, el modelo considerado sólo puede simular respuestas a lazo abierto, esto es sin ningún controlador actuando sobre el sistema. Las respuestas a ciertas perturbaciones provocadas sobre las variables críticas (las que se considera conveniente controlar) justamente permiten, por la teoría de control, identificar el sistema y determinar los parámetros de los diversos controladores a utilizar, por ejemplo proporcional, proporcional integral, proporcional integral derivativo, etc. (ver Capítulo XVI). También pueden proponerse controladores más complejos. Obviamente, el utilizar las respuestas del simulador como si fuesen las del equipo real (en el cual definitivamente actuará el controlador) exige que el modelo considerado sea lo más riguroso posible. Para ello hay que tener mucho cuidado con las hipótesis asumidas, y el caso específico analizado.

Si bien hasta ahora parece que han sido tenido en cuenta numerosos factores, todavía no hemos considerado diversos retardos en las cañerías, las áreas de intercambio en el condensador y hervidor, los tiempos muertos en los mismos, etc. Por lo tanto, todas las respuestas que se obtengan por medio de un simulador sólo deben ser tomadas como una indicación, un elemento más para considerar, pero nunca como el criterio definitivo. Esto es válido cualquiera sea la utilización que le demos a las simulaciones obtenidas, que como veremos más adelante, también pueden abarcar aspectos más complejos, con el objeto de auxiliar al operador en la supervisión del proceso en tiempo real, entrenamiento, o para identificar una falla mientras se desarrollan sus síntomas, en tiempo real.

La aplicación de la teoría de control al problema específico de columnas de destilación no es una tarea simple. En primer lugar se debe decidir qué se va a controlar, por ejemplo temperaturas del tope o del fondo, composición de líquido en algún plato, composición de vapor en algún plato, altura de líquido en el tambor de reflujo, altura de líquido en el fondo, temperatura o presión en algún plato, etc; también debemos determinar las variables a manipular, como ser la cantidad de calor al condensador, caudal de destilado o de reflujo, calor al rehervidor, caudal de vapor que sale del rehervidor, relación de reflujo, caudal de producto de fondo o destilado, caudal de alimentación, presión en el tope, en el fondo, o en varias etapas, etc.

Modelos simplificados

Si deseamos un modelo simplificado, respecto al que describimos recientemente, podemos pensar en varias alternativas (recordar los tipos de modelos especificados al principio de la Sección XV.2). Por ejemplo, podemos considerar la caída de presión entre etapas constantes. Es decir, que la presión de cada etapa se considera invariable en el tiempo, y un dato provisto por el usuario (control perfecto de presión en cada plato). En este caso, necesitamos proponer una nueva ecuación que vincule la caída de presión con el caudal de vapor. Por lo tanto, deberá reemplazarse el uso de la expresión (14) por una nueva estrategia para el cálculo del caudal de vapor en cada etapa.

Por otra parte, la ecuación (15), para calcular el caudal de líquido, puede simplificarse. En efecto, existen relaciones simples entre el holdup de líquido retenido en el plato y el caudal de líquido que abandona el mismo, por ejemplo la relación siguiente (Francis):

$$L_i = 3.33 L_w (h_{ow})^{3/2} \quad (21)$$

donde el caudal de líquido que abandona el plato (L_i) está dado en pies cúbicos por segundo, el largo del rebosadero (L_w) en pies, al igual que la altura de líquido sobre el mismo (h_{ow}).

En esta variante, por lo general se recurre a suponer un cambio instantáneo en el contenido entálpico de cada etapa, comparado con la dinámica de las composiciones. Por lo tanto, la ecuación diferencial correspondiente al balance de energía por cada etapa se convierte ahora en una ecuación algebraica. En otras palabras, se considera que los cambios en el contenido energético de cada etapa están “subordinados” a los cambios en el holdup de materia y los cambios en composiciones.

De acuerdo a esta nueva situación, el procedimiento de cálculo se modifica según el siguiente esquema:

1. Dadas las masas retenidas en cada etapa, calcular la masa total, y a partir de la Ecuación (7) calcular las composiciones en el líquido, en cada etapa.
2. Con el valor de la presión y las composiciones de líquido en cada etapa, calcular las temperaturas de equilibrio (cálculo de temperatura de burbuja).
3. Con las masas retenidas (holdup), aplicando la relación de Francis, calcular el caudal de líquido que abandona cada etapa, y las composiciones de vapor en equilibrio.
4. Con la temperatura y el volumen retenido en cada etapa (dividir la masa total retenida por la densidad de la mezcla), calcular la producción/desaparición de cada componente afectado por las reacciones químicas (ecuaciones 18 a 20).

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

5. De la ecuación algebraica correspondiente al balance de energía, dado que conocemos las variables para calcular todas las entalpías de las corrientes líquidas y vapores, se pueden calcular, comenzando de la última etapa (el fondo), los caudales de vapor que abandonan cada etapa -ecuaciones (2) igualadas a cero-, una a una.

Obviamente, pueden plantearse nuevas simplificaciones, como por ejemplo, caudal de vapor constante a lo largo de la columna, holdup total de líquido constante (sólo varían las composiciones), etc. Es decir, los distintos métodos planteados al comienzo de la sección II. No obstante, no analizaremos aquí todas las variantes, considerando que las dos alternativas descritas son las más utilizadas para la simulación de columnas de destilación, ya sea considerando la hidráulica de platos, o bien despreciándola.

XV.3. EJEMPLOS DE APLICACIONES ESPECÍFICAS.

A continuación veremos en un ejemplo, algunos de los resultados posibles de obtener mediante el uso de un simulador dinámico. Una herramienta de este tipo, según analizamos en el Capítulo II, puede ser utilizada en varios aspectos de la tarea de un ingeniero de procesos, tanto para obtener conclusiones a partir de las trayectorias de ciertas variables como de los distintos estados estacionarios que se logren al perturbar apropiadamente las que se seleccionen para el análisis. Entre otras tareas, vimos que los modelos para simulación dinámica son necesarios para el diseño, optimización, síntesis de la estructura de control, análisis de operabilidad tales como puesta en marcha y paradas, análisis de fallas, etc.

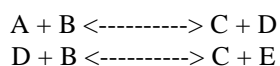
En este ejemplo se estudiará un equipo de destilación reactiva, que como vimos en la sección de introducción, es una operación que logra la síntesis del reactor y la columna, obteniéndose grandes ventajas. Un caso de aplicación muy conocido de esta tecnología, entre otros, es la separación de isómeros del xileno por medio de alquilación selectiva. Tierney y Riquelme (1982), han estudiado la destilación reactiva de la mezcla de isómeros del xileno, como una alternativa de valor industrial en la separación de estos compuestos, de interés en la industria petroquímica. La técnica de separación se basa en la aplicación de una reacción selectiva cuyos productos poseen volatilidades relativas apreciablemente distintas, facilitando el proceso de separación, que de manera convencional, tendría grandes dificultades.

El proceso consiste en varias columnas de destilación, existiendo una columna reactiva con dos reacciones químicas en la fase líquida, y seis componentes. En efecto, la separación del meta-xileno y para-xileno es muy dificultosa por destilación convencional, debido a la muy baja volatilidad relativa entre los isómeros a separar. En esta tecnología, se butila selectivamente (por el butil-benceno terciario) uno de los isómeros, según el siguiente esquema de reacciones (ver en la Tabla XV.1 la identificación de los componentes):

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999



En la Tabla XV.1 se muestran los parámetros utilizados para este problema, son individualizados los componentes y se detallan las características de la columna, así como también los datos necesarios de especificar para utilizar un simulador. En este caso particular se utiliza un programa de simulación dinámica para columnas de destilación tanto convencionales como reactivas, llamado READYS (ver Ruiz y col., 1995).

El proceso se lleva a cabo en una torre de diez platos, a los que sumándole el rehervidor y el condensador se obtienen doce etapas teóricas. La alimentación de los isómeros se realiza en el rehervidor (A_1), mientras que el agente butilante (A_2) se introduce en el segundo plato (considerando plato uno al tope). La composición en el tope (producto) de p-xileno duplica la de entrada, prácticamente libre de su isómero, m-xileno, y de los agentes butilantes. Se utilizó el paquete termodinámico de Chao-Seader, aunque la mezcla puede considerarse ideal. En forma resumida, a continuación se detallan los datos que se ingresan para la simulación:

Tabla XV.1

Características de la columna de destilación

Número de Platos	10
Número de Componentes	6
Tipo de Condensador	Total
Tipo de hervidor	Parcial
Presión de tope (Kpa)	5.9
Calor en Hervidor (KW)	154.3
Relación de Reflujo	2.0

Holdups promedio en estado estacionario (kgmol):

Condensador	0.000
Platos	0.045
Hervidor	0.072

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

Condiciones de las corrientes de alimentación

Alimentaciones	A ₁	A ₂
Flujo de alimentaciones (Kmol/h)	7.89	12.19
Fracción líquida en la alim	1.0	1.0

Composición de las alimentaciones (fracción molar) e identificación de los componentes:

		A ₁	A ₂
Comp. A	di-ter-butyl Benceno	0.842	0.000
Comp. B	m-Xileno	0.158	0.470
Comp. C	tert-butyl m-Xileno	0.000	0.000
Comp. D	tert-butyl Benceno	0.000	0.000
Comp. E	p-Xileno	0.000	0.000
Comp. F	Benceno	0.000	0.530

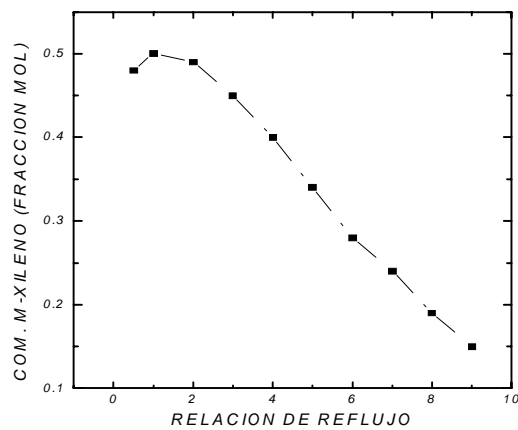


Figura XV.4: Composición de m-Xileno vs. Relación de Reflujo

Si procedemos a la asignación de los parámetros indicados a un simulador dinámico que tenga implementado un modelo como el descrito anteriormente, es posible lograr resultados como los que a continuación se discuten. Por ejemplo, en la Figura 4 se muestra un análisis de la variación de la composición de tope en función de la relación de reflujo.

En general este tipo de curvas se utiliza para obtener una relación entre la pureza obtenida y la inversión necesaria, tanto desde el punto de vista de los servicios asociados al hervidor y condensador, como el diámetro necesario en la columna. Generalmente, en la tarea de diseño se utiliza en los primeros cálculos, como ya se ha mencionado, una serie de reglas del arte o heurísticas, por ejemplo, que la relación de reflujo óptima es el reflujo mínimo multiplicado por un cierto factor. Cuando más pequeño el factor, más se favorece la reducción del consumo energético, en detrimento de la inversión.

Sin embargo, en destilación reactiva la evolución de la curva pureza vs. relación de reflujo, así como otras relaciones importantes, no necesariamente seguirán las mismas leyes que en destilación convencional, ya que los sistemas a separar se comportan de una manera no lineal. Por lo tanto, para tomar una decisión definitiva, es aconsejable el análisis exhaustivo de la curva, lo cual es muy fácil utilizando ya sea un simulador estacionario como dinámico. En este último caso, basta con encontrar un estado estacionario y perturbar al mismo con sucesivos escalones en la relación de reflujo. Obviamente, para construir la gráfica mostrada en la Figura XV.4, *sólo importa el estado estacionario final, y no las trayectorias temporales.*

Por otro lado, en la Figura XV.5 se muestran las diferencias entre los perfiles de una simulación obtenida con el modelo que tiene en cuenta la variación de presión a uno que asume la presión constante.

En este caso, puede apreciarse que los *perfiles estacionarios* no son muy distintos, resultado que era de esperar ya que la presión en cada plato en la columna es muy similar, ya sea habiendo considerado la opción rigurosa de la caída de presión o bien asumida la misma al inicio de la simulación y mantenida constante a lo largo del cálculo. Dado que la composición de equilibrio y la entalpía de las corrientes se altera mínimamente debido a pequeñas variaciones de la presión, los perfiles resultarán muy similares, como vemos, para el estado estacionario hallado. Generalmente, lo que se hace es recalcular con el perfil hallado (simplificado) la caída de presión correspondiente (considerando el plato real) y compararlo con las caídas de presión supuestas. Luego puede reinicializarse la simulación, a los efectos de lograr una mayor aproximación en cuanto a los perfiles de presión, ya que como mencionamos, los perfiles de composiciones serán muy similares en ambos casos. Este cuadro puede alterarse si consideramos sistemas al vacío, por ejemplo.

Dentro de este contexto, resulta justificado cuando se utiliza un simulador estacionario asumir la presión constante a lo largo de toda la columna, y luego, con los perfiles de composición, temperatura y caudales, calcular la caída de presión

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

mediante el diseño de los platos correspondientes. Esto es una práctica usual. Sin embargo, cuando se analizan *trayectorias dinámicas*, en particular cuando se estudia una política de puesta en marcha o parada, las variaciones de las propiedades de todo tipo (sobre todo las hidráulicas) son muy importantes, afectando muy particularmente la presión de cada etapa, que está directamente relacionada con los caudales de vapor y retención de líquido en las mismas. En este caso, la variación de presión a lo largo del tiempo resulta muy importante, y afecta directamente a la trayectoria de las demás variables, tanto intensivas como extensivas (Ruiz, 1986). La necesidad de considerar estos factores en una simulación se incrementa, como ya se remarcó, en torres de destilación que operan a vacío.

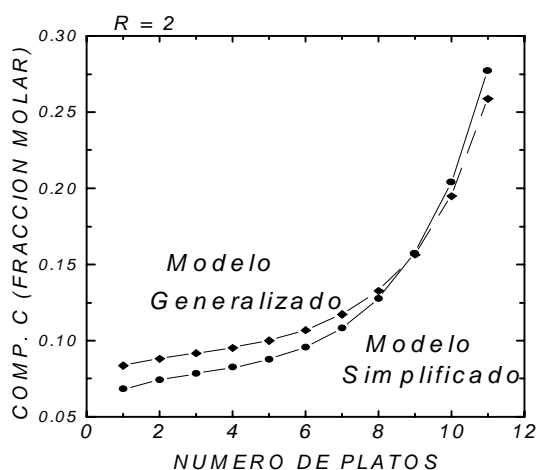


Figura XV.5 : Perfil de composición de tope a presión constante y presión variable. Comparación entre los modelos simplificado y riguroso.

Por último, si se trata de analizar el comportamiento o diseño de un lazo de control de presión, resulta evidente que debemos considerar como variable temporal la variación de la misma, debiéndose utilizar el modelo apropiado. En definitiva, los resultados obtenidos utilizando uno u otro modelo (simulador) serán siempre útiles sujeto a que el usuario tenga bien en claro las hipótesis subyacentes, el objetivo de la simulación, y la inversión o tiempo y esfuerzo de cálculo que se tolere o disponga.

Finalmente, en la Figura XV.6 se muestra la trayectoria de las temperaturas del sistema ante una inicialización a perfil constante. Aquí las trayectorias no son de utilidad; sí los estados estacionarios hallados.

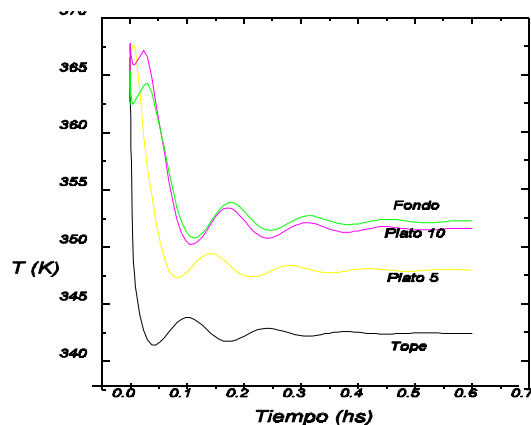


Figura XV.6: Trayectorias de la temperatura en función del tiempo.

XV.4 DESTILACIÓN BATCH

La destilación batch, como sabemos, es una operación muy común en un innumerable conjunto de procesos. Se utiliza generalmente para procesar pequeños volúmenes de productos, en cuyo caso los procesos batch son los más convenientes. Cuando esta operación es ventajosa desde el punto de vista de la cantidad a procesar, se obtienen ventajas adicionales en su uso. Por ejemplo, se gana mayor flexibilidad. En efecto, para la separación de una mezcla multicomponente, como hemos visto en el Capítulo II, se necesita en procesos continuos, si se requiere la separación completa de la mezcla de NC componentes, $(NC - 1)$ columnas de destilación. Dado que aquí la separación se realiza en una secuencia temporal, sólo es necesaria una columna, separando la mezcla componente a componente, a medida que transcurre el tiempo de procesamiento.

Por definición, en una columna de este tipo, toda la operación es en estado transiente. Esto es, las temperaturas, composiciones, presiones, holdups, caudales, etc., varían instante a instante a lo largo de toda la operación. Es por ello que aquí resulta más difícil diferenciar la etapa de puesta en marcha, ya que la columna operará en estado transiente durante todo el proceso. Sin embargo, desde el punto de vista operacional es necesario distinguir la etapa de puesta en marcha, en la cual no se obtienen productos, a la del régimen de operación normal, en la cual se comienza con la obtención de los productos, aunque el caudal, temperatura y/o composición de los mismos varían instante a instante.

Desde este punto de vista, existen numerosas variantes o políticas de operación. Por ejemplo, operar a reflujo constante o a reflujo variable. Además, en

esta última opción deberá especificarse la ley de cambio óptima para optimizar el proceso. Existen también numerosas variantes desde el punto de vista estructural. Destilación batch con recipiente intermedio, la llamada destilación batch invertida, etc. Todas estas alternativas resultarán o no convenientes para cada caso particular, y es tarea del diseñador encontrar la más apropiada. Nuevamente, el uso de un simulador es muy conveniente para la toma de decisiones. Aquí se aplican las mismas discusiones acerca de las hipótesis a realizar y los métodos útiles para la simulación. En efecto, existirán modelos rigurosos, semi-rigurosos y simplificados al igual que para el caso continuo. El uso de cada uno será adecuado según las circunstancias. Por ejemplo, si se debe analizar si una política dada de operación será factible o no en función de las restricciones que imponen factores tales como posibilidad de inundación, arrastre, fluctuaciones inaceptables en la presión de operación, limitaciones en las áreas de transferencia tanto en el condensador como el hervidor, etc, no puede utilizarse un modelo simplificado.

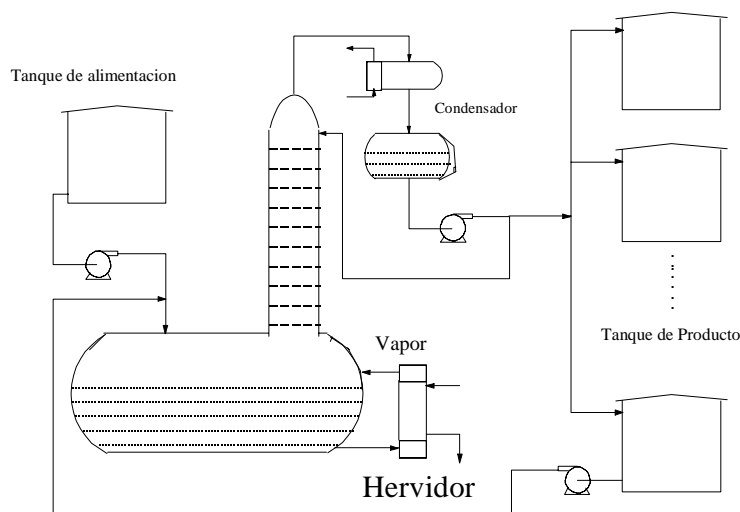


Figura XV.7: Esquema de un destilador *Batch*

En la Figura XV.7 se muestra un diagrama esquemático de un típico arreglo para destilación batch. En la bibliografía se ha discutido suficientemente la forma de modelar este proceso, por ejemplo en (Holland y Liapis, 1983). En general se puede considerar que existen dos pasos consecutivos: Llenar el hervidor con la mezcla a ser separada y comenzar con el calentamiento hasta que el sistema alcanza el estado

estacionario, sin producir destilado alguno (esto es manteniendo una relación de reflujo total o infinita). Luego de cumplida esta etapa, comenzar con la producción de destilado, especificando un reflujo finito (aquí pueden considerarse dos políticas, una manteniendo en todo tiempo el reflujo especificado, otra variando a través del tiempo el reflujo de acuerdo a una ley especificada). Debe tenerse presente que entre todas las posibles, seguramente existirá una que sea óptima según algún criterio especificado.

Debe remarcar en este punto que a medida que transcurre el tiempo, en el hervidor se concentra la masa retenida en los productos más pesados, mientras que en el tambor de producto se acumula el más liviano. La composición del destilado es variable, ya que así lo son todas las composiciones de la columna. Por lo tanto, cuando hablamos de especificaciones de diseño, se refiere a la composición de la mezcla total acumulada en el tanque de producto. Dado que a medida que transcurre el tiempo cambia la composición del producto, una vez que el mismo se aproxima al agotamiento, comenzará a aumentar la concentración de los subsiguientes más pesados, contaminando el producto más liviano, o corte actual. Por lo tanto, hay que establecer una política de derivación del destilado producido a otro recipiente, o tanque acumulador, para los sucesivos cortes a producir, cada uno con la especificación establecida o deseada. Es evidente que aquí pueden plantearse diversas políticas óptimas, como ser mínimo tiempo para satisfacer la tarea, máxima pureza en algún corte intermedio (producto de valor) al mínimo tiempo, etc. Durante este proceso, pueden existir cortes intermedios que no satisfagan las especificaciones, por lo que deberán reciclarse y procesarse nuevamente, considerar extracciones laterales en cierto período de tiempo, alimentar parcialmente el hervidor transcurrido cierto tiempo de operación con alimentación fresca, o bien con los cortes intermedios, mezclar ciertos cortes para obtener un producto aceptable dentro de ciertos márgenes en la composición deseada, etc. (Chiotti, 1989).

Genéricamente, se conoce a la primera etapa, en la cual se alcanza el régimen a reflujo total, como el período de arranque, y a la etapa posterior, la etapa de producción. Desde el punto de vista de la simulación, el período de arranque es evidentemente el más discontinuo de las dos etapas, debido a que los acomodamientos hidráulicos imponen variaciones bruscas de caudales y presiones en la columna, afectando esto también a las variables termodinámicas. Por lo tanto aquí caben las mismas consideraciones analizadas para el modelado de columnas de destilación operando en forma continua. Obviamente, para simular esta etapa resulta imprescindible, si se requieren resultados adecuados, utilizar modelos tipo CHE.

Ya en los años 1950 se publicaron los primeros trabajos para el modelado de torres de destilación operando en forma batch. Por ejemplo, (Meadows, 1963) presentó uno de los primeros modelos para destilación batch multicomponente. Aquí no nos ocuparemos de analizar profundamente las propuestas existentes en la bibliografía. Al igual que para el modelado de equipos de destilación continuos, existe

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

una gama de modelos en los cuales se adoptan simplificaciones similares a las mencionadas a principios de la Sección 2.

Sólo mencionaremos que se puede obtener el modelo de este tipo de operación, realizando algunos cambios sencillos al sistema de ecuaciones utilizado para el modelo dinámico de un equipo de destilación continuo y/o en las especificaciones realizadas. En efecto, una columna batch no tiene alimentaciones. Por otra parte, el holdup de líquido en el hervidor será considerablemente mayor que los restantes platos y el condensador. Todo ello no introduce complicaciones a las ecuaciones anteriormente planteadas. Obviamente, serán parte de las condiciones iniciales (datos) el holdup del hervidor y la composición, la temperatura y el estado de agregación de la mezcla en él contenida. También aquí podrán especificarse distintos tipos de arreglos de controladores, según la política de operación especificada.

Con respecto a las hipótesis adoptadas, obviamente son las mismas que originaron el sistema de ecuaciones correspondientes a una columna continua. Por ejemplo, puede considerarse a la presión variable, o bien constante, y asumir que la columna se encuentra en estado estacionario a reflujo total, como condición inicial.

En función de esta última hipótesis, el modelo está orientado a simular sólo el período de producción. Resulta fácil la inicialización debido a que una simulación estacionaria del sistema a reflujo total y las especificaciones que correspondan a la operatoria a simular resultan suficientes (se evita la simulación de la etapa de arranque que es la más dificultosa).

Una ventaja de este modelo, cuando resulta factible su aplicación, es la simplicidad de su implementación. Obviamente, su utilidad resulta limitada a casos particulares, en los cuales todas las hipótesis subyacentes son apropiadas. Aquí nuevamente resulta importante remarcar que en la gama de tareas de un ingeniero de procesos, siempre existirán ejemplos en los cuales un modelo resultará útil, y muchos otros en los cuales resultará decididamente inadecuado.

Ejemplo: Simulación de una operación de arranque en columnas continuas con múltiples estados estacionarios.

Aquí analizaremos dos casos, uno reportado en la bibliografía para una columna binaria por Jacobsen and Skogestad (1991), y el otro es un ejemplo académico de destilación reactiva, con seis componentes y tres reacciones supuestas en la fase líquida, reportado por Schenk y col. (1994). Los detalles de ambas columnas se dan en las Tablas II y III.

Tabla II: Caso de estudio I (Jacobsen y Skogestad (1991))

Componentes:	A: Metanol	B: Propanol
Platos:	8	
Condensador	Total	
Alimentación:	Plato: 4 Composición: A: 0.5	Flujo: 132 lb-mol/hr. B: 0.5
Método termodinámico:	UNIFAC	

Tabla III: Caso de estudio II (Schenk, Ruiz y Scenna (1994))

Componentes:	A: Etileno B: Etano C: n-Butano	D: i-Butano E: Propileno F: Metano
Platos:	13	
Condensador	Total	
Alimentación:	Plato: 6 Composición: A: 0.5 B: 0.5 C: 0.0	Caudal: 132 lb-mol/hr. D: 0.0 E: 0.0 F: 0.0
Método termodinámico:	Chao-Seader Grayson-Streed	

Caso I (mezcla binaria).

La columna separa metanol de propanol, con ocho platos incluyendo el reboiler y el condensador. La alimentación consiste en líquido saturado que entra en el plato cuatro. Dadas las condiciones de la alimentación, tenemos dos grados de libertad, que cubrimos mediante las especificaciones del caudal de vapor producido en el hervidor (V o $boild-up$) y el caudal líquido reflujo a la torre (L).

Procediendo como analizamos en el Capítulo X obtenemos el diagrama de histéresis indicado en la Figura XV.8 (donde el parámetro de bifurcación es el caudal reflujo). Todos los datos de este ejemplo están tomados de (Scenna y col., 1997), y el simulador utilizado es el READYS, cuya descripción puede encontrarse en (Ruiz y col., 1995). Nuestro objetivo aquí es el estudio de la influencia de distintas políticas de arranque en el estado estacionario final alcanzado. Como lo indica la Figura XV.8, para el valor dado de L (970 Lbmol-hora), tenemos dos posibles soluciones para X_A . En la Figura XV.9 indicamos muy esquemáticamente la estructura de la columna, en

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

la cual se muestra una potencial alimentación extra.

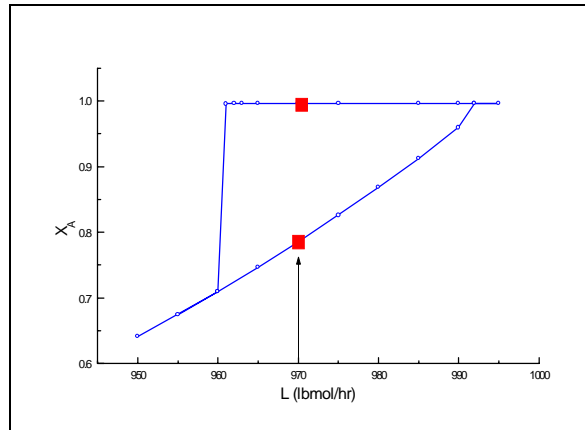


Figura XV. 8: Múltiple soluciones para la columna binaria

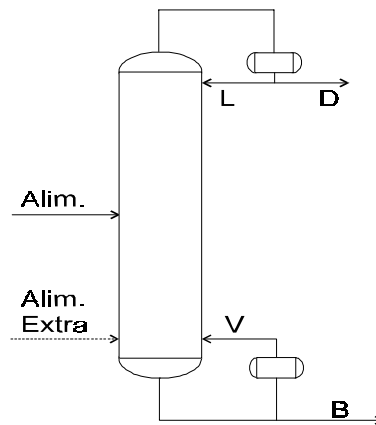


Figura XV.9: Esquema de la columna presentada para el caso I.

En efecto, existen muchas políticas de arranque, aquí solo mencionaremos algunas, no las óptimas, sino las convencionales desde el punto de vista general de esta operatoria, para estimar el estado final alcanzado. Si consideramos un arranque manual (no automático, esto es controlado por una computadora), debemos realizar una serie de manipulaciones de válvulas y comandos para llevar la columna, desde el estado inicial (vacía), hasta el estado estacionario deseado. En general, podemos

distinguir tres etapas en el arranque. En la primera, a partir de la columna vacía se alimenta con la(s) alimentación(es) hasta que se alcance un estado de estabilidad hidráulica, esto es, que exista un hold-up adecuado en los platos y que exista un caudal de vapor y de líquido en toda la columna. En esta etapa es en la cual se producen las modificaciones más importantes en las variables hidráulicas (presión, caudales, etc.), y debe por lo tanto utilizarse para su simulación un simulador riguroso. Esta etapa dura poco tiempo, comparada con las siguientes (ver Ruiz, 1986). Por lo general se la realiza a reflujo total, de tal forma de lograr una recirculación de líquido a la columna y además no perder destilado fuera de especificación. Cuando disponemos de hold-up de líquido suficiente en el hervidor se puede introducir (a través de sucesivos escalones) la cantidad de vapor de calefacción necesaria para lograr la corriente de vapor. Lógicamente, sabemos el estado estacionario deseado, por lo que la política de asignación de perturbaciones a lo largo del tiempo para llegar al valor de consigna es justamente lo que estamos analizando. Mientras esto sucede, y funcionando a reflujo total, una vez superada la etapa de estabilización hidráulica, la columna comienza lentamente a separar los componentes livianos de los pesados, generándose el perfil de temperaturas y composiciones. Por lo general, el tiempo que se tarda para llegar al estado estacionario deseado es bastante mayor al de la primera etapa, pudiendo ser de horas hasta más de un día. Una forma de medir la distancia del estado en cada tiempo y el estado estacionario o consigna (perfil de temperaturas por ejemplo) es calcular la norma o distancia entre la curva a todo tiempo y la curva a estado estacionario. Este criterio puede darnos una idea de cómo evoluciona la puesta en marcha, ya que se arribará al estado estacionario cuando tal distancia sea cero. Es este momento también, o uno muy próximo al mismo (tolerancia) el que nos indica que ya podemos pasar del estado de arranque al estado de control convencional. Hecho esto, la columna queda bajo el comando de los controladores, y podemos decir que la puesta en marcha ha finalizado.

El problema que se plantea normalmente, es encontrar cuál es la política óptima, esto es, minimizar el tiempo de arranque, el material fuera de especificaciones, etc. Para ello, como vimos, existen infinitas combinaciones de secuencias de escalones para manipular el vapor de calefacción entregado, y el pasaje desde reflujo total al que corresponde al estado estacionario. También como vimos, podemos utilizar la alimentación normal o bien una extra, solo en el período de estabilización hidráulica, de tal manera de facilitar la formación de un holdup líquido en los platos inferiores y hervidor.

Entonces, podemos llamar política a una estructura (conexión de las alimentaciones, control o no de los niveles en condensador y hervidor, etc) y a una secuencia ordenada de valores a través del tiempo para las variables reflujo y calor introducido, por ejemplo, según lo indicamos en la Figura 10.

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

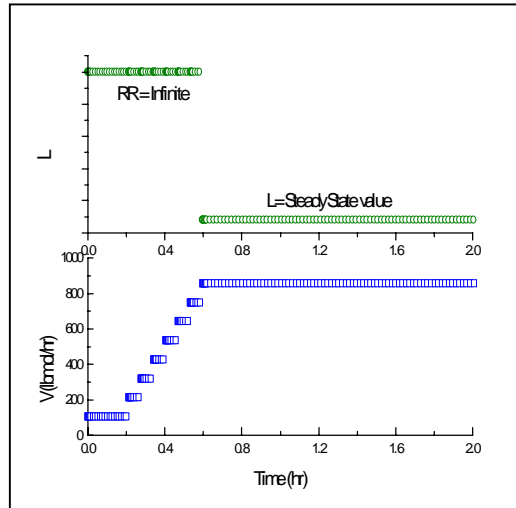


Figura XV.10: Política de Perturbaciones en el calor del rehervidor

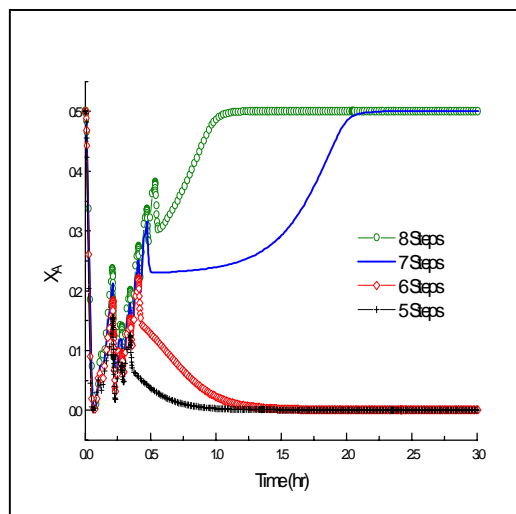


Figura XV.11: Evolución X_A en el fondo, para cuatro diferentes políticas de arranque (Fig. 10).

Las políticas empleadas tienen como resultado las evoluciones indicadas en

la Figura 11. En este caso se ha mantenido durante el arranque el esquema de alimentación convencional o de diseño, llenando los platos a partir de su estado vacío, y produciendo una serie de escalones al vapor de calefacción hasta que se llegue al valor de carga estacionario. A partir de allí, el reflujo es llevado desde el valor total hasta el que corresponde al estado estacionario.

Como puede observarse, existe un punto de bifurcación (entre la política de seis a siete escalones) que nos lleva de un estado estacionario a otro. Esto implica que si adoptamos diferentes políticas de arranque, en función de la distribución en el tiempo de la asignación de energía en el hervidor, podremos lograr uno u otro de los estados estacionarios potenciales, que según el modelo, posee la columna bajo análisis.

Caso II. -sistema reactivo-

Para el caso de la columna reactiva, procedemos de la misma manera. En primer lugar, como se describe en (Schenk y col., 1995) se obtiene la curva de histéresis como ya se ha descrito, y se indica en la Figura XV.12.

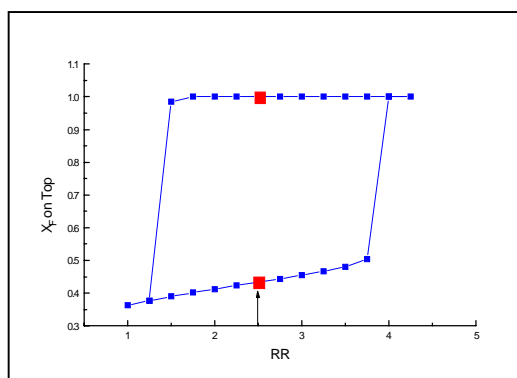


Figura XV.12: Lazo de histéresis para el Caso II

Nuevamente, se observan dos potenciales soluciones en estado estacionario. Nuestro objetivo, igual que antes, es analizar si mediante técnicas sencillas y comunes de arranque podemos alcanzar alguno de ellos en detrimento del otro. Para ello, en este caso nuevamente utilizamos el simulador READYS; con los parámetros indicados en la Tabla III.

En la Figura XV.12 vemos que para una relación de reflujo podemos encontrar dos estados de operación distintos, uno de alta conversión y otro de baja conversión de los reactivos. Aquí estudiaremos el efecto de distintas políticas, por ejemplo, para el calor del reboiler especificado en 106 Btu/hr y la relación de

reflujo en 2.5. En esta situación, cuál estado estacionario es alcanzable?

En primer lugar simulamos una estrategia de arranque similar a la anterior (una sola alimentación, la del estado estacionario), en la cual el calor del hervidor es incrementado a través de sucesivos escalones, hasta llegar al estado estacionario. Alcanzado éste, la relación de reflujo, que era infinita se lleva al valor correspondiente al estado deseado. Como resultado, aunque se utilicen diferentes estrategias, solo el estado de alta conversión es alcanzado, no pudiéndose lograr la otra solución bajo esta política.

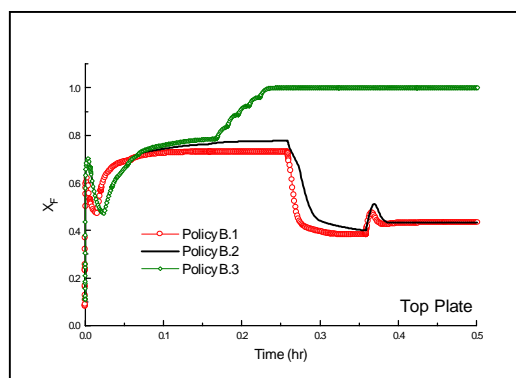


Figura XV.13

Por otra parte, si adoptamos una política en la cual disponemos de una alimentación auxiliar (en el plato de tope) durante el procedimiento de arranque, y procedemos con una serie de opciones en los escalones correspondientes a las variables manipuladas, como en los anteriores casos, obtenemos el otro estado estacionario, según se indica en la Figura XV.13. En efecto, en este caso, dependiendo de los escalones utilizados en la carga del hervidor podemos llegar a uno u otro estado estacionario, lo cual nos permite encontrar una estrategia de puesta en marcha que discrimine entre ambos estados. Obviamente, todo ello sujeto a las hipótesis asumidas en el modelo. La prueba definitiva debería ser experimental.

BIBLIOGRAFÍA CITADA

- Barbosa, D. and Doherty, M. F., "The influence of equilibrium chemical reactions on vapor-liquid phase diagrams", Chem. Engng. Sci., 43, 529-40, 1988.
- Bekiaris N., G.A. Meski, C.M. Radu and M. Morari, "Multiple Steady States in Homogeneous Azeotropic Distillation", Ind. Eng. Chem. Res. 32, 2023 - 2038 (1993).
- Bekiaris N., G.A. Meski and M. Morari, "Multiple Steady States in Azeotropic Distillation and their Effect on Column Operation and Design", Proc. 4th IFAC Symposium on Dynamics and Control of Chemical Reactors, Distillation Columns and Batch Processes, Copenhagen, Denmark, June 7-9 (1995).
- Benz S. J. and N. J. Scenna, "Influence of the Models in Obtaining Multiple Solutions", J. Can. Chem. Eng., in press (1997).
- Berman S., Isbenjian H., Sedoff H. and Othmer D., Esterification. Continuous production of dibutyl phthalate in a distillation column", Ind. Eng. Chem, 40, 2139-48, 1948.
- Chavez R., J.D. Seader and T.L. Wayburn, "Multiple Steady-State Solutions for Interlinked Separation Systems", Ind. Eng. Chem. Fundam. 25, 566-576 (1986).
- Davies B. Ph. D. Thesis, University of Aston, Birmingham, 1971.
- Dulfanian S. Ph. D. Thesis, University of Aston, Birmingham, 1978.
- Doherty M.F. and Buzad G., "Reactive Distillation by Design", Trans. IChemE, 70, part A, 1992.
- Doherty M. F., and Perkins, J., D., "On the dynamics of Distillation Processes -IV. Uniqueness and Stability of the steady state in Homogeneous Continuous Distillation", Chem. Eng. Sci., 37, 381-392 (1982).
- Domenech, S. and M. Enjalbert, Comp. Chem. Eng, 5, No. 3, p. 181 (1981)
- Duprat F. and Gau Georges, "Reactive Distillation of Pyridine Mixtures with an Organic Acid. II. Parametric Sensitivity and Optimization of the Process", The Canadian Journal of Chemical Engng, 69, 1991.
- Duprat F, Gassend R. and Gau G., "Reactive Distillation Process optimization by empirical formulae construction", Comp. Chem. Engng., Vol. 12, Nro. 11, pp. 1141-49, 1983.
- Espinosa, J., Scenna, N. J., Pérez, G., "Graphical Procedure for Reactive Distillation systems", Chem. Engng. Comm., 1992.
- Gaikar V. and Sharma M.M., "Separations through reactions and other novel strategies", Sep. Purif. Meth., 18, 111-176, 1989.

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

- Gani, R., C. A. Ruiz and I. T. Cameron, IChemE Symp. Ser., 92, p. 353 (1985).
- Gani R., Ruiz C.A. and Cameron I.T., "Studies in the Dynamics of Startup and Shutdown Operations of Distillation Columns", Proc. Chemical Engineering Fundamentals Conference 87: The Use of Computers in Chemical Engineering, Taormina, Italy (1987).
- Gani R. and S.B. Jorgensen, "Multiplicity in Numerical Solution of Non-Linear Models: Separation Processes", Comput. Chem. Eng. 18(Suppl), S55-S61 (1994).
- Gassend R., Dupratt F., Gau G., "Separation of Alcohols by Reactive Distillation in the Presence of Amines", Nouv. J. Chim., 9, 703-705, 1985.
- Gau G., "Method for Separating Hydrocarbons Especially Aromatic Hydrocarbons and Installations Therefor", U.S. Patent 3.849.261, 1974.
- Grosser J., Doherty M., Malone M. F., "Modeling of Reactive Distillation Systems", Ind. Eng. Chem. Res., 26, 983-989, 1987.
- Helfferich F. G., "Multiple Steady States in Multicomponent Countercurrent mass-Transfer Processes", Chem. Engng. Sci, 48, 4, 681-686 (1993).
- Jacobs R. and R. Krishna, "Multiple Solutions in Reactive Distillation for Methyl tert -Butil Ether Synthesis", Ind. Eng. Chem. Res. 32, 1706-1709 (1993).
- Jacobsen E. W.. and S. Skogestad, "Multiple Steady States in Ideal Two-Product Distillation", AIChE J. 37, 499-511 (1990).
- Kienle A. and W. Marquardt, "Bifurcation Analysis and Steady State Multiplicity of Multicomponent, Non-equilibrium Distillation Processes", Chem Eng Sci. 46, 1757-1769 (1991).
- Jaswal I., Kalev P., U.S. Patent 3.900.450, 1975
- Leyes C., and Othmer D., "Continuous Esterification of butanol and acetic acid, Kinetic and distillation consideration", Trans. AIChE, 41, 157-196, 1945.
- Huan S., T. Hertzberg and K.M. Lien, "Why Methyl tert-Butil Ether Production by Reactive Distillation May Yield Multiple Solutions", Ind. Eng. Chem. Res. 34, 987-991 (1995).
- Magnussen T., M.L., Michelsen and A. Fredenslund, "Azetropic Distillation Using UNIFAC", Inst. Che. Eng. Symp. Ser. 56, 4.2/1-4.2/19 (1979).
- Nijhuis S.A., F.P.J. M. Kerkhof and A.N.S. Mak, "Multiple Steady States during Reactive Distillation of Methyl tert-Butil Ether", Ind. Eng. Chem. Res. 32, 2767-2774 (1993).
- Meadows, E. L., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 59, No. 46, p. 48 (1963)

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

- Nocca J. L. Leonard J. Gaillard J and Amigues P., U.S. patent 4.847.431, 1989.
- Ruiz, C. A., "Desarrollo de una Política de Control para Operaciones de Puesta en Marcha de Columnas de Destilación", Ph.D. Chem. Eng. Thesis, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina (1986).
- Ruiz C.A., Cameron I.T. and Gani R., "A General Dynamic Model for Distillation Column. Part III: Study of Startup Operations", Computers and Chem. Engng. 12, No. 1, p. 1-14 (1987)
- Ruiz, C.A. and Gani R., "Dynamic Simulation and Design of Distillation Columns, Part II: Single Column Startup and Shutdown Strategies", Lat. Am.Res., 20, 113-128 (1990).
- Ruiz C.A., M.S. Basualdo and N.J. Scenna, "Reactive Distillation Dynamic Simulator", Trans. Inst. Chem. Eng., Part A, 73, 363- 378 (1995).
- Sawistowsky H. and Pilavakis P., "Performance of esterification in a reaction distillation column" Chem. Eng. Sci, 43, 355-360, 1988.
- Sawistowsky H. and Pilovakis P., "Distillation with chemical reaction in a packed column" IChemE Symp. Ser. 56, 4.2/49-63, 1979.
- Sharma M. M., "Separations through Reactions" J. Separ. Proc. Technol., 6, 9-16, 1985.
- Scenna N. J., Ruiz C. A. and S.J. Benz, "Dynamic Simulation for the Startup operation of Reactive Distillation Columns", Proc. Enpromer '97, Bahía Blanca, Argentina, 425-426 (1997).
- Schenk M.A., C.A. Ruiz and N.J. Scenna, "Un Análisis de Múltiples Soluciones en Destilación Reactiva Considerando Gradientes de Presión", Proc. 4to Congreso Argentino de Ingeniería Química., Santa Fe, Argentine, October 18-20 (1994).
- Smith L., U.S. Patent 4.307.254, 1981.
- Terril D., Sylvestre F. and Doherty F. M., "Separation of Closely Boiling Mixtures by Reactive Distillation 1. Theory", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24, 1062-1071, 1985.
- Tierney J. W. and Riquelme G. D., "Calculations methods for Distillation systems with Reaction", Chem. Eng. Commun. Vol 16, pp. 91-108, 1982.
- Yuxiang Z. and Xien X., "Study on Catalytic Distillation Processes. Part II, Simulation of Catalytic Distillation Processes. Quasi-Homogeneous and Rate based model", Trans IChemE, vol 70, part A, 1992.

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA

- Franks, R. G. E. and John Wiley, "Mathematical Modeling in Chemical

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

- Engineering”, Sons Inc. NY - 1965.
- Franks, R. G. E. and John Wiley, “Modeling and Simulation in Chemical Engineering”, Sons Inc. NY 1972.
 - Luyben, W. L., “Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineering”, 2nd. edition, 1990, McGraw-Hill Chemical Engineering Series.
 - Holland, C. D., "Fundamentals of Multi-Component Distillation ", McGraw-Hill, N.Y., 1981
 - Holland, C. D. and A. I. Liapis, "Computer Methods for Solving Dynamic Separation Problems", p. 188, McGraw-Hill, New York (1983)

PROBLEMAS PROPUESTOS

- P1) Qué sucede si el hold-up de vapor debe considerarse en el desarrollo del modelo desarrollado en el presente capítulo?. Escriba el mismo en forma genérica.
- P2) Qué debe modificarse para contemplar el caso de un separador líquido-líquido?. Escriba el modelo correspondiente.
- P3) Cómo puede modelar distintos tipos de condensadores y hervidores?. Qué es lo que debe tener en cuenta en esta oportunidad a diferencia del análisis realizado en el Capítulo X ?
- P5) Puede contemplar en el modelo distintos tipos de controladores además de los clásicos P, PI o PID?. Qué debe conocer y qué debe modificar en el modelo propuesto en ese caso?.
- P6) Qué sucede si pretendemos un modelo que involucre varias columnas interconectadas según un esquema dado por el usuario?. Bosqueje algunas ideas sobre el armado del modelo, y los principales factores estructurales a tener en cuenta. Cómo afecta esta situación en el método numérico adecuado para la solución del sistema de ecuaciones diferenciales?.
- P7) Confeccione un diagrama de flujos para un programa escrito en PASCAL, o FORTRAN, BASIC, C, etc., en el cual se ingresen los datos y se resuelvan las trayectorias temporales de una columna de destilación según el modelo discutido en este capítulo. Suponga que dispone de las subrutinas para estimación de propiedades fisicoquímicas y para la resolución de métodos numéricos según lo necesite.
- P8) Cómo relajaría la hipótesis que asume al sistema como adiabático, esto es sin

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

posibilidades de simular el intercambio calórico a través de las paredes?. Qué datos necesitaría incorporar y cómo se modifica el sistema de ecuaciones diferenciales?. Dificulta esto la resolución del miembro derecho del sistema?. Proponga una estrategia de resolución.

- P9) Suponga que estamos simulando una situación de falla en una columna operando a una presión muy elevada. Se tiene como dato que a una determinada presión se activa la válvula de alivio y el caudal de salida de gas es dado por una expresión que es función de la diferencia de presiones entre la columna y la atmosférica. Cómo modifica el modelo (si es que hay que hacerlo) para simular esta situación?.Cuál de las hipótesis asumidas en nuestro modelo es la más restrictiva para este caso?.