

# Formulación y cálculo numérico de una destilación diferencial para una mezcla de multicomponentes

La técnica numérica presentada en este trabajo soluciona el sistema diferencial de una destilación "Rayleigh", como una de las mejores aproximaciones al evento físico que sucede en esta operación. La variación infinitesimal de la composición de los componentes, en la mezcla líquida, se obtiene al solucionar la respectiva ecuación diferencial y la nueva temperatura de punto de burbuja se evalúa mediante una técnica numérica adecuada. Una revisión exhaustiva de las técnicas numéricas para la integración del sistema de ecuaciones diferenciales y de la valoración del respectivo punto de burbuja, permite presentar un algoritmo apropiado para un cálculo con gran exactitud y eficiente en términos del tiempo de computación. El sistema diferencial se integra numéricamente mediante un método de Runge Kutta de cuarto grado y la temperatura del punto de burbuja se evalúa por un método mejorado de memoria -IMM-. El programa elaborado calcula el grado de la destilación, la temperatura, las composiciones instantáneas del líquido y del vapor y la composición media del destilado.

**HERMES A. RANGEL JARA**  
Ingeniero Químico, M.Sc.I.Q.  
Profesor Asociado, U.N.

**JORGE E. LINARES RODRÍGUEZ**  
Ingeniero Químico  
Profesor Asociado, U.N.

## INTRODUCCION

La solución de la ecuación diferencial originada en una destilación diferencial para un sistema binario, al menos que se disponga de una relación algebraica entre las composiciones del líquido y del vapor, debe hacerse en una forma gráfica [9]. Para evitar la integración gráfica o cuando se resuelve un sistema de multicomponentes se apela al recurso aproximado del uso de alguna volatilidad relativa promedio [5], y así lograr una relación analítica que permite una solución del problema. La forma de cálculo indicada anteriormente soluciona el problema de manera más o menos satisfactoria si el comportamiento del sistema puede ser una aproximación ideal. Para situaciones reales la solución necesariamente tiene que ser mediante una formulación numérica del problema, la cual engloba a su vez los casos simplificados anotados anteriormente.

La formulación numérica del sistema diferencial se efectúa con respecto a la variación en el líquido. Se examinaron dos técnicas numéricas para la integración del sistema de ecuaciones diferenciales que se origina: un método de integración de Euler y un método de integración de Runge Kutta de cuarto orden con las constantes estándares de Kutta [1], [2]. La integración por el método de Runge Kutta resultó numéricamente más estable y con un paso menor de integración dio una mejor exactitud. Las técnicas de Euler y Euler mejorado con predicción-corrección, se examinaron debido a la facilidad numérica de programación y al menor número de rutinas de cálculo, pues el método de integración debe ser lo suficientemente rápido y preciso debido a la gran cantidad de operaciones involucradas en la solución del problema. Para la valoración de la temperatura del punto de burbuja se utilizó un método mejorado de memoria -IMM- que trabaja con una interpolación inversa basada en fracciones continuas. Estas técnicas de interpolación basadas en fracciones continuas han sido propuestas en informaciones recientes [7], [8]. La técnica de frac-

ciones parciales continuas para representar una ecuación no lineal reduce el número de operaciones matemáticas, cuando se compara con métodos tradicionales, y adicionalmente, la representación en fracciones permite una fácil adaptación algorítmica muy útil para ser implementada a nivel de computación.

En forma abreviada se presenta el cálculo de raíces por medio de fracciones continuas, el método IMM y el algoritmo de cálculo. Los métodos de integración anotados anteriormente, debido a que son técnicas numéricas convencionales, no son desarrollados.

**BASES CONCEPTUALES**

**Destilación diferencial**

Si durante un número infinito de vaporizaciones instantáneas sucesivas de un líquido, sólo se evapora instantáneamente una fracción infinitesimal del líquido cada vez, el resultado neto sería equivalente a una destilación diferencial o sencilla [9].

La aproximación matemática debe ser diferencial y pueden escribirse dos balances de materiales diferenciales para representar el proceso:

$$-dD = dL \tag{1}$$

$$-y_i dD = L dx_i + x_i dL \tag{2}$$

L, moles del líquido en cualquier momento

dD, dL diferenciales de vapor y líquido

x<sub>i</sub>, y<sub>i</sub>, composiciones molares instantáneas del líquido y del vapor.

La relación de equilibrio entre las fases, para cada componente, se expresa así:

$$Y_i = K_i x_i \tag{3}$$

donde K<sub>i</sub>, es el coeficiente de distribución.

La ecuación (2) puede plantearse como:

$$dx_i / dL = (x_i / L) [K_i - 1] \tag{4}$$

Para n componentes en la mezcla:

$$dx_1 / dL = (x_1 / L) [K_1 - 1]$$

$$dx_2 / dL = (x_2 / L) [K_2 - 1]$$

.....

.....

$$dx_i / dL = (x_i / L) [K_i - 1] \tag{5}$$

.....

.....

$$dx_{n-1} / dL = (x_{n-1} / L) [K_{n-1} - 1]$$

$$dx_n / dL = (x_n / L) [K_n - 1]$$

La función de temperatura de punto de burbuja es [4]:

$$f(t) = \sum_{i=1}^n K_i x_i - 1 \tag{6}$$

El sistema de ecuaciones diferenciales (5) es necesario solucionarlo para cada variación infinitesimal dL y para esto es necesario utilizar un método numérico de integración. Originadas las nuevas composiciones en el líquido debe calcularse la respectiva temperatura de punto de burbuja y con ésta se valoran los coeficientes de distribución. Este proceso se lleva hasta el grado de destilación deseado, lo que permite llevar un histograma completo de la operación.

Como caso de estudio se utilizará el relativo a una mezcla de hidrocarburos ligeros con predominio de la serie parafínica, compuestos para los cuales se han obtenido correlaciones satisfactorias conducentes al cálculo del coeficiente de distribución (K<sub>i</sub>). En efecto, McWilliams [6] presenta la siguiente ecuación de correlación para K<sub>i</sub> en función de la presión (en Psia) y de la temperatura en (°R):

$$\ln(K_i) = a_{1i} (1/t^2) + a_{2i} (1/t) + a_{3i} (\ln t) + a_{4i} t + a_{5i} t^2 + a_{6i} + a_{7i} (\ln p) + a_{8i} (1/p^2) + a_{9i} (1/p) + a_{10i} (\ln p)^2 + a_{11i} (\ln p)^3 + a_{12i} (p) \tag{7}$$

en donde: 14.7 Psia < p < 120 Psia y 460°R < t < 760°R

La información sobre las constantes (a<sub>i</sub>) está provista para los siguientes hidrocarburos (en el orden respectivo asociado con el programa de computador): 1. Metano, 2. Etileno, 3. Etano, 4. Propileno, 5. Propano, 6. Isobutano, 7. n-Butano, 8. Isopentano, 9. n-Pentano, 10. n-Hexano, 11. n-Heptano, 12. n-Octano, 13. n-Nonano, 14. n-Decano.

**Cálculo de raíces con fracciones continuas**

Sea la función no lineal y(t) a la cual se desea encontrar la raíz, en un intervalo I = [a,b], por lo tanto:

$$y(t) = 0 \tag{8}$$

Si t = φ(y), la función inversa, puede formarse y aproxi-



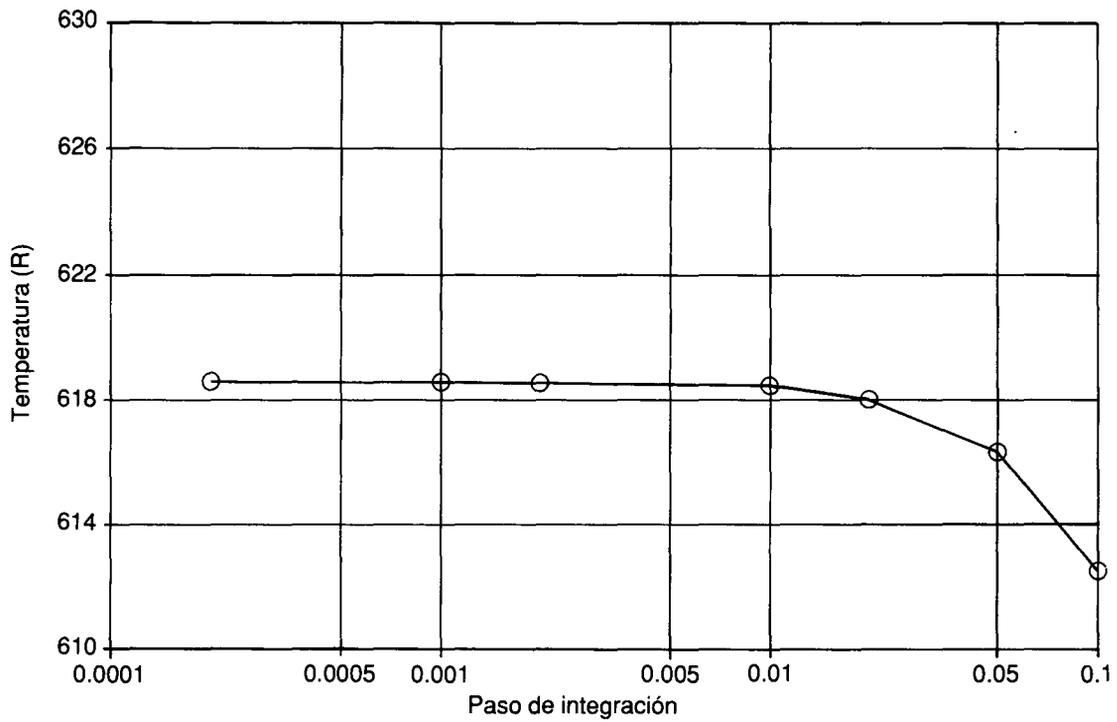


FIGURA 1. Precisión de la formulación numérica

**RESULTADOS Y CONCLUSIONES**

--Para una presión de 100 psia y una composición en la alimentación de:  $x(1)= 0.02$ ,  $x(2)= 0.02$ ,  $x(3)= 0.02$ ,  $x(4)= 0.02$ ,  $x(5)= 0.02$ ,  $x(6)= 0.20$ ,  $x(7)= 0.20$ ,  $x(8)= 0.20$ ,  $x(9)= 0.20$ ,  $x(10)= 0.10$ ,  $x(11)= 0.00$ ,  $x(12)= 0.00$ ,  $x(13)= 0.00$  y  $x(14)= 0.00$ , se obtuvieron los siguientes resultados:

Para estudiar la bondad y precisión de la formulación y técnica numérica se examinó el paso máximo en el proceso de integración que permitiese representar con gran exactitud la simulación de la destilación diferencial. En la figura 1, efectuada una destilación parcial del 20% del líquido original, se indica cómo incide el paso de integración sobre el valor de la temperatura de punto de burbuja. A partir de un valor de  $dL= 0.005$  la formu-

lación numérica coincide con la aproximación conceptual de la operación física; es decir, un menor paso de integración origina la misma respuesta en el fenómeno. Con  $dL= 0.01$  la exactitud es más que suficiente para representar, en términos prácticos, el proceso de separación. Lo anterior fue validado para diferentes composiciones iniciales y grados de destilación, para la mezcla de hidrocarburos utilizada como caso de estudio. Esto no puede llevarse extensivamente a otras situaciones, sino que cada caso amerita un análisis numérico preliminar como el presentado anteriormente.

En la tabla, para la composición inicial anteriormente anotada, se muestran los resultados -para diferentes porcentajes en la destilación- de la temperatura, composiciones instantáneas del líquido y del vapor, y de la composición media del destilado.

**Tabla**

Destilado=0.0  
Temperatura= 537.455 R°

|              | Líquido         | Vapor           | Destilado        |
|--------------|-----------------|-----------------|------------------|
| Composición: | $x(1)= 0.00200$ | $y(1)= 0.45046$ | $ym(1)= 0.00000$ |
|              | $x(2)= 0.00200$ | $y(2)= 0.13824$ | $ym(2)= 0.00000$ |
|              | $x(3)= 0.00200$ | $y(3)= 0.08547$ | $ym(3)= 0.00000$ |
|              | $x(4)= 0.00200$ | $y(4)= 0.03226$ | $ym(4)= 0.00000$ |
|              | $x(5)= 0.00200$ | $y(5)= 0.02723$ | $ym(5)= 0.00000$ |

|               |                |                 |
|---------------|----------------|-----------------|
| x(6)= 0.00200 | y(6)= 0.11467  | ym(6)= 0.00000  |
| x(7)= 0.00200 | y(7)= 0.08095  | ym(7)= 0.00000  |
| x(8)= 0.00200 | y(8)= 0.02653  | ym(8)= 0.00000  |
| x(9)= 0.00200 | y(9)= 0.03569  | ym(9)= 0.00000  |
| x(10)=0.00200 | y(10)= 0.00845 | ym(10)= 0.00000 |

Destilado= 0.25

Temperatura= 622.966 R°

|              | Líquido        | Vapor          | Destilado       |
|--------------|----------------|----------------|-----------------|
| Composición: | x(1)= 0.00001  | y(1)= 0.00030  | ym(1)= 0.07996  |
|              | x(2)= 0.00133  | y(2)= 0.01565  | ym(2)= 0.07600  |
|              | x(3)= 0.00371  | y(3)= 0.02913  | ym(3)= 0.06886  |
|              | x(4)= 0.01103  | y(4)= 0.04032  | ym(4)= 0.04689  |
|              | x(5)= 0.01227  | y(5)= 0.03976  | ym(5)= 0.04318  |
|              | x(6)= 0.18510  | y(6)= 0.28755  | ym(6)= 0.24469  |
|              | x(7)= 0.20187  | y(7)= 0.24217  | ym(7)= 0.19437  |
|              | x(8)= 0.23674  | y(8)= 0.12563  | ym(8)= 0.08976  |
|              | x(9)= 0.22538  | y(9)= 0.17249  | ym(9)= 0.12384  |
|              | x(10)= 0.12253 | y(10)= 0.04694 | ym(10)= 0.03239 |

Destilado= 0.50

Temperatura= 637.253 R°

|              | Líquido        | Vapor          | Destilado       |
|--------------|----------------|----------------|-----------------|
| Composición: | x(1)= 1.1E-10  | y(1)= 3.6E-09  | ym(1)= 0.03999  |
|              | x(2)= 0.00001  | y(2)= 0.00017  | ym(2)= 0.03998  |
|              | x(3)= 0.00020  | y(3)= 0.00169  | ym(3)= 0.03979  |
|              | x(4)= 0.00343  | y(4)= 0.01393  | ym(4)= 0.03656  |
|              | x(5)= 0.00454  | y(5)= 0.01643  | ym(5)= 0.03545  |
|              | x(6)= 0.14084  | y(6)= 0.24884  | ym(6)= 0.25915  |
|              | x(7)= 0.17861  | y(7)= 0.24653  | ym(7)= 0.22138  |
|              | x(8)= 0.27931  | y(8)= 0.17815  | ym(8)= 0.12068  |
|              | x(9)= 0.23906  | y(9)= 0.22079  | ym(9)= 0.16093  |
|              | x(10)= 0.15396 | y(10)= 0.07343 | ym(10)= 0.04603 |

Destilado= 0.75

Temperatura= 615.010 R°

|              | Líquido        | Vapor          | Destilado       |
|--------------|----------------|----------------|-----------------|
| Composición: | x(1)= 8.7E-19  | y(1)= 2.7E-17  | ym(1)= 0.02666  |
|              | x(2)= 3.8E-09  | y(2)= 5.1E-08  | ym(2)= 0.02666  |
|              | x(3)= 9.1E-07  | y(3)= 8.2E-06  | ym(3)= 0.02666  |
|              | x(4)= 0.00035  | y(4)= 0.00159  | ym(4)= 0.02654  |
|              | x(5)= 0.00064  | y(5)= 0.00258  | ym(5)= 0.02645  |
|              | x(6)= 0.07655  | y(6)= 0.15188  | ym(6)= 0.24114  |
|              | x(7)= 0.12833  | y(7)= 0.20099  | ym(7)= 0.22388  |
|              | x(8)= 0.34419  | y(8)= 0.25932  | ym(8)= 0.15193  |
|              | x(9)= 0.23710  | y(9)= 0.25939  | ym(9)= 0.18763  |
|              | x(10)= 0.21281 | y(10)= 0.12422 | ym(10)= 0.06239 |

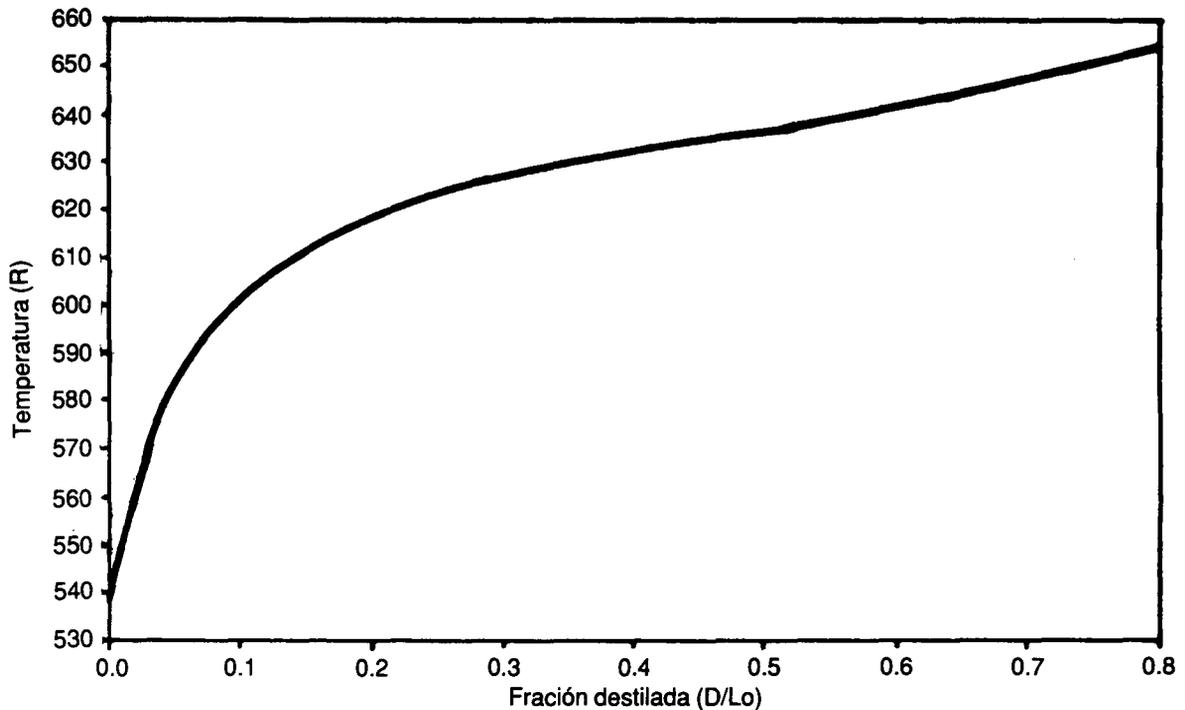


FIGURA 2. Perfil de temperatura durante la destilación diferencial

En la figura 2 se detalla el perfil de temperatura, con respecto a la fracción destilada (D/Lo), a medida que avanza la destilación diferencial, hasta un grado de separación del 80%. Lo son las moles totales iniciales.

Como una conclusión general, la formulación numérica desarrollada en este artículo -de una destilación diferencial para una mezcla de multicomponentes- es una ex-

celente alternativa para la solución real del problema. Las técnicas numéricas asociadas a la formulación para la solución del sistema de ecuaciones diferenciales y el cálculo de las temperaturas de burbuja- permiten elaborar una de las mejores representaciones de la operación, debido a la agilidad, exactitud, aproximación conceptual y relativa facilidad de programación.

### Bibliografía

1. Carnahan, B., Luther, A. *Applied Numerical Methods*. Wiley, J. O., 1969.
2. Constantinides, A. *Applied Numerical Methods with personal computers*. McGraw-Hill Book Co., 1988.
3. Hildebrand, F.B., *Introduction to Numerical Analysis*. Second Edition. McGraw-Hill. 1974.
4. Holland, C.D. *Fundamentos de destilación de mezclas multicomponentes*. McGraw-Hill. Book Co., Ed. Limusa. 1988.
5. King, J. *Procesos de separación*. McGraw-Hill Book Co., Ed. Reverte. 1980.
6. McWilliams, M.L. "An equation to relate K-factors to pressure and temperature". *Plant Notebook. Chemical Eng.* Oct. 29, 1973.
7. Pang, T., Knopf, F.C. "Numerical analysis of single variable problems with the use of continued fractions". *Computers Chem. Eng.* 10, 87, 1986.
8. Shacham, M. "An improved memory method for the solution of a nonlinear equation". *Chem. Eng. Sc.* 44, p. 1495, 1989.
9. Treybal, R.E., *Mass transfer operations*. McGraw-Hill Book Co. Second edition, 1980.

## Anexo

```

REM " -----
REM " Este programa calcula numéricamente una destilación diferencial para"
REM " una mezcla de hidrocarburos ligeros. El sistema de ecuaciones"
REM " diferenciales se integra por un método de Runge Kutta de cuarto orden"
REM " y las temperaturas de punto de burbuja por IMM."
DIMa(14,11),a1(1),a2(14),a3(14),a4(14),a5(14),a6(14),a7(14),a8(14),a9(14)
DIMa10(14),a11(14),x(14),k(14),xf(14)ym(14)
DIMy(50),t(50),aa(50),b(50),c(50),fi(50),f(14),savy(14),phi(14)
INPUT "número de componentes=?",n%
INPUT "presión (Psia)=?",p
For i%=1 TO 14
    PRINT "x(;;i%;)=?"
    INPUT x(i%)
NEXT i%
GOSUB datos
REM "----ordenamiento----"
Ordenamiento:
j%=1
FOR i%=1 TO 14
    IF x(i%)>0 THEN
        x(j%)=x(i%)
        a1(j%)=a(i%,1)
        a2(j%)=a(i%,2)
        a3(j%)=a(i%,3)
        a4(j%)=a(i%,4)
        a5(j%)=a(i%,5)
        a6(j%)=a(i%,6)
        a6(j%)=a(i%,7)
        a8(j%)=a(i%,8)
        a9(j%)=a(i%,9)
        a10(j%)=a(i%,10)
        a11(j%)=a(i%,11)
        j%=j%+1
    ENDIF
NEXT i%
REM "----comienzo----"
contador%=25
FOR i%=1 TO n%
    xf(i%)=x(i%)
NEXT i%
INPUT "t1=";t1
t1=200
t2=760
GOSUB imm1
REM "-----método de Runge Kutta-----"
kutta:
d1=-1
rutina1:

```

```

paso 1:
GOSUB derivadas
paso2:
FOR j%=1 TO n%
    savy(j%)=x(j%)
    phi(j%)=f(j%)
    x(j%)=savy(j%)+0.5*d1*f(j%)
NEXT j%
1=1+0.5*d1
GOSUB derivadas
paso3:
FOR j%=1 TO n%
    phi(j%)=phi(j%)+2*f(j%)
    x(j%)=savy(j%)+0.5*d1*f(j%)
NEXT j%
paso4:
FOR j%=1 TO n%
    phi(j%)=phi(j%)+2*f(j%)
    x(j%)=savy(j%)+d1*f(j%)
NEXT j%
1=1+0.5*d1
GOSUB derivadas
paso5:
FOR j%=1 TO n%
    x(j%)=savy(j%)+(phi(j%)+f(j%))*d1/6
NEXT j%
REM "---normalización---"
ssum=0
FOR i%=1 TO n%
    s    sum=ssum+x(i%)
NEXT i%
FOR i%=1 TO n%
    x(i%)=x(i%)/ssum
NEXT i%
t1=tb
t2=tb+20
GOSUB imm1
GOTO rutina1
REM "-----coeficientes de distribución-----"
PROCEDURE datos
    FOR i%=1 TO 14
        FOR j%=1 TO 11
            READ a(i%,j%)
        NEXT j%
    NEXT i%
    DATA -2.9286e5, 0, 0, 0, 0, 8.2445, -0.8951, 59.8465, 0, 0, 0,
    DATA -6.00076875e5, 0, 0, 0, 0, 7.90595, -0.84677, 42.94594, 0, 0, 0,
    DATA -6.8724825e5, 0, 0, 0, 0, 7.90699, -0.886, 49.02654, 0, 0, 0,
    DATA -9.23484687e5, 0, 0, 0, 0, 7.71725, -0.87871, 47.67624, 0, 0, 0,
    DATA -1.0955349e6, 4.0279321e2, 0, 0, 0, 6.83865, -.77212, 0, 6.90804, 0, 0,
    DATA -1.126074e6, 0, 0, 0, 0, 7.32168, -0.86415, 0, 0, 0, 0,
    DATA -1.227406e6, 0, 0, 0, 0, 7.44621, -0.89063, 0, 0, 0, 0,

```

```

DATA 0, -8.974089e3, -6.13344, 0, 0, 58.70558, -1.49632, 0, 0, 0.06708, 0
DATA -1.644864e6, 0, 0, 0, 0, 8.3288, -1.17078, 0, 0, 0, 5.23e-3
DATA 0, 0, 0, 0.04476, -2.33488e-5, -15.52781, -1.23197, 0, 0, 0, 7.18e-3
DATA -1.984315e6, 0, 0, 0, 0, 6.29305, -0.76124, 0, 0, 0, 0
DATA -8.38108375e5, -4.68672266e3, 0, 0, 0, 9.92379, -0.72922, 0, 0, 0, 0
DATA -2.55104e5, 0, 0, 0, 0, 5.69313, -0.67818, 0, 0, 0, 0
DATA 0, -9.76045703e3, 0, 0, 0, 13.80354, -0.7147, 0, 0, 0, 0
RETURN
PROCEDURE coeficientes
FOR i%=1 TO n%
    zz=a1(i%)/(t^2)+a2(i%)/t+a3(i%)*LOG(t)+a4(i%)*t+a5(i%)*t^2+a6(i%)+a7(i%)*LOG(p)
    zz=zz+a8(i%)/p^2+a9(i%)/p+a10(i%)*(LOG(p))^2+a11(i%)*(LOG(p))^3+a11(i%)*p
    k(i%)=EXP(zz)
NEXT i%
RETURN
PROCEDURE burbuja
funbur= 0
FOR i%= 1 TO n%
    funbur= funbur+k(i%)*x(i%)
NEXT i%
    funbur=funbur-1
RETURN
REM "-----Método IMM-----"
PROCEDURE imm1
t= t1
t(0)= t1
GOSUB coeficientes
GOSUB burbuja
y(0)=funbur
t=t2
t(1)=t2
GOSUB coeficientes
GOSUB burbuja
y(1)=funbur
comienzo:
aa(0)=t(0)
aa(1)=(y(1)-y(0))/(t(1)-t(0))
t(2)=aa(0)-(y(0)/aa(1))
m%=2
calculando:
t=t(m%)
GOSUB coeficientes
GOSUB burbuja
y(m%)= funbur
b(0)= t(m%)
FOR i%= 1 TO m%-1
b(i%)= (y(m%)-y(i%-1))/(b(i%-1)-aa(i%-1))
NEXT i%
c(m%)= (y(m%)-y(m%-1))/(b(m%-1)-aa(m%-1))
aa(m%)= c(m%)
FOR i%= m% TO 1 STEP -1
c(i%-1)= aa(i%-1)-(y(i%-1)/c(i%))

```

```

        NEXT i%
        t(m%+1)= c(0)
    t= t(m%+1)
    GOSUB coeficientes
    GOSUB burbuja
    y(m%+1)= funbur
    erro= ABS(t(m%+ 1)-t (m%))
    IF erro< 1.0 E-06 THEN
        tb=t
        IF contador %= 25 THEN
            IF l= 100
                contador%= 0
                GOTO conti
            ENDIF
        LPRINT "l="; l, "tburbuja=";t
        FOR i%= 1 TO n%
            y(i%)= k(i%)*x(i%)
            ym(i%)= (1/(1o-1))*(1o*xf(i%)-1*x(i%))
        NEXT i%
        FOR i%=1 TO n%
            LPRINT "x (";i%;") = ";x(i%); SPC(2); "y(";i%;")= ";y (i%); SPC(2); "ym (";i%;")= ";ym(i %)
        NEXT i%
        contador%=0
    ENDIF
    PRINT "l= ";l, "tburbuja=";t
    FOR i%= 1 TO n%
        y(i%)= k(i%)*x(i%)
        ym(i%)= (1/(1o-1))*(1o*xf(i%)-1*x(i%))
    NEXT i%
    FOR i%= 1 TO n%
        PRINT "x (";i%;")= ";x(i%);SPC(2);"y(";i%;")=";y(i%);SPC(2);"ym(";i%;")= ";ym(i%)
    NEXT i%
    conti:
        contador%= contador%+ 1
        GOTO salga1
    ENDIF
    m%= m%+1
    GOTO calculando
salga1:
RETURN
PROCEDURE derivadas
    FOR i%= 1 TO n%
        f(i%)= (x(i%)/1)*(k(i%)-1)
    NEXT i%
RETURN

```