UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA-INGENIERÍA QUÍMICA

TESIS DE MESTRÍA PARA OPTAR AL TÍTULO DE MAGISTER EN INGENIERÍA- INGENIERÍA QUÍMICA

DISEÑO CONCEPTUAL Y SIMULACIÓN DE COLUMNAS DE DESTILACIÓN REACTIVA IMPLEMENTANDO TERMODINÁMICA TOPOLÓGICA A CONDICIONES FINITAS DE OPERACIÓN

FELIPE ANTONIO PERDOMO HURTADO
Ing.Químico

Director de tesis:
CARLOS ARIEL CARDONA ALZATE
Ing.Químico, Msc, PhD

MANIZALES
MAYO DE 2007

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

Desarrollar una metodología, apoyada en la termodinámica topológica y en el análisis de la estática, para permitir hacer diseños conceptuales óptimos y encontrar diversas posibilidades de separación de los sistemas, implementando destilación reactiva a condiciones finitas de operación, a igual que la elección óptima de los parámetros de operación, con miras a acotar al máximo las franjas de experimentación y simulación.

OBJETIVOS ESPECIFICOS:

- Desarrollar un "método corto", con énfasis en la teoría geométrica de la destilación, para la destilación reactiva, con el objetivo de obtener una gama de ideas iniciales (posibilidades) sobre variables de diseño como distribución de la reacción en la columna, y energía necesaria, velocidad de reacción y tiempos de residencia.

- Conocer las condiciones extremas (Máxima eficiencia y mínima eficiencia) de una columna de destilación reactiva y formular un algoritmo que elabore una estrategia de diseño, seleccione el mejor esquema, la mejor posibilidad de separación y realice la simulación de la misma a condiciones reales de operación.

TABLA DE CONTENIDO

Dedicatoria 5

Agradecimientos 6

Lista de figuras **7**

Introducción **9**

Resumen **11**

Abstract **13**

Nomenclatura **15**

Capítulo 1. Análisis termodinámico topológico. **19**

1.1 Mapas de curvas de residuo. 20

1.2 Estados Estacionarios y cálculo de los puntos de equilibrio. 25

1.2.1 Cálculo de los puntos fijos. 26

1.3 Caracterización de los puntos de equilibrio 28

1.4 Ley de Serafimov 33

Capítulo 2. Regiones factibles de separación por destilación. **35**

2.1 Líneas de balance de materia. 35

2.2 Regiones de separación a reflujo total. 38

2.3 Regiones de separación a reflujo finito. 43

2.4 Puntos de pliegue y columnas operadas a reflujo mínimo. 46

2.4.1 Puntos de pliegue y termodinámica topológica. 47

2.5 Factibilidad de la columna. Hojas de Operación. 53

2.5.1 Construcción de la hoja de operación. 54

2.5.1.1 Sección de rectificación. 54

2.5.1.2 Sección de agotamiento. 54

Capítulo 3. Equilibrio de fases en presencia de reacciones químicas. **64**

3.1 Equilibrio químico y físico simultaneo. 64

3.1.1 Naturaleza del equilibrio de reacción. 64

3.1.2 El sistema cerrado y sus restricciones. 65

3.2 Formulación de las condiciones de equilibrio 66

3.2.1 Formulación estequiométrica. 67
3.2.2 Formulación no estequiométrica. 69
3.3 Proceso de separación instantáneo reactivo 70
3.3.1 Planteamiento del problema 70
3.3.2 Solución de una evaporación instantánea reactiva. 74
3.4 Punto de Burbuja en presencia de reacciones químicas. 75
3.4.1 Algoritmo de punto de burbuja reactivo. 76
3.5 Fracciones molares elementales. 78
Capítulo 4. Diseño conceptual y factibilidad de una columna de destilación reactiva controlada por el equilibrio operando a régimen infinito 84
4.1 Curvas de residuo en presencia de reacciones químicas. 86
4.2 Determinación de Azeótropos Reactivos y Puntos singulares. 91
4.3 Separación para una columna de destilación reactiva. 93
Capítulo 5. Determinación del rango de composiciones obtenibles En la región catalítica. 102
5.1 Trazado de la curva límite 102
Capítulo 6. Diseño conceptual de columnas de destilación reactiva a Condiciones finitas de operación 110
6.1.1 Sección de agotamiento reactiva. 112
6.1.2 Sección de rectificación reactiva. 113
Conclusiones 125
Anexo A. Métodos de Newton y Euler-Heun. 127
Anexo B. Puntos fijos y de Bifurcación. 130
Anexo C. Derivación del modelo continuo a reflujo finito. 143
Anexo D. Técnica de los operadores de Lagrange. 154
Anexo E. Algoritmo para el cálculo del reflujo mínimo. 155
Anexo F. Predicción de los azeotropos y su presión de bifurcación. 158
Bibliografía 175

Este trabajo esta dedicado a mi hijo JUAN FELIPE PERDOMO ROJAS : hijo fuiste el motor, el aliento y mi fortaleza para la consecución de este sueño. Que el legado más importante que te deje, es que en tu padre puedas ver el ejemplo de cómo nunca desfallecer (ante nada, ni mucho menos ante nadie) por la consecución de tus ilusiones. Haz siempre lo que te haga feliz, hazlo siempre con amor y con pasión. Siempre estaré allí.

"Cuando avandones tus sueños sabrás que has muerto ....., los gusanos siempre estan hambrientos." H del S

AGRADECIMIENTOS:

El autor de este trabajo agradece de forma muy grata y sincera a las personas o instituciones que directa o indirectamente me ayudaron a la consecución de este trabajo, así pues agradezco al **D.I.M.A y** a la **RED DE MACRO UNIVERSIDADES DE AMERICA LATINA Y DEL CARIBE**. Por el financiamiento de los proyectos de investigación asociados a esta tesis, y por el cubrimiento de la estancia de investigación del mismo.

Al profesor Carlos Ariel Cardona, por confiarme este proyecto de tesis. **A mis amigos, camaradas y colegas**, Mauricio Andrés Herrera Jaramillo, Jesús David Coral, Edgar Iván Rodríguez Smith, Julián Andrés García "El tecla", Oscar Fernando Herrera, Andrés Eduardo Coca Salazar. Parceros todas las noches de bohemia que vivimos, todas la vivencias , discusiones, sueños frustrados, peleas, etc. de cada uno de ustedes no saben como le aportaron al autor, sea cual sea nuestro destino, siempre levantaré una cerveza por la banda. Les deseo lo mejor del mundo, lo que se merecen. Sigan adelante. **A mi hermano,** Luís Perdomo Hurtado. Desde niños sabemos que nos necesitamos, *¡vamos a ser grandes carnal!* Gracias por sus críticas y discusiones este seguro que siempre le hice caso en lo que tenía razón. Siga adelante que usted tiene un potencial enorme y una inteligencia tremenda para llegar a donde quiera. **A la chiquita,** Paulita, tu si que sabes que tan difícil fue poder hacer esta maestría, siempre estuviste conmigo a mi lado ayudándome en todo, poniéndome siempre tu hombro para desahogarme, brindándome todo tu apoyo, amor y comprensión. Por eso nuevamente te dedico "cada vez"; Ahí esta todo lo que puedo decirte. **A mis padres,** Por apoyarme como pudieron, y hasta donde pudieron. Sé que lo hicieron siempre de corazón ya que ahora que soy padre entiendo que es el único amor honesto y desinteresado. También agradezco enormemente a la Doctora **Beatriz Marcela Millán Malo,** por creer desinteresadamente y confiar en mi y en mi trabajo, desde el primer momento que el destino hizo que nos conociéramos. Gracias Doctora por darme la oportunidad de seguir soñando.

Lista de figuras

1. Etapa de evaporación abierta. 19
2. Perfil descrito por la composición del residuo. 20
3. Mapa de curvas de residuo para el sistema n-propanol, Isopropanol, Agua. 24
4. Mapa de curvas de residuo para el sistema Metanol- Etanol- Agua. 24
5. **a)** Azeótropo IPA-Agua . Se caracteriza como nodo inestable **b)** propanol puro se caracteriza como nodo estable. 31
6. Isopropanol puro se caracteriza como Silla. 32
7. Azeótropo Etanol – Agua se caracteriza como Silla. 32
8. Variedad topológica del sistema ternario Agua - IPA-Propanol. 34
9. Regla de la palanca en un sistema de composición. 36
10. Líneas de balance para separación directa (destilado) e indirecta (fondo) 37
11. Superposición de las rectas de balance de materia sobre el mapa de curvas de residuo. 39
12. Evolución de los posibles productos de la separación de la mezcla ternaria. 40
13. Regiones de productos posibles (sombreadas) para la separación de la mezcla ternaria a reflujo total. Mezcla azeotrópica Ácido Acético-Isopropilacetato-Isopropanol. 42
14. Esquema de una columna simple, bajo las suposiciones del modelo. 43
15. Obtención de los puntos pinch del residuo y de la curva de puntos de pliegue (o pinch) correspondiente. 50
16. Ejemplos de aplicación del criterio de Wahnschafft. para la viabilidad de la separación de una mezcla ternaria. a) Separación viable; b) Separación inviable. 51
17. Regiones “absolutas” para los productos posibles en la separación de una mezcla ternaria ideal en una columna de destilación convencional. 52
18. Diagrama de flujo para la metodología propuesta en la separación de una mezcla por destilación. 56
19. Equilibrio líquido – vapor de los pares a) IB-Metanol, b) I.B-MTBE, c) MeOH-MTBE. 57
20. Mapa de curvas de residuo de la mezcla Isobuteno, metanol, MTBE. 59
21. Hoja de operación sección agotamiento, Presión = 11 bares. 60
22. Hoja de operación sección rectificación, Presión = 11 bares. 61
23. Superposición de las hojas de operación, cada intercepto, representa una posible separación. 62
24. Elección de la columna más factible para llevar a cabo la separación. 63
25. Esquema de la operación de un flash reactivo. 72
26. Equilibrio líquido –vapor reactivo (Diagrama *T-XY)* a P=11 atm. 77
27. Equilibrio líquido –vapor reactivo (Diagrama *Y-X)* a P=11 atm. 78
28. Diagrama de flujo para la metodología propuesta en la separación de una mezcla por destilación reactiva. 85

29. Etapa de evaporación reactiva abierta, para las x_i especies presentes en el sistema reaccionante. 86
30. Etapa de evaporación reactiva abierta, para los M elementos que forman las N especies presentes en el sistema reaccionante. 87
31. Mapa de curvas de residuo en presencia de una reacción química (Producción de MTBE) en función de composiciones molares elementales. 90
32. Volumen de control para una columna de destilación reactiva simple. 93
33. Volumen de control para una columna de destilación reactiva simple, en función de los vectores de abundancia. 96
34. Mapa de curvas de residuo en presencia de reacciones químicas (P=10 atm). Zonas límites de separación. 98
35. Posibilidad de separación. Alimento en la zona "B". 100
36. Posibilidad de separación. Alimento en la zona "A" 101
37. Equilibrio químico para el sistema reaccionante, a diferentes alimentaciones de reactivos. Temperatura =170ºC. 107
38. Curva de equilibrio reactivo residual, producción de MTBE. 108
39. Rango de composiciones posibles para la mezcla reactiva. 108
40. Alternativas de configuraciones para columnas de destilación reactiva híbridas (tipo I y II) y no híbridas (tipo III) que pueden simularse bajo la metodología propuesta. 111
41. Hoja de operación , modelo reactivo, para la producción de MTBE en ausencia de inertes. 114
42. Diseño potencial factible para la columna una columna hibrida de destilación reactiva, para la producción de MTBE en ausencia de inertes, operando a 11 atmósferas. 114
43. Perfil de composición en la sección de rectificación. Producción de MTBE, sin inertes. 115
44. Perfil de composición sección de agotamiento. Producción de MTBE, sin inertes. 115
45. Alternativa de configuración y parámetros de operación en la simulación de una columna para la producción de MTBE en ausencia de inertes. 116
46. Hoja de operación reactiva para la sección de agotamiento. Producción de MTBE. 117
47. Hoja de operación reactiva para la sección de rectificación. Producción de MTBE. 117
48. Superposición de las hojas de operación reactiva y no reactiva. Potenciales diseños para la columna híbrida. 117
49. Selección de la mejor configuración para la producción de MTBE, en presencia de n-butano. 117
50. Alternativa de configuración y pará metros de operación en la simulación de una columna en presencia de n-butano. 119
51. Perfil de composición sección reactiva de agotamiento. Producción de MTBE. 120
52. Perfil de composición sección no reactiva de rectificación. Producción de MTBE. 120

INTRODUCCIÓN

La destilación es reconocida así misma como una tecnología de separación establecida en la industria química y es bien entendida e interpretada por métodos analíticos que satisfacen las experiencias prácticas.

La destilación convencional es la operación de separación mas ampliamente utilizada en la industria de los procesos químicos, al igual que esta caracterizada por una baja eficiencia energética. Con respecto a lo anterior el área de intensificación de procesos se ha interesado en ahondar en nuevas formas de adecuación de procesos orientados a la reducción del consumo energético, reducción de costos de inversión, reducción del tamaño de la planta, y promover tecnología ambientalmente más limpias. La Destilación Reactiva es una de las propuestas más atractivas para suplir dichos requerimientos, ya que su ventaja más obvia es el incremento tanto de la velocidad de reacción, como de separación en la columna (transferencia de materia). El costo de separación del producto deseado depende de la presencia de subproductos y la concentración del producto objetivo, siendo los criterios más importantes de optimización los referentes a la selectividad y conversión, que se consigue diseñando un mecanismo de interacción entre la reacción química y el intercambio de masa en una sola unidad. Aunque este hecho resulta atractivo, el precio que se debe pagar esta referido al difícil modelamiento y simulación del mismo, debido a los requerimientos específicos en las condiciones de reacción y separación

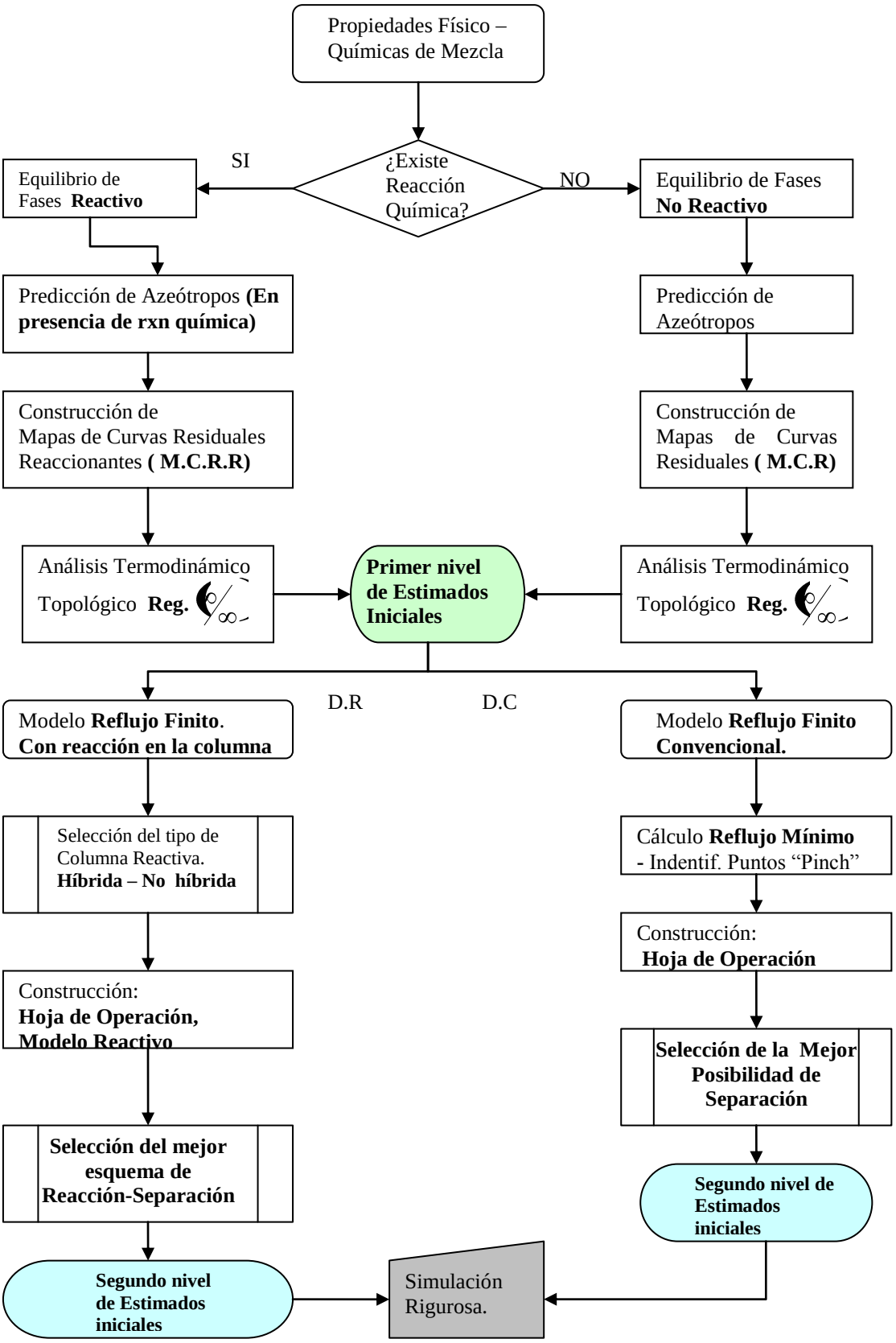
Durante el siglo 21, cuatro importantes áreas en el diseño de procesos (Minimización de procesos, Ingeniería de Procesos, Información de procesos e Intensificación de procesos), comúnmente mencionaron en sus publicaciones a la **destilación reactiva,** como una prometedora tecnología y alternativa de los procesos, (además de tecnología limpia) ya que los estudios previos mostraron una **significativa reducción de costos y emisiones,** en comparación con los procesos que utilizaban un esquema simple (convencional). La producción de metil acetato es un notable ejemplo (Agreda and Partin, 1984).

Para la destilación reactiva existen relativamente pocos métodos o enfoques sistemáticos (generales) (LA Serafimov, C.A Cardona, et al, 1997), (Yu. A Pisarenko, C.A Cardona, et al, 1999), (Taylor and Krisna, 2000) aplicable a cualquiera que sea el tipo de reacción. Por ejemplo existe aún un limitado entendimiento acerca de cómo y dónde toma lugar la zona de reacción en las diferentes secciones de la columna, **para poder maximizar el efecto de la sinergia de la reacción y la separación.** Las operaciones de separación convencionales utilizan el esquema, por lo general, de separar en una columna una corriente que es el efluente de una unidad de reacción. Sin embargo cuando se superpone la reacción en la destilación en una sola unidad física, es cada vez más difícil de entender la interacción entre la fase líquida y la de vapor como función de la reacción a medida que se incrementa el número de componentes presentes en las mezclas reaccionentes**.** Según lo anterior se hace necesario primero que todo incorporar un "método corto" general (guardando las proporciones) para destilación reactiva que ayude previamente al entendimiento de estas interacciones y determine **qué posibilidad ó posibilidades de separación tiene la mezcla implementando destilación reactiva.**

Este enfoque se hace necesario para poder obtener varias ideas y posibilidades de diseño en cuanto a ubicación y distribución de la(s) reacción(es) en la columna, demanda de energía, y suministro de catalizador en las secciones de la columna donde ocurre la reacción química. Así se tendría una primera idea **del posible diseño conceptual** del proceso en cuanto a **ventajas y posibilidades económicas, mínima energía demandada y mínima cantidad de catalizador suministrado**, para luego realizar la simulación rigurosa del mismo bajo los **parámetros de diseño óptimo,** dadas las especificaciones del producto.

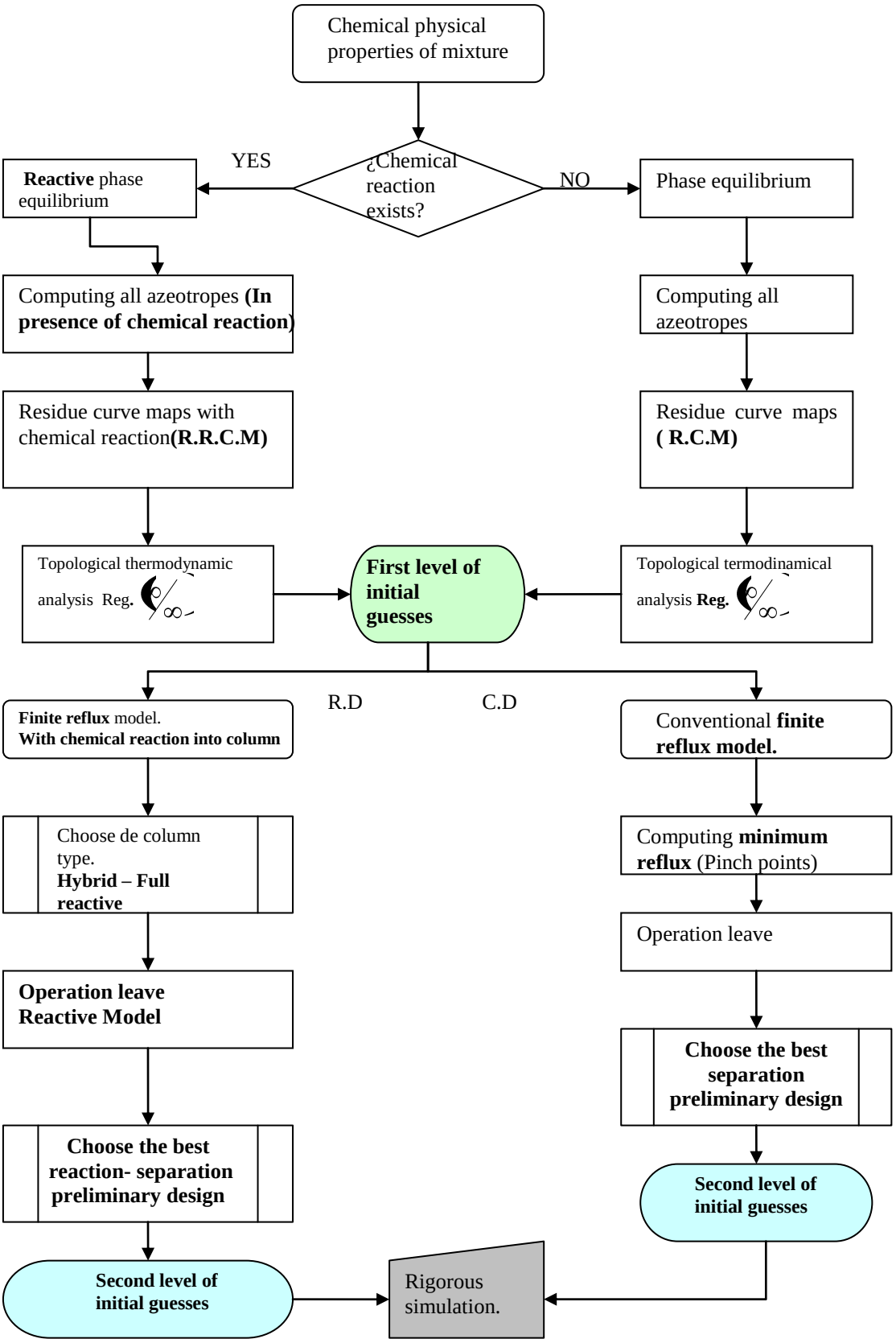
RESUMEN

Se presenta un trabajo de carácter teórico que está orientado a suplir las dificultades que se generan en la simulación por modelos rigurosos para columnas de destilación reactiva. La metodología desarrollada en este trabajo proporciona estimados iniciales más precisos y objetivos, permitiendo visualizar y diseñar conceptualmente el esquema más apropiado de separación de una mezcla multicomponente por destilación convencional o por destilación reactiva . Para el desarrollo de este objetivo, la metodología propuesta esta apoyada en el estudio de la termodinámica topológica como herramienta fundamental para cualificar y cuantificar las posibilidades de separación de una mezcla multicomponente.De forma general la metodología requierirá conocer la topología del espacio concentracional de la mezcla, evaluar y conocer las regiones de separación a partir de la termodinámica topológica a régimen de infinito numero de etapas e infinito reflujo, evaluar las condiciones mínimas de operación para las cuales pudiese darse una separación de la mezcla objetivo, evaluar el comportamiento del equilibrio de fases en presencia de reacciones químicas y conocer las regiones de separación para la destilación reactiva a reflujo finito e infinito. De esta manera puede conocerse las posibles composiciones de productos que se obtendrían por destilación convencional y su potencial diseño, visualizado a partir de la construcción de de un concepto que denominaremos “hoja de operación”.. Si esta mezcla puede obtenerse por medio de una reacción química entonces estos conceptos mencionados anteriormente, se evaluaran teniendo en cuenta la presencia de dicha reacción química y así obtener una gama de ideas iniciales sobre una posible configuración de una columna de destilación reactiva y zonas de posibles productos. Se planteará esta metodología para columnas reactivas híbridas y no híbridas. El siguiente diagrama de flujo muestra en forma detallada como operará la metodología que se desarrollará en este trabajo.


Propiedades Físico – Químicas de Mezcla
¿Existe Reacción Química?
SI
NO
Equilibrio de Fases **Reactivo**
Equilibrio de Fases **No Reactivo**
Predicción de Azeótropos **(En presencia de rxn química)**
Predicción de Azeótropos
Construcción de Mapas de Curvas Residuales Reaccionantes **(M.C.R.R)**
Construcción de Mapas de Curvas Residuales **(M.C.R)**
Análisis Termodinámico Topológico **Reg.**
Primer nivel de Estimados Iniciales
Análisis Termodinámico Topológico **Reg.**
D.R
D.C
Modelo **Reflujo Finito**. **Con reacción en la columna**
Modelo **Reflujo Finito Convencional.**
Selección del tipo de Columna Reactiva. **Híbrida – No híbrida**
Cálculo **Reflujo Mínimo** - Indentif. Puntos "Pinch"
Construcción: **Hoja de Operación, Modelo Reactivo**
Construcción: **Hoja de Operación**
Selección de la Mejor Posibilidad de Separación
Selección del mejor esquema de Reacción-Separación
Segundo nivel de Estimados iniciales
Segundo nivel de Estimados iniciales
Simulación Rigurosa.

ABSTRACT

When designing conventional and non-conventional distillation processes shortcut methods for predicting feasible separations are widely used. The thermodynamic topological analysis based on phase equilibrium and distillation maps study is a good approach allowing the knowledge of basic tower configuration at extreme conditions (infinite efficiency: total reflux and infinite number of stages). At these conditions usually the prediction is qualitatively approximate to that at total reflux. However some times the prediction strong differs from that, found during rigorous simulation. Additionally because of the infinite efficiency these regimes are not the optimal from the point of view of energy consumption. Making the thermodynamic topological analysis at finite reflux gives a closed region into the concentration simplex where feasible separations take place with a limit of minimal reflux number (minimal energy consumption). Multicomponent no ideal mixtures f with different arranges of distillation maps are studied and the distillation configuration as well as parameters for rigorous simulation are presented. The mathematical method for solving the differential equations systems involved in phase equilibrium models is innovative and characterized by accuracy and low time calculations. All this information is used and explained as a way for the analysis of reactive distillation processes at finite reflux, additionally the computing of simultaneous chemical and physical equilibrium was made implemented an algorithm based y the *mass conservation and Gibb's energy minimization.* The methodology proposed in this work can be synthesized in the next flow diagram:


Chemical physical properties of mixture
¿Chemical reaction exists?
YES
NO
Reactive phase equilibrium
Phase equilibrium
Computing all azeotropes (In presence of chemical reaction)
Computing all azeotropes
Residue curve maps with chemical reaction(R.R.C.M)
Residue curve maps (R.C.M)
Topological thermodynamic analysis Reg.
First level of initial guesses
Topological termodinamical analysis Reg.
R.D
C.D
Finite reflux model. With chemical reaction into column
Conventional finite reflux model.
Choose de column type. Hybrid – Full reactive
Computing minimum reflux (Pinch points)
Operation leave
Operation leave Reactive Model
Choose the best separation preliminary design
Choose the best reaction- separation preliminary design
Second level of initial guesses
Second level of initial guesses
Rigorous simulation.

NOMENCLATURA.

Capítulo 1.

$V =$ Flujo molar de vapor.

$x_i =$ Fracción molar de líquido del componente *i*.

$y_i =$ Fracción molar de vapor del componente *i*.

W ( ) = Moles de líquido remanente, en una etapa de evaporación abierta.

$K_i =$ Coeficiente de distribución entre la fase líquida y la de vapor de componente *i*.

$P_i^{sat} =$ Presión de saturación del componente *i*.

$X =$ Vector de fracciones molares de líquido.

$Y =$ Vector de fracciones molares de vapor.

$A =$ Matriz cuadrada característica de un sistema de ecuaciones diferenciales.

$\lambda =$ Conjunto de eigenvalores o valores propios de la matriz característica.

$V =$ Eigenvectores de la matriz característica.

Capítulo 2.

$F =$ Flujo molar de alimentación.

$B =$ Flujo molar de producto por fondo de la columna.

$D =$ Flujo molar de producto por cima de la coloumna.

$L =$ Flujo molar de líquido en cualquier etapa de la columna.

$V =$ Flujo molar de vapor en cualquier etapa de la columna.

$s =$ Relación de rehervidor.

$r =$ Relación de reflujo.

$x_{i,n} =$ Composición de líquido en la *n-ésima* etapa de la sección de agotamiento.

$x_{i,m} =$ Composición de líquido en la *m-ésima* etapa de la sección de rectificación.

$x_{i,D} =$ Composición de líquido en el destilado o producto de cima.

$x_{i,B} =$ Composición de líquido del componente *i* como producto de fondo.

$x_{i,h}$ = Composición de líquido del componente *i* en el plato de alimentación.

$r_{\min}$ = Relación de reflujo *mínima*, a la cual puede operar una columna de destilación.

$s_{\min}$ = Relación de rehervidor *mínima*, a la cual puede operara una columna de destilación.

Capítulo 3.

n_i^0 = Moles iniciales del componente *i*, antes de ocurrir la reacción.

N = Número de especies que participan de la reacción.

M = Número de elementos reaccionantes que conforman las especies.

b_k = Moles fijas del *k*-ésimo elemento en el sistema.

ν_{ij} = Coeficiente estequimétrico de la especie *i*, que participa en la *j*-ésima reacción.

ζ_j = Grado de avance de la *j*-ésima reacción.

a_{ki} = Subíndice del *k-ésimo* (ó número de veces que esta presente) elemento en la fórmula molecular de la especie *i*.

n_i = Moles finales del componente *i*.

ν_i^T = Vector fila de los coeficientes estequiométricos del componente *i*, en cada una de las *R* reacciones en que participa.

ε = Vector columna de los *R* grados de avance.

μ_i = Potencial Químico de la especie *i*

μ_i^0 = Potencial Químico de la especie *i* a condiciones estandar.

G = Energía libre de Gibbs del sistema.

λ_k = *k*-ésimo multiplicador de lagrange.

ϕ_i^V = Coeficiente de fugacidad del componente *i*, en la fase vapor.

γ_i^L = Coeficiente de actividad del componente *i*, en la fase líquida.

Capítulo 4.

$Q_{entrada}$ = Calor suministrado para lograr la evaporación en la etapa abierta.

$v_{i,r}$ = Coeficiente estequiométrico de componente *i,* en la reacción *r.*

$A_{i,r}$ = Especie química *i*, que participa en la reacció *r*.

H ( ) = Moles de líquido remanentes en la etapa de evaporación abierta reaccionante.

V = Flujo molar de vapor.

y_i = Composición en la fase vapor del *i*-ésimo componente.

X_{REF} = Vector de composiciones de líquido de los componentes de referencia.

Y_{REF} = Vector de composiciones de vapor de los componentes de referencia.

τ = Parámetro de integración adimensional obtenido a partir de la manipulación algebráica del balance de materia para una etapa de evaporación abierta.

W_j^V = Fracción molar elemental del *j*-ésimo elemento en la fase vapor.

W_j^L = Fracción molar elemental del *j*-ésimo elemento en la fase líquida.

X_i = Composición molar transformada del componente *i,* en la fase líquida.

Y_i = Composición molar transformada del componente *i*, en la fase vapor.

X_i^F = Composición molar de líquido transformada del componente *i* en la alimentación.

X_i^D = Composición molar de líquido transformada del componente *i* en el producto de cima de la columna reactiva.

X_i^B = Composición molar de líquido transformada del componente *i* en el producto de fondo de la columna reactiva.

b_M^F = *m*-ésimo elemento del vector abundancia de la alimentación.(Corresponde a la cantidad de sustancia del elemento *m*).

b_M^D = *m*-ésimo elemento del vector abundancia del destilado.(Corresponde a la cantidad de sustancia del elemento *m,* presente en el producto de cima).

$b_M^B =$ *m*-ésimo elemento del vector abundancia de los fondos.(Corresponde a la cantidad de sustancia del elemento *m*, presente en el producto de fondo).

Capítulo 5.

$T =$ Temperatura del sistema.

$a_i =$ Actividad correspondiente a la especie i.

$\sigma_i =$ Coeficiente estequiométrico de componente i en la reacción.

$\prod =$ Productora.

$R =$ Constante universal de los gases.

$x_i^{eq} =$ Composición líquida de equilibrio de reacción del componente *i*.

$X^{eq} =$ Vector de composiciones líquidas en equilibrio de reacción.

$T_{eq}^b =$ Temperatura a la cual se alcanza el equilibrio de la reacción y simultáneamente se forma la primera gota de vapor de la mezcla.

$x_p^{eq} =$ Parámetro del cual depende el valor de las demás composiciones variables.

$\varepsilon =$ Grado de avance de la reacción.

$\Delta G^0 =$ Energía libre de formación estándar.

Capítulo 1.

ANÁLISIS TERMODINÁMICO TOPOLÓGICO

El análisis termodinámico topológico esta basado en los trabajos clásicos de Zarov (1967, 1968), donde se analiza la estrecha relación y similitud entre el equilibrio líquido- vapor de una mezcla y el comportamiento de las *curvas de residuo* en un proceso de evaporación abierta (Consiste de una etapa simple de evaporación sin reflujo alguno). La evaporación abierta, también conocida como **destilación de Rayleigh o destilación diferencial**, consiste en una destilación batch con una etapa de equilibrio donde el vapor formado es continuamente retirado, dicho vapor se encuentra en **equilibrio** con el líquido remanente en la etapa (al que se le conoce como *residuo*). Para hacerle un seguimiento a este cambio de composición que queda remanente en el tiempo, basta con tomar una muestra de composición conocida en una etapa batch (alimentación remanente) y calentarla sin ningún tipo de reflujo (Figura 1) y se analiza el cambio de composición del líquido en la etapa (residuo líquido) hasta que se evapore totalmente.

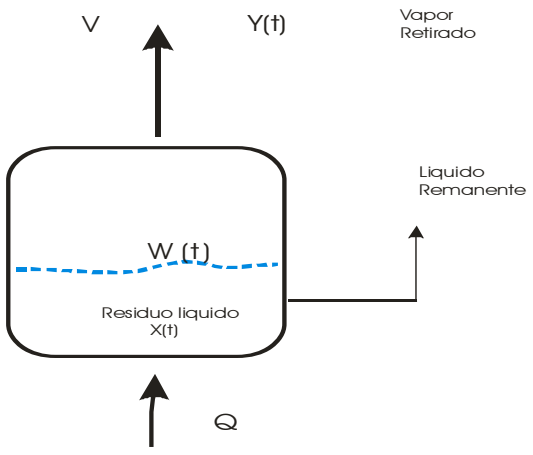


Figura 1) Etapa de evaporación abierta

Al graficar estas composiciones, la curva resultante del cambio de concentración se conoce como **curva de residuo del cambio en la composición líquida**. (Ver Figura 2).

La figura (2) muestra un diagrama triangular para representar el caso de una mezcla ternaria en el cual cada vértice corresponde al de un compuesto puro. Este nos permite comprender y tener en cuenta las posibilidades y restricciones termodinámicas para llevar a cabo la separación, que son causadas por la naturaleza de la mezcla.

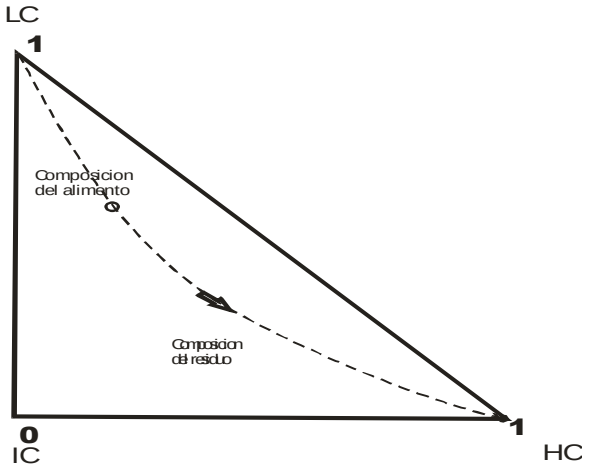


Figura 2) perfil descrito por la composición del residuo (LC = Compuesto de mas bajo punto de ebullición, IC=punto de ebullición intermedio, HC= punto de ebullición más alto)

1.1 Mapas de Curvas de Residuo (M.C.R):

Como se mencionó anteriormente, una curva de residuo representa la composición del residuo de una etapa de destilación batch simple como se mostró en la figura (1) donde una mezcla multicomponente es evaporada en un recipiente abierto, tal que los vapores son removidos tan pronto como son formados. La mezcla contendrá, C especies con n_k número de moles $k = 1,...,c$, la composición de la mezcla quedará definida por un vector de $c-1$ fracciones molares:

$$X = [x_1, x_2, ...x_{C-1}] \qquad (1.1)$$

Dicha composición puede ser representada como un punto en un plano de dimensiones igual al número de componentes menos uno (C-1). El cambio de composición de la fase

líquida a medida que transcurre el proceso, se puede obtener a partir de un balance de materia al sistema representado por la Fig.(1), (G.Matallana, C.A. Cardona, 2003), de esta manera:

Sale – Entra +Acumula = Genera

Balance por componente:

$$Vy_i - 0 + \frac{d(Wx_i)}{dt} = 0 \qquad (1.2)$$

Balance Global:

$$V - 0 + \frac{dW}{dt} = 0 \qquad (1.3)$$

A partir de la ecuación (1.2) se tiene que:

$$Vy_i + \frac{dW}{dt}x_i + W\frac{dx_i}{dt} = 0 \qquad (1.4)$$

Y de la ecuación (1.3) se obtiene la relación:

$$\frac{dW}{dt} = -V \qquad (1.5)$$

Sustituyendo (1.5) en (1.4) se llega a:

$$Vy_i + W\frac{dx_i}{dt} - x_iV = 0$$
$$(y_i - x_i) + \frac{W}{V}\frac{dx_i}{dt} = 0 \qquad (1.6)$$

Y definiendo:

$d\tau = dt\frac{V}{W}$ Se llega a:

$$\frac{dx}{d\tau} = x_i - y_i \qquad (1.7)$$

Ó Análogamente:

$$\frac{dx}{d\tau} = x_i(-K_i) \qquad \text{Para } i = 1,2,...C-1$$

Donde x_i, y_i son las fracciones molares del componente "i" en la fase líquida y vapor respectivamente, C es el número de componentes que representa la alimentación; τ se puede entender como una coordenada función del tiempo, sobre el nivel de líquido en el recipiente de evaporación abierta desde un tiempo $t = t_o$ al momento de iniciar la evaporación , hasta un tiempo t con un nivel menor cualquiera.

Las trayectorias descritas por la ecuación (1.7), que se pueden observar en la figuras (3) y (4) son las denominadas curvas de residuo , y están definidas por la condición de que a una composición de líquido dada, el vector que une la composición de equilibrio **es tangente a la curva de residuo** (V.N Kiva, E.K Hilmen et al., 2003) $(X' = AX)$**, que pasa por la composición de liquido dada,** es decir, en algún momento el cambio de la composición de líquido con una cantidad diferencial de vapor que se remueve ocurre a lo largo de la dirección del vector de equilibrio líquido-vapor (Wahnschaft, O.M; Koehler, J.W et al, 1992) . Por lo tanto para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales (1.7) se requerirá de una relación entre y_i y x_i , que bajo **condiciones isobáricas** se tiene que:

$$Y = F(P, T, X)$$

Donde:

$$Y = [y_1 .... y_{c-1}]$$
$$X = [x_1 .... x_{c-1}]$$

Entonces:

$$Y = E(X) \qquad (1.8)$$

Donde $E(X)$ representa la función que describe el retrato de fase del equilibrio (función que genera la correspondencia matemática entre dos clases de elementos) , por consiguiente:

$$E(X) = \frac{P_i^{sat}(T)\, x_i \gamma_i(T, P, X)}{\phi_i^{v}(T, P, Y)\, P} \qquad \text{ó}$$

$$E(X) = \frac{\phi_i^{lL}(T, P, X)}{\phi_i^{V}(T, P, Y)} x_i \qquad (1.9)$$

Dependiendo del grado de **regularidad ó irregularidad** de la solución. En otras palabras la relación entre las composiciones de líquido y vapor de una mezcla están dadas por la solución del criterio de equilibrio de fases, esto es:

$$[Y, T] = ELV(P, X) \qquad (1.10)$$

Por medio de la integración del sistema (1.7) hacia "adelante" y "atrás", utilizando como condiciones iniciales composiciones de líquido arbitrarias (un punto cualquiera del espacio de concentraciones), se obtiene **una familia de curvas** (Ver figura 3). Teóricamente, los mapas de curvas de residuo pueden ser construidos para cualquier número de componentes, pero generalmente solo se encuentran representaciones gráficas hasta para sistemas de cuatro componentes. Para un sistema ternario, se grafica la composición de la fase líquida en un diagrama triangular, donde cada vértice representa un compuesto puro con su respectiva temperatura de ebullición a una presión dada, como se muestra en las figuras (3) y (4), para dos sistemas de mezclas ternarias.

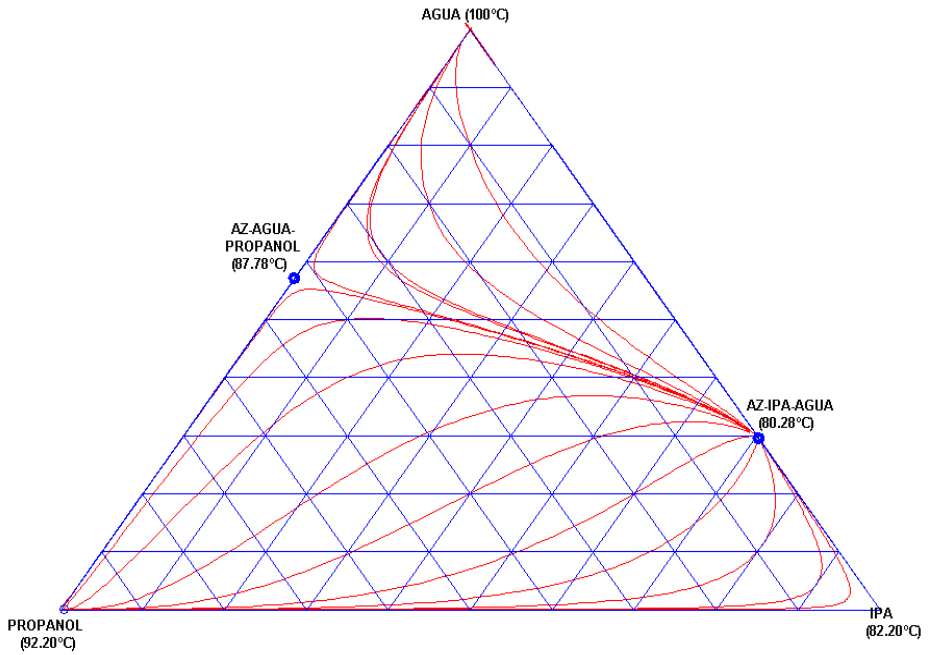


Figura 3) Mapa de curvas de residuo para el sistema n-propanol, Isopropanol, agua

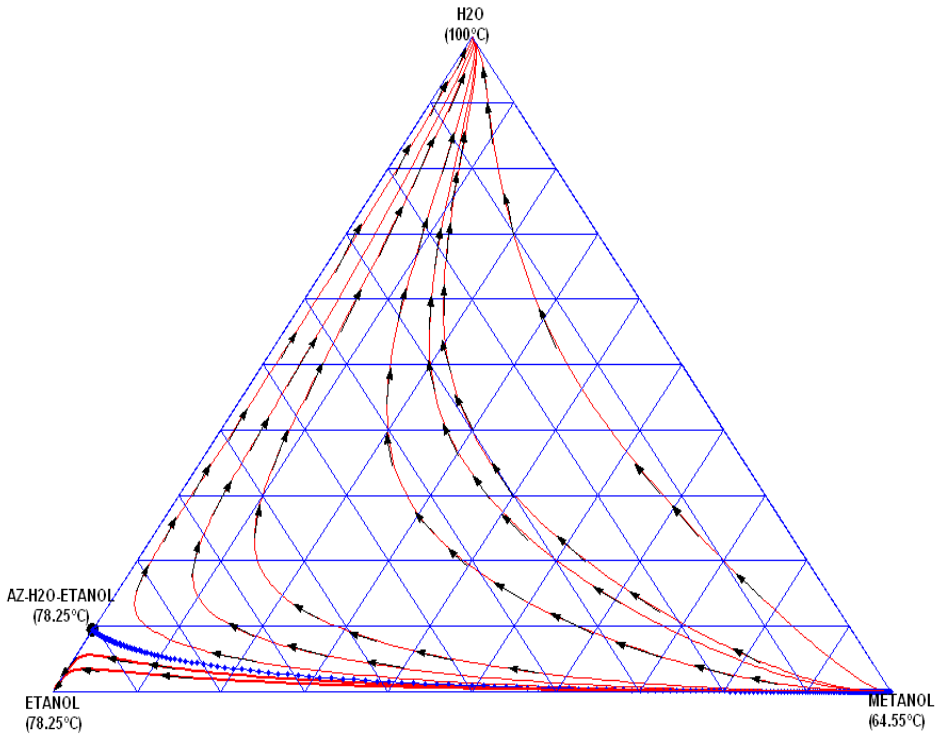


Figura 4) Mapa de curvas de residuo para el sistema Metanol- Etanol- Agua

Para los ejemplos mostrados anteriormente , se implementó el método de Euler y Heun (J.H Mathews , K.D Fink, 2000) , (ver Anexo A.1), para realizar la integración del sistema de ecuaciones (1.7) .

1.2 Estados estacionarios y cálculo de los puntos de equilibrio o puntos fijos:

Si retomamos la ecuación que describe el trazado de las curvas de residuo, ecuación (1.7) se puede ver que cuando $\frac{dx}{d\tau} = x_i - y_i = 0$, se dice que el sistema ha alcanzado un punto de equilibrio, o dicho de otra manera, ha alcanzado un punto fijo. En este tipo de sistema los puntos que cumplan con esta condición podrán entenderse físicamente como los puntos del espacio concentracional donde la composición en la fase liquida es exactamente igual a la su composición en la fase de vapor, o también como los puntos donde la composición del vapor y líquido de la mezcla son iguales para unas determinadas condiciones de presión y temperatura .

Según este orden de ideas esta condición la cumplirían, desde luego, los compuestos "puros" que se encuentran ubicados en los extremos del triangulo, pero adicionalmente las mezclas que experimentan el fenómeno de la **azeotropía** presentarán esta singularidad a una composición dada. Se puede decir entonces que dicho punto dentro del espacio de concentraciones (simplex) que no corresponde al de un compuesto puro se denomina **azeótropo,** y representará un punto estacionario del sistema. Físicamente dichos azeótropos representan una **limitante** dentro del proceso de separación. Cuando un determinado sistema presenta azeótropos (Binarios ubicados en los lados del triángulo ó ternarios localizados dentro del triángulo) de mínimo punto de ebullición, entonces este será el punto de temperatura más bajo en una determinada región del espacio concentracional. Análogamente un azeótropo de máximo punto de ebullición, será el punto de temperatura más alto y por lo tanto las curvas de residuo tendrán otros puntos de partida o llegada que no necesariamente son los del estado puro.

1.2.1 Cálculo de los puntos de equilibrio o puntos fijos:

Para calcular estas singularidades, se iguala a cero (0) la ecuación que describe las curvas de residuo, ecuación (1.7), resultando un sistema de C-1 ecuaciones algebraicas no lineales, luego se implementa un proceso iterativo utilizando el método de Newton- Raspón, (Ver Anexo A.2) para hallar sus soluciones. En el caso específico de una mezcla de tres componentes, hay que aclarar que solo dos de estas son **independientes,** ya que al especificar dos composiciones , la tercera será dependiente, ya que en todo punto del plano se cumple que:

$\sum_{i=1}^{N} x_i = 1$, esto es, la suma de las tres composiciones deben sumar la unidad que corresponden al 100% de la composición de la mezcla, por lo tanto, las ecuaciones resultantes, para el caso de un sistema ternario, serán:

$$f_1 = x_1 - y_1(x) = 0$$
$$f_2 = x_2 - y_2(x) = 0 \qquad (1.11)$$

Donde:

$x_1 =$ Composición en la fase del compuesto 1

$x_2 =$ Composición en la fase del compuesto 2

La relación entre la composición de la fase vapor (y_i) y la líquida viene dada por (1.8) y (1.9), luego por la formula de recurrencia del Newton, (ver Anexo A.2), se tiene que:

$$X^{K+1} = X^k - J(X)^{-1} F \qquad (1.12)$$

Donde:

$X^{k+1} =$ Vector columna de composiciones de líquido en la iteración (k+1)-ésima.

$F =$ Vector columna de funciones objetivo, (en este caso f_1, f_2) , y

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial x_1} & \frac{\partial F_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial F_2}{\partial x_1} & \frac{\partial F_2}{\partial x_2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 - \frac{\partial y_1}{\partial x_1} & -\frac{\partial y_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial y_2}{\partial x_1} & 1 - \frac{\partial y_2}{\partial x_2} \end{bmatrix} = \text{Matriz Jacobiana}$$

Al llevar el método a la convergencia, a presion de una Atmósfera *(P=1Atm.),* para los dos ejemplos de sistemas de tres componentes representados en las figuras (3) y (4), los resultados fueron los siguientes :

Sistema I) Agua –Propanol-Isopropanol.

Azeótropo Agua –Propanol:

Especie	**Composición Molar**	**Temperatura**
Agua	0.571	87.78 ºC
Propanol	0.429	

Azeótropo Agua –IPA:

Especie	**Composición Molar**	**Temperatura**
Agua	0.296	79.57 ºC
IPA	0.704	

Sistema II) Agua – Etanol –Metanol

Azeótropo Agua – Etanol:

Especie	**Composición Molar**	**Temperatura**
Agua	0.0938	77.46 ºC
Etanol	0.9062	

1.3 Caracterización de los puntos de equilibrio: (Evaluación de los eigenvalores)

Desde el punto de vista de la teoría cualitativa de las ecuaciones diferenciales, el sistema de ecuaciones (1.7) describre un retrato ó diagrama de fases, donde cada punto singular, fijo o de equilibrio tiene un comportamiento característico que le dará una forma particular a las trayectorias que forman el retrato de fases que en este caso corresponde al mapa de curvas de residuo. Para un mejor entendimiento de los términos y conceptos empleados en esta sección es pertinente remitirse al **Anexo B.**

Las ecuaciones (1.7) representan claramente un sistema de ecuaciones diferenciales **no lineal** del tipo, $X' = F(X)$**.** El problema ahora consiste en cómo evaluar el comportamiento de las trayectorias específicas de una mezcla dadas por la ecuación (1.7) y qué comportamiento (sillas ó nodos) tendrán entonces sus puntos singulares, es decir , los puntos que representan los compuestos puros y los azeótropos.

Para realizar una transformación de sistemas no lineales a lineales se debe empezar por mencionar el **teorema de Haltmann – Grossman,** (Parker y Chua, 1989), donde se plantea que si se tiene un sistema no lineal del tipo $X' = F(X)$ y un punto de equilibrio X_0, es decir, tales que $F(X_0) = 0$ entonces:

$$A = DF(X_0) = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right) & \cdots\cdots & \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_n}\right) \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \left(\frac{\partial f_n}{\partial x_1}\right) & \cdots\cdots & \left(\frac{\partial f_n}{\partial x_n}\right) \end{pmatrix} (X_0) \qquad (1.13)$$

Y considérese el sistema $X' = AX$ en torno al punto de equilibrio X_0. Si todos los valores propios (eigenvalores) de A tienen parte real $\neq 0$ el carácter de la estabilidad de $X' = F(X)$ y $X' = AX$ en el punto X_0 es el mismo[1].

Este teorema es una consecuencia del primer teorema de Taylor para la linealización de una función **entorno** al punto de equilibrio, luego.

$$F\left(\bar{X}\right) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{x}_1 \\ \bar{x}_2 \end{bmatrix} \qquad (1.14)$$

Así al evaluar las derivadas, remplazando la respectiva función del equilibrio de fases, se tiene, por ejemplo , que:

$$\frac{\partial f_1}{\partial x_1} = \frac{\partial (x_1 - y_1)}{\partial x_1} = \frac{\partial (x_1 (-K_1))}{\partial x_1} = (-K_1) - x_1 \frac{\partial K_1}{\partial x_1}$$

Evaluando para un sistema de 3 componentes:

$$F\left(\bar{X}\right) = \begin{bmatrix} -x_1 \frac{\partial K_1}{\partial x_1} + (-K_1) & -x \frac{\partial K_1}{\partial x_2} \\ -x_2 \frac{\partial K_2}{\partial x_1} & -x_2 \frac{\partial K_2}{\partial x_2} + (-K_2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{x}_1 \\ \bar{x}_2 \end{bmatrix} \qquad (1.15)$$

Por lo tanto, los **eigenvalores** de la matriz característica en (1.15) , (**ver Anexo B.),** determinarán el comportamiento de las trayectorias (Curvas de residuo) en la **vecindad** de estos puntos singulares o fijos, de esta manera se aplica que:

$$\lambda V = AV \qquad (1.16)$$

[1] **Nota**: Si tienen parte nula no dicen nada, esto es, el carácter de estabilidad entre los dos tipos de sistemas pueden ser diferente

Si $\lambda y V$ satisfacen esta condición, **para** $V \neq 0$ entonces el vector V es llamado **eigenvector** de A con **eigenvalor** λ**.** La ecuación anterior se puede reorganizar de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} 0 &= AV - \lambda V \\ 0 &= (A - \lambda I)V \end{aligned} \qquad (1.17)$$

Esta ecuación tendrá una solución $V \neq 0$ únicamente si:

$\det(A - \lambda I) = 0$ y entonces los eigenvalores λ de A son las raíces de la ecuación:

$$0 = \det(A - \lambda I) = \det\begin{bmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} & \ldots\ldots\ldots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda & \ldots\ldots & a_{2n} \\ a_{n1} & a_{n2} & & a_{nn} - \lambda \end{bmatrix} \qquad (1.18)$$

Y los eigenvectores de A son las soluciones distintas de cero de la ecuación:

$$(A - \lambda I)V = 0 \qquad (1.19)$$

Si aplicamos estos conceptos y caracterizamos los puntos fijos de los sistemas dados por las figuras(3) y (4) anteriormente expuestos se obtienen los siguientes resultados:

Sistema I):

Compuesto	Composición	λ Eigenvalores	Caracterización
IPA	0.704	0,962	
Agua	0.296	0,929	**Nodo Inestable**

Compuesto	Composición	Eigenvalores	Caracterización
n-Propanol	0.429	1.1478	
Agua	0.571	-0.7916	**Silla**

Compuesto	Composición	Eigenvalores	Caracterización
n-Propanol	0,999	-2.0107	
Agua	1,00E-06	-0.7575	**Nodo Estable**

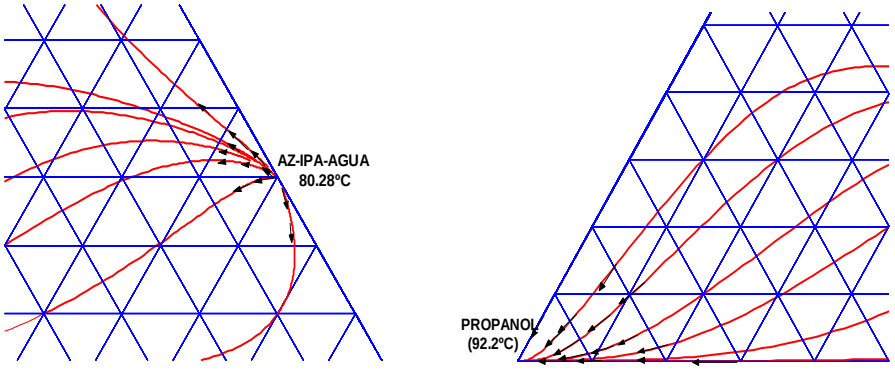


Figura 5) a) Azeótropo IPA-Agua . Se caracteriza como nodo inestable, **b)** propanol puro se caracteriza como nodo estable. Presion, *P=1atm.*

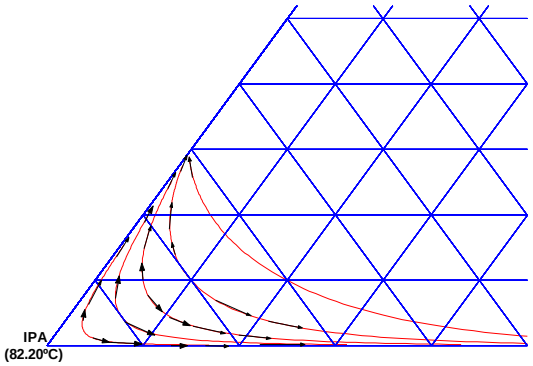


Figura 6) Isopropanol puro se caracteriza como Silla. Presión, *P=1atm.*

Sistema II)

Compuesto	Composición	Eigenvalores	Caracterización
Etanol	0.9062	0.2886	
Agua	0.0938	-0.3348	**Silla**

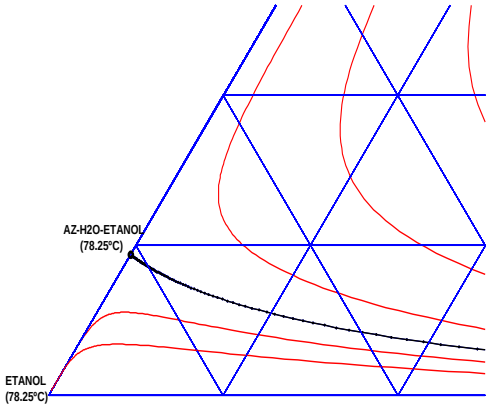


Figura 7) Azeótropo Etanol – Agua se caracteriza como Silla

Entonces se puede plantear que el carácter del comportamiento de las curvas de residuo en la vecindad de un punto fijo únicamente depende de la forma como se comporte la temperatura de burbuja en este punto.

Zharov y Serafimov (1975) , constataron que existen 10 posibles tipos de puntos singulares para mezclas ternarias y 20 tipos (ó variedades topológicas) para mezclas cuaternarias, donde el tipo de punto singular (nodos ó sillas) de las curvas de residuo puede ser determinado a partir de la dirección del incremento de la temperatura de burbuja en la vecindad de este punto.

1.4 Ley de Serafimov (Regla de la azeotropía) :

La superficie formada por la temperatura de burbuja en un mapa de curvas de residuo es una superficie continua. Esto permite concluir, a partir de la teoría topológica , que una combinación de los puntos singulares de tales superficies corresponda a una cierta restricción topológica. Usando el teorema de pioncare y el teorema de Kroneker puede obtenerse la regla general de la azeotropía para n componentes de una mezcla:

$$\sum_{k=1}^{n}\left[k\left(N_k^+ + S_k^+ - N_k^- - S_k^-\right)\right] = 1 + (-1)^{n-1} \qquad (1.20)$$

Donde $N_k^+ (N_k^-)$ es el número de **nodos** de k componentes con índice positivo ó negativo $S_k^+ (S_k^-)$ es el número de sillas de k componentes **sillas** con índice positivo ó negativo. Para mezclas ternarias se ha determinado que todos los nodos (estables o inestables , de uno, dos , o tres componentes) tienen índice +1 y todas la sillas tiene índice -1. El número de nodos negativos ó sillas positivas son iguales a cero, luego para mezclas ternarias se tiene que la ecuación (1.20), toma la forma:

$$8\left(N_3^+ - S_3^-\right) + 4\left(N_2^+ - S_2^-\right) + 2\left(N_1^+ - S_1^-\right) = 2 \qquad (1.21)$$

Para mezclas cuaternarias, los nodos estables e inestables tienen diferentes índices, y las sillas pueden ser positivas o negativas.

Así por ejemplo si se quiere comprobar que la variedad topológica de la mezcla Agua – IPA-Propanol existe entonces :

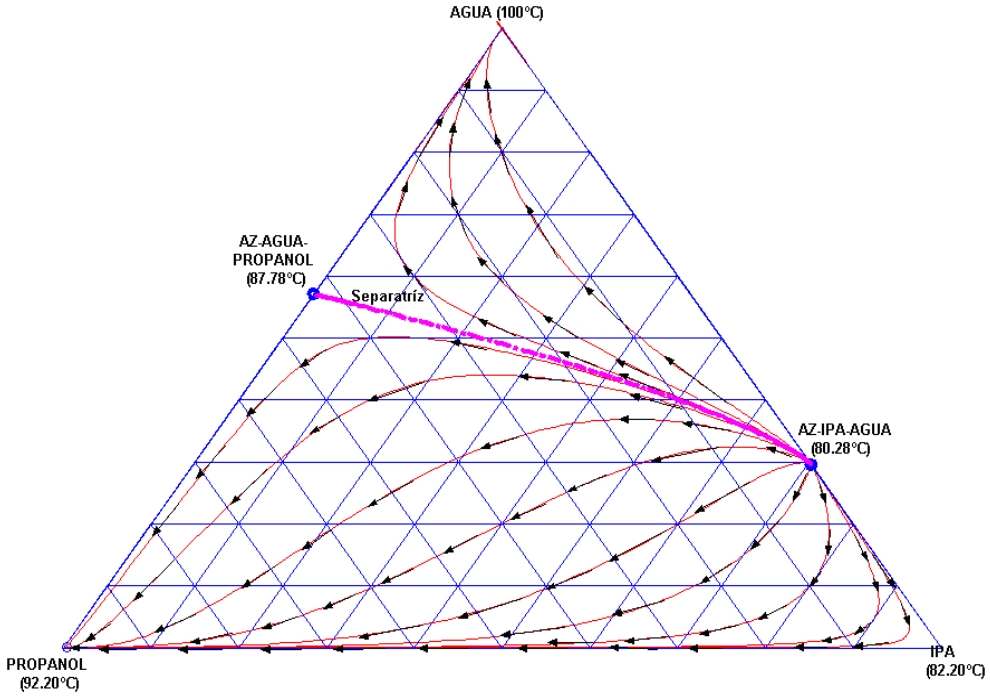


Figura 8) Variedad topológica del sistema ternario Agua – Ipa-Propanol

$N_3^+ = 0$ $S_3^- = 0$	No existen azeótropos ternarios
$N_2^+ = 1$	Azeótropo IPA-Agua
$S_2^+ = 1$	Azeótropo Agua-Propanol
$N_1^+ = 2$	Propanol y Agua puros
$S_1^- = 1$	IPA puro

Aplicando la ecuación (1.21), para este sistema ejemplo, se obtendría que:

$$8\left(\frac{1}{2}\right)+4\left(-\frac{1}{1}\right)+2\left(-\frac{1}{2}\right)=2$$

$$2=2$$

Donde se demuestra que esta variedad topológica existe, al satisfacer la regla de la azeotropía.

Capitulo 2.

REGIONES FACTIBLES DE SEPARACIÓN POR DESTILACIÓN

Posibilidades de separación por destilación a Regimen ∞/∞ y Mapas de Curvas de residuo (MCR).

Una columna que opera a régimen ∞/∞ , es una columna de destilación hipotética que opera a ***reflujo total,*** e ***infinito número de etapas,*** esta premisa implica que es una columna de destilación que esta trabajando a **su máxima eficiencia ,** es decir, una columna de destilación idealizada, no operable en la practica, pero que sirve ,para tener una visión preliminar y cualitativa del comportamiento de una columna de destilación real. Los perfiles de composición y temperatura de una columna trabajando a estas condiciones extremas de operación pueden asemejarse a las curvas de residuo. En otras palabras las trayectorias descritas por las curvas de residuo en un espacio de concentraciones , es el perfiles de composiciones de líquido que se obtendrían en una columna que opera a su máxima eficiencia.

El espacio de concentraciones puede ser dividido en diferentes regiones por medio de fronteras, las cuales limitan la composición de productos obtenibles en columnas de destilación hipotéticas operando a este régimen.

2.1 Líneas de balance de materia:

Las líneas de balance de materia son representadas gráficamente por medio de líneas rectas que conectan las composiciones de producto, puesto que la alimentación es la suma de los

dos productos y la composición de la alimentación deberá estar en línea recta entre las composiciones de producto de fondo y destilado , la cual es segmentada de acuerdo a la regla de la palanca (Pert-Jan A. F. et al, 1994)

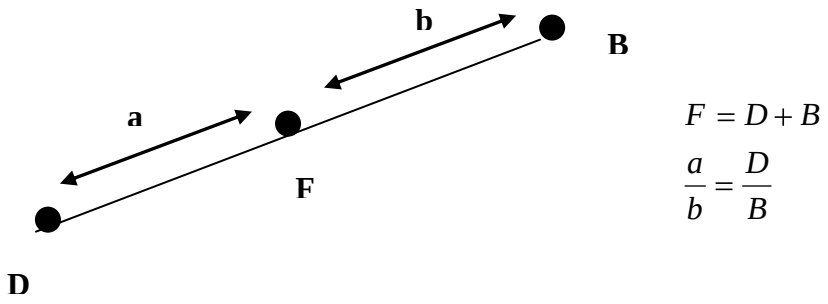


Figura 9) Regla de la palanca en un sistema de composición.

Existen dos importantes líneas de balance dentro de una columna de destilación que representan los conceptos de **separación directa e indirecta .** la *línea de balance para separción directa* conecta la composición de alimentación y el vértice *de menor punto de ebullición* en una región de destilación, obteniéndose como producto de cima la especie de menor punto de ebullición, a esta secuencia de separación también se le denomina **destilado formulado.** La *línea de balance para separación indirecta* conecta la composición de alimentación que entra a la columna al vértice de mayor punto de ebullición en una región de destilación, obteniéndose como producto de fondo el componente de mayor punto de ebullición como producto de fondo, a esta secuencia también se le denomina **fondo formulado.**

La figura (10) muestra las líneas de balance para separación directa e indirecta del sistema Metanol-Propanol-Etanol. Para la separación directa se obtendría metanol puro como producto de cima ya que le corresponde el punto de ebullición más bajo, para la separación

indirecta se obtendría propanol puro como producto de fondo ya que le corresponde el punto de ebullición más alto.

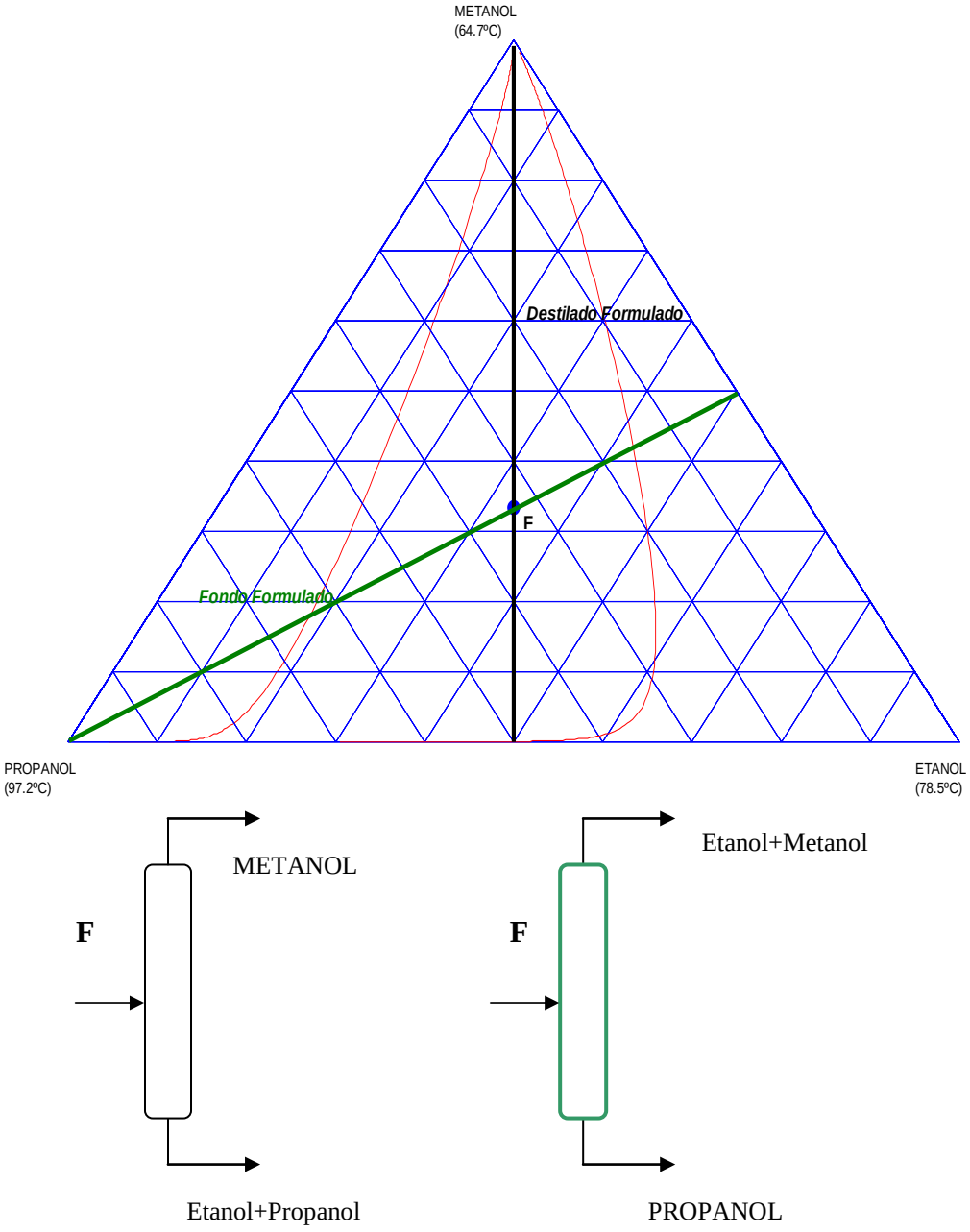


Figura 10) líneas de balance para separación directa (destilado) e indirecta (fondo)

2.2 Regiones de separación a reflujo total (reflujo infinito)

Los mapas de curvas de residuo y los mapas de líneas de destilación, se utilizan para realizar estimaciones preliminares de las regiones de composición de los productos posibles en la destilación de mezclas azeotrópicas (Pisarenko, YU.A, et al, 1991).

Las composiciones de los productos obtenidos en un proceso de rectificación deben satisfacer las siguientes condiciones:

a) Deben cumplir el balance de materia con el alimento, por lo que los puntos representativos de las corrientes de alimentación, destilado y residuo, han de estar alineados en el diagrama ternario de composición.
b) Deben ser los puntos extremos del perfil de composición (trayectoria de destilación) desarrollado dentro de la columna.

Como una buena aproximación y de forma general, se puede decir que las regiones de posibles productos a reflujo total, se determinan mediante la superposición de la recta representativa del balance de materia en la columna sobre el diagrama del mapa de líneas de destilación (O.M. Wahnschafft, J.W Koehler, et al.,1992). En la Figura (11) se muestra un diagrama típico de líneas de destilación, con tres curvas. Se supone que este mapa es idéntico al obtenido para una columna operando a razón de reflujo finita, pero **muy elevada**. Como ya se ha dicho, el cumplimiento de los balances de materia (global y de componente) obliga a que los puntos representativos de las corrientes F, D y B, se encuentren alineados en el diagrama ternario de composición, definiendo una recta de balance de materia. En la Figura (11) se han representado dos posibles rectas de balance de materia, para cada una de ellas las composiciones de los puntos D y B deben quedar sobre la misma línea de destilación. Por tanto, la recta de balance de materia intercepta a una línea de destilación en los puntos D y B, definiendo una cuerda de dicha línea de

destilación. Los vértices del triángulo representan a los tres componentes del sistema, en orden decreciente de volatilidades.

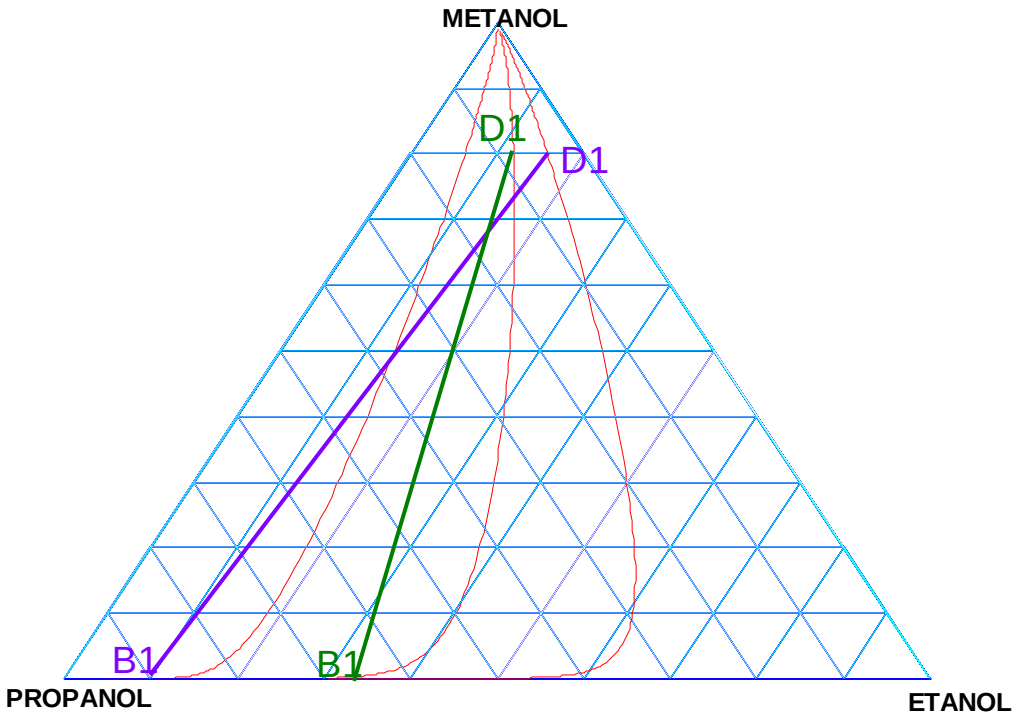


Figura 11) Superposición de las rectas de balance de materia sobre el mapa de curvas de residuo.

La región que comprende a las composiciones de todos los productos posibles a partir de un alimento, F, se obtiene al variar la inclinación de la recta de balance de materia correspondiente, y está delimitada por las dos rectas de balance de materia , que representan las condiciones limitantes para el destilado y el residuo, es decir, la obtención de un destilado formado por D puro (correspondiente a una columna con infinitos platos en el sector de enriquecimiento) y la obtención de un residuo formado por B puro (correspondiente a una columna con infinitas etapas en el sector de agotamiento). Puesto que los puntos representativos de las corrientes D y B han de estar sobre la misma línea de destilación, las regiones de productos posibles han de quedar en el lado convexo de la línea de destilación que pasa por el punto representativo del alimento. Por tanto, la región de productos posibles esta definida por esta curva, junto con las rectas de balance de materia

que pasan respectivamente, por los dos vértices correspondientes a los componentes claves a separar. Dichas regiones se muestran sombreadas en la figura (13).

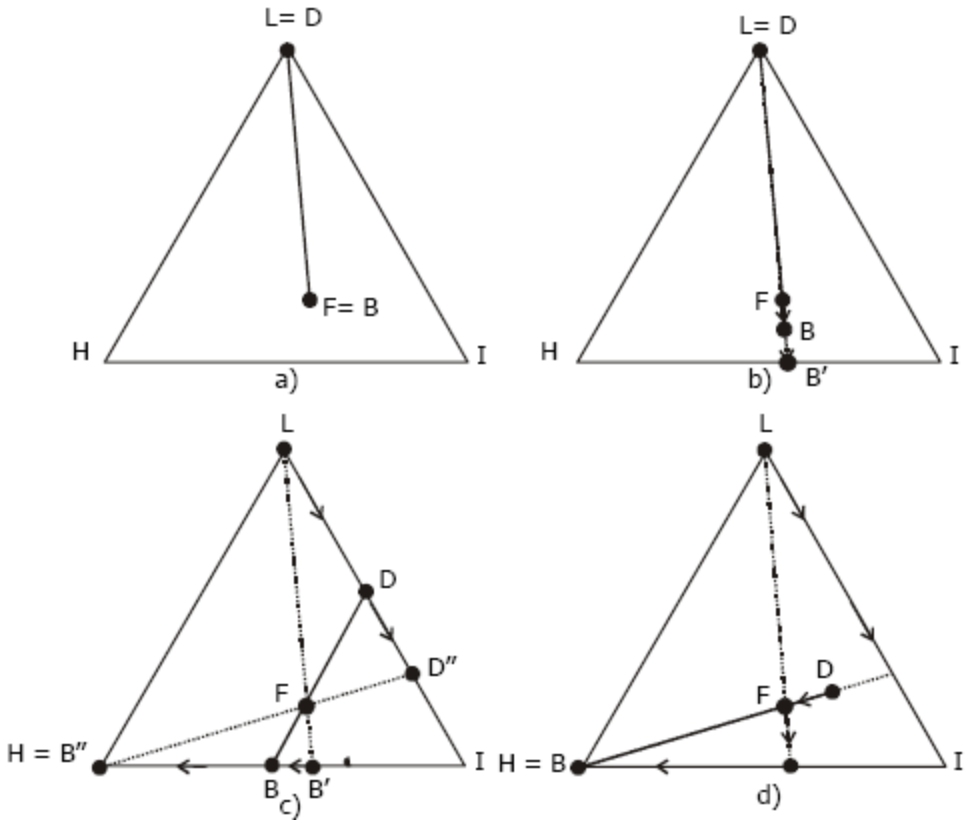


Figura 12) Evolución de los posibles productos de la separación de la mezcla ternaria representada por F.

La comprobación de estas regiones es inmediata:

a) Supóngase que se dispone de una columna de destilación alimentada por un alimento, F, en la que únicamente se extrae una cantidad infinitesimal del destilado, D, consistente en componente clave ligero completamente puro. En este caso el punto representativo de la corriente de residuo, B, coincidirá con el punto representativo del alimento F, mientras que el destilado estará representado por el vértice correspondiente al componente clave ligero Figura (12) a.

b) Si ahora se aumenta ligeramente la cantidad de destilado extraído de la columna, el destilado, D, seguirá siendo el componente clave ligero prácticamente puro, mientras que el residuo, B, ya no coincide con el alimento, F, sino que se irá alejando de éste, siguiendo la línea recta que une D con F, ya que ha de cumplirse el balance de materia.

Así se puede ir aumentando la cantidad de destilado hasta conseguir que contenga todo el componente clave ligero presente en F. Llegando a este punto, el residuo está situado en el lado del diagrama triangular correspondiente a una mezcla binaria H-I, punto B' en la Figura (12) b.

c) Una vez alcanzado este punto, si se sigue aumentando la cantidad de destilado extraído, éste se irá enriqueciendo en el componente de volatilidad intermedia, mientras que el residuo se irá empobreciendo en dicho componente. Por lo tanto, el punto D, representativo del destilado, se desplazará sobre el lado el triangulo hacia el vértice correspondiente al componente de temperatura de ebullición intermedia, mientras que el punto B se moverá también sobre el correspondiente lado del triángulo, pero hacia el vértice correspondiente al componente clave pesado. Esta situación se puede continuar hasta que en el destilado se esté recuperando todo el componente intermedio introducido con el alimento inicial F, es decir, hasta que el residuo llegue a ser el componente clave
pesado puro, punto B'' en la Figura (12) c.

d) A partir de ahora, al seguir aumentando la cantidad de destilado extraído de la columna, éste empezará a enriquecerse en el componente clave pesado, mientras que el residuo seguirá siendo el componente clave pesado puro. Esto significa que el punto D se desplaza en el interior del diagrama triangular siguiendo la recta que une el alimento, F, con el residuo, B, cumpliendo el balance de materia, hasta que la cantidad de destilado iguale al alimento introducido en la columna (Figura 12d). Dependiendo de la existencia de azeótropos binarios o ternarios, el sistema ternario podrá presentar distintos tipos de mapas de líneas de destilación con distintas regiones de destilación, que determinarán a su vez distintas posibilidades para las regiones de posibles productos. Estas regiones serán tanto

más restringidas, cuanto mayor sea el número de fronteras de destilación existentes en el diagrama.

El procedimiento descrito puede aplicarse a cualquier tipo de diagramas, tal y como se ilustra en la Figura (13) para un sistema azeotrópico. Como se ha comentado anteriormente, en este tipo de sistemas hay distintos conjuntos de líneas de destilación, con distintos orígenes y/o finales, que marcan la existencia de una serie de fronteras de destilación que no pueden ser cruzadas mediante destilación simple. A esta zona limitada por las líneas de balance que unen los productos (separación directa y separción indirecta) y la curva de residuo que pasa por la alimentación, se le denomina **zona de corbatín ó zona tijera** (A.W.Westenberg, et al.,2000), por el espacio gráfico generado al superponer los anteriores elementos.

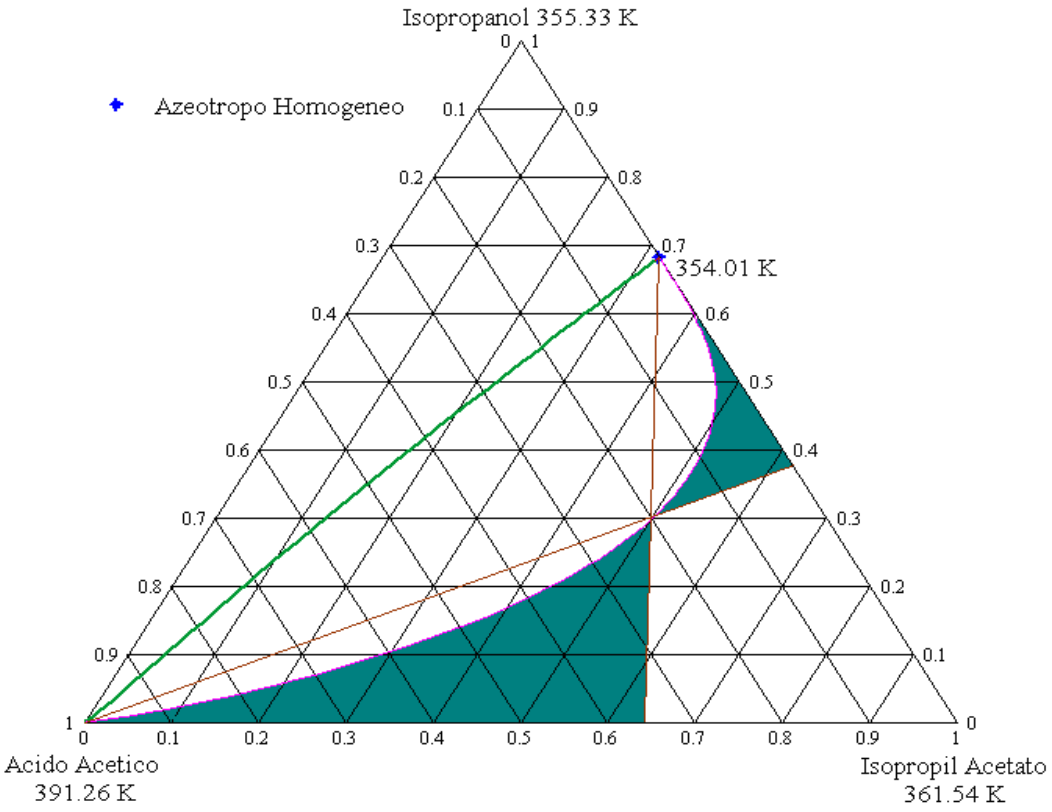


Figura 13) Regiones de productos posibles (sombreadas) para la separación de la mezcla ternaria a reflujo total. Mezcla azeotrópica Ácido Acético-Isopropilacetato-Isopropanol

2.3 Regiones de separción a razón de reflujo finito:

Considérese una columna de destilación simple con una sola corriente de alimentación, (ver figura 14) , la cual esta modelada bajo las siguientes aproximaciones:

- Velocidad de flujo molar de líquido constante en las secciones de rectificación y agotamiento de la columna
- Velocidad de flujo molar de vapor constante a través de toda la columna.
- La alimentación ingresa a la columna en el estado de líquido saturado
- Todos los platos son teóricos (100 % eficientes)
- Se descartan los balances de entalpía en la columna

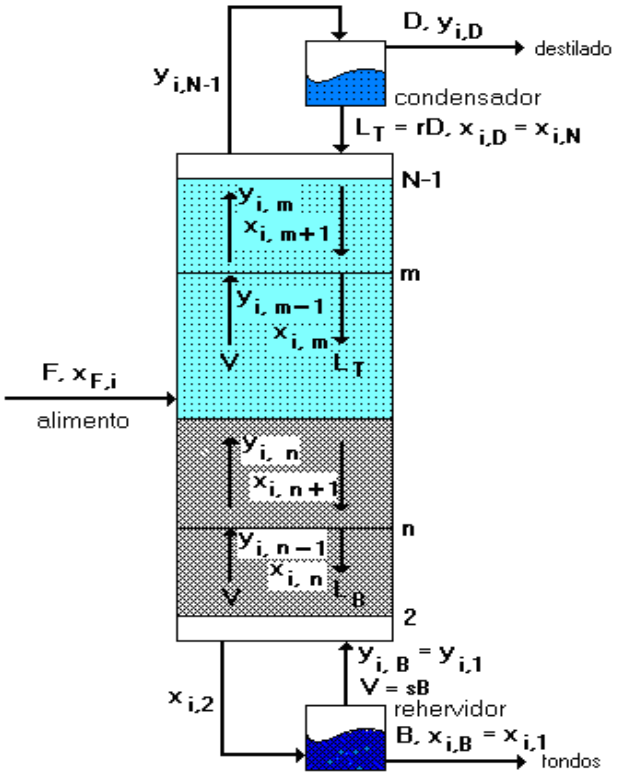


Figura (14) Esquema de una columna simple, bajo las suposiciones del modelo.

Este modelo de columna bajo las anteriores simplificaciones no puede ser tan aproximado (menos desviado) como otros más rigurosos, pero proporcionarán similares propiedades cualitativas de la mezcla de varios componentes a separar, que es lo que se requerirá para poder mostrar la estrecha relación entre los perfiles de composición de la destilación azeotrópica en continuo y las curvas de residuo y como la topología perteneciente al mapa de curvas de residuo es la característica termodinámica mas relevante que gobierna la forma de tales perfiles de composición y el espacio concentracional de los productos que pueden ser obtenidos por destilación.

Si realizamos un balance de materia alrededor de un plato arbitrario ***n,*** en la sección de agotamiento e introduciendo la relación de rehervido se tiene que:

$$x_{i,n+1} = \left(\frac{s}{s+1}\right) y_{i,n} + \left(\frac{1}{s+1}\right) x_{iB} \qquad (2.1)$$

Para $i = 1,..., C-1$

Similarmente si se aplica el mismo procedimiento para la sección de rectificación, para un balance de materia arbitrario, alrededor de un plato arbitrario ***m***, se tiene que:

$$x_{i,m+1} = \left(\frac{r+1}{r}\right) y_{i,m} - \left(\frac{1}{r}\right) y_{iD} \qquad (2.2)$$

$y_{iD} =$ Es la composición de producto (i) en el destilado

Las composiciones de destilado y fondo, al igual que las relaciones de reflujo y rehervidor están relacionadas por medio de un balance global de materia:

$$y_{iD} = \left(\frac{s+r+1}{s}\right) x_{F,i} - \left(\frac{r+1}{s}\right) x_{iB} \qquad (2.3)$$

El conjunto de ecuaciones (2.1), (2..2) y (2.3) al ser especificadas las relaciones de reflujo, el número total de platos, composición de la alimentación, permiten obtener un **conjunto de puntos discretos**, que al unirlos implementando una aproximación diferencial, (**ver Anexo C),** proporcionan la forma o recorrido de los perfiles de composición de la mezcla en las secciones de agotamiento y rectificación dentro de la columna (Sourrisseau and Doherty, 1980). Esto permite obtener un modelo de los perfiles de composición de líquido en las secciones de rectificación y agotamiento , en una columna de destilación simple observando la influencia del reflujo y sometido a las mismas restricciones de balance de materia.

Síntesis modelo descriptivo diferencial en continuo. Perfiles en función del reflujo (ver derivación en el Anexo C):

Sección de rectificación:

$$\frac{dx_i^{/}}{dh^{/}} = x_i^{/} - \left(\frac{r+1}{r}\right) y_i + \left(\frac{1}{r}\right) y_{iD}$$
$$x_i^{/}\left(h^{/}=1\right) = x_{iD}$$

Sección de Agotamiento:

$$\frac{dx_i}{dh} = \left(\frac{s}{s+1}\right) y_i - x_i + \left(\frac{1}{s+1}\right) x_{iB}$$
$$x_i(h=1) = x_{iB}$$

Condiciones y Restricciones:

$$y_{iD} = \left(\frac{s+r+1}{s}\right) x_{Fi} - \left(\frac{r+1}{s}\right) x_{iB}$$
$$x_i\left(h=h_f\right) = x_i^{/}\left(h^{/}=h_f^{/}\right)$$
$$1 < h_f, h_f^{/} < \infty$$

2.4 Puntos de pliegue y columnas operadas a Reflujo mínimo

Tómese el caso de una mezcla binaria para el cual la predicción de las condiciones de separación son funciones de las líneas de operación de rectificación y agotamiento, y estas a su vez son funciones del reflujo; cuando el valor especificado de la relación de reflujo es muy pequeña; la intercepción de las dos líneas de operación ocurre muy cerrada a la curva de equilibrio; el reflujo mínimo es el mas pequeño por el cual puede generarse una separación adecuada; y esta relación de reflujo requiere de infinito número de platos en cada sección , donde el cambio de composición entre cada plato se aproxima a cero.

Análogamente en el caso de mezclas multicomponente si los cálculos son inicializados, dada una relación de reflujo, resolviendo simultáneamente balances de materia y energía y relaciones fundamentales del equilibrio, una condición límite podría ser encontrada (desde la cima de la columna hacia abajo o desde el fondo hacia arriba) y es que el cambio de composición de un plato al siguiente es menor que alguna tolerancia establecida (infinitesimalmente pequeño) y esto se conoce como **zonas de pliegue (** o "**pinch",** en inglés). Retomando entonces el caso de la mezcla binaria, la región de rectificación pinch ocurre en la intersección de la línea de operación y la curva de equilibrio para reflujo mínimo, análogamente para la región de agotamiento, ambas ocurren en la región adyacente al plato de alimentación. (Como se enunciará más adelante, esto no es cierto, para el caso de mezclas multicomponente, ya que dependiendo del número de componentes presentes en el destilado, la posición de la zona pinch variará).

Podría entonces concluirse hasta aquí que una zona de puntos de pliegue o una zona de puntos pinch es definida como una zona de composición constante en una columna de destilación con infinito número de etapas. Esta definición puede incluso ampliarse a zonas donde hay un mínimo cambio en la composición de líquido o de vapor de una etapa a otra en una columna de destilación con finito número de etapas.

2.4.1 Puntos de pliegue y Termodinámica topológica

Cuando una columna de destilación opera a **reflujo mínimo**, un pequeño aumento en la relación de reflujo, produce un drástico cambio en la posición del punto final de la composición, lo que conlleva a pensar que un punto pinch tangente, **es un punto de bifurcación,** y como es conocido la matriz Jacobiana de un punto de bifurcación es **singular,** esto es $\det(\quad) = 0$, y este criterio será el punto de partida para el siguiente análisis:

Para la sección de rectificación la ecuación C.15, (ver anexo C), bajo condiciones pinch, se convierte en:

$$\frac{dx_i}{dh} = 0 \qquad (2.4)$$

Y realizando el mismo tratamiento de linealización de la función para la determinación de puntos fijos, (capitulo 1), se tiene que:

$$\frac{dx_i}{dh} = x_i - \left(\frac{r+1}{r}\right)y_i + \left(\frac{1}{r}\right)y_{Di} = f(x_i, y_i) \text{ Para i= 1,2,….C-1} \qquad (2.5)$$

Linealizando la función, se tiene que:

$$f(x_i, y_i) = \frac{\partial f(x_i, y_i)}{\partial x_i} x_j \qquad (2.6)$$

denominando:

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial\left(x_i - \left(\frac{r+1}{r}\right)y_i + \frac{1}{r}y_{Di}\right)}{\partial x_j} \qquad (2.7)$$

Se tiene que:

$$\frac{dx_i}{dh} = \sum_{j=1}^{C-1} \alpha_{ij} x_j \qquad (2.8)$$

Para esclarecer el uso de las ecuaciones anteriores, tomemos el caso de una **mezcla ternaria**, para el cual se obtendrían las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dh} &= \left[1 - \left(\frac{r+1}{r}\right)\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right] x_1 + \left[\left(-\frac{r+1}{r}\right)\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right] x_2 \\ \frac{dx_2}{dh} &= \left[-\left(\frac{r+1}{r}\right)\frac{\partial y_2}{\partial x_1}\right] x_1 + \left[1 - \frac{\partial y_2}{\partial x_2}\left(\frac{r+1}{r}\right)\right] x_2 \end{aligned} \qquad (2.9)$$

Obteniéndose un sistema de la forma de la ecuación: $X' = AX$, por lo tanto:

$$J = \begin{bmatrix} 1 - \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)\left(\frac{r+1}{r}\right) & -\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\left(\frac{r+1}{r}\right) \\ -\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)\left(\frac{r+1}{r}\right) & 1 - \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2}\right)\left(\frac{r+1}{r}\right) \end{bmatrix} \qquad (2.10)$$

O en forma equivalente se puede obtener que:

$$\det J = \det\left(I - \frac{r+1}{r} Y\right) = 0 \qquad (2.11)$$

Donde:

$$Y = \left[\frac{\partial y_i}{\partial x_j} \right]_{P, X_i} \qquad (2.12)$$

Si se observa la ecuación (2.11) , se puede concluir que para un punto de bifurcación uno de los eigenvalores de la matriz **Y** , se hace igual a $\frac{r}{r+1}$. Esto es una extensión natural de la condición para un punto pinch tangente en una mezcla binaria , ya que en este caso la matriz **Y** se reduce a $\frac{dy_1}{dx_1}$, y su eigenvalor es simplemente $\frac{dy_1}{dx_1} = \frac{r}{r+1}$ a condiciones pinch, lo que en un diagrama Mc-cabe – Thiele la pendiente de la curva de equilibrio se haría **igual a la pendiente de la línea de operación .**

Este procedimiento de cálculo genera un sistema de C incógnitas $(r, x_{ei}, i = 1,..C-1)$ y C ecuaciones:

$$\begin{aligned} &\det J = 0 \\ &x_i - \frac{r+1}{r} y_i + \frac{1}{r} y_{Di} = 0 \quad i = 1,....C-1 \end{aligned} \qquad (2.13)$$

Un algoritmo detallado para el *cálculo del reflujo mínimo* se expone el el **Anexo E,** al igual que un ejemplo de cálculo.

De acuerdo con Wahnschafft et al. para la determinación de las regiones de productos posibles en la rectificación ternaria a razón de reflujo finita se ha de hacer uso de los mapas de curvas de residuo, de las rectas de balance de materia y de las trayectorias de las curvas de puntos de pliegue (o puntos pinch) de las corrientes *F, D y B*. Todos los posibles perfiles de composición en el sector de enriquecimiento, obtenidos a partir de un destilado determinado, *D*, están confinados dentro de la región comprendida entre la curva de residuo que pasa por *D* (reflujo total) y la curva de puntos pinch (conjunción) obtenida para *D* (reflujo mínimo). Análogamente, todos los posibles perfiles que se pueden obtener en el

sector de agotamiento, para un residuo dado, *B*, estarán confinados entre la curva de residuo que pase por *B* y su correspondiente curva de puntos de pliegue o puntos pinch.

En la Figura (15) se ha representado la región de perfiles de agotamiento asociados con un residuo *B*. Una condición necesaria pero no suficiente para que la separación de una mezcla, *F*, en dos productos determinados, *D* y *B*, mediante su rectificación en una columna convencional sea viable es que haya un cierto solapamiento entre las regiones que contienen a los perfiles de agotamiento y de enriquecimiento. En la Figura (16a) se muestra un ejemplo en el que sí se produce dicho solapamiento y, por tanto, la separación será, al menos en principio, posible. Sin embargo, en la Figura (16.b) se muestra un ejemplo en que la separación sería inviable.

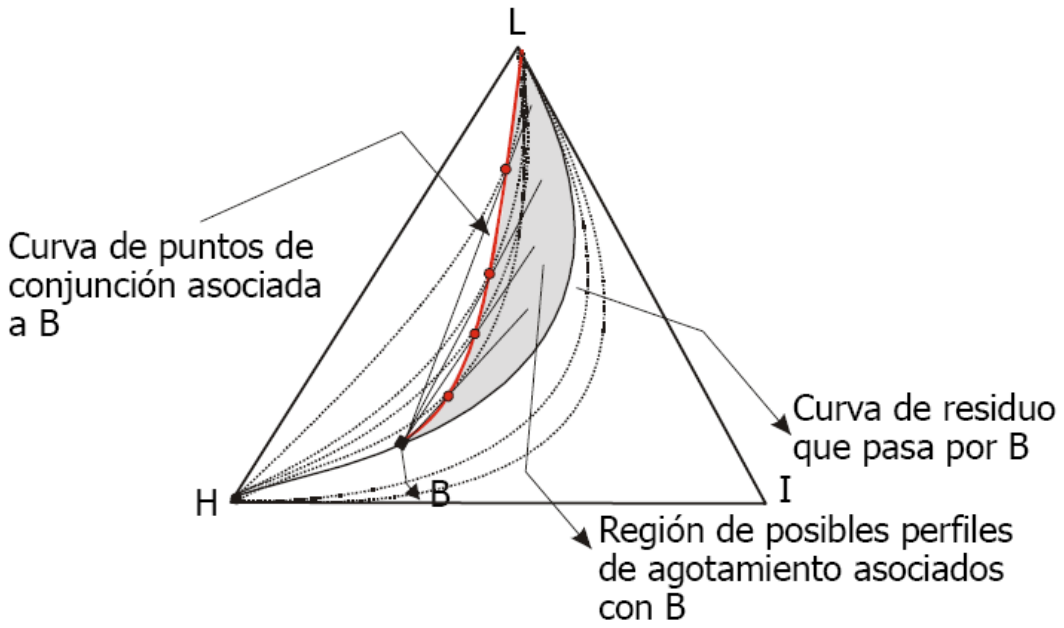


Figura 15) Obtención de los puntos pinch del residuo y de la curva de puntos de pliegue (o pinch) correspondiente.

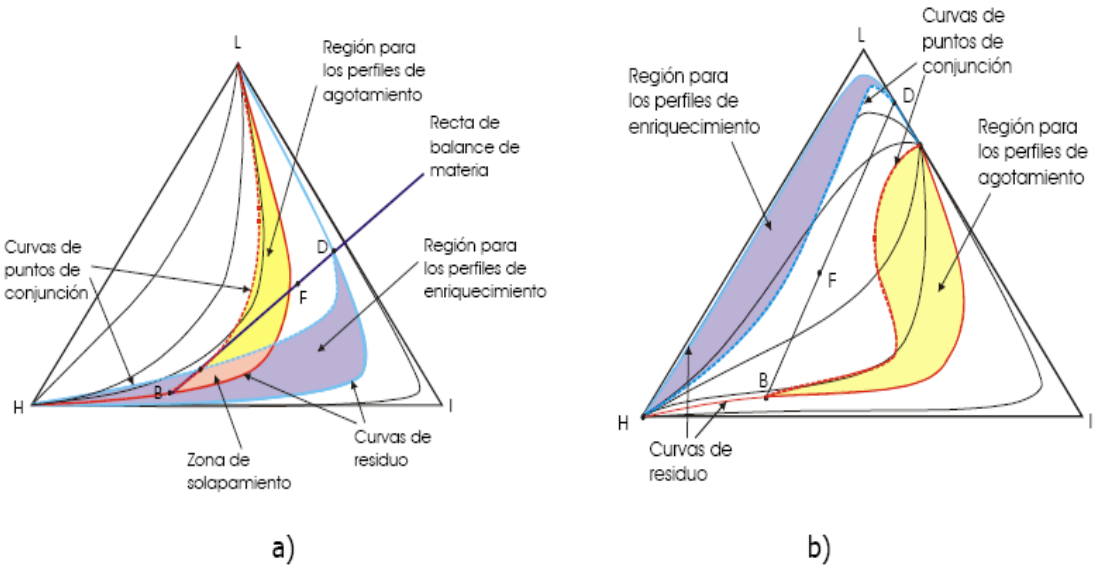


Figura 16). Ejemplos de aplicación de criterio de Wahnschafft et al. para la viabilidad de la separación de una mezcla ternaria. a) Separación viable; b) Separación inviable.

Utilizando este criterio, y analizando los productos posibles para diferentes orientaciones de la recta de balance de materia que pasa por *F*, Wahnschafft et al. concluyen que la curva de puntos de conjunción (o puntos de pliegue, o puntos pinch) del alimento (composiciones de los puntos de las curvas de residuo cuyas tangentes pasan por el alimento), corresponde con las composiciones que pueden satisfacer simultáneamente el balance de materia alrededor de cualquier sector de la columna y las condiciones de reflujo mínimo.

La única sección de la recta de balance de materia global de la columna donde no se encuentran productos posibles es la zona comprendida entre el alimento y el punto de conjunción o pinch, por el que intersecta a la curva de puntos de conjunción del producto correspondiente (residuo o destilado). En este punto, la tangente a la curva de residuo ha de coincidir con la recta de balance global de materia que pasa por la composición del alimento. Por tanto se puede determinar directamente la curva de puntos de conjunción o curva de puntos pinch del alimento ya que las composiciones a lo largo de esta trayectoria pueden satisfacer simultáneamente el balance de materia en cualquier sección de la

columna y la condición de que el vapor y el líquido que se cruzan entre dos etapas están en equilibrio (condición de reflujo mínimo). Así pues puede establecerse que una separación será viable si y sólo si la recta de balance de materia que une los productos deseados intercepta dos veces a la curva de puntos de conjunción del alimento, incluyendo la intersección correspondiente al propio alimento. De esta forma se obtiene la región de productos viables que se muestra en la Figura (17), donde se ve que, a razón de reflujo finita, ésta queda delimitada por la curva de puntos pinch ó de conjunción del alimento, más que por la curva de residuo que pasa por F. En la Figura (17), la región sombreada en oscuro es la correspondiente a los productos viables a reflujo total. A razón de reflujo finita, esta región se ve ampliada con la zona sombreada en tono más claro.

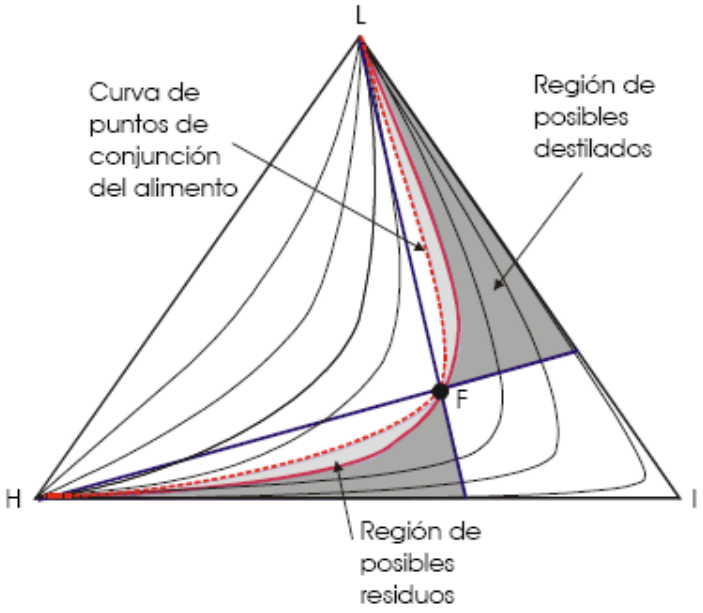


Figura 17) Regiones "absolutas" para los productos posibles en la separación de una mezcla ternaria ideal en una columna de destilación convencional.

2.5 Factibilidad de la columna: “Hojas de operación”

Toda columna de destilación opera entre dos extremos, reflujo total , y reflujo mínimo. Estas dos condiciones son igualmente inviables en la práctica, pero son usadas para establecer los límites de una posible separación por destilación. El perfil de composición de líquido de una columna por etapas a reflujo total, es la curva de residuo que pasa a través de los productos. Como se observó anteriormente, la tangente a la curva de residuo en una columna pinch que pasa a través de la composición de producto se denomina curva de puntos pinch.

La curva de puntos pinch también representa el perfil de operación de una columna operando reversiblemente, con un infinito número de etapas, con rehervidores y condensadores en cada una de las etapas, produciendo una fuerza guía infinitesimal para la transferencia de masa en cada etapa. La curva de puntos pinch es el perfil límite a reflujo mínimo para una columna de destilación simple .

Los perfiles de composición en cada una de las secciones de la columna están contenidas entre los límites de operación a reflujo total y reflujo mínimo, esto es, entre la curva de residuo y la línea de puntos pinch. Por lo tanto , la región de todas las posibles composiciones de líquido para alguna relación de reflujo y rehervidor, y bajo unas composiciones de producto especificadas, se denomina “**hoja de operación ”** (Dennis Y.C. Thong et al,1998)

Todos los perfiles de composición están contenidos en la hoja de operación. Debido a que la hoja de operación contiene todos los posibles perfiles de composición según un determinado producto, la superposición de un par de ramales en las hojas de operación de cada una de las secciones de la columna , es una condición necesaria para una posible columna. Esta superposición propone que podría existir al menos un perfil de composición continuó entre los productos de fondo y la cima, sugieriendo que podría ser el perfil de una columna de destilación a relaciones de reflujo y rehervidor finitas.

2.5.1 Construcción de la hoja de operación

Como se ha mencionado antes, existe una hoja de operación para cada una de las diferentes secciones de la columna , el trazado de estas está determinado por el modelo diferencial descrito por la integración de las ecuaciones (C.9) a (C.13) y sus respectivas condiciones iniciales , quedando sujetas a las restricciones de balance de materia y plato de alimentación.

2.5.1.1 Sección de rectificación:

Especificando la composición de fondo deseada y una alimentación, se utiliza el balance de materia, ecuación (2.3), para calcular la composición de destilado, y bajo una relación de rehervidor determinada , tales que $s > s_{\min}$, se integra el modelo diferencial (ver anexo C), sujeto a sus restricciones , **para una relación de reflujo,** hasta que se cumpla $\left|x_i^{j+1} - x_i^j\right| \approx 0$, (Osea, hasta que la composición de líquido no muestre ningún cambio de una etapa a otra), en este momento ha sido alcanzada una composición de pliegue, o composición pinch. Se repite nuevamente el procedimiento variando la relación de reflujo hasta que $r \to \infty$.El lugar geométrico de todos los puntos donde finaliza la integración para cada uno de los perfiles se denomina "línea de puntos pinch para la sección de rectificación" (O.M. Whanschafft et al, 1992) . j representa un plato cualquiera en esta sección

2.5.1.2 Sección de agotamiento:

Ahora especificando la composición de destilado deseada y una alimentación se utiliza el balance de material ecuación (2.3) para calcular la composición de fondo , y bajo una relación de rehervidor determinada , tales que $r > r_{\min}$, se integra el modelo diferencial , sujeto a sus restricciones , **para una relación de reflujo,** hasta que se cumpla $\left|x_i^{j+1} - x_i^j\right| \approx 0$, en este momento ha sido alcanzada una composición pinch. Se repite nuevamente el procedimiento variando la relación de rehervidor hasta que $s \to \infty$.El lugar

geométrico de todos los puntos donde finaliza la integración para cada uno de los perfiles se denomina "línea de puntos pinch para la sección de agotamiento" (O.M. Whanschafft et al, 1992) . j representa un plato cualquiera en esta sección .

En el diagrama de flujo mostrado en la figura 18, se muestra la síntesis de la metodología propuesta, hasta esta parte del trabajo, para evaluar las posibilidades de separación de una mezcla por destilación convencional y obtener las posibles configuraciones y parámetros de operación, que servirán par diseñar conceptualmente un esquema de separación por destilación de una mezcla multicomponente.

<u>Caso de Estudio</u>: Separación de la mezcla Metanol, Isobuteno, Metil-terbutil-Eter a presión de 11 bares

Esta mezcla que se cita, servirá para aplicar los conceptos anteriores, siguiendo la metodología estructurada en el diagrama de flujo planteada en la figura (18).

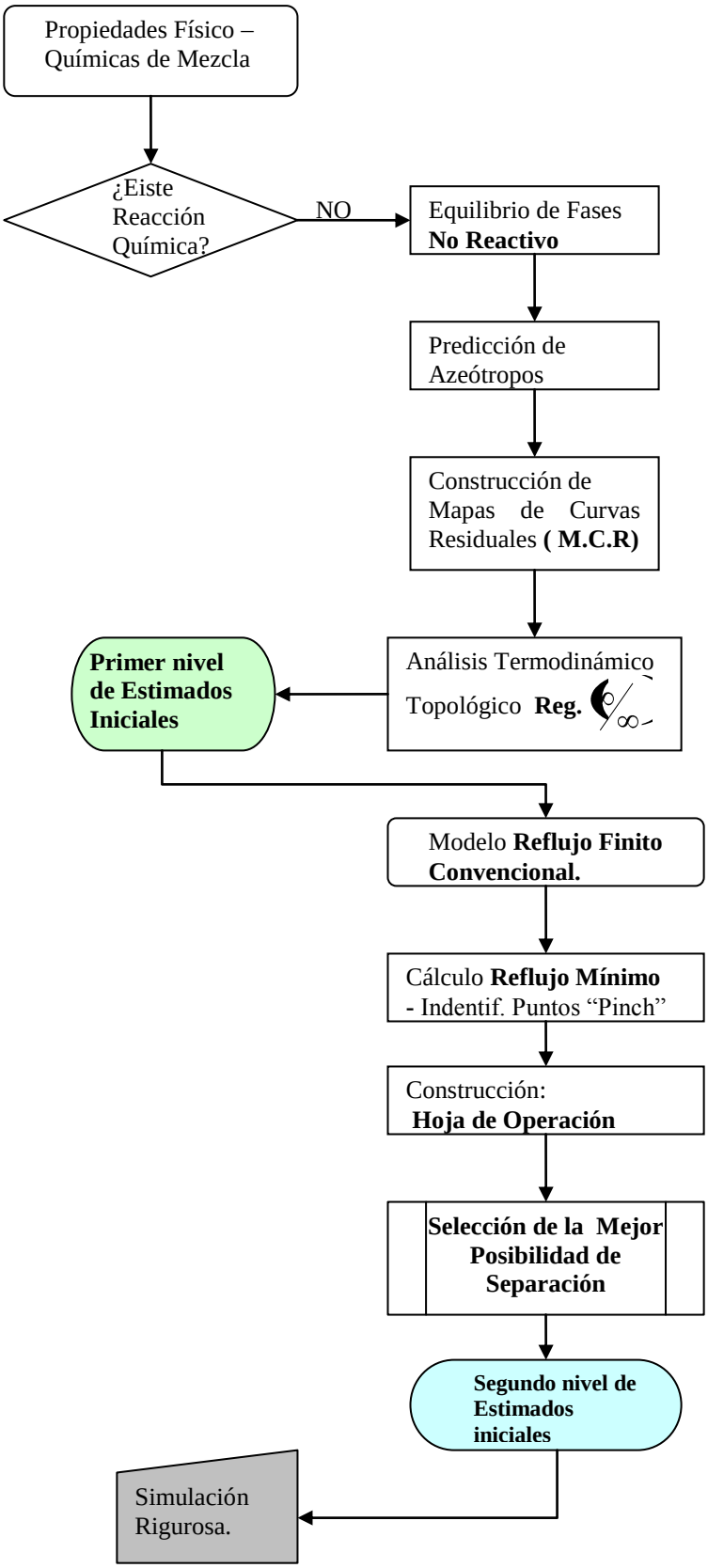


Figura 18) Diagrama de flujo para la metodología propuesta en la separación de una mezcla por destilación

Planteamiento del equilibrio de fases: La mezcla ternaria presenta miscibilidad total

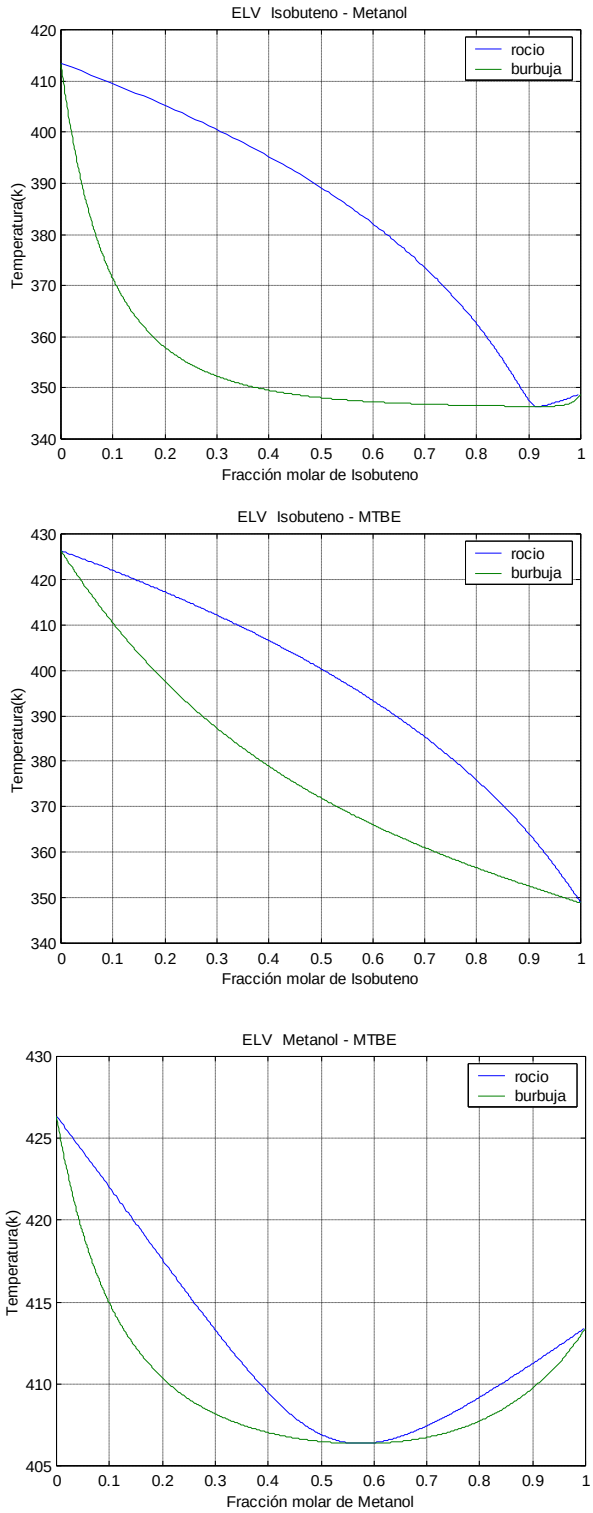


Figura 19) Equilibrio líquido – vapor de los pares a) IB-Metanol, b)I.B-MTBE,c) MeOH-MTBE

Predicción de los azeótropos y caracterización topológica: Implementando el método planteado en la sección 1.2.1, se evaluan los azeótropos del sistema obteniéndose:

Azeótropo 1) Isobuteno–Metanol:

λ_1	λ_2	**Caracterización**
1.0	0.85	**Nodo inestable**

Especie	**Composición Molar**	**Temperatura**
Isobuteno	0.918	73.23 ºC
Metanol	0.082	

Azeótropo II) Metanol-MTBE:

λ_1	λ_2	**Caracterización**
-0.586	0.789	**Silla**

Especie	**Composición Molar**	**Temperatura**
Metanol	0.5757	133.21ºC
MTBE	0.4243	

La mezcla no presenta azeótropos ternarios.

3) Construcción del Mapa de curvas de residuo : a partir de la figura () se concluye que existen 2 regiones de separación al existir una separatriz termodinámica. En la zona I se puede obtener trabajando a régimen ∞/∞ como fondo formulado el MTBE puro, y el azeótropo I como destilado formulado.

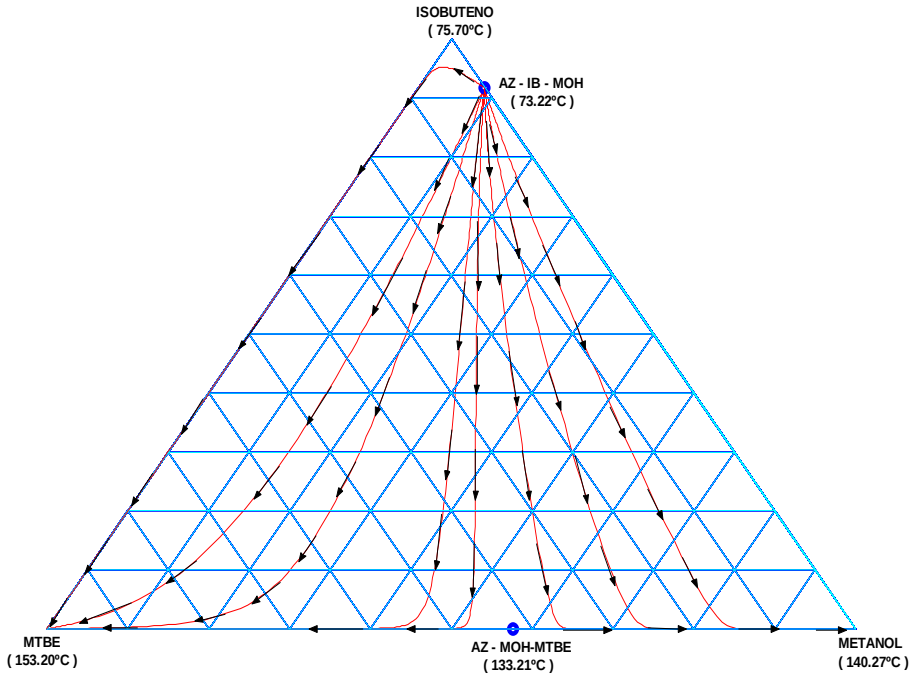


Figura 21) Mapa de curvas de residuo de la mezcla Isobuteno,metanol,MTBE, a **P=11 bar**

Construcción de la hoja de operación: Como el producto que se desea recuperar es el MTBE , es conveniente evaluar los esquemas de separación para la región I de destilación, formada por AZI-AZII-MTBE-IB. Las especificaciones se darán para una columna tales que

Producto de fondo:

$x^{B}_{ISOBUTENO} = 0.001$

$x^{B}_{METANOL} = 0.28$

$x^{B}_{MTBE} = 0.7119$

Alimentación:

$x^{F}_{ISOBUTENO} = 0.20$

$x^{F}_{METANOL0} = 0.25$

$x^{F}_{MTBE} = 0.55$

Con estas especificaciones se construye la hoja de la sección de agotamiento.

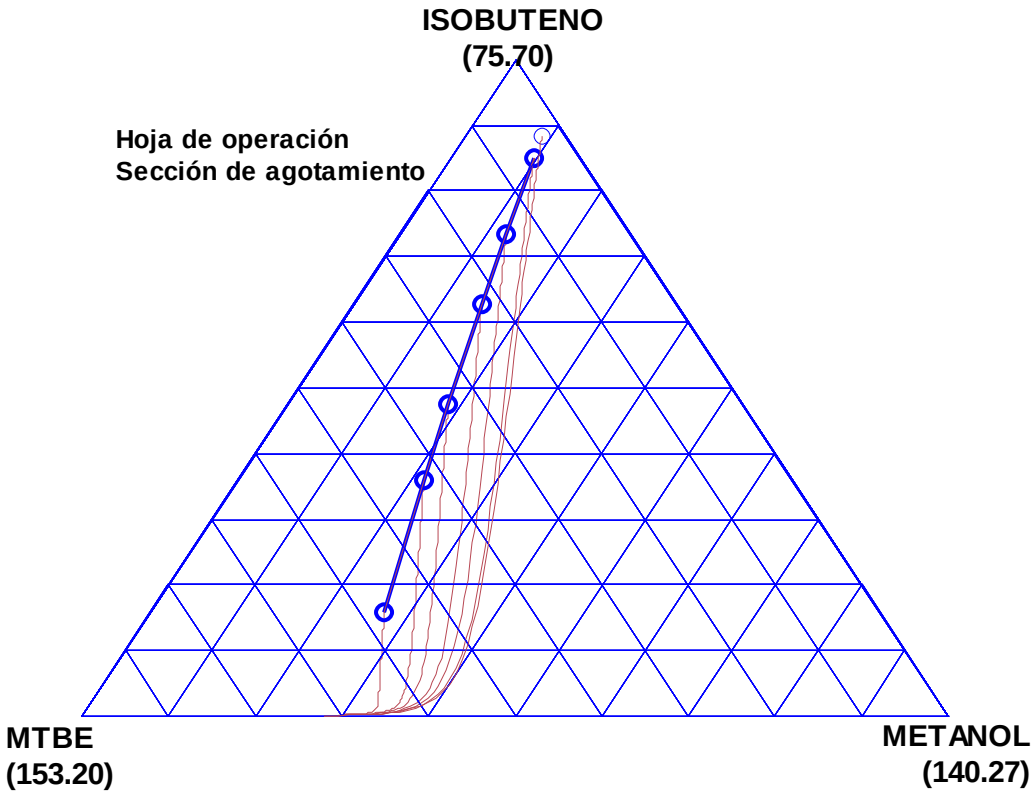


Figura 21) Hoja de operación sección agotamiento, Presión = 11 bares

Producto de cima :

$x^{D}_{ISOBUTENO} = 0.70$

$x^{D}_{METANOL} = 0.15$

$x^{D}_{MTBE} = 0.15$

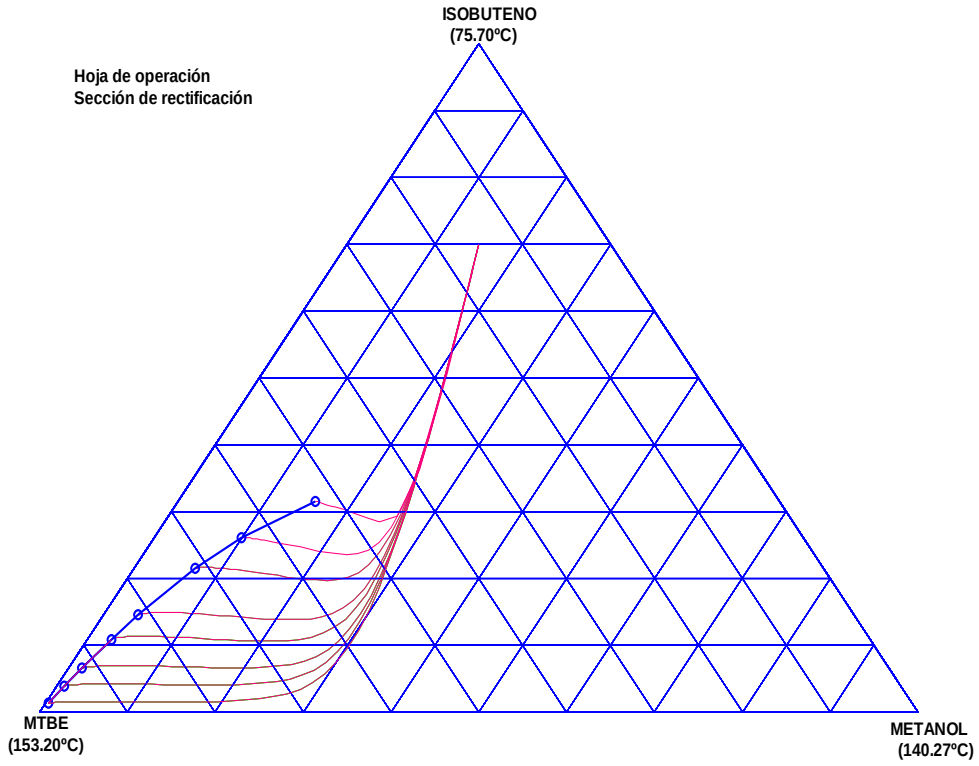


Figura 22) Hoja de operación sección rectificación, Presión = 11 bares

La superposición de estos diagramas permitirá evaluar las posibilidades que tiene esta mezcla para ser separada por destilación, como se muestra en la figura (23).

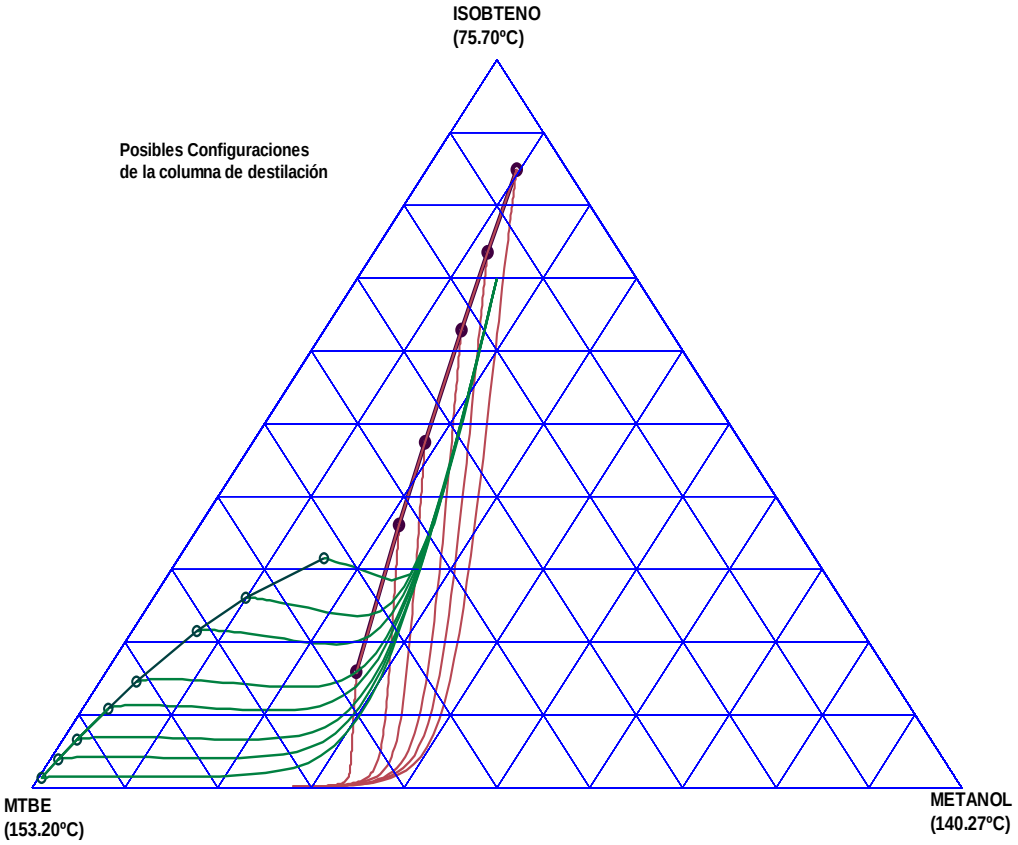


Figura 23) superposición de las hojas de operación, cada intercepto, representa una posible separación .

Como se observa en la figura 23 cada hoja de operación esta determinada por la línea de puntos pinch, o línea de puntos de pliegue o conjunción, y por la curva de residuo que pasa por los productos especificados. En este caso los perfiles límite de cada una de las regiones toman relaciones muy altas de reflujo y rehervidor, para aproximarse al concepto de reflujo infinito.

El criterio para seleccionar la columna, parte del hecho que se debe buscar relaciones de rehervidor relativamente bajas, ya que valores elevados en este parámetro implican elevados consumos de energía para efectuar la separación. Según lo anterior es preferible que la columna tenga unas etapas demás a cambio de una disminución en la relación de

rehervidor principalmente. La figura (24) muestra la selección de la columna más factible según estos criterios.

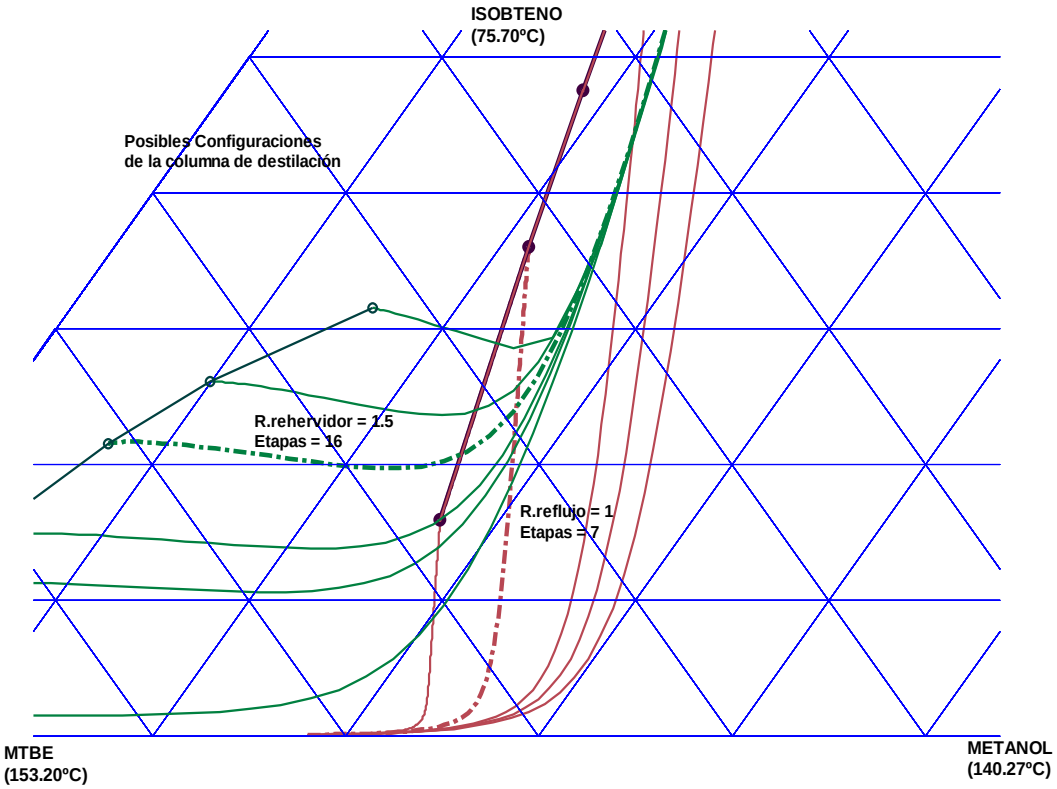


Figura 24) Elección de la columna más factible para llevar a cabo la separación

Teniendo en cuenta los criterios anteriormente expuestos el diseño conceptual y estimado inicial para la simulación rigurosa de esta columna será:

Número de etapas:	23
Etapas rectificación:	7 (incluye condensador)
Etapas agotamiento:	16 (incluye rehervidor)
Relación de reflujo:	1
Relación de rehervidor:	1.5

Sin embargo podrán escogerse otro tipo de configuraciones , siempre y cuando cumplan los criterios pertinentes.

Capítulo 3.

EQUILIBRIO DE FASES EN PRESENCIA DE REACCIONES QUÍMICAS

3.1 Equilibrio químico y físico simultaneo para sistemas reaccionantes:

El análisis del equilibrio de una reacción química tiene dos intereses principales: establecer si el estado de equilibrio de un sistema químico es un modelo útil para un propósito en particular y determinar la composición en equilibrio del sistema bajo condiciones específicas, como serían una temperatura y una presión estipuladas.

3.1.1 Naturaleza del equilibrio químico y equilibrio de reacción:

El estado de equilibrio, *en un sistema cerrado,* hace referencia a un estado con las siguientes características (Smith,W.R, Missen, R.V, 1989)

1- Independiente del tiempo.
2- Independiente de la historia previa del sistema.
3- Resistentes a perturbaciones en la composición.

Un sistema en equilibrio se distingue de un sistema inestable (cinético) por el punto 1, de un estado que depende de la trayectoria (cinético) por el punto 2, y de un estado de equilibrio inestable o metaestable por el punto 3.

El sistema químico que se analizará, pasa por un cambio en su composición química al aproximarse a un estado de equilibrio desde algún estado inicial fuera del equilibrio. Esto se lleva a cabo por reacción o por transferencia de masa, o por una combinación de ambas.

La posibilidad de la transferencia de masa implica que *el sistema puede tener más de una fase.* Así pues se incluye en el término "equilibrio químico" *tanto* ***el equilibrio de reacción como el equilibrio de fases*.** El modelo de equilibrio resulta particularmente útil cuando las velocidades (de reacción o transferencia de masa) **son relativamente rápidas.**

La solución del problema del que se ocupa este capítulo depende, o tiene como base, las *restricciones* impuestas por un sistema cerrado , y el concepto de *elemento* en una reacción química y su conservación, es decir, conservación de la materia , por esto se hace necesario dar una definición más precisa de sistema cerrado.

3.1.2 El sistema cerrado y sus restricciones:

Un sistema cerrado es aquel que tiene masa fija, no intercambia materia con los alrededores, pero si energía, puede consistir de una o más fases, puede sufrir reacciones y transferencia de masa internamente, y esta definido por un conjunto de ecuaciones de *abundancia de elementos*, que expresan la conservación de los *elementos químicos* que constituyen las especies del sistema. Para cada elemento existe una ecuación que adopta la siguiente forma:

$$\sum_{i=1}^{N} a_{ki} n_i = b_k \qquad para k = 1,2,....., M \tag{3.1}$$

Donde a_{ki} , es el subíndice del k-ésimo elemento en la fórmula molecular de la especie i; n_i es el número de moles de i; b_k es el número fijo de moles del *k-ésimo* elemento en el sistema ; M el número de elementos y N el número de especies.

Bajo la forma vectorial, las ecuaciones de abundancia son:

$$A\eta = \mathrm{B} \tag{3.2}$$

Donde:

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} \ldots\ldots a_{1i} \ldots\ldots a_{iN} \\ . \qquad\qquad . \qquad . \\ a_{k1} \ldots\ldots a_{ki} \ldots\ldots a_{kn} \end{bmatrix} \quad ; \quad \mathrm{B} = [b_1, \ldots., b_k \ldots\ldots b_M] ; \; \eta = [n_1, \ldots. n_i \ldots. n_N]^T$$

A se conoce como la matriz de fórmula de orden $N \times M$, η es el vector (columna) de abundancia de la especie, y B es el vector abundancia de los elementos.

Las ecuaciones (3.2) de conservación, por lo general nos proporcionan toda la información que se requiere para determinar la composición η. La diferencia entre el número de variables N y el número de ecuaciones M, determinan los grados de libertad estequiométricos, que representan el número de R *relaciones adicionales,* entre las variables que se requieren para determinar cualquier estado composicional.

3.2 Formulación de las condiciones de equilibrio

Para que un sistema de una fase ó múltiples fases se encuentre en equilibrio, G (función de energía libre) deberá estar en un mínimo (global) **sujeto a la restricción de sistema cerrado** a las condiciones termodinámicas establecidas T y P *fijos*. En el equilibrio se trata con :

$$dG_{T,P} = 0 \qquad (3.3)$$

Auque esta en sí misma, es una condición necesaria, pero no suficiente.

El problema fundamental es expresar G en función de n_i, y buscar los valores de n_i que hagan de G un mínimo sujeto a las restricciones. Se supone entonces que se conoce el vector de abundancia de elementos B,la temperatura T, la presión P, y los datos

apropiados de la energía libre. Este problema de minimización podría describirse de dos formas estequiométrica y no estequiométricamente.

3.2.1 Formulación estequiométrica:

En este enfoque, las restricciones del sistema cerrado se tratan por medio de ecuaciones estequiométricas, que da como resultado, un problema de minimización sin restricciones.

Las moles de un sistema reaccionante estan relacionadas con el grado de avance de reacción por medio de:

$$n_i = n_i^o + \nu_i^T \varepsilon \quad \text{ó} \quad (3.4)$$

$$n_i = n_i^0 + \sum_{j=1}^{R} \nu_{ij} \zeta_j \quad (3.5)$$

Donde:

$$\nu_i^T = [\nu_{ij}] \qquad j = 1,....R$$
$$\varepsilon = [\zeta_j]^T; \qquad j = 1,....R$$

Donde *R* indica el número de reacciones. Ahora, generalizando para el sistema total se tiene que:

$$\eta = \eta^0 + \nu_{TOT}^T \varepsilon \quad \text{ó} \quad (3.6)$$

$$\eta = \eta^0 + \sum_{j=1}^{R} \nu_j \xi_j$$

Donde:

$$\nu_{TOT}^T = [\nu_j^T, ..., \nu_R^T]$$
$$\nu_j^T = \sum_{i=1}^{N} \nu_i^j$$

La función de energía libre está representada por:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{N} \mu_i dn_i \qquad (3.7)$$

A partir de la integración de (3.7) , manteniendo T, P constantes (fijos), se puede escribir que:

$$G(T, P, n) = G(T, P, \zeta) = \sum_{i=1}^{n} n_i \mu_i \qquad (3.8)$$

El problema consiste entonces en minimizar G para valores de T y P fijos, en términos de ξ_j para $j = 1,....R$. Entonces las condiciones necesarias (de primer orden) para un mínimo en G son:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_j}\right)_{T,P,\xi_{k\neq j}} = 0 \qquad (3.9)$$

A partir de la ecuación (3.9) existen R ecuaciones , puesto que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_j}\right)_{T,P,\xi_{k\neq j}} = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_k\neq i} \left(\frac{\partial n_i}{\partial \zeta}\right)_{\zeta_{k\neq j}} \qquad (3.10)$$

Diferenciando (3.8) y reemplazando en (3.10) , y a partir de la definición de coeficiente estequiométrico se tiene que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_j}\right)_{T,P,\xi_{k\neq j}} = \sum_{i=1}^{N} \nu_{ij} \mu_i = 0 \quad \text{para } j = 1,...., R \qquad (3.11)$$

Las ecuaciones (3.11) son R condiciones de equilibrio (formas clásicas del equilibrio). Cuando se introducen las expresiones apropiadas para el potencial químico (μ_i), (Dadas

por la termodinámica clásica), en las ecuaciones en términos de la energía libre y número de moles, la solución de estas ecuaciones proporciona la composición del sistema en equilibrio.

3.2.2 Formulación no estequiométrica:

Bajo este enfoque no se utilizan las ecuaciones estequiométricas y las restricciones del sistema cerrado se tratan por medio de multiplicadores de lagrange (Smith,W.R, Missen, R.V, 1989), **ver apéndice D.1**, el problema se formula como una minimización de G para $T\,y\,P$ fijas, en términos de los N números de moles, esto es:

$$\min G(\eta) = \sum_{ii=1}^{N} n_i \mu_i (T, P, \eta) \tag{3.12}$$

Sujetos a las M restricciones de abundancias de abundancia de los elementos dadas por la ecuación (3.1).

Como se mencionó, un procedimiento consiste entonces en utilizar el método de los multiplicadores de lagrange para eliminar las restricciones, es decir:

$$\ell(\eta, \lambda) = \sum_{i=1}^{N} n_i \mu_i + \sum_{k=1}^{M} \lambda_k \left(b_k - \sum_{k=1}^{N} a_{ki} n_i \right) \tag{3.13}$$

La ecuación (3.13) representa el lagrangiano, donde λ es un vector de M multiplicadores de lagrange desconocidos, por lo tanto las condiciones necesarias proporcionan un conjunto de $(N+M)$ ecuaciones , para la $(N+M)$ incógnitas $(n_1, n_2, \ldots n_N, \lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_M)$, que estan dadas por:

$$\left(\frac{\partial \ell}{\partial n_i} \right)_{n \neq i, \lambda} = \mu_i - \sum_{i=1}^{M} \lambda_k (a_{ki}) = 0 \tag{3.14}$$

Y

$$\left(\frac{\partial \ell}{\partial \lambda}\right)_{n,\lambda_{j\neq k}} = b_k - \sum_{i=1}^{N} a_{ki} n_i = 0 \qquad (3.15)$$

Se pude demostrar que ambos enfoques, ó ambas formulaciones son equivalentes, ya que si $\sum_{k=1}^{M} \lambda_k \neq 0$, entonces $\sum_{i=1}^{N} v_{ij} \mu_i = 0$.

3.3 Proceso de separación intantáneo Reactivo ("Flash Reactivo").

Uno de los cálculos más importantes, para desarrollar la metodología propuesta en este trabajo para el diseño conceptual de procesos por destilación reactiva, es el cálculo del equilibrio de fases acompañado de reacciones químicas, lo que se traduce en la determinación del punto de burbuja y rocío del sistema reaccionante. Con los elementos y conceptos necesarios previamente desarrollados, este trabajo se apoyará en el concepto de "especie invariante en la reacción", (Cisneros, E.S, Michelsen. M.L,1996) , ó "elemento químico invariante en la reacción", (Sanchez-Daza,O.,Vidriales,E.,2005), para emplear una metodología que permita de manera robusta y eficiente resolver este problema satisfaciendo las condiciones necesarias y suficientes (no dando lugar a singularidades) para la ocurrencia del mismo, las cuales son las condiciones de primer orden para un mínimo en la energía libre y la restricción de sistema cerrado. Se desarrollará o dará solución a una destilación instantanea acompañada de reacción química y a partir de las condiciones límite de este problema se encontrará el punto de burbuja y/o rocío.

3.3.1Planteamiento del problema-Formulación no estequiométrica.

La ventaja de combinar la reacción química con el equilibrio con el equilibrio líquido – vapor puede ser explicado, en parte por el hecho de que la reacción química modifica el equilibrio de fases. Bajo condiciones de reacción química, la regla de las fases de Gibbs muestra que los grados de libertad de un sistema están dados por:

$$Gl = 2 - \pi + c - r \qquad (3.16)$$

donde π representa el número de fases y r el número de reacciones, además genera una relación adicional para la solución del problema por cada reacción presente en le sistema. Como se menciono en la primera parte de este capítulo las relaciones adicionales a la restricción de sistema cerrado (ecuaciones de abundancia) están dadas por la diferencia entre las especies y los elementos que las conforman, esto es:

$$R = N - M \qquad (3.17)$$

y M puede ser representado por un elemento ,átomo ó parte de una molécula que interviene en el sistema. El número de estos elementos estará entonces determinado por la diferencia entre el número de especies del sistema N (tanto las que reaccionan, como los inertes) y el número de reacciones que toman lugar.

La simulación de una evaporación instantánea (flash) reactivo puede verse como una reacción química que ocurre dentro de un tanque donde súbitamente ocurre la separación de las fases ,como se muestra en la figura (25) , donde el problema entonces consiste en determinar la distribución de los componentes en las fases Líquida y vapor respectivamente. a una temperatura $\bar{T}$, presión $\bar{P}$, flujo y composiciones de la alimentación $F\ y\ \bar{Z} = [z_1, z_2, ... z_n]$ dados. A partir de la definición de equilibrio químico para una sola fase y las restricciones de un sistema cerrado para una evaporación instantanea reactiva puede ser definido por las ecuaciones (3.1) ,(3.2), (3.14) y (3.15) , reescritas en términos de las fracciones molares de los componentes , y sus respectivas restricciones de balance de materia , esto es:

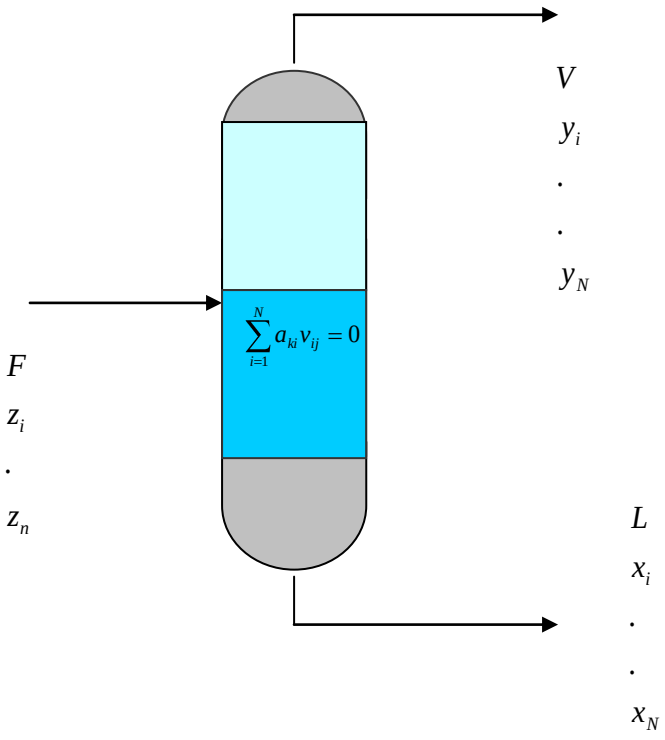


Figura 25) Esquema de la operación de un flash reactivo

$$\theta_V \sum_{i=1}^{N} a_{ki} y_i + \theta_L \sum_{i=1}^{N} a_{ki} x_i - b_{kf} = 0 \qquad (3.18)$$

para $k = 1,...., M$

$$\sum_{i=1}^{N} y_i - 1 = 0$$
$$\sum_{i=1}^{N} x_i - 1 = 0 \qquad (3.19)$$

Donde θ_V, θ_L son las fracciones de vapor y líquido respecto a la alimentación molar en el proceso de evaporación instantánea y b_{kf} es el vector de abundancia de elementos químicos en la alimentación. Entonces el equilibrio químico estará definido por (3.14) , y el criterio de equilibrio físico estaría dado por la igualdad de potenciales químicos en ambas fases, en este caso la fase líquida y la fase vapor:

$$\mu_{ii}^{L} = \mu_i^{V} \qquad (3.20)$$

según la definición de potencial químico se tiene que para una solución no ideal:

$$\begin{aligned} \mu_i^{V} &= RT \ln\left(y_i \phi_i^{V} P\right) + \mu_i^{0}(T) \\ \mu_i^{L} &= RT \ln\left(x_i P_i^{sat} \gamma_i^{L}\right) + \mu_i^{0}(T) \end{aligned} \qquad (3.21)$$

En este caso donde se implementó la formulación *gamma-phi* del equilibrio de fases para el cálculo de las fugacidades en la fase líquida y la fase vapor. Reemplazando (3.14) en (3.21) y despejando para las composiciones de líquido y vapor respectivamente, se tiene que:

$$y_i = \exp\left(\frac{\sum_{k=1}^{M} a_{ik}\lambda_k}{RT} - \frac{\mu_i^{0}(T)}{RT} - \ln\left(\phi_i^{V}\right) - \ln(P) \right) \qquad (3.22)$$

$$x_i = \exp\left(\frac{\sum_{k=1}^{M} a_{ik}\lambda_k}{RT} - \frac{\mu_i^{0}(T)}{RT} - \ln\left(\gamma_i^{L}\right) - \ln\left(P_i^{sat}\right) \right) \qquad (3.23)$$

Para i=1,…,N (especies químicas)

De esta manera, en la solución del problema planteado se tienen *M+2* ecuaciones , con *M+2* incógnitas $\left[\lambda_1,...,\lambda_M,\theta_V,\theta_L\right]$

3.3.2 Algoritmo solución de una evaporación instantánea reactiva (flash reactivo):

Paso 0) Especificar presión P, temperatura T y las composiciones del flujo de alimentación $Z = \left[z_1, z_2,....z_n\right]$.

Paso 1) Construir las ecuaciones de balance de materia y restricción de sistema cerrado, implementando las ecuaciones (3.18) y (3.19) .

Paso 2) Suponer los valores inicales para las *M+2* incógnitas $\left[\lambda_1,...,\lambda_M,\theta_V,\theta_L\right]$. (Esta estimación inicial puede provenir de la solución de este mismo problema de evaporación instantánea pero asumiendo comportamiento ideal en ambas fases, bajo el mismo esquema de este algoritmo).

Paso 3) Calcular las fracciones molares de líquido y vapor a partir de (3.22) y (3.23). El lado derecho de estas ecuaciones, dependen implícitamente de la composición, haciéndose necesario iterar sucesivamente hasta estabilizar las composiciones, entonces:

Si $\left|Y^{k+1} - Y^k\right| \approx 0 \; y \;\; \left|X^{k+1} - X^K\right| \approx 0$

pasar al paso 4

De lo contrario

$$Y^K = Y^{k+1}$$
$$X^k = X^{k+1}$$

Paso 4) Evaluar el criterio de convergencia

Si $\| f_1, f_2, \ldots, f_{M+2} \| = 0$ **Termina el proceso**

De lo contrario estimar nuevamente $\lambda_1, \ldots \lambda_M, \theta$ - retornar al paso 3

3.4 Punto de Burbuja en presencia de reacciones químicas. (Equilibrio líquido-vapor reactivo).

Existe en la literatura varios métodos o enfoques para solucionar el problema del punto de burbuja de una mezcla multicomponente en un sistema reaccionante, dentro de los que más se destacan se encuentran los algoritmos propuestos por Ung and Doherty 1995, pero estos métodos se basan en hacer converger simultáneamente el criterio del equilibrio de reacción (constante de equilibrio), junto con el físico, esta metodología propuesta para ciertos puntos del espacio cocentracional acepta soluciones triviales y singulares, como por ejemplo composiciones negativas, o mucho tiempo de cálculo sobre puntos que involucran exceso o defecto de reactivos, básicamente esta metodología cumple las condiciones necesarias pero no suficientes. La metodología que se plantea en este trabajo para el punto de burbuja, ó en este punto **el equilibrio líquido vapor reactivo,** esta sustentada sobre la solución del problema de evaporación instantánea reactiva bajo la condición límite de **fase incipiente (**primera gota de vapor formada con composición en equilibrio con el líquido) conlleva a la solución satisfactoria de este problema.

El problema del equilibrio líquido vapor reactivo, consiste en conocer la *temperatura* a la cual, con unas composiciones líquidas x_i que se encuentran **en equilibrio de reacción**, se forma la primera gota de vapor, tales que *esta fase incipiente* tenga una composición y_i, $\left(y_i = k_i x_i \right)$, suponiendo que la reacción es relativamente rápida.

La condición límite de fase incipiente (cantidad infinitesimal de vapor) viene dada por :

$$\theta_V \to 0 \tag{3.24}$$

donde la condición (3.24) implica que la fase incipiente (vapor) no afecta el balance de materia, a partir de esto, la ecuación (3.18) se puede escribir como:

$$\sum_{ii=1}^{N} a_{ki} x_i - b_{kf} = 0 \tag{3.25}$$

donde las composiciones de líquido de cada una de las especies presentes serán calculadas igualmente por la ecuación (3.23), en otras palabras se realiza un cálculo de equilibrio químico sobre solamente una fase, solo que en este caso la temperatura no es especificada .

3.4.1 Algoritmo de punto de burbuja reactivo:

Paso 0) Fijar la presión P y $\mathrm{B}_f = \left[\sum_{i=1}^{N} a_{KI} z_i\right]_{k=1,..M}$ (vector abundancia de los elementos en la alimentación), y suponer T a la cual se lleve la reacción.

Paso1) Resolver, para x_i^{eq} ,las ecuaciones (3.25), (3.23)y (3.19) implementando el mismo procedimiento descrito en el algoritmo para la evaporación instantánea reactiva.

Paso 2) Calcular la temperatura de burbuja y las composiciones de la fase vapor, tales que:

$$\sum_{i=1}^{N} x_i^{eq} - \sum_{i=1}^{N} y_i = f(\psi)$$

$$f(\psi) = 1 - \sum_{i=1}^{N} ki * x_i^{eq} = 0$$

Donde $\psi = 0$, es la fracción vaporizada en un flash isotérmico.

Para probar la eficiencia de este algoritmo, se puede tomar como ejemplo base la reacción para la producción de MTBE en ausencia de inertes , por lo tanto la reacción contiene tres especies químicas : $Isobuteno + Metanol \leftrightarrow MTBE$. Para esta reacción se construyó el diagrama de fases a una presión de 11 atmósferas, donde se pudo obtener los siguientes resultados, mostrados en las figuras (26) y (27).

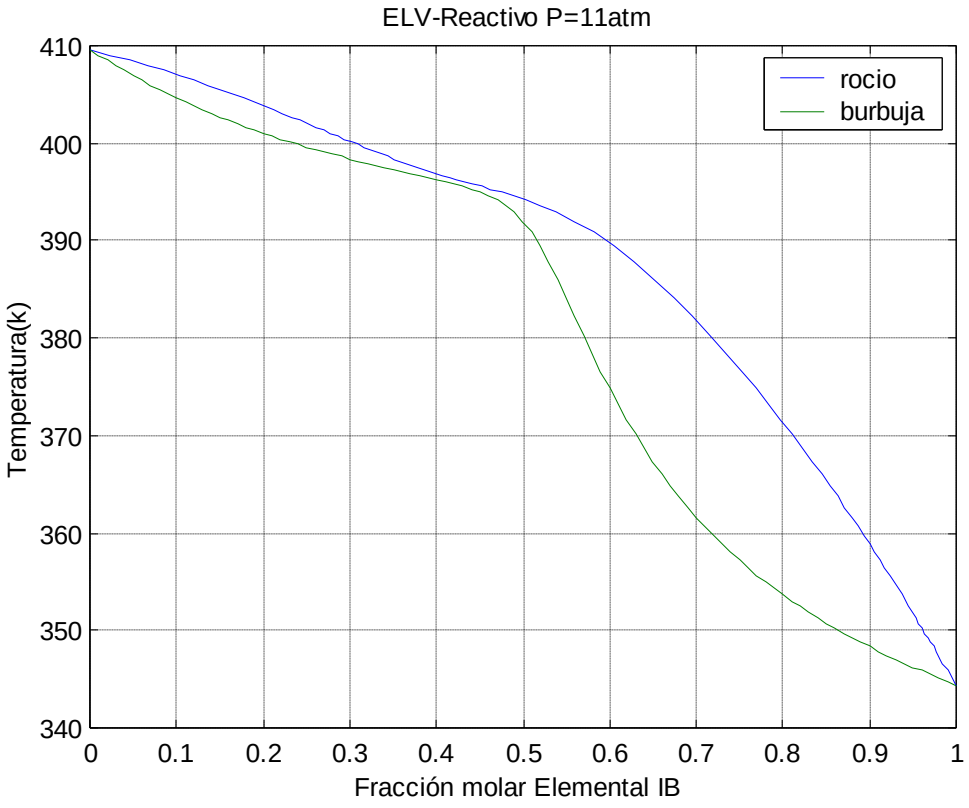


Figura (26) Equilibrio líquido –vapor reactivo (Diagrama *T-XY)* a P=11 atm (IB= Isobuteno)

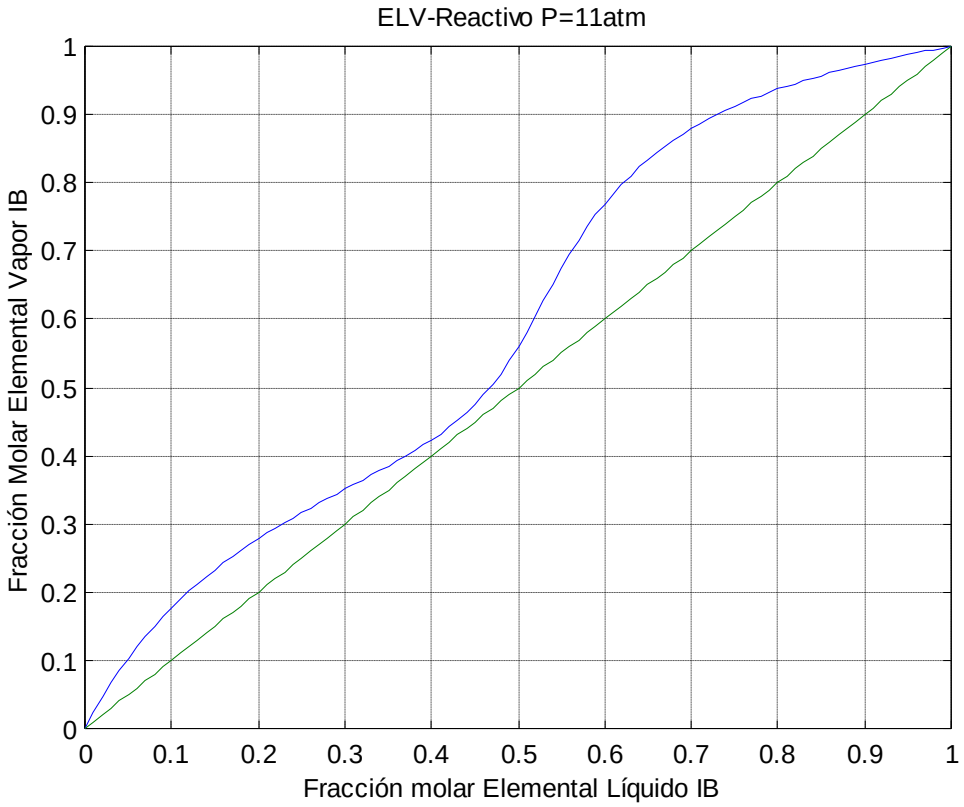


Figura (27) Equilibrio líquido –vapor reactivo (Diagrama *Y-X)* a P=11 atm (IB= Isobuteno)

En las figuras (26) y (27) las fracciones molares de la fase líquida y la fase vapor en equilibrip liquido vapor estan expresadas en función de *coordenadas molares elementales*, cuyo uso y función se explica a continuación.

3.5 Fracciones molares elementales.

Utilizando el mismo concepto de elemento, se puede representar las fracciones molares tradicionales, en términos de las fracciones molares de los elementos invariantes en la reacción, para cada una de las fases. La relación entre fracciones molares y las elementales se da a partir de la matriz fórmula generada por la cantidad presente de cada uno de los elementos en cada una de las especies, es decir:

Fracción del elemento $k = \left(\frac{Cantidad\,del\,elemento\,k}{Cantidad\,total\,de\,elementos} \right)$

$$W_K^P = \frac{b_{kP}}{\sum_{ik=1}^{M} b_{KP}} \tag{3.26}$$

En la ecuación 3.26, *P* representa la fase en que se encuentran los elementos , es decir, Para este caso hay fracciones elementales para líquido y para vapor representados por:

$$W_k^L = \frac{b_k^L}{\sum_{i=1}^{M} b_k^L} = \frac{\sum_{i=1}^{N} a_{ki} x_i}{\sum_{k=1}^{M}\sum_{i=1}^{N} a_{ki} x_i} \tag{3.27}$$

$$W_k^V = \frac{b_k^V}{\sum_{i=1}^{M} b_k^V} = \frac{\sum_{i=1}^{N} a_{ki} y_i}{\sum_{k=1}^{M}\sum_{i=1}^{N} a_{ki} y_i} \tag{3.28}$$

3.5.1 Relación entre composiciones molares transformadas y fracciones molares elementales:

Ung y Doherty (S.Ung and M.F.Doherty,1995a,b), consideraron un sistema multicomponente formado de *c* componentes, que participan en *R* reacciones químicas, e *I* inertes, para un total de *C* componentes , que prodría expresarse como:

$$v_{1r} A_1 + v_{2r} A_2 + ... A_{ir} ... + v_{cr} A_c = 0 \; ; \quad Para \;\; r=1,2,...R$$

Donde A_i son las especies químicas, y v_{ir} es el coeficiente estequiométrico del componente *i* , en la reacción *r*. donde v_{ir} <0 si el componente *i* es un reactivo, o v_{ir} >0 si

es un producto o v_{ir} =0 si el componente no participa en la reacción (si el componente es inerte). Estos *C* componentes se dividieron en dos grupos: en *R* ***componentes de referencia*** (que son eliminados de la formulación del problema) y *C-R* componentes permanentes.

La matriz de dimensión (*C,R)* de los coeficientes estequiométricos para todas las especies en todas las reacciones esta dada por:

$$\sigma = \begin{bmatrix} v_{11} \ldots\ldots\ldots v_{1R} \\ . \ldots\ldots v_{ir} \ldots\ldots . \\ v_{c1} \ldots\ldots\ldots v_{cr} \end{bmatrix} \qquad (3.29)$$

y la matriz de dimensión (*R,R*) de los coeficientes estequiométricos para los componentes de referencia :

$$v_{REF} = \begin{bmatrix} v_{(C-R+1)} \ldots\ldots\ldots v_{(-R+1),R} \\ . \quad \ldots\ldots v_{i,r} \ldots\ldots \quad . \\ v_{c,1} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots v_{c,R} \end{bmatrix} \qquad (3.30)$$

a partir de los cuales se pueden denotar un nuevo conjunto de composiciones denominadas coordenadas transformadas, y estan representadas por :

$$\mathrm{X}_i = \frac{x_i - v_i^T \left(v_{REF}\right)^{-1} x_{REF}}{1 - v_{TOT}^T \left(v_{REF}\right)^{-1} x_{REF}} \qquad (3.31)$$

Donde v_i^T es un vector fila de los componentes estequiométricas para el componente *i* en cada una de las *R* reacciones y x_{REF} es el vector de fracciones molares de los *R* componentes de referencia en la fase líquida.

Existen únicamente $C-R-1$ composiciones transformadas como variables independientes. Aún cuando los componentes inertes no participan en la reacción, su fracción molar puede variar a medida que transcurre la reacción, donde el número total de moles y el avance de la reacción se incrementan. Si el número total de moles en el sistema no cambia (suma de coeficientes es igual a cero), no hay cambio en la fracción molar de los inertes y las composiciones transformadas son las mismas molares. Las variables de composición transformada toman el mismo valor antes, durante, y después de la reacción y satisfacen:

$$\sum_{i=1}^{C-R} \mathrm{X}_i = 1 \tag{3.32}$$

Una de las ventajas más notorias que conlleva al uso de las composiciones molares transformadas, es que permite disminuir, o *bajar de orden la dimensión del espacio concentracional*, así si un sistema posee *C* componentes, podrá ser visualizado o representado en *C-1* dimensión, permitiendo una mejor comprensión de los diagramas de fases.

Si observamos la definición de las fracciones molares elementales dada por (3.24), observamos que la fracción de cada elemento invariante de la reacción esta referido a la suma ó cantidad total de las "moles" de cada uno de los elementos en cada una de las especies, incluyendo los inertes, determinando que:

$$\sum_{i=1}^{M} W_K^P = \sum_{i=1}^{K} \frac{b_K}{\sum_{K=1}^{M} b_K} = 1 \tag{3.33}$$

y por lo tanto estas fracciones también podrán bajarle el grado a la representación dimensional de la composición de los componentes del sistema para la construcción de los diagramas de fase de sistemas multicomponente. A partir de lo anterior, si por ejemplo se considera la siguiente reacción química que toma lugar en presencia de un inerte ***I*** , la cuál está representada por:

$$A + B \leftrightarrow AB$$

Si consideramos la definición de elemento invariante, los elementos del sistema que se consideran son ***A, B, e I*** **(*M*** elementos), para las especies A, B, AB, I , la matriz formula sería:

Especie / Elemento	*A(1)*	*B(2)*	*AB(3)*	*I(4)*
A	1	0	1	0
B	0	1	1	0
I	0	0	1	1

Luego, aplicando la ecuación (3.26)las fracciones molares elementales , por ejemplo para la fase líquida , serían:

$$W_A^L = \frac{x1 + x3}{(x1 + x3) + (x2 + x3) + x4} = \frac{x1 + x3}{1 + x3}$$

$$W_B^L = \frac{x2 + x3}{1 + x3}$$

$$W_I^L = \frac{x4}{1 + x3}$$

si utilizamos las variables de composición transformada y se elige como componente de referencia la especie AB[2]e implementamos la ecuación (3.31) se tiene que:

$$x_{REF} = x3$$

$$\nu_{REF} = [\quad$$

$$\nu_{tot}^t = [-1$$

[2] Debe hacerse con una especie que participe de la reacción.

$$X_1 = \left(\frac{x1 - (1)(x3)}{1 - (1)(x3)} \right) = \frac{x1 + x3}{1 + x3}$$

$$X_2 = \left(\frac{x2 + x3}{1 + x3} \right)$$

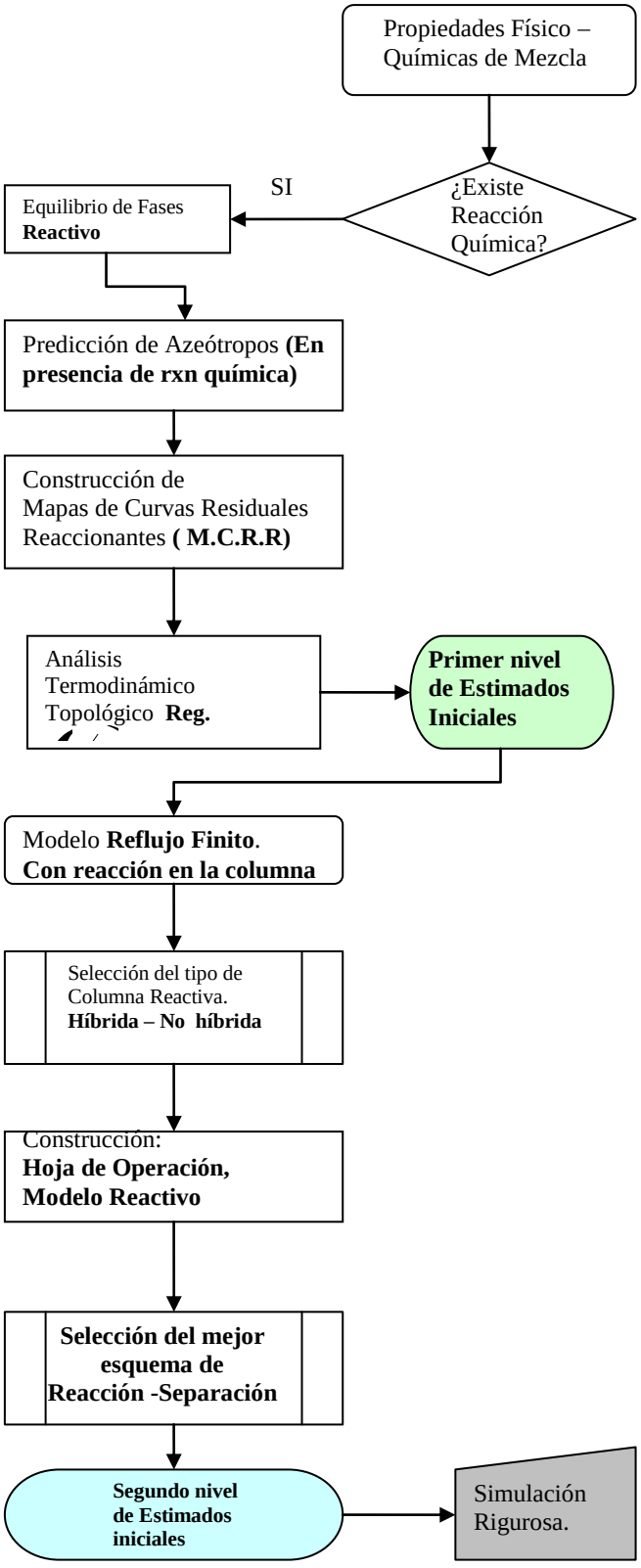
$$X_I = \left(\frac{x_4}{1 + x3} \right)$$

Donde se puede observar, que son análogas y toman el mismo valor. Si se utilizan las coordenadas transformadas, la escogencia de los componentes de referencia esta sujeta a ciertas reglas de decisión (S.Ung, M.F. Doherty, 1995) , y en algunos casos bajo esta escogencia se pueden presentar composiciones transformadas negativas, como por ejemplo, reacciones equimolares, lo que en ningún caso sucede con el concepto ó interpretación de elemento para el uso de composiciones molares elementales.

Capítulo 4.

DISEÑO CONCEPTUAL Y FACTIBILIDAD DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN REACTIVA CONTROLADA POR EL EQUILIBRIO OPERANDO A RÉGIMEN $\left(\frac{\infty}{\infty}\right)$

Como se pudo concluir en los capítulos dos y tres es válido aproximar los perfiles de composición de una columna a reflujo total y un número infinito de etapas, es decir una columna operando a máxima eficiencia u operando a régimen $\left(\frac{\infty}{\infty}\right)$, mediante las curvas de residuo. El espacio concentracional puede ser dividido en diferentes regiones por fronteras de destilación las cuales limitan la composición de producto obtenible en columnas operadas a reflujo total. La líneas de balance de materia eran representadas gráficamente en los mapas de curvas de residuo por medio de líneas rectas que conectan las composiciones de los productos de cima y fondo. Debido a que la alimentación es la suma de los dos productos y la composición de alimentación está en la línea recta entre las composiciones de producto de fondo y destilado, la cual es segmentada de acuerdo a la regla de la palanca , estos productos de la columna deberán estar en la misma curva de residuo y en la misma región de destilación.Una de las principales limitaciones para emitir un diseño conceptual de un proceso por destilación reactiva a condiciones finitas de operación, es la falta de una metodología sistemática como la desarrollada anteriormente para columnas de destilación simple, convencional, que evaluae una factibilidad para un proceso deseado de reacción-separación. Para lograr este objetivo se extrapolará la metodología de destilación convenciona de los capítulos dos y tres, ahora que se conoce como estimar el equilibrio químico y físico simultaneo, para aproximar *columnas de destilación reactiva simples, donde la separación de las fases en cada etapa se asumirá que está gobernada por el equilibrio de fases (Reacción química muy rápida ó espontánea).* La métodología propuesta que se segirá para lograr la mejor aproximación de una columna reactiva, se encuentra sintetizada en el diagrama de flujo dado por la figura28. Cada uno de los items que lo conforman serán desarrollados en el transcurso del capítulo.



Fígura 28) Diagrama de flujo para la metodología propuesta en la separación de una mezcla por destilación reactiva.

4.1. Mapas de curvas de residuo en presencia de reacciones químicas

Considérese entonces una destilación reactiva simple, ó una evaporación reactiva abierta como la representada en la figura 29, en la cuál un líquido es vaporizado a presión constante, mientras el vapor es continuamente removido, y todas las reacciones alcanzan el equilibrio. Como el líquido es vaporizado, los componentes más volátiles, generalmente se evaporan primero, y la composición del líquido cambia con el tiempo. El lugar geométrico de todas las composiciones del líquido *en equilibrio de reacción* determina el mapa de curvas de residuo. Como las R reacciones están ocurriendo simultáneamente en el sistema se puede escribir el balance de materia para el *i-ésimo* componente como:

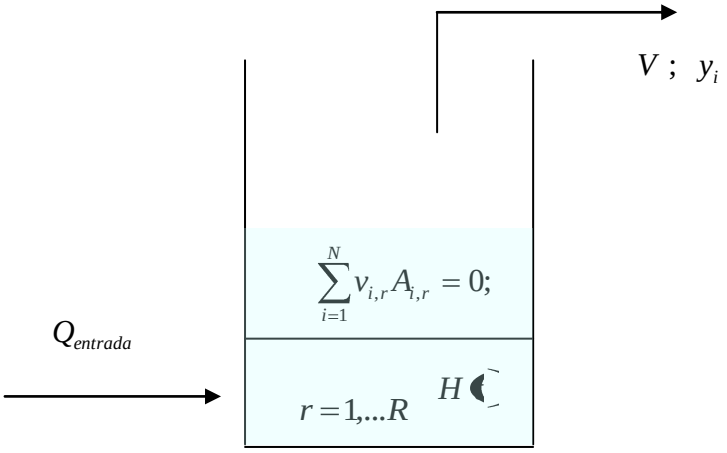


Figura (29) Etapa de evaporación reactiva abierta, para las x_i especies presentes en el sistema reaccionante.

Si se realiza un balance de materia para el *i*-ésimo componente del sistema

$$-Vy_i + v_i^T \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d(\ell_i H)}{dt},\ i = 1,...,C \tag{4.1}$$

Que también podría escribirse como:

$$-Vy_i + \sum_{j=1}^{R} \nu_{ij} \frac{d\zeta_j}{dt} = \frac{d(n_i H)}{dt} \qquad (4.2)$$

En las ecuaciones 4.1 y 4.2 , los terminos $\nu_i^T \frac{d\varepsilon}{dt}$ y $\sum_{j=1}^{R} \nu_{ij} \frac{d\zeta_j}{dt}$, representan las moles del componente *i* , que estan reaccionando o se estan formando.

Adicionalmente puede plantearse un balance global de la siguiente forma:

$$-V + \sum_{j=1}^{R} \nu_j^T \frac{d\zeta_j}{dt} = \frac{dH(\quad)}{dt} \qquad (4.3)$$

Que de igual forma podría escribirse como:

$$-V + \nu_{TOT}^T \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{dH(\quad)}{dt} \qquad (4.4)$$

entre las *C* ecuaciones dadas por 4.1 se encuentran las pertenecientes a los componentes de referencia *(C-R+1),....,C,* que podrían representarse mediante:

$$\frac{d(H(X_{REF}))}{dt} = -VY_{REF} + \nu_{REF} \frac{d\varepsilon}{dt} \qquad (4.5)$$

o en forma alterna:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \nu_{REF}^{-1} \left[\frac{dH(X_{REF})}{dt} + VY_{REF} \right] \qquad (4.6)$$

donde $Y_{REF} = (y_{C-R+1}, \ldots, y_C)$

de esta manera se tienen en total (*C-R-1)* ecuaciones dadas por (4.1) , 1 ecuación dada por (4.4) en adición a las dadas por (4.5) . Reemplazando (4.6) en (4.1) y (4.4) se tiene que:

$$\frac{d(x_i H)}{dt} = -Vy_i + v_i^T \left[v_{REF}^{-1} \left[\frac{d(H X_{REF})}{dt} + VY_{REF} \right] \right] \tag{4.7}$$

$$\frac{d(H)}{dt} = -V + v_{TOT}^T \left[v_{REF}^{-1} \left[\frac{d(H X_{REF})}{dt} + VY_{REF} \right] \right] \tag{4.8}$$

Reemplazando el balance global ecuación (4.7), en la expresión (4.8) , manipulando algebraicamente, y utilizando el concepto de variables de composición transformada,(ver sección 3.5), empleando para ello la ecuación (3.31) se obtiene finalmente que:

$$\frac{d\mathrm{X}}{d\tau} = \mathrm{X}_i - \mathrm{Y}_i \tag{4.9}$$

Donde:

$$\mathrm{Y}_i = \frac{y_i - v_i^T (v_{REF})^{-1} y_{REF}}{1 - v_{TOT}^T (v_{REF})^{-1} y_{REF}}$$

La ecuación (4.9) describe un proceso de evaporación reactiva abierta, donde la reacción química toma lugar en la fase líquida (residuo), mientras que la fase vapor es continuamente removida. Debido a la reacción química que toma lugar y a la diferencia de volatilidades, las composiciones de ambas fases cambian a medida que transcurre la operación y el líquido remanente se va consumiendo o agotando en el componente más volátil.

Ahora bien, según lo anteriormente planteado, podría efectuarse el mismo desarrollo para un sistema en función de sus *elementos invariantes en la reacción*, es decir ya que se van a realizar un balance de materia, y la cantidad de los elementos que forman las especies en la

reacción se debe conservar. Esto se puede representar mediante la figura (30), donde los elementos que conforman las especies son los que se evaporan continuamente durante el transcurso de la operación; entonces al efectuar un balance de materia *por elemento,* para los *M elementos* que conforman las *N* especies se tiene :

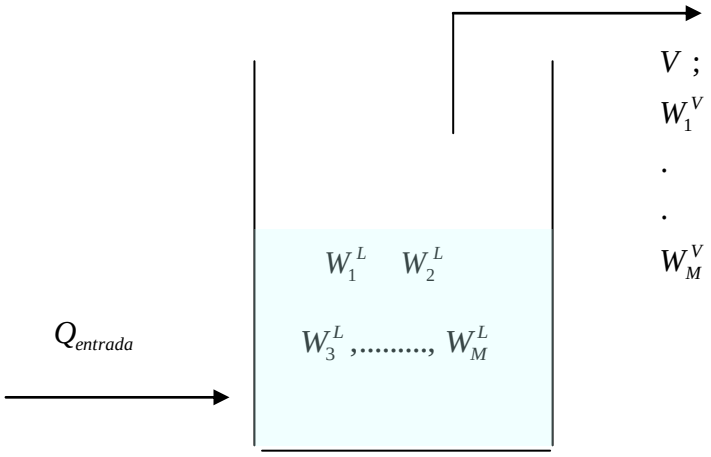


Figura (30) Etapa de evaporación reactiva abierta, para los M elementos que forman las *N* especies presentes en el sistema reaccionante.

$$-VW_j^V = \frac{d(HW_j^L)}{dt}, \ para\ j = 1,.....M \qquad (4.10)$$

Además pude plantearse un balance global de la siguiente manera:

$$-V = \frac{dH}{dt} \qquad (4.11)$$

sustituyendo (4.11) en (4.10) y haciendo el mismo cambio para el tiempo deformado adimensional, τ , se tiene que:

$$\frac{dW_j^L}{d\tau} = W_j^L - W_j^V \qquad (4.12)$$

la ecuación (4.12) describe el mismo proceso que la ecuación 4.9, la integración de estas ecuaciones proporciona el *mapa de curvas de residuo en presencia de reacciones químicas* y como se expondrá más adelante, servirá para el análisis preliminar en el diseño de un proceso vía destilación reactiva, ya que estos pueden ser aproximados a columnas de destilación reactivas operando a régimen ∞/∞. La figura (31) muestra el mapa de curvas de residuo en presencia de la reacción para la producción de MTBE , a partir de isobuteno y metanol en presencia de n-butano (inerte). Estas son obtenidas integrando la ecuación 4.12, de la misma manera que en el capítulo 1, ver anexo A.

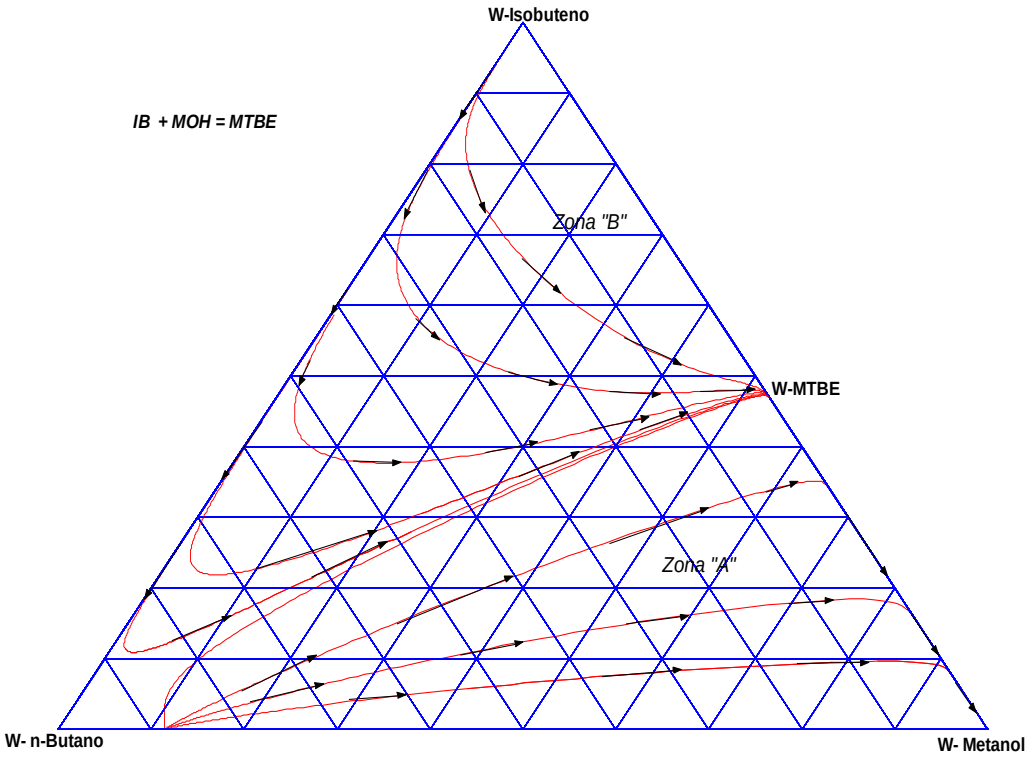


Figura 31) Mapa de curvas de residuo en presencia de una reacción química. (Producción de MTBE) en función de composiciones molares elementales.

4.2 Determinación de Azeótropos Reactivos y Puntos singulares.

Cuando se construye el mapa de curvas de residuo en presencia de reacciones químicas en términos de las composiciones transformadas o en términos de las composiciones molares elementales, estas poseen exactamente la misma forma funcional que los mapas empleados para el análisis de la destilación convencional (C.A.Rivera, J.Grievink, 2004), para mezclas no reactivas en términos de fracciones molares.

Los puntos singulares (puntos de equilibrio o puntos fijos) en las ecuaciones (4.9) o (4.12) ocurren ante la eventualidad que, $X_i = Y_i$ o $W_j^L = W_j^V$ los cuales corresponden a *todos los azeótropos reactivos* ó *elementos azeotrópicos* respectivos de la mezcla, como también a los azeótropos que "sobreviven a la reacción" y los compuestos puros.

La determinación de la existencia de los azeótropos reactivos, es de vital importancia en los esquemas de separación reactiva, ya que permiten identificar las *fronteras de destilación reactiva* (o posibilidades de reacción). Un azeótropo reactivo puede ser definido como un fenómeno del equilibrio (Barbosa, M.F.Doherty ,1988) donde la vaporización y la condensación *acoplada con reacción química* ocurren sin cambio en la composición en ninguna de las fases. La principal diferencia con el azeótropo convencional (no reactivo), es que en uno reactivo no es necesario que exista igualdad en las composiciones molares reales de las especies en cada una de las fases.

Los elementos azeotrópicos pueden ser definidos como el punto donde las composiciones del elemento *j* (*j=1,…,M)* en las fases que coexisten en equilibrio son idénticas, o análogamente la *volatilidad relativa elemental* del elemento *j* (*j=1,…,M-1*) con respecto a un elemento de referencia *R es igual a la unidad.*

La volatilidad relativa elemental de un elemento *j* con respecto al elemento de referencia *R*, para un sistema de dos fases, puede ser definida como:

$$\alpha_{jR} = \frac{K_j}{K_R} \tag{4.13}$$

donde K_j es el *coeficiente de distribución elemental* que puede ser definido como:

$$K_j = \frac{W_j^V}{W_j^L} \tag{4.14}$$

Puede notarse entonces que las condiciones anteriores, son las mismas que caracterizan o define la presencia de un azeótropo en un sistema no reactivo.

Estos puntos fijos, o puntos de equilibrio, también se pueden clasificar como sillas, nodos estables o inestables. Cuando la no linelidad de las ecuaciones 4.14 es muy alta ya sea por la caraterística de los componentes o por la condiciones de operación, la predicción de los azeótropos reactivos puede resultar compleja y presentar problemas de convergencia. Un método efectivo que evita soluciones triviales o singularidades para este tipo de cálculos, desarrollado por el autor, se muestra en el **anexo F.**

La base de este análisis para desarrollar una secuencia de separación es que los nodos estables e inestables en los mapas de curvas de residuo, serán candidatos a ser productos de fondo y destilado para *una columna de destilación reactiva simple.*

La información contenida en los mapas de curvas de residuo puede ser decantada de la siguiente forma:

Una vez construido el mapa de curvas de residuo en función de las composiciones elementales, o bien las transformadas, se *determinan los lados reactivos y los demás no reactivos.* El interior del espacio de concentraciones representa una mezcla de todos los componentes en equilibrio químico, esto es cierto, aún si los vértices del espacio de concentraciones pueden contener inertes, ya que adentro del espacio concentracional, la reacción ocurre en presencia de inerte (los inertes actúan como un factor de dilución en la

expresión para el número total de moles). Además de esto, se deben encontrar y *caracterizar los* azeótropos reactivos, así como los que sobreviven a la reacción, para identificar los nodos estables e inestables en el mapa (análisis termodinámico topológico, capitulo 1, ver anexo B).

4.3 Separación posible para una columna de destilación reactiva simple.

Si se realiza un balance de materia alrededor de una columna de destilación reactiva en estado estable ,para cada componente, como lo muestra el volumen de control dado por la figura (32) , para *R reacciones* que ocurren en el sistema se tiene que:

$$Fx_1^F - Dx_1^D - Bx_1^B + \left(\nu_{11}\zeta_1\right) + \left(\nu_{12}\zeta_2\right) + ... + \left(\nu_{1R}\zeta_R\right) = 0 \qquad (4.15)$$

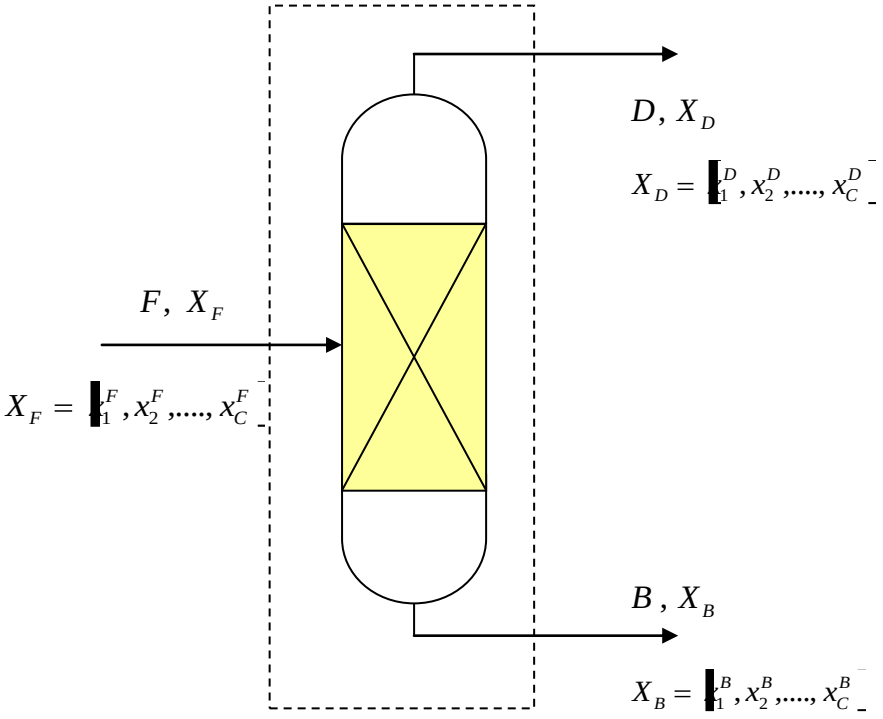


Figura 32) Volumen de control para una columna de destilación reactiva simple

Según la forma de la ecuación (4.15) , también podría escribirse para los *C* componentes:

$$F\begin{bmatrix} x_1^F \\ x_2^F \\ . \\ . \\ x_c^F \end{bmatrix} - D\begin{bmatrix} x_1^D \\ x_2^D \\ . \\ . \\ x_c^D \end{bmatrix} - B\begin{bmatrix} x_1^B \\ x_2^B \\ . \\ . \\ x_c^B \end{bmatrix} + \sigma\varepsilon = 0 \qquad (4.16)$$

donde σ está definida por (3.29) y ε es un vector columna con los *R* grados de avance de las *R* reacciones independientes. Estos grados de se eliminan, mediante la introducción de *R* componentes de referencia, que están dados por:

$$FX_{REF}^{F} - DX_{REF}^{D} - BX_{REF}^{B} + \nu_{REF}\varepsilon = 0 \qquad (4.17)$$

Además también se puede utilizar el balance global que estaría dado por:

$$F - D - B + \nu_{TOT}^{T}\varepsilon = 0 \qquad (4.18)$$

Por lo tanto, del conjunto de ecuaciones dados por (4.16) solamente se extraerán, o se podrán implementar, C-*R-1* ecuaciones representadas por:

$$Fx_i^F - Dx_i^D - Bx_i^B + \nu_i^T\varepsilon = 0 \qquad para\ i = 1,....., C - R - 1 \qquad (4.19)$$

Se utilizan las ecuaciones (4.17) para eliminar ε de las ecuaciones (4.18) y (4.19), despejando y reemplazando en cada una de ellas y manipulando algebraicamente se llega a:

$$F\left(-\nu_{TOT}^{T}\nu_{REF}^{-1}X_{REF}^{F}\right) = B\left(-\nu_{TOT}^{T}\nu_{REF}^{-1}X_{REF}^{B}\right) + D\left(-\nu_{TOT}^{T}\nu_{REF}^{-1}X_{REF}^{D}\right) \qquad (4.20)$$

$$F\left(x_i^F - \nu_{TOT}^{T}\nu_{REF}^{-1}X_{REF}^{F}\right) = B\left(x_i^B - \nu_{TOT}^{T}\nu_{REF}^{-1}X_{REF}^{B}\right) + D\left(x_i^D - \nu_{TOT}^{T}\nu_{REF}^{-1}X_{REF}^{D}\right) \qquad (4.21)$$

De la ecuación (4.20) se puede definir cada uno de los términos como "*velocidades de flujo transformadas"* de alimentación, fondos y destilado, (S.Ung, M.F Doherty,1995) ,como:

$$\hat{F} = F\left(-\nu_{TOT}^{T}\nu_{REF}^{-1}X_{REF}^{F}\right)$$
$$\hat{D} = D\left(-\nu_{TOT}^{T}\nu_{REF}^{-1}X_{REF}^{D}\right)$$
$$\hat{B} = B\left(-\nu_{TOT}^{T}\nu_{REF}^{-1}X_{REF}^{B}\right) \qquad (4.22)$$

Implementado las ecuaciones (4.22) y (3.31) los balances pueden escribirse como:

$$\hat{F} = \hat{D} + \hat{B} \qquad (4.23)$$

$$\hat{F}\mathrm{X}_i^F = \hat{D}\mathrm{X}_i^D + \hat{B}\mathrm{X}_i^B \qquad (4.24)$$

La ecuaciones (4.23) y (4.24) representan las ecuaciones de balance de materia alrededor de una columna de destilación reactiva simple. Estas ecuaciones tiene forma equivalente a las de la destilación convencional (no reactiva) , solo que están expresadas en función de las composiciones molares transformadas. Esta similitud también con lleva a pensar que se debe de satisfacerse la regla de palanca, ya que estas expresiones permiten conocer las fracciones de lo que sale por sima y por fondo, con respecto a lo que se alimenta como lo muestra las ecuaciones (4.25) y (4.26).

$$\frac{\hat{D}}{\hat{F}} = \frac{\mathrm{X}_i^F - \mathrm{X}_i^B}{\mathrm{X}_i^D - \mathrm{X}_i^B} \qquad (4.25)$$

$$\frac{\hat{B}}{\hat{F}} = \frac{\mathrm{X}_i^F - \mathrm{X}_i^D}{\mathrm{X}_i^B - \mathrm{X}_i^D} \qquad (4.26)$$

A partir de lo anterior, se puede afirmar que en una columna de destilación reactiva en equilibrio, *el balance global de materia deberá* ser *satisfecho si las composiciones de*

alimento, destilado y fondos, expresados en composiciones transformadas, se encuentran unidas por una línea recta.

La figura (33) representa una columna de destilación reactiva simple en función de los *M elementos presentes e invariantes* en el sistema reaccionante y que forma cada una de las *N* especies químicas (reactivos, productos, e inertes).

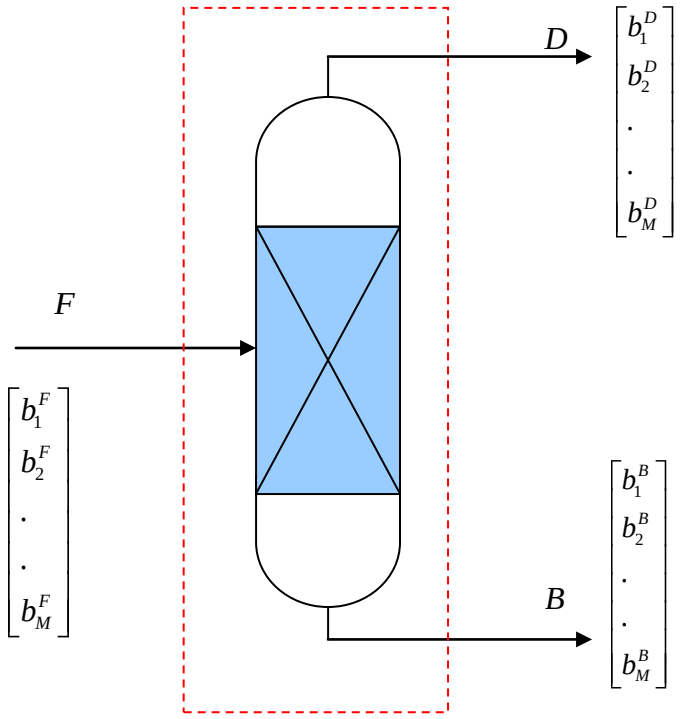


Figura 33) Volumen de control para una columna de destilación reactiva simple, en función de los vectores de abundancia de los elementos que conforman las especies.

Cada uno de los elementos en el respectivo vector de abundancia, que se encuentra definido por (3.1) y (3.2), y que además se encuentran distribuidos en cada una de las corrientes del proceso (alimentación, productos de fondo y destilado), debe de satisfacer *los balances de materia elementales* de la siguiente forma:

$$\left\{ D\begin{bmatrix} b_1^D \\ b_2^D \\ . \\ . \\ b_M^D \end{bmatrix} + B\begin{bmatrix} b_1^B \\ b_2^B \\ . \\ . \\ b_M^B \end{bmatrix} \right\} - \left(F\begin{bmatrix} b_1^F \\ b_2^F \\ . \\ . \\ b_M^F \end{bmatrix} \right) = 0 \tag{4.27}$$

De las expresiones 4.27 se obtendrá un conjunto de *M ecuaciones* representadas, en función de fracciones molares de cada una de las *N especies* por medio de la ecuación (4.28) , que se obtiene a partir de la definición de b_j dada por (3.1).

$$\left[D\left(\sum_{i=1}^{N} a_{ji} x_i^D \right) + B\left(\sum_{i=1}^{N} a_{ji} x_i^B \right) \right] - F\left(\sum_{i=1}^{N} a_{ji} x_i^F \right) = 0 \quad para\ j = 1,..., M \tag{4.28}$$

Implementando la definición de fracciones molares elementales,(ecuación 3.33), se tiene que:

$$\left(DW_j^D + BW_j^B \right) - FW_j^F = 0 \qquad para\ j = 1,...., M \tag{4.29}$$

Además se tiene también un balance de materia global:

$$F = D + B \tag{4.30}$$

Las *M-1* ecuaciones dadas por (4.29) más la ecuación (4.30), representa el balance de materia alrededor de una columna de destilación reactiva simple en función de los elementos que conforman el sistema reaccionante, además puede verse que tiene exactamente la misma forma que las ecuaciones que representarían la destilación convencional, entonces la misma secuencia para el diseño conceptual de una columna simple puede ser implementada. Para encontrar entonces secuencias de destilación reactiva se deben examinar los mapas de curvas de residuo porque como se ha mencionado estos mapas indican la naturaleza de los azeótropos y componentes puros para poder realizar

separaciones por destilado formulado y fondo formulado. Entonces es posible determinar la factibilidad de separación por medio de una columna simple dando la alimentación y el producto de fondo o del destilado. Para determinar una secuencia de separación deseada, se fija la composición del producto deseado de fondo si la separación es indirecta (o de destilado si la separación es directa), alineando la respectiva composición de alimentación y encontrando el destilado (o fondo) hacia el interior del simplex, siempre en línea recta con la alimentación y el fondo (o destilado).

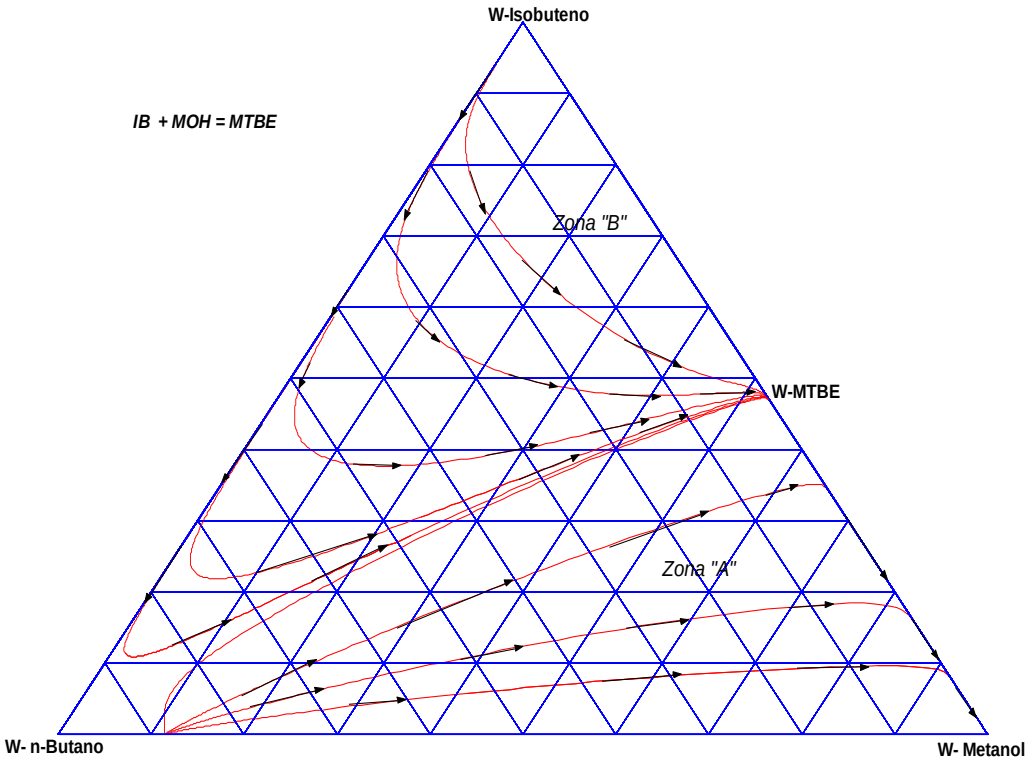


Figura 34) Mapa de curvas de residuo en presencia de reacciones químicas (P=10 atm) . Zonas límites de separación

Otras corrientes pueden ser implementadas en recirculaciones, además una separación adicional puede darse en una columna de destilación reactiva o no reactiva, y pueden implementarse técnicas como cambio de presión y premezclado (remezcla) de corrientes.

Por lo tanto, si se observa el mapa de curvas de residuo, descrito en el simplex concentracional (Figura 34), el lado reactivo está presente entre los puntos de Isobuteno y Metanol puros, los otros dos lados del triangulo son no reactivos. El producto MTBE no puede estar presente en un vértice como un componente puro, debido a la condición de la reacción en equilibrio. También se muestra claramente que el proceso de separación se encuentra dividido en dos zonas (Zona "A" y "B"), ya que existe un punto fijo donde terminan las curvas de residuo en el lado reactivo, lo que sería entonces un *azeótropo reactivo* que tiene la siguiente composición:

$W_A^L = 0.4753 \;;\; W_a^V = 0.4753$
$W_B^L = 0.5247 \;;\; W_B^V = 0.5247$
$\mathrm{T}_{\mathrm{AZ}}^{\mathrm{b}} = 399.2006\mathrm{K}$

$x_{IB}^{eq} = 0.0564; x_{MOH}^{eq} = 0.1148; x_{MTBE}^{eq} = 0.8284; x_{n-But}^{eq} = 0.0004$

Este cálculo se realiza implementando bien sea la ecuación 4.12 o la ecuación 4.13, llevandola a la convergencia bajo el criterio de azeotropía, de la misma manera que se expone en el capitulo 1, (Ver Anexo A) .

Este punto (azeótropo reactivo) y el vértice del n-butano (inerte) determinan las dos regiones en el triángulo que generarán dos alternativas de diseño para la separación de MTBE, las cuales se describen a continuación:

Zona A: Las curvas de residuo comienzan en el azeótropo de mínimo – no reactivo (n-Butano – Metanol) y terminan en la esquina del Metanol puro, además es la región de mayor temperatura.

Zona B: Las curvas de residuo comienzan en el Isobuteno puro y terminan en el azeótropo reactivo, además es la región de menor temperatura.

Dependiendo del lugar donde se especifique la alimentación, se obtendrá un esquema o secuencia de separación, es decir, si se coloca la alimentación en la zona *B*, el Isobuteno se

comporta como *nodo inestable*, el n-Butano como *silla*, y el azeótropo reactivo como nodo *estable*, por consiguiente, una separación factible podría obtenerse tomando como producto de fondo el azeótropo reactivo, ya que este se encuentra rico (enriquecido) en MTBE, que es el producto objetivo, y como producto de destilado una mezcla binaria del lado no reactivo isobuteno y n-butano. El producto de fondo tendrá la composición del azeótropo reactivo y por lo tanto podrá añadirse una sección de agotamiento no reactiva debajo de la zona reactiva para ***refinar*** la composición en los componentes más pesados y purificar el MTBE. La figura (35) muestra la separación descrita anteriormente para la zona "B". Si se coloca el alimento en la zona "A" el punto de menor de ebullición (nodo inestable) es el azeótropo no reactivo (Mn-Az) entre el Metanol y el n-Butano, el componente más pesado es el metanol y el azeótropo reactivo es una silla.

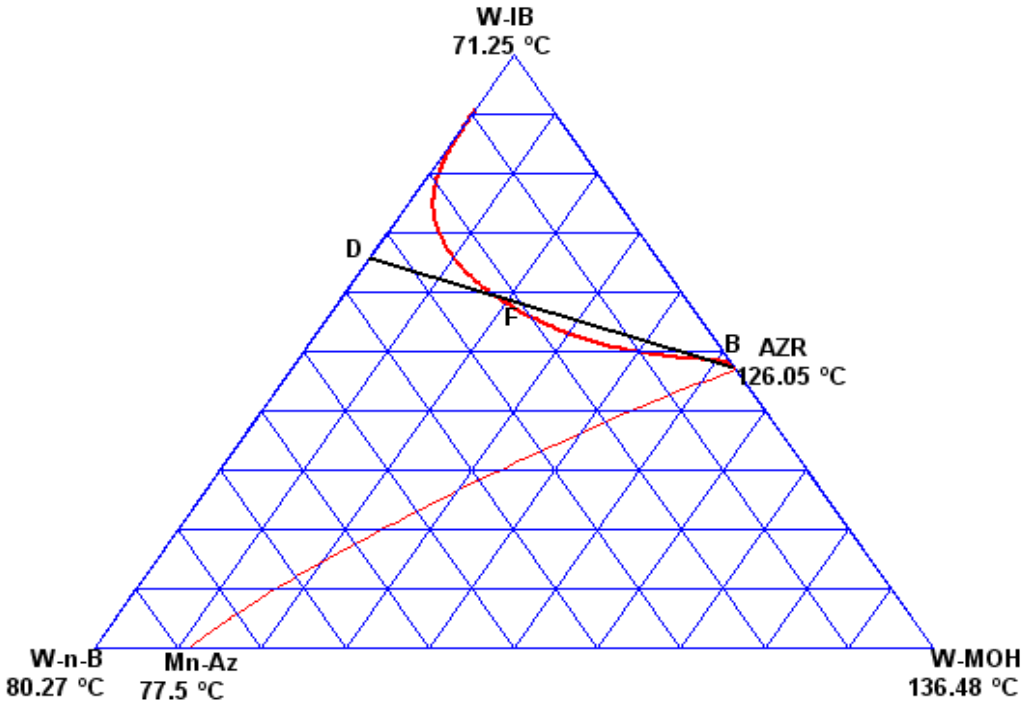


Figura 35) Posibilidad de separación. Alimento en la zona "B"

Por lo tanto una secuencia de separación para esta zona es la separación directa del azeótropo de mínimo como producto de cima (destilado) , mientras que como producto de fondo se obtendrá una mezcla de Isobuteno-Metanol-MTBE en equilibrio.

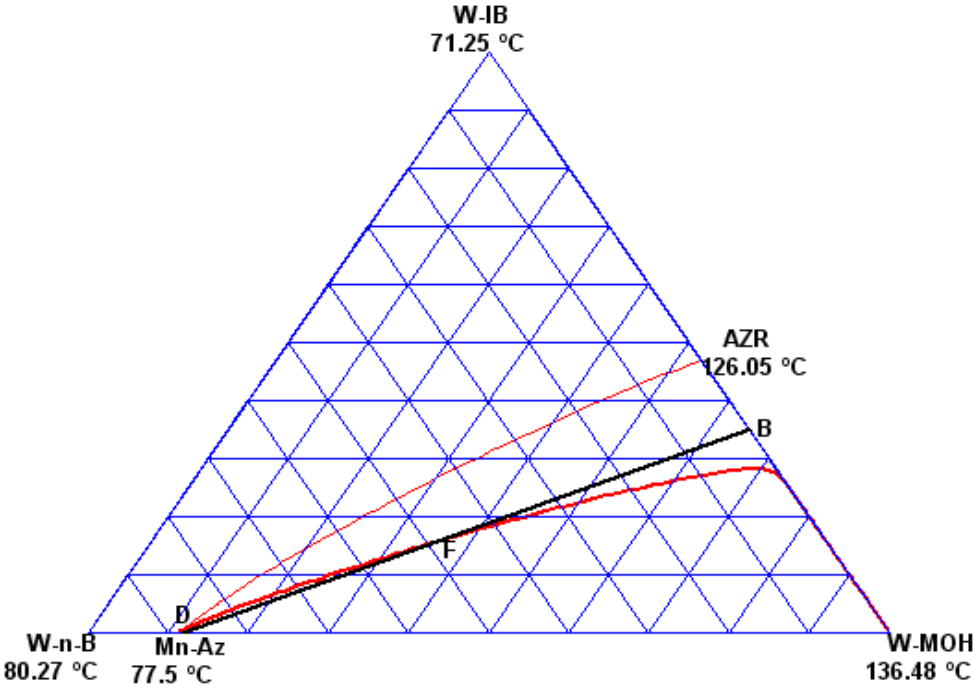


Figura 36) Posibilidad de separación. Alimento en la zona "A"

Nuevamente se obtiene por fondos una mezcla enriquecida en MTBE, pero no lo suficientemente pura, por lo tanto bastaría con adicionar una sección de agotamiento no reactiva después de la zona reactiva, con el objetivo de refinar el producto.

Es indispensable conocer el *rango de composiciones en equilibrio químico para las cuales es conveniente la imposición de una zona no reactiva par purificar el producto,* Ya que en muchas ocasiones no favorece el proceso de separación.

Capítulo 5.

DETERMINACIÓN DEL RANGO DE COMPOSICIONES OBTENIBLES EN LA REGIÓN CATALÍTICA O ETAPAS REACTIVAS

Un cálculo que debe de tenerse presente a la hora de estimar un esquema de destilación es la determinación de las zonas de las composiciones que pueden abandonar la zona reactiva para poder refinar el producto objetivo, ya que en ausencia de reacción química la composición que abandona dicha "región catalizada" puede estar inmersa en una región de destilación (no reactiva), tales que el producto obtenible de fondo (ó cima) no corresponda al producto deseado. La determinación de esta(s) zona(s), se logra, superponiendo el Mapa de curvas de residuo en ausencia de reacción química a la ***curva de equilibrio reactiva residual***, que se denominará *curva límite.* La región intersecada por estos dos diagramas determinará la región donde puede ser abandonada la sección reactiva de la columna, para que por diferencia de volatilidades se efectúe la separación. La visualización de esta zona permitirirá tener un criterio para la selección de la mejor configuración de la columna, en cuanto a si es más conveniente que *todas sus estapas sean reactivas,* **columna no híbrida,** o que *parte de sus etapas sean catalizadas o una sección de la columna sea catalizada* , **columna híbrida.**

5.1-Trazado de la curva límite

La curva límite representa el lugar geométrico de todos los puntos del equilibrio químico a condiciones de ebullición ***en fracciones molares*** (no variables transformadas, ni molares elementales).La relación adicional impuesta por la regla de las fases de Gibbs por cada reacción presente en el sistema, puede expresarse como:

$$K_a(T) = \prod_{i=1}^{C} a_i^{\sigma_i} = f(x_i, \gamma(x_i, T)) \tag{5.1}$$

Donde:

$$K_a = \exp\left(\frac{-\Delta G^{RXN}}{RT}\right) \tag{5.2}$$

Si se toma como ejemplo una reacción reversible de la forma $A + B \Leftrightarrow C$, y se aplica la ecuación (5.1), se tiene:

$$K_{eq} = \left(\frac{\gamma_C(x^{eq}, T)}{\gamma_A(x^{eq}, T) * \gamma_B(x^{eq}, T)}\right)\left(\frac{x_C^{eq}}{x_A^{eq} * x_B^{eq}}\right) \tag{5.3}$$

A partir de una tabla estequiométrica para esta reacción, podemos obtener las expresiones de las composiciones en equilibrio,en función del grado de avance de reacción. Se puede definir una variable adimensional "ξ" denominada grado de avance adimensional, $\left(\xi = \frac{\varepsilon}{N_{TO}}\right)$, donde ε es el grado de avance de la reacción y N_{TO} el número de de moles totales en el equilibrio, y de esta manera expresar las composiciones molares de líquido en equilibrio de reacción, así:

$$x_A^{eq} = \left(\frac{x_A^0 - \xi}{1 - \xi}\right), \quad x_B^{eq} = \left(\frac{x_B^0 - \xi}{1 - \xi}\right), \quad x_C^{eq} = \left(\frac{\xi}{1 - \xi}\right) \tag{5.4}$$

Reemplazando las expresiones (5.4) en (5.3) se obtiene que:

$$K_{eq} = \left(\frac{\gamma_C(x^{eq}, T)}{\gamma_A(x^{eq}, T)\,\gamma_B(x^{eq}, T)}\right)\left(\frac{\left(\frac{x_A^0 - \xi}{1 - \xi}\right)}{\left(\frac{x_B^0 - \xi}{1 - \xi}\right)\left(\frac{\xi}{1 - \xi}\right)}\right) \tag{5.5}$$

Adicionalmente, a partir de la termodinámica química es sabido que:

$$K_{eq} = f(T) = \frac{\Delta G^0}{RT} \tag{5.6}$$

El problema del equilibrio líquido – vapor reactivo, sugiere que se satisfagan las condiciones (5.5) y (5.6) **sujeto ó restringido a que:**

$$f(V) = 1 - \sum K_i(X^{eq}, T) * x_i^{eq} = 0 \tag{5.7}$$

Donde la ecuación 5.7 representa el criterio o la condición que un sistema debe cumplir para alcanzar su equilibrio de fases y, en este caso, su respectiva temperatura de burbuja. De esta forma que se satisfagan las ecuaciones 5.5 y 5.6 , condicionadas al criterio planteado por 5.7 se darían las condiciones necesarias para cuando la reacción alcance el equilibrio de reacción, se distribuya entre la fase líquida y vapor.

El problema que se plantea resolver primero requiere de un análisis de grados de libertad:

Número de incógnitas:

$X^{EQ} = C$
$Y = C$
$T = 1$
$P = 1$

Lo que bajo condiciones isobáricas $= 2C + 1$

Número de ecuaciones:

$y_i = k_i * x_i = C$
$K_{eq} = \prod a_i^{\sigma} = 1$
$\sum x_i, \sum y_i = 2$

Donde se dispone entonces de $= C + 3$.

Por lo tanto las variables a especificar o los grados de libertad del problema serán igual a $C-2$, donde *C* representa el número de componentes presentes en el sistema.

Para la resolución del problema en cuestión las funciones objetivo deberán expresarse de la siguiente manera:

$$f_1 = 1 - \sum_{i=1}^{C} K_i \left(X^{eq}, T_{eq}^{b} \right) * x_i^{eq} = 0 \qquad (5.8)$$

En la función objetivo 5.8 , X^{eq}, representa el vector que contiene las composiciones de la fase líquida en equilibrio de reacciónde cada uno de los componentes que participan de la reacción química, esto es:

$$X^{eq} = \left[x_1^{eq}, x_2^{eq}, ..., x_c^{eq} \right] \qquad (5.9)$$

Las composiciones de líquido contenidas en el vector dado por la expresión 5.9 corresponden también a las composiciones de líquido en el equilibrio de fases. De la misma manera, T_b^{eq}, representa la temperatura de equilibrio de reacción, que a su vez, es la temperatura de burbuja.

Ahora los puntos del espacio de concentraciones que satisfagan o lleven a la convergencia f_1 se deben restringir a los que cumplan la siguiente condición:

$$f_2 = K_{eq} \left(T_b^{eq} \right) - \prod_{i=1}^{C} a_i^{\sigma_i} \left(T_b^{eq}, x_i^{eq} \right) = 0 \qquad (5.10)$$

Como la composición de líquido del componente *C*, x_C^{eq} , es dependiente de las restantes C-*1* composiciones, el problema se puede *reparametrizar* en función de la composición de alguno de los demás componentes, para ello definamos a x_p^{eq} como el *parámetro* del cual dependen las demás variables, esto es las otras variables tomarán un valor a partir del valor que tome dicho parámetro a presión constante, esto es:

$$X = \left[x_i^{eq} \left(x_p^{eq} \right), ..., x_{c-2}^{eq} \left(x_p^{eq} \right) T_{eq}^{b} \left(x_p^{eq} \right) \right] \qquad (5.11)$$

Luego las funciones objetivo serán funciones de las variables propias del sistema y a su ves este parámetro, es decir, sea H un vector que contiene las funciones objetivo 1 y 2,(ecuaciones 5.8 y 5.10), entonces:

$$H = [f_1, f_2] = f(X, x_p^{eq}) \tag{5.12}$$

Y en todo momento debe garantizarse que $H = 0$.

Aplicando la regla de la cadena a la expresión dada por 5.12, se tiene que:

$$\frac{\partial H}{\partial X}\left(\frac{\partial X}{\partial x_p^{eq}}\right) + \left(\frac{\partial H}{\partial x_p^{eq}}\right) = 0 \tag{5.13}$$

La ecuación (5.10) describe la curva solución de todos los puntos dentro del espacio de concentraciones que satisfacen simultáneamente las condiciones descritas anteriormente.

Para su solución se debe implementar un algoritmo predictor- corrector así:

Paso predictor: predice o aproxima el valor de las variables, ante un incremento del parámetro, aquí se implementa el método de Euler.

$$X^{k+1} = X^k + \Delta x_p^{eq}\left(\frac{\partial X}{\partial x_p^{eq}}\right) \tag{5.14}$$

Paso corrector: retorna nuevamente a la curva solución y fija el valor certero de la variables

$$X^{k+1} = X^{k+1} - \left(\frac{H}{\frac{\partial H}{\partial X}}\right) \tag{5.15}$$

En este método presentado se escoge como parámetro la composición de uno de los reactivos y se varía de cero (0) a uno (1) que son los valores límites de la composición.

En el equilibrio de reacción de la mezcla, se puede evidenciar cual es la máxima conversión. Dada una determinada temperatura la composición de producto se puede obtener a partir de diferentes composiciones de los reactivos, como se observa en la figura (37), Para el caso de la producción de MTBE. Si se implementa el método visto anteriormente y ahora esta curva de equilibrio se traza a condiciones de ebullición se obtiene la *curva de equilibrio reactivo residual o curva límite* , ver figura (38), donde en la sección de menor temperatura se esta despojando de los componentes más pesados, entre ellos están el MTBE y el Metanol, al haber una poca cantidad de isobuteno, habrá muy poca producción de MTBE, hasta que en la etapa $\infty - tésima$ solo exista isobuteno. En la sección de mayor temperatura cada vez se hace más rica en el producto y en metanol, como consecuencia del equilibrio de fases, demás se agota el Isobuteno. Al ser la reacción reversible, la cantidad de MTBE devolverá la reacción para producir los reactivos metanol e isobuteno, donde este asciende como consecuencia del equilibrio de fases, resultando en el fondo de la columna una presencia predominante del metanol.

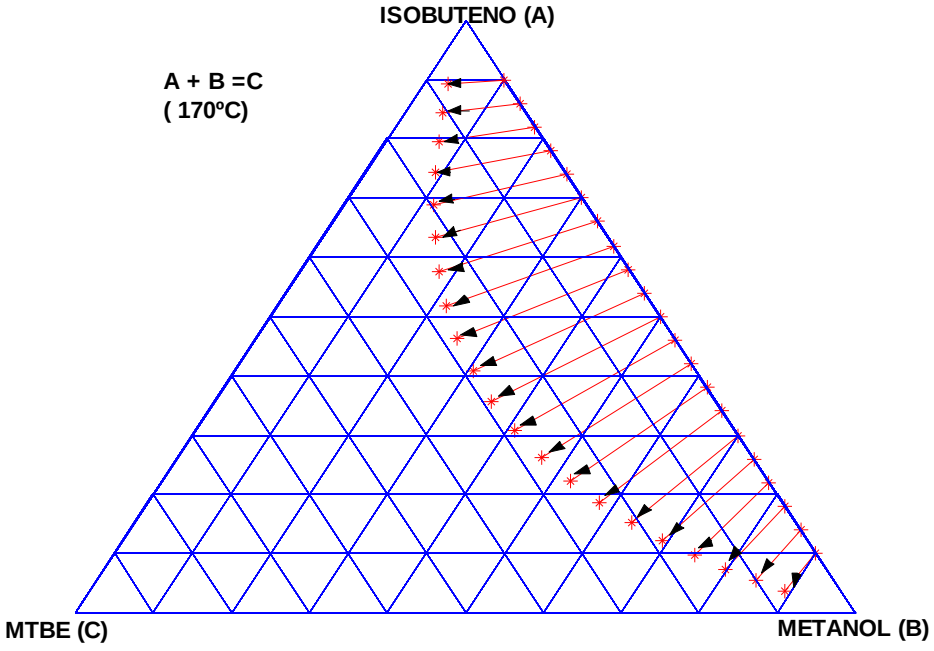


Figura 37) Equilibrio químico para el sistema reaccionante, a diferentes alimentaciones de reactivos. Temperatura =170ºC

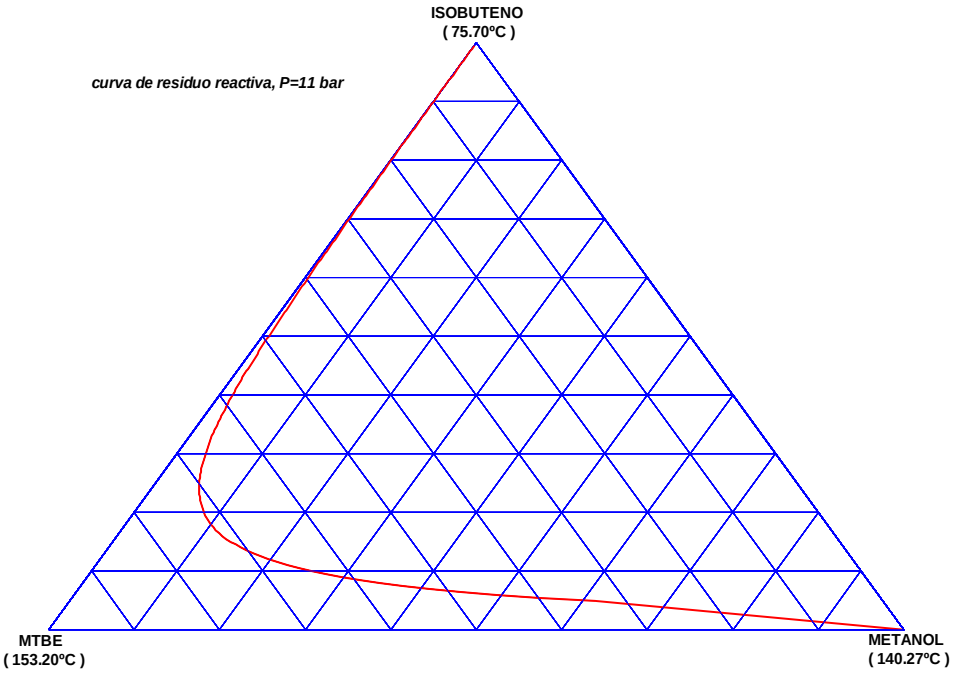


Figura 38) Curva de equilibrio reactivo residual. (curva límite) , producción de MTBE

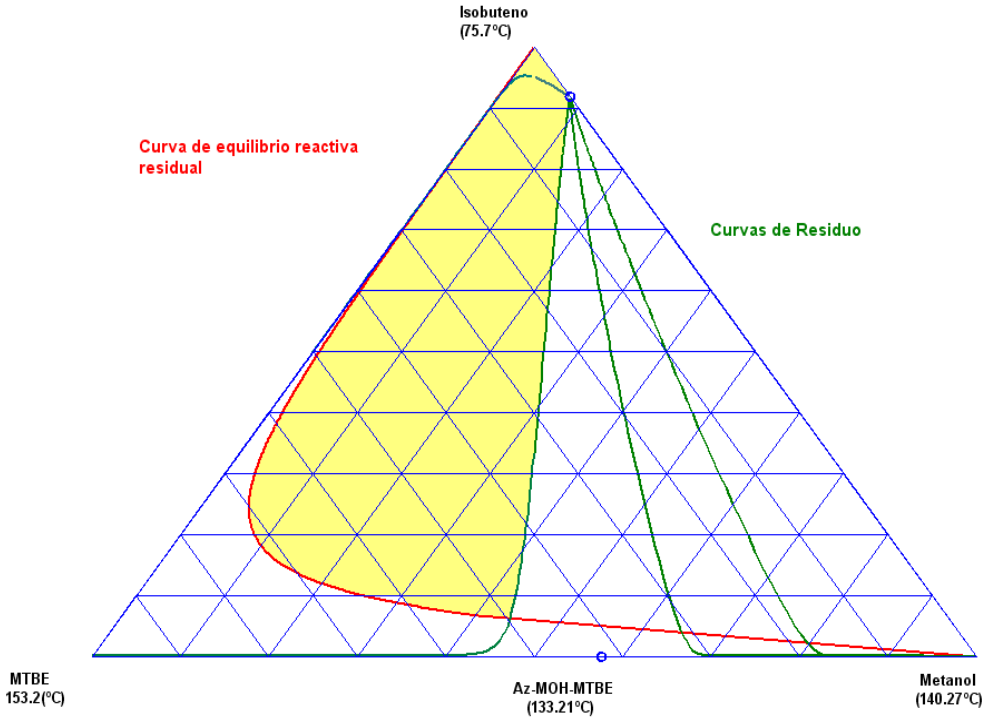


Figura 39) Rango de composiciones posibles para la mezcla reactiva.

La figura (39) muestra la superposición de la curva límite (equilibrio residual) , y las curvas de residuo en ausencia de reacción, la zona sombreada representa las *zonas que pueden abandonar la zona reactiva*, para refinar el producto objetivo. Obsérvese que cualquier composición que abandone la región catalítica, que este en la zona sombreada, puede pasar a una sección de agotamiento no reactiva donde se obtendrá como producto de fondo MTBE, mientras que si una composición que abandone la región catalítica se encuentra hacia el lado derecho del azeótropo MTBE-MOH (no contenido en la región sombreada) , pasará algo indeseado, que es la obtención de metanol puro como producto de fondo.

Capítulo 6

DISEÑO CONCEPTUAL DE COLUMNAS REACTIVAS A CONDICIONES FINITAS DE OPERACIÓN

Como se puede concluir del capítulo 5, la curva de equilibrio de reacción residual, (curva límite), representa el lugar geométrico de las composiciones en equilibrio químico obtenibles en una sección reactiva de una columna. Este cálculo resulta particularmente útil a la hora de evaluar la factibilidad de una *configuración híbrida* para la columna, es decir, que la columna solo tenga una sección reactiva, o solo una parte de la columna está catalizada. La implementación de una configuración híbrida traerá un potencial beneficio económico ya que las secciones (tanto etapas o empaques) catalizadas son mucho más costosas que las secciones no reactivas y el número de etapas reactivas que se valla a implementar, traerá consigo un impacto económico significativo en los costos de capital, (R.M. Dragomir and M. Jonson, 2005). En una columna de destilación reactiva simple, donde las reacciones alcanzan rápidamente el equilibrio la concentración de los reactivos es predominantemente mayor alrededor de la etapa de alimentación, entonces puede pensarse que los costos de esta columna pueden reducirse remplazando la etapas o empaques reactivos con etapas convencionales (no reactivas) en donde la conversión de la reacción sea baja, sin que esto afecte el desempeño de la columna. Los tipos de configuraciones que podrán ser simulados bajo la metodología expuesta en este trabajo se muestran en la figura 40. Básicamente las alternativas para la configuración se clasificarán en tres tipos:

Tipo I: Cuando solo la sección de rectificación o las etapas que la conforman están catalizadas, y la sección de agotamiento corresponde a etapas de una columna de destilación convencional. Esta configuración es idónea cuando la composición del producto

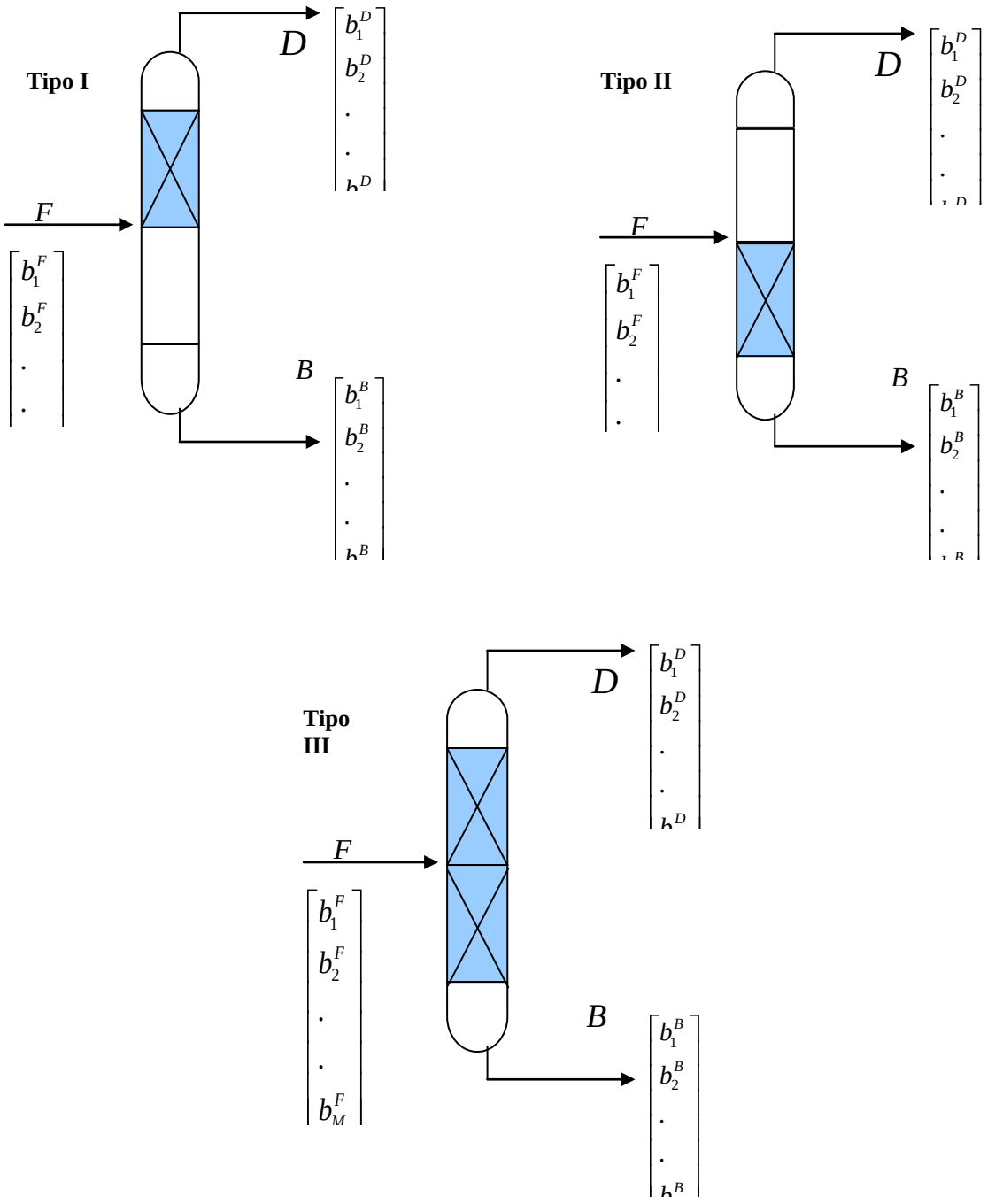


Figura 40) Alternativas de configuraciones para columnas de destilación reactiva híbridas (tipo I y II) y no híbridas (tipo III) que pueden simularse bajo la metodología propuesta.

Objetivo a separar, que abandona la zona catalítica, se puede obtener como destilado formulado.

Tipo II: Cuando solo la sección de agotamiento o las etapas que la conforman están catalizadas, y la sección de rectificación corresponde a etapas de una columna de destilación convencional. Esta configuración es idónea cuando la composición del producto Objetivo a separar, que abandona la zona catalítica, se puede obtener como destilado formulado.

Tipo III: Columna reactiva no híbrida ("Full reactiva"). Esta configuración es particularmente útil cuando el catalizador se debe encontrar distribuido en toda la columna. Puede presentarse cuando son reacciones catalizadas homogéneamente, o cuando las velocidades de reacción son relativamente bajas.

6.1 Derivación del modelo reactivo para perfiles de composición a reflujo finito y construcción de la hoja de operación para secciones catalizadas.

Dependiendo de la selección en la configuración de la columna, de la misma manera que para destilación convencional (capítulo 2), se puede derivar un modelo que satisfaga los balances de materia alrededor de las diferentes secciones de la columna. Si la sección es reactiva, los balances se deben realizar en función de las fracciones molares elementales que podrán satisfacer la condición de conservación de la materia teniendo en cuenta las reacciones químicas que están ocurriendo.

6.1.1 Sección de agotamiento reactiva.

Si realizamos un balance de materia alrededor de un plato arbitrario *n*, en la sección de agotamiento, como en la figura 14 pero cuyas etapas están catalizadas (figura 40.a) se tiene que:

$$L_B = V + B$$
$$L_B W_{j,n+1}^{L} = V W_{j,n}^{V} + B W_{j}^{B} \qquad (6.1)$$

Manipulando algebraicamente e introduciendo la definición de relación de rehervidor se tiene que:

$$W_{,,n+1}^{L} = \left(\frac{s}{s+1}\right) W_{j,n}^{V} + \left(\frac{1}{s+1}\right) W_{j}^{B} \qquad (6.2)$$

Para $j=1,\ldots,N$

6.1.2 Sección de rectificación reactiva.

Similarmente si se aplica el mismo procedimiento para la sección de rectificación, para un balance de materia arbitrario, alrededor de un plato arbitrario *m,* se tiene que:

$$\begin{aligned} V &= L + D \\ W_{j,m}^{V} V &= L W_{j,m+1}^{L} + D W_{j,D}^{D} \end{aligned} \qquad (6.3)$$

Manipulando algebraicamente, e introduciendo la definición relación de rehervidor, se tiene que:

$$W_{j,m+1}^{L} = \left(\frac{r+1}{r}\right) W_{j,m}^{V} - \left(\frac{1}{r}\right) W_{j,D}^{D} \qquad (6.4)$$

El conjunto de ecuaciones (6.2) y (6.4), proporcionaran, según sea el caso, el modelo para pasar de una columna convencional, (ver apéndice C), a reactiva, ya que su modo de solución es similar. Si una columna de destilación es de tipo I o II, entonces la sección no reactiva se resolverá normalmente con el modelo diferencial en continuo. Este modelo fue probado para los siguientes ejemplos que se citan a continuación:

Producción de MTBE, sin presencia de inertes:

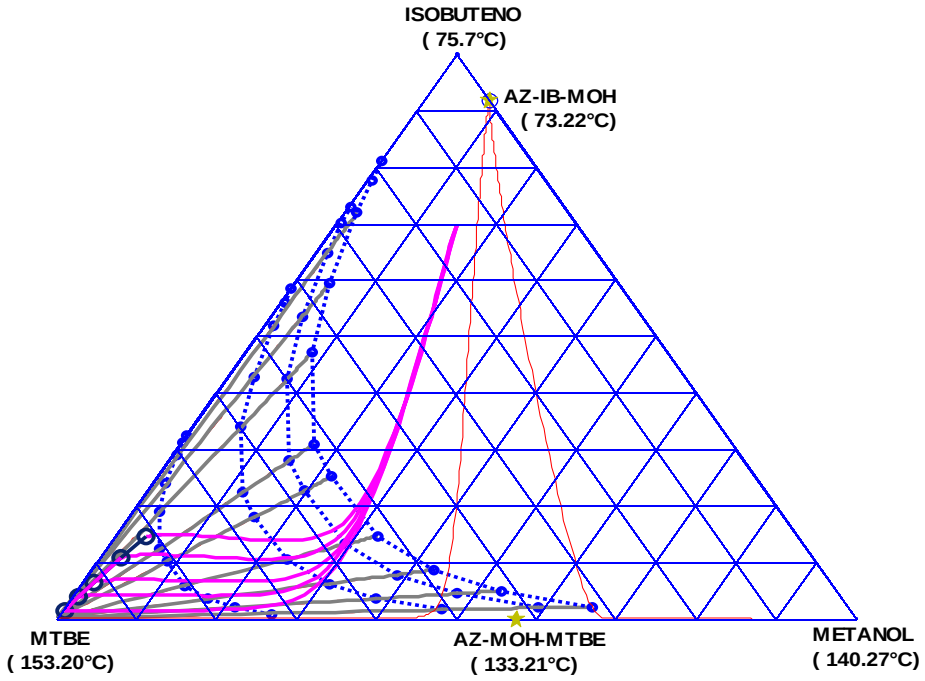


Figura 41) Hoja de operación, modelo reactivo, para la producción de MTBE en ausencia de inertes.

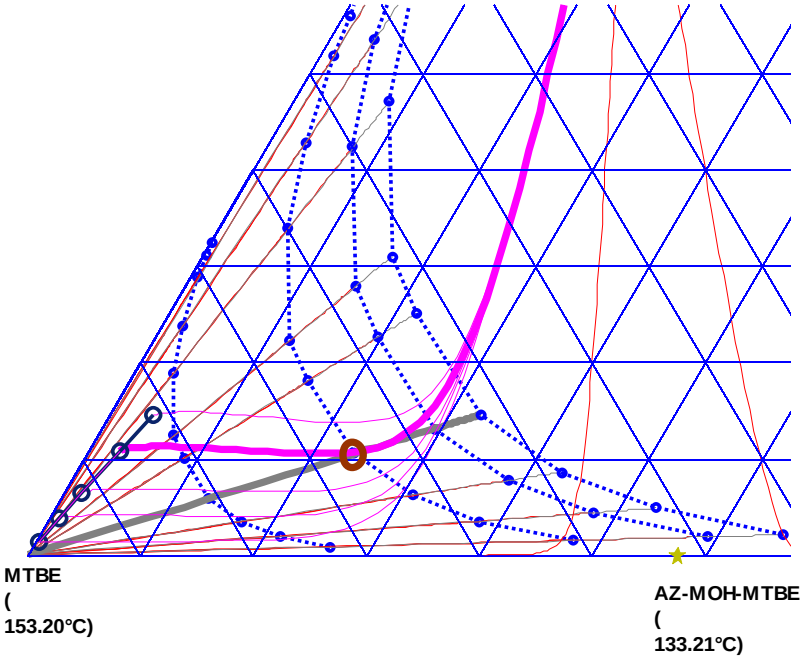


Figura 42) Diseño potencial factible para la columna una columna hibrida de destilación reactiva, para la producción de MTBE en ausencia de inertes, operando a 11 atmósferas.

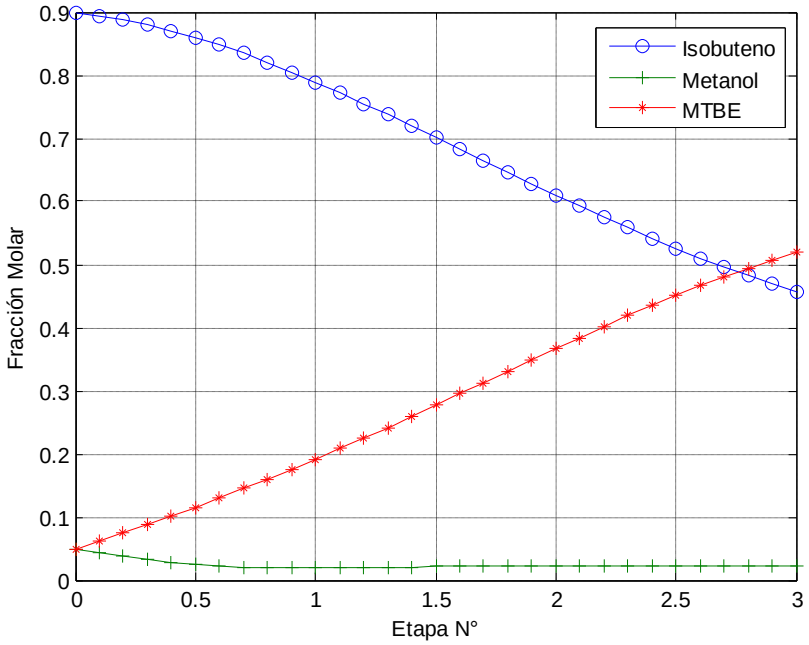


Figura 43) Perfil de composición en la sección de rectificación. Producción de MTBE, sin inertes.

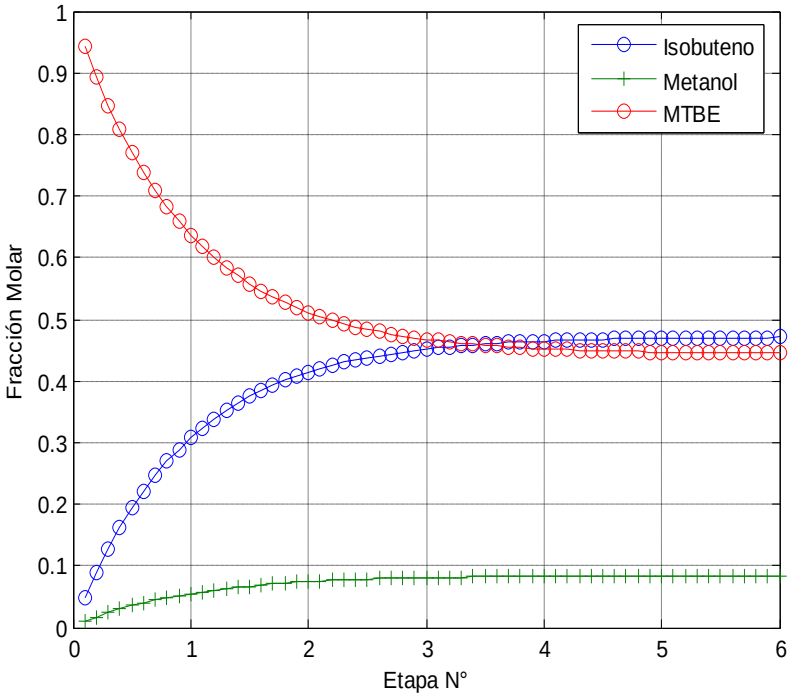


Figura 44) Perfil de composición sección de agotamiento. Producción de MTBE, sin inertes

				x_MTBE:	0.0000
		1		x_IB:	0.0822
		2		x_MOH:	0.9178
		3		R=0.5	
x_IB:	0.5500	4			
x_MOH:	0.4500	5			
		6			
		7			
		8			
		9			
		10			
		11		x_MTBE:	0.9981
				x_IB:	0.0012
				x_MOH:	0.0007
				S=1.2	

Figura 45) Alternativa de configuración y parámetros de operación en la simulación de una columna para la producción de MTBE en ausencia de inertes.

La figura 41, muestra la superposición en las hojas de operación para una columna de destilación reactiva del tipo II. (Esta selección se escogió conforme a los resultados del capitulo 5). La configuración más conveniente se muestra en la figura 42, donde se interceptan los perfiles de la sección de agotamiento reactiva, y el perfil en la sección de rectificación no- reactiva. Las figuras 43 y 44 muestran los perfiles en composiciones molares a lo largo de las secciones de la columna. La figura 45 muestra el de seño preliminar y los parámetros de operación, de una columna de destilación reactiva tipo II, para la producción de MTBE en ausencia de inertes.

Producción de MTBE, en presencia de n-Butano como inerte.

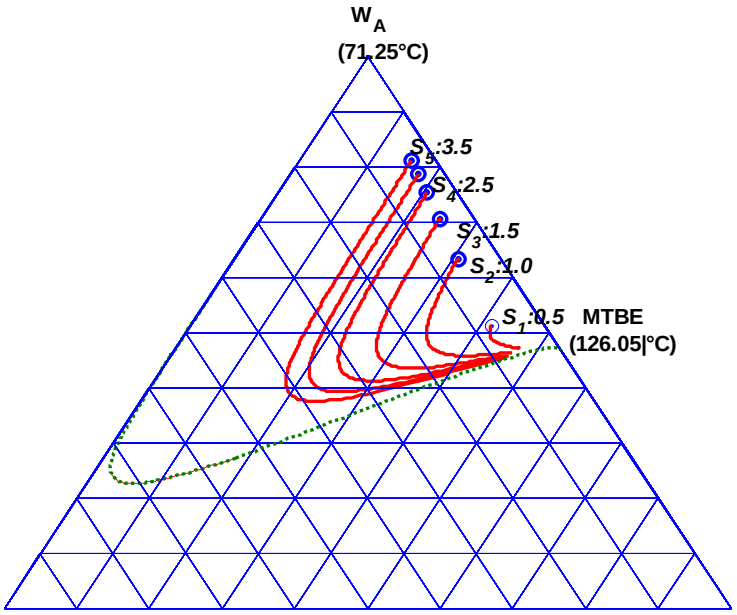


Figura 46) Hoja de operación reactiva para la sección de agotamiento. Producción de MTBE.

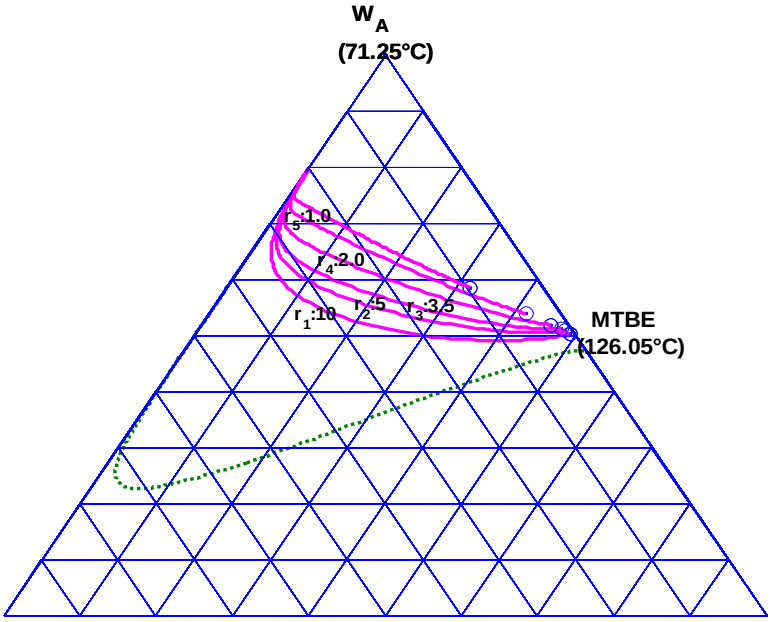


Figura 47) Hoja de operación reactiva para la sección de rectificación. Producción de MTBE.

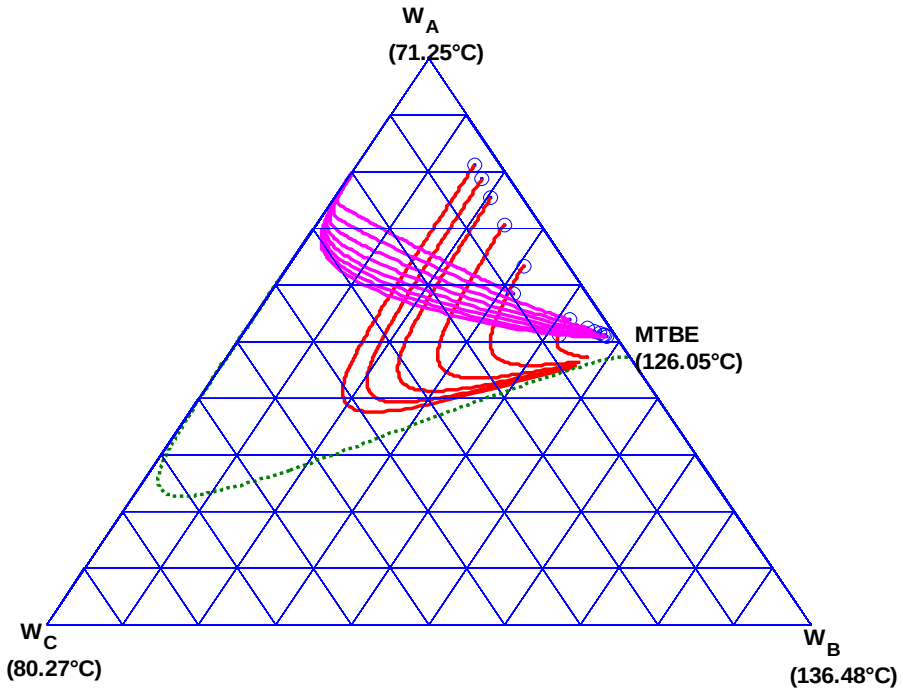


Figura 48) Superposición de las hojas de operación reactiva y no reactiva. Potenciales diseños para la columna híbrida.

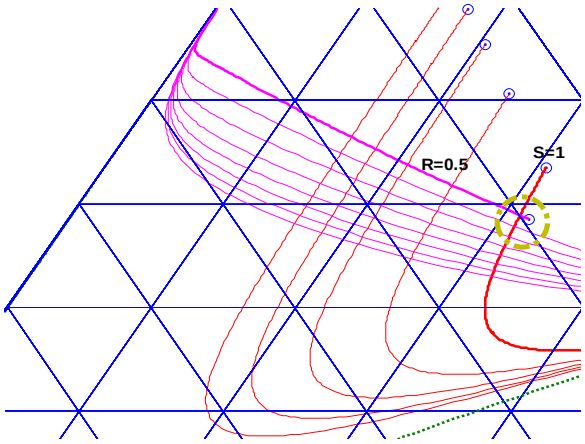


Figura 49) Selección de la mejor configuración para la producción de MTBE, en presencia de n-butano.

				x_MTBE:	0.0010
		1		x_IB:	0.8000
		2		x_MOH:	0.0010
		3		x_n-C4:	0.1980
		4		**R=0.5**	
		5			
		6			
x_IB:	0.2500	7			
x_MOH:	0.2500	8			
x_n-C4		9			
		10			
		11			
		12			
		13			
		14			
		15			
		16		x_n-C4	0.0050
		17		x_MTBE:	0.9930
				x_IB:	0.0010
				x_MOH:	0.0010
				S=1.0	

Figura 50) Alternativa de configuración y parámetros de operación en la simulación de una columna para la producción de MTBE en presencia de n-butano.

La figura 48, muestra la superposición en las hojas de operación para una columna de destilación reactiva del tipo II, que sería empleada en la producción de MTBE en presencia de n-butano que actúa como inerte. La configuración más conveniente se muestra en la figura 49, donde se interceptan los perfiles de la sección de agotamiento reactiva, y el perfil en la sección de rectificación no- reactiva. Estos diagramas están graficados en función de *sus coordenadas molares elementales.* Las figuras 51 y 52 muestran los perfiles en composiciones molares a lo largo de las secciones de la columna. La figura 50 muestra el de seño preliminar y los parámetros de operación, de una columna de destilación reactiva tipo II, para la producción de MTBE, en presencia de inertes como ocurre en el proceso real.

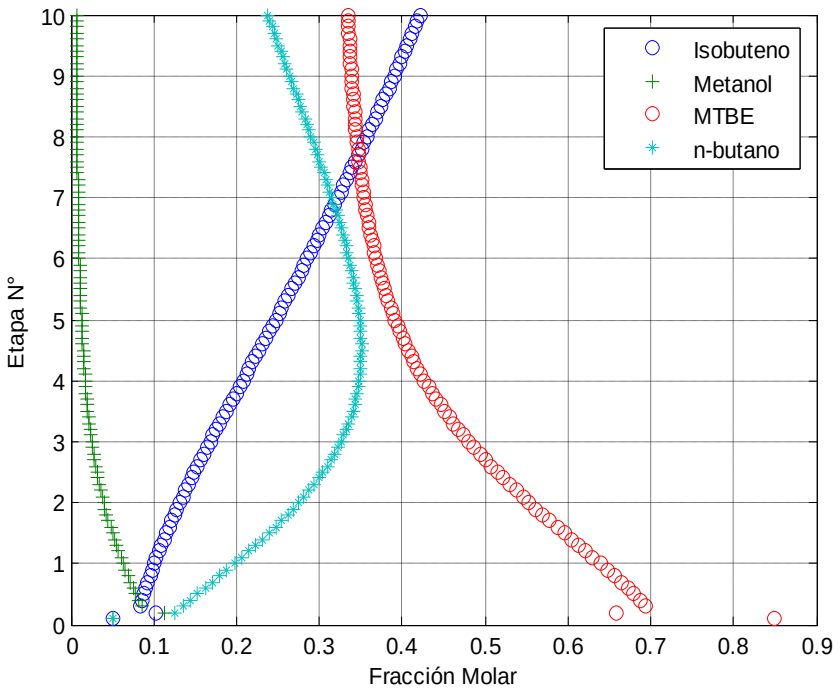


Figura 51) Perfil de composición sección reactiva de agotamiento. Producción de MTBE

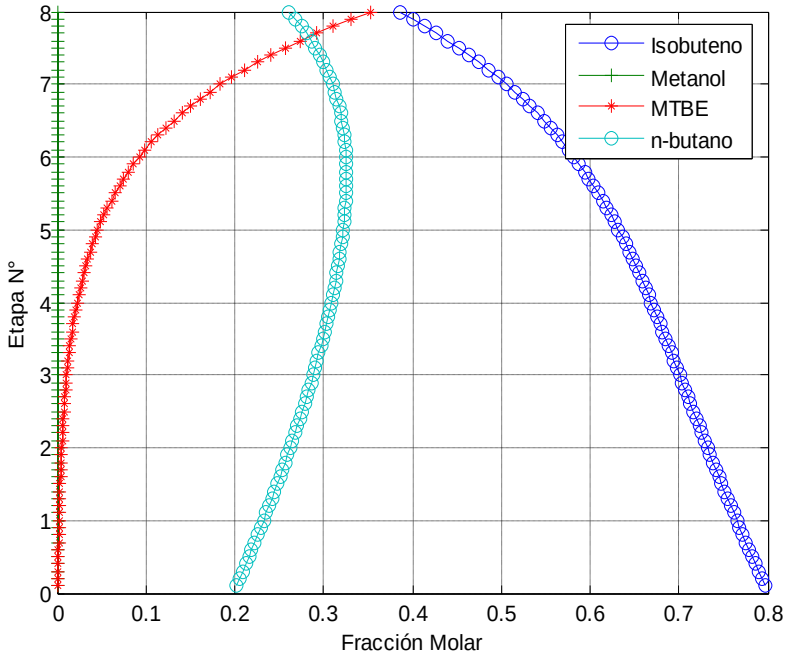


Figura 52) Perfil de composición sección no reactiva de rectificación. Producción de MTBE

Resulta interesante analizar el caso cuando se tienen *N=4* especies químicas y *todas participan en la reacción*. Para esto tomemos como ejemplo la reacción de esterificación para la **producción de acetato de etilo**, donde se tiene que:

$$\underset{(Ácido\,acético)}{CH_3COOH} + \underset{(Etanol)}{CH_3CH_2OH} \Leftrightarrow \underset{(Agua)}{H_2O} + \underset{(Acetato\,de\,Etilo)}{CH_3COOCH_2CH_3} \qquad (6.5)$$

El problema consiste ahora en que para desarrollar la metodología planteada en este trabajo, se deben seleccionar los *M* componentes que forman las *N* especies y de esta manera poder estimar sus composiciones molares elementales de cada uno de los reactivos y productos. Para ello podemos acomodar la ecuación 6.5, respetando su estequiometría, de la siguiente manera:

$$C_2H_2O - H_2 0 + C_2H_5OH \Leftrightarrow H_2O + C_2H_2O - C_2H_5OH \qquad (6.6)$$

La ecuación 6.6 da una idea de como están compuestas las especies reaccionantes, en función de la conservación de ciertos "elementos" o grupos que permanecen invariantes en la reacción, de esta manera si denominamos por componentes de las especies a:

$$A = C_2H_2O$$
$$B = C_2H_5OH$$
$$C = H_2O$$
$$AB = C_2H_2OC_2H_5OH$$

Y remplazamos cada uno de estos elementos en la ecuación 6.6, se tiene que:

$$AC + B \Leftrightarrow C + AB \qquad (6.7)$$

La ecuación 6.7 muestra como bajo la selección de tres elementos constituyentes de las especies, se cumple el criterio de conservación de la materia. De esta manera el problema

que suscita este ejemplo esta compuesto de de *N=4* especies químicas, constituidas por *M=3,* elementos invariantes.

Con respecto a lo que plantea la ecuación 6.7, podemos expresar las fracciones molares elementales de acuerdo al número de veces que se repiten los elementos en las especies que constituyen así:

	AC(1)	*B(2)*	*C(3)*	*AB(4)*
A	1	0	0	0
B	0	1	0	0
C	1	0	1	1

Y aplicando la ecuación 3.26, para las fracciones molares de líquido, se tiene que:

$$W_A^L = \frac{x_1 + x_4}{1 + x_1 + x_4}$$
$$W_B^L = \frac{x_2 + x_4}{1 + x_1 + x_4} \qquad (6.8)$$
$$W_C^L = \frac{x_1 + x_3}{1 + x_1 + x_4}$$

Con las composiciones elementales líquidas se puede entonces implementar el procedimiento de cálculo descrito en el capítulo 4 para realizar el análisis preliminar de la obtención de acetato de etilo por medio de destilación reactiva.

La figura (53) muestra el mapa de curvas de residuo en presencia de la reacción química de esterificación del ácido acético para la obtención de acetato de etilo. En esta figura se puede observar que el espacio de concentraciones esta caracterizado por cinco puntos, como lo son el ácido acético puro (117,9 °C), siendo este el punto de mayor temperatura, el azeótropo etanol-acetato de etilo (71.8 °C), correspondiente al punto de menor temperatura, las sillas agua (100°C) y el azeótropo etanol-agua (78.2°C), y el metanol (78.4).

Este análisis preliminar es de vital importancia ya que nos permite concluir que *no bastará con una columna de destilación reactiva para obtener el acetato de etilo puro*, ya que la configuración que más convendría, según el mapa de curvas, es una columna reactiva en la

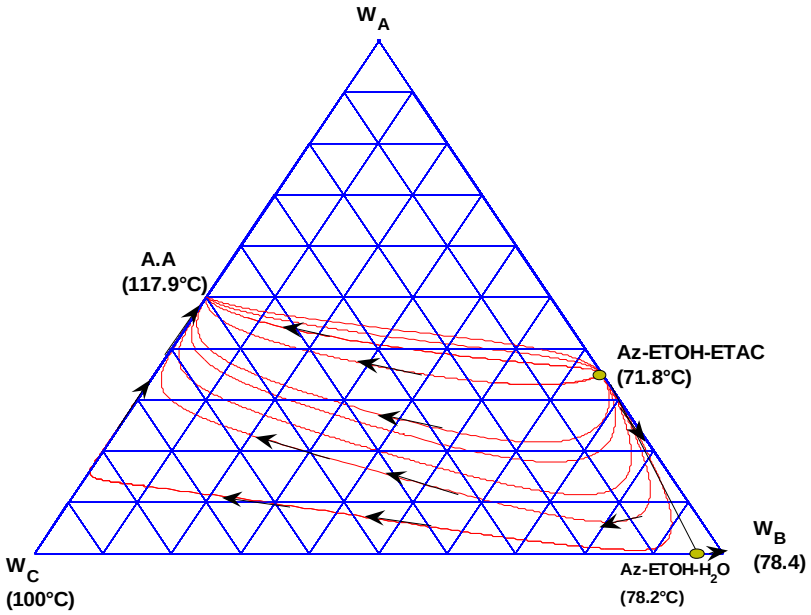


Figura 52) Mapa de curvas de residuo en presencia de la reacción de esterificación del ácido acético en acetato de etilo.

Sección de rectificación, donde podría obtenerse (como la máxima cantidad de acetato de etilo posible) *el azeótropo etanol-acetato de etilo como producto de cima*. Para este punto (Az-EtOH-ETAC), implementando el procedimiento descrito en el capítulo 4, las composiciones encontradas fueron las siguientes fracciones molares elementales líquidas y vapor:

W_L^A	W_L^B	W_L^C
0.3547	0.6452	0.0001
W_V^A	W_V^A	W_V^A
0.3546	0.6453	0.0000

Que corresponden a las siguientes fracciones molares, (composiciones en equilibrio de reacción y fásico):

x_{AA}	x_{ETOH}	x_{H_2O}	$x_{AC.ETILO}$
0.0000	0.4505	0.0000	0.5495

CONCLUSIONES:

- A partir de un enfoque unificado se ha propuesto un nuevo criterio para la determinación de las posibilidades de separación de mezclas zeotrópicas y azeotrópicas multicomponente por medio de columnas de destilación convencionales y reactivas implementado métodos existentes que se basaban en el estudio de la topología del espacio de concentraciones, profundizando en nuevos puntos topológicos, como los puntos de bifurcación, generando resultados más aproximados e implementando un menor tiempo de cálculo.

- Se ha planteado un procedimiento para el cálculo del equilibrio líquido – vapor en presencia de reacciones químicas para tres y cuatro especies que participan en la reacción y/o la separación de las fases. El procedimiento esta basado en la minimización de la energía libre, para que se satisfagan las condiciones de conservación de la materia y de igualdad en los potenciales químicos.

- Lo más importante de esta metodología propuesta, es que permite eliminar los problemas de singularidad o sin significado físico propias de otras metodologías y amplia el dominio de convergencia, siendo de vital importancia porque permite la convergencia a fracciones muy bajas o muy altas de reactivos e inertes, pudiéndose encontrar soluciones (puntos) en todo el espacio de concentraciones y se permite entonces la construcción de los diagramas de fases. La forma como se estructura la metodología permite que este algoritmo se fácilmente extensible a la separación de dos fases líquidas, esto es el equilibrio líquido-líquido en presencia de reacciones, o a la presencia de tres fases coexistentes en equilibrio, esto es el equilibrio líquido-líquido-vapor reactivo.

- En este trabajo se ha propuesto una metodología bajo un nuevo algoritmo de cálculo para estimar posibilidades de separación en una columna de destilación reactiva híbrida. La metodología está restringida a columnas de destilación simple.

Se asumió que el equilibrio de reacción toma lugar solo en la fase líquida. La superposición del mapa de curvas de residuo a la línea de interacción química permite visualizar una zona de composiciones que se obtendría de la zona reactiva ó catalítica de la columna, obteniéndose las composiciones a rectificar dependiendo de la zona del simplex concentracional donde se quede inmerso. El algoritmo es efectivo y converge rápidamente, siendo uno de los más importantes legados de este trabajo, ya que ahora se puede contar con una herramienta numérica para calcular este tipo de curvas que generalmente solo habían estado descritas en la literatura de manera cualitativa.

- No existe únicamente un reflujo mínimo, sino también un reflujo máximo por encima del cual es imposible diseñar una columna de destilación convencional o una columna de destilación reactiva, que pueda generar los productos deseados. Todas las posibles composiciones en la sección de agotamiento y sección de rectificación están limitados ,por un lado, por las curvas de residuo en presencia o ausencia de reacciones químicas , y por el otro por la curva de puntos pinch, las cuales corresponden a los puntos estacionarios de perfiles de composición a reflujo mínimo (finito).

ANEXO A.

Método de Newton-Raphson multivariable para la solución de Sistemas de ecuaciones no lineales:

Si el modelo matemático de un problema involucra, 2 o más ecuaciones no lineales (con 2 o más variables), el método normal de Newton-Raphson, puede extenderse para solucionar el sistema de ecuaciones. Veamos su desarrollo teórico:
Sea el sistema:

$$f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$
$$f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \qquad \text{(A.1)}$$
$$\vdots$$
$$f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

Afora bien, si las funciones anteriores se expanden en series de Taylor n-dimensionales con estimados iniciales $x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_n^{(1)}$, (el superíndice (1) es usado para designar el numero de la iteración) tenemos:

$$f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) =$$
$$f_1(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_n^{(1)}) + \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\middle| x^{(1)}\right)(x_1 - x_1^{(1)}) + \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\middle| x^{(1)}\right)(x_2 - x_2^{(1)}) + \cdots + \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_n}\middle| x^{(1)}\right)(x_n - x_n^{(1)}) + \mathrm{O}^2$$

$$f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) =$$
$$f_2(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_n^{(1)}) + \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\middle| x^{(1)}\right)(x_1 - x_1^{(1)}) + \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\middle| x^{(1)}\right)(x_2 - x_2^{(1)}) + \cdots + \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_n}\middle| x^{(1)}\right)(x_n - x_n^{(1)}) + \mathrm{O}^2$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) =$$
$$f_n(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_n^{(1)}) + \left(\frac{\partial f_n}{\partial x_1}\middle| x^{(1)}\right)(x_1 - x_1^{(1)}) + \left(\frac{\partial f_n}{\partial x_2}\middle| x^{(1)}\right)(x_2 - x_2^{(1)}) + \cdots + \left(\frac{\partial f_n}{\partial x_n}\middle| x^{(1)}\right)(x_n - x_n^{(1)}) + \mathrm{O}^2$$

Reemplazamos en el sistema original, truncando las derivadas de segundo orden y superiores; obtenemos las siguientes ecuaciones:

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\middle|x^{(1)}\right)(x_1 - x_1^{(1)}) + \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\middle|x^{(1)}\right)(x_2 - x_2^{(1)}) + \ldots + \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_n}\middle|x^{(1)}\right)(x_n - x_n^{(1)}) = -f_1(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \ldots, x_n^{(1)})$$

$$\left(\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\middle|x^{(1)}\right)(x_1 - x_1^{(1)}) + \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\middle|x^{(1)}\right)(x_2 - x_2^{(1)}) + \ldots + \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_n}\middle|x^{(1)}\right)(x_n - x_n^{(1)}) = -f_2(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \ldots, x_n^{(1)})$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$\left(\frac{\partial f_n}{\partial x_1}\middle|x^{(1)}\right)(x_1 - x_1^{(1)}) + \left(\frac{\partial f_n}{\partial x_2}\middle|x^{(1)}\right)(x_2 - x_2^{(1)}) + \ldots + \left(\frac{\partial f_n}{\partial x_n}\middle|x^{(1)}\right)(x_n - x_n^{(1)}) = -f_n(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \ldots, x_n^{(1)})$$

Si definimos una variable de corrección como δ :

$$\delta_1^{(1)} = x_1 - x_1^{(1)}, \quad \delta_2^{(1)} = x_2 - x_2^{(1)}, \ldots, \quad \delta_n^{(1)} = x_n - x_n^{(1)}$$

Reemplazando en el sistema:

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\middle|x^{(1)}\right)\delta_1^{(1)} + \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_2}\middle|x^{(1)}\right)\delta_2^{(1)} + \ldots + \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_n}\middle|x^{(1)}\right)\delta_n^{(1)} = -f_1(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \ldots, x_n^{(1)})$$

$$\left(\frac{\partial f_2}{\partial x_1}\middle|x^{(1)}\right)\delta_1^{(1)} + \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\middle|x^{(1)}\right)\delta_2^{(1)} + \ldots + \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_n}\middle|x^{(1)}\right)\delta_n^{(1)} = -f_2(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \ldots, x_n^{(1)})$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$\left(\frac{\partial f_n}{\partial x_1}\middle|x^{(1)}\right)\delta_1^{(1)} + \left(\frac{\partial f_n}{\partial x_2}\middle|x^{(1)}\right)\delta_2^{(1)} + \ldots + \left(\frac{\partial f_n}{\partial x_n}\middle|x^{(1)}\right)\delta_n^{(1)} = -f_n(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \ldots, x_n^{(1)})$$

Escribiendo el sistema en forma matricial:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial x_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta_1 \\ \vdots \\ \delta_n \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} f_1 \\ \vdots \\ f_n \end{bmatrix} \qquad \text{(A.2)}$$

Ahora escribiendo en notación matricial:

J δ = - f (A.3)

Donde J es la matriz jacobiana, δ es el vector corrección y f es el vector de funciones. Si las funciones son fuertemente no lineales el sistema diverge rápidamente; para prevenir esta situación, se introduce un factor de relajación ρ ,(usualmente se usa un valor de 0.5) ,para resuponer los estimados iniciales , asi:

$x^{(n+1)} = x^{(n)} + \rho\,\delta$ (A.4)

Método de Euler - Heun:

Con este método se puede hallar la solución aproximada de la ecuación $\frac{dy}{dx} = f(x,y)$ que satisface la condición $y(x_o) = y_o$; consiste en sustituir por una quebrada de segmentos de rectos la curva integral buscada de la ecuación diferencial que pasa por el punto $P_o(x_o, y_o)$.
Tracemos, por el punto inicial Po una recta P_oP_1 de coeficiente angular $f(x_o, y_o)$ hasta el punto $P_1(x_1, y_1)$ de intersección con la recta y = x_1.

La ordenada con el punto P_1 se determina por la fórmula:

$y_1 = y_o + f(x_o, y_o)(x_1 - x_o)$ (A.5)

Tracemos por el punto P_1 una recta P_1P_2 de coeficiente angular $f(x_1, y_1)$ hasta el punto $P_2(x_2, y_2)$ de intersección con la recta y = x_2. La ordenada con el punto P_2 se determina por la fórmula:

$y_2 = y_1 + f(x_1, y_1)(x_2 - x_1)$ (A.6)

Siguiéndose así sucesivamente se determina el punto P_2, hasta el punto P_n. La ordenada con el punto P_n se determina por la fórmula:

$y_n = y_{n-1} + f(x_{n-1}, y_{n-1})(x_n - x_{n-1})$ (A.7)

En el segmento [x_o,b] se divide en n partes no necesariamente iguales.

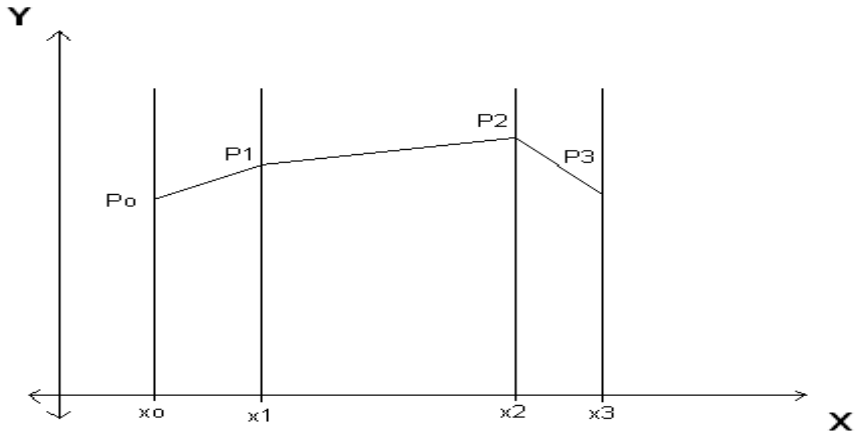


Figura A.1). Modo de operación del método de Euler-Heun.

Los valores aproximados de la solución de la ecuación dada en los puntos $x_o, x_1, x_2, \dots, x_n$ son $y_o, y_1, y_2, \dots, y_n$ respectivamente. Haciendo la construcción correspondiente, se obtiene una quebrada, denominada *quebrada de Euler*, que representa aproximadamente la curva integral que pasa por el punto $P_o(x_o, y_o)$, (ver figua A.1). Si se asigna el término *h* a la variación del argumento $h = x_n - x_{n-1}$, se tiene finalmente:

$$y_n = y_{n-1} + hf(x_{n-1}, y_{n-1}) \qquad \text{(A.8)}$$

Se puede demostrar que, si h → 0, la solución aproximada es la solución exacta.

ANEXO B.

Polinomios característicos, Puntos fijos y Puntos de bifurcación:

El comportamiento de las mencionadas curvas de residuo obedece, como sugiere la interpretación de las ecuaciones (1.7), a la teoría cualitativa de las ecuaciones diferenciales, es decir que las curvas de residuo pueden ser interpretados como un diagrama ó retrato de fases, y los sitios de donde parten o terminan estas curvas solución (orbitas) dependerán del signo de los eigenvalores en la vecindad de los puntos singulares, ya que si se mira con detalle la solución de dicho sistema de ecuaciones diferenciales obedece a la solución explicita de la ecuación $X' = AX$ .Se ha demostrado (Zharov, 1967, Serafimov et al, 1968 y Zharov and Storonkin,1969) que los puntos singulares que describen las curvas de residuo

se pueden generalizar como nodos o sillas únicamente y el signo de los eigenvalores de la matriz "A" puede ser utilizado para determinar la dirección de las curvas de residuo en la vecindad de los mismos generándose, tres reglas generales deducidas de la observación de los anteriores planteamientos (L.Serafimov and Zharov, 1975). Por lo pronto entraremos en materia relacionando las curvas de residuo, con las soluciones de equilibrio de un sistema de ecuaciones diferenciales.

Considérese la ecuación fundamental del cálculo diferencial

$x'(t) = \frac{dx}{dt} = ax$; Donde: (B.1)

$x = x(t)$ Es una función incógnita con valores reales de una variable real "t" y $\frac{dx}{dt} =$ su derivada, y para todo valor de t, es cierto que:

$x'(t) = ax(t)$, es decir que la función multiplicada por una constante "a" es igual a su derivada, las soluciones que satisfacen la siguiente igualdad son:

si "K" es una constante real cualquiera entonces la función:

$f(t) = Ke^{at}$, es una solución de (B.1) ya que:

$f'(t) = aKe^{at} = af(t)$. (B.2)

Además no existen otras soluciones posibles, ya que:

Sea $u(t)$ una solución cualquiera, es decir $u(t)e^{-at}$ donde:

$$\frac{d(u(e^{-at})}{dt} = u'(e^{-at} + u(-ae^{-at})$$
$$= au(e^{-at} - au(t)e^{-at} = 0 \qquad \text{(B.3)}$$

Por lo tanto $u(t)e^{-at}$ es una constante K, de modo que:

$u(t) = Ke^{at}$ y "K" quedará determinada, si se especifica el valor de u_o de la solución, en un único punto t_o. Es decir sea $x(t)$ una función que satisface (B.1) y se pide que $x(t_o) = u_o$. Entonces $u_o = Ke^{at_o}$, lo que quiere decir que la ecuación (B.1) tiene una única ecuación que satisface la condición inicial $x(t_o) = u_o$ especificada.

En síntesis el problema anterior queda representado por:

$$x' = ax \quad , \quad x(0) = K \qquad \text{(B.3)}$$

Una solución $x(t)$ no solo satisface (B.1) sino que ha de tomar en t=0, el valor inicial preescrito K.

Las soluciones (trayectorias solución) son dependientes del valor del parámetro "a", y varían de acuerdo a su signo de la siguiente manera:

Si $a > 0$ $\quad \lim_{t \to \infty} Ke^{at} =$ para $\begin{cases} K > 0 = \infty \\ K < 0 = -\infty \end{cases}$

Si $a = 0$ $\quad \lim_{t \to \infty} Ke^{at} =$ Constante $\qquad \text{(B.4)}$

Si $a < 0$ $\quad \lim_{t \to \infty} Ke^{at} =$ 0

Por lo tanto, se puede decir que $a = 0$, es un punto de bifurcación $a \in \Re$ en la familia uniparamétrica de ecuaciones $x' = ax$, ya que si $a \neq 0$ este conjunto de ecuaciones es estable, la solución varía cuantitativamente, pero no cualitativamente, mientras que si $a = 0$, el más pequeño cambio en a conduce a un cambio radical en el comportamiento de las soluciones.

Ahora considérese el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dx_1}{dt} = x_1' = a_1 x_1$$
$$\frac{dx_2}{dt} = x_2' = a_2 x_2 \qquad \text{(B.5)}$$

Si no existe una relación específica entre $x_1(t), x_2$ se dicen que están desacopladas, y por ende se pueden escribir todas las soluciones como:

$$x_1 = k_1 e^{a_1 t}$$
$$x_2 = k_2 e^{a_2 t} \qquad \text{(B.6)}$$

Donde k_1, k_2 son constantes, y quedan especificadas si se conocen unas condiciones iniciales tales que:

$$x_1(0) = u_1 \ , \ x_2(0) = u_2 \qquad \text{(B.7)}$$

Desde el punto de vista geométrico las ecuaciones x_1, x_2 determinan la curva incógnita $X = (x_1, x_2)$, en el plano - $(x_1, x_2) = \Re^2$, es decir X es una aplicación del conjunto de número reales $\Re$ en $\Re^2$, tales que : $\Re \to \Re^2$, el segundo miembro del sistema de

ecuaciones diferenciales propuesto $x'(t) = (x_1'(t), x_2'(t))$, expresa el vector tangente a dicha curva , esto es:

$X' = AX = (a_1 x_1, a_2 x_2)$, con $X(t_0) = U = (u_1, u_2)$ como un punto dado de $\Re^2$, por lo tanto se requiere que dicha curva solución pase por U, cuando $t = t_0$.

La aplicación $X \to AX \ (\Re^2 \to \Re^2)$ puede considerarse como un campo vectorial en $\Re^2$,esto quiere decir que cada punto de X del plano $\Re^2$, se le asigna el vector AX ,en términos más específicos:

Si $X = (x_1, x_2); a_1 = 2; a_2 = -\frac{1}{2}$ por lo tanto $AX = \left(2x_1, -\frac{1}{2}x_2\right)$ y a cada punto del plano se le asocia una "flecha" comenzando en X con la punta en $X + AX$.

De acuerdo a la figura (B.1) resolver la ecuación diferencial $X' = AX$ con unas condiciones iniciales u_1, u_2 en $t = 0,$ significa encontrar en el plano una curva $X(t)$ que satisface $X' = AX$ y pasa por (u_1, u_2) cuando $t = 0$. La familia de todas las curvas solución (Subconjuntos de $\Re^2$) se denomina diagramas de fase.

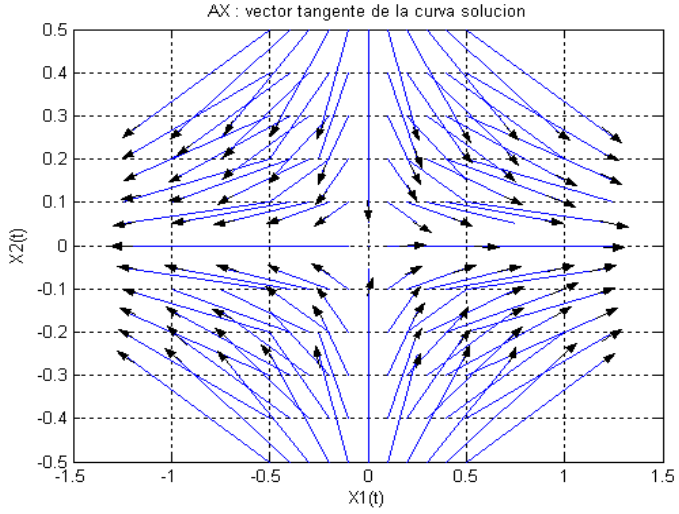


Figura B.1) Vector tangente a la curva solución del diagrama de fase $x_1(t), x_2(t)$

Ahora bien, para el caso en que se tenga una relación directa o indirecta entre las variables, se dice entonces que el sistema se encuentra acoplado y su solución es igual a la anterior siempre y cuando se encuentre un cambio de coordenadas lineal que transforme dicho sistema en una forma desacoplada. Sistemas más complejos requerirán cambios de variables ceñidos a criterios algebraicos más rigurosos, sin embargo no es objeto de este trabajo profundizar en este tema,(Véase O.E.Ospina, B.Acevedo F., et a1995), sino esbozar el concepto ya que los sistemas que se van a estudiar son de carácter acoplados.

Eigenvalores y Eigenvectores:

En base a la teoría anteriormente mencionada dada la ecuación $X' = AX$ (B.8) el conjunto de todas sus posibles soluciones se puede representar como:

$X(t) = \exp(\lambda t)V$; donde $V =$ vector constante;

de modo que:

$$\frac{d(e^{\lambda t}V)}{dt} = \lambda \exp(\lambda t)V \qquad \text{(B.9)}$$

Igualando con (B.8) se tiene que:

$$A(\exp(\lambda t)V) = \exp(\lambda t)\lambda V \qquad \text{(B.10)}$$

entonces $X(t)$ es una solución de (1) si , y solo sí :

$\lambda V = AV$

Si $\lambda y V$ satisfacen esta condición, para $V \neq 0$ entonces el vector V es llamado eigenvector de A con eigenvalor λ. La ecuación anterior se puede reorganizar de la siguiente manera:

$$0 = AV - \lambda V$$
$$0 = (A - \lambda I)V \qquad \text{(B.11)}$$

Esta ecuación tendrá una solución $(V \neq 0)$ únicamente si:

$\det(A - \lambda I) = 0$ y entonces los eigenvalores λ de A son las raíces de la ecuación:

$$0 = \det(A - \lambda I) = \det\begin{bmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} & \ldots\ldots\ldots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda & \ldots\ldots\ldots & a_{2n} \\ a_{n1} & a_{n2} & & a_{nn} - \lambda \end{bmatrix} \qquad \text{(B.12)}$$

Y los eigenvectores de A son las soluciones distintas de cero de la ecuación:

$$(A - \lambda I)V = 0 \qquad \text{(B.13)}$$

Para dichos valores de λ el determinante de la matriz $A - \lambda I$, es claramente un polinomio en λ de grado n, que conduce al termino $(-1)^n \lambda^n$ y es costumbre llamarlo Polinomio Característico de A y se denota por $p(\lambda)$. Para cada raíz λ_j de $p(\lambda)$, o mejor dicho para cada número λ_j tales que $p(\lambda_j) = 0$, existe al menos un vector V^j, tal que : $AV^j = \lambda_j V^j$, y para cada eigenvector V^j de A con eigenvalor λ_j, se tiene una solución $x^j(t) = \exp(\lambda_j t)V^j$ de (B.8), osease que si A tiene n eigenvectores $(V^1, \ldots\ldots V^n)$ linealmente independientes con eigenvalores $\lambda_1, \ldots\ldots \lambda_n$ entonces:

$x^j(t) = \exp(\lambda_j t)\vec{V}^j$, $j = 1,....n$ son n soluciones linealmente independientes de (B.8) o sea que:

$$X(t) = c_1 \exp(\lambda_1 t)\vec{V}_1 + c_2 \exp(\lambda_2 t)\vec{V}_2 + ... + c_n \exp(\lambda_n t)\vec{V}_n \qquad \text{(B.14)}$$

que se denomina solución general de $X' = AX$.

Diagramas (Retratos) de Fase y Puntos singulares:

Como se ha expuesto anteriormente la familia de de todas las curvas solución, los subconjuntos $\Re^n$,se llaman diagramas de fase y dependen estrechamente de los eigenvalores de la matriz A, esto es, sea:

$$X' = AX \quad ; \quad X = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \quad ; \quad A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$$

Dados $\lambda_1 y\ \lambda_2$ (eigenvalores de A) se pueden presentar los siguientes casos:

1) $\lambda_2 < \lambda_1 < 0$ Eigenvalores negativos:

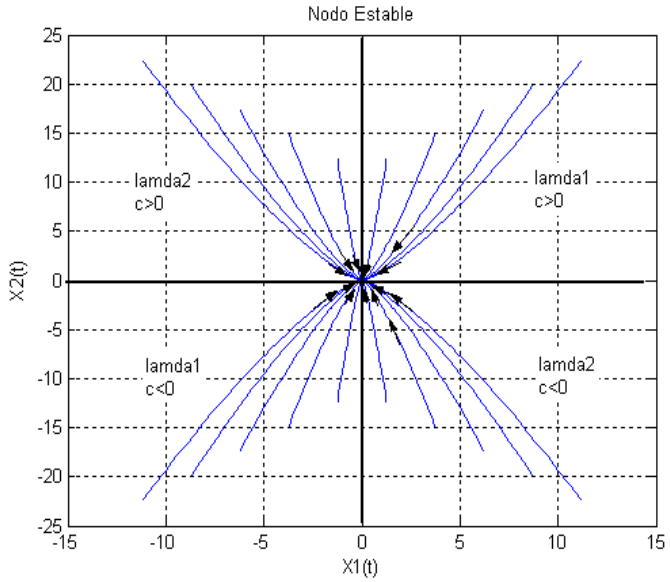


Figura B.2) Nodo estable (eigenvalores negativos)

Sean V^1, V^2 los eigenvectores de A con $\lambda_1 y\ \lambda_2$ respectivamente, entonces $x = c\exp(t\lambda_1)V^1$ es una solución de $X' = AX$ para cualquier constante "c" y la solución es siempre proporcional a V^1 y $c\exp(t\lambda_1)$ va siempre desde $\pm\infty$ a cero (0) dependiendo si c es positiva o negativa, igualmente ocurriría para $x = c\exp(t\lambda_2)V^2$, por lo tanto:

$X = c\exp(t\lambda_1)V_1 + c\exp(t\lambda_2)V_2$ y cada solución de esta se aproxima a $\begin{bmatrix}0\\0\end{bmatrix}$ cuando $t \to \infty$, entonces el distintivo de este diagrama de fases es que cada curva solución se aproxima al origen , en una dirección fija para $V^1 y\ V^2$ y en este caso se dice que la solución de equilibrio $X = 0$ es un nodo estable.

En este caso si establecemos una analogía con las curvas de residuo vemos que: Si la temperatura decrece en todas las direcciones, el punto singular es un *nodo estable*. (Todos los eigenvalores son negativos): Este es el punto donde τ, en la ecuación (B.7) tiende a infinito (∞), y es el punto en el cual deberán terminar todas las curvas de residuo de la

región. Quiere decir entonces que a este punto pertenece el componente o azeótropo al cual le pertenece el punto de ebullición más alto en la región.

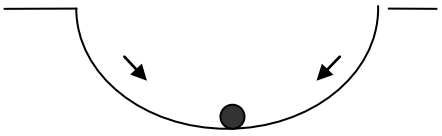


Figura B.3) Representación de equilibrio de nodo estable (piedra que encuentra su posición estable en un valle)

2) $0 < \lambda_1 < \lambda_2$ **Eigenvalores positivos:**

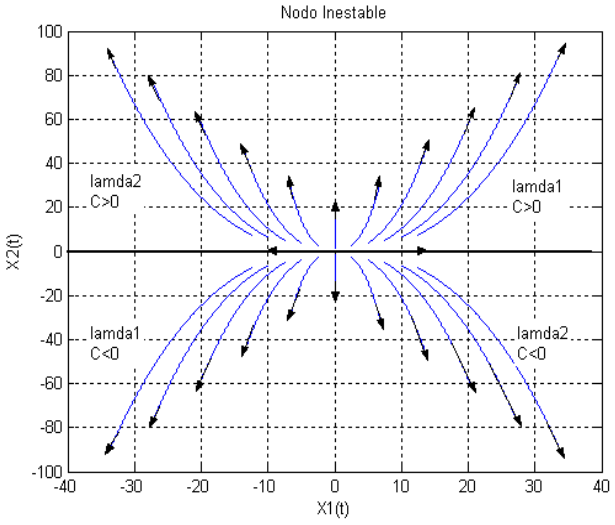


Figura B.4) Nodo inestable (eigenvalores positivos)

En este caso el diagrama de fases con respecto al caso anterior presenta dirección inversa en las curvas solución, por lo tanto la solución de equilibrio $X = 0$ es un nodo inestable si ambos eigenvalores de A son positivos. Análogamente si en un mapa de curvas de residuo la temperatura incrementa en todas las direcciones, el punto singular es un *nodo inestable*.(Todos los eigenvalores son positivos). Este es el punto a patir del cuál se originan las curvas de residuo, este es el componente o azeótropo con más bajo punto de ebullición de la región.

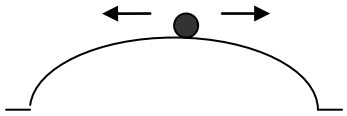


Figura B.5) Representación de equilibrio de nodo inestable (piedra que encuentra en una posición inestable ubicada en un pico)

3) $\lambda_1 = \lambda_2 < 0$ **Eigenvalores iguales y negativos**

En este caso el diagrama de fases depende ya sea que a tiene caso a) 1 ó caso b) 2 eigenvectores linealmente independientes:

Caso a) Sean V_1, V_2 dos eigenvectores linealmente independientes con eigenvalores iguales y menores a cero, se tiene entonces que:

$$X(t) = c_1 \exp(\lambda_1 t) V^1 + c_2 \exp(\lambda_2 t) V^2 = \exp(\lambda t)(c_1 V^1 + c_2 V^2), \text{ dadas } c_1, c_2. \quad \text{(B.15)}$$

Por lo tanto el vector $\exp(\lambda t)(c_1 V^1 + c_2 V^2)$ es paralelo a $(c_1 V^1 + c_2 V^2)$ para todo valor que tome "t" y por consiguiente la orbita o curva solución de $x(t)$ para $X' = AX$, es una línea recta, como se muestra en la siguiente gráfica.

Caso b) Si A tiene únicamente un eigenvector linealmente independiente, aquí lo que se requiere es encontrar una solución que es independiente de la que si es lineal. (Dejase como ejercicio al lector).

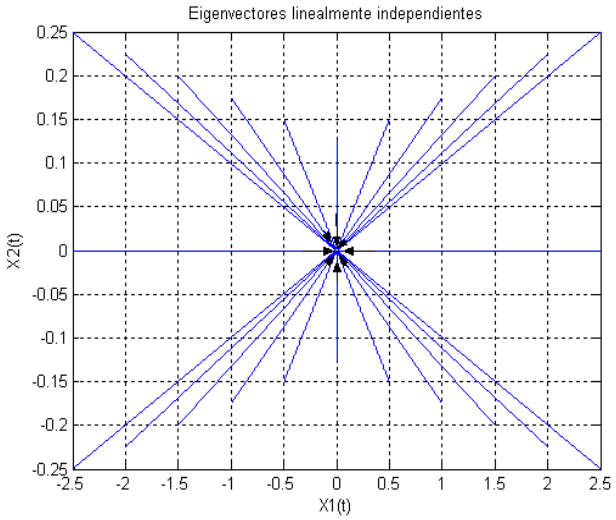


Figura B.6) retrato de fase para eigenvalores positivos linealmente independientes

4) $\lambda_1 < 0 < \lambda_2$ **Eigenvalor positivo y negativo:**

Dados $V_1 y V_2$, cuando los eigenvalores de la matriz A son opuestos $x_1(t) = c_1 \exp(\lambda_1 t) V_1$ se aproxima a cero cuando $t \to \infty$ si $(\lambda_1 < 0)$, análogamente $x_2(t) = c_2 \exp(\lambda_2 t) V_2$ diverge cuando $t \to \infty$, cuando "t" es muy grande $\exp(\lambda_2 t) >> \exp(\lambda_1 t)$, y se dice que en $X(t) = 0$, existe una solución de equilibrio, denominado punto silla.

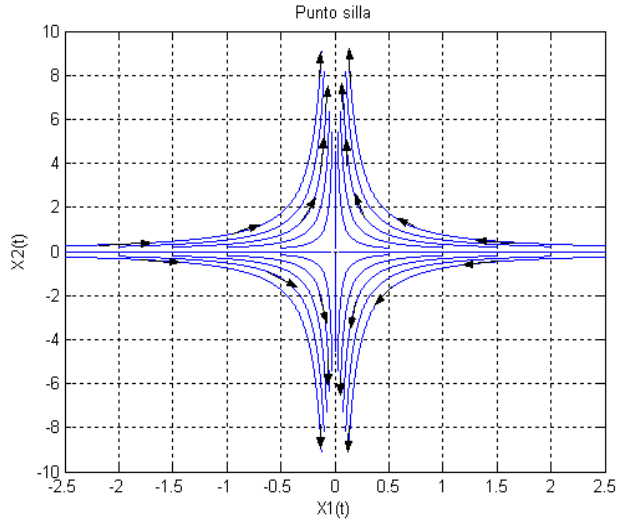


Figura B.7) Punto Silla (Un eigenvalor positivo y otro negativo)

Nuevamente podemos ver entonces que si la temperatura decrece en algunas direcciones e incrementa en otras, el punto singular es una *silla*. (Los eigenvalores son de diferente signo) , entonces son los puntos dentro del simplex alrededor y fuera de los cuales las curvas de residuo viajan. Para una determinada región los puntos intermedios entre el máximo y el mínimo punto de ebullición (es decir entre el nodo estable y el nodo inestable) se denominará silla.

ANEXO C

Derivación de un modelo descriptivo diferencial en continuo para perfiles de composición a reflujo finito.

Si realizamos un balance de materia alrededor de un plato arbitrario *n*, en la sección de agotamiento, (ver figura 14), se tiene que:

$$L_B = V + B$$
$$L_B x_{i,n+1} = V y_{i,n} + B x_{iB} \qquad \text{(C.1)}$$

Se genera que:

$$x_{i,n+1} = \left(\frac{V}{V+B}\right) y_{i,n} + \left(\frac{B}{V+B}\right) x_{iB}$$, e introduciendo:

$$s = \frac{V}{B} =$$ Relación de rehervidor, se llega a:

$$x_{i,n+1} = \left(\frac{s}{s+1}\right) y_{i,n} + \left(\frac{1}{s+1}\right) x_{iB} \qquad \text{(C.2)}$$

Para $i = 1,..., C-1$

Similarmente si se aplica el mismo procedimiento para la sección de rectificación, para un balance de materia arbitrario, alrededor de un plato arbitrario *m*, se tiene que:

$$V = L + D$$
$$y_{i,m} V = L x_{i,m+1} + D y_{iD} \qquad \text{(C.3)}$$

Se genera que:

$$x_{i,m+1} = \left(\frac{L+D}{L}\right) y_{i,m} - \left(\frac{D}{L}\right) y_{iD}$$, e introduciendo:

$r = \frac{L}{D} =$ Relación de reflujo, se llega a:

$$x_{i,m+1} = \left(\frac{r+1}{r}\right) y_{i,m} - \left(\frac{1}{r}\right) y_{iD} \qquad \text{(C.4)}$$

$y_{iD} =$ Es la composición de producto del componente *i* en el destilado.

Las composiciones de destilado y fondo, al igual que la relaciones de reflujo y rehervidor están relacionados por medio de un balance global de materia por medio de la siguiente forma:

$$F = D + B$$
$$Fx_{Fi} = Dy_{iD} + Bx_{Bi} \qquad \text{(C.5)}$$

$$y_{iD} = \left(\frac{s+r+1}{s}\right) x_{F,i} - \left(\frac{r+1}{s}\right) x_{iB} \qquad \text{(C.6)}$$

El conjunto de ecuaciones (C.2), (C.3) y (C.4), al ser especificadas las relaciones de reflujo, el número total de platos, composición de la alimentación, permiten obtener un conjunto de puntos discretos, que al unirlos mediante segmentos de línea recta proporcionan la forma o recorrido de los perfiles de composición de la mezcla en las secciones de agotamiento y rectificación dentro de la columna (Sourrisseau and Doherty, 1980). A partir de la literatura concerniente al diseño y síntesis de la destilación continua (Doherty and Perkins, 1979), los perfiles que aparecen en ambas secciones rectificación y agotamiento exhiben una forma similar a las curvas de residuo de la destilación simple, dependiendo de la localización exacta de la composición de la alimentación y cada perfil de la destilación continua esta

completamente contenido dentro de una región de destilación simple (Doherty and Van Dongen , 1985).

Aproximación por medio de ecuaciones diferenciales:

Para empezar a orientar el cambio al análisis diferencial se debe de observar que las ecuaciones (C.2) y (C.3) permiten obtener el cálculo del plato subsiguiente entregando o estimando información acerca del plato prevalecerte. El cálculo de la nueva composición de líquido , $x_{i,n+1}$, por medio de la expansión de esta como una serie de Taylor, a partir del conocimiento en la composición de la composición de líquido , $x_{i,n}$,y como función de la distancia recorrida (plato a plato) en la sección de la columna se pude expresar que:

$$x_{i,n+1} = x_{i,n} + \left.\frac{dx_i}{dh}\right|_{h=n} (\Delta h) + \frac{1}{2}\left.\frac{d^2x_i}{dh^2}\right|_{h=n} (\Delta h)^2 + \ldots \qquad \text{(C.7)}$$

Donde $\Delta h = (n+1) - n = 1$.

Si se sustituye la ecuación (C.5) en la ecuación (C.2), se tiene que:

$$x_{i,n} + \left.\frac{dx_i}{dh}\right|_{h=n} \Delta h + \frac{1}{2}\left.\frac{d^2x_i}{dh^2}\right|_{h=n} \Delta h^2 = \left(\frac{s}{s+1}\right) y_{i,n} + \left(\frac{1}{s+1}\right) x_{iB} \qquad \text{(C.8)}$$

Truncando la serie a un término, es decir, limitarla a grado uno.

$$\frac{dx_i}{dh} = \left(\frac{s}{s+1}\right) y_i - x_i + \left(\frac{1}{s+1}\right) x_{i,B} \qquad \text{(C.9)}$$

la ecuación (C.7) describe el perfil de composición en la sección de agotamiento junto con la condición de frontera :

$$x_i(h=1) = x_{i,B} \qquad \text{(C.10)}$$

Si de otra manera se hace necesario incluir el segundo orden a la ecuación, por fines de rigurosidad en el resultado o mejor aproximación del perfil se tendría que:

$$\frac{1}{2}\frac{d^2x_i}{dh^2} + \frac{dx_i}{dh} = \left(\frac{s}{s+1}\right)y_i - x_i + \left(\frac{1}{s+1}\right)x_{i,B} \qquad \text{(C.11)}$$

Con condición inicial (C.8) y otra condición que podría ser:

$$\frac{d^2x}{dh^2}(h=1) = 0 \qquad \text{(C.12)}$$

A medida que se estén desarrollando los cálculos las fracciones molares de vapor son determinadas a partir del respectivo modelo de equilibrio, usando la composición de x con la cual se está en equilibrio. Para la sección de rectificación puede hacerse la misma transformación a la ecuación algebráica (C.3) , de la siguiente manera:

$$\frac{dx_i}{dh} = y_i\left(\frac{r+1}{r}\right) - x_i - \left(\frac{1}{r}\right)y_{iD} \qquad \text{(C.13)}$$

Remplazando (C.4) en (C.11), se tiene que:

$$\frac{dx_i}{dh} = y_i\left(\frac{r+1}{r}\right) - x_i - \left(\frac{1}{r}\right)\left[\left(\frac{s+r+1}{s}\right)x_{Fi} - \left(\frac{r+1}{s}\right)x_{iD}\right] \qquad \text{(C.14)} \text{ , Reordenando;}$$

$$\frac{dx_i}{dh} = y_i\left(\frac{r}{r+1}\right) - x_i + \left(\frac{r+1}{r.s}x_{iD} - \frac{s+r+1}{s}x_{Fii}\right) \qquad \text{(C.15)}$$

Cuya condición inicial será:

$$x_i(h = h_f) = x_{iF} \qquad \text{(C.16)}$$

Donde x_{iF} representa la composición de líquido en el plato de alimentación.

Existe una desventaja o inconveniente al integrar la ecuación (C.15) y es que no existe garantía que al culminar en la cima de la columna (para un número finito de etapas) se encuentre una composición válida de líquido en el condensador, con respecto a la que se obtendría por medio de la ecuación (C.4), especificando las respectivas variables, lo que de ser así implicaría que no se satisficiera el balance de materia. Se ha encontrado que una posible solución a este problema (Vandongen and Doherty , 1985) consistiría en cambiar de dirección de integración a la ecuación (C.15), esto es:

$$\frac{dx_i}{dh'} = x_i - \left(\frac{r+1}{r}\right)y_i + \left(\frac{1}{r}\right)y_{iD} \qquad \text{(C.17)}$$

Con condición inicial:

$$x_i(h' = 1) = x_{iD} \qquad \text{(C.18)}$$

y garantiza que la línea de balance de materia sea satisfecha. Pero a pesar de esto se sigue presentando un ligero problema y es la conexión de la información plato a plato, ya que como lo muestra la ecuación (C.2) para encontrar la composición de líquido del plato siguiente, a la cima de la columna, se requiere estimar la información del plato prevaleciente, esto es, cuando se integra la ecuación (C.17) es necesaria la información del plato siguiente, para efectos de calcular la composición de líquido del plato en que se está, lo que conlleva a solucionar esta discrepancia por medio de un procedimiento iterativo. Sin embargo se puede evitar este enfoque, si en lugar de modelar la composición de la fase vapor, cuya ecuación finita (algebraica) estaría dada por:

$$y_{i,m+1} = \left(\frac{r}{r+1}\right)x_{im} + \left(\frac{1}{r+1}\right)y_{iD} \qquad \text{(C.19)}$$

Expandiendo una serie de Taylor para la función de la composición de la fase vapor a través de la longitud de la columna, se tiene:

$$y_{i,m+1} = y_{im} + \left(\frac{dy}{dh}\right)\Big|_{h=n} + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2x_i}{dh^2}\right)\Big|_{h=n} \ldots. \qquad \text{(C.20)}$$

$$\frac{1}{2}\frac{d^2y_i}{dh^2} + \frac{dy_i}{dh'} = \left(\frac{r}{r+1}\right)x_i - y_i + \frac{1}{r+1}y_{iD} \qquad \text{(C.21)}$$

Con sus condiciones iniciales:

$$y_i(h' = 1) = y_{i,D} \qquad \text{y} \qquad \frac{d^2y}{dh^{2\prime}}(h' = 1) = 0 \qquad \text{(C.22)}$$

Independiente de estas alternativas, y otras más rigurosas que se pudieran extraer o concluir de la literatura, el objetivo de este trabajo es generar un modelo (herramienta) que permita el entendimiento cualitativo de la destilación azeotrópica continua, este trabajo para tal fin adoptará en detalle el modelo de primer orden explicito, para la fase líquida, que permita una comparación directa con las curvas de residuo en la destilación simple, cuya síntesis se indica a continuación:

Síntesis modelo descriptivo diferencial en continuo:

Sección de rectificación:

$$\frac{dx_i^{/}}{dh^{/}} = x_i^{/} - \left(\frac{r+1}{r}\right)y_i + \left(\frac{1}{r}\right)y_{iD}$$

$$x_i^{/}(h^{/}=1) = x_{iD}$$

Sección de Agotamiento:

$$\frac{dx_i}{dh} = \left(\frac{s}{s+1}\right)y_i - x_i + \left(\frac{1}{s+1}\right)x_{iB}$$

$$x_i(h=1) = x_{iB}$$

Condiciones y Restricciones:

$$y_{iD} = \left(\frac{s+r+1}{s}\right)x_{Fi} - \left(\frac{r+1}{s}\right)x_{iB}$$

$$x_i(h=h_f) = x_i^{/}(h^{/}=h_f^{/})$$

$$1 < h_f, h_f^{/} < \infty$$

$$0 < r < \infty$$

Solución numérica del modelo:

Primero que todo hay que decir que en este modelo lo que se supone es que cada etapa teórica (equilibrio) esta dividida en un número diferencial de platos en el intervalo $[n \to n+1]$.

Grados de libertad:

Para la solución numérica del problema, se debe de tener en cuenta que variables se deben de especificar, al igual del número de relaciones con el cuál se cuenta:

Nº Variables:	***3C*** $X_B, X_F, Y_D, P, r.s$
Balances de Materia:	***C-1*** EC. (C.4)
Variables Independientes: A especificar	***2C+1***

Para el caso de una mezcla ternaria, se debería de especificar 7 variables: P, X_F, X_B, r, s, Las composiciones de destilado Y_D son calculadas a partir de la ecuación (C.4) ,pudiéndose así generar la integración. Los valores de $h_f, h_f^{/}$ son obtenidos después de efectuarse la integración.

Nota: Hay que hacer claridad que no todas las posibles combinaciones de los parámetros estimados, conducen a una separación posible, ya que como lo indica la segunda condición del modelo, para que sea posible se requiere que los perfiles de cima y fondo se intersequen en alguna región del espacio concentracional, siendo esta la condición necesaria para que se pueda dar la separación.

Ejemplo de cómputo:

Se analizará las trayectorias descritas por la mezcla: Acetona – Isopropanol –Agua, al someterla a un análisis diferencial por destilación a condiciones finitas , bajo las siguientes especificaciones:

Acetona:	TNE:	329,1 K (Temperatura Normal de Ebullición)
Isoproponal:	TNE:	354,96 K
Agua:	TNE:	373,15 K

Presión:	1 Atm.	
Composición de alimentación:	Agua:	0.5
	Isopropanol:	0.2
	Acetona:	0.3
Para el producto Destilado:	Agua:	0.1255
	Isopropanol:	0.2966
	Acetona:	0.5779
Para el producto Fondo:	Agua:	0.5776
	Isopropanol:	0.3728
	Acetona:	0.0516

Modelo de equilibrio: $k_I = \frac{\phi_i^l}{\phi_i^v}$ EC. Estado: Peng - Robinson

La solución del modelo diferencial se realizo empleando el método de Runge-Kutta de cuarto orden, con tamaño de paso constante . Obteniéndose los siguientes resultados:

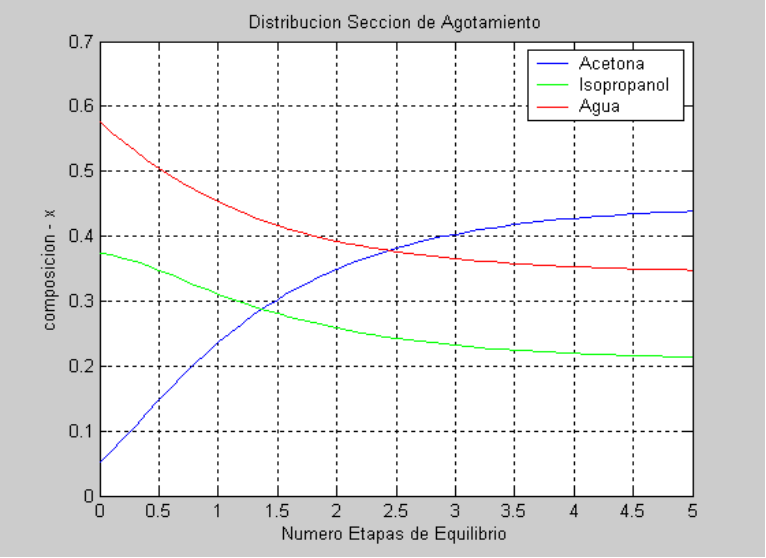


Figura (C.1) Perfil sección de agotamiento

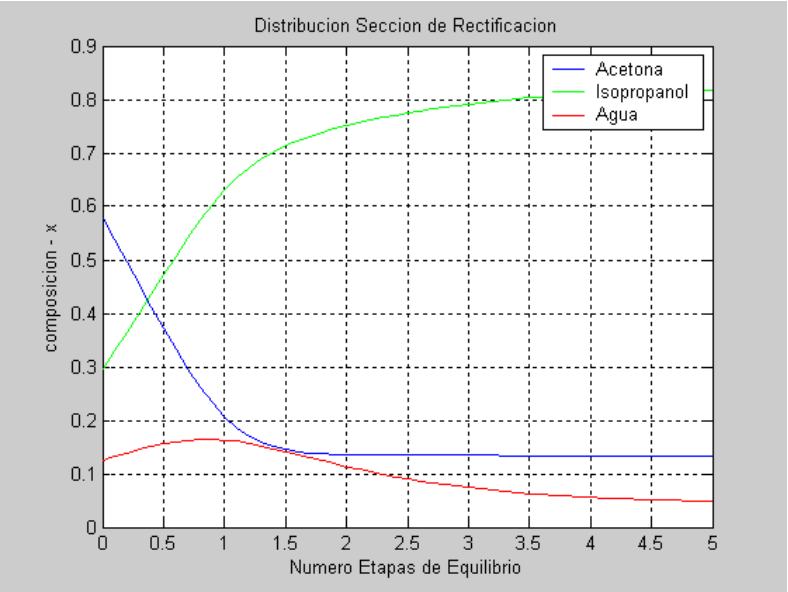


Figura (C.2) Perfil Sección de rectificación

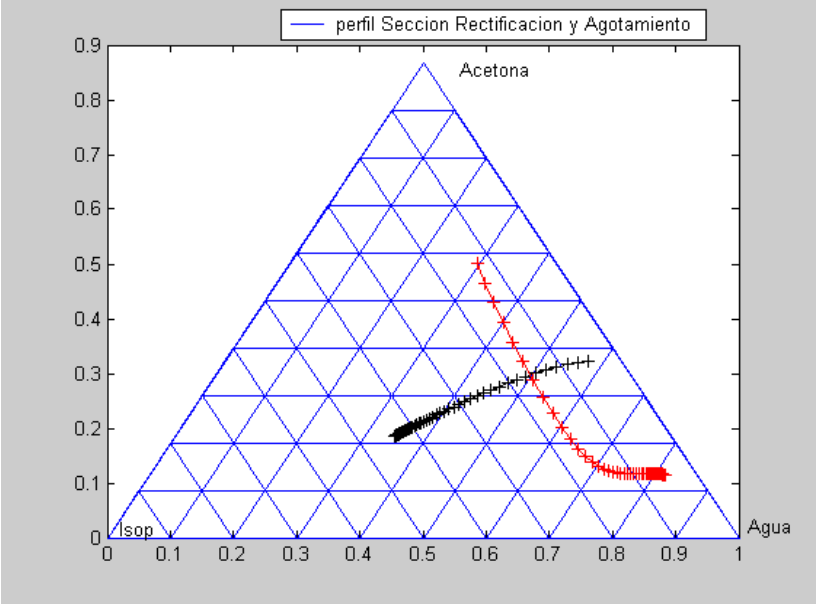


Figura (C.3) Intercepción de los perfiles de ambas secciones de la columna.

Las figuras (C.1) y (C.2) muestran la distribución de cada uno de los componentes, en las respectivas secciones de la columna. Para la sección de rectificación, se observa como decrece la concentración de acetona, (componente más volátil), a medida que desciende en el número de platos, y a su vez enriqueciéndose la composición de isopropanol (cabe

recordar que aquí el sentido de la integración es inverso, esto es, del último al plato de alimentación). Igualmente se evidencia el comportamiento físico esperado para la sección de agotamiento, ya que a medida que asciende la integración empezando desde el rehervidor aumenta la concentración de acetona y disminuye la composición de agua y la composición de isopropanol que presentan punto de ebullición mayor. La figura (C.4) muestra como bajo estas especificaciones, la separación cumple la condición necesaria, y los perfiles de ambas secciones son interceptados, bajo las especificaciones en las relaciones de reflujo: $r = 1$, $s = 1$.

En aras de la claridad, se supuso que el punto de partida para la sección de rectificación coincide con la composición de destilado, pero en realidad el punto inicial es la composición de líquido que está en equilibrio termodinámico con la composición de destilado.

Del ejemplo anteriormente expuesto, se concluye que el sistema bajo estas condiciones de operación y especificaciones requerirá de 10 etapas de equilibrio (teóricas), incluyendo rehervidor y condensador,(total en este caso), donde 5 etapas son para la sección de rectificación y 5 etapas para la sección de agotamiento, ya que como se evidencia en las gráficas en estos puntos se **estabiliza la concentración** y no varía al seguir integrando con respecto al número de etapas.

ANEXO D

Técnica de los operadores de lagrange.

La técnica de operadores de lagrange es apropiada para maximizar (o minimizar) una función de muchas variables, ***sujeta a restricciones***, ya que si se tiene una función:

$f(x_1, x_2, ..., x_r)$, donde las variables están conectadas por otras ecuaciones tales que:

$$\begin{aligned} g_1(x_1, x_2, ...x_r) &= 0 \\ g_2(x_1, x_2, ...x_r) &= 0 \end{aligned} \qquad \text{(D.1)}$$

$$df = \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right)_0 = 0 \qquad \text{(D.2)}$$

La ecuación (D.2) se iguala a cero únicamente, si las derivadas parciales se evalúan en el máximo (ó mínimo) de f $(x_j = x_j^0)$.

Para las restricciones se tiene que:

$$dg = \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial g}{\partial x_j} \right)_0 dx_j = 0 \qquad \text{(D.3)}$$

Luego el método plantea que en un máximo (ó mínimo) se debe de cumplir que:

$$\sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} - \lambda \frac{\partial g}{\partial x_j} \right)_0 dx_j = 0 \qquad \text{(D.4)}$$

La ecuación (D.4) representa la *Función lagrangiana o Lagrangiano* de una función $f(x)$, que será maximizada (o minimizada) sujeta a un conjunto de restricciones $g(x)$, y se encuentra en función de unos multiplicadores de Langrange indeterminados λ_j.

ANEXO E

Algoritmo propuesto para el cálculo del Reflujo Mínimo.

Para ilustrar y facilitar el mejor entendimiento del método, el desarrollo de las expresiones y términos que se encontrarán en el siguiente algoritmo, se aplicará a un sistema de tres componentes, para el cual las funciones objetivo que describen el problema,(ver ecuación 2.13), son las siguientes:

$$f_1 = \left(1-\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)\left(\frac{r+1}{r}\right)\right)\left(1-\left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2}\right)\left(\frac{r+1}{r}\right)\right)-\left(-\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)\left(\frac{r+1}{r}\right)\right)\left(-\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\left(\frac{r+1}{r}\right)\right) \quad \text{(E.1)}$$

$$f_2 = x_1 - \frac{r+1}{r}y_1 + \frac{1}{r}y_{D1} \quad \text{(E.2)}$$

$$f_3 = x_2 - \frac{r+1}{r}y_2 + \frac{1}{r}y_{D2} \quad \text{(E.3)}$$

Paso 1) Asumir un conjunto de valores iniciales para las variables, $X_0 = \left[r_0, x_{10}^e, x_{20}^e\right]^T$, y calcule la el vector de funciones objetivo.

$$X_0 = \begin{bmatrix} r_0 \\ x_{1_0}^e \\ x_{2o}^e \end{bmatrix} \quad \text{(E.4)}$$

$$F_0 = f(X_0) = \begin{bmatrix} f_1(X_0) \\ f_2(X_0) \\ f_3(X_0) \end{bmatrix} \quad \text{(E.5)}$$

Paso 2) Calcular la Jacobiana inicial (Matriz jacobiana evaluada en los estimados iniciales) y su respectiva inversa negativa: (utilizar el incremento sugerido, para evaluar las derivadas)

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_j} = \frac{f_i(x_j + h_j) - f(x_j)}{h_j}; \qquad h_j = 0.001 x_j \tag{E.6}$$

$$H_0 = [J_0^{-1}] \tag{E.7}$$

Paso 3) Calcular el incremento de las incógnitas en los nuevos valores obtenidos.

$$\Delta X = H_K F_K \tag{E.8}$$

Paso 4) Encontrar el valor s_k para el cuál la norma euclidiana de $F(X_k + s_k \Delta X_k)$ es menor que la de $F(X_k)$. Para la primera iteración $s_k = 1$.

Si se satisface que: $\left[\sum_{i=1}^{N} f_i^2(X_k + s_k \Delta X_k)\right]^{\frac{1}{2}} < \left[\sum_{i=1}^{N} f_{ii}^2(X_k)\right]^{\frac{1}{2}}$ pasar al siguiente paso.

De lo contrario, calcular s_k a partir de la formula de Broyden:

$$s_k = \frac{[1 + 6\eta]^{(1/2)} - 1}{3\eta}; \qquad \text{donde: } \eta = \frac{\sum_{i=1}^{N} f_{ii}^2(X_k + s_k \Delta X)}{\sum_{i=1}^{N} f_i^2(X_k)}$$

Paso 5) Evaluar la convergencia del sistema tal que:

$$X_{K+1} = X_K + s_K \Delta X \tag{E.9}$$

$$F_{k+1} = f(X_{k+1}) \tag{E.10}$$

Si $\|F(X_{k+1})\| \cong 0$; Terminar el proceso.

De otro modo calcular $Y_k = F_{k+1} - F_k$ y continuar al siguiente paso.

Paso 6) Calcular:

$$H_{k+1} = H_k - \frac{\left(H_k Y_k + s_k \Delta X_k\right) \Delta X_k^T H_k}{\Delta X_k^T H_k Y_k} \qquad \text{(E.11)}$$

y retornar al paso 3.

Ejemplo de cálculo y resultados:

En el mapa de curvas de residuo de la mezcla Acetona, Cloroformo, Metanol, el sistema presenta 3 regiones posibles, para este sistema se requerirá encontrar el reflujo mínimo para saber que posibilidad de separación existe, ya que este sistema es **muy sensible** a los cambios del mismo, siendo esta mezcla un ejemplo idóneo para el algoritmo anterior.

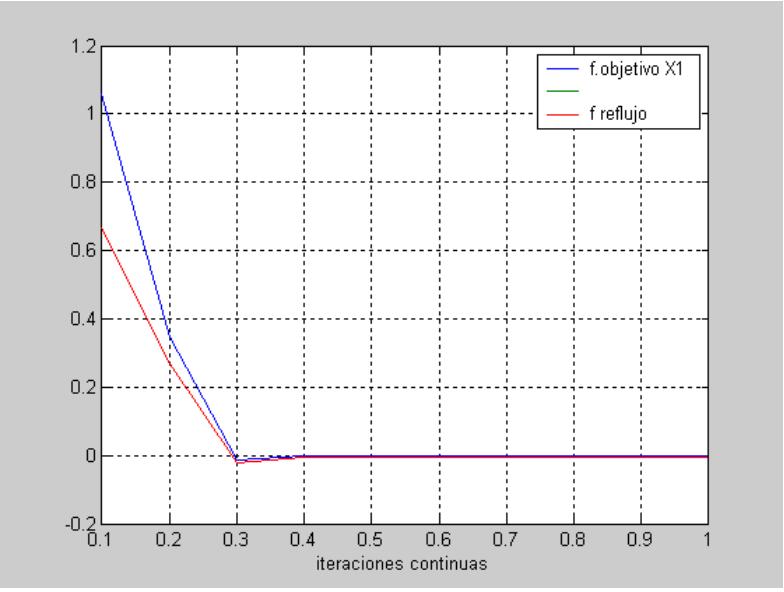


Fig. (E.1) Convergencia de las funciones en la historia del algoritmo

El estimado inicial para el reflujo mínimo fue 0.021, reflujo al cual no es posible la separación y se presentan composiciones negativas de alimentación. La figura (E.1)

muestra como bastan unas pocas iteraciones para que la función objetivo tienda a la convergencia. Los datos obtenidos se confrontaron con los reportados en la literatura (Koehler, P. Aguirre,1991).

Tabla E.1) Comparación datos obtenidos vs.Datos reportados

Reportados			Este Trabajo		
R.min	Xp. Acetona	Xp.Cloroformo	R.min	Xp. Acetona	Xp.Cloroformo
1,031	0,1995	0,2601	1,0281	0,2186	0,2525

ANEXO F

Predicción y cálculo de todos los azeótropos presentes en el sistema

Los azeótropos pueden ser calculados a partir de la siguiente función objetivo (s.f. Fidkowski, M.F. Malone, et al, 1993):

$$F(\underset{\sim}{X}) = Y - X \qquad \text{(F.1)}$$

donde X y Y son las composiciones de líquido y vapor en el equilibrio, de forma explicita habrán $C-1$ fracciones molares independientes en cada fase:

$$y_i - x_i = 0 \qquad \text{para } i = 1,2,..C-1$$

a partir de la relación fundamental del equilibrio se tiene que:

$$y_i = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{\phi_i^v P} x_i \qquad \text{para } i = 1,2,...C \qquad \text{(F.2)}$$

bajo las siguientes restricciones:

$$\sum_{i=1}^{C} x_i = 1$$

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

Donde:

$$x_i \geq 0 \qquad \text{para } i = 1,2,...C$$

Según lo anterior se tiene un sistema de $2C+1$ ecuaciones con igual número de incógnitas. Este sistema resultante, no puede solucionarse por métodos de búsqueda de raíces convencionales ya que el cálculo de las variables termodinámicas que están implícitas en dichas funciones hacen que el sistema sea altamente **no lineal,** y para sistemas ligeramente o no ideales es muy difícil e improcedimental proporcionar un algoritmo que solucione el sistema de ecuaciones a partir de un estimado inicial y que a partir de este alcance la convergencia. Como es conocido formulaciones como el método de Newton, $J(\Delta X = -F(X))$, hacen uso de la información que proporciona las derivadas de las funciones, almacenada en la matriz Jacobiana J ,para crear una aproximación lineal, desde

algún estimado inicial de las variables X^K a la superficie de la función que esta siendo considerada, sin embargo existen limitaciones para este método ya que este tendrá buen desempeño (realiza una buena aproximación lineal) si el vector de estimados iniciales se encuentra "cercano"a la solución, fuera de este dominio el método puede converger muy lentamente o bien oscilar o divergir .

Las técnicas recientemente implementadas y recomendadas para la solución de dicho tipo de problemas son los **métodos de homotopía ó métodos de continuación.** (A.Dold and B.Eckman,1981), (D.J Vickery and R. Taylor, 1986), (E.L. Allgower, K.George,1990),(K.S.Gritton, J.D. Seader, et al ,2001).

Para el Cálculo de los azeótropos del sistema, se implementará un proceso de "deformación" de la superficie de equilibrio comenzando desde un punto descrito por la ley de Raoult, utilizando la homotopía termodinámica (D.J Vickery y R. Taylor, 1986), cuyo modo de operación esta muy ligado a las propiedades termodinámicas del sistema envuelto.

Sea, $Y = Y(X)$ una superficie de equilibrio que se deformará a partir de la descrita por la ley de raoult:

$$y_i^{ID} = \frac{P_i^{sat}}{P} x_i \qquad \text{(F.3)}$$

Terminando en la relación real (no ideal) del equilibrio ec. (F.2), y añadiendo la dependencia de dicha función a un parámetro homotópico (λ), para dar:

$$\overline{Y} = \overline{Y}(X, \lambda) \qquad \text{(F.4)}$$

es decir, que el equilibrio dependerá además del parámetro (λ), o sea : $R^m \rightarrow R^n$, que dará la solución descrita por la ley de Raoult cuando $\lambda = 0$ y la solución deseada cuando $\lambda = 1$, esto es:

$$\overline{y_i} = \left[\left(\frac{P_i^{sat}}{P}\frac{\gamma_i}{\phi_i^V}\right)x_i\right]\lambda + \left(1-\lambda\right)\frac{P_i^{sat}}{P}x_i$$

$$\overline{y_i} = \left[\left(1-\lambda\right) + \lambda\left(\frac{\gamma_i}{\phi_i^V}\right)\right]\frac{P_i^{sat}}{P}x_i \qquad \text{(F.5)}$$

a partir de (F.5) se concluye que cuando:

$\lambda = 0 \quad \overline{y} = y^{ID}$

$\lambda = 1 \quad \overline{y} = y$

Entonces $\overline{Y}$ cambia gradualmente desde Y^{ID} hasta Y conforme λ incrementa de 0 a 1.

Para una mayor claridad, tomemos como referencia el sistema Benceno-Etanol, a una presión de 1 atmósfera, tal que la representación de su equilibrio líquido - vapor sea como la mostrada en la figura F.1. En esta figura se puede observar que existe un azeótropo de mínima ebullición $T = 345.48K$ a una composición $X_B = 0.5242$.

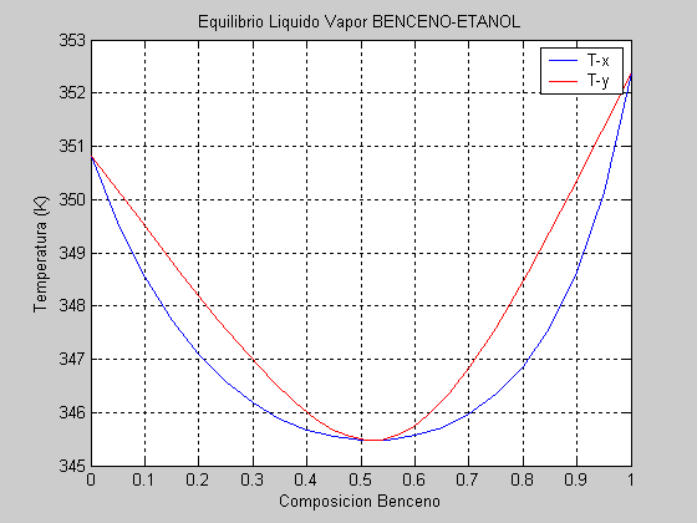


Figura F.1) Equilibrio líquido –vapor de la mezcla binaria Benceno-Etanol. Modelo: NRTL-PSRK

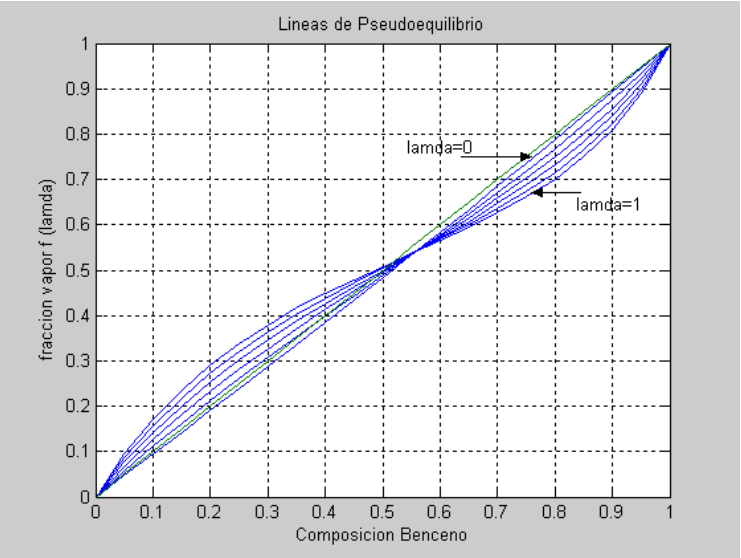


Figura F.2) Deformación del equilibrio líquido –vapor de la mezcla binaria Benceno-Etanol, debida a la variación del parámetro homotópico λ.

Si ahora se utiliza la ecuación (F.5) ,para varios valores del parámetro homotópico en el dominio $\lambda \in [0\ 1]$, se tendrían para cada uno de estos valores una líneas de "**pseudo equilibrio**", donde cada una sería la solución de la ecuación (F.4), como se muestra en la figura (F.2). Aquí se puede observar la **deformación** que sufre este equilibrio debido a la variación del parámetro de continuación y como el azeótropo se **genera** en algún valor del dominio de dicho parámetro. Siguiendo este orden de ideas, se implementará la siguiente homotopía lineal: (K.S. Gritton , J.D. Seader, et al, 2001), (Z.T Fidkowski, M.F .Malone,et al , 1993), (N.Aslam, A.K.Sunol, et al,2003)

$$H(X,\lambda) = \overline{Y} - X = 0 \qquad \text{(F.6)}$$

La ventaja que tiene la anterior ecuación es que a priori se puede conocer la solución para el punto de partida, esto es en $\lambda = 0$.

$H(X,0) = Y^{ID} - X$, que tendrá C **posibles soluciones, en cada uno de los compuestos puros ,** que serán tomados como **puntos de partida** para las siguientes soluciones de la

ecuación (F.6)para valores de $\lambda > 0$, y para cuando $\lambda = 1$se alcanzará la solución deseada ya que:

$$H(X,1) = Y - X = F(X)$$

ósea que:

$$H(X,\lambda) = \begin{bmatrix} \overline{y_i} - x_i \\ . \\ . \\ y_n - x_n \\ \sum_{i=1}^{n} x_i - 1 \end{bmatrix} \qquad \text{(F.7)}$$

Algo importante que hay que hacer notar es que el grado de predicción de los azeótropos depende en buena medida de la estructuración del modelo de equilibrio , acorde al grado de **regularidad de la mezcla**, por ello si otra formulación del equilibrio es utilizada , por ejemplo valores de K solamente a partir de ecuaciones de estado (N.Aslam, A.K.Sunol, 2003), se plantea la siguiente función objetivo.

$$K^{ID} = \frac{P_i^{sat}}{P}$$
$$K^{R} = \frac{\phi_i^l(x_i,...x_j,T,P)}{\phi_i^V(y_i,...y_j,T,P)} \qquad \text{(F.8)}$$

$$\overline{K_i} = [K_i^R + (-\lambda)K_i^{ID}] \qquad \text{(F.9)}$$

Siendo $\overline{K_i}$ = La constante de pseudo equilibrio, y de esta manera se tiene que:

$$H(X,\lambda)=\begin{bmatrix} x_1-\overline{K_1}x_1 \\ . \\ . \\ x_n-\overline{K_n}x_n \\ \sum_i^n x_i-1 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} h_1 \\ h_2 \\ . \\ . \\ h_n \\ h_e \end{bmatrix} \qquad \text{(F.10)}$$

y recordando el tratamiento de esta expresión para su solución :

$$\frac{\partial H(X,\lambda)}{\partial X}\frac{dX}{d\lambda}+\frac{\partial H(X,\lambda)}{\partial \lambda}=0 \qquad \text{(F.11)}$$

para una mezcla de **"n"** componentes, la matriz Jacobiana H_x se calcula:

$$H_x=\frac{\partial H(X,\lambda)}{\partial X}=\begin{bmatrix} \alpha_1-\lambda x_1K_{1,1} & -\lambda x_1K_{1,2} & \ldots & -\lambda x_1K_{1,n} & -x_1\sigma_1 \\ -\lambda x_2K_{2,1} & \alpha_2-\lambda x_2K_{2,2} & \ldots & -\lambda x_2K_{2,n} & -x_2\sigma_2 \\ . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . \\ -\lambda x_nK_{n,1} & -\lambda x_nK_{n,2} & & \alpha_n-\lambda x_nK_{n,n} & -x_n\sigma_n \\ 1 & 1 & & 1 & 0 \end{bmatrix} \qquad \text{(F.12)}$$

Donde:

$$\alpha_i=1-\left[\left(\lambda\left(\frac{\phi_i^L}{\phi_i^V}\right)+(-\lambda)\left(\frac{P_i^{sat}}{P}\right)\right)\right]$$

$$\sigma_i=\lambda\left(\frac{\partial\left(\frac{\phi_i^L}{\phi_i^V}\right)}{\partial T}\right)_{X,Y,P}+\frac{(-\lambda)\frac{dP_i^{sat}}{dT}}{P}$$

$$K_{i,j}=\left(\frac{\partial K_i}{\partial x_j}\right)_{x_j\neq i,Y,X,T,P}$$

Además:

$$H_\lambda = \frac{\partial H(X,\lambda)}{\partial \lambda} = \left[\frac{\partial h_i}{\partial \lambda}\right]_{i=1,..e} = \left[\frac{\partial (y_i - x_i)}{\partial \lambda}\right]_{i=1,..e} \qquad \text{(F.13)}$$

acomodando las ecuaciones (F.12) y (F.13) en términos de la ecuación (F.11) se tiene que:

$$H_x \frac{dX}{d\lambda} = -H_\lambda \qquad \text{(F.14)}$$

a partir del teorema de la función implícita (M. Braun ,1982), es sabido que existe **una única** curva solución en la vecindad de los puntos donde la matriz Jacobiana H_x no es singular, (ó en los puntos donde su inversa existe) . Sin embargo dado el caso que $\det(H_x) = 0$, entonces el sistema presenta una **singularidad** y existirán múltiples soluciones de la ecuación (F.6) en este punto , en otras palabras si retomamos la ecuación que describe el trazado de las curvas de residuo se puede ver que cuando:

$$\frac{dx}{d\tau} = x_i - y_i \quad = 0 \qquad \text{(F.15)}$$

Esta singularidad podrá tratarse bien sea de un compuesto puro, o de un azeótropo , por tanto que $\det(H_x) = 0$, implica que exista un **punto de bifurcación ,** en el cual se intersecan 2 curvas solución . Dependiendo entonces del número de (C) componentes que tenga el sistema, la ecuación F.6 tendrá **cuando menos** igual número de (C) soluciones , que corresponderán a cada uno de los compuestos puros del sistema , en otras palabras de no presentar azeótropos dicho sistema, la curva solución partirá de un compuesto puro (como solución conocida) y arribará a otro compuesto puro (como solución deseada); por el contrario de presentar entonces azeotropía el sistema implicará que parta de un compuesto puro y **bifurque** hacia un azeótropo como solución deseada, como se pudo observar en la figura (F.2) donde se generó un azeótropo en algún valor del dominio [0 1], para el parámetro homotópico, partiendo desde un compuesto puro.

Considérese ahora el caso de una mezcla ternaria (pudiéndose extender el concepto a una mezcla de "*n*" componentes), para evaluar las posibilidades de bifurcación desde

cualquiera de sus componentes puros. La matriz Jacobiana de la ecuación (F.6) evaluada en el componente puro dos será:

$$H_X = \begin{bmatrix} 1_1 - \lambda x_1 K_{1,1} & 0 \\ -\lambda x_2 K_{2,1} & 1 - \lambda x_2 K_{2,2} \end{bmatrix}_{X_2=1} \quad ; \text{además:} \quad H_\lambda = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}_{X_2=1}$$

y es sabido del álgebra lineal que esta matriz será singular solo cuando se cumpla que $\lambda x_1 K_{1,1}$=1 y/o $\lambda x_2 K_{2,2}$=1 , en el primer caso una bifurcación desde el vértice dos a un punto del lado binario dos-tres , durante el cual $x_1 = 0$, y en el segundo caso una bifurcación desde el vértice dos a un punto del lado binario dos-uno, durante el cual $x_3 = 0$. Análogamente los azeótropos ternarios bifurcarán desde una curva solución que pertenece algún punto de los lados binarios uno-dos, dos-tres, o tres-uno.

Trazado de la curva solución y predicción de los puntos singulares.

Cuando se utilizan las ecuaciones diferenciales homotópicas $(HDE's)$ (D.J.Vickery and R. Taylor ,1986) para resolver el conjunto de ecuaciones (F.7) o (F.10), integrándolas en función del parámetro de continuación variándolo gradualmente en el dominio [0 1], implementando para ello un método predictor- corrector, se esta asumiendo que para todo punto $X(\lambda)$ de la curva se debe de cumplir que :

$$DET(H_X) \neq 0 \qquad \text{(F.16)}$$

O bien, que a lo largo de toda la curva H_X^{-1} existe. Por lo tanto de esta manera el método está imposibilitado a predecir los puntos de bifurcación de la misma además de otros puntos singulares. Una solución a este problema consiste en "reparametrizar" cada una de las variables como una función de su propia longitud de arco $"S"$ descrita, es decir, reparametrizar la curva con respecto a la longitud de arco de la misma (E.L.Allgower and K.George,1990), (A. Dold and B.Eckmann1980), (A.Speight,1999), (C.A.Sanchez ,2004), (J.A.García, 2004), esto es :

$$C(s) = [x_1(s), x_2(s), \ldots x_{n-1}(s), \lambda(s)] = [X(s), \lambda(s)] \qquad \text{(F.17)}$$

Convirtiéndose el problema en:

$$H(C(s)) = 0, \qquad \text{(F.18)}$$

Por lo tanto diferenciando con respecto a "S", se obtiene:

$$\frac{\partial H}{\partial C}\frac{dC}{dS} = 0 \qquad = \qquad \sum_{j=1}^{n+1} \frac{\partial H}{\partial C_i} C_j' = 0 \qquad \text{(F.19)}$$

donde $\frac{\partial H}{\partial C} = [H_X \; H_\lambda^T] = DH(C(s))$ y puede ser vista como una de Jacobiana de orden $(N, N+1)$ y $\frac{\partial C}{\partial S}$ es el vector tangente inducido por la misma , que puede ser determinado aproximadamente iterando partiendo de las definiciónes de vector tangente e inversa de Moore-Penrose (K.George, 1981) , (A. Dold and B.Eckmann1980), otra posibilidad es generar una descomposición triangular de $\left(\frac{\partial H}{\partial C}\right)^T$, como la QR, donde a partir de Q y R son obtenidos el vector tangente $\left(\frac{\partial C}{\partial S}\right)$ y la inversa Moore-Penrose (Zangwill ,1981).

En las referencias bibliográficas anteriormente mencionadas, lo que buscaban era generar el algoritmo que les permitiera ante la eventualidad de un punto de bifurcación, cambiar de orientación la curva y poder mantener la trayectoria establecida. Sin embargo como se pude ver el problema que suscita este cálculo es todo lo contrario: generar el algoritmo que ante la eventualidad del punto de bifurcación permita **el trazado de la nueva curva solución , es decir,** abandone la "vieja" y salte a la "nueva"; cuya condición inicial para poder integrar la ecuación (F.19), será el punto de bifurcación hallado. Estas ideas se explican con más detalle a continuación:

sea $G = \begin{pmatrix} DH(C(S)) \\ \left[\frac{dC}{dS}\right]^T \end{pmatrix}$ = la matriz Jacobiana **aumentada,** que esta siendo evaluada continuamente desde el punto s=0. Si durante la trayectoria se encuentra un punto "b" de la curva para el cual el determinante de G cambie de signo ($Det(G)_{S+\Delta S} * Det(G)_S < 0$), entonces $b = c(0)$ es un punto de bifurcación , ya que dicho punto causó el cambio de signo de $\frac{dC}{dS}$. Al implementar un algoritmo predictor-corrector, a partir de una condición inicial para la ecuación (F.19), dicho punto en cuestión puede ser fácilmente detectado , y bastará con un simple cambio de signo para continuar trazando $C(S)$, más allá de "b", pero usando una orientación opuesta . Para la determinación de los azeótropos lo que se requiere es **trazar la curva bifurcada,** siendo este un problema numéricamente más complejo y el algoritmo propuesto para tal fin se discute a continuación.

Algoritmo de cálculo (F.1):

(Método Predictor – Corrector de Haselgrove)

Sea A = $DH(C(S))$ Jacobiana de orden $(N, N+1)$ y $t(A) = \frac{\partial C}{\partial S}$ es el vector tangente inducido por la misma, se debe de cumplir que:

- $At(A) = 0$
- $\|t(A)\| = 1$
- $\det\begin{pmatrix} A \\ t(A)^T \end{pmatrix} > 0$ (orientación).

Cuya matriz inversa Moore – Penrose viene dada por (A.Donald and B.Eckman, 1980), (B. Israel,1974):

$$A^{+} = A^{T}\left(AA^{T}\right)^{-1} \qquad \text{(F.20)}$$

La cual presenta las siguientes propiedades:

$$AA^{+} = I$$

$$A^{+}A = I - t(A)t(A)^{T}$$

Paso 0) Inicialice en S_0=0 , y asignar:

- El tamaño de paso mínimo para el paso predictor Δp
- El cambio máximo relativo de H Δc
- El cambio máximo de las variables al corregir k
- Longitud deseada de S.= S_F
- Tolerancia e

Paso1) Estimar $C(S=0)=[X_0, \lambda_0]^T$, hacer $\Delta S = \Delta p$

- Para una bifurcación desde un compuesto puro a un binario, la composición inicial X_0 pude ser la de un compuesto puro y λ_0 se halla resolviendo $h_i = \bar{y}_i - x_i = 0$ para el mismo puro. Es decir queda "a priori" determinado el punto de intersección (λ_0) entre la curva solución del componente puro y la curva solución del binario. Así:

$$-\lambda\frac{P_i^{sat}}{P} + \lambda\left(\frac{\gamma_i P_i^{sat}}{\phi_i^{V} P}\right) = 1$$

$$\lambda\left(K_i^{REAL} - K_i^{ID}\right) = 1 - K^{ID} \qquad \text{(F.21)}$$

$$\lambda_o = \left(\frac{1-K_i^{ID}}{K_i^{REAL} - K_i^{ID}}\right)$$

es decir los K_i^{REAL} serán medidos a condiciones de dilución infinita , y T_0, Y_0 serán los dados por la ley de Raoult a estas condiciones.

Paso 2) Paso predictor: Utilizar la definición de vector tangente, dada por el método de euler, y predecir los valores en $s^{k+1} = s^{k} + \Delta S$, esto es:

$$Y = C(S + \Delta S) = C(S) + \Delta p.\left(\frac{dC}{dS}\right) \qquad \text{(F.22)}$$

Paso 3) Paso corrector: Retornar a la curva solución utilizando el paso corrector de Haselgrove.

$$Z = Y - \sigma.A^{+}H(C) \qquad \text{(F.23)}$$

Aquí $|\sigma| = 0.2$ y su signo estará determinado por $(H(C) - e)$

- **Paso 3.1)** Monitorear durante la integración la existencia de nuevos puntos de bifurcación , esto es:
  - **Si** ($Det(G)_{S+\Delta S} * Det(G)_S < 0$) , " Existe un nuevo punto de bifurcación", hacer: $f(0) = Det(G)_S$; $f(1) = Det(G)_{S+\Delta S}$

    $\lambda(0) = \lambda_S$ **;** $\lambda(1) = \lambda_{s+\Delta s}$

    Aplicar el **método de la secante** (recomendado al lector) , o **la bisección** y encontrar el λ_b para el cual $Det(G) \approx 0$, y almacenarlo $B_j = \lambda_{bj}$., luego pasar a (4).
  - **Sino** , esto es, ($Det(G)_{S+\Delta S} * Det(G)_S > 0$) pasar a (4)

Paso 4) Test de convergencia: una vez se retorna a la curva solución (valores corregidos) , se debe evaluar unas reglas de decisión para prevenir que el algoritmo "salte" ó pase por encima de otro punto de bifurcación, además de controlar el tamaño de paso ante la eventualidad de una "inflexión " en el trazado de la curva o simplemente mirar la coherencia en los datos encontrados .

- **Si** $\|H(C)\| < 4e$ **&** $\frac{\|H(C) - H(X)\|}{\|H(X)\|} < \Delta c$ **&** $\frac{\|H(C)\|}{\|H(C)\|} < k$

  Hacer $\Delta S = 2 * \Delta S$ **y** pasar al Paso (5)

- **Si no** pero $\Delta S = \Delta S_{\min}$ pasar al paso (5)
- **Si no** pero $\Delta S > \Delta S_{\min}$ **Hacer** $\Delta S = \Delta S_{\min}$ y regresar a **(1)**

Paso 5) Actualizar las variables , esto es hacer **C=Z** y verificar:

- **Si** $\lambda \geq 1$ **y no existe ningún elemento** en el vector B: **“** la solución fue encontrada, y no existe ningún punto en esta curva solución que bifurque hacia otro azeótropo” $\therefore$ **Termina el proceso.**
- **Si** $\lambda \geq 1$ **y existe algún elemento** en el vector B: **“** la solución fue encontrada, y existe otro punto en esta curva solución que bifurcará hacia otro azeótropo” $\therefore$ retornar con b_{jk} al **paso 0** para encontrar el azeótropo de orden superior.
- **Si** $\lambda < 1$ **y** $S < 1$**, Retornar al paso 1**
- **Si** $\lambda < 1$ **y** $S \equiv S_F$ **,** se hace necesario **detener el procedimiento y** aumentar la longitud deseada de la curva

(NOTA: El anterior algoritmo deberá ejecutarse sobre cada vértice del simplex concentracional , es decir, para cada compuesto puro).

Resultados:

Este algoritmo se probó con varios sistemas que presentaban azeotropía , para los cuales se conocían sus valores experimentales reportados, dando resultados muy satisfactorios. (Debe de aclararse que una buena predicción de los azeótropos esta muy influenciada por la rigurosidad, y objetiva selección del modelo de equilibrio utilizado).Así por ejemplo considérese la mezcla Acetona, Cloroformo, Metanol.

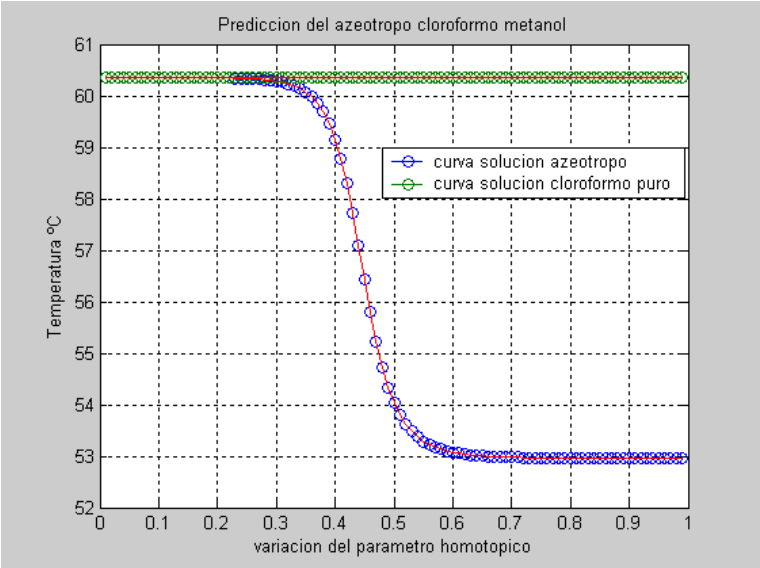


Figura F.3). Diagrama de bifurcación para la predicción de un azeótropo binario, a partir del cloroformo puro. (P=1 atm)

Si tomamos el cloroformo puro como valor inicial, cuya temperatura de ebullición a 1 atm es de **60.36 ºC**, como se puede observar en la figura (F.3) en algún valor del parámetro homotópico en el intervalo [0.2 0.3] existe un punto de bifurcación, cuya curva solución lleva a la predicción del azeótropo de mínimo Cloroformo-Metanol **(52.96ºC).**

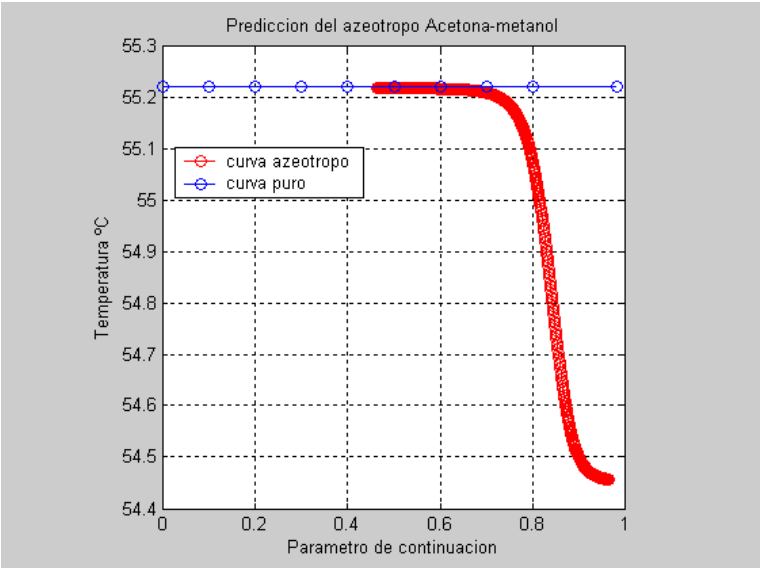


Figura F.4). Diagrama de bifurcación para la predicción de un azeótropo binario, a partir de la Acetona pura. (P=1 atm).

Una prueba de robustez para el anterior algoritmo, consistió en la determinación del azeótropo de mínimo Acetona –Metanol, ya que como es conocido solamente hay aproximadamente un $\Delta^{o}C \approx 1$de diferencia, entre la acetona puro (55.22°C) y dicho azeótropo (54.3 ºC); como se pude observar en los datos experimentales, y en la predicción arrojada, Figura (F.3). Para este trazado se observa como el algoritmo debe reducir su tamaño de paso para la correcta predicción.

Igualmente durante el trazado del ramal de bifurcación para el azeótropo binario Cloroformo-Metanol , se detecto la presencia de otro punto de bifurcación que al tomarlo como nuevo estimado para la nueva inicialización del algoritmo, bifurco hacia al **azeótropo** ternario Acetona-Cloroformo-Metanol , de temperatura predicha **(57.21ºC),** como se puede observar en la figura (F.4). La comparación entre los valores reportados en la literatura (Z.T.Fidkowski, M.F.Malone, et al 1993), (N.Aslam, Aydin K. Sunol) se da en la tabla (F.1).

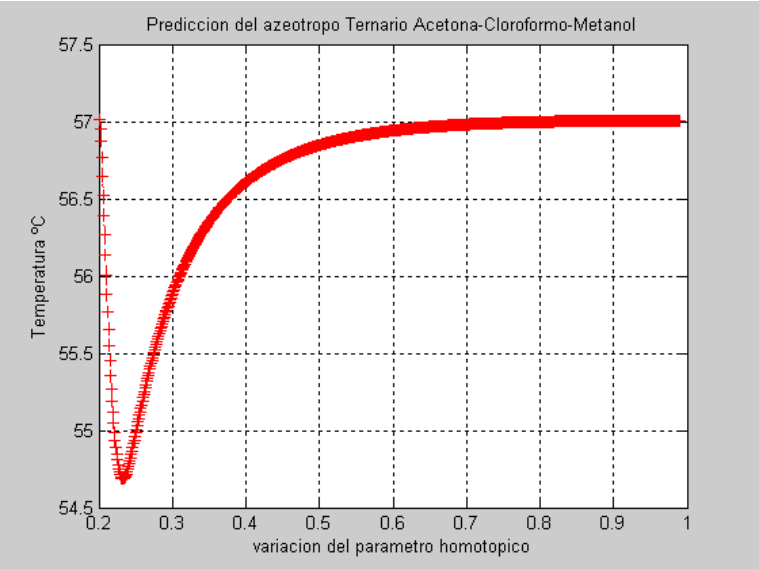


Figura F.5). Diagrama de bifurcación para la predicción del azeótropo Ternario. Acetona – Cloroformo-Metanol. A partir de la curva solución del azeótropo Cloroformo-Metanol.

Tabla F.1) Comparación de los datos reportados en la literatura con los predichos, usando el modelo NRTL - PSRK

		Datos Reportados (exp.)			Este trabajo		
Azeótropo	Temperatura	x_{aceona}	$x_{cloroformo}$	$x_{me\ tan\ ol}$	x_{aceona}	$x_{cloroformo}$	$x_{me\ tan\ ol}$
Cloroformo-Metanol	52.96ºC	0	0.6482	0.3418	0.0000	0.6620	0.3380
Acetona – Metanol	54.454ºC	0.7944	0	0.2056	0.8004	0.0000	0.1996
Acetona – cloroformo	65.48ºC	0.3437	0.6563	0	0.3392	0.6608	0.0000
Acetona-Cloroformo-Metanol	57.53ºC	0.3234	0.2236	0.4530	0.3147	0.2424	0.4429

Una extensión y aplicación lógica del procedimiento anteriormente mencionado, consiste en predecir cual es la presión a la cual aparecen nuevos azeótropos o bien encontrar la **presión a la cual desaparecen los azeótropos del sistema,** esta predicción se conoce como el cálculo de la **presión de bifurcación** (N.Aslam, Aydin K. Sunol, 2003), y es de vital importancia para la modelación y propuestas de esquemas tecnológicos.

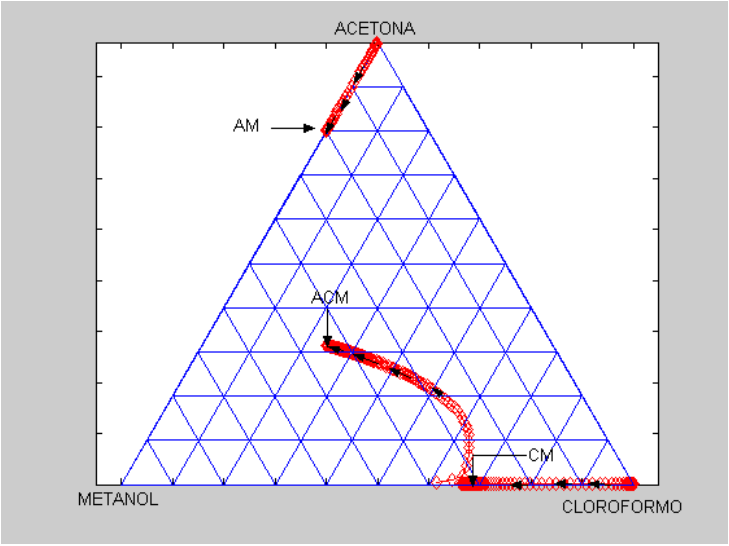


Figura F.6) Azeótropos como bifurcación en el simples concentracional. A ellos llegarán o saldrán las curvas de residuo.

BIBLIOGRAFÍA:

- Allgower, E.L , George , K, 1990 Numerical Continuation methods . Springer-Verlag an introduction ,1981

- Aslam.N, Aydin K. Sunol : Raliable computation of binary homogeneous azeótropos of multi-component mixtures al higher pressures Chem. Eng, Sci 2004, 59, 599-609

- Bausa, J. Watzford R.V, and Marquardt W. Shortcut methods for nonideal multicomponent distillation: 1.Simple Columns AIChe Journal 1998, vol 44. N°10

- .Verlag ,1981

- Doherty, M.F; Caldarola, G.A. Design and síntesis of homogeneous azeotropic distillations. 3. Ind.Eng.Chem. Fundam 1985, 24, 474-485.

- Dragomir R.M, Jobson M, Conceptual design of single feed hybrid reactive distillation columns. Chemical Engineering Science 60 (2005) 4377-4395

- Erbar,R,C and Maddox , R.N. Minimun reflux rate for multicomponent distillation by rigorous plate calculations. Can. J. chem. Engng 1988, 2, 25 – 30

- Gert jan A.F Fien and Y.A. Liu. Heuristic synthesis and shortcut design of separation processes using residue curve maps: A review Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, 2505 – 2522

- Holland, C.D Multicomponent Distillation Prentice Hall

- Julka V. and Doherty M.F Geometric Behavior and minimum flows for no ideal multicomponent distillation Chem. Eng, Sci 1990, 45, 1801-1822

- Koheler J., Aguirre P and Blass E .Minimum Reflux Calculations for nonideal mixtures using thr reversible distillation model. Chem. Eng, Sci 1991, 46, N°12, pp 3007-3021.

- Lewis W.K. and Matheson G.L Estudios en destilación de columnas de rectificación para gasolina natural y refinado Ind Eng Chem, 1932, 24.

- Petlyuk, F.B Rectification of zeotropic, azeotropic, and continuous mixtures in simple and complex infinite columns whit finite reflux. Theor. Found. Chem Engng (English translation) 1978, 12, 671-678

- Petlyuk F.B, Serafimov L.A, Avet´yan V.S and Vinogradova. Trajectories of reversible rectification when one of the components completely disappears in each section. Theor. Found. Chem.. Engng (English Translation) 1981, 185-192.

- Petlyuk F.B. and Danilov R.Yu Theory of distillation trajectory bundles and its application to the optimal design of separation units: Distillation trajectory Bundles at finite reflux. Trans IChemE, 2001, Vol 79, Part A.

- Pisarenko , Yu.A.; Danilov, R.Yu. and Serafimov, LA. Application of the Concept of Limiting Paths to Estimating the Feasibility of Steady States in Analyzing the Statics of Reactive-Rectification Processes. : Theorical Foundations of Chemical Engineering. Vol. 31, No.1 (1997); p. 49

- Pisarenko, Yu.A.; Cardona, C.A.; Danilov, R.Yu. and Serafimov, LA. Design Method of Optimal Technological Flowsheets for Reactive Distillation Processes. En : Recents Progress en Genie des Procedes. Vol. 13, No. 68 (1999).

- Shiras R. N, Hanson D. N calculation of minimum reflux in distillation columns , 1950 Ind Engng Chem 42, 871-876

- Van Dongen, D, B Doherty M.F Design and Synthesis of homogeneus azeotropic Distillation 1. Ind Eng Chem Fundam 1985, 24 , 454 – 463

- Wahnschafft O.M Synthesis of separation systems for azeotropic mixtures with an emphasisi on Distillation Based Methods. Eng Desg. Res., 1992

- Wahnschafft O.M, Koheler J W, Blass E, Westerberg A. The product Composition Regions of single – feed Azeotropic Distillation Columns Ind Eng. Chem, 1992, 321 2345 -2362