

CAPÍTULO X

MODELADO DE EQUIPOS DE SEPARACIÓN MULTICOMPONENTES EN CASCADAS CONTRACORRIENTE MÚLTIPLE ETAPA

Por
Nicolás J. Scenna

X.1 INTRODUCCIÓN

Se han propuesto numerosos métodos para el modelado y simulación de procesos de separación en arreglos de múltiples etapas. En la mayoría de ellos deben utilizarse algoritmos computacionales ya que involucran sistemas de ecuaciones de elevada dimensión. El modelo matemático se desarrolla a partir de los balances de materia y energía y de las relaciones de equilibrio, pudiéndose complicar tanto como se desee, incluyendo términos como eficiencia de etapa, caídas de presión, reacciones químicas, mezclado en los platos, etc.

En general, la complejidad que plantean los modelos que contemplan efectos de mezclado, pérdidas de calor a través de las paredes y caídas de presión, entre otros factores, hacen dificultosa la resolución. Por esta razón se han propuesto modelos simplificados en mayor o menor grado.

Según conozcamos, para modelar cualquier sistema, entre ellos los equipos de separación de mezclas multicomponentes, los ingenieros recurrimos a un modelo. También sabemos que pueden existir, para el mismo fenómeno a describir, varios modelos, según el conjunto de hipótesis y la estrategia de modelado seleccionada. Aquí esta situación se manifiesta con bastante claridad, según veremos.

En efecto, tradicionalmente a una columna de destilación o cualquier equipo de separación multicomponente se lo asocia a una cascada de etapas. En otros términos, los modelos tradicionales involucran *naturalmente* el concepto de etapas, que si bien parecen corresponderse aceptablemente a un equipo de bandejas o platos, no podemos afirmar lo mismo acerca de la alternativa tecnológica que emplea rellenos, cualquiera sea su tipo. Aquí el problema es que las corrientes de líquido y vapor fluyen en contracorriente intercambiando calor y materia en forma continua, no a tramos como lo impone el concepto de etapas, ya sean teóricas o afectadas por una eficiencia de separación (por ejemplo, de Murphree). Por lo tanto, para este caso, el concepto de etapas no parece el más natural, y no pocos problemas ha creado en el diseño de ciertos equipos el tratar de hacer corresponder los resultados de los modelos

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

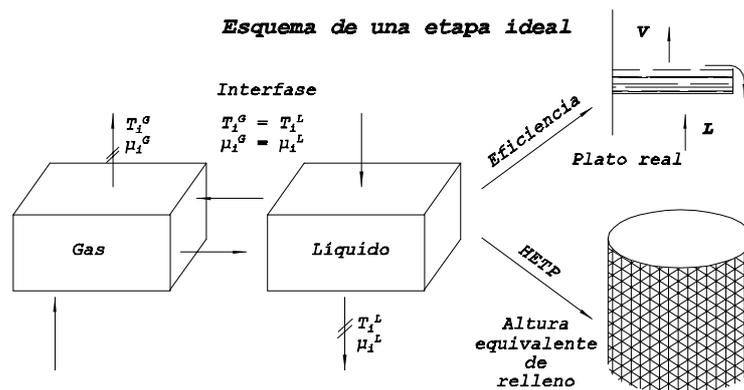
ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

existentes (en la mayoría discretos o por etapas) con la realidad del sistema de relleno a utilizar en la columna. Esta situación puede explicarse en función de lo arraigado que históricamente se encontraba el concepto de etapas, en el momento de la aparición de la alternativa tecnológica basada en rellenos.

Para el modelado, la solución consistió en introducir el concepto de altura equivalente de relleno a la etapa teórica, o plato teórico, de tal manera de definir una equivalencia entre éste y el volumen de relleno que cumpliera la misma tarea de separación, aunque los mecanismos difusivos, de retención de líquido y/o gas, las pérdidas de carga, etc., respondieran a mecanismos totalmente diferentes para ambos casos.

Etapas de equilibrio

Este es un concepto acerca de un ente ideal, es decir, una etapa de equilibrio no tiene existencia física o real. Según el esquema, en la misma toman contacto dos (o más) corrientes (líquido-gas o por ejemplo líquido-líquido) y se asume que abandonan la misma en *estado de equilibrio*. Esto implica que el potencial químico de cada componente resulta equivalente, al igual que la temperatura.



Eficiencia de etapa

Dado que el concepto de etapa teórica es ideal, la conexión con los equipos reales viene dada por la introducción de ciertos parámetros. Para el caso de columnas de platos, como ya mencionamos, este parámetro es la definición de una eficiencia de separación, que vincula la composición (en el caso líquido-vapor) del vapor en equilibrio (ideal) con la composición que realmente se obtiene (composición de la corriente vapor de salida). Existen muchas maneras de realizar esta vinculación; la más conocida es la de Murphree (aunque no necesariamente la más conveniente), y será utilizada en los modelos que veremos más adelante.

Para el caso de equipos de contacto continuos a través de relleno, ya vimos que se introduce el concepto de altura equivalente de plato teórico (AEPT), o en inglés (HETP -Height Equivalent to a Theoretical Plate-). La experiencia indica que ambos conceptos pueden manejarse con cierta facilidad desde el punto de vista teórico solo en mezclas binarias. La estimación de la eficiencia de Murphree para mezclas multicomponentes es muy dificultosa, y en general, para mezclas de comportamiento fuertemente no ideal, en las cuales la pendiente de la curva de equilibrio cambia abruptamente, los resultados de los modelos existentes para estimarla pueden involucrar inconsistencias (por ejemplo eficiencia infinita). Además, por definición, existe la posibilidad de un resultado mayor a la unidad, lo cual para un valor de eficiencia resulta difícil de *digerir*, aunque solo se trate de un problema de la forma en que ha sido definida. Pese a todos estos inconvenientes, se la utiliza con frecuencia, ya que en la mayoría de los casos se recurre a valores experimentales, y se sabe que generalmente está acotada en el rango $[0.65 - 0.75]$, a través de la experiencia desarrollada luego de muchas mediciones en la industria petroquímica, ya que como puede imaginarse, hay un gran número de columnas funcionando que nos proveen datos útiles.

El problema se presenta para sistemas que involucren mezclas nuevas, ya que aquí debe estimarse un valor (que como vimos es dificultoso), o bien realizarse experiencias en laboratorio (lo más aconsejable). Dentro de este contexto, si bien rigurosamente la eficiencia varía plato a plato, y para cada componente en la mezcla, dadas las dificultades expuestas, se la supone constante a lo largo de toda la cascada, y además, salvo raras ocasiones, no se considera un valor distinto para cada componente, sino que se trabaja con el concepto de eficiencia global, esto es, un valor único para todos ellos, y por lo general, se lo asume también igual para todas las etapas. Es por ello que debe tenerse cuidado cuando se enfrenta la tarea de interpretar los resultados de una simulación, porque estos dependerán fuertemente de las hipótesis realizadas, y entre ellas, las relacionadas con la eficiencia de separación.

Para el caso de columnas rellenas ocurre el mismo fenómeno. Puede manejarse adecuadamente el concepto de HEPT para mezclas binarias pero no para multicomponentes. Además, en ambos casos debe considerarse el efecto de la no idealidad del flujo, los efectos de arrastre, llorado, inundación, retroflujo, etc. Los modelos para estimar estos factores resultan muy complicados, y en general no son tenidos en cuenta analíticamente, sino por medio de factores correctores, a tener en cuenta en el diseño. Por ejemplo el problema de la distribución de gas o líquido en una columna rellena, y las canalizaciones en los platos para columnas de destilación.

En síntesis, nunca el flujo de vapor responde al flujo pistón y el del líquido en el plato es transversal al mismo, resultando una mezcla perfecta, sino todo lo contrario. Para rellenos, tampoco se logra el flujo casi ideal que nos presentan ya sean las ecuaciones o los experimentos de laboratorio a baja escala. No obstante ello, en los modelos generalmente en uso se considera ambas fases fluyendo en mezcla perfecta,

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

esto es, se necesita solo un parámetro (parámetros concentrados) para describir el fenómeno. De lo contrario deberíamos recurrir al uso de derivadas parciales en las direcciones espaciales.

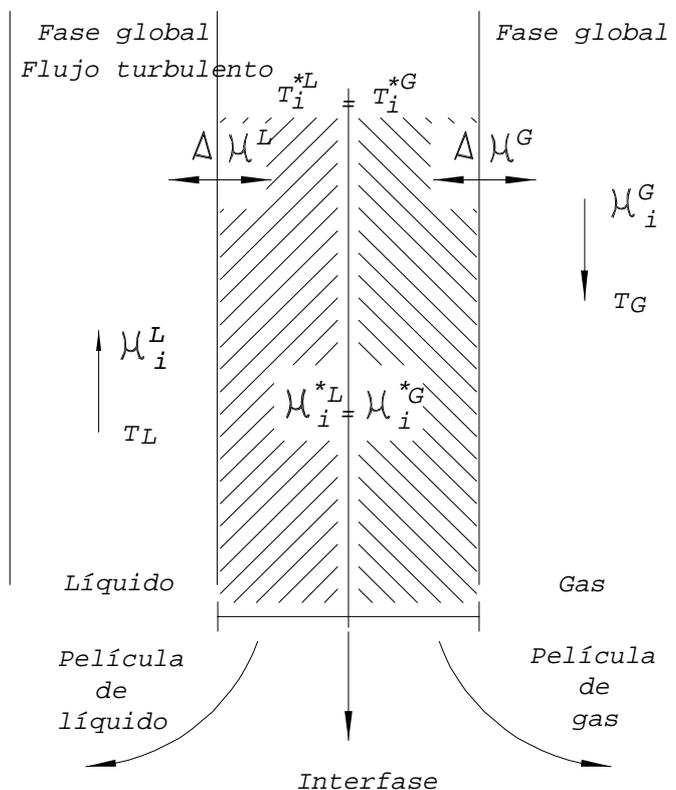
Dejando de lado los problemas del flujo para concentrarnos en el modelado de la etapa de equilibrio, se desprende que para equipos de contacto continuo resulta más natural plantearse un modelo de transferencia de materia y energía continuo, y no por tramos. Esto puede realizarse mediante un modelo que contemple los fenómenos de transferencia de calor y materia a través de la interfase. De esta manera, pueden introducirse fácilmente los efectos del flujo no ideal, y el apartamiento del equilibrio en los fenómenos de transferencia, si se lo necesita.

En un modelo de este tipo, o de no-equilibrio, debemos modelar el flujo de materia por medio de leyes que gobiernan el proceso de difusión de un componente en una mezcla multicomponente, por ejemplo la ley de Fick, o más correctamente, la de Maxwell-Stefan. En efecto, esta última expresa que el flujo de un componente en la mezcla puede aproximarse como proporcional a la fuerza impulsora (gradientes de potenciales químicos). El factor de proporcionalidad es en realidad una función que contiene la información de la no idealidad de la mezcla, y la interacción de cada componente con los demás, teniendo en cuenta, si se dispone de información, de los efectos relativos de difusión de cada elemento respecto de la mezcla.

De esta forma, en un modelo de este tipo, el perfil de composiciones y temperaturas en función de la longitud recorrida surgirá del cálculo, al igual que las alturas equivalentes de etapa teórica, las cuales ahora no son necesarias como datos, sino que se transforman en una salida del modelo. Un modelo de este tipo necesita para su implementación, entre otras propiedades, de la estimación de las constantes de equilibrio (para determinar las concentraciones en la interfase), entalpías, las constantes de transferencia de materia para cada componente (considerando la no idealidad de la mezcla y la interacción entre los componentes en la misma), para lo cual necesitamos viscosidades, difusividades, coeficientes de fricción, densidades, área por unidad de volumen, tensión superficial, etc.

Este tipo de modelo, como se ha dicho, es más adecuado para simular equipos de contacto; sin embargo requiere muchas más estimaciones de propiedades fisicoquímicas que los modelos clásicos de equilibrio.

Por otra parte, cualquiera sea el modelo, si se consideran efectos de flujo deberán contemplarse factores geométricos, como se verá para el caso de columnas de plato en el Capítulo XV.



Dentro de este contexto podríamos concluir en que debido a una tendencia histórica, o de conveniencia por la disponibilidad de los modelos, aquellos basados en la hipótesis de equilibrio son los más desarrollados y utilizados al presente (aunque esto no quiere decir que sean los más convenientes), disponiéndose en todos los simuladores comerciales que se ofrecen en el mercado. Más aún, y más importante, son los que se enseñan mayoritariamente en la carrera de ingeniería química.

No obstante, esto cambiará en un futuro cercano. Ya son muchos los algoritmos existentes (también en simuladores comerciales) bajo la óptica del *no-equilibrio*. Seguramente se incrementará su uso progresivamente.

Para una descripción más detallada de este enfoque pueden consultarse los trabajos de Wesselingh y Krishna (1980), Taylor y Krishna (1993) y Wesseling (1997).

Dada esta breve introducción, en el resto del capítulo, al igual que en el Capítulo XV, analizaremos modelos basados en el concepto de etapas de equilibrio.

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

Simulación de cascadas múltiple-etapa basado en el concepto de etapas de equilibrio

La simulación rigurosa de un proceso de separación en contracorriente de múltiples etapas en estado estacionario utilizando los modelos basados en etapas de equilibrio implica resolver un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales. Este sistema consiste básicamente de cuatro conjuntos de ecuaciones que son los balances de materia, relaciones de equilibrio, balances de energía y suma de las fracciones molares. Estas ecuaciones comúnmente se designan como ecuaciones MESEN (Masa, Equilibrio, Suma y Energía) y pueden ser escritas en estado transitorio o estacionario (MESH -Mass, Energy, Summation and Enthalpy- como se conoce en la literatura inglesa).

Se han propuesto numerosos algoritmos para resolver el problema de destilación multicomponente pero la experiencia ha demostrado que la eficiencia o conveniencia de un método particular varía de problema a problema. Entre otros pueden mencionarse los trabajos referenciados en la sección de citas bibliográficas. Por ejemplo, debe decidirse si las ecuaciones MESEN habrán de ser satisfechas para cada etapa simultáneamente (agrupamiento por etapas) o se resolverán todos los tipos simultáneamente para todas las etapas (asignación por tipo de ecuación). Casi todos los métodos publicados difieren principalmente en el método usado para resolver el sistema y en la forma de agrupar las ecuaciones (particionado).

Como hemos visto, luego de plantear las ecuaciones de balance y demás relaciones, la siguiente etapa en el modelado, consiste en contabilizar el número total de variables (número de incógnitas del sistema de ecuaciones algebraicas) y todas las restricciones o relaciones del sistema equivalentes al número de ecuaciones independientes que puedan plantearse. Sea N_v el número total de variables y N_e el número de ecuaciones independientes. Si el número de ecuaciones iguala al número de incógnitas tenemos un sistema compatible. Ya hemos observado que normalmente el número de variables es superior al número de relaciones y deben especificarse arbitrariamente: $N_d = N_v - N_e$ variables, frecuentemente denominadas variables de diseño. Las variables particulares que se especifican varían de un tipo de problema a otro. No obstante, independientemente de las restricciones o datos físicos disponibles, vimos en el Capítulo IV que existen métodos para seleccionar las variables a especificar de tal forma de lograr una secuencia de resolución conveniente.

En general, los métodos utilizados para resolver el sistema de ecuaciones que resulta de plantear el modelo matemático pueden agruparse según el siguiente esquema:

- ▶ Métodos aproximados.
- ▶ Métodos de cálculo etapa a etapa (generalmente simplificados).
- ▶ Métodos semi-rigurosos.
- ▶ Métodos de resolución simultánea (rigurosos).
- ▶ Métodos de relajación (rigurosos).

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

X.2 MÉTODOS DE RESOLUCIÓN APROXIMADOS

Los métodos simplificados son procedimientos sencillos desarrollados para relacionar las corrientes que entran y salen con el número de etapas de equilibrio especificadas. Se llaman así debido a que implican un tratamiento global de las etapas sin considerar detalladamente los cambios de temperatura y composición en cada una de ellas (no se calculan perfiles internos).

Generalmente se adoptan caudales constantes de etapa a etapa o volatilidad relativa (α_{ij}) constantes entre los componentes presentes. Debido a las muchas suposiciones, estos métodos deben aplicarse con precaución. Por ejemplo, tanto la ecuación de Fenske para mínimo número de etapas como la ecuación de Underwood para reflujo mínimo se basan en la separación de componentes claves. Ambos métodos suponen volatilidades relativas constantes (a las condiciones promedio). De la misma manera se utiliza la correlación de Gilliland.

El uso tradicional de estas ecuaciones en diseño, como hemos comentado, generalmente consiste en determinar el mínimo número de etapas, N_{min} , por Fenske, el mínimo reflujo con la ecuación de Underwood (R_{min}) y luego utilizar la relación entre etapas y reflujo (dado el reflujo y las etapas mínimas) -ecuación de Gilliland- para calcular los valores óptimos. Muy a menudo se evita este problema de optimización en diseños preliminares utilizando el heurístico $R = 1.15 R_{min}$ y $N = 2 N_{min}$. No obstante, debe tenerse cuidado ya que los factores pueden cambiar con el tiempo, ya que dependen de variables contingentes o coyunturales; esto es, no surgen de los primeros principios.

Además, para mezclas no ideales, donde los valores de las constantes de equilibrio son altamente dependientes de la composición, el valor seleccionado como promedio generalmente no representa las condiciones promedio de la columna. Aún en sistemas de destilación binaria para casos no ideales, el uso de métodos aproximados da lugar a grandes errores.

Para sistemas relativamente ideales, pero cuyos componentes difieran bastante en volatilidad, las suposiciones pueden dar lugar a errores considerables, pero ya que tales sistemas son fácilmente separables y requieren pocas etapas, el error puede que no sea importante desde el punto de vista práctico. Para separaciones dificultosas o bien para altas purezas, lo contrario es válido.

Los métodos aproximados continúan utilizándose para varios propósitos como ser diseños preliminares, estimaciones rápidas, estudios paramétricos para establecer las condiciones óptimas de diseño, para estudiar el efecto de la relación de reflujo sobre los costos de inversión y operación, etc. Sin embargo, debe advertirse que existen otros métodos más adecuados para la estimación de mínimo reflujo y mínimo número de etapas; eficientes también para problemas que involucren mezclas no-ideales; y que deben ser tenidos en cuenta a la hora de tratar tales sistemas (ver, por ejemplo, Levy y col., 1987; Koehler y col., 1991).

X.3 MÉTODOS DE ETAPA A ETAPA

Estos algoritmos obtienen una solución que incluye todas las condiciones en cada etapa, así como las propiedades de los productos.

Se parte fijando las condiciones en una cierta etapa de la cascada y se calcula el resto mediante un adecuado procedimiento repetitivo. Generalmente son las etapas de tope y fondo aquellas cuyas condiciones se conocen o pueden estimarse más fácilmente. Consecuentemente los cálculos se realizan etapa por etapa desde ambos extremos de la columna hasta el plato de alimentación o de un extremo al otro. En ambos casos deben corresponderse las composiciones y condiciones calculadas con las conocidas o estimadas. En consecuencia debe establecerse un criterio de comparación. La solución del problema se alcanza cuando se satisface este criterio, es decir se logra la convergencia.

Los métodos etapa a etapa son útiles cuando se desea conocer el número de etapas bajo condiciones de alimentaciones conocidas para una dada separación. Ejemplos clásicos de procedimientos etapa a etapa son los de Lewis-Matheson (1932) y Thiele-Geddes (1933), muy utilizados para cálculos manuales a partir de su aparición. A nivel de cada etapa se procede a aplicar algoritmos similares a los propuestos para el flash en el Capítulo IX. El principal problema de estos métodos radica en la acumulación de errores que se produce a través de la solución de las distintas etapas, y la inestabilidad para la convergencia. Este problema se potencia para mezclas altamente no ideales, y cuando se incrementa el número de componentes y/o de etapas. En la actualidad son poco utilizados, debido a la facilidad con que pueden resolverse los métodos semi-rigurosos o rigurosos mediante algoritmos implementados en computadora.

El método de Lewis-Matheson es un procedimiento iterativo en el cual se toma como grado de libertad el número de etapas, especificando la separación deseada de dos componentes claves, la relación de reflujo, la presión en la columna y la localización del plato de alimentación. Se parte inicialmente suponiendo las composiciones de cabeza y fondo; realizándose cálculos etapa a etapa desde ambos extremos de la columna hasta la etapa de alimentación, donde las relaciones de los componentes claves deben coincidir. El balance de materia en el plato de alimentación sirve como criterio de convergencia. Si el balance no se satisface las estimaciones de las composiciones de tope y fondo deben ajustarse y repetir el cálculo.

En una destilación multicomponente normalmente se conocen o se definen como máximo dos componentes en los productos de acuerdo a las especificaciones del problema. Si el sistema presenta valores razonablemente constantes de volatilidades relativas, la separación de los otros componentes puede estimarse con buena precisión. En cambio si el sistema es altamente no ideal, la composición de los productos no puede estimarse adecuadamente y el cálculo se complica, debido a los problemas de convergencia.

Las únicas variables de iteración que deben asumirse en el método de Lewis-

Matheson (1932) son las fracciones molares o caudales de los componentes en los extremos. Las temperaturas de etapa y caudales de cada fase pueden obtenerse por cálculos iterativos. Resulta más conveniente sin embargo proponer un perfil inicial de temperatura y de caudales, calcular las composiciones de etapa y luego usar éstas para calcular nuevos perfiles de temperatura y caudales. Se requiere entonces de un lazo de iteración interna y otro externo. Las variables de iteración del lazo externo son las fracciones molares o caudales de los componentes no clave en los productos, ya que la separación de los componentes claves es una especificación del problema. Las variables de iteración del lazo interior son los caudales entre etapas de vapor o líquido. Muchas veces se simplifican los cálculos suponiendo caudales constantes en ambas secciones de la columna. Esto es relativamente cierto cuando hay poco cambio entálpico; es decir el sistema es aproximadamente ideal.

El método fue desarrollado para fraccionadores simples, con una alimentación y dos productos, aunque existen extensiones para contemplar múltiples alimentaciones y extracciones laterales. Implementado sobre un computador digital frecuentemente ha probado ser numéricamente inestable sobre todo para múltiples alimentaciones y corrientes laterales de salida y susceptible de producir importantes errores de redondeo o truncamiento.

El método de Thiele-Geddes (1933), por otra parte, necesita especificar el número de etapas de equilibrio por encima y por debajo de la alimentación, la relación de reflujo y el caudal de destilado, presión de la columna, y la composición y condiciones de la alimentación. El perfil de temperaturas y los caudales de vapor o líquido entre etapas son las variables de iteración que deben asumirse inicialmente. Los balances de materia se resuelven para cada etapa partiendo desde un extremo de la columna hacia el otro o desde ambos extremos hacia la etapa de alimentación. El perfil de temperaturas se corrige luego solucionando las ecuaciones de sumatoria de composiciones y finalmente los caudales de etapa se ajustan mediante el balance de energía. El procedimiento se repite hasta que todas las ecuaciones se satisfacen. El método de Thiele-Geddes también ha mostrado frecuentemente ser numéricamente inestable, cuando se intenta resolverlo con un computador digital. Existen numerosas propuestas para mejorarlo. Se logra convergencia más rápida, o los datos obtenidos son más confiables; aunque básicamente los métodos etapa por etapa son inaplicables para columnas complejas.

En general, tanto los métodos simplificados como los procedimientos etapa a etapa fueron propuestos antes de la *masificación* de los métodos de solución numérica implementados computacionalmente. Es por ello que en esta obra sólo se los menciona a los efectos de introducirlos conceptualmente.

Una visión más acabada puede obtenerse en cualquiera de los clásicos textos de procesos de separación, tales como Smith (1963), Pratt (1967), King (1980), Holland (1981) y otros.

Se aconseja al estudiante realizar un repaso de tales métodos a los efectos de

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

fijar conceptualmente los fundamentos de esta operación unitaria, antes de profundizar los algoritmos numéricos que se analizan a continuación.

X.4 MÉTODOS MATRICIALES DE RESOLUCIÓN (SEMI-RIGUROSOS). MODELO MATEMÁTICO

Como en todos los casos, para plantear el sistema de ecuaciones correspondiente deben adoptarse un conjunto de hipótesis y plantearse los balances habituales.

Aquí supondremos etapas ideales, sistema aislado (se desprecian las pérdidas energéticas) que no existen reacciones químicas y que existe sólo una fase líquida y una vapor. En función de las hipótesis adoptadas, las expresiones matemáticas que describen un proceso de separación en contracorriente son las siguientes (ver Figura (X.1)):

Relaciones de equilibrio (N x NC):

$$y_{i,n} = K_{i,n} x_{i,n} \quad \text{con } i = 1, \dots, NC ; n = 1, \dots, N$$

de donde:

$$E_{i,n} = y_{i,n} - K_{i,n} x_{i,n} = 0 \quad (1)$$

donde N es el número de etapas y NC el número de componentes. Los índices i y n representan dichas variaciones, ya que adoptan los valores desde el uno hasta el número de componentes o etapas respectivamente. Por lo tanto, en cada variable el subíndice n indica que pertenece a la etapa n , mientras que el subíndice i refleja una propiedad asociada al componente $i = 1, 2, \dots, NC$ respectivo.

Por último, en nuestra regla de nomenclatura, con una variable con dos subíndices, por ejemplo $x_{i,n}$, se designa la composición x , del componente i , en la etapa n . Una consecuencia inmediata de esta notación es que si bien la Ecuación (1) es expresable en una única línea, en realidad, de una manera similar a lo visto para el equipo de evaporación flash, pero ahora en dos dimensiones, representa un arreglo o sistema de ecuaciones de dimensión ($N \times NC$). Esto es, el número de etapas por el número de componentes.

Balance de materia para cada etapa y cada componente (N x NC ecuaciones)
(Se asume que no existen reacciones químicas):

$$M_{i,n} = L_{n-1} x_{i,n-1} - (L_{i,n} + SL_{i,n}) x_{i,n} - (V_n + SV_n) y_{i,n} + V_{n+1} y_{i,n+1} + F_n z_{i,n} = 0 \quad (2)$$

donde SL_n y SV_n son los caudales molares de extracción de líquido y vapor respectivamente.

Balance de energía en la etapa n (N ecuaciones):

$$\begin{aligned} EN_n = L_{n-1} HL_{n-1} - (L_n + SL_n) HL_n - (V_n + SV_n) HV_n \\ + V_{n+1} HV_{n+1} + F_n HF_n + Q_n = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

donde HL , HV y HF son entalpías específicas y Q_n el calor adicionado/extraído en la etapa n .

Restricción sobre las fracciones molares -suma de las fracciones molares- (2 x N ecuaciones):

$$SX_n = \sum_{i=1}^{NC} x_{i,n} - 1 = 0 \quad (4)$$

$$SY_n = \sum_{i=1}^{NC} y_{i,n} - 1 = 0 \quad (5)$$

con $n = 1, \dots, N$.

Se deben considerar, además, las relaciones para calcular las constantes de equilibrio K y las entalpías de líquido y vapor, HL y HV . Estas relaciones pueden expresarse en forma funcional como sigue:

$$K_{i,n} = K_{i,n}(P_n, T_n, x_{i,n}, y_{i,n})$$

$$HL_n = HL_n(P_n, T_n, x_{i,n})$$

$$HV_n = HV_n(P_n, T_n, y_{i,n})$$

Planteadas todas las ecuaciones, debemos proceder a encontrar un método de resolución del sistema resultante. Resulta claro que las Ecuaciones (2) representan un sistema de $N \times NC$ ecuaciones al que deben adicionarse las N Ecuaciones (3) del balance de energía, además de las expresiones funcionales para entalpías, constante de equilibrio, restricciones de sumatoria de fracciones molares, expresadas por los Sistemas de Ecuaciones (1), (4), (5) y demás.

Si se piensa que una torre de destilación con 30 etapas y 15 componentes es común en petroquímica, se deduce rápidamente la dimensión del sistema a resolver, que por otra parte para mezclas no ideales es altamente no lineal.

En los Capítulos III y IV se discutieron algunos métodos numéricos para resolver sistemas de ecuaciones de elevada dimensión. En todos ellos se utiliza, como vimos, el álgebra matricial.

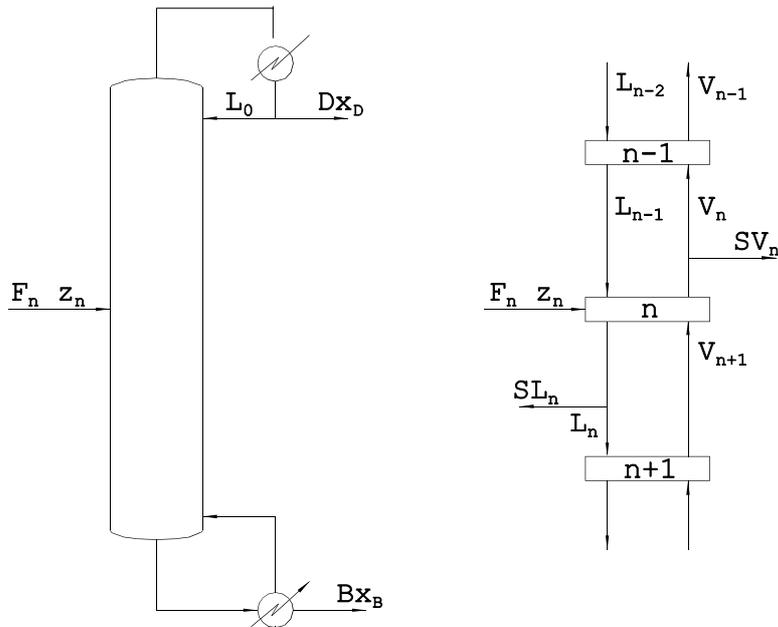


Figura. X.1: Diagrama esquemático de una columna de destilación. Las etapas se enumeran del tope (1) al fondo (N).

Dentro de este contexto, se han propuesto numerosas estrategias para encarar la solución, válidas algunas para casos particulares, siendo otras más generales. A continuación discutiremos someramente algunas de ellas.

Por ejemplo, podemos obtener un sistema matricial compacto, y de forma adecuada para su tratamiento matemático, mediante un reagrupamiento de ecuaciones. En efecto las Ecuaciones (1) pueden usarse para eliminar los y_{in} en las Ecuaciones (2) y (3). Por otra parte, si planteamos un balance global entre el tope y el plato n obtenemos (ver Figura (X.2)):

$$L_n + V_{n+1} = \sum_{k=1}^n (F_k + SV_k + SL_k) + D \quad (6)$$

con $D = V_1$.

A partir de las Ecuaciones (2), eliminando los y_i por medio de las Ecuaciones (1) pueden ahora eliminarse los L_n mediante la Ecuación (6).

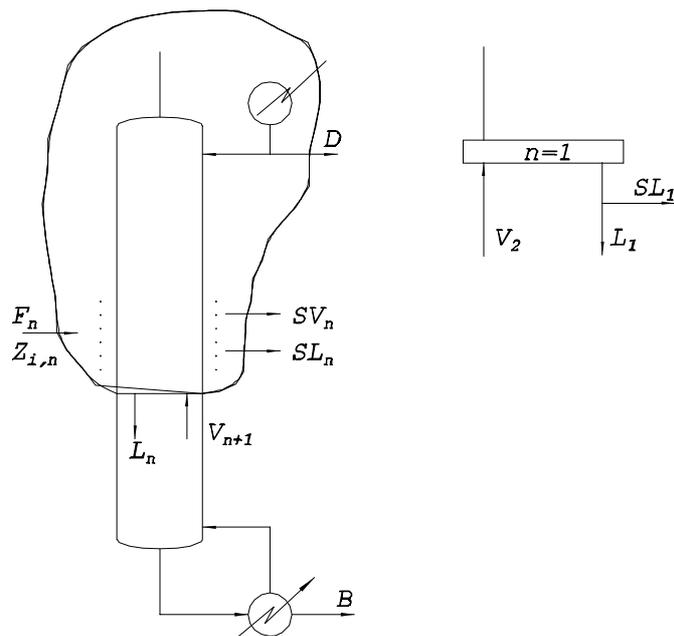


Figura X.2: Esquema indicativo del balance global entre el tope y la etapa N.

De esta manera, queda un sistema cuyas variables son sólo $x_{i,n}$ y V_n . Esto es, un sistema de $(N \times NC + N)$ ecuaciones e incógnitas luego de especificar las siguientes variables:

Número de platos (N)

Localización y condición de todas las alimentaciones (F_n)

Localización de las extracciones laterales (SV_n , y SL_n)

Caudal de destilado (D)

Relación de reflujo (R)

Presión de operación (P_n)

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

Debido a la no linealidad y complejidad de estas ecuaciones, una solución analítica es imposible y deben usarse procedimientos numéricos o iterativos.

En efecto, el resultado de las manipulaciones algebraicas anteriores nos brinda la posibilidad de tratar al sistema en forma de expresión matricial, que como ya sabemos, puede fácilmente resolverse mediante métodos numéricos apropiados; y más específicamente, el propuesto por Thomas para matrices tridiagonales. Para ello, luego de reemplazar las expresiones anteriormente obtenidas en las ecuaciones a resolver, se debe proceder a un reordenamiento algebraico, cuyo resultado nos permite escribir al sistema anterior de la siguiente forma:

$$\begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A_3 & B_3 & C_3 & 0 & 0 \\ 0 & . & . & 0 & . & . \\ 0 & . & . & A_{N-1} & B_{N-1} & C_{N-1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_N & B_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{i,1} \\ x_{i,2} \\ x_{i,3} \\ . \\ x_{i,N-1} \\ x_{i,N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ . \\ D_{N-1} \\ D_N \end{bmatrix} \quad (7)$$

Debe resaltarse que cada elemento x_{in} representa la composición del componente i en cada etapa, por lo que existirá una ecuación matricial como la anterior para cada componente, x_1, x_2, \dots, x_{NC} , conteniendo cada una de ellas todos los valores pertenecientes a cada etapa genérica n .

En síntesis, debe solucionarse NC veces el sistema anterior para hallar el perfil de composiciones de cada componente a lo largo de toda la columna.

Los coeficientes A_n, B_n y C_n representan en forma compacta las siguientes relaciones:

$$A_n = V_n + \sum_{k=1}^{n-1} (F_k - SV_k - SL_k) - SL_1 - V_1 \quad (8)$$

con $2 \leq n \leq N$

$$- B_n = \sum_{k=1}^n (F_k - SV_k - SL_k) - V_1 + SL_n + (V_n + SV_n) K_{i,n} + V_n \quad (9)$$

con $1 \leq n \leq N$

$$C_n = V_{n+1} K_{i,n+1} ; 1 \leq n \leq N-1 \quad (10)$$

$$D_n = -F_n z_{i,n} ; 1 \leq n \leq N \quad (11)$$

con $x_{i,0} = 0$, $V_{N+1} = 0$, $SV_1 = 0$, y $SL_N = 0$

Se observa que los coeficientes B_n y C_n dependen de V_n y T_n (caudal de vapor y temperatura de cada etapa, respectivamente) y también de la *composición* a través de la constante K . Si la funcionalidad de K es independiente de la composición (sólo depende de T_n) y se asumen los valores de V_n y T_n (variables de iteración), el sistema no lineal se convierte en uno lineal.

Para la resolución de la matriz tridiagonal a fin de obtener los valores $x_{i,n}$ puede utilizarse el algoritmo de Thomas altamente eficiente para este caso, según vimos en el Capítulo IV. Obtenidos los valores de las fracciones molares del líquido, se reemplazan en la ecuación de suma para las fracciones molares del vapor:

$$S_{y,n} = \sum_{i=1}^{NC} y_{i,n} - 1 = 0 \quad (12)$$

y considerando:

$$y_{i,n} = K_{i,n} x_{i,n}$$

Se tiene:

$$S_{y,n} (x_{i,n}, T_n) = \sum_{i=1}^{NC} K_{i,n} x_{i,n} - 1 = 0 ; 1 \leq n \leq N \quad (13)$$

Si los valores de $K_{i,n}$ son independientes de la composición, la Ecuación (13) puede expresarse como una función de T solamente. Esta ecuación no lineal en T puede resolverse por algún método iterativo como el de Newton-Raphson, Muller, falsa posición, etc. Del sistema de Ecuaciones (6) pueden obtenerse los L_n , y del Sistema (7) los valores $x_{i,n}$. Debe remarcarse que el cálculo debe realizarse para *cada componente* $i = 1, \dots, NC$, es decir, el Sistema Matricial (7) debe resolverse NC veces para lograr las composiciones $x_{i,n}$ para todos los componentes i en todos los platos n .

Una vez calculados los valores de T_n a partir de la Ecuación (13), los nuevos valores de V_n pueden calcularse directamente del balance de energía. El cálculo se repite hasta que se alcanza un criterio de convergencia preestablecido; por ejemplo:

$$\sum_{n=1}^N [T_n^k - T_n^{k-1}]^2 \leq \delta_T \quad (14)$$

$$S_N = \sum_{n=1}^N \left[\sum_{i=1}^{NC} K_{i,n} x_{i,n} - 1.0 \right]^2 \leq \delta_s \quad (15)$$

siendo δ_T y δ_s las tolerancias preestablecidas y k el número de iteraciones.

En la Figura (X.3) se muestra el procedimiento de resolución. El esquema aquí bosquejado corresponde al método denominado de punto de burbuja (Wang y Henke, 1966), porque en cada iteración se calcula un nuevo conjunto de temperaturas de etapa a partir de las ecuaciones del punto de burbuja.

Friday y Smith (1964), mostraron que los cálculos de punto de burbuja para temperatura de etapa son particularmente efectivos para mezclas que tengan puntos de ebullición cercanos. En ellas, pequeñas variaciones de la temperatura afectan en forma sensible los caudales de vapor. En este caso, el balance de energía es utilizado para calcular los caudales de vapor. Esto es, la separación está dominada por el equilibrio de fases y no por el balance de energía. Este es el caso más frecuente en problemas de destilación y también en problemas de extracción líquido-líquido.

Para mezclas que presentan diferencias grandes en los puntos de ebullición de sus componentes, los caudales de líquido o vapor permanecen aproximadamente constantes en un intervalo relativamente grande de variaciones de temperatura, ya que en este caso están prácticamente determinados por los coeficiente de distribución. Esta característica es común en operaciones de absorción y desorción y se dice que están dominados por el balance de energía (el balance de energía es mucho más sensible a las temperaturas de etapa que a los caudales inter-etapa).

El balance de energía se usa para corregir la temperatura y la Ecuación (13) para modificar los caudales de vapor (implica que el lazo externo es temperatura y el interno caudales de vapor). Este método se denomina *suma de caudales*. Las especificaciones son las mismas que para el método del punto de burbuja y las variables de iteración.

El cálculo parte de valores de T_n y V_n asumidos; se calculan los valores de $x_{i,n}$ resolviendo la matriz tridiagonal por el algoritmo de Thomas pero los valores obtenidos; sin normalizar, son usados para producir nuevos valores de L_n mediante la siguiente ecuación:

$$L_n^{(k+1)} = L_n^{(k)} \sum_{i=1}^{NC} x_{i,n} \quad (16)$$

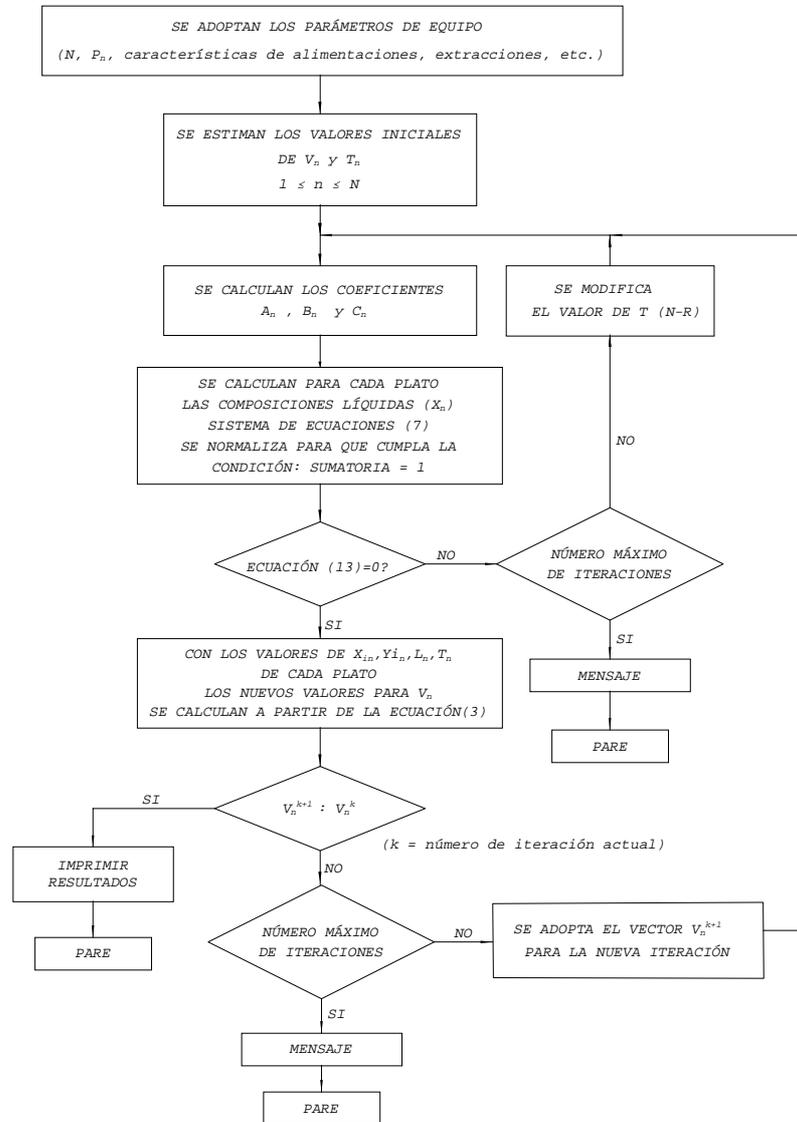


Figura X.3: Esquema lógico de resolución. Método semi-riguroso (válido para sistemas ideales).

Los valores de $L_n^{(k)}$ se obtienen de los valores de $V_n^{(k)}$ dados por el balance global de materia provenientes del balance de cáscara indicado en las Ecuaciones (6).

Los valores de V_n^{k+1} se obtienen del balance global de materia (sumando las ecuaciones (2) para todos los componentes), y luego realizando un balance de cáscara entre la etapa n y N según vimos para el caso anterior. Las temperaturas T_n^{k+1} se obtienen resolviendo simultáneamente las ecuaciones del balance de energía para todas las etapas (por N-R).

Si se resuelven simultáneamente las ecuaciones de energía (Ecuaciones (3)) y suma (Ecuación (13)), el algoritmo puede aplicarse para ambos tipos de problemas, esto es, mezclas cuyos componentes difieren mucho en sus puntos de ebullición (absorción) y mezclas cuyos componentes tengan puntos de ebullición cercanos (destilación).

De esta manera, también pueden resolverse casos intermedios para los cuales frecuentemente fallan tanto el método del punto de burbuja como el de suma de caudales. Por ejemplo, las torres demetanizadoras frecuentemente tienen características de un sistema de absorción en una parte de la columna y de destilación en otra. Estos casos pueden resolverse satisfactoriamente por métodos como el de Tomich (1970) que corrigen simultáneamente a los caudales V_n y a las temperaturas T_n . Tomich propone el procedimiento de Broyden para obtener los nuevos valores de T_n y V_n . Como hemos someramente comentado en el Capítulo IV, el método de Broyden es realmente una técnica de Newton-Raphson modificada para mejorar la performance en cuanto al tiempo de cómputo. En la Figura (X.4) se muestra un esquema lógico del procedimiento de cálculo. Sin embargo, el método de Tomich muestra dificultades para mezclas no ideales en las cuales los valores de K_m son función de la composición. En ese caso las Ecuaciones (7) que conforman la matriz tridiagonal forman un conjunto sumamente no lineal y la convergencia resulta dificultosa o bien imposible. Para ello debe implementarse un nuevo lazo externo de composiciones, al igual que lo explicado para el equipo flash en la Sección (IX.3), o bien implementar métodos globales simultáneos. Si se utiliza la primera opción, se comprobará que en general el algoritmo es muy inestable para problemas con mezclas altamente no ideales. Esto es debido a que el sistema de ecuaciones es altamente no lineal y por lo tanto no puede descomponerse adecuadamente en una secuencia de resolución o partición como la expresada, principalmente porque las propiedades fisicoquímicas, en particular las constantes de equilibrio son muy dependientes de las composiciones, las cuales a su vez conforman el lazo externo de iteración. Dado que aquí tenemos muchas variables (el problema es equivalente a una sucesión de equipos de evaporación flash en serie) el grado de dificultad para la convergencia (inestabilidad del método) crece consecuentemente. Es por ello que necesariamente, si se pretende disponer de un algoritmo eficiente para resolver todos los casos que se presenten (por otra parte esto es un requisito indispensable para un simulador de propósitos generales), será necesario encarar un método de resolución global o simultáneo respecto de todas las

variables.

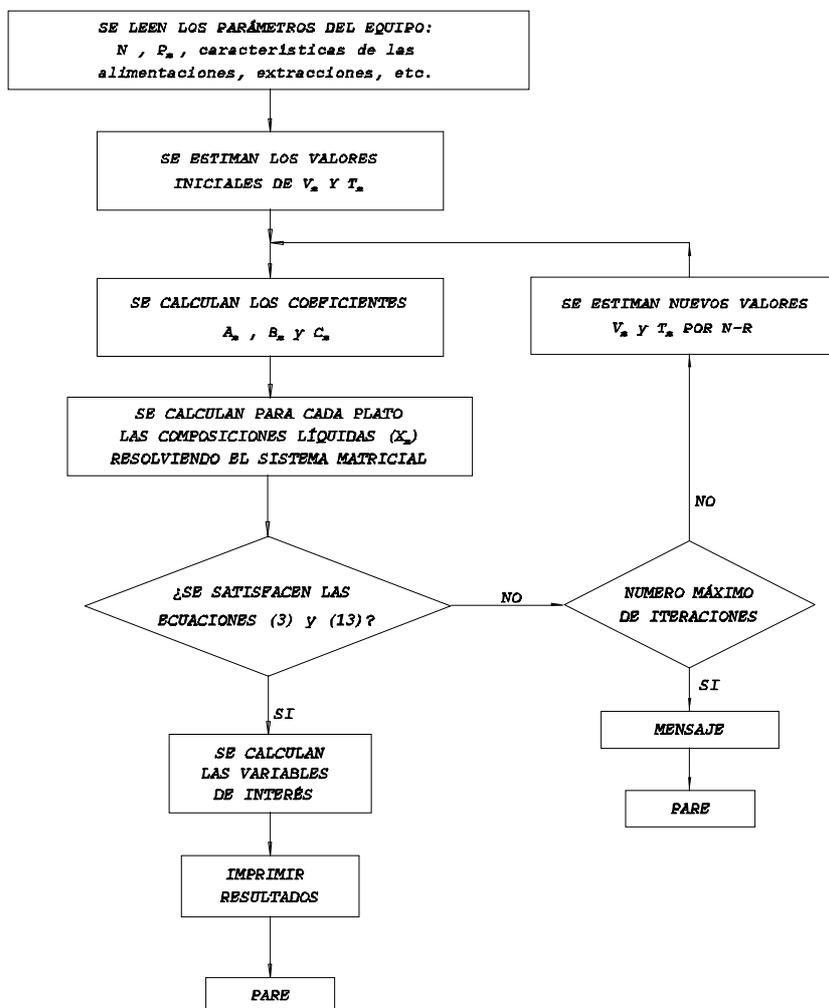


Figura: X.4: Cálculo de un sistema multicomponentes-multietapas por el método semi-riguroso de corrección simultánea (válido para sistemas ideales).

Para este propósito, podemos utilizar los métodos numéricos que analizamos en el Capítulo IV, especialmente aquellos que aprovechan la forma particular de la matriz de coeficientes, según ya vimos en el método de Tomich. El problema es que ahora debemos contemplar todas las variables simultáneamente, y como veremos en el próximo punto, ello nos lleva a la necesidad de resolver matrices tridiagonales en

bloque. En síntesis, para el caso de columnas de destilación que procesan mezclas no ideales, la opción más aceptable es recurrir a una estrategia global. Como vimos en el Capítulo IV, los sistemas de ecuaciones con una matriz de coeficientes tridiagonal en bloque son fáciles de resolver.

X.5 MÉTODOS RIGUROSOS DE RESOLUCIÓN SIMULTÁNEA

Los métodos semi-rigurosos o simplificados convergen con dificultad o bien no convergen para separaciones que involucran mezclas altamente no ideales o en casos donde el separador es absorbedor o *stripper* en una sección y fraccionador en la otra.

Los métodos matriciales más generales capaces de resolver cualquier tipo de separación multicomponente se basan en la solución de las ecuaciones MESEN (Masa, Equilibrio, Suma, Energía) mediante técnicas de corrección simultánea. Por ejemplo, mediante Newton-Raphson (N-R).

Para desarrollar un procedimiento de correcciones simultáneas por Newton-Raphson se debe elegir y ordenar las variables e incógnitas y las funciones correspondientes. Goldstein y Stanfield (1970) demostraron que agrupar las ecuaciones por tipo es computacionalmente más eficiente para problemas que implican un gran número de componentes pero pocas etapas. Alternativamente es más eficiente agrupar las funciones de acuerdo a las etapas para problemas que implican un número elevado de las mismas pero relativamente pocos componentes. Este es el método descrito por Naphtali y Sandholm (1971), que será analizado a continuación. Para utilizar una nomenclatura similar a la propuesta por los autores, se adoptarán los símbolos según el modelo de etapas de equilibrio indicado en la Figura (X.5).

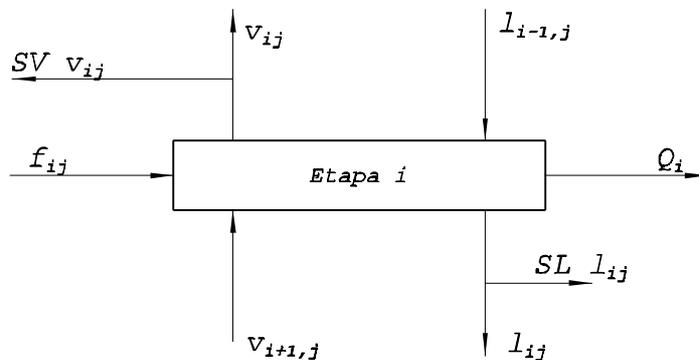


Figura X.5: Representación esquemática de una etapa de equilibrio.

Aquí *asignamos* el índice i a las etapas y el índice j a los componentes. La forma de interpretación es idéntica a lo explicado anteriormente.

X.5.1 Sistema de Ecuaciones

Se considera el caso de una columna de N platos que separe NC componentes en donde I es el plato tope y N el plato del fondo. Se asume la existencia de extracciones de corrientes laterales de líquido, SL y vapor, SV . L_i y V_i representan los flujos molares totales de líquido y vapor del plato i . Se considera a la temperatura T_i , y los caudales molares de vapor y líquido para cada etapa para cada componente (v_{ij} y l_{ij}) como variables independientes. Como ya hemos visto, el primer paso para obtener el modelo, esto es, el sistema de ecuaciones, es adoptar un conjunto de hipótesis que describan los procesos físicos asociados al equipo.

Hipótesis adoptadas:

- ▶ No se toman en cuenta los parámetros geométricos del plato (dimensiones) y sus relaciones con las variables intensivas.
- ▶ No se toma en cuenta las relaciones correspondientes a la caída de presión en cada plato. Es decir, ΔP_i es constante y provisto por el usuario, y no se calcula en función de los parámetros geométricos y las variables independientes (en el Capítulo XV se verá como relajar esta hipótesis y la anterior).
- ▶ La eficiencia de Murphree se considera constante. Esto significa que no se contempla su funcionalidad con los parámetros geométricos del plato y las variables independientes.
- ▶ No se considera el intercambio calórico respecto del ambiente por conducción y/o convección.
- ▶ No se calcula el efecto de mezcla en los platos. Esta información se *introduce* mediante el valor de la eficiencia dado por el usuario.
- ▶ No se contemplan dimensiones, ni factores de capacidad (área, coeficiente de intercambio, etc.) en el hervidor ni condensador. Tampoco se consideran niveles ni gradientes de presiones como fuerza impulsora para el flujo de líquidos y/o vapores extraídos o introducidos a la columna. Se supone que existen los dispositivos adecuados (o el área suficiente) para lograr las transferencias calculadas a través de los balances y las relaciones de equilibrio.
- ▶ No se consideran reacciones químicas.
- ▶ La estructura adoptada supone un absorbedor/desorbedor o bien la existencia de condensadores y/o rehervidores parciales (valen las relaciones de

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

equilibrio). Para otras estructuras deben agregarse algunas ecuaciones como se verá más adelante en este capítulo.

- ▶ Los valores de extracciones laterales, tanto para corrientes gaseosas o líquidas, (SV y SL), se expresan como un porcentaje del caudal correspondiente a la corriente de dicha etapa y no como un valor absoluto.
- ▶ Se considera una sola fase líquida. Si hubiera coexistencia de dos fases líquidas y una vapor debe modificarse el modelo para contemplar dicha situación.
- ▶ La información del *holdup* líquido y vapor en función del conjunto de hipótesis adoptadas es irrelevante (en el Capítulo XV se verá como relajar esta hipótesis).

A continuación, a partir de este conjunto de suposiciones, podemos plantear los siguientes balances:

Balance de energía para cada etapa ($i = 1, 2, \dots, N$):

$$\begin{aligned}
 EN_i = & - (1 + SV_i) HV_i \sum_{j=1}^{NC} v_{ij} - (1 + SL_i) HL_i \sum_{j=1}^{NC} l_{ij} + \\
 & + HV_{i+1} \sum_{j=1}^{NC} v_{i+1,j} + HL_{i-1,j} \sum_{j=1}^{NC} l_{i-1,j} + HF_i \sum_{j=1}^{NC} f_{ij} + Q_i = 0 \quad (17) \\
 & \text{con } i = 1, 2, \dots, N ; j = 1, 2, \dots, NC
 \end{aligned}$$

Balances de materia por componente (j) para cada etapa (i):

$$M_{ij} = - (1 + SV_i) v_{ij} - (1 + SL_i) l_{ij} + v_{i+1,j} + l_{i-1,j} + f_{ij} = 0 \quad (18)$$

Relaciones de equilibrio para el componente(j) en cada etapa (i):

Partiendo de la clásica relación de eficiencia de etapa propuesta por Murphree:

$$\eta_{ij} = \frac{y_{i+1,j} - y_{ij}}{y_{i+1,j} - y_{ij}^*} \quad (19)$$

donde el supraíndice (*) indica composición de equilibrio.

Mediante las siguientes manipulaciones algebraicas e introduciendo las variables independientes del problema (v_{ij} y l_{ij}) tenemos:

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

Utilizando la relación de equilibrio:

$$\eta_{ij} y_{i+1,j} - \eta_j K_{ij} x_{ij} = y_{i+1,j} - y_{ij}$$

Además, por definición:

$$y_{ij} = \frac{v_{ij}}{V_i}$$

Obtenemos la siguiente ecuación:

$$E_{ij} = \eta_{ij} \frac{v_{i+1,j}}{V_{i+1}} - \eta_{ij} K_{ij} \frac{l_{ij}}{L_i} - \frac{v_{i+1,j}}{V_{i+1}} + \frac{v_{ij}}{V_i} = 0$$

Tomando factor común y multiplicando ambos miembros por V_i obtenemos:

$$E_{ij} = \eta_{ij} K_{ij} \frac{l_{ij}}{L_i} V_i - v_{ij} + \frac{V_i}{V_{i+1}} v_{i+1,j} (1 - \eta_{ij}) = 0$$

de donde reordenado:

$$E_{ij} = \frac{\eta_{ij} K_{ij} V_i l_{ij}}{L_i} - v_{ij} + \frac{(1 - \eta_{ij}) v_{i+1,j} V_i}{V_{i+1}} = 0 \quad (20)$$

Se tienen por lo tanto $(2 \times NC + 1)$ ecuaciones y variables en cada plato y un total de $N \times (2 \times NC + 1)$ en la columna completa de N etapas, una vez que especifican las condiciones de alimentación y todos los caudales de extracción (SL_i y SV_i) y las presiones por etapa, P_i .

En el método propuesto por Naphthali y Sandholm, las ecuaciones se resuelven simultáneamente en forma iterativa por el método de Newton-Raphson, generándose una serie de valores para las variables de iteración, hasta que las funciones de discrepancia de materia (M), equilibrio (E) y energía (EN) son llevadas a cero dentro de un margen de tolerancia, si la serie resulta convergente.

Las Ecuaciones (17), (18) y (20) son funciones de discrepancia, esto es, son

una medida cuantitativa de los errores en los balances y relaciones de equilibrio en función de los valores presentes de I_{ij} , v_{ij} y T_i . En otras palabras, EN_i es el número de unidades de energía/tiempo por el cual el balance de energía no se satisface, mientras que M_{ij} y F_{ij} representan las discrepancias en los balances de materia (unidades de flujo) y para las relaciones de equilibrio, respectivamente. Debe notarse que los balances de materia y energía no son relativos sino que toman el valor absoluto de las discrepancias.

Conviene normalizar dividiendo al balance de materia por la suma de los caudales de alimentación y al de energía por la suma de los contenidos entálpicos de las alimentaciones (constantes) a los efectos de uniformar los valores de las discrepancias (al igual que en el modelado del equipo flash visto en el capítulo anterior, ya que de esta manera se facilita el tratamiento numérico).

Sean \mathbf{X} y \mathbf{F} los siguientes vectores:

$$\mathbf{X} = [X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_N] \quad (21)$$

$$\mathbf{F} = [F_1, F_2, \dots, F_i, \dots, F_N] \quad (22)$$

Sea \mathbf{X}_i el vector de variables independientes correspondientes al plato i ordenado de la siguiente manera:

$$\mathbf{X}_i = [v_{i,1}, v_{i,2}, \dots, v_{i,NC}, T_i, 1_{i,1}, 1_{i,2}, \dots, 1_{i,NC}] \quad (23)$$

Esto es, en primer lugar las NC variables pertenecientes a los caudales molares de vapor de cada componente en la etapa i , luego la temperatura de la etapa i y por último los NC caudales molares de líquido pertenecientes a la etapa. Por lo tanto, es un vector de dimensión $(2 \times NC + 1)$; mientras que la dimensión total de \mathbf{X} es $N \times (2 \times NC + 1)$.

Por otra parte, \mathbf{F}_i es el vector de funciones discrepancia asociadas al plato i ordenado de la siguiente manera:

$$\mathbf{F}_i = [EN_i, M_{i,1}, M_{i,2}, \dots, M_{i,NC}, E_{i,1}, E_{i,2}, \dots, E_{i,NC}]$$

Esto es, primero al balance de energía y luego las ecuaciones correspondientes a los balances de materia y relaciones de equilibrio, respectivamente. Luego, la dimensión de \mathbf{F} es también $N \times (2 \times NC + 1)$.

Usando esta notación, el método de Newton-Raphson impone que se genere a partir de una estimación inicial $\mathbf{X}^{(0)}$ una serie de valores para el vector de variables

independientes $X^{(k)}$ según la siguiente expresión:

$$\Delta X^{(k)} = - \left[\left(\frac{dF}{dX} \right)^{-1} \right]^{(k)} F^{(k)} \quad (24)$$

Los incrementos se usan para calcular el próximo conjunto de variables independientes, que se determinan de acuerdo a la siguiente expresión:

$$X^{(k+1)} = X^{(k)} + \Delta X^{(k)} \quad (25)$$

$[dF/dX]$ representa la matriz Jacobiana que contiene las derivadas parciales de todas las funciones con respecto a todas las variables. El exponente negativo simboliza la operación de invertir la matriz Jacobiana. Por último, una vez invertida, la matriz debe ser multiplicada por el vector F para obtener como resultado otro vector ΔX . De igual manera, la suma indicada en la Ecuación (25) es una suma de vectores, la cual se realiza componente a componente. A cada variable del vector X , se le suma el incremento obtenido ΔX , en cada iteración, según lo visto en el Capítulo IV. Estructuralmente, la matriz Jacobiana se compone de valores que representan las derivadas de las funciones masa, energía y equilibrio, para cada etapa y componente, respecto a todas las variables independientes (v_{ij} , T_i y l_{ij}); esto es, composiciones, caudales molares de líquidos y vapores de cada componente y la temperatura en cada etapa. Esquemáticamente, podemos simbolizar la matriz Jacobiana $J = [dF/dX]$ de la siguiente forma:

$$\begin{bmatrix} \frac{dF_1}{dX_1} & \frac{dF_1}{dX_2} & \dots & \frac{dF_1}{dX_N} \\ \frac{dF_2}{dX_1} & \frac{dF_2}{dX_2} & \dots & \frac{dF_2}{dX_N} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \frac{dF_N}{dX_1} & \frac{dF_N}{dX_2} & \dots & \frac{dF_N}{dX_N} \end{bmatrix} \quad (26)$$

Cada elemento $[dF_i / dX_j]$ de la matriz anterior es una submatriz de

dimensión $(2 \times NC+1)$ esto es, las variables independientes pertenecientes a cada etapa. En efecto, cada submatriz en forma genérica $[dF_i / dX_j]$ resulta:

$$\begin{bmatrix} \frac{dF_{i,1}}{dX_{j,1}} & \frac{dF_{i,1}}{dX_{j,2}} & \dots & \frac{dF_{i,1}}{dX_{j,2NC+1}} \\ \frac{dF_{i,2}}{dX_{j,1}} & \cdot & \dots & \frac{dF_{i,2}}{dX_{j,2NC+1}} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \frac{dF_{i,2NC+1}}{dX_{j,1}} & \cdot & \dots & \frac{dF_{i,2NC+1}}{dX_{j,2NC+1}} \end{bmatrix} \quad (27)$$

Esto es, submatrices cuadradas de orden $(2 \times NC + 1)$; que agrupan las funciones y variables pertenecientes a cada etapa de la cascada.

Debe notarse que las funciones de cada plato i involucran sólo variables de los platos $(i-1)$, i e $(i+1)$. Luego, las derivadas parciales de las funciones del plato con respecto a otras variables distintas a las mismas son nulas. Consecuentemente, la matriz Jacobiana adopta la estructura tridiagonal en bloques indicada en la Figura (X: 6). Esto se debe a que al no estar conectadas las etapas entre sí, salvo en la forma indicada, no existe intercambio de información entre las mismas, haciendo que las dependencias funcionales sean solamente las indicadas. Si en cambio existieran reciclos entre etapas, entonces la matriz no será tridiagonal en bloques, cambiando su forma en función del esquema (topología) adoptada por el equipo a simular.

Además, debe remarcar aquí que la forma que adopta la matriz de coeficientes es dependiente no solo de la topología del equipo, sino de la forma en que se ordenan las funciones y variables. Se deja al lector como ejercicio el intercambiar las funciones en el vector F y las variables en el vector X , a los efectos de observar lo que sucede con la matriz Jacobiana.

En efecto, ya se ha mencionado anteriormente que si se agrupan las ecuaciones por tipo (por ejemplo todas las de masa, energía y equilibrio) en vez de ordenarlas, según vimos más arriba (por etapa), la matriz Jacobiana resulta diferente. Por lo tanto, deberá optarse por estrategias de ordenamiento que permitan encontrar estructuras que luego puedan resolverse fácilmente, por ejemplo usando el algoritmo de Thomas para una matriz tridiagonal en bloques.

$$\begin{bmatrix} [B_1] & [C_1] & [0] & \dots & [0] & [0] \\ [A_2] & [B_2] & [C_2] & \dots & [0] & [0] \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ [0] & [0] & [0] & \dots & [A_N] & [B_N] \end{bmatrix}$$

Figura. X.6: Esquema de la matriz tridiagonal en bloques. Cada submatriz es de orden $(2 \times NC + 1) N$. Nótese que a diferencia de las submatrices $[dF_i / dX_i]$ indicadas como $[A]$, $[B]$ o $[C]$, las demás submatrices son nulas. Por ello se la llama matriz *tridiagonal en bloques*.

Cada bloque o submatriz A_i , B_i o C_i representa una submatriz de orden $(2 \times NC + 1)$ correspondiente a las derivadas parciales de las funciones del plato i con respecto a las variables de los platos $(i-1)$, i o $(i+1)$, respectivamente. En otras palabras, el Sistema (26) contiene submatrices en su mayoría nulas. Las submatrices no nulas en la diagonal y bandas adyacentes se obtienen según (27).

Consecuentemente, para resolver el Sistema de Ecuaciones (24) debemos invertir una matriz de dimensión $[N \times (2 \times NC + 1)]$, pero ordenada de tal forma que resulta poco densa y tridiagonal en bloques. Esto hace que el método numérico de resolución pueda ser planteado en una manera mucho más eficiente, según lo indicado en el Capítulo IV. En efecto, el sistema de ecuaciones puede tratarse mediante una adaptación sencilla del método propuesto por Tomich para matrices tridiagonales simples, esto es, mediante una adaptación del método de eliminación Gaussiana.

La ventaja de este procedimiento no sólo se nota en la rapidez y sencillez del cálculo, sino también en el consumo de memoria, el tiempo y los errores por truncamiento y redondeo. Así, si se utiliza un método convencional para resolver el sistema (Gauss, etc.) se deberá computar la matriz Jacobiana en su totalidad y retenerla (por lo tanto debe disponerse de memoria suficiente). En cambio, según ya hemos visto, cuando se usa el algoritmo de Thomas para este caso, sólo es necesario calcular las submatrices paso a paso, y luego, siguiendo la secuencia de cálculo especificada, se logran los sub-vectores integrantes del vector solución. De esta

manera, el espacio de memoria requerido es muchísimo menor que en la estrategia alternativa. Esto es muy importante, especialmente cuando en un *flowsheet* existen varias columnas de destilación. En este caso, el ahorro es sustancial.

La Figura (X.7) indica simplificada la secuencia de pasos a seguir para la resolución del sistema de ecuaciones anterior.

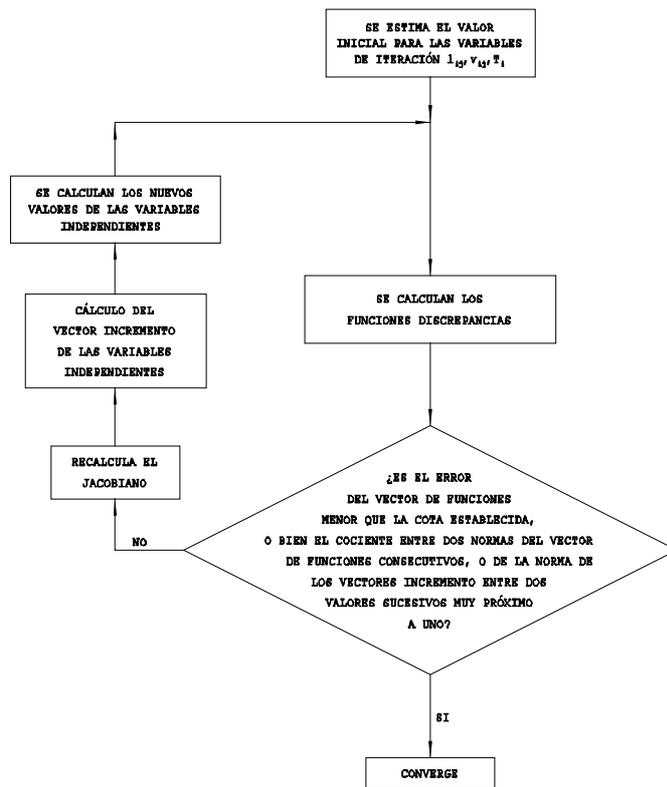


Figura X.7: Esquema simplificado de iteraciones para la resolución del sistema de ecuaciones.

A continuación se considerará la estructura y construcción de las distintas submatrices que conforman el Jacobiano (de forma tridiagonal en bloques), a los efectos de ejemplificar cómo se procede a determinar iteración a iteración los valores de la misma.

X.5.2 Estructura del Jacobiano

Como ya hemos visto, existen tres bloques diferenciados o submatrices características en la matriz Jacobiana. A continuación se analizarán las derivadas correspondientes a cada una de ellas.

Submatrices tipo A

Contienen las derivadas parciales de las funciones discrepancia de la etapa i con respecto a las variables de la etapa $(i-1)$.

Derivadas del balance de energía ($EN_{i,1} = F_{i,1}$), primer posición en los sub-vectores (pertenecientes a cada etapa) del vector de funciones discrepancias:

$$\frac{dF_{i,1}}{dv_{i-1,j}} = \frac{dF_{i,1}}{dX_{i-1,j}} = 0 \quad (28)$$

$$\text{con } i = 1, 2, \dots, N ; j = 1, 2, \dots, NC$$

Esto se debe a que el caudal de vapor del plato anterior no ingresa a la etapa i , y por lo tanto no aparece como variable independiente en el balance (Ecuación (17)); esto es, su derivada es nula.

$$\frac{dF_{i,1}}{dT_{i-1}} = \frac{dF_{i,1}}{dX_{i-1,NC+1}} = - \frac{d \left(Hl_{i-1} \sum_{j=1}^{NC} 1_{i-1,j} \right)}{dT_{i-1}} \quad (29)$$

$$\text{con } i = 1, 2, \dots, N$$

Esta expresión indica que en la Ecuación (17) sólo la entalpía del plato anterior es afectada por una variación en la temperatura T_{i-1} , incidiendo en el cálculo de la derivada. Por último, para la derivada del balance de energía respecto a los caudales líquidos del plato anterior se tiene:

$$\frac{dF_{i,1}}{dI_{i-1,j}} = \frac{dF_{i,1}}{dX_{i-1,NC+1+j}} = - \frac{d \left(Hl_{i-1} \sum_{j=1}^{NC} 1_{i-1,j} \right)}{dI_{i-1,j}} \quad (30)$$

$$\text{con } i = 1, 2, \dots, N ; j = 1, 2, \dots, NC$$

Nuevamente, sólo la entalpía del plato anterior aparece en la expresión. En todo lo que

sigue omitiremos la notación global X_i , recordando que $X_i = [v_{ij}, T_i, l_{ij}]$ con $i = 1, \dots, N$ y $j = 1, \dots, NC$.

Derivada del balance de materia ($F_{i,j+1}$ con $i = 1, 2, \dots, N$; $j = 1, 2, \dots, NC$): ya que el balance no depende de las variaciones del caudal de vapor del plato anterior (no ingresa a la etapa i).

$$\frac{dF_{i,j+1}}{dv_{i-1,k}} = 0 \quad (31)$$

con $i = 1, 2, \dots, N$; $j = 1, 2, \dots, NC$; $k = 1, 2, \dots, NC$

$$\frac{dF_{i,j+1}}{dT_{i-1}} = 0 \quad (32)$$

con $i = 1, 2, \dots, N$; $j = 1, 2, \dots, NC$

ya que la temperatura no aparece como variable independiente en la Ecuación (18).

$$\frac{dF_{i,j+1}}{dl_{i-1,k}} = \delta_{jk} \quad (33)$$

con $i = 1, 2, \dots, N$; $j = 1, 2, \dots, NC$; $k = 1, 2, \dots, NC$

donde $\delta_{jk} = 1$ si $j = k$, o bien 0 si j es distinto de k . Aquí las derivadas no nulas se deben a que en la Ecuación (17) aparecen las variables ($l_{i-1,k}$).

Derivadas de las relaciones de equilibrio ($F_{i,NC+1+j}$ con $i = 1, \dots, N$; $j = 1, \dots, NC$):

$$\frac{dF_{i,NC+1+j}}{dv_{i-1,k}} = \frac{dF_{i,NC+1+j}}{dT_{i-1}} = \frac{dF_{i,NC+1+j}}{dl_{i-1,k}} = 0 \quad (34)$$

con $i = 1, 2, \dots, N$; $j = 1, 2, \dots, NC$; $k = 1, 2, \dots, NC$

Submatrices tipo B

Estas matrices contienen las derivadas parciales de las funciones del plato i con respecto a las variables del mismo plato i .

Derivada del balance de energía: ($F_{i,l}$ con $i = 1, \dots, N$):

$$\frac{dF_{i,1}}{dT_i} = - (1 + SV_i) \frac{d \left(HV_i \sum_{j=1}^{NC} v_{i,j} \right)}{dT_i} - (1 + SL_i) \frac{d \left(HL_i \sum_{j=1}^{NC} 1_{i,j} \right)}{dT_i} \quad (35)$$

$$\frac{dF_{i,1}}{dI_{i,j}} = - (1 + SL_i) \frac{d \left(HL_i \sum_{j=1}^{NC} 1_{i,j} \right)}{dI_{i,j}} \quad (36)$$

Derivada del balance de materia: ($F_{i,j+1}$ con $i = 1, \dots, N ; j = 1, \dots, NC$):

$$\frac{dF_{i,j+1}}{dv_{i,k}} = - (1 + SV_i) \delta_{j,k} \quad (37)$$

con $i = 1, 2, \dots, N ; j = 1, 2, \dots, NC ; k = 1, 2, \dots, NC$

$$\frac{dF_{i,j+1}}{dT_i} = 0 \quad (38)$$

con $i = 1, 2, \dots, N ; j = 1, 2, \dots, NC$

$$\frac{dF_{i,j+1}}{dI_{i,k}} = - (1 + SL_i) \delta_{j,k} \quad (39)$$

con $i = 1, 2, \dots, N ; j = 1, 2, \dots, NC ; k = 1, 2, \dots, NC$

Derivada de las relaciones de equilibrio ($F_{i,NC+1,j}$ con $i = 1, \dots, N ; j = 1, \dots, NC$):

$$\frac{dF_{i,NC+1,j}}{dI_{i,k}} = \frac{\eta_{ij} V_i}{L_i} \left[K_{i,j} \delta_{j,k} + 1_{i,j} \left(\frac{dK_{i,j}}{dI_{i,k}} \right) - \frac{1_{i,j}}{L_i} K_{i,j} \right] \quad (40)$$

con $i = 1, 2, \dots, N ; j = 1, 2, \dots, NC ; k = 1, 2, \dots, NC$

$$\frac{dF_{i,NC+1+j}}{dv_{i,k}} = \frac{\eta_{ij} L_{ij}}{L_i} \left[K_{ij} + V_i \left(\frac{dK_{ij}}{dv_{i,k}} \right) \right] - \delta_{j,k} + (1 - \eta_{ij}) \frac{v_{i+1,j}}{V_{i+1}} \quad (41)$$

con $i = 1, 2, \dots, N$; $j = 1, 2, \dots, NC$; $k = 1, 2, \dots, NC$

$$\frac{dF_{i,NC+1+j}}{dT_i} = \frac{\eta_{ij} L_{ij} V_i}{L_i} \left(\frac{dK_{ij}}{dT_i} \right) \quad (42)$$

con $i = 1, 2, \dots, N$; $j = 1, 2, \dots, NC$; $k = 1, 2, \dots, NC$

en donde :

$$\frac{dK_{ij}}{dL_{i,k}} = \sum_{p=1}^{NC} \left(\frac{dK_{ij}}{dx_{i,p}} \right) \left(\frac{dx_{i,p}}{dL_{i,k}} \right)$$

$$\frac{dK_{ij}}{dv_{i,k}} = \sum_{p=1}^{NC} \left(\frac{dK_{ij}}{dy_{i,p}} \right) \left(\frac{dy_{i,p}}{dv_{i,k}} \right)$$

con $i = 1, 2, \dots, N$; $j = 1, 2, \dots, NC$; $k = 1, 2, \dots, NC$

Submatrices tipo C

Contienen las derivadas de las funciones de la etapa i respecto a las variables de la etapa $(i+1)$.

Derivadas del balance de energía: ($F_{i,1}$ con $i = 1, \dots, N$):

$$\frac{dF_{i,1}}{dv_{i+1,j}} = \frac{d \left(HV_{i+1} \sum_{j=1}^{NC} v_{i+1,j} \right)}{dv_{i+1,j}} \quad (43)$$

$$\frac{dF_{i,1}}{dT_{i+1}} = \frac{d \left(HV_{i+1} \sum_{j=1}^{NC} v_{i+1,j} \right)}{dT_{i+1}} \quad (44)$$

$$\frac{dF_{i,1}}{dl_{i+1,j}} = 0 \quad (45)$$

Derivadas del balance de materia ($F_{i,j+1}$ con $i = 1, \dots, N ; j = 1, \dots, NC$):

Estas derivadas se calculan fácilmente al igual que lo indicado en los casos anteriores. La derivada con respecto a la temperatura y caudales líquidos es nula. En cambio, para los caudales de vapor existen derivadas con valores unitarios según las siguientes expresiones:

$$\frac{dF_{i,j+1}}{dl_{i+1,k}} = 0 \quad (46)$$

con $i = 1, 2, \dots, N ; j = 1, 2, \dots, NC ; k = 1, 2, \dots, NC$

$$\frac{dF_{i,j+1}}{dT_{i+1}} = 0 \quad (47)$$

con $i = 1, 2, \dots, N ; j = 1, 2, \dots, NC$

$$\frac{dF_{i,j+1}}{dv_{i+1,k}} = \delta_{jk} \quad (48)$$

con $i = 1, 2, \dots, N ; j = 1, 2, \dots, NC$

Derivada de las relaciones de equilibrio: ($F_{i,j+1+NC}$ con $i = 1, \dots, N ; j = 1, \dots, NC$):

$$\frac{dF_{i,NC+1+j}}{dT_{i+1}} = 0 \quad (49)$$

con $i = 1, 2, \dots, N ; j = 1, 2, \dots, NC$

$$\frac{dF_{i,NC+1+j}}{dv_{i+1,k}} = \frac{(1 - \eta_{ij}) V_i}{V_{i+1}} \left(\delta_{j,k} - \frac{V_{i+1,j}}{V_{i+1}} \right) \quad (50)$$

con $i = 1, 2, \dots, N$; $j = 1, 2, \dots, NC$; $k = 1, 2, \dots, NC$

$$\frac{dF_{i,NC+1+j}}{dl_{i+1,k}} = 0 \quad (51)$$

con $i = 1, 2, \dots, N$; $j = 1, 2, \dots, NC$; $k = 1, 2, \dots, NC$

X.5.3 Procedimiento Numérico de Resolución

Como se ha explicitado en los Capítulos V y VI, todo módulo de equipo debe ser programado de forma tal de interactuar con el sistema de administración o lógica central del simulador en el cual estará inserto.

En el esquema simplificado adjunto (ver Figura (X.8)) se indican el bloque de entrada/salida de datos y la conexión con el sistema de programas de estimación de propiedades fisicoquímicas y el banco de datos general del simulador.

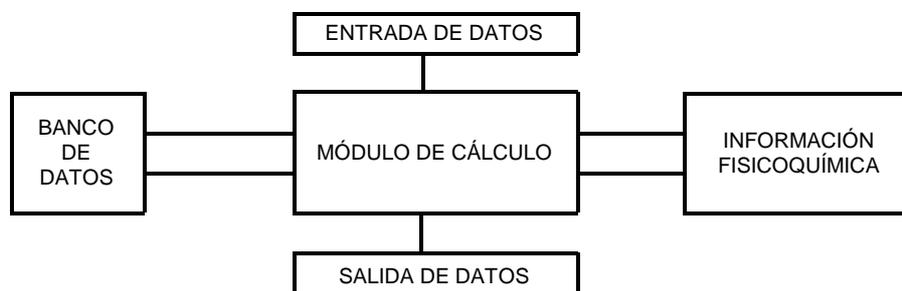


Figura X.8: Esquema general de funcionamiento.

Para este módulo, los parámetros de equipo a ser introducidos por el usuario son el número de platos, el número de componentes, las presiones en cada etapa, el número y especificación de las alimentaciones y extracciones laterales, la ubicación de las corrientes de entrada/salida del equipo y el tipo de inicialización adoptado para comenzar el proceso iterativo. Esto es, toda la información necesaria para que el sistema de ecuaciones planteado resulte compatible, o sea que exista igual número de ecuaciones que de incógnitas.

Debe destacarse, no obstante, que en nuestro planteo sólo contemplamos una

cascada de etapas teóricas (o reales, a través de la eficiencia de Murphree) en contracorriente. De esta forma, no existen por el momento ni el condensador ni el rehedridor, clásicos en las columnas de destilación.

Es por ello que no especificamos ninguna de las variables asociadas a los mismos, como ser el reflujo, la energía intercambiada en el hervidor o en el condensador, etc.

Sea cual fuere el equipo a simular, la estimación del punto inicial para generar la secuencia iterativa es de suma importancia, ya que una mala inicialización puede provocar un gran tiempo extra de cómputo o, eventualmente, la falta de convergencia.

En la Figura (X.9) se muestra un diagrama lógico en el cual se mencionan los pasos a seguir para ejecutar el cálculo del módulo de equipo:

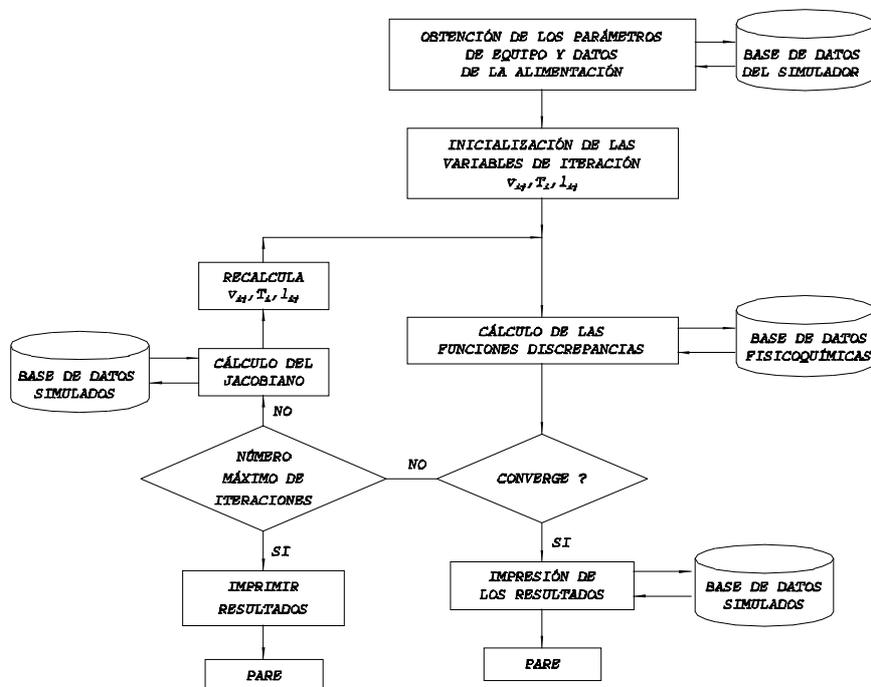


Figura X.9: Pasos a ejecutar para el cálculo del módulo.

Criterios de inicialización

Debido a que el algoritmo desarrollado se basa en el método de Newton-Raphson es evidente que el punto de arranque (inicialización) es fundamental para la convergencia. Este problema es crítico en sistemas altamente no ideales; tales como las mezclas azeotrópicas.

En general debe lograrse un perfil de variables lo más próximo posible a la solución. Si bien es imposible lograr un criterio que contemple a todas las situaciones posibles, se pueden implementar metodologías que cubran la mayoría de los casos. No obstante, debe anticiparse que no existe un método de inicialización que sea óptimo para todos los problemas.

Dado que las variables independientes del sistema son temperatura y caudales molares de vapor y líquidos, son éstas las que deben inicializarse de forma tal de lograr una aproximación suficientemente buena al perfil solución.

Debido a que pueden darse alimentaciones múltiples (también multifásicas) o bien extracciones (gaseosas o líquidas) en platos intermedios; éstas se deben tener en cuenta en el perfil de caudales propuestos. Para ello, sobre la base de los caudales líquidos y gaseosos que ingresan por tope y fondo respectivamente, se van considerando las distintas corrientes intermedias (alimentaciones o extracciones) según el plato y la fase. De esta manera se dispone de perfiles escalonados de caudales totales de vapores y líquidos según la topología del sistema. Sin embargo, las variables a inicializar son los caudales molares de cada componente, por lo tanto debe transformarse el perfil de caudales totales a este requerimiento.

Para ello deben disponerse las composiciones de cada fase, en cada etapa. Existen en general varias alternativas para la inicialización; por ejemplo: lineal, constante, ideal, específica, etc.

En la inicialización a *perfil constante* se igualan las composiciones asumidas o especificadas, ya sean de tope y fondo, en todos los platos, para cada componente; tanto para líquidos como para vapores.

Otra alternativa consiste en tomar como composiciones del tope y fondo, tanto para líquidos como para vapores, a los valores estimados y/o especificados, para establecer un *perfil lineal* en función del número de platos entre los valores extremos para cada componente en cada fase.

La misma metodología (lineal o *constante*) se adopta para las temperaturas de cada etapa.

Otra estrategia supone, a partir de un perfil de caudales totales y temperaturas obtenido según lo explicitado anteriormente; utilizar el método semi-riguroso de la matriz triadiagonal (Ecuaciones (7)) para calcular *el primer perfil de composiciones* (asumiendo comportamiento ideal, esto es, $K = f(T)$), no dependiendo de las composiciones de líquido y vapor; utilizando para ello las hipótesis de cálculo analizadas en la sección anterior. Aquí, dados el perfil inicial de temperaturas, obtenemos el de composiciones.

Es de destacar que no existe un método eficiente para todos los casos, y no puede asegurarse convergencia (o mayor eficiencia) aplicando una estrategia de inicialización en particular para todos los casos posibles de encontrar en la práctica. No obstante, una adecuada estrategia de inicialización es una de las características que distingue a un simulador frente a otro, ya que mostrará más eficiencia (en la obtención

de la convergencia) en un número representativo de casos (test del algoritmo).

Cálculo de las funciones discrepancia

Para el cálculo de las funciones discrepancias que involucran estimación de propiedades fisicoquímicas debe, en primer lugar, procederse al cómputo de las mismas. Por ejemplo, entalpías de vapor, HV_i , y de líquidos, HL_i , para cada plato y las constantes de equilibrio, $K_{i,j}$, para cada componente y cada plato, según puede verse esquemáticamente en la Figura (X.10).

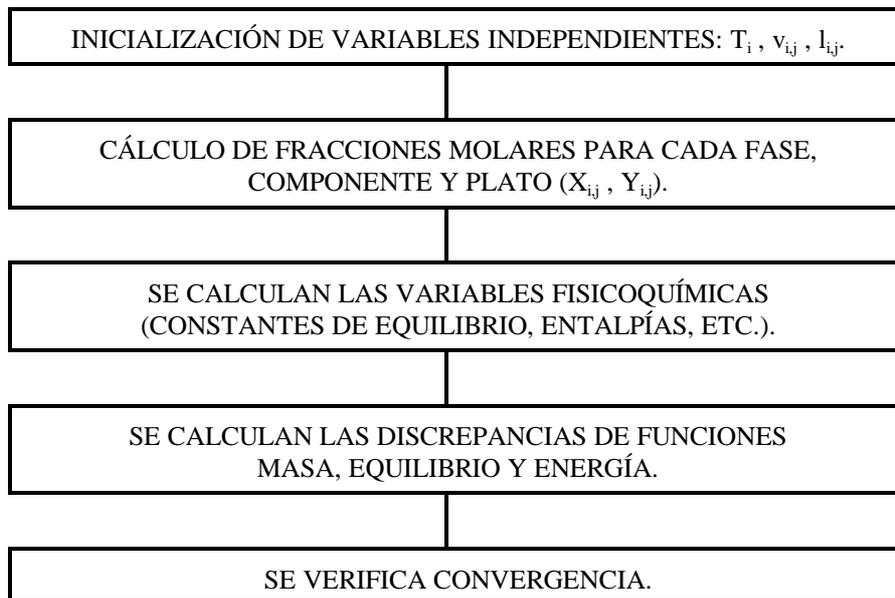


Figura X.10: Esquema de cálculo de las funciones discrepancia.

Debe recordarse que cada una de las anteriores propiedades fisicoquímicas exige un tedioso método de cálculo, especialmente cuando la mezcla a tratar es sumamente no ideal. Además, estos cálculos deben realizarse iteración a iteración, etapa a etapa. Es por ello que la minimización de las iteraciones para lograr convergencia es un punto vital.

Una vez calculadas las funciones discrepancia (error), se evalúa la sumatoria de los cuadrados de las mismas para verificar por comparación con la cota de error preestablecida, esto es, si se satisfacen todas las ecuaciones del sistema, que es equivalente a obtener la solución del problema.

Criterios de convergencia

Existe en la bibliografía (y en los manuales de cada simulador), reportes de

diversos criterios para la verificación de convergencia. Esto es, cuándo se considerará que la norma del vector discrepancia está próxima al valor nulo (por ejemplo, 10^{-3}). Por consiguiente, se debe implementar un criterio que presente la mayor generalidad posible compatible con un menor tiempo de ejecución.

El primer factor a tenerse en cuenta es si los valores calculados para las funciones discrepancia son valores absolutos o relativos, lo cual hace en el primer caso que toda decisión basada en los mismos sea función del orden de magnitud que se maneja para cada variable. No obstante, aún tomando valores relativos, el mínimo necesario para la norma de las desviaciones, esto es, la cota de error admisible, podría estar afectado por el número de platos y el número de componentes, condicionando la generalidad del criterio.

Un método que permite salvar el inconveniente es usar el cociente entre dos normas consecutivas, el cual se aproxima a la unidad conforme se logra convergencia. Posee la desventaja de utilizar una iteración más para la verificación. Otro criterio consiste en evaluar la norma del vector de correcciones en lugar de las discrepancias, con lo cual se evita la dependencia del criterio de decisión con la cantidad de incógnitas asociadas.

Resolución numérica de la matriz Jacobiana

De acuerdo a lo expresado, la matriz Jacobiana tiene dimensiones $N \times (2 \times NC + 1)$, donde como hemos visto N es el número de platos y NC el de componentes. Se tiene entonces, por ejemplo, para 40 platos y 3 componentes un orden de 280. Como se observa, a medida que se incrementa el número de componentes, aumenta el orden (840 para 10 componentes).

Existen diversas maneras de resolver el sistema de ecuaciones cuya solución brinda el vector de incrementos para implementar el proceso iterativo. Dado que la matriz Jacobiana es tridiagonal en bloques, un método natural es la resolución por eliminación Gaussiana, utilizando una extensión del algoritmo de Thomas para matrices tridiagonales. Este método es simple en cuanto a su implementación computacional, ocupando además poca memoria puesto que trabaja con submatrices de la matriz general en el proceso de cálculo (ver Capítulo IV). En otras palabras, *no es necesario trabajar simultáneamente* con toda la matriz Jacobiana, ya que puede resolverse el sistema por bloques a medida que se obtienen las submatrices necesarias, según ya hemos comentado. Las consideraciones referentes a la estructura del Jacobiano se han realizado en la Sección (X.5.2.), por lo tanto, aquí se analiza el diagrama lógico para la resolución numérica del mismo.

Como se mencionó anteriormente, las derivadas de las funciones correspondientes al balance de materia (M), con respecto a las variables de iteración, son directas. Por el contrario, el cálculo de las derivadas de las funciones balance de energía (EN) y equilibrio (E) son más complicadas y se analizan a continuación.

Cálculo de las derivadas de la función discrepancia de energía con respecto a todas las variables

En general, es conveniente calcular las derivadas en forma analítica para minimizar el tiempo de cálculo. Esta opción obviamente implica obtener la ecuación analítica de la derivada para cada opción (método de estimación) de propiedades fisicoquímicas que pueda plantearse. La facilidad para llevar a cabo esta tarea depende fuertemente de la fisicoquímica empleada. En lo que sigue suponemos un esquema de cálculo basado en derivaciones numéricas, a los efectos de lograr validez general, a costa de mayor tiempo de cómputo.

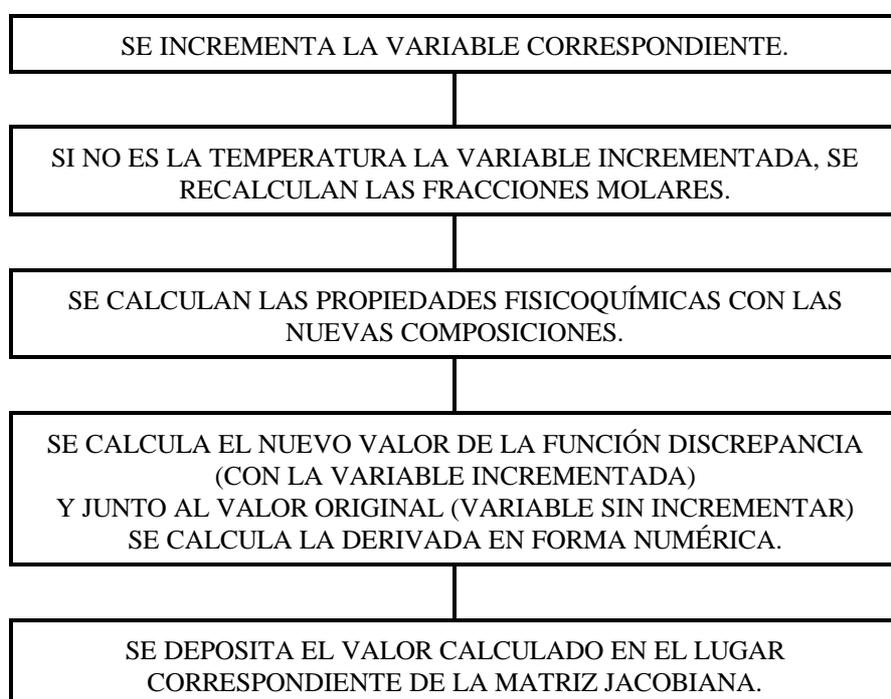


Figura X.11: Esquema lógico para el cálculo de las derivadas numéricas de las funciones discrepancias correspondientes al balance de energía.

Si se analiza la función discrepancia de energía del plato i , se observa que es función de todas las variables asociadas al mismo ($l_{i,j}$, T_i y $v_{i,j}$), la corriente líquida y su contenido entálpico correspondiente al plato anterior en la secuencia ($l_{i-1,j}$, HL_{i-1}) y la corriente vapor y su correspondiente contenido entálpico pertenecientes al plato

posterior en la secuencia ($v_{i+1,j}$; HV_{i+1}). En la Sección (X.5.2) obtuvimos dichas expresiones. Como sabemos, para resolverlas en forma numérica hay que evaluar la función y luego incrementar la variable independiente para obtener las derivadas según el esquema de la Figura (X.11).

Por otra parte, la función discrepancia de equilibrio es función de las variables del plato ($v_{i,j}$, T_i y $l_{i,j}$) y del caudal molar de la corriente gaseosa que proviene del plato posterior ($v_{i+1,j}$). Luego, en este caso, para individualizar las operaciones a realizar debe contemplarse un índice para indicar el componente para el cual se plantea la función discrepancia, el otro para referir a la etapa y por último, un tercer índice que indica la variable con respecto a la cual se deriva.

Debe tenerse en cuenta además, que cuando se incrementa el caudal molar de un componente, se deben recalcular para todos ellos (una vez modificados caudales de vapor o líquido) los valores de las nuevas fracciones molares. Similarmente se procede para calcular las restantes derivadas (según las expresiones obtenidas en la Sección (X.5.2)). Una vez finalizado el cálculo y completado la matriz Jacobiana debe procederse a su resolución. De acuerdo al procedimiento de Newton-Raphson se debe ahora calcular los valores de los incrementos (ΔX) para todas las variables independientes ($v_{i,j}$, T_i y $l_{i,j}$). Para ello, como hemos visto, por ser una matriz tridiagonal en bloques, es conveniente utilizar la estructura especial para facilitar el cálculo. Esquemáticamente se procede según lo indica la Figura (X.12).

Debe tenerse en cuenta en programas modulares que forman parte de un sistema general, la posibilidad de no convergencia. Consecuentemente, es conveniente tomar un número de iteraciones máximas luego del cual (si no se verifica convergencia) se depositan en las corrientes de salida los últimos valores calculados. Por ejemplo, pueden tomarse 30 iteraciones. En este caso es necesario imprimir un mensaje de error para que el usuario decida el procedimiento a seguir.

Esto persigue dos objetivos. El primero es impedir, ante una mala inicialización, que el programa prosiga el cálculo ininterrumpidamente, haciendo infinito el tiempo de cómputo, si no alcanzara convergencia. El segundo objetivo es el de permitir al usuario contar con los últimos datos calculados, ya que son de gran importancia para evaluar la situación.

Por otra parte, algunos simuladores dan la posibilidad que el cómputo prosiga aún después que alguno de los equipos (por ejemplo una columna de destilación) ha arribado al número máximo de iteraciones y no logra convergencia. Esto se basa en que el problema puede deberse a las condiciones de la(s) corriente(s) de alimentación a la torre; y al permitirse una nueva iteración de la planta completa, puede(n) mejorar sustancialmente (desde el punto de vista de su proximidad al valor solución) y por lo tanto permitir convergencia del equipo en la siguiente iteración de la planta completa.

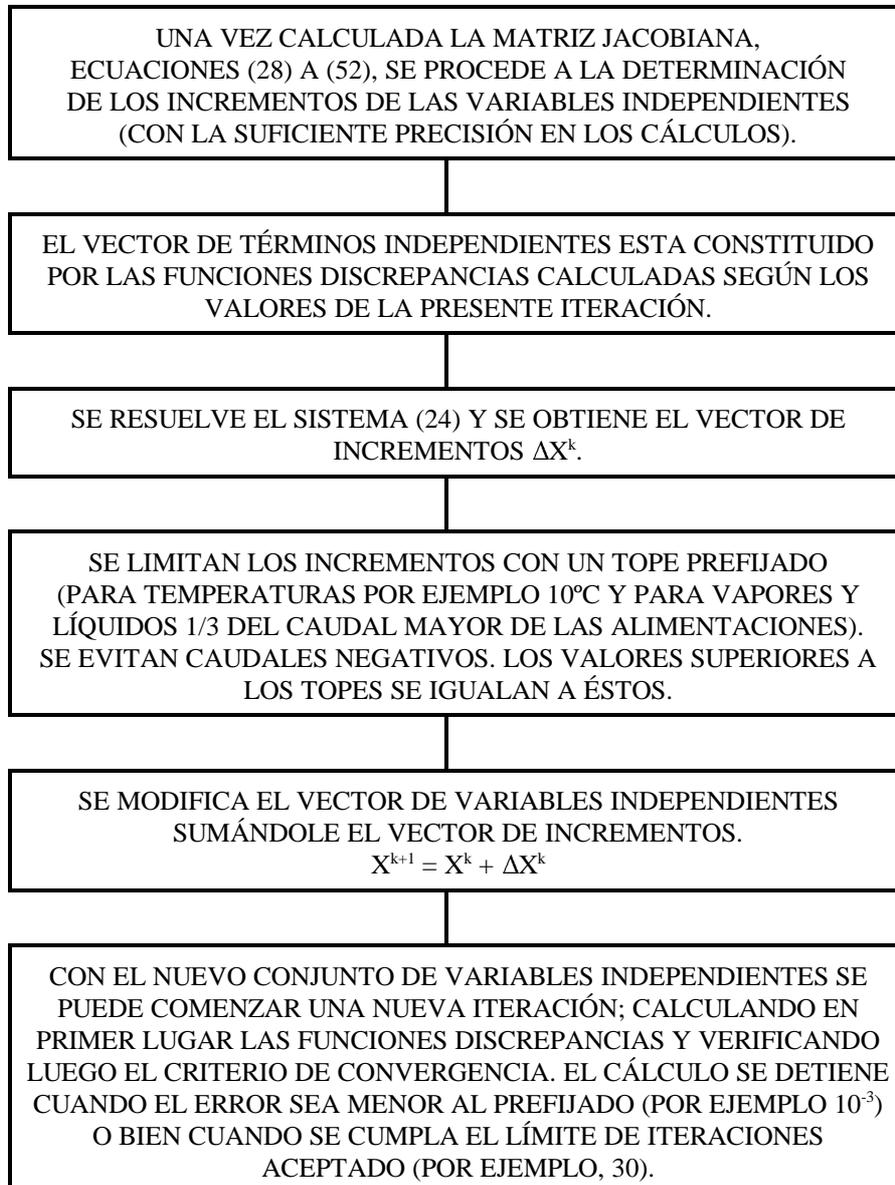


Figura X.12: Esquema lógico para el cálculo de la matriz Jacobiana.

X.5.4 Opciones Estructurales

Como se ha mencionado en el listado de hipótesis, hasta aquí se adoptó una estructura tipo absorbedor/desorbedor o bien una columna de destilación con hervidor/condensador parcial. Además, se supuso sólo un conjunto de variables y/o parámetros de equipos específicos. Esto es así ya que consideramos la existencia de dos fases en equilibrio. Luego, se excluye un condensador total, por ejemplo.

En esta sección estudiaremos cómo introducir nuevas variantes estructurales, lo cual está íntimamente ligado con las variables operativas (especificaciones) del equipo y los grados de libertad del sistema.

Existen diversas variantes a considerar, por ejemplo, se pueden plantear, entre otras:

Condensador parcial

- ▶ Con carga calórica especificada.
- ▶ Con relación de reflujo especificada.
- ▶ Temperatura de destilado especificada.
- ▶ Caudal de destilado especificado.

Hervidor parcial

- ▶ Con carga calórica especificada.
- ▶ Con relación de vaporización especificada.
- ▶ Temperatura de fondo especificada.
- ▶ Caudal de fondo especificado.

Condensador total

- ▶ Temperatura y relación de reflujo especificada.
- ▶ Relación de reflujo, carga calórica especificada.
- ▶ Con ΔT (grado de subenfriamiento) y relación de reflujo especificados.

Fondos de torre, condensador / separador líquido-líquido, arrastre con vapor, etc.

El modelo introducido permite resolver la estructura indicada en la Figura (X.13a) según lo discutido en las secciones anteriores, donde las corrientes de extracción laterales pueden o no existir.

Nos proponemos ahora analizar estructuras como las indicadas en la Figura (X.13b), en las cuales se incorpora la existencia del hervidor y condensador al equipo de separación (torre de destilación).

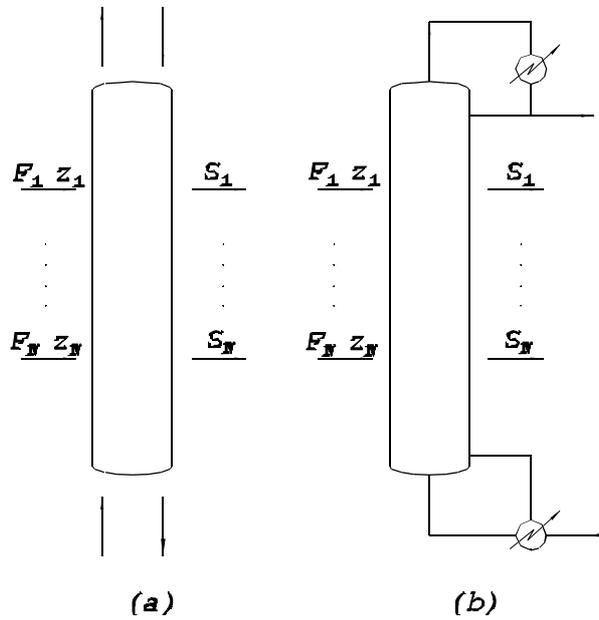


Figura X.13: (a) Absorbedor/desorbedor con múltiples alimentaciones y extracciones laterales. (b) Columna de destilación con múltiples alimentaciones (N_a) y salidas (N_s).

Condensador parcial con carga calórica especificada

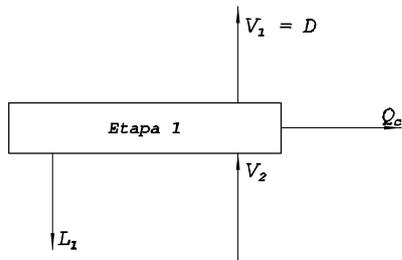


Figura X.14: Esquema de la etapa 1, considerada como un condensador parcial.

Dado que en el condensador parcial existe equilibrio de fases líquido-vapor, el condensador es considerado como una etapa de equilibrio más. En las Ecuaciones (17) (18) y (20) sólo es necesario adicionar la carga del condensador en el balance de energía del primer plato. Los demás parámetros no se modifican. Se supone que el producto de tope se encuentra como vapor y la totalidad del líquido proveniente del condensador se recicla a la torre. La carga del condensador, Q_c , es constante y por lo

tanto no se alteran las derivadas obtenidas en la Sección (X.5.2). En este caso, la relación de reflujo surge como resultado del cálculo.

Condensador parcial con relación de reflujo especificada

A diferencia del caso anterior, la ecuación de balance de energía del plato I no puede utilizarse puesto que desconocemos Q_c . Dado que el sistema de ecuaciones y el número de incógnitas debe permanecer constante para mantener la compatibilidad, se debe reemplazar la ecuación del balance de energía por otra apropiada. En su reemplazo utilizamos por lo tanto la definición de la relación de reflujo. Para mayor claridad, en la Figura (X.14) se esquematiza el plato de tope (condensador parcial) con sus corrientes asociadas.

Se define como reflujo al cociente ($L_1 / V_1 = R$) en donde V_1 es el producto de tope (el destilado D). De aquí surge:

$$L_1 - RV_1 = EN_1 = \sum_{j=1}^{NC} l_{1j} - R \sum_{j=1}^{NC} v_{1j} = 0 \quad (52)$$

expresión que reemplaza al balance de energía convencional, para el plato de tope, según las especificaciones asignadas.

Por su naturaleza (existencia de 2 fases), son válidas las ecuaciones ya obtenidas para el esquema anterior a partir de las relaciones de equilibrio, por lo que no se presentan modificaciones. No obstante, los balances de materia para cada componente toman la siguiente forma:

$$l_{1j} + v_{1j} - v_{2j} = M_{1j} = 0 \quad (53)$$

con $j = 1, 2, \dots, NC$

De lo expuesto se deduce que existen cambios en las derivadas de energía correspondientes al plato de tope. Estas modificaciones resultan de derivar las nuevas ecuaciones introducidas:

Balance de energía:

Matrices tipo B

$$\frac{dEN_1}{dv_{1j}} = -R, \quad \frac{dNE_1}{dl_{1j}} = 1, \quad \frac{dNE_1}{dT_1} = 0$$

Matrices tipo C

$$\frac{dNE_1}{dv_{2j}} = 0, \quad \frac{dNE_1}{dT_2} = 0$$

Balance de materia:

Matrices tipo B

$$\frac{dM_{1j}}{dv_{1j}} = 1, \quad \frac{dM_{1j}}{dl_{1j}} = 1$$

Matrices tipo C

$$\frac{dM_{1j}}{dv_{1j}} = -1$$

Las derivadas de las relaciones de equilibrio no presentan alteraciones, excepto que a diferencia del planteo anterior (Sección (X.5.2)) las variables L_0 y V_{N+1} ya no están definidas.

Condensador parcial, temperatura especificada

Nuevamente, al igual que el caso anterior debe definirse una nueva ecuación. En este caso se sustituye la ecuación de energía en el primer plato por la siguiente expresión:

$$EN_1 = T_1 - T_{esp} = 0$$

que se debe cumplir en virtud de la especificación adoptada. Las otras ecuaciones no se modifican. En este caso las nuevas derivadas resultan:

Matriz tipo B

$$\frac{dEN_1}{dv_{1j}} = 0, \quad \frac{dEN_1}{dT_1} = 1, \quad \frac{dEN_1}{dl_{1j}} = 0$$

Matriz tipo C

$$\frac{dEN_1}{dv_{2j}} = 0, \quad \frac{dEN_1}{dT_2} = 0$$

Condensador parcial, caudal de destilado especificado

En este caso se recurre a reemplazar la ecuación de energía del primer plato por la expresión que corresponde a la especificación del destilado:

$$EN_1 = \sum_{j=1}^{NC} v_{1j} - D = 0 \quad (54)$$

Consecuentemente, las modificaciones en las derivadas que deben introducirse son las siguientes:

Matriz tipo B

$$\frac{dEN_1}{dv_{1j}} = 1, \quad \frac{dEN_1}{dT_1} = 0, \quad \frac{dEN_1}{dl_{1j}} = 0$$

Matriz tipo C

$$\frac{dEN_1}{dv_{2j}} = 0, \quad \frac{dEN_1}{dT_2} = 0$$

El resto de las derivadas no se modifica.

Hervidor parcial, carga calórica especificada

Análogamente al caso ya visto del condensador, no se presentan dificultades ya que el hervidor parcial es considerado como una etapa de equilibrio más (plato N).

Se considera que el producto extraído como fondo es líquido y la totalidad del vapor producido ingresa a la torre. Consecuentemente, el cálculo es inmediato.

Si se consideran hervidores y condensadores parciales en los cuales no se especifican los calores puestos en juego, entonces debe especificarse otra variable, como ser por ejemplo la relación de vaporización.

Hervidor parcial con relación de vaporización especificada

Para una mejor comprensión, se esquematiza el último plato (hervidor) con sus corrientes asociadas en la Figura (X.15).

Se define como R_v , (relación de vaporización) a la expresión:

$$R_v = \frac{V_N}{L_{N-1}} \quad (55)$$

Por lo tanto, en lugar de la ecuación de balance de energía del plato N ahora planteamos:

$$EN_N = V_N - L_{N-1} R_V = \sum_{j=1}^{NC} v_{Nj} - R_V \sum_{j=1}^{NC} l_{N-1,j} = 0 \quad (56)$$

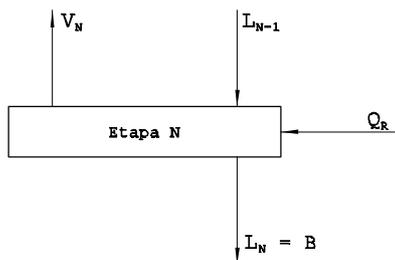


Figura X.15: Esquema de la etapa N, considerada como hervidor parcial.

En este caso son válidas las consideraciones realizadas para la opción del condensador equivalente, por lo que se debe contemplar las modificaciones de las derivadas correspondiente al plato N de una manera similar a la ya expuesta.

Hervidor parcial con temperatura especificada

Para este caso son válidas las consideraciones efectuadas para la opción equivalente (condensador parcial), modificándose lógicamente las ecuaciones del plato N. La función energía adopta la forma:

$$EN_N = T_N - T_{esp} = 0 \quad (57)$$

Nuevamente, las derivadas se modifican según el esquema ya analizado para el caso equivalente.

Hervidor parcial, caudal de fondo especificado

En este caso se reemplaza la ecuación de energía del plato N por la expresión

$$EN_N = \sum_{j=1}^{NC} l_{Nj} - B = 0 \quad (58)$$

Las derivadas deben modificarse de acuerdo al procedimiento ya visto en los casos anteriores.

Condensador total, temperatura y relación de reflujo especificada

En esta opción no existe equilibrio en el primer plato, ya que todo el vapor se condensa y no coexisten dos fases. La información de equilibrio, por lo tanto, no puede utilizarse. Consecuentemente, deberán incorporarse nuevas relaciones respecto a los casos anteriores a los efectos de mantener el número de incógnitas y ecuaciones en forma compatible (grados de libertad del sistema).

Dado que se especifica la temperatura, no se puede usar el balance de energía convencional para el primer plato ya que no conocemos la cantidad de calor Q_c . Recurrimos a reemplazar la ecuación del balance de energía por la relación que surge de la temperatura especificada, a los efectos de utilizar la información disponible.

$$EN_1 = T_{esp} - T_1 \quad (59)$$

Por su parte, las ecuaciones correspondientes a los balances de materia se modifican de acuerdo al esquema siguiente (ver Figura (X.16)):

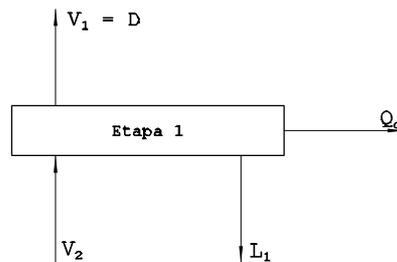


Figura X.16: Esquema de la etapa 1, considerada como condensador total. Relación de reflujo R definido como $R=L_1 / D$.

$$M_{1j} = l_{1j} + d_j - v_{2j} = l_{1j} + v_{1j} - v_{2j} = 0 \quad (60)$$

Dado que se ha especificado la relación de reflujo, podemos introducir esta especificación a partir de su definición $R = L_1 / V_1$ ya que $V_1 = D$, el destilado producido. De esta manera, ya que esta relación no sólo se cumple para la corriente total sino para cada componente, se tiene, reemplazando en la Ecuación (60):

$$v_{1j} (1 + R) - v_{2j} = 0 \quad (61)$$

$$\text{con } j = 1, 2, \dots, NC$$

Las ecuaciones de equilibrio no pueden plantearse como se mencionó arriba,

ya que aquí no coexisten dos fases. Se debe encontrar otras NC ecuaciones independientes para reemplazarlas.

Debido a que V_j y L_j provienen de una misma corriente, sus composiciones son iguales y por lo tanto se pueden plantear $(NC - 1)$ ecuaciones independientes que lo expresen. Se toman las $(NC - 1)$ primeras componentes, ordenadas alfabéticamente.

$$EN_{1j} = x_{1j} - y_{1j} = \frac{l_{1j}}{\sum l_{1j}} - \frac{v_{1j}}{\sum v_{1j}} = l_{1j} - L_1 [v_{1j} / V_1] = 0 \quad (62)$$

con $j = 1, 2, \dots, NC-1$

La restante ecuación se obtiene de la definición de la relación de reflujo especificada R , notándose que es independiente respecto de las anteriores utilizadas.

$$E_{1,2NC+1} = L_1 - R V_1 = \sum_{j=1}^{NC} l_{1j} - R \sum_{j=1}^{NC} v_{1j} = 0 \quad (63)$$

De lo expresado se deduce que las derivadas de las funciones representativas de la primer etapa sufren modificaciones respecto del caso base tratado en la sección anterior -absorbedor/desorbedor-.

Condensador total, relación de reflujo, carga calórica especificada

Dado que se ha especificado la carga calórica, la función que representa el balance de energía puede escribirse de la forma:

$$L_1 HL_1 + V_1 HV_1 - V_2 HV_2 + Q_c = 0 \quad (64)$$

Las funciones discrepancia de materia y equilibrio son similares al caso recientemente planteado. Nuevamente, deberán modificarse las derivadas según corresponda en función de la Ecuación (64).

Condensador total a temperatura de subenfriamiento (ΔT) y relación de reflujo especificada

En este caso, si $\Delta T = 0$, se especifica la temperatura de burbuja. Aquí continúan siendo válidas las apreciaciones realizadas en los apartados anteriores correspondientes a condensadores totales, considerando no obstante las siguientes variantes:

Dado que no se conoce el valor del calor intercambiado, se toma la definición de relación de reflujo como ecuación que reemplaza al balance de energía.

$$EN_1 = L_1 - R V_1 = 0 \quad (65)$$

Se mantienen las ecuaciones que representan al balance de materia para cada componente y las $(NC - 1)$ primeras relaciones de equilibrio, según lo detallado en los casos anteriores. Para el reemplazo de la última relación de equilibrio, no obstante, se toma la definición de temperatura de burbuja, teniendo en cuenta el sobreenfriamiento especificado.

$$E_{1,NC+1} = 1 - \sum_{j=1}^{NC} \left(K_j^{T+\Delta T} \frac{l_{1j}}{L_1} \right) = 0 \quad (66)$$

Otras especificaciones

Existen, además, posibilidades de plantear diversas variantes de operación. Para ello se expondrán a modo de ejemplo dos casos utilizados normalmente en la práctica industrial.

Consideración de fondos de torre

En este caso existe una corriente de vapor que alimenta al último plato (tomando el lugar del hervidor). Esta corriente aporta calor (al condensar en la columna) y además se constituye en un agente de arrastre que facilita cierto tipo de separaciones.

Para tener en cuenta esta posibilidad bastará tomar la opción de hervidor a flujo calórico especificado, reemplazando éste por el aporte entálpico que ingresa con el vapor agregado.

$$EN_N = L_N HL_N + V_N HV_N - F_V HF_V - L_{N-1} HL_{N-1} = 0 \quad (67)$$

donde F_V representa el caudal de vapor alimentado en el último plato, y HV su entalpía específica.

Para las ecuaciones de balance de materia por componentes debe considerarse el mismo agregado.

$$M_{N,j} = v_{N,j} + l_{N,j} - l_{N-1,j} - F_j^V = 0 \quad (68)$$

donde F_j^V representa el caudal de vapor incorporado. Dado que coexisten (se asume) dos fases en equilibrio, son aplicables las ecuaciones de dichas relaciones en la etapa N . Nótese que el vapor condensado no se asume como una nueva fase líquida.

En cuanto a las derivadas, dado que el caudal ingresado es constante, no introduce modificaciones respecto del esquema representativo de hervidores parciales a carga calórica especificada. Aquí debe analizarse la posibilidad de formación de dos fases líquidas, al agregar agua a la mezcla que debe separarse. En este último caso deben realizarse modificaciones al cálculo, ya que como puede verse en el listado de hipótesis, se ha supuesto siempre una sola fase líquida en el desarrollo del modelo.

Consideración de equilibrio líquido-líquido en el condensador

Dado que existe equilibrio en la etapa en cuestión (etapa número uno que representa el condensador), puede adaptarse la situación al esquema propuesto para condensadores parciales; considerando obviamente que en este caso el producto V_1 se encuentra en fase líquida y las relaciones de equilibrio naturalmente se calculan para fase líquido-líquido.

Este esquema es útil en torres azeotrópicas, en las cuales la fase heterogénea en el condensador-separador es habitual.

Asimismo, la metodología expuesta puede emplearse para contemplar sistemas en los cuales existe equilibrio líquido-líquido en todas las etapas (como ocurre en extractores líquido-líquido). Sólo basta con tener en cuenta esta situación en el sistema de estimación de propiedades fisicoquímicas. Desde el punto de vista del modelo, sólo son necesarias modificaciones menores, *interpretando* las variables V como pertenecientes a una corriente líquida (por ejemplo, la menos densa), al igual que las composiciones y .

Debe remarcarse nuevamente que si el problema involucra la coexistencia de dos fases líquidas y una vapor, el modelo debe ser modificado para tomar en cuenta dicha situación con el planteo de los balances y relaciones de equilibrio correspondientes.

X.6 MÉTODOS JERÁRQUICOS CON DOS NIVELES DE ITERACIÓN (INSIDE-OUT)

Estos métodos fueron introducidos para lograr algoritmos a la vez de rigurosos, rápidos y flexibles. El primero de esta familia de algoritmos fue propuesto por Boston (1970) y Boston y Sullivan (1974). Luego se incorporaron numerosas modificaciones a los efectos de mejorar la eficiencia del algoritmo original, tanto en cuanto a la cantidad de opciones a especificar como a la velocidad de cálculo, por ejemplo, modificando sustancialmente la forma de inicialización.

Según vimos en la Sección (X.4), puede escribirse el balance de materia en forma matricial, tal que quede expresado en función de los caudales molares de vapor y de la temperatura, a través de la dependencia de la constante de equilibrio. Esta estrategia simplifica la metodología de resolución (el algoritmo de Thomas, que toma ventaja de la forma tridiagonal de la matriz para plantear la eliminación Gaussiana).

El problema radica en encontrar los flujos molares por cada componente

dados los flujos molares totales (L_i y V_i) junto a la temperatura (para el cálculo de K_{ij}). Como vimos, estos algoritmos implican un gran número de iteraciones para mezclas altamente no-ideales, en las cuales debe considerarse la dependencia de K_{ij} con las composiciones. Considerando simultáneamente todas las correcciones (el método de Tomich -ver Sección (X.5)) se evitan problemas de convergencia independientemente del tipo de mezcla a tratar (si existe una gran diferencia o no entre temperaturas de burbuja y rocío) pero se incrementa el tiempo de cómputo.

No obstante, ya mencionamos que la experiencia demuestra que el método de Tomich, si bien es bastante útil para mezclas ideales y semi no-ideales, tiene inconvenientes con las mezclas no-ideales. Más aún, en general exige una buena inicialización para lograr convergencia. Por último, el tiempo que involucra la inversión del Jacobiano es muy importante cuando el número de etapas supera 40, aproximadamente.

Para resolver varios de estos problemas, en los métodos *inside-out*, (o de doble jerarquía -de lazo interno y externo anidados-) a diferencia de los métodos basados en la corrección simultánea de todas las variables (el analizado en la sección anterior -Naphali y Sandholm, por ejemplo-); se utiliza una estrategia de aproximación de valores para la constante de equilibrio tomando una función aproximada con respecto a la temperatura, de tal forma de lograr minimizar el tiempo de cómputo en los cálculos de temperatura de burbuja o rocío (en el lazo interno). Por lo tanto, dada la temperatura, las constantes de equilibrio pueden calcularse directamente mediante la aproximación utilizada, la cual se supone lineal dependiendo de un coeficiente, el cual debe calcularse sólo en las iteraciones externas (lazo externo).

Sin entrar en detalles sobre el método, la estrategia principal descansa en el hecho que en general la presión de vapor de los componentes tiende a formar líneas aproximadamente paralelas cuando se las grafica en función de la temperatura. Luego, puede aproximarse el valor de la constante K_i de cada componente en función de la volatilidades relativas, α_i con respecto a uno definido como base, K_b . Este componente base puede tomarse como un pseudo-componente o componente medio, que surge de promediar alguna propiedad; por ejemplo (Boston y Sullivan, 1974):

$$\ln K_b = \sum \omega_i \ln K_i \quad (69)$$

donde $\omega_i = t_i / \sum t_i$ con $i = 1, 2, \dots, NC$.

$$t_i = y_i \frac{\partial(\ln K_i)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (70)$$

la variación de K_b con la temperatura se adopta según la siguiente expresión:

$$\ln (K_b) = A - (B / T) \quad (71)$$

donde A y B se determinan a partir de evaluaciones de K_b a diferentes temperaturas. Luego para cada componente:

$$K_i = \alpha_i K_b$$

con lo cual dado el valor de K_b los otros K_i son calculados rápidamente.

También puede procederse de la misma forma para el cálculo de las entalpías, esto es, utilizar funciones de aproximación para las mismas, dependiendo de coeficientes que deberán ser evaluados por cada iteración del lazo interno; para luego en el lazo externo utilizar métodos rigurosos.

En síntesis, en el lazo interno, utilizando la aproximación del cálculo de la constante de equilibrio (y de las entalpías) se resuelven los perfiles de temperatura y composiciones de vapor y líquido, que satisfacen todos los balances. Sin embargo, para cada solución del lazo interno debemos chequear los resultados utilizando las relaciones termodinámicas exactas. Esto se realiza en un lazo externo, habiéndose cumplido las anteriores operaciones en el lazo interno de cálculo. Es de destacarse que en el lazo externo se itera sobre las constantes de aproximación de las fórmulas de K_b (A y B), o las correspondientes a la aproximación de entalpías, y no sobre las propiedades en sí. Esta estrategia permite reducir en mucho el tiempo de cómputo total, que para problemas con un gran número de componentes y etapas es también una limitante en los métodos matriciales globales como el propuesto por Naphtali y Sandholm.

En el lazo externo, el principal factor a controlar es la convergencia de las nuevas composiciones y volatilidades relativas entre los componentes. Para ello se utilizan modelos fisicoquímicos rigurosos. Si no coinciden los valores de volatilidad relativa así calculados para todos los componentes, se generan nuevos valores, los cuales son utilizados en las aproximaciones anteriormente mencionadas, en el lazo interno.

Pueden existir varias estrategias para el cálculo de los coeficientes de las funciones de aproximación para el cálculo de los K_{ij} , dependiendo del grado de convergencia del perfil de temperaturas, la no-idealidad de la mezcla, etc.

Russel (1983) introduce algunas modificaciones al método de Boston y Sullivan para contemplar de manera más natural diversas especificaciones y acelerar la convergencia. Para ello reordena las variables a converger en el lazo interno y externo, logrando ciertas ventajas de performance.

En general, este último método, con ciertas modificaciones, está implementado en varios simuladores comerciales. Las modificaciones tienen como

objeto una estrategia adecuada de inicializaciones para cada opción (especificaciones) posible.

En forma genérica, en los simuladores comerciales disponibles en el mercado se encuentran habitualmente una familia de métodos provenientes de la estrategia de doble jerarquía o (*inside-out*), y variantes pertenecientes a la familia de métodos de corrección simultánea, como el analizado en la sección anterior, propuesto por Napthali y Sandholm (1970). Nuevamente, para este último caso se introducen variantes que contemplan métodos específicos de inicialización según las especificaciones, el número de componentes o etapas presentes, el tipo de configuración, etc.

Dentro de este contexto, los métodos semi-rigurosos expuestos en la Sección (X.4) no son, por lo general, presentados como una alternativa en los simuladores comerciales. Sin embargo, su utilidad se manifiesta en la incorporación de variantes particulares de los mismos que son utilizados específicamente en la generación del primer perfil (inicialización), en la familia de algoritmos de correcciones simultáneas, en los cuales como ya sabemos el punto inicial es muy importante.

X.7 MÉTODOS DE RELAJACIÓN

La principal diferencia de esta clase de métodos radica en que los balances de materia, y a veces también los de energía, se resuelven en forma no estacionaria. Se parte de una condición inicial conocida (temperaturas, caudales y composiciones para todas las etapas) y se resuelven las ecuaciones diferenciales y algebraicas correspondientes en forma numérica a los efectos de obtener los cambios en temperaturas de etapas, caudales y composiciones. El resultado buscado es el estado estacionario al cual se llega, y no las trayectorias temporales.

Los métodos de relajación han mostrado ser muy estables. Presentan el inconveniente de la convergencia lenta respecto a los otros. Su importancia radica en que permiten la aproximación de las condiciones transitorias que ocurren entre el tiempo en que se produce una perturbación y el tiempo en que se alcanza el nuevo estado de equilibrio o estacionario. También es posible que en casos en que la convergencia sea dificultosa para los métodos anteriores pueda lograrse convergencia por medio de esta filosofía.

Un análisis de los métodos para simulación dinámica de equipos de separación múltiple etapa se verá en el Capítulo XV.

X.8 MÚLTIPLES SOLUCIONES EN EQUIPOS DE SEPARACIÓN MULTICOMPONENTES MÚLTIPLE ETAPA

Dado que el sistema de ecuaciones pertenecientes al modelo que representa a los equipos de separación multicomponentes en cascadas múltiple-etapa es por lo general fuertemente no lineal, no debiera extrañar la posibilidad de obtener múltiples soluciones. Por ejemplo, modelos sencillos (pero no-lineales) como los reactores

exotérmicos son conocidos por la presencia de más de una solución en estado estacionario, planteándose luego problemas tales como la controlabilidad, estabilidad de los estados estacionarios, si es posible alcanzarlos con ciertas políticas de puesta en marcha, si son reales (es decir que se corresponden con el comportamiento experimental del sistema), etc.

Si bien en el área de reactores el tema es bastante conocido, no se ha avanzado lo suficiente en el campo de la destilación. En efecto, dado que sólo hace unas pocas décadas pueden resolverse rigurosamente modelos adecuados para mezclas multicomponentes de comportamiento no-ideal, no debe asombrarnos que recién a partir de los últimos años se haya comenzado a reportar en la bibliografía, y por lo tanto a estudiar profundamente la posibilidad de la existencia de múltiples estados estacionarios en destilación, tanto convencional como azeotrópica o reactiva. Si bien se adoptaron diferentes planteos teóricos para estudiar esta cuestión, se pensaba originalmente que aún cuando podrían existir múltiples soluciones, éstas serían no reales, ya que corresponderían a temperaturas o composiciones fuera del rango de trabajo. En efecto, dado que las composiciones están limitadas entre cero y uno y las temperaturas en destilación son fuertemente acotadas, era natural pensar de esta manera, esto es, una solución real y eventualmente otras con identidad sólo matemática.

Desde el punto de vista teórico, el primer problema a comprender es que no existe un método general para poder estimar cuándo un sistema de ecuaciones no lineales tiene más de una solución. Existen métodos matemáticos (homotopía) que permiten plantear un sistema de ecuaciones diferenciales asociado al modelo analizado, de tal forma de encontrar todos los estados estacionarios del mismo. Sin embargo, la discusión de tales métodos está fuera del alcance de esta obra y resultan costosos de implementar en términos de modelado y esfuerzo de cálculo. Por otra parte, no se puede garantizar, aún así, que se encuentren todos los estados estacionarios (soluciones) posibles. Así las cosas, el problema aún hoy está más cerca del arte que de la ciencia. En efecto, para sistemas de ecuaciones no-lineales complejos las múltiples soluciones son en general encontradas a través de *experimentos* numéricos, perturbando ciertos parámetros de inicialización a partir de soluciones ya halladas, recorriendo un lazo de histéresis, como se mostrará más adelante.

Magnusen y colaboradores (1979) en un interesante trabajo fueron los primeros en reportar múltiples estados estacionarios en destilación azeotrópica. Existen varias formas de definir las multiplicidades o múltiples estados estacionarios. Aquí consideramos múltiples estados estacionarios al fenómeno por el cual, dadas las especificaciones estructurales de la columna (número de platos, platos de alimentación y extracciones, etc.), y las condiciones operativas (caudal de reflujo, calor en el rehervidor, etc.), encontramos distintos perfiles internos (de composiciones, caudales, temperatura, etc.) que satisfacen todas las ecuaciones del modelo, *fijadas las*

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

composiciones de todas las corrientes de entrada. Nótese que podemos también estudiar el caso contrario, en el cual tenemos múltiples estados de entrada que se correspondan a un perfil de la columna en la solución.

En el caso de referencia, los autores reportaron tres estados estacionarios posibles para ciertas especificaciones de la columna. A partir de este trabajo, numerosos reportes aparecieron en la literatura especializada comunicando nuevos casos, en diversas mezclas y con distintas configuraciones. Por ejemplo, entre los casos recientes pueden citarse el trabajo de Beckiaris y colaboradores (1993) detectando múltiples soluciones para una columna que trata una mezcla azeotrópica. También se han encontrado múltiples soluciones en columnas que tratan mezclas semi-ideales (Jacobsen y Skogestad, 1990), o en columnas reactivas, como por ejemplo los casos publicados por (Ciric y Miao, 1994) para la obtención de etilen-glicol, y Nijhuis y colaboradores (1993) para una columna de obtención de MTBE (metil, terbutil éter, un aditivo para la gasolina).

A partir de estos hallazgos, muchos grupos de investigación han tratado de investigar las causas de las multiplicidades. Entre otras, se ha determinado que los siguientes son factores que inciden fuertemente en la posibilidad de encontrar múltiples soluciones al resolver un modelo correspondiente a cascadas múltiple-etapa procesando mezclas multicomponentes:

- ▶ El número de soluciones esperadas depende de los coeficientes de los términos no-lineales (que a su vez dependen de las especificaciones realizadas). Pequeñas variaciones en estos coeficientes pueden afectar drásticamente la presencia o no de múltiples estados estacionarios.
- ▶ La existencia de múltiples soluciones en el modelo puede estar condicionada por el tipo de método fisicoquímico utilizado para la estimación de las propiedades.
- ▶ La inicialización influye drásticamente en el tipo de solución encontrada. En casos en los cuales existen múltiples soluciones, pequeños cambios en las inicializaciones pueden provocar la convergencia hacia una de ellas en detrimento de las otras.
- ▶ Las múltiples soluciones pueden estar directamente influenciadas por la forma (curvatura) de los perfiles de composiciones, etapa a etapa (Beckiaris y colaboradores, 1993).

En lo que sigue, y a modo de ilustración, se reproducirán algunos resultados obtenidos en el trabajo de Benz y colaboradores (1997) en el cual se analiza la influencia de distintos factores presentes en el modelo para la posibilidad de la obtención de múltiples soluciones, o en otros términos, la sensibilidad de la presencia de las múltiples soluciones a distintos parámetros característicos del modelo. En este trabajo se analiza un caso típico reportado en la literatura (Beckiaris y colaboradores,

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

1993); que consiste en una columna azeotrópica que procesa acetona, metanol y benceno, este último como agente de ruptura del azeótropo. Pueden obtenerse diferentes soluciones según el método empleado, ya sea desde el punto de vista de la estimación de las propiedades fisicoquímicas o del algoritmo propuesto para la simulación, y por último, los puntos de inicialización y la estrategia de resolución (técnica numérica) empleada.

En la Tabla (X.1) se indican los datos que caracterizan la columna bajo análisis.

Tabla X.1

ESPECIFICACIÓN	Relación de reflujo, calor entregado en el hervidor
Platos	44 (incluye rehervidor y condensador)
Condensador	Total
Alimentaciones	Agente de Arrastre (E): Benceno, plato: 40. Mezcla Azeotrópica: Acetona, heptano; plato: 40; composición molar: 0.9, 0.1; caudal: 100 kmol/min. Destilado = 90.9 Kmol/min
Método Fisicoquímico	UNIFAC, NRTL, WILSON, etc.

En la Figura (X.17) se indican diferentes resultados según sea el modelo utilizado.

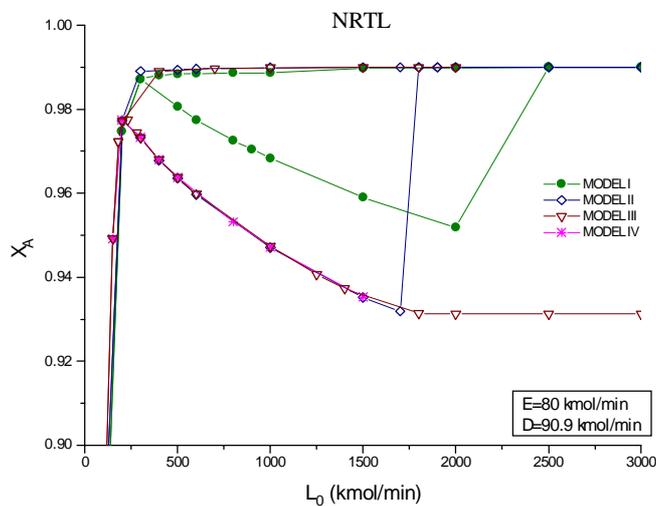


Figura (X.17)

Puede observarse que para cierto rango de valores L_0 (caudal reflujo a la torre) existen diferentes valores posibles de composición, X_A , del producto (destilado). La gráfica muestra que las ramas de *alta composición* o *baja composición* se obtienen a partir de distintos métodos de cálculo. No obstante, para este caso particular, también puede lograrse un diagrama similar utilizando un único algoritmo y variando los métodos de estimación para las propiedades fisicoquímicas. Aquí se emplean 4 algoritmos distintos, dos pertenecientes a la familia basada en la estrategia *inside-out* (Russel, 1983) y los otros basados en los métodos de corrección simultánea (Naphthali-Sandholm, 1971). Como puede observarse, aún manteniendo un mismo método de estimación para las propiedades fisicoquímicas, se obtienen diferentes soluciones, según el método (algoritmo) de resolución empleado.

Por otra parte, la Figura (X.18) muestra que para un mismo algoritmo de cálculo, utilizando diversos métodos de estimación para las propiedades fisicoquímicas encontramos nuevamente los distintos estados estacionarios, según el método empleado. En el trabajo citado se han utilizado algoritmos implementados en simuladores comerciales (PRO II y HYSIM), al igual que las correlaciones fisicoquímicas correspondientes.

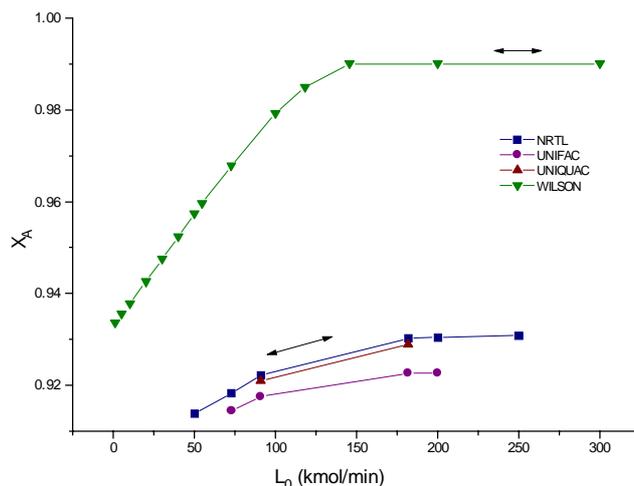


Figura X.18

Dentro de este contexto, cabe preguntarse si las soluciones son reales o bien un artilugio numérico, dependiendo del modelo adoptado. En este caso debemos comprender que cuando se introduce un cambio en el modelo fisicoquímico simplemente cambiamos el modelo, y por lo expresado más arriba, podemos encontrar o no en cada uno de ellos, múltiples soluciones. También sucede lo mismo para las

distintas hipótesis adoptadas, ya que involucran un cambio de modelo.

Por otra parte, si utilizamos un mismo modelo (riguroso) y además las mismas ecuaciones para la estimación de las propiedades fisicoquímicas, y encontramos múltiples estados estacionarios, entonces debemos suponer que todos ellos son soluciones al modelo (no el sistema real) planteado. Si hacemos que el modelo sea cada vez más riguroso (próximo al comportamiento real) y las soluciones aún subsisten, debemos deducir que existen muchas posibilidades acerca de la existencia de los múltiples estados estacionarios.

Para la verificación de los mismos, también podríamos utilizar simuladores dinámicos, ya que ellos no sólo nos indican los distintos estados finales obtenidos, sino también la trayectoria temporal seguida por las variables cuando *vian* de un estado al otro. Además, puede estudiarse la estabilidad de cada solución.

Por otra parte, nos podríamos preguntar cómo alcanzar (de existir y ser estables) todos los estados estacionarios posibles en función de una política particular de arranque de la columna. Este punto será discutido en el Capítulo XV, utilizando lógicamente un simulador dinámico.

Obviamente, la única forma de verificar la existencia de los múltiples estados estacionarios para un sistema dado es recurriendo a la experimentación, hecho que debe realizarse en una planta piloto. Dorn y colaboradores (1997), han probado bajo ciertas condiciones, la existencia de múltiples estados estacionarios en una columna operando en una planta piloto.

PROBLEMAS PROPUESTOS

P1) Plantee relajar la hipótesis que asume la ausencia de reacciones químicas. ¿Qué debe modificarse en este caso y qué nuevos datos necesita para plantear el modelo? Escriba el sistema de ecuaciones resultante.

P2) ¿Cómo se puede tener en cuenta el calor intercambiado a través de las paredes de la columna considerando el cálculo de los respectivos coeficientes peliculares? ¿Complica esto el método de solución del sistema de ecuaciones?.

P3) ¿Cómo se puede contemplar en el modelo un extractor líquido-líquido?. ¿Es necesario modificar sustancialmente el modelo ya discutido?. ¿Y para un sistema que contiene dos fases líquidas y una vapor ?.

P4) ¿Los métodos rigurosos discutidos, aseguran convergencia cualquiera sea el punto de inicialización utilizado?. Teóricamente, cuando la mezcla es no-ideal, ¿puede demostrarse que la inicialización que toma un perfil lineal es menos adecuada que una estimada resolviendo el sistema con métodos semi-rigurosos?.

P5) Plantee un diagrama de flujos para confeccionar un programa que calcule una torre de destilación por el método propuesto por Naphthali y Sandholm. Suponga que dispone de subrutinas para la estimación de las propiedades fisicoquímicas necesarias,

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

al igual que los métodos numéricos de resolución de sistemas de ecuaciones algebraicas que necesite.

P6) ¿Se complica el planteo del modelo si se quiere resolver sistemas de columnas acopladas cualquiera sea las conexiones entre ellas? ¿Cuál es el problema más importante a resolver?. ¿Proviene de agregar nuevas variables o está asociado a la representación estructural del sistema?.

P7) ¿Cuál es la razón por la cual puede esperarse que una columna de destilación tenga más de un estado estacionario?. ¿Qué puede hacer para confirmar si son reales?

P8) ¿Cuándo se justifica el uso de modelos simplificados para estimar costos de columnas de destilación?.

P9) ¿Puede utilizar el modelo discutido en este capítulo para verificar la performance de un lazo de control?. ¿Y para diseñar una columna batch?.

P10) Suponga que debe diseñar una columna con rellenos y dispone de un simulador con módulos como los discutidos en este capítulo. ¿Cómo debe proceder?.

BIBLIOGRAFÍA CITADA

- ▶ Billingsly, D. S., *On the Numerical Solution of Problems in Multicomponent Distillation at Steady State II*, AIChE J., Vol. 16(3), pág. 441 (1970).
- ▶ Billingsly, D. S. y G. W. Boynton, *Iterative Methods for Solving Problems in Multicomponent Distillation at the Steady State*, AIChE, J. Vol. 17 (1), pág. 65 (1971).
- ▶ Boston E. y S. Sullivan, *A New Class of Solution Methods for Multicomponent, Multistage Separation Processes*, Can. J. Chem. Engng., pág. 52 (1974).
- ▶ Boston E., *Inside-Out Algorithms for Multicomponent Separation Process Calculations*, ACS Symp. Ser., Nro. 124 (1980).
- ▶ Dorn, C., T. Gutlinger y M. Morari, *Experimental Study of Steady States in Homogeneous Azeotropic Distillation*, Proceedings of Distillation and Absorption '97, IChemE, Maastricht (1997).
- ▶ Economopoulos, A. P, *A Fast Computer Method for Distillation Calculations*, Chem. Eng., pág. 91 (1978).
- ▶ Friday, J. R. y B. D. Smith, *An Analysis of the Equilibrium stage Separation Problem-Formulation and Convergence*, AIChE J., Vol. 10 (5).

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

- ▶ Goldtein, R. P. y R. B. Stanfield, *Flexible Method for the Solution of Distillation Design Problems Using the Newton-Raphson Technique*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 9 (1), pág. 78 (1970).
- ▶ Ketchum, R. G., *A Combined Relaxation Method as a New Global Approach to the Computation of Thermal Separation Processes*, Chem. Eng. Sci., Vol. 34, pág. 386 (1979).
- ▶ Koehler, J., P. Aguirre y E. Blass, *Minimum Reflux Calculations for Non-Ideal Mixtures Using the Reversible Distillation Model*, Chem. Eng. Sci., 46 (12), págs. 3007-3021 (1991).
- ▶ Lapidus, L., *Digital Computation for Chemical Engineers*, Mc. Graw Hill Book Co., NY., pág. 254 (1962).
- ▶ Levy, S.G., D. B. Van Dogen y M. Doherty, *Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillation. A Minimum Reflux Calculation for Non-ideal and Azeotropic Columns*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 24, págs. 463-474 (1985).
- ▶ Lewis, W. K. y G. L. Matheson, *End. Eng. Chem.*, 24, págs. 496-498 (1932).
- ▶ Naphtali, L. M y D. P. Sandholm, *Multicomponent Separation Calculations by Linearization*, AIChE J. (Vol. 16(1)), pág.148 (1971).
- ▶ Ohmura, S. y S. Kasahara, *New Distillation Calculation Method Utilizing Salient Features of Both Short-Cut and Tray-by-Tray Method-Semitray-by-Tray Method*, J. Chem. Eng. Japa, Vol. 11(13), pág. 185 (1978).
- ▶ Russel, R., *A Flexible and Reliable Method Solves Single Tower and Crude Distillation Column Problems*, Chem. Eng., 90, págs. 53-59 (1983).
- ▶ Thiele, E. W. y R. L. Geddes, *Ind., Eng., Chem.*, 25, pág. 290 (1933).
- ▶ Tomich, T. F., *A New Simulation Method For Equilibrium Stage Process*, AIChE J. Vol. 16(2), pág. 229 (1970).
- ▶ Wang, J. C. y G. E. Henke, *Tridiagonal Matrix for Distillation*, Hydroc. Processing Vol. 45(8), pág. 155 (1966).
- ▶ Wang, J. C. et. al., *A Review on the Modeling and Simulation of Multi-Stage Separation Processes*, Foundations of Computer Aided Chemical Process Design, Eng. Foundation, NY (1981).

Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos

Autor: Nicolás J. Scenna y col.

ISBN: 950-42-0022-2 - ©1999

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA

- ▶ King, J., *Separation Processes*, Mc. Graw-Hill, New York (1980).
- ▶ Henley, E. y J. D. Seader, *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*, John Wiley & E. Sons, New York (1981).
- ▶ Holland, C. D., *Fundamentals of Multicomponent Distillation*, Mc. Graw-Hill, New York.
- ▶ 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).
- ▶ Mah, R. S. H. y W. Seider editores, *Foundations of Computer-Aided Chemical Process Desing*, Vol. I y II, Published by the Engineering Foundation, N.Y (1981).