

## **TEMA 2. MÉTODOS RIGUROSOS PARA EL CÁLCULO DE OPERACIONES DE SEPARACIÓN DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES**

### **1. INTRODUCCIÓN**

Hasta 1950, los cálculos correspondientes a los problemas de rectificación tenían que realizarse "a mano". Aunque se disponía de métodos rigurosos, eran difíciles de aplicar, incluso en el caso de columnas muy pequeñas. En esta época, los métodos aproximados constituían la principal herramienta de diseño y los rigurosos sólo se aplicaban para columnas muy pequeñas o para comprobar el diseño final. La aparición de los ordenadores invirtió la situación: los métodos rigurosos, cuya aplicación hasta el momento requería varios días de trabajo, o incluso semanas, suponían ahora muy poco tiempo de cálculo con el ordenador y por tanto no tenía sentido aceptar como buenas las inexactitudes e imprecisiones de los métodos aproximados. En la actualidad, los métodos rigurosos han pasado a ser la principal herramienta de diseño, quedando como único papel de los métodos aproximados el proporcionar una estimación inicial para los cálculos rigurosos y eliminar las opciones menos adecuadas.

El diseño final del equipo de etapa múltiple requiere una determinación rigurosa de la temperatura, la presión, los caudales y composiciones de las corrientes y las velocidades de transferencia de calor para cada etapa. Dada la elevada no linealidad de las ecuaciones que describen el proceso, es necesario resolver el problema general por el uso de procedimientos iterativos y los diversos métodos difieren en la selección del conjunto de variables independientes.

Históricamente, los primeros intentos para la resolución del sistema de ecuaciones formado por los balances de materia, las relaciones de equilibrio, los sumatorios de fracciones molares y los balances de entalpía (sistema de ecuaciones MESH) fueron los métodos clásicos de cálculo etapa a etapa y ecuación a ecuación de Lewis-Matheson (1932) y Thiele-Geddes (1933), aplicables a columnas convencionales (se introduce un único alimento y se extraen dos productos, el destilado por la cabeza y el residuo por la cola). Sin embargo, la mayor parte de los métodos modernos son métodos "componente a componente", haciendo referencia este tipo de designación a la forma en que se agrupan y se resuelven los sistemas de ecuaciones.

Los métodos clásicos de cálculo etapa a etapa y ecuación a ecuación de Lewis-Matheson y de Thiele-Geddes constituyen un primer intento de resolución de las ecuaciones MESH. Aunque ambos fueron ampliamente utilizados para cálculos manuales en los años siguientes a su aparición en la bibliografía, se observó un comportamiento numéricamente inestable cuando se intentó su programación en un ordenador digital. El método  $\theta$  de convergencia,

desarrollado por Holland y col., mejoró el método de Thiele-Geddes y ha sido utilizado con éxito en diferentes versiones.

En la actualidad se utilizan métodos que resuelven las ecuaciones MESH a partir de un conjunto de ecuaciones lineales simultáneas para las  $N$  etapas, agrupadas para cada componente. Estos métodos se pueden clasificar dentro de cuatro grandes grupos:

- Métodos de punto de burbuja (BP), que calculan la temperatura de los pisos por resolución de la ecuación del punto de burbuja.
- Métodos de suma de caudales (SR), que usan los balances de energía para obtener la temperatura de los pisos.
- Métodos de Newton  $2N$ , que calculan las temperaturas y el caudal total al mismo tiempo, pero las composiciones en un paso separado.

Estas tres clases de métodos separan las ecuaciones MESH en grupos, que resuelven a través de una serie de pasos.

- Método de Newton global o de corrección simultánea (SC), que resuelve todas las ecuaciones MESH simultáneamente.

Recientemente se han desarrollado otros métodos (métodos inside-out, métodos de relajación, métodos de homotopía, métodos de no equilibrio, etc.) que intentan solucionar a los problemas de convergencia que presentan los métodos anteriores, así como dar cobertura a la resolución de problemas de separación de mezclas cada vez más complejas.

En general, los métodos modernos están ya programados, son rápidos y requieren un espacio mínimo de memoria en un ordenador, aunque normalmente están limitados a un número relativamente reducido de posibilidades para la especificación de variables.

## **2. MÉTODOS ETAPA A ETAPA Y ECUACIÓN A ECUACIÓN**

### **2.1. Método de Thiele-Geddes**

Es un método aplicable a columnas de destilación convencionales.

La notación utilizada es la siguiente (coincide más o menos con la utilizada para los métodos aproximados):

D	caudal molar de destilado
$L_o$	reflujo externo
B	caudal molar de residuo
Piso 0	condensador
Piso 1	primer plato de la columna (cabeza)

Piso f	piso de alimentación
Piso N	último piso de la columna (base)
Piso N+1	caldera
$V_j$	caudal de vapor que abandona el piso j
$\bar{V}_j$	caudal de vapor que llega al piso j-1
$V_j = \bar{V}_j$	si no se introduce ningún vapor entre los pisos j y j-1
$L_j$	caudal de líquido que abandona el piso j
$\bar{L}_j$	caudal de líquido que llega al piso j+1
$L_j = \bar{L}_j$	si entre los pisos j y j+1 no se introduce ningún líquido

Los caudales molares de cada componente se identifican por las letras minúsculas v y l, según se refiera a las corrientes de vapor o líquido. El subíndice i hace referencia al componente y el j al piso en cuestión. Así pues,

$$\begin{aligned}
 v_{ji} &= V_j y_{ji} & l_{ji} &= L_j x_{ji} \\
 \bar{v}_{ji} &= \bar{V}_j \bar{y}_{ji} & \bar{l}_{ji} &= \bar{L}_j \bar{x}_{ji} \\
 d_i &= D X_{Di} & b_i &= B X_{Bi}
 \end{aligned}
 \tag{2.1}$$

obsérvese que X para el destilado no distingue la condición térmica a la que se encuentra esa corriente.

Dado que se supone que las etapas son ideales y el vapor y el líquido que abandonan cada etapa están en equilibrio, los caudales de cada componente pueden relacionarse mediante factores de absorción ( $A_{ji}$ ) o de desorción ( $S_{ji}$ ):

$$\begin{aligned}
 y_{ji} &= K_{ji} x_{ji} \\
 V_j L_j y_{ji} &= K_{ji} V_j L_j x_{ji} \\
 L_j v_{ji} &= K_{ji} V_j l_{ji} \\
 \text{o} & \\
 v_{ji} &= \left( \frac{K_{ji} V_j}{L_j} \right) l_{ji} = S_{ji} l_{ji} \\
 l_{ji} &= \left( \frac{L_j}{K_{ji} V_j} \right) v_{ji} = A_{ji} v_{ji} \quad \text{donde} \\
 A_{ji} &= 1 / S_{ji}
 \end{aligned}
 \tag{2.2}$$

El método de Thiele-Geddes se caracteriza por la elección de las temperaturas a través de la columna como variables independientes. La aplicación del método requiere los siguientes datos de partida:

- número de platos en cada sección de la columna.
- caudal, composición y condición térmica del alimento

- otras dos variables como por ejemplo el caudal de destilado y el de reflujo

El organigrama de cálculo se muestra en la figura 2.1. y las ecuaciones a aplicar se desarrollan a continuación.

Sea una columna convencional, un balance de materia alrededor del condensador conduce a

$$v_{1i} = l_{0i} + d_i \quad (2.3)$$

y dividiendo ambos miembros de esta ecuación por  $d_i$ , y considerando que:

$$\frac{l_{0i}}{d_i} = \frac{L_o X_{oi}}{DX_{Di}} = \frac{L_o X_{oi}}{DK_{oi} X_{oi}} = \frac{L_o}{K_{oi} D} = A_{oi} \quad (2.4)$$

se obtiene la siguiente ecuación para el condensador:

$$\boxed{v_{1i} / d_i = A_{oi} + 1} \quad (2.5)$$

Para un condensador total  $x_{oi} = X_{Di}$ ,  $l_{0i}/d_i = L_o/D$ , que también se designa por  $A_{oi}$ .

En el sector de enriquecimiento, un balance de materia alrededor de un piso  $j$  y la cabeza de la columna, dividiendo ambos miembros por  $d_i$ , conduce a:

$$\frac{v_{ji}}{d_i} = \frac{l_{j-1,i}}{d_i} + 1 \quad (2.6)$$

Dado que  $l_{j-1,i} = A_{j-1,i} v_{j-1,i}$  se llega:

$$\frac{l_{j-1,i}}{d_i} = A_{j-1,i} \left( \frac{v_{j-1,i}}{d_i} \right) \quad (2.7)$$

y la sustitución de esta expresión por  $(l_{j-1,i}/d_i)$  en la ecuación (2.6), da como resultado la siguiente ecuación para la etapa  $j$  del sector de enriquecimiento:

$$\boxed{v_{ji} / d_i = A_{j-1,i} (v_{j-1,i} / d_i) + 1 \quad 2 \leq j \leq f - 1} \quad (2.8)$$

Análogamente se deduce, para el piso de alimentación:

$$\boxed{\bar{v}_{fi} / d_i = A_{f-1,i} (v_{f-1,i} / d_i) + 1} \quad (2.9)$$

$$\boxed{\bar{l}_{f-1,i} / b_i = S_{fi} (l_f / b_i) + 1} \quad (2.10)$$

Se pueden deducir ecuaciones totalmente análogas a las anteriores planteando balances de materia alrededor de la caldera:

$$\frac{I_{Ni}}{b_i} = \frac{V_{N+1}y_{n+1,i}}{b_i} + 1$$

donde

$$\frac{v_{N+1,i}}{b_i} = \frac{V_{N+1}Y_{N+1,i}}{Bx_{Bi}} = \frac{V_{N+1}K_{N+1,i}x_{Bi}}{Bx_{Bi}} = \frac{V_{N+1}K_{N+1,i}}{B} = S_{N+1,i}$$
(2.11)

que se reduce a la siguiente ecuación para la caldera:

$$\boxed{I_{Ni} / b_i = S_{N+1,i} + 1}$$
(2.12)

mientras que un balance alrededor de la caldera y un piso j conduce a:

$$\frac{I_{j-1,i}}{b_i} = \frac{v_{j,i}}{b_i} + 1$$

donde

$$\frac{v_{j,i}}{b_i} = S_{ji} \frac{I_{ji}}{b_i}$$
(2.13)

reduciéndose a la siguiente ecuación para una etapa j del sector de agotamiento:

$$\boxed{I_{j-1,i} / b_i = S_{ji}(I_{ji} / b_i) + 1 \quad f + 1 \leq j \leq N}$$
(2.14)

En las ecuaciones (2.3) a (2.14) se ha considerado lo siguiente:

$A_{oi} = L_o/K_{oi}D$  para un condensador parcial y  $A_{oi} = L_o/D$  para un condensador total.

$A_{ji}$  = factor de absorción;  $A_{ji} = L_j/K_{ji}V_j$

$\bar{I}_{f-1,i}$  = caudal molar de i, en estado líquido, que llega al piso de alimentación,  $f_i$ ;

$\bar{I}_{f-1,i} = I_{f-1,i} + I_{Fi}$

$I_{Fi}$  = caudal molar de i que llega a la columna en la porción líquida del alimento

$S_{ji}$  = factor de desorción (stripping factor);  $S_{ji} = K_{ji}V_j / L_j$  y  $S_{N+1,i} = K_{N+1,i}V_{N+1} / B$

$\bar{v}_{fi}$  = caudal molar de i, en estado vapor, que llega al piso f-1;  $\bar{v}_{fi} = v_{fi} + v_{Fi}$

$v_{Fi}$  = caudal molar de i que llega a la columna en la porción vapor del alimento

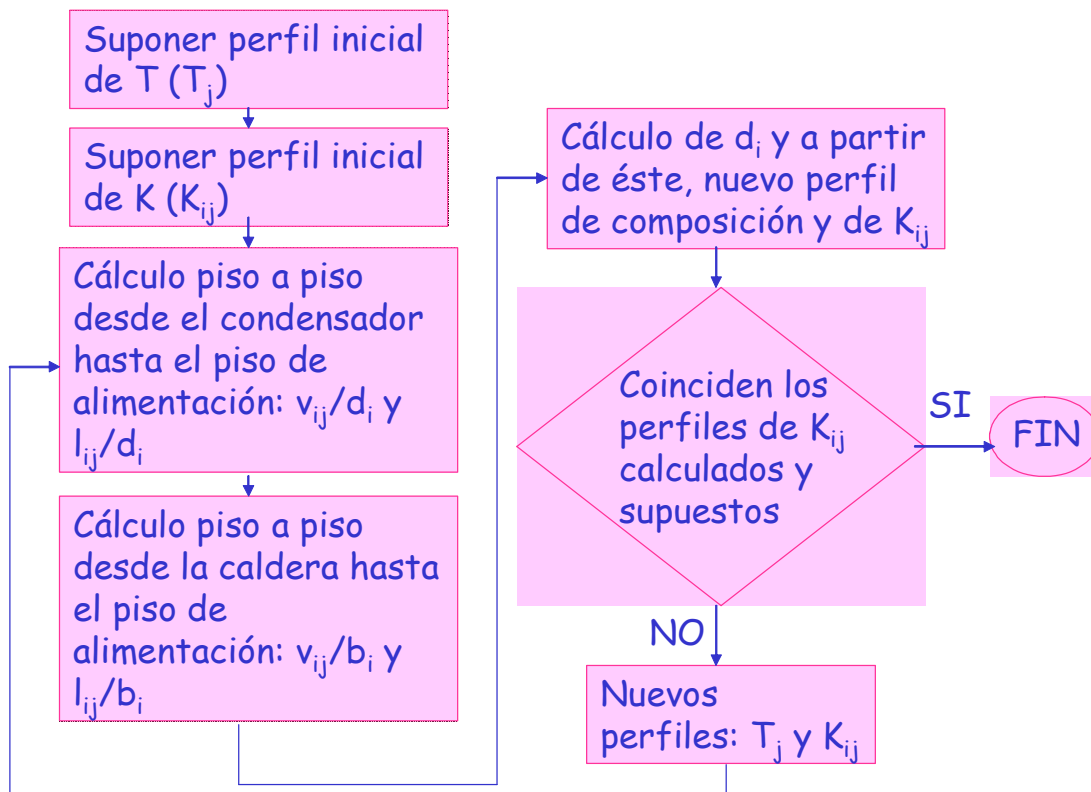


Figura 2.1

Dado un conjunto inicial de valores de L/V y de T supuestos para cada etapa, los cálculos se comienzan desde cada extremo de la columna y avanzan hacia el piso de alimentación, obteniéndose los caudales para cada componente por las ecuaciones (2.2), (2.5), (2.8) a (2.10), (2.12) y (2.14). Al llegar al piso de alimentación, y para un alimento líquido a su temperatura de ebullición,  $\bar{v}_{fi} = v_{fi}$  y por tanto:

$$\frac{b_i}{d_i} = \frac{\bar{v}_{fi}/d_i}{v_{fi}/b_i} \quad (2.15)$$

donde  $\bar{v}_{fi}/d_i$  se calcula usando las ecuaciones del sector de enriquecimiento y  $v_{fi}/b_i$  por las del de agotamiento:

$$\frac{v_{fi}}{b_i} = S_{fi} \left( \frac{l_{fi}}{b_i} \right) \quad (2.16)$$

Después de determinar  $b_i/d_i$ ,  $d_i$  se calcula a partir de un balance global de materia:

$$d_i = \frac{FX_i}{1 + (b_i/d_i)} \quad (2.17)$$

El uso de este valor de  $d_i$  permite el cálculo de los caudales individuales a través de la columna.

Para un alimento parcialmente vaporizado, un balance entre el piso por encima del de alimentación y el condensador proporciona:

$$\frac{v_{fi}}{d_i} + \frac{v_{Fi}}{d_i} = \frac{l_{f-1,i}}{d_i} + 1 \quad (2.18)$$

que puede reordenarse del siguiente modo:

$$\left( \frac{v_{fi}}{b_i} \right) \left( \frac{b_i}{d_i} \right) + \left( \frac{v_{Fi}}{FX_i} \right) \left( \frac{FX_i}{d_i} \right) = \frac{l_{f-1,i}}{d_i} + 1 \quad (2.19)$$

donde

$$\frac{v_{Fi}}{FX_i} = 1 - \frac{l_{Fi}}{FX_i} \quad \text{y} \quad \frac{FX_i}{d_i} = 1 + \frac{b_i}{d_i}$$

que, finalmente proporciona:

$$\frac{b_i}{d_i} = \frac{\frac{l_{f-1,i}}{d_i} + \frac{l_{Fi}}{FX_i}}{\frac{v_{fi}}{b_i} + \frac{v_{Fi}}{FX_i}} \quad (2.20)$$

La ecuación (2.20) puede usarse para calcular  $b_i/d_i$  a partir de los resultados obtenidos considerando un alimento en cualquier condición térmica: para alimentos líquidos  $l_{Fi} = FX_i$  y  $v_{Fi} = 0$  y para alimentos en fase vapor:  $v_{Fi} = FX_i$  y  $l_{Fi} = 0$ .

Finalmente se obtiene un nuevo perfil de temperatura a partir de los valores calculados de las variables según:

$$y_{ji} = \frac{\left( \frac{v_{ji}}{d_i} \right) d_i}{\sum_{i=1}^c \left( \frac{v_{ji}}{d_i} \right) d_i} \quad (2.21)$$

$$x_{ji} = \frac{\left( \frac{l_{ji}}{d_i} \right) d_i}{\sum_{i=1}^c \left( \frac{l_{ji}}{d_i} \right) d_i} \quad (2.22)$$

y los nuevos valores de las temperaturas de prueba (o de las  $K_b$ , siendo  $b$  el componente de referencia para el cálculo de las volatilidades) en cada etapa para la siguiente iteración se calculan a partir de las  $y_{ji}$  o  $x_{ji}$  y las ecuaciones del punto de rocío o del punto de burbuja.

La aplicación del método de Thiele-Geddes tal y como se describe en la figura 2.1. puede hacerse de manera no rigurosa, si una vez calculados los  $d_i$  y  $b_i$  se obtienen los caudales  $L_j$  y  $V_j$  directamente del sumatorio de los  $l_{ij}$  y  $v_{ij}$  procedentes de los cálculos piso a piso, sin hacer ninguna comprobación del cumplimiento del balance de entalpía, o de manera rigurosa, si los caudales  $L_j$  y  $V_j$  se obtienen a partir del balance de entalpía.

## **2.2. Método de Lewis-Matheson**

Difiere del de Thiele-Geddes en la elección de la distribución de cada componente entre la cabeza y la cola como variables independientes, en lugar del perfil de temperatura. Si se considera el mismo conjunto de especificaciones que en el caso de Thiele-Geddes, se pueden realizar los cálculos desde la cabeza y la base hacia el piso de alimentación a partir de la distribución de productos supuesta. En la figura 2.2 se muestra el organigrama de cálculo correspondiente: partiendo del conjunto de  $x_{Di}$  supuestas, los cálculos se inician en la cabeza de la columna y se continúan hacia el piso de alimentación, para dar un conjunto de valores de  $\bar{v}_{fi}$ . La multiplicación de cada uno de éstos por  $\bar{v}_f$  da  $\bar{v}_{fi}$ . La división de  $\bar{v}_{fi}$  por el correspondiente caudal de destilado da un valor de  $\bar{v}_{fi}/d_i$ . Análogamente, a partir de los resultados obtenidos al realizar los cálculos desde la base hacia el piso de alimentación puede calcularse un valor de  $v_{fi}/b_i$ . Como se vio en la sección anterior, en el caso de un alimento líquido a su temperatura de burbuja, el valor de  $b_i/d_i$  viene dado por (2.15) y  $d_i$  está dado por la ecuación (2.17).

La composición del destilado para la siguiente iteración se obtiene:

$$x_{Di} = \frac{d_i}{\sum_{i=1}^c d_i} \quad (2.23)$$

y los  $Dx_{Di}$  para la siguiente iteración se calculan utilizando el valor de  $D$  especificado y el  $x_{Di}$  dado por la ecuación (2.23) mientras que los correspondientes valores de  $Bx_{Bi}$  se obtienen del balance global de materia,  $Bx_{Bi} = Fx_i - Dx_{Di}$ .

La secuencia de pasos para los cálculos en cada sector:

a) Sector de enriquecimiento



- a partir de  $d_i$ , se calculan  $y_{1i}$
- un cálculo de punto de rocío permite obtener  $x_{1i}$ .
- para los demás pisos:

$$y_{ji} = \frac{L_{j-1}x_{j-1}}{V_j} + \frac{d_i}{V_j} \text{ por transformación de (2.6)} \quad (2.24)$$

- al llegar a  $j = f$ :

$$\frac{\bar{V}_{ffi}}{d_i} = \frac{\bar{V}_f \bar{y}_{fi}}{d_i} \quad (2.25)$$

### b) Sector de agotamiento

- a partir de  $b_i$ , se calculan  $x_{bi}$
- un cálculo de punto de burbuja permite obtener  $y_{Bi}$ .
- para los demás pisos:

$$x_{ji} = \frac{V_{j+1}y_{j+1}}{L_j} + \frac{b_i}{L_j} \text{ por transformación de (2.11)} \quad (2.26)$$

$y_{ji}$ : en equilibrio con las  $x_{ji}$

- al llegar a  $j = f$ :

$$\frac{v_{fi}}{b_i} = \frac{Vy_{fi}}{b_i} \quad (2.27)$$

a continuación se calcula  $b_i/d_i$  (por 2.15 ó 2.20), y  $d_i$  por (2.17), comparándose con el valor supuesto.

El desarrollo del método de Lewis-Matheson descrito en el organigrama de la figura 2.2 permite resolver un problema de simulación. Sin embargo, el método de Lewis-Matheson, al contrario del de Thiele-Geddes, puede plantearse también como método de diseño ya que permite realizar los cálculos de la columna utilizando el número de pisos en el sector de agotamiento y el número de pisos en el sector de enriquecimiento como variables de prueba. El esquema de cálculo sería el siguiente:

1. Especificación completa del alimento (caudal, composición, temperatura y presión), de  $d_i$  (o  $b_i$ ) para los componentes HK y LK y de dos variables más ( $D$  y  $L_0$ ).
2. Suposición de  $N_R$ ,  $N_S$  y del resto de  $d_i$  no especificadas.
3. Cálculo piso a piso desde el condensador hasta el piso de alimentación y desde la caldera hasta el piso de alimentación (como en el método de Thiele-Geddes).

4. Comparación de las composiciones obtenidas para el piso de alimentación por ambos caminos. Si no coinciden, repetir desde el paso 2.

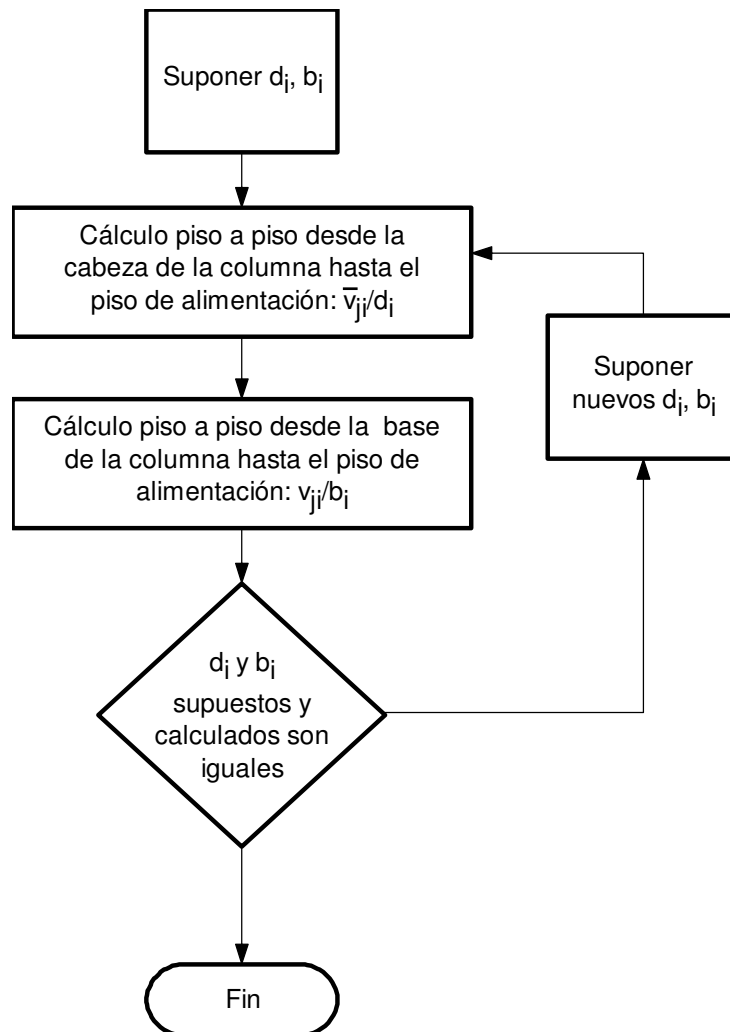


Figura 2.2

### 3. LOS MÉTODOS COMPONENTE A COMPONENTE

#### **3.1. La matriz tridiagonal. Algoritmo de Thomas**

Frecuentemente, los sistemas de ecuaciones que resultan al aplicar los métodos componente a componente suelen dar lugar a una matriz de coeficientes en forma de matriz tridiagonal, y se resuelven mediante un método de eliminación progresiva que recibe el nombre de algoritmo de Thomas.

##### **3.1.1. Nomenclatura. Sistema de ecuaciones MESH**

Sea la etapa de equilibrio de la figura 2.3. y la columna de la figura 2.4:

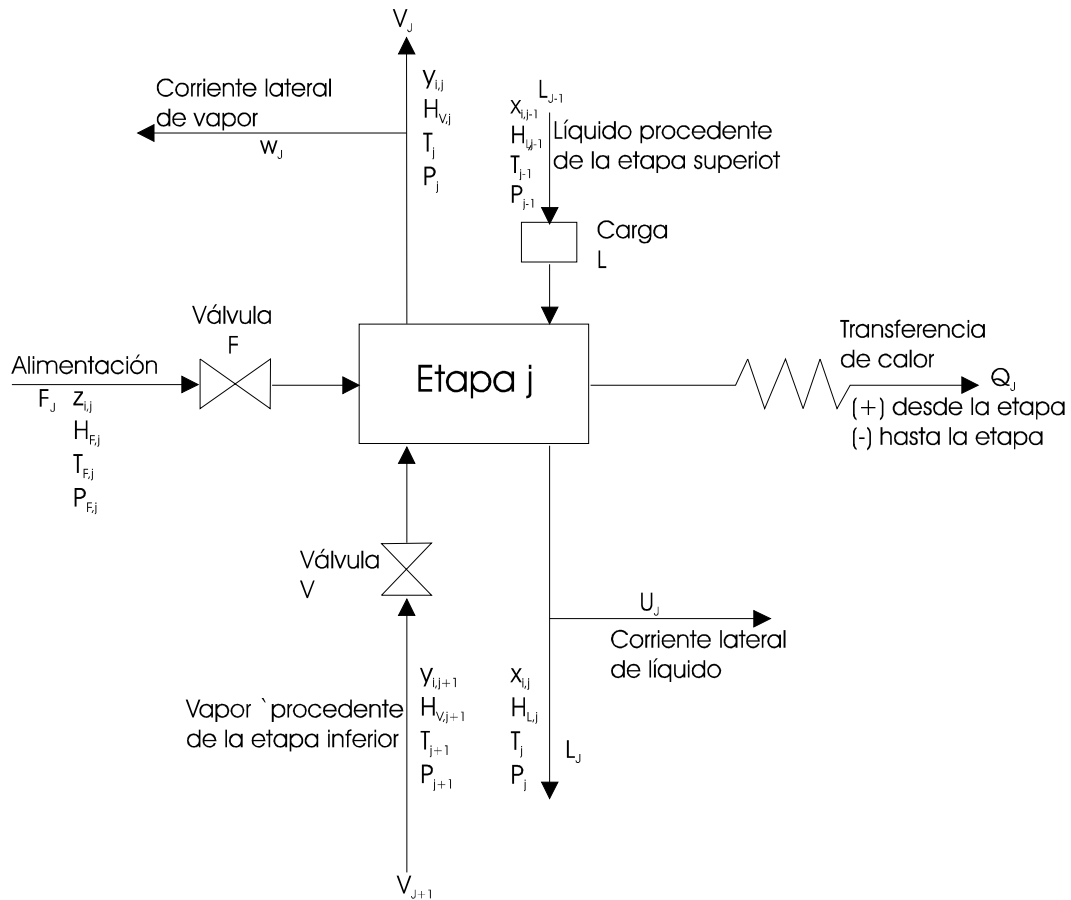


Figura 2.3

Las ecuaciones MESH (M = balance de materia, E = equilibrio, S = sumatorio de fracciones molares o másicas y H = balance de entalpía) para una etapa j pueden escribirse:

1. M- balances de materia para cada componente (c ecuaciones para cada etapa):

$$M_{ij} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_jz_{ij} - (L_j + U_j)x_{ij} - (V_j + W_j)y_{ij} = 0 \quad (2.28)$$

2. E- relaciones de equilibrio entre fases para cada componente (c ecuaciones por etapa):

$$E_{ij} = y_{ij} - K_{ij}x_{ij} = 0 \quad (2.29)$$

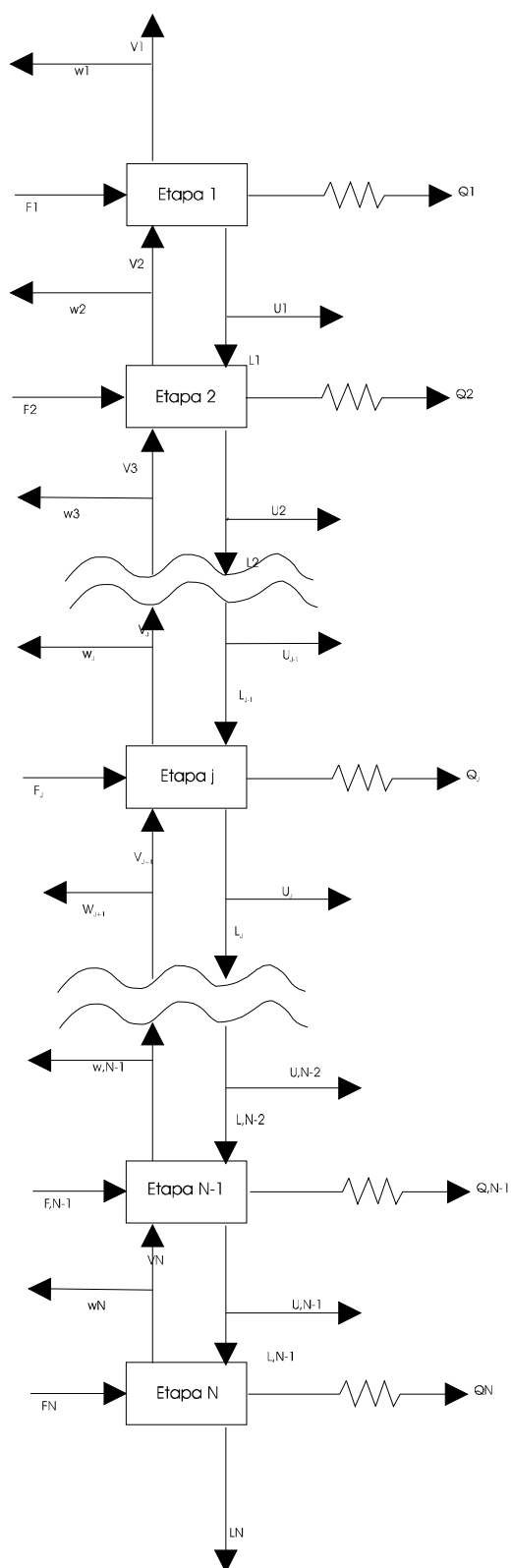


Figura 2.4

3. S - Sumatorios de las fracciones molares (una para cada etapa):

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^c y_{ij} - 1.0 = 0 \quad (2.30)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^c x_{ij} - 1.0 = 0$$

4. H- Balance de energía (uno para cada etapa):

$$H_j = L_{j-1}H_{L_{j-1}} + V_{j+1}H_{V_{j+1}} + F_jH_{F_j} - (L_j + U_j)H_{L_j} - (V_j + W_j)H_{V_j} - Q_j = 0 \quad (2.31)$$

Si se modifican las ecuaciones MESH de forma que en las ecuaciones M se sustituyen los  $y_{ij}$  por  $K_{ij}x_{ij}$  y los  $L_j$  por su valor en función de  $W_j$ ,  $U_j$  y  $V_j$  dado por el balance global de materia, se puede obtener la siguiente ecuación para cada componente y etapa, donde se ha omitido el subíndice  $i$  para los términos B, C y D:

$$A_j x_{j,j-1} + B_j x_{ij} + C_j x_{i,j+1} = D_j \quad (2.32)$$

donde, si se tiene en cuenta que un balance global entre la etapa  $j-1$  y la cabeza de la columna proporciona:

$$L_{j-1} + \sum_{m=1}^{j-1} (U_m + W_m) + V_1 = V_j + \sum_{m=1}^{j-1} F_m \quad (2.33)$$

$$L_{j-1} = V_j + \sum_{m=1}^{j-1} (F_m - U_m - W_m) - V_1 \rightarrow A_j \quad (2.34)$$

$$B_j: (L_j + U_j) + (V_j + W_j) K_{ij} = \boxed{V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - U_m - W_m) - V_1} + U_j + (V_j + W_j) K_{ij} \quad (2.35)$$

siendo el entorno seleccionado para realizar los balances aquel en el que entran las corrientes  $\sum_{m=1}^{j-1} F_m$  y  $V_j$  y salen  $\sum_{m=1}^{j-1} U_m$ ,  $\sum_{m=1}^{j-1} W_m$ ,  $V_1$  y  $L_{j-1}$ . Por tanto, en la ecuación (2.32), los valores de los coeficientes son:

$$A_j = V_j + \sum_{m=1}^{j-1} (F_m - W_m - U_m) - V_1 \quad 2 \leq j \leq N$$

$$B_j = - \left[ V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - W_m - U_m) - V_1 + U_j + (V_j + W_j) K_{i,j} \right] \quad 1 \leq j \leq N$$

$$C_j = V_{j+1} K_{i,j+1} \quad 1 \leq j \leq N - 1$$

$$D_j = -F_j z_{ij} \quad 1 \leq j \leq N \quad (2.36)$$



Las ecuaciones utilizadas en el algoritmo de Thomas son las siguientes: para la etapa 1, la ecuación (2.32) es de la forma  $B_1x_{i1} + C_1x_{i2} = D_1$ , y puede resolverse para  $x_{i1}$  en función de  $x_{i2}$  para dar:

$$x_{i1} = \frac{D_1 - C_1x_{i2}}{B_1} \quad (2.38)$$

Haciendo el cambio de variable:

$$p_1 = \frac{C_1}{B_1} \quad q_1 = \frac{D_1}{B_1} \quad (2.39)$$

$$x_{i1} = q_1 - p_1x_{i2} \quad (2.40)$$

Por tanto, los coeficientes de la matriz se transforman en  $B_1 \leftarrow 1$ ,  $C_1 \leftarrow p_1$  y  $D_1 \leftarrow q_1$ , donde  $\leftarrow$  quiere decir "reemplazado por". Sólo se necesita conservar los valores de  $p_1$  y  $q_1$ .

Para la etapa 2:

$$x_{i2} = \frac{D_2 - A_2q_1}{B_2 - A_2p_1} - \left( \frac{C_2}{B_2 - A_2p_1} \right) x_{i3} \quad (2.41)$$

tomando:

$$q_2 = \frac{D_2 - A_2q_1}{B_2 - A_2p_1} \quad y \quad p_2 = \frac{C_2}{B_2 - A_2p_1} \quad (2.42)$$

resulta:

$$x_{i2} = q_2 - p_2x_{i3} \quad (2.43)$$

De esta forma,  $A_2 \leftarrow 0$ ,  $B_2 \leftarrow 1$  y  $C_2 \leftarrow p_2$  y  $D_2 \leftarrow q_2$ . Sólo se necesita conservar los valores de  $p_2$  y  $q_2$ .

De forma general, se puede definir:

$$q_j = \frac{D_j - A_jq_{j-1}}{B_j - A_jp_{j-1}} \quad y \quad p_j = \frac{C_j}{B_j - A_jp_{j-1}} \quad (2.44)$$

por tanto:

$$x_{ij} = q_j - p_jx_{i,j+1} \quad (2.45)$$

Donde  $A_j \leftarrow 0$ ,  $B_j \leftarrow 1$  y  $C_j \leftarrow p_j$  y  $D_j \leftarrow q_j$ . Sólo se necesita conservar los valores de  $p_j$  y  $q_j$ . De esta forma, partiendo de la etapa 1, se van calculando de forma progresiva los valores de  $p_j$  y  $q_j$  en el siguiente orden:  $p_1, q_1, p_2, q_2, \dots, p_{N-1}, q_{N-1}, q_N$ . En la etapa N, la ecuación (2.45) aísla  $x_{iN}$  como

$$x_{iN} = q_N \quad (2.46)$$

se calculan entonces, a partir de (2.45), valores sucesivos de  $x_i$  sustituyendo a lo largo del cálculo inverso en la forma:

$$x_{i,j-1} = q_{j-1} - p_{j-1} x_{ij} = r_{j-1} \quad (2.47)$$

El algoritmo de Thomas es de gran eficacia y es superior a las rutinas alternativas de inversión de matrices.

### **3.2. Métodos numéricos**

Una alternativa al uso del método de la matriz tridiagonal para resolver el sistema de ecuaciones MESH el uso de métodos numéricos, como el de Newton-Raphson. El principal problema que se plantea es la obtención de las derivadas de las relaciones de equilibrio y de la entalpía con respecto de la composición, sobre todo cuando se utilizan modelos como UNIQUAC y NRTL. Una posibilidad es utilizar procedimientos de derivación numérica:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{[f(x + e) - f(x - e)]}{2e} \quad (2.48)$$

donde  $f$  representa alguna de las ecuaciones MESH,  $x$  es una variable del sistema y  $e$  es una perturbación del valor de  $x$ , por ejemplo  $x = 0.001x$ . Sin embargo, la derivación numérica también presenta problemas: si  $e$  es demasiado pequeño, la derivada pierde significado, mientras que si es demasiado grande, puede suponer un alejamiento de la solución. Además de los criterios de convergencia habituales, el método de Newton-Raphson requiere un test de convergencia adicional, por ejemplo el cálculo de la raíz cuadrada de la suma de cuadrados o norma,

$$\text{norma} = \frac{\left| \sum_{i=1}^n f(x)^2 \right|}{n} \quad (2.49)$$

Para asegurarse que la norma disminuye en cada iteración se utiliza un escalar,  $s_k$ , tal que  $x_{k+1} = x_k + s_k \Delta x_k$  ( $s_k$  generalmente es igual a 1, pero puede ser inferior en algunas iteraciones).

Otra restricción que suele imponerse es que las variables independientes calculadas en cada iteración cumplan unos ciertos criterios de tolerancia:



$$T_{\min} < T < T_{\max}$$
$$V > 0$$
$$L > 0$$

de forma que si alguna variable no los cumple, los  $\Delta x_k$  correspondientes se dividen por 2.

Holland recomienda realizar una factorización LU (lower-upper) para calcular los  $\Delta x_k$ . Consiste en reordenar el jacobiano en dos matrices:  $J_k = L_k U_k$ , tales que  $U_k$  contiene los elementos de la diagonal y los superiores a ésta, y  $L_k$  contiene los elementos de la diagonal y los inferiores a ésta. La factorización LU es similar al algoritmo de Thomas para matrices tridiagonales.

El esquema de cálculo general de los métodos numéricos es el siguiente:

1. Suponer un conjunto de variables independientes  $x_k$ , donde  $k = 0$  para la primera iteración.
2. Calcular los valores de las funciones  $f$ . Comprobar si se ha alcanzado la solución calculando la norma.
3. Calcular las derivadas parciales para la matriz jacobiana.
4. Resolver el jacobiano para el vector  $\Delta x_k$  utilizando la factorización LU, y obtener un nuevo conjunto de variables  $x_{k+1}$ .

En algunas aplicaciones del método de Newton-Raphson, un mal conjunto de estimaciones iniciales puede provocar que el cálculo oscile, o incluso que nunca se alcance la solución buscada. Un buen programa de simulación debe ser capaz de detectar cuándo ocurre esto.

Con el fin de disminuir el tiempo de ordenador requerido por el método de Newton-Raphson, se han desarrollado los **métodos quasi-Newton**, que eliminan el cálculo de la matriz jacobiana y de su inversa mediante algún tipo de fórmula. Con los métodos quasi-newton se reduce el tiempo de cálculo por iteración, pero aumenta el número de iteraciones. También se trata de métodos más sensibles a las estimaciones iniciales y que fallan con más facilidad.

## 4. MÉTODOS COMPONENTE A COMPONENTE MÁS FRECUENTES

### 4.1. Método del punto de burbuja (BP) para destilación

Es un procedimiento de resolución particularmente efectivo en el caso en que las especies de la mezcla a separar presenten un intervalo estrecho de volatilidades. Fue propuesto por Friday y Smith y desarrollado por Wang y Henke. Se denomina método del punto de burbuja (BP) debido a que en cada iteración se calcula un nuevo conjunto de temperaturas de las etapas a partir de las ecuaciones del punto de burbuja. Las ecuaciones se separan y se

resuelven en forma secuencial, excepto las ecuaciones M modificadas, que se resuelven para cada componente por el método de la matriz tridiagonal. El algoritmo de cálculo se muestra en la figura 2.5.

Para iniciar los cálculos se asignan valores a las variables de tanteo. En la mayoría de los problemas es suficiente con establecer un conjunto inicial de valores  $V_j$  basados en la suposición de caudales molares constantes entre etapas, utilizando los caudales de destilado, alimentación, reflujo y corrientes laterales especificadas. Por lo general se puede obtener un conjunto inicial adecuado de valores de  $T_j$  calculando y suponiendo tanto la temperatura de burbuja de un producto de colas estimado, como la temperatura de rocío de un producto de vapor destilado (o en general, calculando o suponiendo la temperatura del destilado en la condición térmica impuesta por el tipo de condensador) y procediendo después a determinar la temperatura del resto de etapas admitiendo una variación lineal de la temperatura a lo largo de la columna.

Para obtener  $x_i$  a partir de (2.37) por el método de Thomas se precisan los valores de  $K_{ij}$ . Por tanto, cuando éstos dependen de la composición, se necesitan también suposiciones iniciales para todos los  $x_{ij}$  e  $y_{ij}$ , a no ser que se utilicen en la primera iteración los valores ideales de las  $K_{ij}$ . Para cada iteración, el conjunto de valores calculados  $x_{ij}$  de cada etapa, por lo general, no satisfará la restricción impuesta por las ecuaciones S y es aconsejable normalizar el conjunto de valores calculados  $x_{ij}$  mediante:

$$(x_{ij})_{\text{normalizado}} = \frac{x_{ij}}{\sum_{i=1}^c x_{ij}} \quad (2.50)$$

y son estos valores normalizados los que se usan para todos los cálculos posteriores.

El nuevo conjunto de temperaturas,  $T_j$ , se calcula etapa a etapa mediante la obtención de la temperatura de burbuja a partir de los valores normalizados de  $x_{ij}$ . Algunos autores prefieren utilizar el **método de iteración de Muller**, que precisa de tres suposiciones iniciales de  $T_j$ . Para cada suposición se calcula el valor de  $S_j$  a partir de:

$$S_j = \sum_{i=1}^c K_{ij} x_{ij} - 1.0 \quad (2.51)$$

Las tres parejas de valores  $(T_j, S_j)$  se ajustan mediante una ecuación cuadrática de  $S_j$  en función de  $T_j$ . Esta ecuación se utiliza para predecir el valor de  $T_j$  que hace  $S_j = 0$ . La validez del valor de  $T_j$  así obtenido se comprueba utilizándolo para calcular  $S_j$ . El proceso se repite hasta alcanzar una cierta tolerancia de convergencia, es decir,

$$\frac{|T_j^{(n)} - T_j^{(n-1)}|}{T_j^{(n)}} \leq 0.0001 \quad (2.52)$$

con T en Kelvin y siendo n el número de iteración en el bucle para el cálculo de T.

Los valores de  $y_{ij}$  se obtienen junto con el cálculo de la temperatura de las etapas utilizando las ecuaciones E. Las entalpías molares para cada corriente de vapor y de líquido que abandonan una etapa se calculan a partir de un conjunto consistente de valores de  $x_{ij}$ ,  $T_j$  e  $y_{ij}$ . Puesto que  $F_1$ ,  $V_1$ ,  $U_1$ ,  $W_1$  y  $L_1$  están especificadas,  $V_2$  se obtiene de forma inmediata de:

$$L_j = V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - U_m - W_m) - V_1 \quad (2.53)$$

y la energía eliminada en el condensador es una cantidad positiva que se obtiene de (2.31). El servicio del ebullición es una cantidad que se determina sumando (2.31) en todas las etapas para dar:

$$Q_N = \sum_{j=1}^N (F_j H_{F_j} - U_j H_{L_j} - W_j H_{V_j}) - \sum_{j=1}^{N-1} Q_j - V_1 H_{V_1} - L_N H_{L_N} \quad (2.54)$$

Se calcula entonces un nuevo conjunto de variables de tanteo,  $V_j$ , mediante la aplicación del siguiente balance de energía modificado, obtenido por combinación de (2.31) y (2.53) dos veces para eliminar  $L_{j-1}$  y  $L_j$ . Una vez reordenado:

$$\alpha_j V_j + \beta_j V_{j+1} = \gamma_j \quad (2.55)$$

donde:

$$\begin{aligned} \alpha_j &= H_{L_{j-1}} - H_{V_j} \\ \beta_j &= H_{V_{j+1}} - H_{L_j} \\ \gamma_j &= \left[ \sum_{m=1}^{j-1} (F_m - W_m - U_m) - V_1 \right] (H_{L_j} - H_{L_{j-1}}) + F_j (H_{L_j} - H_{F_j}) + W_j (H_{V_j} - H_{L_j}) + Q_j \end{aligned} \quad (2.56)$$

y las entalpías se evalúan para las últimas temperaturas calculadas para cada etapa en vez de las utilizadas al iniciar la iteración. La ecuación (2.55) escrita en forma de matriz didiagonal, aplicada a las etapas comprendidas entre 2 y N-1 es:

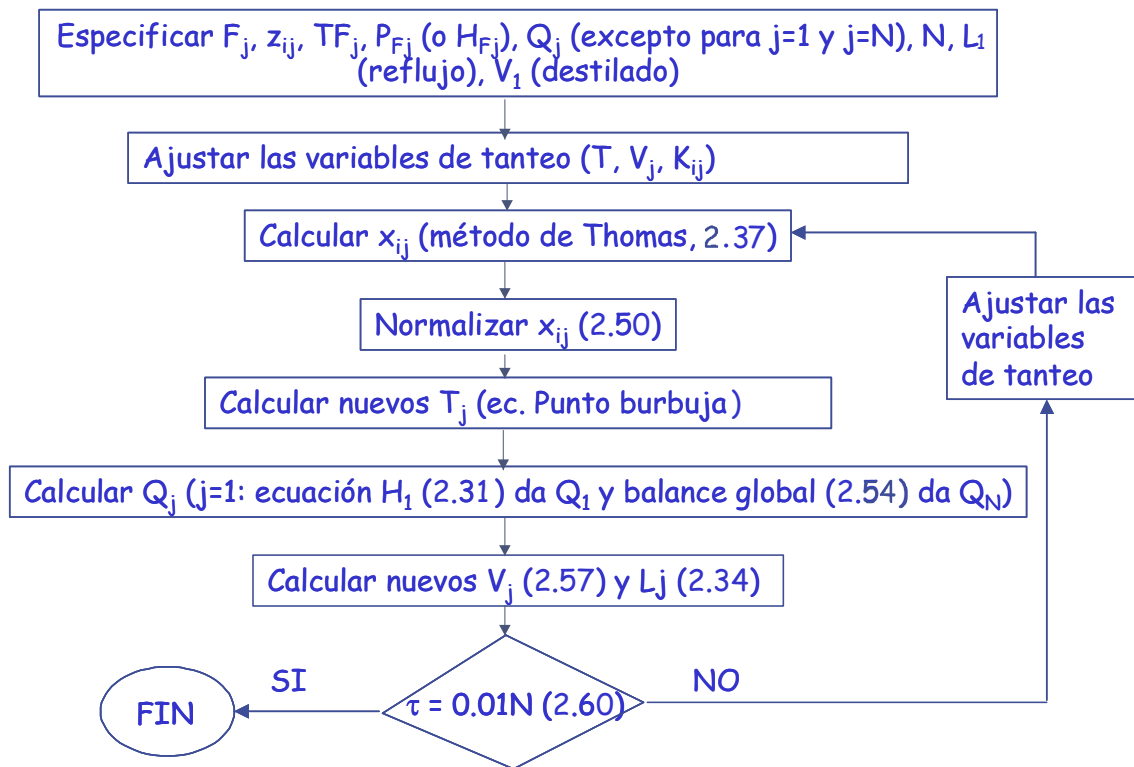


Figura 2.5

$$\begin{bmatrix}
 \beta_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\
 \alpha_3 & \beta_3 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\
 0 & \alpha_4 & \beta_4 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & \alpha_{N-3} & \beta_{N-3} & 0 & 0 & V_{N-2} & \gamma_{N-3} \\
 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 & \alpha_{N-2} & \beta_{N-2} & 0 & V_{N-1} & \gamma_{N-2} \\
 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 & 0 & \alpha_{N-1} & \beta_{N-1} & V_N & \gamma_{N-1}
 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix}
 \gamma_2 - \alpha_2 V_2 \\
 \gamma_3 \\
 \gamma_4 \\
 \dots \\
 \dots \\
 \dots \\
 \dots \\
 \dots \\
 \dots \\
 \dots \\
 \gamma_{N-3} \\
 \gamma_{N-2} \\
 \gamma_{N-1}
 \end{bmatrix} \quad (2.57)$$

que se resuelve de forma inmediata, comenzando por la ecuación superior donde  $V_2$  es conocida, y operando hacia abajo en la misma forma, apoyándose en los resultados anteriores. Esto es:

$$\begin{aligned}
 V_3 &= \frac{\gamma_2 - \alpha_2 V_2}{\beta_2} \\
 V_4 &= \frac{\gamma_3 - \alpha_3 V_3}{\beta_3} \\
 &\dots \\
 V_j &= \frac{\gamma_{j-1} - \alpha_{j-1} V_{j-1}}{\beta_{j-1}}
 \end{aligned} \tag{2.58}$$

y así hasta el final.

Se considera que el método ha convergido cuando los conjuntos de valores de  $T_j$  y de  $V_j$  obtenidos se encuentran dentro de un margen preestablecido de tolerancia. Un posible criterio es el siguiente:

$$\sum_{j=1}^N \left[ \frac{T_j^{(k)} - T_j^{(k-1)}}{T_j^{(k)}} \right]^2 + \sum_{j=1}^N \left[ \frac{V_j^{(k)} - V_j^{(k-1)}}{V_j^{(k)}} \right]^2 \leq \varepsilon \tag{2.59}$$

donde  $k$  es el índice de iteración. Wang y Henke sugieren el siguiente criterio basado exclusivamente en los sucesivos valores de  $T$ :

$$\tau = \sum_{j=1}^N (T_j^{(k)} - T_j^{(k-1)})^2 \leq 0.01N \tag{2.60}$$

La velocidad de convergencia del método BP es impredecible y también suele utilizarse junto con el método  $\theta$  de convergencia.

#### **4.2. Método de la suma de caudales (SR). Aplicación a absorción y desorción**

Los componentes químicos presentes en la mayoría de los absorbedores y desorbedores cubren un intervalo relativamente amplio de volatilidades, por lo que la utilización del método BP para la resolución de las ecuaciones MESH suele fallar ya que, como se ha dicho, el cálculo de la temperatura de las etapas mediante el cálculo del punto de burbuja es demasiado sensible a la composición de la fase líquida y el balance energético de la etapa es mucho más sensible a la temperatura de las etapas que a los caudales interetapas. En estos casos se puede aplicar con resultados satisfactorios el *método de la suma de caudales (SR)*, desarrollado por Burninham y Otto, junto con la formulación de la matriz tridiagonal para resolver las ecuaciones M modificadas.

La figura 2.6 muestra el algoritmo para el método SR de Burningham-Otto, donde las especificaciones del problema son las condiciones y etapa de localización de todas las alimentaciones, presión en cada etapa, caudales totales

de todas las corrientes laterales, caudales de transferencia de calor desde o hacia cualquier etapa, y número total de etapas.

Para iniciar los cálculos se supone un conjunto inicial de variables de tanteo  $T_j$  y  $V_j$ . Para la mayoría de los problemas es suficiente con suponer un conjunto de valores  $V_j$  basados en la consideración de caudal molar constante interetapas, operando desde la cola del absorbedor utilizando los caudales de las alimentaciones y de las corrientes laterales de fase vapor especificadas. Generalmente puede obtenerse un conjunto adecuado de valores  $T_j$  iniciales a partir de los valores supuestos para las etapas de cabeza y cola, suponiendo una variación lineal con el número de etapa.

Los valores de  $x_{ij}$  se obtienen resolviendo (2.57) mediante un algoritmo de Thomas. Los valores así obtenidos se utilizan directamente para calcular nuevos valores de  $L_j$  mediante la ecuación de suma de caudales:

$$L_j^{(k+1)} = L_j^{(k)} \sum_{i=1}^C x_{ij} \quad (2.61)$$

donde los valores de  $L_j^{(k)}$  se obtienen a partir de los valores de  $V_j^{(k)}$ . Los correspondientes valores de  $V_j^{(k+1)}$  se determinan a partir de:

$$V_j = L_{j-1} - L_N + \sum_{m=j}^N (F_m - W_m - U_m) \quad (2.62)$$

Se calculan a continuación los valores normalizados de  $x_{ij}$  a partir de (2.50). Los valores de  $y_{ij}$  correspondientes se calculan por el equilibrio, según (2.29).

Finalmente, el perfil de temperatura para la siguiente iteración se obtiene por resolución del balance de entalpía en cada etapa.

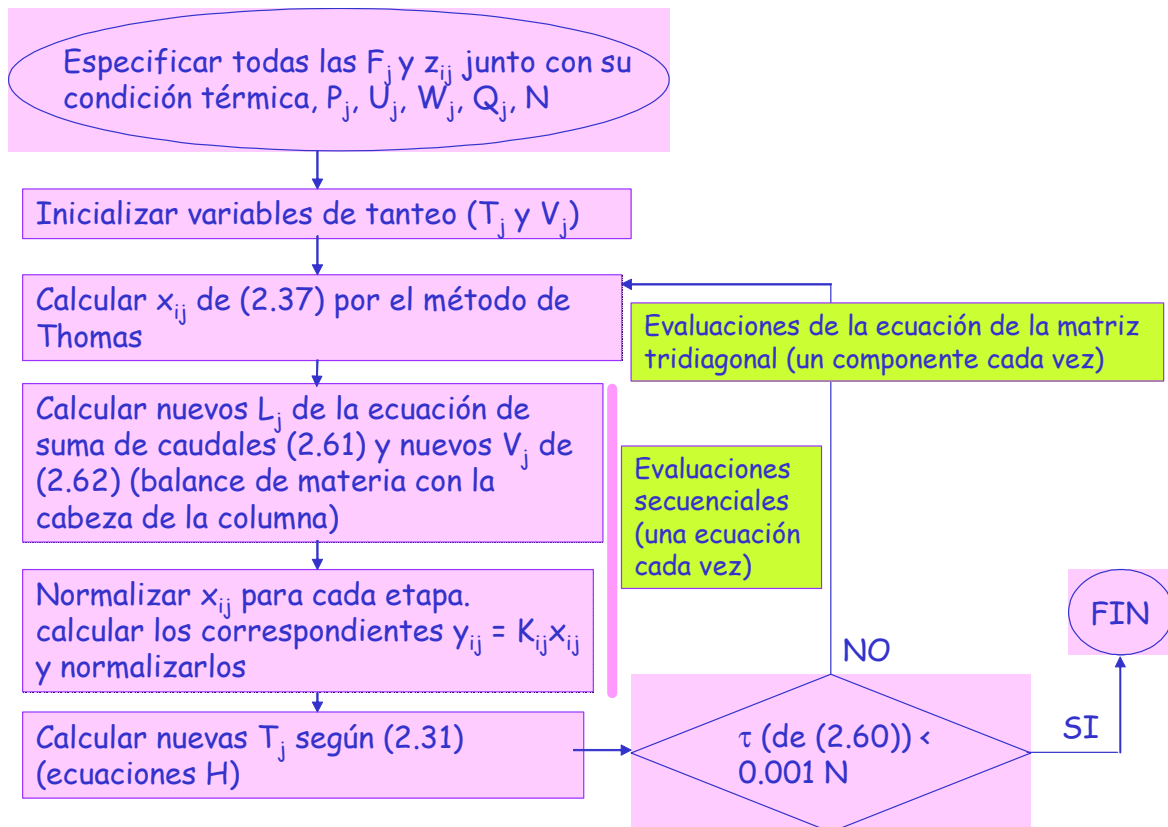


Figura 2.6.

### **4.3. Método de la suma de caudales isotérmicos (ISR). Aplicación a extracción líquido-líquido**

Normalmente los equipos de extracción líquido-líquido en etapa múltiple operan adiabáticamente. Cuando las corrientes se encuentran a la misma temperatura y el calor de mezcla es despreciable, la operación también es isotérmica. Bajo esta condición, o bien cuando las temperaturas de las etapas están especificadas, puede aplicarse una versión isotérmica simplificada del método de suma de flujos (ISR), debida a Friday y Smith y mostrada en detalle por Tsuboka y Katayama. Está basada en el mismo modelo de etapa de equilibrio que en el caso de destilación. Sin embargo, con todas las temperaturas de las etapas especificadas, pueden calcularse valores de  $Q_j$  a partir de los balances de energía de las etapas, que se pueden separar de las otras ecuaciones y ser resueltas aparte. En el método ISR se presta particular atención a la posibilidad de una fuerte influencia de la composición sobre los valores de  $K_{ij}$ .

La figura 2.7 muestra el algoritmo para el método ISR de Tsuboka-Katayama. Los símbolos de fase líquida y fase vapor corresponden al refinado y al extracto, respectivamente. Las especificaciones del problema son los caudales, composiciones y etapas de localización de todas las alimentaciones, temperaturas de las etapas (normalmente todas iguales), caudales totales de las corrientes laterales y número total de etapas. Se sobreentiende que la

presión en cada etapa es mayor que la del punto de burbuja para evitar una vaporización.

Una vez especificadas las temperaturas de las etapas, las únicas variables de tanteo son los valores  $V_j$ . Se obtiene un conjunto inicial suponiendo una separación perfecta entre los componentes de la alimentación y despreciando la transferencia de materia de disolvente a la fase de refinado. Así se obtienen valores aproximados de los caudales de extracto y refinado existentes. Los valores intermedios de  $V_j$  se obtienen por interpolación lineal entre las  $N$  etapas. Para el caso de corrientes laterales o alimentaciones intermedias se necesitan realizar algunas modificaciones del método. Tal como se muestra en la figura 2.7, las variables de tanteo se reinician en un lazo de iteración exterior.

En extracción líquido-líquido el efecto de la composición de las fases sobre los valores de los coeficientes de distribución suele ser importante. Por tanto, es preferible establecer estimaciones iniciales de  $x_{ij}$  e  $y_{ij}$  a partir de las cuales se calculen los valores de  $K_{ij}$ . Los valores iniciales de  $x_{ij}$  se obtienen por interpolación lineal en las etapas, a partir de las composiciones conocidas de entrada y las composiciones supuestas de salida. Los correspondientes valores de  $y_{ij}$  se calculan mediante el balance de materia (2.28). Los valores de  $\gamma_{iL,j}$  y  $\gamma_{iV,j}$  se determinan a partir de una correlación adecuada (van Laar, NRTL, UNIQUAC o UNIFAC) y los valores de los coeficientes de distribución se obtienen de la siguiente ecuación:

$$K_{ij} = \frac{\gamma_{iL,j}}{\gamma_{iV,j}} \quad (2.63)$$

Resolviendo (2.37) por el algoritmo de Thomas se obtiene un nuevo conjunto de valores  $x_{ij}$ . Estos valores se comparan con los supuestos calculando:

$$\tau_1 = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^C \left| x_{ij}^{(r-1)} - x_{ij}^{(r)} \right| \quad (2.64)$$

donde  $r$  es un índice del bucle interior. Si  $\tau_1 > \varepsilon_1$ , donde  $\varepsilon_1$  es un criterio de convergencia, por ejemplo  $\varepsilon_1 = 0.01NC$ . El bucle interior se utiliza para mejorar los valores de  $K_{ij}$  utilizando valores normalizados de  $x_{ij}$  e  $y_{ij}$  para calcular nuevos valores de  $\gamma_{iL,j}$  y  $\gamma_{iV,j}$ .

Cuando el bucle interior alcanza la convergencia, los valores de  $x_{ij}$  se utilizan para calcular nuevos valores de  $y_{ij}$  según (2.37). Se obtiene entonces un nuevo conjunto de variables de tanteo  $V_j$  a partir de la relación de suma de flujos

$$V_j^{(k+1)} = V_j^{(k)} \sum_{i=1}^C y_{ij} \quad (2.65)$$



donde  $k$  es el índice del bucle exterior. Los correspondientes valores de  $L_j^{(k+1)}$  se obtienen del balance de entalpía, ecuación (2.31).

El bucle exterior alcanza la convergencia cuando

$$\tau_2 = \sum_{j=1}^N \left( \frac{V_j^{(k)} - V_j^{(k-1)}}{V_j^{(k)}} \right)^2 \leq \varepsilon_2 \quad (2.66)$$

donde, por ejemplo, el criterio de convergencia  $\varepsilon_2$  puede tomarse como 0.01N.

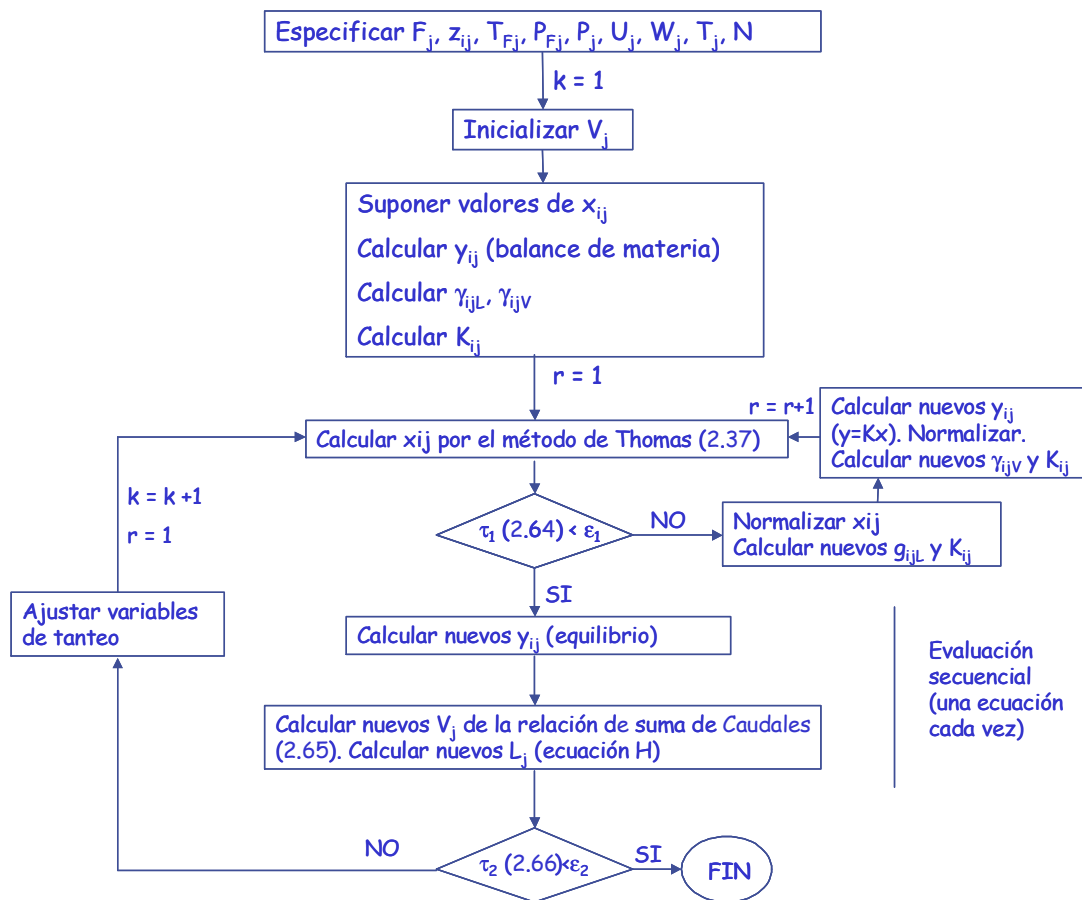


Figura 3.7.

#### 4.4. Métodos Newton 2N

Tanto en los métodos BP como en los SR, el perfil de temperatura y el perfil de caudales de vapor y de líquido se calculan en pasos separados. Otra alternativa es calcularlos de forma conjunta, planteando dos ecuaciones por piso, que se resuelven por el método de Newton-Raphson. Las aplicaciones del método más conocidas son las de Tomich, de Holland y de Orbach y col., que difieren en la elección de cuáles son las ecuaciones y variables independientes.

En el método de Tomich las primeras ecuaciones independientes son:

$$\sum_{i=1}^c y_{ij} - \sum_{i=1}^c x_{ij} = 0 \quad (2.67)$$

donde las  $x_{ij}$  y las  $y_{ij}$  se obtienen a partir de los balances de componente y de las relaciones de equilibrio. Las segundas ecuaciones independientes son los balances de energía en cada piso. Las variables independientes son las temperaturas y los caudales de vapor en cada piso.

La secuencia de cálculo propuesta por Tomich:

1. Suponer T y V para cada piso.
2. Calcular los valores de L mediante los balances de materia.
3. Calcular las composiciones del líquido, considerando los últimos perfiles de T, L y V, utilizando el método de la matriz tridiagonal y las composiciones del vapor a partir de las relaciones de equilibrio.
4. Generar un perfil de T y V resolviendo las ecuaciones independientes mediante el método de Newton-Raphson.
5. Comprobar si la norma de las funciones independientes es lo suficientemente pequeña.

#### **4.5. Métodos de Newton Globales o de Corrección Simultánea (SC)**

Son métodos más generales, capaces de resolver todos los problemas de separaciones multicomponentes en etapa múltiple. Están basados en la resolución conjunta de todas las ecuaciones MESH o de una combinación de las mismas por técnicas de corrección simultánea. En general, resultan más convenientes que los anteriores ya que en sistemas altamente no ideales, donde los valores de las relaciones de equilibrio -especialmente los valores de los coeficientes de actividad y de las entalpías- dependen fuertemente de la composición, no resulta demasiado adecuado calcular las composiciones a partir de valores de constantes de equilibrio y de entalpías procedentes de la iteración anterior. Estos métodos son los más sensibles a la calidad de las estimaciones iniciales, pero también son más poderosos a la hora de tratar mezclas no ideales, de forma que en ocasiones se requiere aplicar primero otro método riguroso (BP o SR) para encontrar aproximaciones a la solución final que sirvan como estimaciones iniciales para el método SC.

Para el desarrollo de una técnica SC que utilice el método de Newton-Raphson deben seleccionarse y ordenarse las variables desconocidas y las correspondientes funciones (ecuaciones MESH) que las contienen. Goldstein y Stanfield señalaron que cuando el número de componentes es elevado y hay pocas etapas resulta conveniente agrupar las ecuaciones por tipos, mientras que cuando hay muchas etapas pero pocos componentes es más eficaz agruparlas por la localización de las etapas. Esta última posibilidad, que es la que se desarrolla a continuación, ha sido descrita por Naphtali y Sandholm. Otros métodos SC, como el de Goldstein-Stanfiel, el de Ishii-Otto o el algoritmo

“almost-band” de Gallum y Holland difieren del de Naphtali-Sandholm en la elección de las funciones y variables independientes a la hora de aplicar el método de Newton-Raphson.

En vez de resolver simultáneamente las  $N(2c + 3)$  ecuaciones MESH (C ecuaciones M, c ecuaciones E, 1 ecuación H y 2 ecuaciones S para cada etapa), éstas se combinan para eliminar  $2N$  variables, reduciendo el problema a la resolución simultánea de  $N(2c + 1)$  ecuaciones. Para ello se expresan las ecuaciones en términos de caudales de componente en vez de fracciones molares o másicas. Para ello se multiplica en primer lugar (2.30) por  $V_j$  y  $L_j$ , respectivamente, para dar:

$$\begin{aligned} V_j &= \sum_{i=1}^c v_{ij} \\ L_j &= \sum_{i=1}^c l_{ij} \end{aligned} \quad (2.68)$$

y posteriormente las ecuaciones (2.68) y las definiciones de fracción molar, se sustituyen en (2.28) y (2.29) para eliminar  $V_j$ ,  $L_j$ ,  $y_{ij}$  y  $x_{ij}$ , e introducir los caudales de componente  $v_{ij}$  y  $l_{ij}$ . Se obtienen así las siguientes  $N(2c + 1)$  ecuaciones, donde  $s_j = U_j/L_j$  y  $S_j = W_j/V_j$  son caudales adimensionales de corrientes laterales.

#### *Balance de materia*

$$M_{ij} = l_{ij}(1 + s_j) + v_{ij}(1 + S_j) - l_{i,j-1} - v_{i,j+1} - f_{ij} = 0 \quad (2.69)$$

#### *Equilibrio entre fases*

$$E_{ij} = K_{ij} l_{ij} \frac{\sum_{k=1}^c v_{kj}}{\sum_{k=1}^c l_{kj}} - v_{ij} = 0 \quad (2.70)$$

#### *Balance de energía*

$$\begin{aligned} H_j = H_{L_j}(1 + s_j) \sum_{i=1}^c l_{ij} + H_{V_j}(1 + S_j) \sum_{i=1}^c v_{ij} - H_{L_{j-1}} \sum_{i=1}^c l_{i,j-1} \\ - H_{V_{j+1}} \sum_{i=1}^c v_{i,j+1} - H_{F_j} \sum_{i=1}^c f_{ij} - Q_j = 0 \end{aligned} \quad (2.71)$$

donde  $f_{ij} = F_j z_{ij}$ .

Si  $N$  y todas las  $f_{ij}$ ,  $T_{Fj}$ ,  $P_j$ ,  $s_j$ ,  $S_j$  y  $Q_j$  están especificadas, las ecuaciones  $M$ ,  $E$  y  $H$  son no lineales en las  $n(2c + 1)$  variables (de salida) desconocidas  $v_{ij}$ ,  $l_{ij}$  y  $T_j$  desde  $i = 1$  hasta  $c$  y desde  $j = 1$  hasta  $N$ .

Las ecuaciones (2.69), (2.70) y (2.71) se resuelven de forma simultánea por el método iterativo de Newton-Raphson, donde se generan sucesivos conjuntos de variables de salida hasta que las funciones  $M$ ,  $E$  y  $H$  alcancen una cierta tolerancia en un entorno de cero. En las iteraciones, a los valores de las funciones distintos de cero se les denomina *discrepancias o errores*. Las funciones y las variables de salida se agrupan por etapas, de cabeza a cola, obteniéndose una estructura de bloque tridiagonal en la matriz jacobiana de las derivadas parciales que permite aplicar el algoritmo de Thomas. Sea:

$$X = [X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_N]^T \quad (2.72)$$

$$F = [F_1, F_2, \dots, F_j, \dots, F_N]^T \quad (2.73)$$

donde  $X_j$  es el vector de variables de salida para la etapa  $j$  y  $F_j$  es el vector de funciones para la etapa  $j$ , dispuestos en el orden:

$$X_j = [v_{1j}, v_{2j}, \dots, v_{ij}, \dots, v_{cj}, T_j, l_{1j}, l_{2j}, \dots, l_{ij}, \dots, l_{cj}]^T \quad (2.74)$$

$$F_j = [H_j, M_{1j}, M_{2j}, \dots, M_{ij}, \dots, M_{cj}, E_{1j}, E_{2j}, \dots, E_{ij}, \dots, E_{cj}]^T \quad (2.75)$$

y las correcciones de las variables de salida,  $\Delta X$ , que se utilizan para calcular la siguiente aproximación a la solución final se obtienen:

$$\Delta X^{(k)} = - \left[ \left( \frac{\partial \bar{F}}{\partial X} \right)^{-1} \right] F^{(k)} \quad (2.76)$$

y por tanto,

$$X^{(k+1)} = X^{(k)} + t\Delta X^{(k)} \quad (2.77)$$

La cantidad  $(\partial \bar{F} / \partial X)$  es el siguiente jacobiano o matriz ( $N \times N$ ) de bloques de derivadas parciales de todas las funciones con respecto a todas las variables de salida:

$$\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial X}\right) = \begin{bmatrix} \bar{B}_1 & \bar{C}_1 & 0 & 0 & \dots & & 0 \\ \bar{A}_2 & \bar{B}_2 & \bar{C}_2 & 0 & \dots & & 0 \\ \dots & \bar{A}_3 & \bar{B}_3 & \bar{C}_3 & \dots & & 0 \\ \dots & & & & & & \dots \\ \dots & & & & & & \dots \\ 0 & \dots & & & & & 0 \\ 0 & \dots & & 0 & \bar{A}_{N-1} & \bar{B}_{N-1} & \bar{C}_{N-1} \\ 0 & \dots & & 0 & 0 & \bar{A}_N & \bar{B}_N \end{bmatrix} \quad (2.78)$$

Este jacobiano representa una forma tridiagonal dado que las funciones para la etapa  $j$  sólo dependen de las variables de salida de las etapas  $j-1$  y  $j+1$ . Cada bloque  $\bar{A}$ ,  $\bar{B}$  o  $\bar{C}$  representa una submatriz  $[(2c+1) \times (2c+1)]$  de derivadas parciales, donde la disposición de las funciones y variables de salida están dadas por (2.74) y (2.75), respectivamente. Los bloques  $\bar{A}_j$ ,  $\bar{B}_j$  y  $\bar{C}_j$  corresponden a submatrices de derivadas parciales de las funciones de la etapa con respecto a las variables de salida de las etapas  $j-1$ ,  $j$  y  $j+1$ , respectivamente. De esta forma, utilizando (2.69), (2.70) y (2.71) y sombreando los bloques que contienen derivadas parciales no nulas, se obtiene un estructura de matrices similar a la que se muestra a continuación y donde solamente los bloques sombreados son distintos de cero. La estructura de matrices que se presenta únicamente difiere de la resultante de la aplicación de las ecuaciones descritas previamente en el orden en que se disponen las ecuaciones y las variables en las matrices (2.74) y (2.75); es decir, en la posición de los bloques distintos de cero y no en el número de elementos no nulos.

$$\frac{\partial F_j}{\partial x_{j-1}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial M_{1,j}}{\partial l_{1,j-1}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial M_{1,j}}{\partial l_{c,j-1}} & \frac{\partial M_{1,j}}{\partial v_{1,j-1}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial M_{1,j}}{\partial v_{c,j-1}} & \frac{\partial M_{1,j}}{\partial T_{j-1}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial M_{c,j}}{\partial l_{1,j-1}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial M_{c,j}}{\partial l_{c,j-1}} & \frac{\partial M_{c,j}}{\partial v_{1,j-1}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial M_{c,j}}{\partial v_{c,j-1}} & \frac{\partial M_{c,j}}{\partial T_{j-1}} \\ \frac{\partial E_{1,j}}{\partial l_{1,j-1}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial E_{1,j}}{\partial l_{c,j-1}} & \frac{\partial E_{1,j}}{\partial v_{1,j-1}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial E_{1,j}}{\partial v_{c,j-1}} & \frac{\partial E_{1,j}}{\partial T_{j-1}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial H_j}{\partial l_{1,j-1}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial H_j}{\partial l_{c,j-1}} & \frac{\partial H_j}{\partial v_{1,j-1}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial H_j}{\partial v_{c,j-1}} & \frac{\partial H_j}{\partial T_{j-1}} \end{bmatrix}$$

$$\frac{\partial F_j}{\partial x_j} = \begin{bmatrix} \frac{\partial M_{1,j}}{\partial l_{1,j}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial M_{1,j}}{\partial l_{c,j}} & \frac{\partial M_{1,j}}{\partial v_{1,j}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial M_{1,j}}{\partial v_{c,j}} & \frac{\partial M_{1,j}}{\partial T_j} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial \bar{M}_{c,j}}{\partial l_{1,j}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial \bar{M}_{c,j}}{\partial l_{c,j}} & \frac{\partial \bar{M}_{c,j}}{\partial v_{1,j}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial \bar{M}_{c,j}}{\partial v_{c,j}} & \frac{\partial \bar{M}_{c,j}}{\partial T_j} \\ \frac{\partial E_{1,j}}{\partial l_{1,j}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial E_{1,j}}{\partial l_{c,j}} & \frac{\partial E_{1,j}}{\partial v_{1,j}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial E_{1,j}}{\partial v_{c,j}} & \frac{\partial E_{1,j}}{\partial T_j} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial \bar{H}_j}{\partial l_{1,j}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial \bar{H}_j}{\partial l_{c,j}} & \frac{\partial \bar{H}_j}{\partial v_{1,j}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial \bar{H}_j}{\partial v_{c,j}} & \frac{\partial \bar{H}_j}{\partial T_j} \end{bmatrix}$$

$$\frac{\partial F_j}{\partial x_{j+1}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial M_{1,j}}{\partial l_{1,j+1}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial M_{1,j}}{\partial l_{c,j+1}} & \frac{\partial M_{1,j}}{\partial v_{1,j+1}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial M_{1,j}}{\partial v_{c,j+1}} & \frac{\partial M_{1,j}}{\partial T_{j+1}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial \bar{M}_{c,j}}{\partial l_{1,j+1}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial \bar{M}_{c,j}}{\partial l_{c,j+1}} & \frac{\partial \bar{M}_{c,j}}{\partial v_{1,j+1}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial \bar{M}_{c,j}}{\partial v_{c,j+1}} & \frac{\partial \bar{M}_{c,j}}{\partial T_{j+1}} \\ \frac{\partial E_{1,j}}{\partial l_{1,j+1}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial E_{1,j}}{\partial l_{c,j+1}} & \frac{\partial E_{1,j}}{\partial v_{1,j+1}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial E_{1,j}}{\partial v_{c,j+1}} & \frac{\partial E_{1,j}}{\partial T_{j+1}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial \bar{H}_j}{\partial l_{1,j+1}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial \bar{H}_j}{\partial l_{c,j+1}} & \frac{\partial \bar{H}_j}{\partial v_{1,j+1}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial \bar{H}_j}{\partial v_{c,j+1}} & \frac{\partial \bar{H}_j}{\partial T_{j+1}} \end{bmatrix}$$

El elevado número de elementos nulos que aparecen en cada submatriz facilita mucho la resolución del problema y la programación de los métodos de cálculo en los paquetes informáticos de simulación. Las ecuaciones correspondientes a cada uno de los elementos de las submatrices, aunque largas, pueden tratarse con facilidad en los programas de cálculo.

Por tanto (2.78) consiste en un conjunto de  $N(2c+1)$  ecuaciones lineales simultáneas en las  $N(2c+1)$  correcciones  $\Delta X$ . A título de ejemplo, se muestra cuál sería la ecuación  $2c+2$  de este conjunto, que se obtiene desarrollando la función  $H_2$  en una serie de Taylor, respecto a las  $N(2c+1)$  variables de salida.

Ecuaciones como ésta, aunque largas, se manejan con facilidad en los programas de cálculo.

$$\begin{aligned}
 & 0(\Delta v_{1,1} + \dots + \Delta v_{C,1}) - \frac{\partial H_{L_j}}{\partial T_1} \sum_{i=1}^C l_{i,1} (\Delta T_1) - \left[ \frac{\partial H_{L_j}}{\partial l_{1,1}} \sum_{i=1}^C l_{i,1} + H_{L_j} \right] \Delta l_{1,1} - \dots \\
 & - \left[ \frac{\partial H_{L_j}}{\partial l_{C,1}} \sum_{i=1}^C l_{i,1} + H_{L_j} \right] \Delta l_{C,1} + \left[ \frac{\partial H_{V_2}}{\partial v_{1,2}} (1 + S_2) \sum_{i=1}^C v_{1,i} + H_{V_2} (1 + S_2) \right] \Delta v_{1,2} \\
 & + \left[ \frac{\partial H_{V_2}}{\partial v_{C2}} (1 + s_2) \sum_{i=1}^C v_{12i} + H_{V_2} (1 + S_2) \right] \Delta v_{C2} \\
 & + \left[ \frac{\partial H_{L_2}}{\partial T_2} (1 + s_2) \sum_{i=1}^C l_{1,i} + \left( \frac{\partial H_{V_2}}{\partial T_2} \right) (1 + S_2) \sum_{i=1}^C v_{i,2} \right] \Delta T_2 + \\
 & + \left[ \frac{\partial H_{L_2}}{\partial l_{1,2}} (1 + s_2) \sum_{i=1}^C l_{i,2} + H_{L_2} (1 + s_2) \right] \Delta l_{1,2} + \dots \\
 & + \left[ \frac{\partial H_{L_2}}{\partial l_{C,2}} (1 + s_2) \sum_{i=1}^C l_{i,2} + H_{L_2} (1 + s_2) \right] \Delta l_{C,2} \\
 & - \left( \frac{\partial H_{V_3}}{\partial v_{1,3}} \sum_{i=1}^C v_{i,3} + H_{V_3} \right) \Delta v_{1,3} - \dots - \left( \frac{\partial H_{V_3}}{\partial v_{1,3}} \sum_{i=1}^C v_{i,3} + H_{V_3} \right) \Delta v_{C,3} \\
 & - \left( \frac{\partial H_{V_3}}{\partial v_{1,3}} \sum_{i=1}^C v_{i,3} \Delta T_3 \right) + 0(\Delta l_{1,3} + \dots + \Delta l_{C,N} = -H_2
 \end{aligned} \tag{2.79}$$

En la figura 2.8 se muestra el algoritmo para el método SC de Naphtali y Sandholm. Para alcanzar la convergencia, el método de Newton-Raphson requiere unas suposiciones razonables para los valores de las variables de salida. En vez de fijar todas estas suposiciones a priori, pueden generarse si se han supuesto los valores de T, V y L para las etapas de cabeza y cola, y quizás para una o más etapas intermedias. El resto de las suposiciones de T<sub>j</sub>, V<sub>j</sub> y L<sub>j</sub> se obtienen de forma directa por interpolación lineal de los valores dados de T<sub>j</sub> y los valores calculados de (V<sub>j</sub>/L<sub>j</sub>). Se obtienen así valores iniciales para v<sub>ij</sub> y para l<sub>ij</sub>. Si los valores de K son independientes de la composición o pueden aproximarse a esta situación, una práctica habitual consiste en el cálculo de los valores x<sub>ij</sub> y los correspondientes y<sub>ij</sub> en equilibrio. Una estimación mucho menos precisa se obtiene realizando los cálculos de flash para una combinación de alimentaciones a una presión media de la columna y una relación V/L que se aproxime a la relación entre los caudales de destilado y de residuo y se suponen entonces para cada etapa las composiciones resultantes para las fases de vapor y líquido en equilibrio. Esta segunda técnica opera bien, aunque se prefiere la primera para los casos difíciles. En ambas los caudales de componente iniciales se calculan utilizando los valores x<sub>ij</sub> e y<sub>ij</sub> para obtener l<sub>ij</sub> y v<sub>ij</sub> a partir de L<sub>j</sub> y V<sub>j</sub>.

Para decidir cuando acabar el cálculo iterativo, se compara la suma de los cuadrados de las funciones de discrepancia, basada en las suposiciones iniciales para todas las variables de salida, con un cierto criterio de convergencia, por ejemplo:

$$\tau_3 = \sum_{j=1}^N \left\{ (H_j)^2 + \sum_{i=1}^C [(M_{ij})^2 + (E_{ij})^2] \right\} \leq \varepsilon_3 \quad (2.80)$$

Para conseguir que los valores de todas las discrepancias sean del mismo orden de magnitud es necesario dividir las funciones del balance de energía  $H_j$  por un factor de escala del orden del calor latente de vaporización. Se calcula el criterio de convergencia a partir de:

$$\varepsilon_3 = N(2C + 1) \left( \sum_{j=1}^N F_j^2 \right) 10^{-10} \quad (2.81)$$

los valores resultantes de las variables de salida, una vez alcanzada la convergencia, serán generalmente exactos, por término medio, hasta 4 ó más cifras significativas.

Si en alguna iteración se obtiene un caudal de componente negativo, Naphtali y Sandholm recomiendan la siguiente ecuación que reduce el valor de la variable desconocida a una cantidad próxima a cero, pero no negativa.

$$X^{(k+1)} = X^{(k)} \exp \left[ \frac{t \Delta X^{(k)}}{X^{(k)}} \right] \quad (2.82)$$

Además, es aconsejable limitar las correcciones de temperatura en cada iteración.

El método SC de Naphtali-Sandholm se puede ampliar fácilmente a separadores en etapas que operen con dos fases líquidas y con tres fases coexistentes.



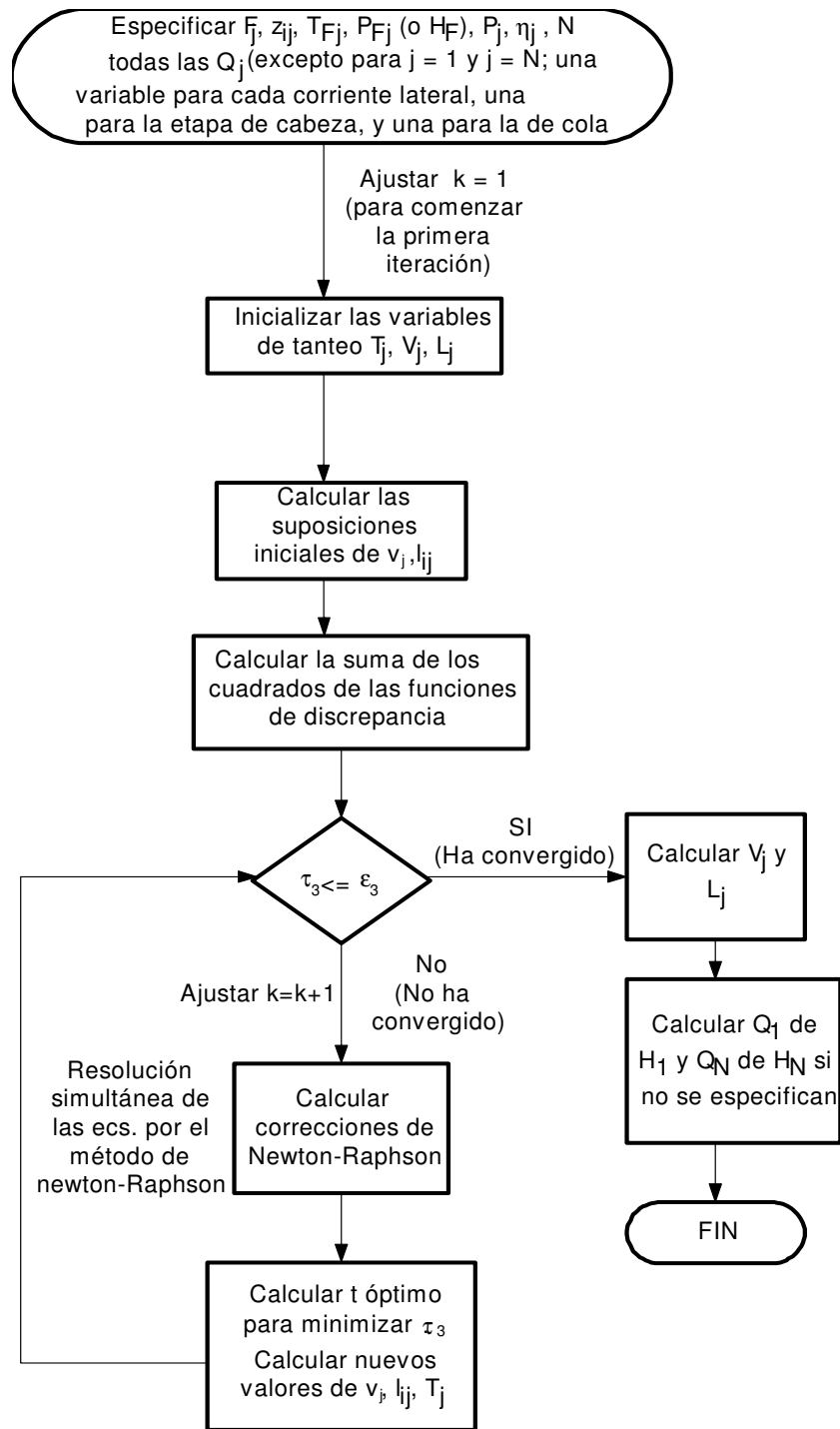


Figura 2.8

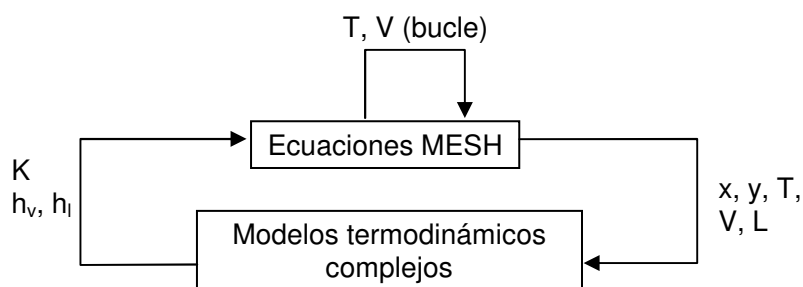
#### **4.6. Métodos "inside-out"**

Los métodos descritos previamente utilizan las temperaturas, caudales y composiciones como soluciones principales, que se utilizan para generar los valores de las constantes de equilibrio y de las entalpías a partir de correlaciones complejas. Esto se traduce en un cálculo iterativo en el que cada vez, los valores de ambas variables resultan eliminados y sustituidos por sus nuevos valores cada vez que cambian las variables MESH. El concepto dentro-fuera (*inside-out*) invierte este proceso: se utilizan las correlaciones complejas para el cálculo de las relaciones de equilibrio y de las entalpías para generar parámetros correspondientes a modelos más sencillos, de forma que estos parámetros son característicos para una etapa del cálculo, y constituyen las variables para un bucle exterior. El bucle interior contiene la resolución del sistema de ecuaciones MESH y consiste en alguna variante de los métodos BP, SR o Newton 2N. Es decir, en el bucle interior las  $K_{ij}$  y las  $H_j$  y  $h_j$  se calculan mediante modelos aproximados en los que sólo se contempla la dependencia de la temperatura y manteniéndose constantes los parámetros de estos modelos. Una vez resuelto el sistema de ecuaciones MESH en el bucle interior, se recalculan los valores de los parámetros de los modelos aproximados del bucle interior, repitiéndose el proceso hasta obtener parámetros concordantes en dos iteraciones sucesivas del bucle exterior.

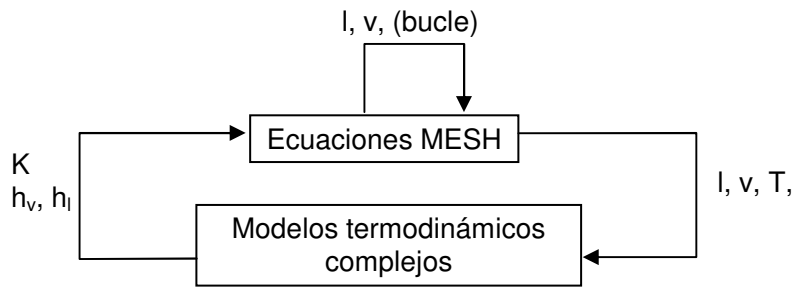
Una vez resuelto el sistema de ecuaciones MESH en el bucle interior, se recalculan los valores de los parámetros de los modelos aproximados del bucle interior y se repite el proceso hasta obtener parámetros concordantes en dos iteraciones sucesivas en el bucle exterior.

A continuación se muestra un esquema de cómo se va incorporando el cálculo de las propiedades en cada iteración en cada tipo de método:

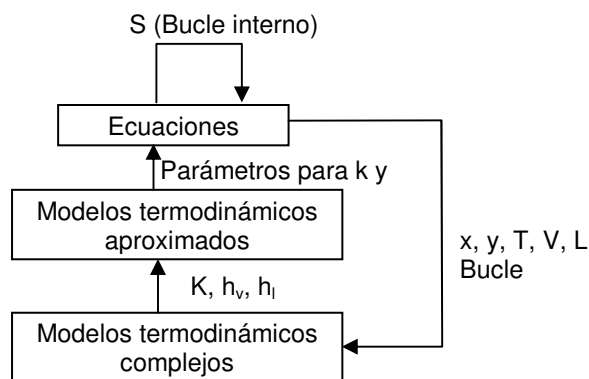
a) Métodos BP y SR



b) Método SC



c) Métodos inside-out:



Otra diferencia de los métodos inside-out con respecto a BP, SR o SC es la elección de las variables de iteración, que para BP y SR son  $x, y, T, L$  y  $V$ , para SC son  $I, v, T$  y para inside-out son  $S$ , en el bucle externo, los parámetros para los modelos aproximados, y en el interno están más relacionadas con los factores de desorción,  $S = KV/L$ .

Aunque inicialmente el método sólo era aplicable a la separación de mezclas de hidrocarburos, pronto se desarrollaron extensiones y, en la actualidad, hay incluso simuladores que permiten su aplicación a sistemas reactivos.

**4.6.1. Modelos termodinámicos aproximados**

Son los que se utilizan para calcular las constantes de equilibrio y las entalpías en el bucle interno. Los parámetros de estos modelos se determinan en el bucle externo, a partir de los valores proporcionados por modelos rigurosos.

Se elige un componente de referencia,  $b$ , que se va a considerar para el cálculo de las constantes de equilibrio según:

$$K_{bj} = \exp(A_j - B_j/T_j) \tag{2.83}$$

donde el subíndice  $j$  hace referencia a una etapa de la columna.  $K_{bj}$  se calcula a partir de la composición del vapor mediante:

$$K_{bj} = \exp\left(\sum_i w_{ij} \ln K_{ij}\right) \quad (2.84)$$

$$w_{ij} = \frac{y_{ij} \left[ \frac{\partial \ln K_{ij}}{\partial (1/T)} \right]}{\sum_i y_{ij} \left[ \frac{\partial \ln K_{ij}}{\partial (1/T)} \right]} \quad (2.85)$$

Los valores de  $K_{ij}$  se obtienen, para cada etapa, a partir de un modelo riguroso utilizando los valores supuestos o calculados de la temperatura y la composición del vapor y del líquido en esa etapa. Las derivadas que aparecen en la ecuación (2.85) se calculan numéricamente, también a partir del modelo riguroso. Los valores de  $A_j$  y  $B_j$  se obtienen a partir de los valores conocidos de  $K_{bj}$  (de 2.84) obtenidos al seleccionar dos temperaturas para cada etapa  $j$  (por ejemplo las temperaturas estimadas para las etapas  $j-1$  y  $j+1$ ). Llamando  $T_1$  y  $T_2$  a estas temperaturas y utilizando (2.83) en cada etapa:

$$B = \frac{\ln(K_{b,T1} / K_{b,T2})}{1/T_2 - 1/T_1} \quad \text{y} \quad A = \ln K_{b,T1} + B / T_1$$

En el caso de las entalpías, se procede de manera similar, utilizando ecuaciones del tipo

$$\Delta H_{Vj} = c_j - d_j (T_j - T^*) \quad (2.86)$$

$$\Delta H_{Lj} = e_j - f_j (T_j - T^*) \quad (2.87)$$

donde las  $\Delta H_{Vj}$  y  $\Delta H_{Lj}$  se obtienen a partir de un modelo riguroso para el cálculo de entalpías, y los coeficientes de (2.86) y (2.87) para cada etapa se obtienen a partir de los correspondientes ajustes en función de la temperatura.

Los diferentes métodos inside-out se diferencian en el tipo de modelo sencillo elegido para el cálculo de las constantes de equilibrio y las entalpías en el bucle interior.

#### 4.6.2. Método de Russell

A continuación se presenta el esquema de cálculo a seguir para la aplicación del método inside-out de Russell

##### Inicialización

Se requiere realizar estimaciones razonables de  $x_{ij}$ ,  $y_{ij}$ ,  $T_j$ ,  $V_j$  y  $L_j$ .

1. Especificar  $N$ , condición de todos los alimentos y perfil de presión de la columna
2. Especificar localización de productos laterales (incluyendo intercambios de calor)
3. Dar una especificación adicional por cada producto lateral adicional.

4. Si no están especificados, estimar los caudales de los productos laterales  $y$ , en función de éstos, los valores de  $V_j$  y  $L_j$ .
5. Estimar un perfil inicial de  $T_j$  (a partir de los puntos de burbuja y de rocío de una mezcla ficticia formada por la combinación de las corrientes de alimentación).
6. Hacer un flash isotérmico de la mezcla ficticia anterior, a la presión media de la columna y utilizar las composiciones resultantes como perfil inicial de composición en la columna.
7. Utilizar las estimaciones anteriores junto con modelos termodinámicos rigurosos para determinar los valores de los coeficientes de los modelos aproximados que se utilizan en el bucle interno.

#### Secuencia de cálculo del bucle interno

8. Resolver las ecuaciones MESH y utilizar los resultados para obtener nuevos valores de  $K_{bj}$ , que se obtienen mediante

$$K_{bj} = 1/\sum \alpha_{ij} X_{ij} \quad (2.88)$$

y permiten calcular nuevos valores de  $T_j$  (2.83). Los valores de las entalpías se calculan mediante (2.86) y (2.87).

Los valores de las variables obtenidos al salir de este bucle no son válidos a menos que sean coherentes con los modelos termodinámicos rigurosos. Para obtener más detalles acerca de la secuencia de cálculo en este bucle se puede consultar, por ejemplo, el libro de Seader y Henley.

#### Secuencia de cálculo del bucle externo

9. Calcular los valores de las volatilidades relativas y de las entalpías utilizando los resultados del bucle interno y aplicando los modelos termodinámicos rigurosos. Si los valores obtenidos son próximos a los utilizados para iniciar el bucle interno, el problema quedó resuelto al salir del bucle interno. En caso contrario, continuar con el siguiente paso.
10. Utilizar los valores procedentes de la etapa 9 para obtener nuevos valores de los parámetros en (2.83), (2.86) y (2.87) y volver al bucle interno.

### **4.7. Métodos de relajación**

La utilización de malas suposiciones iniciales al aplicar el método de Newton-Raphson puede conducir a no alcanzar la convergencia dentro de un número

razonable de iteraciones. Debería entonces seleccionarse un nuevo conjunto de suposiciones para las variables de salida y reiniciar el proceso. A veces es imposible encontrar un conjunto de suposiciones iniciales adecuado. Un procedimiento alternativo que siempre converge es el método de relajación de Rose, Sweeny y Schrodtt, modificado por Ball, y posteriormente mejorado por Jelinek, Hlavacek y Kubicek, que utiliza ecuaciones diferenciales en estado no estacionario para los balances de energía y de materia.

En los métodos de relajación se va siguiendo el comportamiento o la evolución del proceso de separación durante el estado transitorio hacia el estado estacionario. Se parte de la suposición de valores iniciales para los caudales interetapa y para las temperaturas y composiciones en cada etapa. Se modifican entonces las variables de cada etapa de forma que se corrijan los desequilibrios en las entalpías y en los caudales que abandonan cada etapa. De esta manera, los parámetros para la iteración (i+1) se obtienen a partir del desequilibrio de los caudales en la iteración i. A título de ejemplo, se muestra cómo se obtendrían las correcciones para la composición del líquido mediante el método de relajación. Si  $U_p$  representa los moles de líquido en la etapa p, el balance de componente en dicha etapa vendría dado por:

$$U_p \frac{dx_{j,p}}{dt} = L_{p+1}x_{j,p+1} + V_{p-1}y_{j,p-1} - L_p x_{j,p} - V_p x_p + f_{j,p} \quad (2.89)$$

donde se considera que la mezcla en la etapa p es perfecta y se considera despreciable la cantidad de vapor retenida en la etapa. Si la ecuación anterior se escribe en forma finita, es decir, se sustituye  $dx_{j,p}/dt$  por  $\Delta x_{j,p}/\Delta t$ , se puede resolver para calcular  $\Delta x_{j,p}$ , que se utiliza para corregir las composiciones supuestas para la etapa p en la iteración anterior. De esta manera, los caudales, temperaturas y composiciones de las etapas adyacentes cambian de una iteración a la siguiente, haciendo que en cada nueva iteración no se cumplan los balances y se requiera el cálculo de nuevas correcciones.

El incremento de tiempo seleccionado para resolver las ecuaciones puede elegirse de manera más o menos arbitraria, de forma que el parámetro  $\omega_p = \Delta t/U_p$ , denominado factor de relajación, es el que gobierna la convergencia hacia la solución. Para valores bajos del factor de relajación, la solución de estado estacionario se alcanza muy lentamente; sin embargo, para valores altos la solución puede oscilar entre iteraciones consecutivas.

Los métodos de relajación suelen ser muy estables ya que representan una analogía razonable a procesos de puesta en marcha de la columna que pueden ser realizables.

De acuerdo con lo anterior, en los métodos de relajación, comenzando a partir de un conjunto supuesto cualquiera de valores iniciales, se resuelven estas ecuaciones numéricamente, para cada intervalo de tiempo, junto con las ecuaciones de equilibrio entre fases para obtener variaciones en las

temperaturas, flujos y composiciones de las etapas. Sin embargo, dado que la velocidad de convergencia del método de relajación disminuye a medida que se aproxima a la solución, no es muy utilizado en la práctica. En el caso de problemas difíciles, Ketchum combina la estabilidad del método de relajación con la velocidad del método de Newton-Raphson SC para obtener un algoritmo sencillo que utiliza un factor de relajación ajustable.

#### **4.8. Métodos homotópicos o de continuación**

En ocasiones las ecuaciones MESH son difíciles de resolver debido tanto a la configuración de la columna (múltiples alimentos o corrientes laterales, desorbedores laterales, proximidad al reflujo mínimo, etc.) como a la no idealidad de los sistemas a tratar. Los modelos para el cálculo de los valores de las relaciones de equilibrio o de la entalpía, ambas dependientes de la temperatura y de la composición, son no lineales y pueden presentar discontinuidades o cambios de pendiente. Por otro lado, los métodos SC suelen presentar problemas en la estimación de los valores iniciales a partir de los que debe alcanzarse la solución deseada. Además, para sistemas de tres fases, sistemas azeotrópicos o sistemas de columnas con dos o más combinaciones de recirculación de las corrientes de alimentación, puede encontrarse más de una solución y los métodos deben forzarse con el fin de que alcancen la solución buscada.

El método de continuación o de "homotopía" es un procedimiento de resolución de sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales. Generalmente requiere cálculos algo sofisticados, pero tiene la ventaja de que permite encontrar soluciones incluso cuando los valores de partida son deficientes.

Supóngase que, por ejemplo, se desea encontrar los valores de  $x$  que son soluciones de  $f(x, B) = 0$  para determinados valores de  $B$ . Para un valor dado de  $B$ , el problema se reduce a la resolución de una ecuación no lineal; sin embargo, dado que existe una relación entre  $x$  y  $B$ , ésta puede aprovecharse para facilitar la resolución del problema. Por ejemplo, si se resuelve la ecuación para un cierto valor de  $B$ , que se encuentra dentro del intervalo de valores deseados para  $B$ , cabe esperar que para otro valor de  $B$ , próximo al anterior, la solución para  $x$  tampoco cambie demasiado. De esta manera, la "x calculada para B" se utiliza como valor de partida para obtener la "x, desconocida, para B próximo al anterior". Obviamente, el éxito de este procedimiento depende de que el desplazamiento se produzca desde una solución hacia otra lo suficientemente próxima, y depende en gran medida del tipo de ecuación que se pretende resolver. Otra forma de desplazarse desde una solución a la siguiente es considerar que, dado que  $x$  depende de  $B$ , se puede generar una ecuación diferencial para  $dx/dB$  por diferenciación de  $f(x, B) = 0$ :

$$\frac{\partial f}{\partial x} \frac{dx}{dB} + \frac{\partial f}{\partial B} = 0 \quad (2.90)$$

Si se resuelve esta ecuación diferencial para  $x$  en función de  $B$ , utilizando una condición inicial correspondiente a un par de valores  $(x, B)$ , se puede obtener, en una única etapa de integración, el conjunto completo de soluciones para  $x$  en el intervalo deseado de valores de  $B$ . De la misma manera, si se trata de un sistema de ecuaciones no lineales que dependen de un parámetro  $B$ , se puede generar un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias para el vector solución  $dx_i/dB$ . En este caso, el sistema de ecuaciones diferenciales podría tener exactamente la misma forma que la ecuación (2.90), excepto que ahora la matriz  $\partial f_i/\partial x_j$  sustituye a  $\partial f/\partial x$ , el vector  $dx_i/dB$  sustituye a  $dx/dB$  y el vector  $\partial f_i/\partial B$  sustituye a  $\partial f/\partial B$ . Así pues, supóngase que se desea resolver el sistema de ecuaciones  $\mathbf{f}(\mathbf{x}^*) = 0$ , donde se ha utilizado el formato en negrita para designar a vectores; es decir,  $\mathbf{f}$  representa un vector  $(f_1, \dots, f_n)$ . Si se introduce en la ecuación un parámetro  $t$ , tal que  $\mathbf{x}$  depende de  $t$  de forma que para un valor inicial arbitrario  $\mathbf{x}_0$ ,  $t = 0$  y para  $\mathbf{x} = \mathbf{x}^*$  (solución deseada),  $t = 1$ . Esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante la siguiente relación:

$$\mathbf{f}[\mathbf{x}(t)] = (1-t) \mathbf{f}(\mathbf{x}_0) \quad (2.91)$$

donde para  $t = 0$ ,  $\mathbf{f}(\mathbf{x}) = \mathbf{f}(\mathbf{x}_0)$  y para  $t = 1$ ,  $\mathbf{f}(\mathbf{x}) = 0 = \mathbf{f}(\mathbf{x}^*)$ , es decir, a  $t = 1$ ,  $\mathbf{x} = \mathbf{x}^*$ . Por diferenciación de la ecuación (2.91) se tiene:

$$\sum_{j=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \frac{dx_j}{dt} = -f_i(x_0), \quad (i = 1, \dots, n) \quad (2.92)$$

Por tanto, la solución del sistema de ecuaciones diferenciales (2.92), comenzando a  $x = x_0$  y  $t = 0$ , proporcionará  $x^*$  a  $t = 1$

En la aplicación de los métodos homotópicos al cálculo de columnas de rectificación multicomponente se comienza con una solución conocida para la columna, a partir de la que se sigue una trayectoria hacia la solución deseada. La solución conocida puede ser la correspondiente a unas condiciones de operación diferentes o la obtenida con modelos más sencillos para el cálculo de las relaciones de equilibrio y de la entalpía. A partir de esta solución inicial se van efectuando cambios, paso a paso, hasta alcanzar la solución buscada.

Existen dos clases fundamentales de métodos homotópicos: aquellos con homotopía matemática (son convenciones sin relación física con las ecuaciones MESH, lo que ocasionalmente puede generar problemas) y los que consideran homotopía física o paramétrica (cuya base está en las ecuaciones MESH).

Se define una función homotópica como una función continua que se obtiene como suma de otras dos funciones de forma que

$$\mathbf{H}(\mathbf{x}, t) = t\mathbf{F}(\mathbf{x}) + (1-t)\mathbf{G}(\mathbf{x}) \quad (2.93)$$



donde  $\mathbf{F}(\mathbf{x})$  es la solución buscada, difícil de encontrar y  $\mathbf{G}(\mathbf{x})$  es una solución más sencilla del problema (por ejemplo, la correspondiente a la columna en otras condiciones). El parámetro de homotopía,  $t$ , se mueve entre 0 y 1, definiendo una trayectoria que conduce desde  $\mathbf{G}(\mathbf{x})$  hasta  $\mathbf{F}(\mathbf{x})$  (figura 2.9). Para cada valor de  $t$  se obtiene un nuevo conjunto de variables independientes  $\mathbf{x}$ .

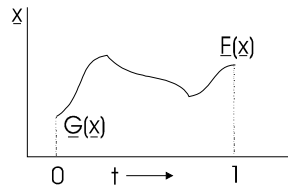


Figura 2.9

La solución de convergencia se alcanza cuando  $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = 0$  y  $t = 1$ ,  $\mathbf{H}(\mathbf{x}, t) = 0$ .

La diferenciación de  $\mathbf{H}(\mathbf{x}, t)$  con respecto a  $t$  proporciona

$$\mathbf{H}_x \frac{d\mathbf{x}}{dt} + \mathbf{H}_t = 0 \quad (2.94)$$

donde  $\mathbf{H}_x$  y  $\mathbf{H}_t$  representan, respectivamente, los jacobianos con las derivadas parciales respecto  $\mathbf{x}$  y respecto a  $t$ . Inicialmente  $t = 0$  y  $\mathbf{H}_x$  es el jacobiano a partir de la solución del problema conocido,  $\mathbf{G}(\mathbf{x}) = 0$ . Éste se integra numéricamente entre  $t = 0$  y  $t = 1$ , obteniéndose un  $\mathbf{H}_t$  y un nuevo  $\mathbf{H}_x$  en cada paso. Con  $\mathbf{H}_t$  y  $\mathbf{H}_x$  conocidos, se resuelve  $\frac{d\mathbf{x}}{dt}$ , y con el  $\Delta t$  fijado, se obtiene un nuevo conjunto de valores para las variables independientes, por el método de Euler:

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n + \Delta t (\frac{d\mathbf{x}}{dt})_n \quad (2.95)$$

Para  $t = 1$ , los valores de  $x$  se corresponderán con los de la solución buscada,  $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = 0$ .

Esta técnica, que se asemeja a los métodos de relajación, difiere de éstos en que sólo se necesita modificar las ecuaciones MESH independientes para obtener las derivadas con respecto a  $t$ . Ésta es una aproximación puramente matemática, que puede dar lugar a caudales negativos para valores intermedios de  $t$  que en ocasiones no son tolerados por las subrutinas para el cálculo de  $K$  y de las entalpías.

El procedimiento para aplicar un método de homotopía es el siguiente:

1. Fijar un conjunto inicial de temperaturas y caudales de vapor y de líquido para cada etapa y resolver la columna para obtener la solución conocida inicial (correspondiente a un caso o a un modelo más sencillo).
2. Los resultados obtenidos en el paso anterior constituyen los valores iniciales para  $\underline{x}$  en el método SC. Hacer  $t = 0$ .
3. Resolver  $\mathbf{H}(\underline{x}, t) = 0$  mediante el método SC. Los valores de K y de las entalpías están determinados por el valor actual de t.
4. Si  $t < 1$ , resolver la ecuación (2.94) para obtener  $\frac{d\underline{x}}{dt}$ .
5. Obtener un nuevo conjunto de variables,  $\underline{x}$ , y volver al paso 3.

A continuación se describe, como ejemplo de aplicación del método de homotopía, su utilización para encontrar los azeótropos de una mezcla multicomponente resolviendo la ecuación

$$f(\underline{z}) \equiv \underline{y} - \underline{z} = 0 \quad (2.96)$$

donde  $\underline{y}$  es el vector de composición de la fase vapor y  $\underline{z}$  es el vector de composición de la fase líquida global (homogénea o heterogénea). Este sistema de ecuaciones tiene como soluciones los puntos correspondientes tanto los azeótropos como a los componentes puros. La búsqueda de los azeótropos homogéneos puede llevarse a cabo según el procedimiento propuesto por Fidkowski et al., considerando la siguiente relación de equilibrio "artificial":

$$\tilde{y}_i = \left[ (1-t) + t \frac{\gamma_i}{\phi_i} \right] \frac{P_i^s}{P} x_i \quad (2.97)$$

que se corresponde con la ley de Raoult cuando  $t = 0$  y con la relación de equilibrio real cuando  $t = 1$ . Conforme el parámetro de homotopía,  $t$ , va cambiando desde 0 hasta 1, la superficie de equilibrio se va deformando gradualmente desde el equilibrio ideal descrito por la ley de Raoult (no hay azeótropos y sólo los componentes puros son soluciones del sistema de ecuaciones previamente descrito). El azeótropo aparece y se va desplazando desde una posición inicial correspondiente al componente puro hasta la que corresponde al azeótropo real (Figura 2.10). Para empezar, hay tantas ramas de soluciones como componentes en el sistema y, además, cuando exista un azeótropo, por lo menos una de estas ramas ha de presentar una bifurcación. Puede aplicarse por tanto un método homotópico de continuación para llevar a cabo esta deformación sistemática del sistema. Por otro lado, se ha comprobado que todas las ramas de soluciones están conectadas a aquellas ramas para las que se puede identificar a priori un punto de partida (componentes puros). Estos criterios aseguran la robustez del método y garantizan que el modelo sea capaz de predecir todos los azeótropos.

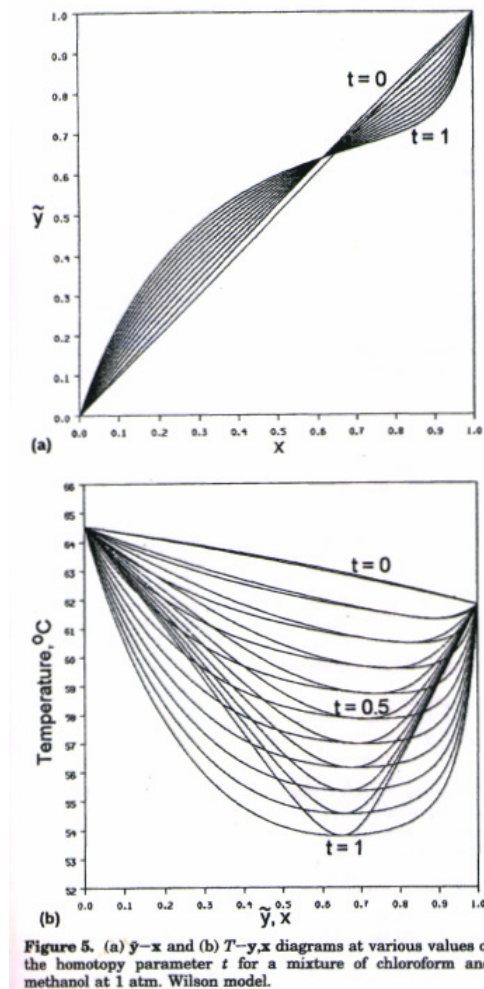


Figura 2.10 (Wasylkiewicz y col., 1999)

## 5. ¿CÓMO Y CUÁNDO SE DEBE UTILIZAR CADA MÉTODO?

### 5.1. Consideraciones relativas al conjunto de especificaciones iniciales

Los métodos BP, SR, Newton-2N y SC sólo son compatibles con un conjunto limitado de especificaciones de columnas, generalmente con la especificación del caudal o de la razón de reflujo y la especificación de un caudal de producto, que puede ser sustituida por la especificación del calor eliminado/aportado en el condensador/caldera. Estas especificaciones son las que permiten resolver más fácilmente el conjunto de ecuaciones MESH, sin embargo, los diseñadores de columnas suelen preferir realizar otro tipo de especificaciones, tales como la pureza (incluyendo la especificación del punto de ebullición verdadero, la presión de vapor, o la temperatura del piso de cabeza de la columna) o la recuperación de un componente. Algunos métodos pueden modificarse (modificación de los sistemas de ecuaciones) para adaptarse a un cierto tipo de especificaciones, pero para otros, algunos conjuntos de especificaciones son incompatibles, si bien es cierto que el número de posibilidades que ofrecen los simuladores de procesos es cada vez mayor.

Hay que tener en cuenta que hay especificaciones o combinaciones de especificaciones que pueden complicar mucho el cálculo o las posibilidades de convergencia. Por ejemplo:

- La especificación simultánea de las purezas de las corrientes de cabeza y cola suele fallar.
- Cuando se establecen las especificaciones de la columna, hay que tener en cuenta que algunas variables pueden ser especialmente sensibles a la especificación. Por ejemplo, en una columna compleja, la pureza de las colas puede ser más sensible al aporte de calor en una intercaldere que a la de la caldera, sobre todo si aquel es elevado. En una columna sencilla con una pérdida de calor en el condensador pequeña, la pureza del destilado puede ser más sensible al calor aportado en la caldera.
- Si la concentración especificada para un componente es demasiado pequeña (del orden de ppm) puede haber variables que no sean sensibles a dicho valor. Por ejemplo, en este intervalo de concentraciones, la temperatura es insensible a la composición, por lo que una especificación de temperatura no resulta adecuada.

Aunque, en principio, los grados de libertad del problema pueden utilizarse con cualquier tipo y combinación de variables, como ya se ha visto, hay algunas que no son recomendables. En ocasiones, las variables que pueden controlarse durante la operación de la columna (como el calor aportado en la caldera o el caudal o la razón de reflujo) son las que más facilitan la resolución del problema. En una columna sencilla con sólo dos productos, un condensador y una caldera, una vez que están totalmente especificadas todas las corrientes de alimentación y la configuración de la columna (número de pisos y posición de los alimentos), sólo hay dos grados de libertad y sólo puede haber dos especificaciones. Para columnas complejas, se añade un grado de libertad con cada intercondensador, caldera, o producto lateral.

## **5.2. Problemas que pueden plantearse durante la introducción de datos para simulación**

### **• Localización del piso de alimentación**

Si el piso de alimentación está muy lejos del óptimo, puede aparecer un punto de contacto (pinch-point), y la columna no se podrá resolver. Esta situación se detecta con facilidad en un diagrama x-y.

### **• Temperatura del alimento**

Un alimento demasiado frío o demasiado caliente puede perturbar la operación de uno o más pisos y provocar la aparición de un punto de contacto. Por ejemplo, la temperatura del absorbente en una columna de absorción puede

afectar a la eliminación de los componentes pesados en el vapor y provocar pérdidas en la corriente de absorbente de la cabeza de la columna (evaporación del aceite pesado). Los problemas de convergencia durante la simulación pueden representar problemas físicos, sugiriendo la necesidad de acoplar un cambiador de calor para el alimento.

- **Razón de reflujo y de vapor generado en la caldera**

Ambas relaciones han de superar el mínimo de operación para la columna. Para identificar dichos mínimos pueden utilizarse diagramas x-y o algún método de cálculo del reflujo mínimo. Una columna operando cerca del mínimo puede dar problemas de convergencia durante la simulación; en estos casos, se debe resolver la columna a un reflujo bastante mayor y la solución así obtenida se utiliza como estimación inicial para un segundo cálculo y así sucesivamente, hasta alcanzar el reflujo deseado (técnica "sneaking up on an answer" o "husmeando la respuesta").

- **Especificación de la pureza o la recuperación de más de un producto**

No todos los métodos lo permiten. Se suele reemplazar una especificación de pureza/recuperación por otra como un caudal de reflujo o de producto.

- **Especificación de dos purezas/recuperaciones para el mismo producto**

En una columna sencilla, dos especificaciones de pureza para el mismo producto pueden ser imposibles. Dos especificaciones para la misma corriente sólo permitirán la resolución de la columna si las volatilidades relativas entre los componentes implicados en dichas especificaciones son lo suficientemente elevadas y si las composiciones de éstos no son demasiado pequeñas.

- **Especificación de pureza/recuperación demasiado elevada**

En este caso puede no alcanzarse la solución bien por haberse alcanzado una situación en la que la temperatura ha dejado de ser sensible a cambios tan pequeños en la composición o bien porque la precisión del método o del programa de cálculo considera que ya se ha alcanzado la composición de disolvente puro. La alternativa es especificar el contenido de impurezas o componentes minoritarios en la corriente, o realizar una especificación menos exigente para el componente en cuestión pero en el otro producto.

- **Combinación de especificaciones de pureza/recuperación y de caudal de producto**

Pueden no ser coherentes con los balances en la columna, especialmente para mezclas binarias. En estos casos se debe cambiar una de las especificaciones por otra diferente.

- **Especificación de todos los caudales**

En general, se debe dejar libertad a los programas para resolver el balance global de materia y por lo menos un caudal debe poder ser calculado por el programa.

- **Especificación de un vapor de cabeza en un sistema que contiene componentes incondensables**

Dado que la separación que se realiza en el condensador puede ser muy pronunciada, debe permitírsele una ligera libertad de acción y es mejor especificar el caudal de reflujo, la temperatura en el condensador, o cualquier especificación en el líquido de cabeza (si existe).

- **Especificación de la temperatura de los pisos**

Esta especificación es efectiva sólo si la temperatura es sensible a la composición, es decir, cuando la composición cambia significativamente. No debe usarse en pisos donde se localice un producto de elevada pureza.

- **Caudales de productos**

Una especificación de este tipo debe hacerse cuidadosamente. Un procedimiento sencillo para especificar o estimar un producto consiste en examinar el alimento y decidir que componentes podrán estar en cada producto a la vista de sus puntos de ebullición.

- **Especificación de las pérdidas/aportes de calor y el reflujo o el vapor generado en la caldera**

Se trata de variables que están directamente interrelacionadas y por tanto la especificación de ambos valores puede ser imposible.

- **Especificación de la temperatura y el producto de un piso**

En este caso también existe una estrecha relación entre ambas variables y sólo suele haber un margen muy estrecho de soluciones para esta combinación.

No obstante todo lo anterior, los simuladores de procesos son capaces de resolver problemas cada vez más complejos, y en cada nueva versión que llega al mercado se van ampliando las posibilidades de especificación de variables.

### **5.3. Análisis de resultados y solución de problemas**

#### **a) Caudales negativos**

- En ocasiones se deben a una mala estimación de los flujos y de los productos internos, y es el usuario el que debe corregirlo cambiando la estimación.
- En columnas complejas, puede deberse a estimaciones de pérdidas/aportes de calor o caudales de productos laterales demasiado elevados.
- Se evitan aumentando el reflujo, disminuyendo el calor aportado o eliminado en intercalders o intercondensadores, disminuyendo el caudal de los productos laterales o mejorando las estimaciones iniciales.

### **b) Oscilación de las variables de la columna**

- Ocurre cuando los perfiles de temperatura o de caudales de vapor y de líquido están muy lejos de los correspondientes a la solución final, sobre todo cuando se aplican métodos basados en el de Newton-Raphson. La oscilación se debe a un incremento demasiado grande en los perfiles entre una iteración y otra y se evita limitando el porcentaje de cambio en las variables MESH a un valor inferior al de los incrementos que proporciona el método de Newton-Raphson.

### **c) Componentes "malos actores"**

- Componentes como el agua pueden afectar seriamente al método del cálculo del equilibrio líquido-vapor (VLE) e impedir que se alcance la solución incluso con buenas estimaciones iniciales. Si el agua no entra a la columna formando parte de una inyección de vapor directo, se puede resolver la columna omitiendo el agua en la corriente de alimentación para obtener un perfil inicial, y luego se va añadiendo poco a poco el agua en sucesivas simulaciones.

### **d) Sistemas altamente no ideales**

- Puede comenzarse utilizando un método de cálculo del VLE sencillo, y luego ir introduciendo poco a poco modelos más complicados.
- Los métodos inside-out suelen funcionar bien en estos casos.

**e) Las estimaciones iniciales** pueden generarse utilizando métodos de cálculo más sencillos

### **f) Detección de pinch points y análisis de resultados**

- La representación gráfica de los perfiles de temperatura, caudal, composición y factores de absorción/desorción, los diagramas x-y o la representación de los componentes clave son útiles para detectar zonas de infinidad y para el análisis de los resultados.

- Perfiles planos o que presentan resistencia al cambio de temperatura de composición a lo largo de un elevado número de pisos pueden indicar la localización de un punto de contacto. Entonces se debe desplazar el piso de alimentación hacia dicha zona. Si la zona del punto de contacto engloba al piso de alimentación, debe aumentarse el reflujo o eliminar algunos pisos.
- Si la temperatura aumenta al ascender en la columna, indica un problema con la temperatura del alimento. También puede deberse a un cambio en la composición de un componente inerte en la fase vapor.

#### **5.4. ¿Qué método usar?**

En la figura 2.11 se muestra un diagrama que facilita la decisión del método a utilizar, y en la tabla 2.1, un resumen de los diversos métodos disponibles.

#### **5.5. Aspectos a considerar en la elección de un método o de un paquete de programas**

1. Precisión del resultado final. Normalmente depende más del modelo para el cálculo de las constantes de equilibrio y de las entalpías que del propio método, por tanto un buen programa debe permitir que el usuario introduzca sus propios valores y/o modelos.

2. Capacidad para alcanzar la solución en un amplio intervalo de:

- problemas
- mezclas
- columnas
- combinación de especificaciones

3. Robustez para alcanzar la solución cuando se parte de malas estimaciones iniciales.

4. Flexibilidad y facilidad en la introducción de los datos. Calidad del manual que acompaña al programa/paquete informático. Capacidad para detectar errores al introducir los datos y tipo de respuesta cuando se presentan fallos al alcanzar la solución.

5. Variedad de posibilidades para las especificaciones iniciales.



Tabla 3.1. Resumen de los métodos disponibles.

Método	Mejores aplicaciones	Intervalo de especificaciones
BP	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sistemas con margen estrecho de <math>T^a</math> de ebullición</li> <li>• Sistemas ideales o casi-ideales</li> <li>• pocos alimentos y productos</li> <li>• superfraccionadores,</li> <li>• isodesordebotes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• caudales de productos y de reflujo</li> <li>• pérdida/aporte en el condensador/caldera</li> <li>• razón de reflujo, vapor generado en la caldera</li> </ul>
SR	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Absorbedores y desorbedores</li> <li>• Sistemas con amplio margen de <math>T^a</math> de ebullición</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Han de especificarse todos los caudales de productos y de pérdidas/aportes de calor laterales</li> </ul>
Newton-2N	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sistemas con margen estrecho-medio de <math>T^a</math> de ebullición</li> <li>• Sistemas casi ideales desbutanizadores, despropanizadores</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pérdida en el condensador</li> <li>• aporte en la caldera</li> <li>• reflujo</li> <li>• vapor generado en la caldera</li> <li>• Todos los flujos de productos laterales</li> <li>• Una pureza</li> </ul>
SC (Naphtali-Sandholm)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Muchos pisos y pocos componentes</li> <li>• Todo tipo de mezclas, incluso no ideales</li> <li>• Requiere buenas estimaciones iniciales</li> <li>• Sistemas con reacción química</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pérdida en el condensador</li> <li>• aporte en la caldera</li> <li>• reflujo</li> <li>• vapor generado en la caldera</li> <li>• Todos los flujos de productos laterales</li> <li>• Una pureza</li> </ul>
SC (Goldstein-Stanfield)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pocos pisos y muchos componentes</li> <li>• Sistemas no ideales</li> <li>• Columnas de refinerías</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Muy variadas, pero sólo admite una pureza</li> </ul>
SC (Ishii-Otto)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sistemas ideales y no ideales</li> <li>• Sistemas con aminas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Muy variadas, pero sólo admite una pureza</li> </ul>
Relajación (Rose-Sweeny-Schrodt)	Columnas difíciles de resolver	
Relajación (Ketchum; Drew-Franks)	Sistemas no ideales y reactivos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pérdida en el condensador</li> <li>• aporte en la caldera</li> <li>• reflujo</li> <li>• vapor generado en la caldera</li> <li>• Todos los flujos de productos laterales</li> <li>• Una pureza</li> </ul>
Inside-Out (Boston)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Amplia variedad de intervalos de <math>T^a</math> de ebullición, columnas y especificaciones</li> <li>• Sistemas ideales y no ideales</li> <li>• Superfraccionadores, petroquímicas, reacciones químicas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Muy variadas</li> <li>• Múltiples purezas</li> <li>• Incluye solución por mínimos cuadrados cuando se sobreespecifica</li> </ul>

Tabla 2.1. Continuación

Método	Mejores aplicaciones	Intervalo de especificaciones
Inside-Out (Russell)	<ul style="list-style-type: none"><li>• Amplia variedad de intervalos de <math>T^a</math> de ebullición, columnas y especificaciones</li><li>• Sistemas ideales y no ideales</li><li>• Columnas de refinerías, columnas complejas</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Muy variadas</li></ul>
No-equilibrio	<ul style="list-style-type: none"><li>• Sistemas en los que la transferencia de materia está inhibida</li><li>• Uso de eficiencias</li><li>• Sistemas altamente no ideales y sistemas reactivos</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• pérdida en el condensador</li><li>• aporte en la caldera</li><li>• reflujo</li><li>• vapor generado en la caldera</li><li>• Todos los flujos de productos laterales</li><li>• Una pureza</li></ul>

### **Bibliografía**

Henley, E.J., Seader, J.D., *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en Ingeniería Química*. Reverté, 1988.

Kister, H.Z., *Distillation Design*, McGraw-Hill, Inc. (1992).

Sawistowski, H. y Smith, W., *Métodos de cálculo en los procesos de transferencia de materia*. Alhambra, 1967.

Seader, J.D., Henley, E.J., *Separation Process Principles*. John Wiley & Sons, Inc.. New York, 1998.

King, C.J., *Separation Processes*. Chemical Engineering Series, Mc. Graw Hill. Nueva York, 1988.

Wasykiewicz, S.K., Sridhar, L.N., Doherty, M.F. y Malone, M.F. (1996), "Global stability analysis and calculation of liquid-liquid equilibrium in multicomponent mixtures", *Ind Eng. Chem. Res.*, 35, 1395-1408.

Wasykiewicz, S.K., Doherty, M.F. y Malone, M.F. (1999), "Computing all homogenous and heterogeneous azeotropes in multicomponent mixtures", *Ind Eng. Chem. Res.*, 38, 4901-4912.

Figura 2.11

