

CAPÍTULO IX

MÓDULO PARA LA SIMULACIÓN DE EVAPORADORES FLASH

Por
Nicolás José Scenna

IX.1 INTRODUCCIÓN

Este equipo consiste en una etapa simple, que en adelante consideraremos de equilibrio, en la cual la alimentación es parcialmente vaporizada. El modelo puede extenderse al equilibrio líquido-vapor ($L-V$), líquido-líquido ($L-L$) o bien a la formación de dos fases líquidas en equilibrio con la fase vapor ($L-L-V$).

Si bien el procedimiento de cálculo para resolver el sistema de ecuaciones que describe el comportamiento de este sistema aparenta ser sencillo, en realidad para mezclas multicomponentes de comportamiento fuertemente no-ideal y con un gran número de componentes, involucra un procedimiento iterativo bastante tedioso, sólo implementable por medio de algoritmos programados en computadora, pensando en términos prácticos.

Desde el punto de vista conceptual, comprender los fundamentos de este sencillo equipo de proceso es sumamente importante, ya que el modelado de varias operaciones unitarias está directa o indirectamente vinculado con los conceptos del mismo. Entre otros, podemos mencionar desde los cálculos de las temperaturas de rocío o burbuja, el estado de fase de una corriente dada, hasta el cálculo de equipos hervidores y condensadores parciales, válvulas, bombas y todo equipo que procese mezclas multicomponentes luego de operaciones de transferencia de calor y/o cantidad de movimiento. Además, resulta obvio que los equipos de contacto múltiple etapa en contracorriente para la separación de mezclas multicomponentes (extractores líquido-líquido, absorbedores, *strippers*, columnas de destilación, etc) constituyen, en principio, una cascada de equipos flash conectados de cierta forma, según sea la topología del separador.

El esquema clásico de este equipo se presenta en la Figura (IX.1). La alimentación se calienta en el equipo de intercambio y luego se expande en forma adiabática a través de la válvula. La vaporización que se produce, a partir de la caída brusca de presión, implica la formación de dos fases, las cuales son separadas gracias al tiempo de contacto entre las mismas que permite el tambor separador.

Como hemos visto en capítulos anteriores, el primer paso para modelar el sistema implica listar las hipótesis que se adoptarán para proponer el modelo. Por lo general, el siguiente conjunto de hipótesis es asumido para el cálculo del equipo:

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - 81999

- 1.- El vapor y líquido tienen el tiempo de contacto suficiente para lograr equilibrio (no se tienen en cuenta los parámetros geométricos).
- 2.- La presión de líquido y vapor son las del tambor separador ($\Delta P = 0$). Esto implica que no consideramos componentes usuales en el equipo como ser separadores de gotas, etc, y la caída de presión que se origina en ellos.
- 3.- Existe sólo una fase líquida y vapor ($L-V$).
- 4.- No existen reacciones químicas.

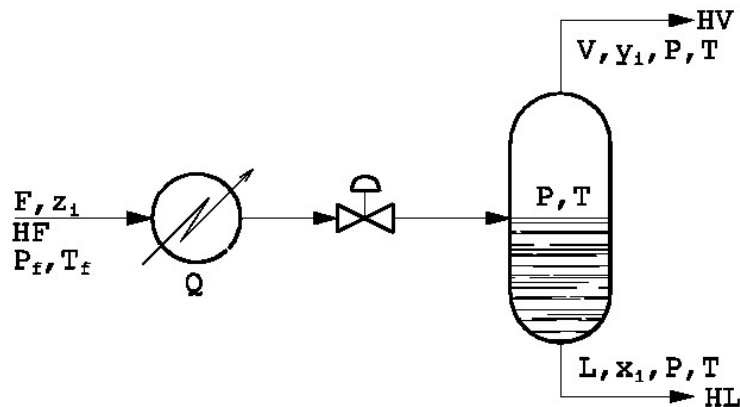


Figura IX.1: Esquema representativo de un equipo flash continuo; el calor Q puede ser positivo (alimentación F líquida) o bien negativo, con F vapor, comportándose como un condensador parcial.

Las ecuaciones correspondientes son las siguientes:

Balance de materia para cada componente:

$$F z_i = V y_i + L x_i \quad (1)$$

$$i = 1, \dots, NC$$

donde F es el caudal molar de la alimentación, z_i es la fracción molar del componente i en la alimentación, V el caudal molar de la corriente vapor, y_i es la fracción molar del componente i en la corriente vapor, L el caudal molar de la corriente líquida y x_i es la fracción molar del componente i en la corriente líquida. El subíndice i en este

caso refleja un componente particular dentro de la mezcla de NC componentes.

Esta forma de denotar componentes mediante un subíndice es muy común en simulación ya que evita escribir varias ecuaciones remplazándolas por una genérica. En este caso, la notación $i = 1, \dots, NC$ indica que existirán NC ecuaciones; en cada una i adopta un valor que representa el componente de la mezcla (primero = 1, segundo = 2, y así sucesivamente).

En el caso de cascadas múltiple-etapa, como se verá en el capítulo posterior, también se acostumbra, y por el mismo motivo expresado anteriormente, a denotar cada etapa con un subíndice.

Balance de materia global:

$$F = V + L \quad (2)$$

Balance de energía:

$$Q + F HF = V HV + L HL \quad (3)$$

donde Q es el calor incorporado (o extraído) en el equipo de intercambio térmico, HF es la entalpía específica de la alimentación, HL es la entalpía del líquido y HV es la entalpía específica del vapor.

Relaciones de equilibrio:

$$y_i = K_i x_i \quad (4)$$

donde K_i es la constante de equilibrio para el componente i . Nuevamente, i varía de 1 a NC .

Relaciones termodinámicas:

$$HL = HL(P, T, x) \quad (5)$$

$$HF = HF(P, T, z) \quad (6)$$

$$HV = HV(P, T, y) \quad (7)$$

$$K_i = K_i(T, P, x, y) \quad (8)$$

En cada una de las ecuaciones anteriores (por ejemplo, la Ecuación (5)), se expresa que existe una funcionalidad que nos brinda el valor HL , conocida la presión P , la temperatura T , y la composición de la mezcla \mathbf{x} . Nótese que se utilizó la notación vectorial (compacta) para la composición. Aquí $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_{NC})$, esto es, se contemplan todos los componentes de la mezcla. Como se ha visto en los Capítulos VII y VIII, existen varios métodos para estimar entalpías y relaciones de equilibrio, por lo cual según cada caso deberá optarse por el más conveniente.

Relaciones entre las fracciones molares:

$$\sum_{i=1}^{NC} z_i = 1 \quad (9)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} y_i = 1 \quad (10)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i = 1 \quad (11)$$

Análisis de los Grados de Libertad

En función de lo expuesto, se pueden contabilizar $(3 NC + 7)$ ecuaciones independientes (tres de suma, $NC+3$ relaciones fisicoquímicas, NC de equilibrio, $NC-1$ de materia para cada componente, una de energía, y una de materia global).

Por otra parte, el número de incógnitas resulta: $3 NC$ composiciones, tres caudales totales, temperatura y presión de la alimentación, tres entalpías, el calor intercambiado, NC constantes de equilibrio y la temperatura y presión de operación, lo que nos da $(4 NC + 11)$ incógnitas. De esta manera, de restar del número de incógnitas el número de ecuaciones independientes, se obtiene el número de variables a ser especificadas $(NC + 4)$.

Siguiendo la filosofía modular secuencial pura, se asumen conocidos los valores de las corrientes de entrada (según el sentido físico de orientación de las corrientes en la planta), con lo que P_f, T_f, F y $(NC-1)$ composiciones, esto es, $(NC + 2)$ valores, se asumen conocidos. En consecuencia, sólo dos variables son libres de ser especificadas. Obviamente, como se verá más adelante, no es esta orientación de corrientes la única posible de ser considerada, ya que puede plantearse cualquiera de las otras opciones. Más aún, podrían plantearse casos en los cuales se conozcan algunos valores de la corriente de entrada y de otras variables en una de las de salida,

siempre y cuando se respeten los grados de libertad del sistema. Como puede apreciarse, el número de posibilidades es muy grande, pero disponerlas, como vimos, brinda mayor flexibilidad respecto de la filosofía modular secuencial pura.

Volviendo al esquema de la Figura (IX.1), suponiendo conocidos los datos de la alimentación, vemos que debemos ahora asignar los restantes dos valores a los efectos de obtener un sistema compatible.

Nuevamente, existen para esta configuración estructural elegida (conocemos la entrada y no las salidas) varias alternativas según sea la asignación que hagamos de las dos variables que se deben especificar.

IX.2 FLASH ISOTÉRMICO

Una especificación común es la que corresponde al flash isotérmico. En este caso, se especifican la presión y temperatura de operación del equipo (de ahí el nombre, ya que la temperatura se fija). Como consecuencia de las hipótesis adoptadas (1 y 2), la presión y temperatura (equilibrio entre fases) de las corrientes de salida son iguales a las especificadas para el equipo. Resta ahora calcular las restantes variables de las corrientes de salida.

En consecuencia, como en todos los casos, recurrimos a las ecuaciones que resultan de plantear los balances de materia y energía:

Balance de energía:

$$F HF + Q = V HV + L HL \quad (12)$$

Balance de materia:

$$F z_i = V y_i + L x_i \quad (13)$$

Si se define a la fracción vaporizada θ como la relación caudal de vapor producido a caudal de alimentación ($\theta = V/F$) y utilizando la relación de equilibrio $y_i = K_i x_i$, además del balance ($L = F - V$), se tiene:

$$F z_i = \theta F K_i x_i + F (1 - \theta) x_i$$

Dividiendo ambos términos por F , tomando como factor común x_i y reordenando, resulta:

$$z_i = x_i [(\theta K_i + 1) - \theta]$$

despejando x_i y tomando como factor común θ , se obtiene:

$$x_i = \frac{z_i}{\theta(K_i - 1) + 1} \quad (14)$$

recordando además que $y_i = K_i x_i$:

$$y_i = \frac{K_i z_i}{\theta(K_i - 1) + 1} \quad (15)$$

Luego, utilizando la siguiente ecuación, que debe cumplirse necesariamente por definición, ya que ambos términos deben sumar la unidad,

$$\sum_{i=1}^{NC} y_i - \sum_{i=1}^{NC} x_i = 0 \quad (16)$$

Reemplazando las Ecuaciones (14) y (15) en la (16) se obtiene:

$$\sum_{i=1}^{NC} \frac{(K_i - 1)z_i}{\theta(K_i - 1) + 1} \quad (17)$$

Esta última ecuación nos permite fácilmente calcular θ , ya que ésta es la única incógnita, suponiendo que K_i es una función sólo de T y P , ya conocidas. Esta estrategia de cálculo fue propuesta por Rachford y Rice (1952).

Existen otras estrategias para lograr ecuaciones similares a la anterior, aunque la forma presentada más arriba ha probado ser conveniente desde el punto de vista numérico.

La estrategia de resolución numérica para obtener los valores de las corrientes de salida será, en consecuencia, la siguiente:

- 0.- Adoptar un valor inicial para θ .
- 1.- Resolver la Ecuación (17) por algún procedimiento iterativo (por ejemplo, Newton-Raphson (N-R)).
- 2.- Obtenido el valor de θ que satisface a la Ecuación (17), calcular los valores x_i e y_i utilizando las Ecuaciones (14) y (15).
- 3.- Obtener los caudales molares de las corrientes de vapor y líquido a partir de la fracción vaporizada: $V = \theta F$, $L = F - V$.
- 4.- Conociendo los valores de los caudales y las composiciones, utilizar el balance de energía para calcular el valor Q (calor intercambiado) utilizando la Ecuación (12).
- 5.- Imprimir resultados o depositarlos en el banco de datos del simulador.

Este procedimiento de cálculo es muy robusto y suficientemente probado, en especial a través del análisis matemático del comportamiento de la función de chequeo (17) en función de la fracción vaporizada (que varía entre cero y uno). Generalmente el procedimiento iterativo adoptado es el de Newton-Raphson. La derivada puede calcularse de la expresión analítica derivando la Ecuación (17) en

función de θ .

El principal problema aquí surge cuando se aplica este método a sistemas en los cuales la constante de equilibrio es fuertemente dependiente de las composiciones del líquido y del vapor (mezclas de comportamiento no ideal). En este caso, el comportamiento de la Ecuación (17) es fuertemente no lineal y no resulta conveniente el esquema anteriormente planteado. Para este problema existen diversas opciones. Una de ellas utiliza la estrategia anteriormente explicada, agregando un nuevo lazo de iteración, que contempla la variación de K con las composiciones.

Esquemáticamente, los pasos a seguir en este caso son los siguientes:

- 0.- Estimar valores iniciales para x e y .
- 1.- Resolver la Ecuación (17) para el valor de θ con la misma técnica anterior.
- 2.- Calcular, a partir de θ , el valor de las composiciones x e y , utilizando las Ecuaciones (14) y (15).
- 3.- Comparar los valores obtenidos para x e y con los utilizados (supuestos) en la iteración anterior. Si coinciden, pasar al paso (4). De lo contrario, volver a (1). Usar los valores recientemente calculados de x e y para la nueva iteración (sustitución directa) o bien utilizar métodos acelerados (Wegstein).
- 4.- Con el valor de θ , y los valores de x e y , obtener los caudales de vapor y de líquido.
- 5.- Calcular, utilizando la Ecuación (12), el calor intercambiado.

Pare

Este algoritmo se indica esquemáticamente en la Figura (IX.2). Aquí es conveniente recordar, como vimos en los Capítulos VII y VIII, que el cálculo de HV , HL y K implica funciones muy complejas. Para el caso de mezclas no ideales, como las azeotrópicas, por ejemplo, el esfuerzo de cálculo y la complejidad de las funciones respectivas es muy importante y no debe subestimarse.

En efecto, puede afirmarse que la mayor parte del tiempo de cómputo es empleado en realizar los cálculos de las propiedades fisicoquímicas.

Por otro lado, si bien el método (algoritmo) asegura que los balances son cerrados con la exactitud que se desee, ello no significa que el resultado sea correcto. En efecto, los resultados obtenidos representarán el funcionamiento del equipo aceptablemente o no, según la bondad de la estimación de las propiedades fisicoquímicas que obtengamos. Esto implica que debe seleccionarse un método adecuado, ya que de lo contrario, todo el esfuerzo en ganar exactitud en los criterios de error asignados a los balances respectivos no se compadecerá con la realidad física del problema a resolver. Es muy importante insistir en que pequeños errores en la estimación de las propiedades respectivas pueden generar errores importantes en los resultados finales.

Ejemplo:

Sea un equipo flash isotérmico a presión constante ($P= 50$ psia y $T = 150$

1F). La alimentación es una mezcla de hidrocarburos con la composición de la tabla. Calcular, a partir de las propiedades aproximadas indicadas en la tabla, la fracción vaporizada y composición de las corrientes de salida.

COMPONENTE	FRACCIÓN MOLAR	K_i (a las condiciones del flash)
C ₂	0.05	1625
C ₃	0.15	5.25
C ₄	0.25	1.99
C ₅	0.20	0.75
C ₆	0.35	0.29

Solución:

Aplicamos el algoritmo indicado para el flash isotérmico (ver Figura IX.2). Para ello debemos determinar θ de la Ecuación (17). Utilizaremos el método de Newton - Raphson:

Valor estimado para θ_0 , 0.4.

$$f(\theta_0) = (15.25) 0.05 / (0.4 (15.25) + 1) + (4.25) 0.15 / (0.4 (4.25) + 1) + 0.99 (0.25) / (0.4 (0.99) + 1) + (-0.25) 0.2 / (0.4 (-0.25) + 1) + (-0.71) 0.35 / (0.4 (-0.71) + 1) = 0.1181$$

$$f'(\theta_0) = (f(\theta_0 + \Delta\theta) - f(\theta_0)) / \Delta\theta = (0.1181 - 0.0558) / 0.05 = -1.1933 \text{ con } \Delta\theta = 0.05$$

Aquí podría haberse derivado la expresión analítica de $f=(\theta)$, lo cual ahorra tiempo de cómputo. Sin embargo, para casos en los cuales la funcionalidad es muy compleja, es conveniente recurrir a derivadas numéricas; que para ejemplificar es lo que se realiza a continuación. Luego:

$$\theta_1 = 0.4 - 0.1181 / (-1.1933) = 0.4989$$

$$f(\theta_1) = 0.01662$$

Debemos entonces calcular el siguiente valor para la variable independiente:

$$f'(\theta_1) = (-0.03213 - 0.01662) / 0.05 = -0.975$$

$$\theta_2 = \theta_1 + \Delta\theta = 0.4989 - 0.01662 / (-0.975) = 0.516$$

$$f(\theta_2) = 0.00014$$

Luego, $L/V = \theta_2 = 0.516$ es la fracción vaporizada. A partir de este valor es fácil calcular los correspondientes caudales y las composiciones respectivas, según las ecuaciones ya obtenidas. Esta tarea se deja en manos del lector.

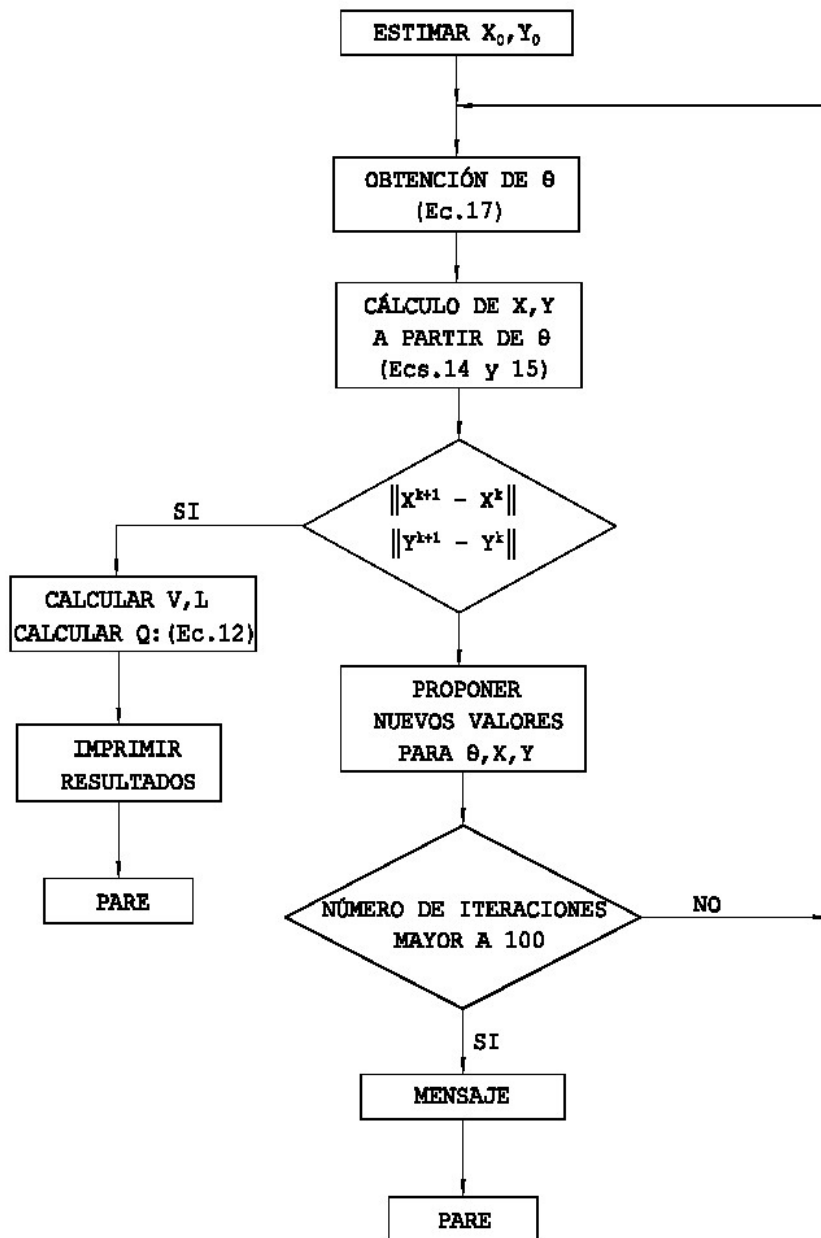


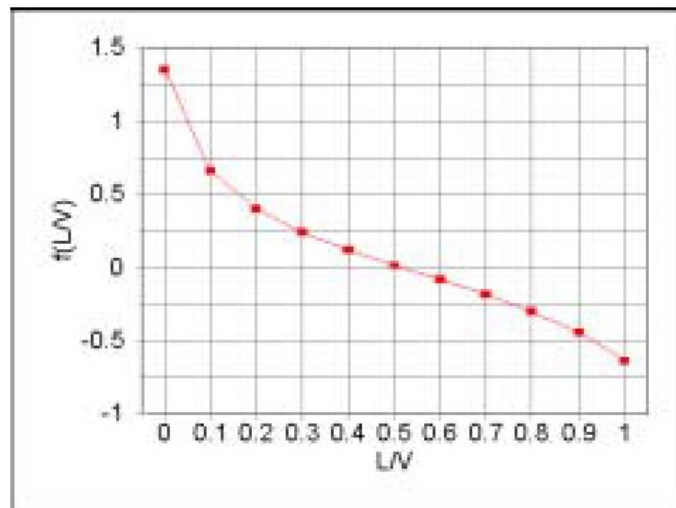
Figura IX.2: Esquema lógico de cálculo de un flash isotérmico.

Para verificar la solución obtenida, exploraremos el comportamiento de $f(\theta)$. En la tabla siguiente se muestran en la primer columna los valores de la fracción vaporizada (L/V), mientras que en las restantes se consignan los valores parciales de cada sumando y en la última, la suma total, o $f(V/F)$. Puede observarse que el valor de (V/F) en el cual f se anula, está comprendido entre 0.5 y 0.6.

Tabla IX.1: Cálculo de la fracción vaporizada $f(V/F)$.

V/F	1er. Término	2do. Término	3er. Término	4to. Término.	5to. Término	f(V/F)
0,00	0,762500	0,637500	0,247500	-0,050111	-0,248500	1,348889
0,10	0,301980	0,447368	0,225205	-0,051282	-0,267492	0,655779
0,20	0,188272	0,344595	0,206594	-0,052632	-0,289627	0,397202
0,30	0,136771	0,280220	0,190825	-0,054054	-0,315756	0,238006
0,40	0,107394	0,236111	0,177292	-0,055556	-0,347067	0,118175
0,50	0,088406	0,204000	0,165552	-0,057142	-0,385271	0,015544
0,60	0,075123	0,179577	0,155270	-0,058824	-0,432927	-0,081780
0,70	0,065310	0,160377	0,146190	-0,060606	-0,494036	-0,182764
0,80	0,057765	0,144886	0,138114	-0,062500	-0,575231	-0,296966
0,90	0,051783	0,132124	0,130883	-0,064516	-0,688366	-0,438092
1,00	0,046923	0,121429	0,124372	-0,066667	-0,856897	-0,630840

A continuación se grafican los valores obtenidos, a los efectos de mostrar la curva $f(V/F)$.



Como puede observarse, la solución hallada se corresponde con la indicada en la tabla y en la figura.

Aquí es conveniente remarcar que para facilitar la comprensión de la mecánica de cálculo se ha recurrido a un ejemplo sumamente sencillo, especialmente debido a la simplificación utilizada para el cálculo de las constantes de equilibrio (aquí se asumen independientes de las composiciones). En casos reales, como ya discutimos, debe recurrirse al cálculo riguroso de las propiedades de la mezcla.

IX.3 FLASH ADIABÁTICO

Una especificación muy común es la que corresponde a un flash adiabático ($Q = 0$). En este caso, fijado Q , sólo nos queda por asignar una variable, por ejemplo, la presión de operación del sistema. De esta manera, quedan por calcularse la temperatura y demás propiedades de las corrientes de salida.

Dado que se desconoce la temperatura, el balance de energía, contrariamente al caso isotérmico, queda acoplado y debe resolverse simultáneamente a la Ecuación (17).

Cuando la constante de equilibrio no depende de las composiciones, puede utilizarse un método iterativo simultáneo (Newton-Raphson) en las dos variables (θ , T). Para ello, la Ecuación (12) que surge del balance de energía debe explicitarse en función de las variables independientes. Consecuentemente debe introducirse θ en función de su definición, lo cual se logra dividiendo todos los términos por F y utilizando la relación ($L = F - V$). Además, conviene dividir todos los términos por el valor conocido (constante) de la entalpía de alimentación, a los efectos de trabajar con las dos ecuaciones dentro de un orden relativo de magnitudes similares, lo cual elimina problemas numéricos y errores de redondeo durante el proceso de iteración.

$$1 - \theta \frac{HV}{HF} - (1 - \theta) \frac{HL}{HF} = 0 \quad (18)$$

La Ecuación (18) junto a la Ecuación (17) conforman el sistema de ecuaciones a resolver. El algoritmo, en este caso, es el siguiente:

- 1.- Estimar un valor inicial para la temperatura y la fracción vaporizada.
- 2.- Comparar el valor de las funciones de discrepancia con respecto al error permitido para las ecuaciones de energía y sumatoria (Ecuaciones (17) y (18)). Si se satisface el criterio, ir a (6). De lo contrario, seguir con el paso (3).
- 3.- Generar la matriz Jacobiana evaluando las derivadas parciales de ambas funciones con respecto a ambas variables (matriz de 2 x 2).
- 4.- Calcular, resolviendo el sistema correspondiente, los incrementos para la temperatura y fracción vaporizada, a los efectos de obtener los nuevos valores para ambas variables de iteración.
- 5.- Calcular el nuevo valor de las variables independientes (T y θ). Si se ha

cubierto el número preestablecido de iteraciones, terminar, utilizando un mensaje que advierta que no se ha logrado la convergencia. De lo contrario ir a (2).

- 6.- Imprimir resultados o archivarlos en el banco de datos del simulador.
Pare.

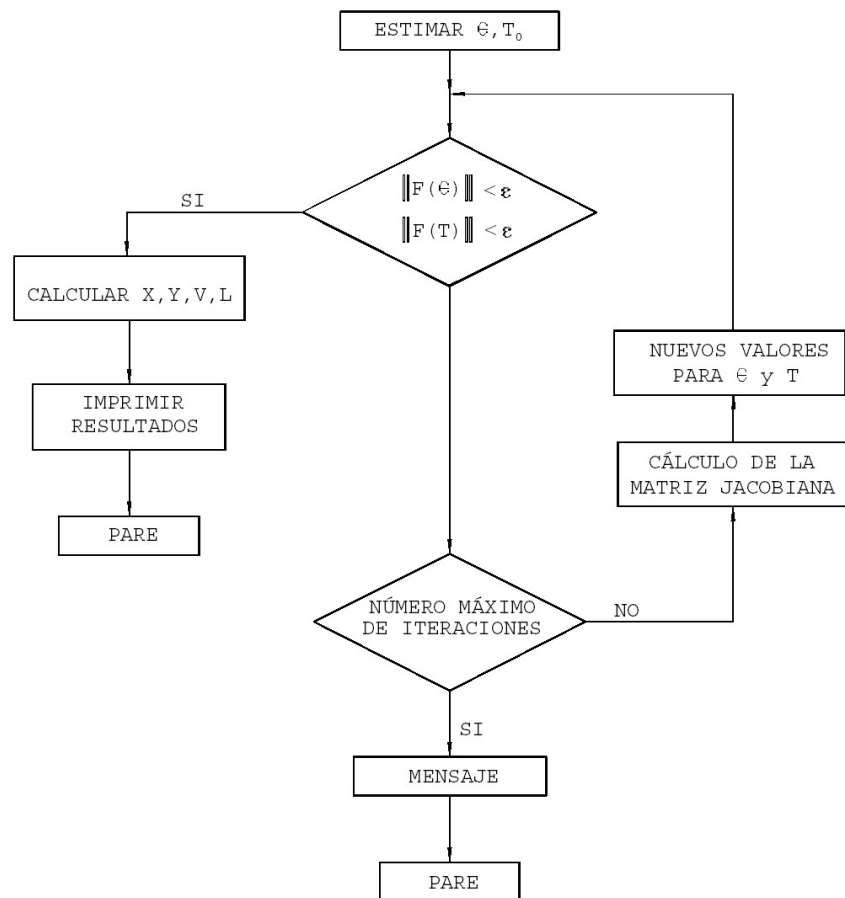


Figura IX.3: Esquema lógico de cálculo de un flash adiabático. Iteraciones simultáneas (θ y T).

En la Figura (IX.3) se indica esquemáticamente este algoritmo. En lugar de adoptar esta estrategia, pueden utilizarse dos niveles anidados de iteración, uno para la temperatura y otro para la fracción vaporizada. En este caso, si se utiliza por

ejemplo un lazo de iteraciones externo para la temperatura, el lazo interno resulta equivalente al problema del flash isotérmico; por lo que el mismo puede resolverse utilizando parcialmente un procedimiento conocido y tal vez implementado computacionalmente, por lo cual se encuentra a disposición. No obstante, el orden de convergencia (y por lo tanto la velocidad) es menor que en el caso anterior.

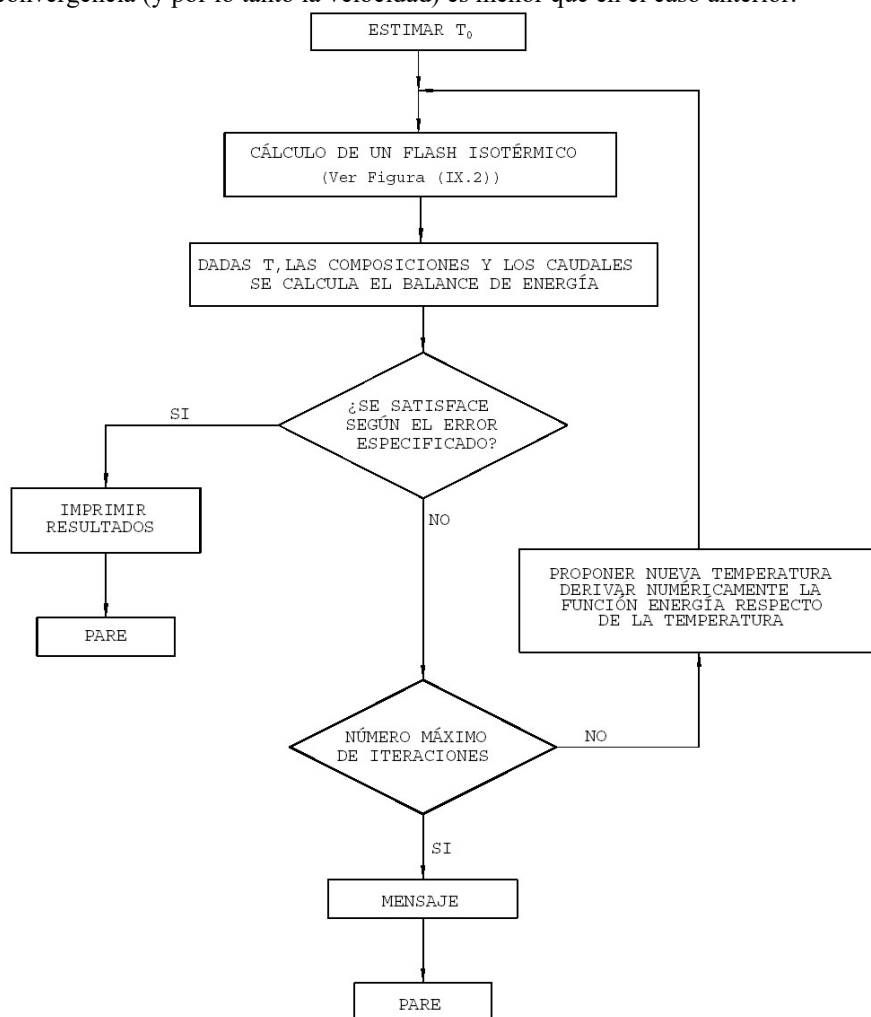


Figura IX.4: Cálculo de un flash adiabático. Esquema de iteraciones anidadas.

Aquí el procedimiento de resolución resulta:

- 1.- Se adopta una temperatura inicial.
- 2.- Fijada la temperatura, se resuelve el problema del flash isotérmico según ya se ha explicado.
- 3.- Se calcula, según las composiciones y temperaturas resultantes, el balance de energía. Si éste es satisfecho según el error establecido, detener el cálculo (ir a (5)); de lo contrario, seguir con (4).
- 4.- Calcular, por Newton-Raphson la nueva temperatura. Si se supera el número de iteraciones permitidas detener y escribir un mensaje de advertencia. De lo contrario, ir a (2).
- 5.- Imprimir resultados o bien almacenarlos en el banco de datos del simulador. Pare.

En la Figura (IX.4) se indica esquemáticamente el procedimiento de cálculo.

Como mencionamos, este método es más lento que el anterior, pero tiene la ventaja de la sencillez de la programación, más aún, si se dispone del programa de cálculo del flash isotérmico. Además, tanto en el método de iteración simultáneo expuesto anteriormente como en el procedimiento desacoplado, se supone como hipótesis implícita que los valores de K_i no son función de las composiciones. En caso contrario debe implementarse un lazo de iteración para las composiciones, como ya hemos visto para el flash isotérmico (ver Fig. (IX.2)). En la estrategia de solución en forma simultánea, sólo debe agregarse un lazo externo de forma similar a lo ya explicado para el problema anterior.

Existe además otro inconveniente en el caso de la estrategia de lazos desacoplados. En efecto, existen mezclas cuyas constantes de equilibrio son sensibles a pequeñas variaciones de temperatura, mientras que otras se caracterizan por lo contrario. De tal forma, para el caso de gran sensibilidad a la temperatura, en el procedimiento de resolución por lazos desacoplados pueden presentarse inconvenientes en la convergencia (ya que ésta está incorporada al lazo externo); siendo conveniente en estos casos iterar en forma inversa, es decir, un lazo externo que involucre la fracción vaporizada y otro interno que involucre la temperatura. Consecuentemente, para conseguir generalidad, resulta conveniente implementar el método simultáneo y para casos no ideales, agregar un lazo de convergencia externo que maneje las composiciones.

IX.4 FLASH A FRACCIÓN DE VAPORIZACIÓN DADA (O DE LICUEFACCIÓN)

En esta opción se asumen como datos especificados la presión y la fracción vaporizada (licuificada). Este caso se presenta en el planteo de hervidores y condensadores parciales (se asume despreciable el ΔP -caída de presión- a través del equipo). En efecto, dadas la alimentación, la presión de operación y la fracción de evaporación (condensación) deseadas, se calculan los caudales y composiciones de las corrientes de salida y el calor intercambiado para la tarea especificada.

Para resolver este problema, puede observarse a partir de la Ecuación (17) que dado el valor de θ (si K no depende de x e y), se deberá utilizar un procedimiento iterativo para obtener a partir de la misma, la temperatura, y con ella, mediante el balance de energía, el calor intercambiado. En caso que la constante de equilibrio sea función de las composiciones, debe utilizarse un lazo de iteración externo para converger dichas variables. El algoritmo por lo tanto resulta:

CASO I (K no depende de x e y)

- 1.- Asuma T inicial.
- 2.- Usando la Ecuación (17), verificar convergencia. Si se cumple el criterio de error permitido, pasar a (3). De lo contrario, proponer una nueva temperatura por algún método (N-R). Si se cumple el número de iteraciones máximo permitido, detener el proceso, imprimiendo un mensaje de advertencia.
- 3.- Obtenida la convergencia en T , utilizando el balance de energía, calcular el valor de Q intercambiado.
- 4.- Detener la ejecución, imprimir los resultados, o almacenarlos en el banco de datos del simulador.

CASO II (K es función de x e y)

- 0.- Asuma x e y .
- 1.- Asuma T .
- 2.- Usando la Ecuación (17), verificar convergencia. Si se cumple, pasar a (3). De lo contrario, proponer una nueva temperatura por algún método por ejemplo (N-R). Si se cumple el número de iteraciones establecido detener el proceso, imprimiendo un mensaje de advertencia.
- 3.- Obtenida la temperatura, mediante las Ecuaciones (14) y (15), calcular x e y . Si se cumple el criterio de convergencia (comparando los valores de dichas composiciones entre dos iteraciones sucesivas), pasar a (4). De lo contrario, retornar a (2), proponiendo antes nuevos valores de x e y mediante sustitución directa o Wegstein). Si se excede el número de iteraciones permitidas detener el proceso e imprimir un mensaje de error.
- 4.- Con los valores calculados y mediante el balance de energía, determinar Q .
- 5.- Imprimir resultados o almacenarlos en el banco de datos del simulador.
Pare.

IX.5 OTRAS ESPECIFICACIONES PARA EL EQUIPO FLASH

Existe otro conjunto de especificaciones, fijando la temperatura en el lugar de la presión de operación en los casos anteriores (por ejemplo en el flash adiabático). En este caso deberá procederse a calcular la presión en lugar de la temperatura en los correspondientes lazos de iteración. Por lo tanto, deberá analizarse la relación de las distintas variables en función de la presión (por ejemplo, entalpías que son poco sensibles a la misma, constantes de equilibrio, etc). La filosofía de

resolución es similar a la expuesta anteriormente. Se deja para el lector como ejercicio el planteo de los diversos algoritmos posibles para cada caso.

Otras variantes de especificación para el equipo flash surgen de fijar valores de composiciones, tanto en las corrientes de salida líquida como en la corriente de vapor, de algún componente (componente clave) o bien el caudal molar (en el líquido o vapor). En este caso existe el problema potencial de especificar combinaciones incompatibles (sin sentido físico), en función de la composición de la alimentación, la separación especificada y caudal de salida fijado.

Por otra parte, estructuralmente, podemos plantear aún nuevas opciones para el equipo de separación flash. En efecto, según lo indicado en el Capítulo V, vimos que existen distintas filosofías para la construcción de simuladores generales de procesos químicos, aún dentro de los simuladores modulares.

La estrategia seguida hasta este momento coincide con la filosofía modular secuencial pura; ya que se suponen los equipos orientados de tal forma que siempre conocemos las entradas y desconocemos las propiedades asociadas a las corrientes de salida (excepto algunos casos especiales en los cuales los grados de libertad del sistema de ecuaciones permiten fijar alguna de las variables de las corrientes de salida - por ejemplo, alguna composición en la corriente vapor o líquido de salida en el flash-). Relajando el criterio de la filosofía modular secuencial, los equipos pueden estar orientados de todas las formas posibles (siempre y cuando definan un sistema compatible). En el caso del flash, por ejemplo, podemos entre otras alternativas posibles, suponer conocidas o bien la corriente de vapor o bien la de salida líquida, debiéndose calcular las demás.

Para resolver el problema planteado pueden utilizarse los mismos procedimientos anteriormente descritos, teniendo en cuenta que ahora algunas especificaciones (equivalentes con el caso anterior) pueden involucrar inconsistencias. Además, las ecuaciones que resulten serán distintas y los métodos o estrategias de iteración más convenientes para los casos anteriores pueden no serlo para los aquí planteados.

Por ejemplo, supongamos la especificación correspondiente a un flash isotérmico para la configuración de la Figura (IX.5). Obviamente, tendremos los mismos grados de libertad que en el caso anterior, lo cual puede comprobarse siguiendo el mismo procedimiento que ha sido detallado, tarea que se deja como ejercicio para el lector. Las dos variables a especificar en el flash isotérmico son la temperatura y la presión. En consecuencia, como hemos visto, quedan desacoplados los balances de materia y energía.

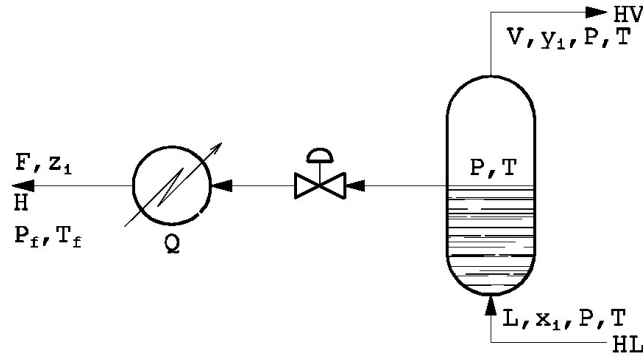


Figura IX.5: Esquema representativo del flujo de información para un equipo de separación de equilibrio flash cuando suponemos conocida la corriente líquida de salida del equipo (el flujo físico sigue siendo el de los ejemplos anteriores).

De la ecuación (13), dividiendo por el caudal conocido, L y reemplazando V por $(F-L)$, según el balance global, y definiendo $\varphi = L/F$, se tiene:

$$z_i = (1 - \varphi)y_i + \varphi x_i$$

Reemplazando y_i por $K_i x_i$, queda:

$$z_i = x_i [K_i (1 - \varphi) + \varphi]$$

Reemplazando en la fórmula de chequeo (similar a la Ecuación (16)) resulta:

$$\sum_{i=1}^{NC} z_i - \sum_{i=1}^{NC} y_i = 0 \quad (21)$$

Luego de operar algebraicamente, obtenemos:

$$\sum_{i=1}^{NC} [x_i \varphi (K_i - 1)] = 0 \quad (22)$$

Esta ecuación puede ser resuelta para φ por un método convencional (por ejemplo, N-R), siendo $0 \neq \varphi \neq 1$. Obtenido el valor de φ pueden calcularse y_i y x_i , con cuyos valores, más la temperatura y la presión de operación, puede calcularse Q de la Ecuación (12).

Para el caso adiabático, como hemos visto, se acopla el balance de energía, y debe ser introducida la variable φ en dicha ecuación, por medio de manipulaciones algebraicas similares a las realizadas anteriormente para el caso homólogo. Una vez obtenidas las dos ecuaciones, el procedimiento para lograr las soluciones es bastante similar a los utilizados anteriormente. Sin embargo, cada ecuación propuesta y el método numérico seleccionado para la misma debe ser probado con relación a un número elevado de ejemplos, de tal forma de encontrar una estrategia adecuada, óptima en el sentido genérico de su performance.

Nuevamente, debe advertirse que especificaciones que involucren fijar composiciones de las corrientes de salida no siempre resultan compatibles o consistentes bajo la faz operativa, por lo que deben utilizarse con precaución. Naturalmente, puede también asumirse como conocida la corriente vapor, en cuyo caso, deberían realizarse todos los pasos ya explicados para desarrollar estrategias de cálculo para cada opción factible.

IX.6 OTRAS APLICACIONES DE LOS ALGORITMOS PARA SIMULACIÓN DE EVAPORADORES FLASH

Hasta aquí hemos discutido distintas posibilidades para el desarrollo de modelos correspondientes a un equipo de evaporación flash. No obstante, como se ha mencionado en la introducción de este capítulo, el alcance del modelo correspondiente a este equipo va mucho más allá de lo expuesto.

En efecto, las relaciones obtenidas corresponden al comportamiento de una etapa en equilibrio en equipos de separación de mezclas por etapas de contacto. En consecuencia, las etapas de equilibrio de diversos de estos equipos, como ser absorbedores, desorbedores, equipos de destilación, de extracción líquido-líquido, intercambio iónico, etc, responden a modelos fuertemente vinculados al aquí planteado. Más aún, procedimientos de solución de equipos múltiple-etapa que adoptan estrategias etapa a etapa, se basan mayoritariamente en las ecuaciones obtenidas anteriormente. Sin embargo, como se verá en el próximo capítulo, los métodos de solución adecuados para equipos múltiple-etapa (especialmente para mezclas no-ideales) adoptan la estrategia simultánea (matriciales), ya que la acumulación de errores que provocan la imposibilidad de convergencia impiden la aplicación de una estrategia etapa a etapa (etapas de flasheo) para la simulación de equipos que involucran mezclas no ideales. No obstante, la vinculación conceptual de cualquier algoritmo (aún los más sofisticados) con los aquí planteados resulta inevitable.

IX.6.1 Separadores Líquido-Líquido

Para un contactor líquido-líquido, por ejemplo un decantador-separador líquido-líquido ($L-L$), los modelos anteriormente desarrollados pueden aplicarse fácilmente. En efecto, basta ahora con asignar los símbolos V e y_i al caudal y composiciones de la segunda corriente líquida, por ejemplo, la menos densa que sale del decantador líquido-líquido, alimentado con una corriente F con las propiedades

especificadas z , T_f y P_f . Obviamente, ahora la constante de equilibrio K_i será la de reparto de cada especie i entre las dos fases líquidas y deberá ser calculada en forma adecuada, utilizando correlaciones fisicoquímicas apropiadas (ver Figura (IX.6)).

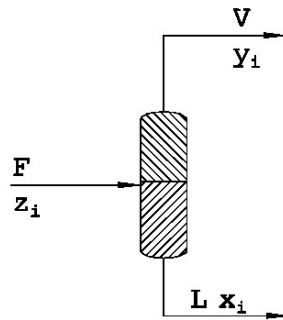


Figura IX. 6: Equipo de separación de dos fases líquidas en equilibrio. Si existiera, por las condiciones de la alimentación y las de operación del equipo, la posibilidad de existencia de una fase vapor en equilibrio con las dos fases líquidas, esto es equilibrio líquido-líquido-vapor, ($L-L-V$), deben incorporarse (a los modelos planteados para el caso $L-V$) las ecuaciones correspondientes al equilibrio líquido-líquido y además el balance de materiales para cada fase, según lo indicado en la Figura (IX.7). Se deja el planteo del modelo para resolver este equipo como ejercicio para el lector.

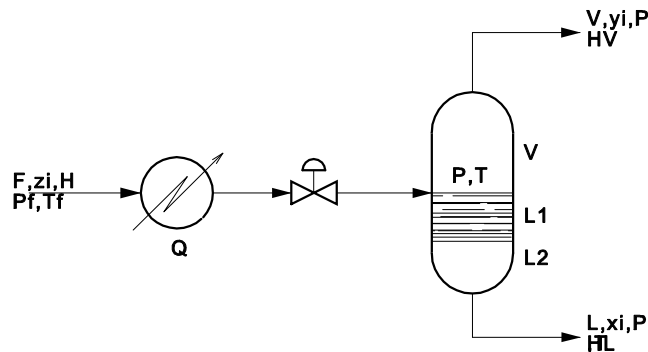


Fig. IX.7: Esquema representativo de un sistema de separación flash en el cual se forman dos fases líquidas.

Cálculos de Puntos de Burbuja y Rocío

Como es conocido, por definición, temperatura de rocío (a una dada presión) es la temperatura a la cual se forma la primera gota de condensado en la

mezcla. Análogamente, la temperatura de burbuja es la temperatura (a una dada presión) a la cual se forma la primera burbuja en la mezcla. Por otra parte, definiciones equivalentes pueden darse para la presión de burbuja y rocío (a una dada temperatura). Se supone que existe transferencia de calor según el sentido que corresponde.

Aquí nos interesa encontrar una forma de calcular, dada la composición de la mezcla, la temperatura (fijada la presión) o presión (fijada la temperatura) de rocío y burbuja respectivamente.

IX.6.2 Temperatura de Burbuja

Si aplicamos la definición de temperatura de burbuja y analizamos la Ecuación (17), vemos que dada la presión, encontrar la temperatura a la cual aparece la primer burbuja de vapor en la mezcla líquido-vapor en equilibrio, equivale conceptualmente a la siguiente condición límite:

Encuentre T tal que se cumpla la expresión entre llaves cuando $\theta \rightarrow 0$,

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \left\{ \sum_{i=1}^{NC} \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \theta (K_i - 1)} \right\} = 0 \quad (23)$$

Resolviendo, en el límite se tiene:

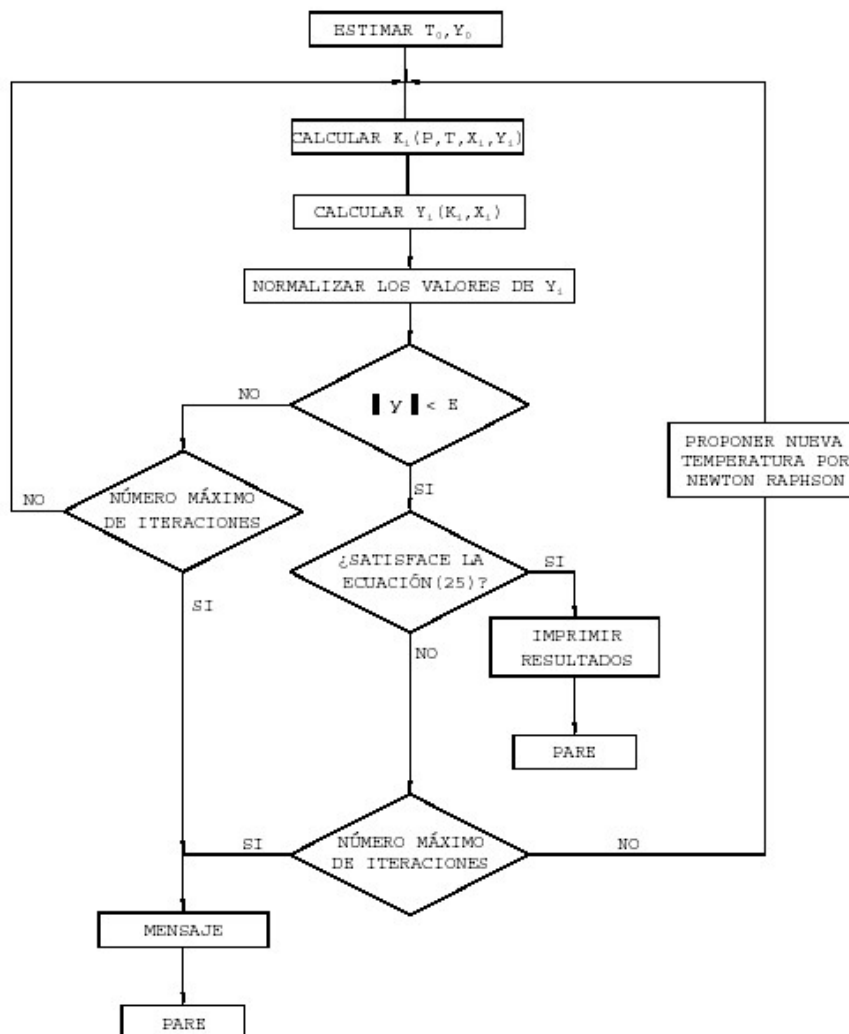
$$\sum_{i=1}^{NC} z_i - \sum_{i=1}^{NC} z_i K_i = 0 \quad (24)$$

De donde debe satisfacerse:

$$\sum_{i=1}^{NC} z_i K_i = 1 \quad (25)$$

como condición de punto de burbuja.

El algoritmo para encontrar la temperatura T que satisface la Ecuación (25) debe contemplar el caso más general en el cual $K_i = K_i(T, P, x_i, y_i)$. En general, un algoritmo robusto, que logre convergencia para cualquier caso, es difícil de implementar, debiéndose tener en cuenta varios factores (volátiles en la mezcla -hidrógeno, nitrógeno, por ejemplo, fuertes no idealidades, presiones elevadas, y por lo tanto fase vapor no ideal, etc.). Generalmente se usan los métodos de Newton-Raphson, Muller, o bien para casos más específicos, el método de la secante.



Un posible algoritmo es el siguiente:

Dados P y la composición de la mezcla, $z_i \approx x_i$:

- 1.- Estimar T inicial (T_0) y composición de vapor inicial (y_0).
- 2.- Calcular $K_i = K_i(T, P, x_i, y_i)$.
- 3.- Calcular $y_i = K_i x_i$.
- 4.- Normalizar los valores de y_i y comparar con los supuestos en (1). Si no satisface el criterio de tolerancia, volver a (2) proponiendo el mismo conjunto y_i recientemente calculado (sustitución directa) o bien utilizar métodos de aceleración de convergencia (Wegstein). Si se satisface el

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - 81999

- criterio de error, ir a (5).
- 5.- Se evalúa la Ecuación (25). Si no se satisface el criterio de tolerancia (error) especificado, volver a (2). Proponer un nuevo valor de la temperatura utilizando el criterio de Newton-Raphson o el de Muller. Si se satisface el criterio de error especificado, ir a (6).
 - 6.- Depositar el valor de la temperatura obtenida en la base de datos del simulador o transferir la misma al programa de cálculo que la requiere; o bien imprimir el resultado.
 - 7.- Parar.
Esquemáticamente se obtiene un diagrama de flujo como el indicado en la Figura (IX.8).

IX.6.3 Temperatura de Rocío

Siguiendo el mismo razonamiento que en el caso anterior, ahora debemos preguntarnos acerca de la condición a aplicar a la Ecuación (17) que representa la condición de equilibrio líquido-vapor de nuestra mezcla de la cual requerimos calcular la temperatura de rocío. Dado que en este caso, por definición de dicha temperatura, debemos encontrar la condición de equilibrio a la cual (fijada la presión) aparece la primer gota de condensado; la condición que debe cumplirse es el límite cuando la fracción líquida tiende a cero (o bien la fracción vaporizada tiende a uno). Es decir que la Ecuación (17) debe cumplirse en dicho límite.

$$\lim_{\theta \rightarrow 1} \left\{ \sum_{i=1}^{NC} \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \theta (K_i - 1)} \right\} = 0$$

Resolviendo el límite, y operando algebraicamente, se obtiene la siguiente expresión (condición a cumplirse para el cálculo de temperatura de rocío):

$$\sum_{i=1}^{NC} \frac{z_i}{K_i} = 1 \quad (26)$$

En este caso, el algoritmo para el cálculo resulta:

Dados P y la composición de la mezcla $z_i \approx y_i$:

- 1.- Estimar la temperatura T y la composición inicial de líquido x .
- 2.- Calcular $K_i = K_i(T, P, x_i, y_i)$.
- 3.- Calcular $x_i (x_i = z_i / K_i)$.
- 4.- Normalizar los valores obtenidos para x_i . Verificar si se cumple el criterio de tolerancias especificado al compararlas con los valores adoptados. Si no se cumple, ir a (2), estimando las nuevas x_i según Wegstein. Si se logra converger en los x_i (es decir la diferencia entre las normas de los vectores de composición consecutivos es menor que el error o tolerancia especificado),

- ir a (5).
- 5.- Verificar si se cumple el criterio de tolerancia adoptado para la Ecuación (26). Si no se cumple, ir a (2). Proponer un nuevo valor de T utilizando Newton-Raphson o Muller. Si se cumple, ir a (6).
- 6.- Imprimir el resultado, o bien depositarlo en la base de datos del simulador. Parar.

Para mezclas ideales, se anula el lazo de composiciones. Si en lugar de las temperaturas deben calcularse las presiones de burbuja y rocío, el procedimiento en cada caso es similar. El análisis de esta opción se deja como ejercitación para el lector.

Cabe aclarar que, en general, las variaciones de K_i en función de la presión son más suaves que con respecto a la temperatura, por lo que salvo casos muy especiales, los algoritmos son más estables para el cálculo de las presiones de burbuja y rocío que para las temperaturas. Sin embargo, el error o tolerancia permitido debe ser mucho menor para introducir errores relativos tolerables.

Ejemplo:

Calcular la temperatura de burbuja y rocío de una mezcla cuya composición se brinda a continuación:

Componente	Composición	Cte. de Equilibrio ($K_{i,0}$)
X_1	0.25	2.00
X_2	0.25	1.20
X_3	0.25	2.20
X_4	0.25	4.20

Las constantes de equilibrio varían con la temperatura según las siguientes expresiones (simplificadas):

$$K_1 = K_{1,0} + 0.08 (T - T_0)$$

$$K_2 = K_{2,0} + 0.05 (T - T_0)$$

$$K_3 = K_{3,0} + 0.1 (T - T_0)$$

$$K_4 = K_{4,0} + 0.09 (T - T_0)$$

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - 81999

con $T_0 = 50 \text{ } ^\circ\text{C}$, temperatura de referencia.

Se supone que en este caso las constantes no varían con la composición. Para la solución de este problema se debe aplicar la metodología ilustrada en las Secciones (IX.6.2) y (IX.6.3). Para ello, debe iterarse proponiendo una temperatura inicial, T_0 , en este caso, $50 \text{ } ^\circ\text{C}$ (ya que nos facilita los cálculos, se anulan los factores). Aplicando la Ecuación (25) y el método esquematizado en la Figura (IX.8), se tiene:

$$f(50) = 1.4$$

$$f'(50) = (f(51) - f(50))/1 = 1.48 - 1.4 = 0.08$$

$$T_1 = T_0 - f(T_0)/f'(T_0) = 50 - 1.4 / (0.08) = 32.5$$

$$f(32.5) = 0$$

Ello implica que $T = 32.5 \text{ } ^\circ\text{C}$ es la solución buscada.

Para examinar la solución hallada analizamos el comportamiento de la función $f(T)$ en la región de trabajo. En la Tabla (IX.2) se muestran, en la primera columna, los valores de la temperatura, en las siguientes, los factores parciales, mientras que en la última se indica la sumatoria, esto es, el valor de la función.

Tabla IX.2: Cálculo de la temperatura de burbuja.

T					F(T)
3	-0,440	-0,288	-0,625	-0,008	-2,360
4	-0,420	-0,275	-0,600	0,015	-2,280
5	-0,400	-0,263	-0,575	0,038	-2,200
10	-0,300	-0,200	-0,450	0,150	-1,800
20	-0,100	-0,075	-0,200	0,375	-1,000
30	0,100	0,050	0,050	0,600	-0,200
40	0,300	0,175	0,300	0,825	0,600
50	0,500	0,300	0,550	1,050	1,400
60	0,700	0,425	0,800	1,275	2,200
70	0,900	0,550	1,050	1,500	3,000
80	1,100	0,675	1,300	1,725	3,800

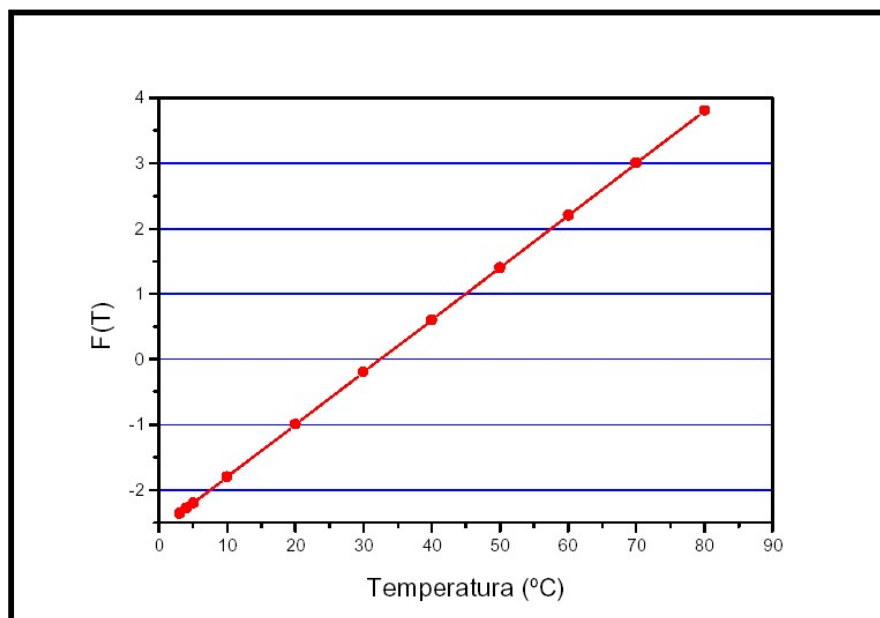
Los valores obtenidos pueden graficarse en función de la temperatura a los efectos de observar el punto en el cual se anula $f(T)$.

Es de destacar, al igual que en el ejemplo anterior, que aquí solo se ha

pretendido mostrar el método de cálculo, por lo que los datos son simplificados. En casos reales, existe una variación con la temperatura y la composición, incluso en casos particulares tanto del líquido como del vapor, lo cual exige un tedioso método de cálculo.

Además, para lograr convergencia, para problemas que involucran mezclas con componentes que tienen una muy marcada diferencia en sus volatilidades relativas, se debe recurrir a procedimientos específicos. Por ejemplo, en mezclas que contengan gases como el nitrógeno o el dióxido de carbono, se pueden presentar inconvenientes para la inicialización, convergencia, etc.

El cálculo de puntos de burbuja y rocío, como se verá más adelante, se utiliza permanentemente a lo largo del procedimiento iterativo para resolver equipos de separación multicomponentes en cascadas múltiple etapa. Es por ello que se requieren métodos efectivos y seguros.



Para obtener la temperatura de rocío el lector puede intentar el mismo camino seguido en el ejemplo.

PROBLEMAS PROPUESTOS

P1) Confeccionar el diagrama de flujos de un algoritmo que calcule la composición de la primera gota de líquido que se forma de una mezcla de vapor de composición y presión especificadas.

P2) Confeccionar el diagrama de flujos de un algoritmo que calcule la composición de la primer burbuja que se forma a partir de una mezcla líquida de composición y temperatura especificadas.

P3) Diagrame un algoritmo para el cálculo de la presión de burbuja de una mezcla de composición y temperatura dadas.

P4) Ídem Problema (P3) para la presión de rocío (composición y temperatura especificadas).

P5) Dada una mezcla de composición x y las condiciones de presión y temperatura, diagrame un algoritmo para establecer la fase de dicha mezcla.

P6) Implemente un programa computacional utilizando cualquier lenguaje, por ejemplo FORTRAN, BASIC, PASCAL, C, etc., previo bosquejo de un diagrama de flujos de procedimientos que ejecute el algoritmo del Problema (P1). Suponga que posee subrutinas que calculan las propiedades fisicoquímicas a partir de la composición, temperatura y presión.

P7) Implemente en un programa computacional utilizando cualquier lenguaje, por ejemplo FORTRAN, BASIC, PASCAL, C, etc., para ejecutar el algoritmo del Problema (P2). Suponga que posee subrutinas que calculan las propiedades fisicoquímicas a partir de la composición, temperatura y presión.

P8) Suponga que desea confeccionar un módulo que represente a un nodo sumador. Esto es, ingresan n corrientes y sale una sola con las propiedades correspondientes a la suma de las mismas, según los balances de materia y energía. Suponga que no hay caídas de presión a través de equipo. Confeccione un diagrama de flujos para un programa computacional del módulo de referencia.

Nota: Debe considerar la posibilidad de tener más de una fase en la salida. Suponga que no hay reacción química y el sistema es adiabático y que todas las corrientes de entrada tienen la misma presión, que será la de salida. Suponga que dispone de subrutinas que le permiten calcular las propiedades fisicoquímicas, al igual que los programas desarrollados en los problemas previos.

P9) ¿Cómo plantearía un módulo de evaporación flash adiabático en el cual existe la posibilidad de reacciones químicas en la fase líquida? ¿Qué datos adicionales necesita? ¿Cómo se modifica el balance de materia y energía? ¿Puede seguirse la misma estrategia indicada para el caso en que no existen reacciones químicas?

P11) Obtenga una ecuación similar a la Ecuación (17) pero utilizando la definición $\psi = L/F$, en lugar de θ :

a) ¿Puede obtener a partir de esta ecuación las expresiones para el el cálculo

- de la temperatura de burbuja y de rocío? ¿Qué debe cambiarse sobre el razonamiento basado en θ ?
- b) ¿Puede obtener a partir de la expresión hallada $f(\varphi)$ la ya obtenida $f(\theta)$? ¿Cómo debe procederse?
- c) Resuelva alguno de los problemas anteriores utilizando $f(\varphi)$ en lugar de $f(\theta)$.

P10) Suponga que el equipo funciona a una temperatura muy alta y pese a la aislación, las pérdidas de calor por convección, radiación y conducción son muy importantes. Suponga además que puede aproximar la cantidad de energía disipada según la siguiente expresión: $Q_p = U (T - T_a)$, donde Q_p es el calor disipado, T la temperatura del flash, y T_a la del ambiente. U es el coeficiente global de transferencia y se lo supone constante y dato. Implementar el algoritmo para el flash isotérmico y no isotérmico (“*adiabático*”), teniendo en cuenta este nuevo factor.

P11) Suponga que la mezcla de alimentación al flash tiene componentes con una gran diferencia de volatilidad respecto de los otros.) Cómo puede aprovechar este dato para la inicialización en el caso del flash isotérmico?) Puede ser útil también en el caso del flash adiabático?

P12)) Qué sucede cuando se plantea el cálculo de la temperatura de rocío y de burbuja en una mezcla líquida de tres componentes A, B y C, de composición X_A , X_B y X_C , respectivamente y a la presión P ; si conocemos que en la fase líquida se desarrolla, a esas condiciones, la siguiente reacción química: $A + B \rightleftharpoons C$, con constante de equilibrio K_e , función de la T y la P del sistema, cuya expresión es un dato.) Son válidas las Ecuaciones (25) y (26)? De no ser válidas,) cómo debe procederse para el cálculo?

BIBLIOGRAFÍA CITADA

- Rachford, H. y J. D. Rice, *J. Petr. Tech.*, Sect. 1, pág.19, Octubre 1952.

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA

- Henley, E. y J. D. Seader, *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*, John Wiley & Sons, New York (1981).
- Holland, C. D., *Fundamentals of Multicomponent Distillation*, Mc. Graw-Hill, New York.
- King, J., *Separation Processes*, Mc. Graw-Hill, New York (1980).
- Mah, R. S. H y W. Seider W. Editors, *Foundations of Computer-Aided Chemical Process Design*, Vol. I y II, Publicado por The Engineering Foundation, N.Y (1981).
- Pratt, H. R. C., *Countercurrent Separation Processes*, Elsevier Pub. Co., N.Y.
- Smith Buford, D., *Design of Equilibrium Stage Processes*, Mc. Graw-Hill Book Co., N.Y.
- Van Winkle, M., *Distillation*, Mc. Graw-Hill, New York (1969).