



CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA OPERACION

DE DESTILACION DISCONTINUA MEDIANTE

SIMULACION

T 01150
1400354341

BIBLIOTECA DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Memoria de Tesis Doctoral

presentada por

Anna Bonsfills Pedrós

para optar al grado de Doctora en Ciencias (Químicas)

Barcelona, Septiembre de 2001

Director de la Tesis: Dr. Lluís Puigjaner Corbella

Departament d'Enginyeria Química

Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de Barcelona

Universitat Politècnica de Catalunya

8.3. COMPARACION DE LAS SIMULACIONES CON EL SIMULADOR BATCHSIM

El objetivo de este apartado es comparar las simulaciones realizadas con los programas propios con el simulador Batchsim. Los datos para las simulaciones se indican en la tabla 8.3.1. El tiempo a reflujo total para las simulaciones con Batchsim es de 35 minutos, tiempo suficiente para estabilizar la columna. En las simulaciones propias este tiempo es de 75 minutos, ya que antes no es posible estabilizar la columna.

Tabla 8.3.1. Simulaciones para la mezcla tolueno-n-butanol-n-octanol con el simulador Batchsim.

Nº de simulación	Fracción molar inicial de tolueno	Fracción molar inicial de n-butanol	Fracción molar inicial de n-octanol	Razón de reflujo, Re	Caudal de destilado, D (moles/min)	Tiempo final TFIN (min)
3	0.65	0.30	0.05	1.5	0.8	400
4	0.70	0.25	0.05	1.0	1.0	330

• Simulación Nº 3

$x_{\text{tolueno inicial}}=0.65$; $x_{\text{n-butanol inicial}}=0.3$; $x_{\text{n-octanol inicial}}=0.05$; $Re = 1.5$;

Tiempo a reflujo total = 35 min ; TFIN = 6 h 40 min (400 min); $D=0.8$ moles/min

El perfil de concentraciones en el destilado que se obtiene con Batchsim se indica en la figura 8.2.1. La concentración de tolueno que se obtiene aumenta paulatinamente y oscila entre el 68% y el 73% en moles respectivamente durante un largo período de tiempo para disminuir a continuación. Se obtiene n-butanol del 68% en moles durante unos breves minutos, tal como puede observarse en la figura 8.2.2. El n-octanol aparece puro al final de la destilación.

Simulación Nº 3

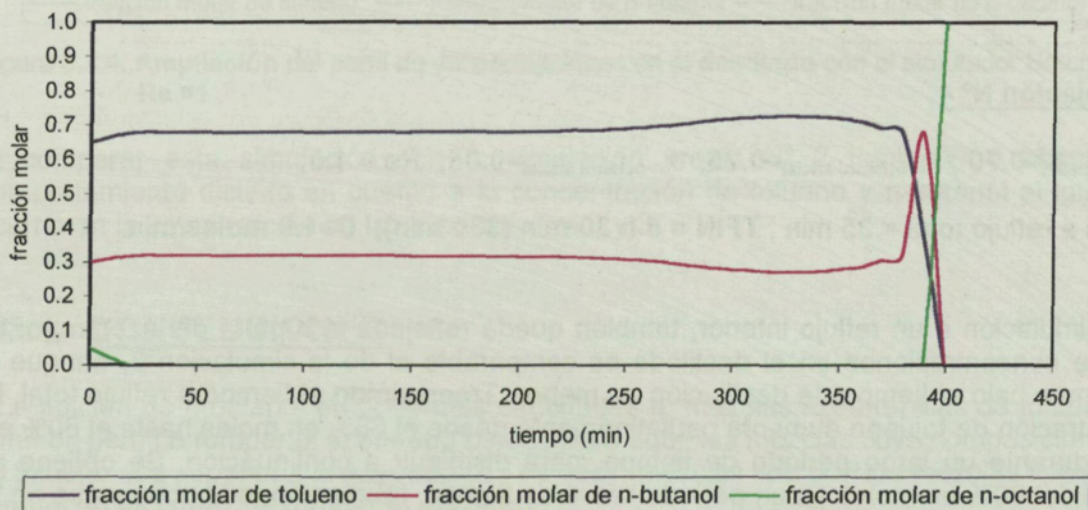


Figura 8.3.1. Perfil de concentraciones en el destilado con el simulador Batchsim. $Re = 1.5$.

La simulación con Batchsim nos indica que el azeótropo se rompe con la adición de n-octanol al igual que predecían las simulaciones con el modelo utilizado.

Al comparar las simulaciones 1 y 3 se observa un comportamiento distinto en cuanto a la concentración de tolueno y n-butanol obtenidos. Mientras las simulaciones propias predicen una concentración de tolueno del 83% durante unos 45 minutos para luego disminuir, Batchsim predice ya al inicio una concentración más baja (68%) que aumenta ligeramente hasta llegar al 73% en moles para disminuir a continuación. En cuanto al n-butanol, las simulaciones propias predicen una concentración del 85% en moles durante unos minutos, mientras que Batchsim predice una concentración más baja, 68% en moles, también durante unos minutos.

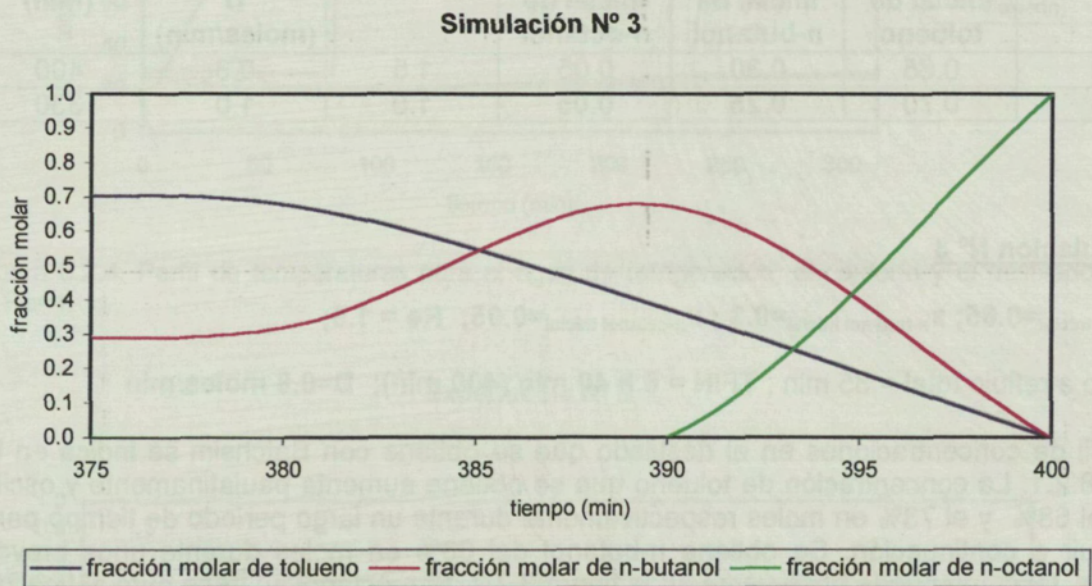


Figura 8.3.2. **Ampliación** del perfil de concentraciones en el **destilado** con el simulador Batchsim. $Re = 1.5$.

• **Simulación N° 4**

$x_{\text{tolueno inicial}} = 0.70$; $x_{\text{n-butanol inicial}} = 0.25$; $x_{\text{n-octanol inicial}} = 0.05$; $Re = 1.0$;

Tiempo a reflujo total = 35 min ; **TFIN = 5 h 30 min (330 min)** ; $D = 1.0$ moles/min

En la simulación a un reflujo inferior, también queda reflejada la ruptura del azeótropo. El perfil de concentraciones en el destilado es comparable al de la simulación 3, aunque a reflujo más bajo el tiempo de destilación es menor. Transcurrido el tiempo a reflujo total, la concentración de tolueno aumenta paulatinamente desde el 68% en moles hasta el 80% en moles durante un largo período de tiempo, para disminuir a continuación. Se obtiene n-butanol del 80% en moles en un período breve de tiempo, tal como puede observarse en la figura 8.2.4. Finalmente se obtiene n-octanol puro.

Simulación N° 4

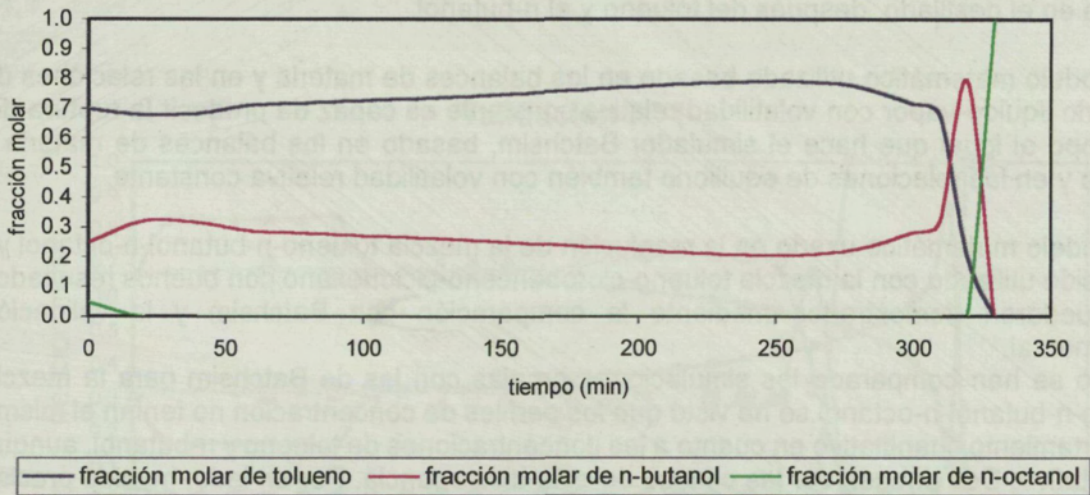


Figura 8.3.3. Perfil de concentraciones en el **destilado** con el simulador Batchsim. $Re = 1$.

Simulación N° 4

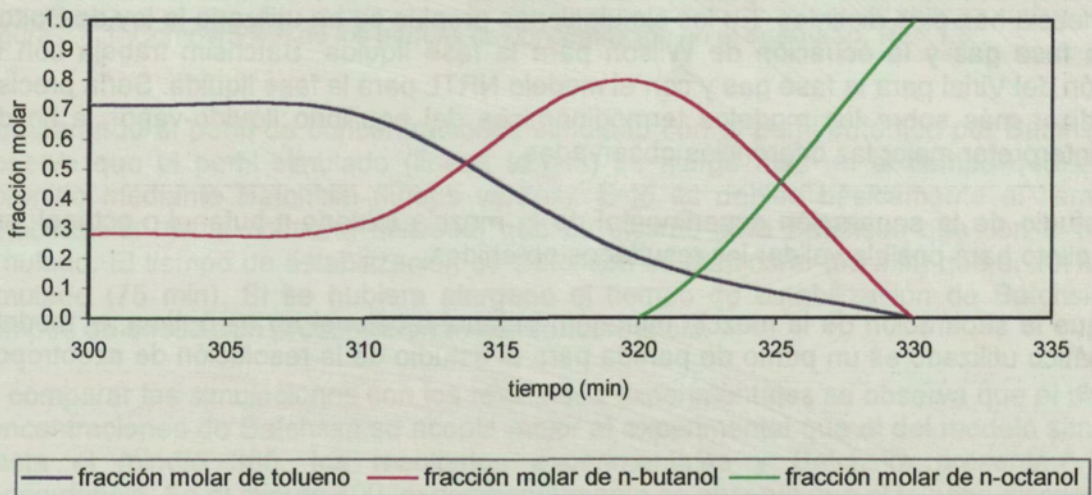


Figura 8.3.4. **Ampliación** del perfil de concentraciones en el **destilado** con el simulador Batchsim. $Re = 1$.

Al comparar esta simulación con la simulación propia N° 2 también se observa un comportamiento distinto en cuanto a la concentración de tolueno y n-butanol al igual que ocurría en la comparación de las simulaciones 1 y 3.

8.3.1. CONCLUSIONES

- La adición de n-octanol en pequeñas cantidades a mezclas azeotrópicas de tolueno y n-butanol permite romper el azeótropo binario para aquellas mezclas cuya composición inicial de tolueno sea superior a la azeotrópica, es decir, mezclas tipo B. Para mezclas tipo A, el n-octanol no es capaz de romper el azeótropo.

- La destilación batch de la mezcla ternaria tolueno-n-butanol-n-octanol es una destilación extractiva, ya que el componente adicionado, n-octanol, es el último componente que se obtiene en el destilado, después del tolueno y el n-butanol.

- El modelo matemático utilizado basado en los balances de materia y en las relaciones de equilibrio líquido-vapor con volatilidad relativa constante es capaz de predecir la ruptura del azeótropo al igual que hace el simulador Batchsim, basado en los balances de materia y energía y en las relaciones de equilibrio también con volatilidad relativa constante.

- El modelo matemático usado en la resolución de la mezcla tolueno-n-butanol-n-octanol ya había sido utilizado con la mezcla tolueno-clorobenceno-ciclohexano con buenos resultados que quedaron demostrados mediante la comparación con Batchsim y la validación experimental.

Cuando se han comparado las simulaciones propias con las de Batchsim para la mezcla tolueno-n-butanol-n-octanol se ha visto que los perfiles de concentración no tenían el mismo comportamiento cuantitativo en cuanto a las concentraciones de tolueno y n-butanol, aunque si cualitativo. Dos pueden ser las causas de esta discrepancia. Por un lado, ha sido preciso calcular de forma aproximada algunos coeficientes de actividad a dilución infinita para sistemas binarios, γ_i^∞ , ya que no se han encontrado tabulados. Los valores de volatilidad relativa con los que se ha trabajado pueden verse afectados por esta aproximación. Sería preciso buscar experimentalmente estos coeficientes de actividad a dilución infinita para conocer si ésta es la causa de la discrepancia entre las simulaciones propias y las de Batchsim. Por otro lado, los modelos termodinámicos para estudiar el equilibrio líquido-vapor de la mezcla han sido distintos. En las simulaciones propias se ha utilizado la ley de Dalton para la fase gas y la ecuación de Wilson para la fase líquida. Batchsim trabaja con la ecuación del Virial para la fase gas y con el modelo NRTL para la fase líquida. Sería preciso profundizar más sobre los modelos termodinámicos del equilibrio líquido-vapor, a fin de poder interpretar mejor las diferencias observadas.

- El estudio de la separación experimental de la mezcla tolueno-n-butanol-n-octanol en planta piloto hará posible validar los resultados obtenidos.

- Aunque la separación de la mezcla tolueno-n-butanol-n-octanol no es óptima, el modelo matemático utilizado es un punto de partida para el estudio de la resolución de azeótropos binarios.

8.4. VALIDACION DE LAS SIMULACIONES TOLUENO-n-BUTANOL-n-OCTANOL

El objetivo de este apartado es comparar las simulaciones propias con los resultados experimentales obtenidos en la planta piloto y con el simulador Batchsim. Se realizan dos validaciones que corresponden a las simulaciones indicadas en la tabla 8.1.2.1.

• VALIDACION N° 1

Las condiciones de esta validación son:

Fracción molar inicial de tolueno (1):	0.65
Fracción molar inicial de n-butanol (2):	0.25
Fracción molar inicial de n-octanol (3):	0.05
Razón de reflujo:	1.5
Potencia de calefacción:	933.3 W

La validación de los perfiles de concentración obtenidos en el destilado se indica en la figura 8.4.1.

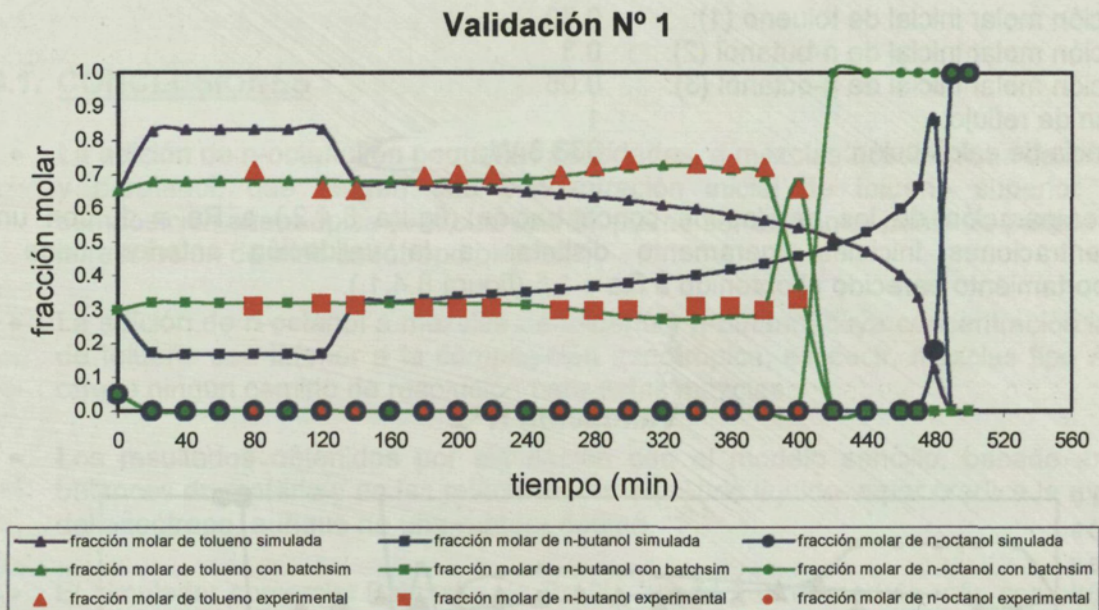


Figura 8.4.1. Comparación de los perfiles de concentración en el destilado. $Re= 1.5$.

Comparando el perfil de concentraciones simulado con el perfil obtenido por Batchsim, se observa que el perfil simulado (líneas azules) se alarga más en el tiempo que el perfil obtenido mediante Batchsim (líneas verdes). Esto es debido básicamente al tiempo de estabilización de la columna utilizado, que es distinto para Batchsim que con el modelo simulado. El tiempo de estabilización de Batchsim es más corto (35 min) que el del modelo simulado (75 min). Si se hubiera alargado el tiempo de estabilización de Batchsim, los tiempos de destilación presentarían mejor concordancia.

Al comparar las simulaciones con los resultados experimentales se observa que el perfil de concentraciones de Batchsim se acopla mejor al experimental que el del modelo simulado. Hasta el minuto 380, los resultados experimentales y Batchsim presentan buena concordancia. En el minuto 400, experimentalmente se observa que el tolueno disminuye su concentración y el n-butanol la aumenta. La experiencia en la planta piloto se da por finalizada en este tiempo, ya que la manta calefactora no aporta suficiente potencia para seguir calentando los vapores que se generan en el calderín, una vez la mezcla líquida ha pasado a fase gas. Estos vapores son prácticamente de n-octanol. Cabe pensar que utilizando una manta calefactora de potencia superior, la tendencia del tolueno habría sido la de ir disminuyendo y la del n-butanol la de ir aumentando, para presentar un perfil de concentraciones comparable al del modelo simulado o al de Batchsim, donde en un espacio corto de tiempo aparece una concentración máxima para el n-butanol. Un perfil de concentraciones experimental, más alargado en el tiempo, permitiría contrastar mejor cómo se comporta el modelo simulado.

Los resultados experimentales respecto al n-octanol coinciden con el modelo simulado y con Batchsim.

• VALIDACION N° 2

Las condiciones de esta segunda validación son:

Fracción molar inicial de tolueno (1):	0.70
Fracción molar inicial de n-butanol (2):	0.3
Fracción molar inicial de n-octanol (3):	0.05
Razón de reflujo:	1
Potencia de calefacción:	933.3 W

La comparación de los perfiles de concentración (figura 8.4.2.) a $Re = 1$, con unas concentraciones iniciales ligeramente distintas a la validación anterior, tiene un comportamiento parecido al obtenido a $Re = 1.5$ (figura 8.4.1.).

Validación N° 2

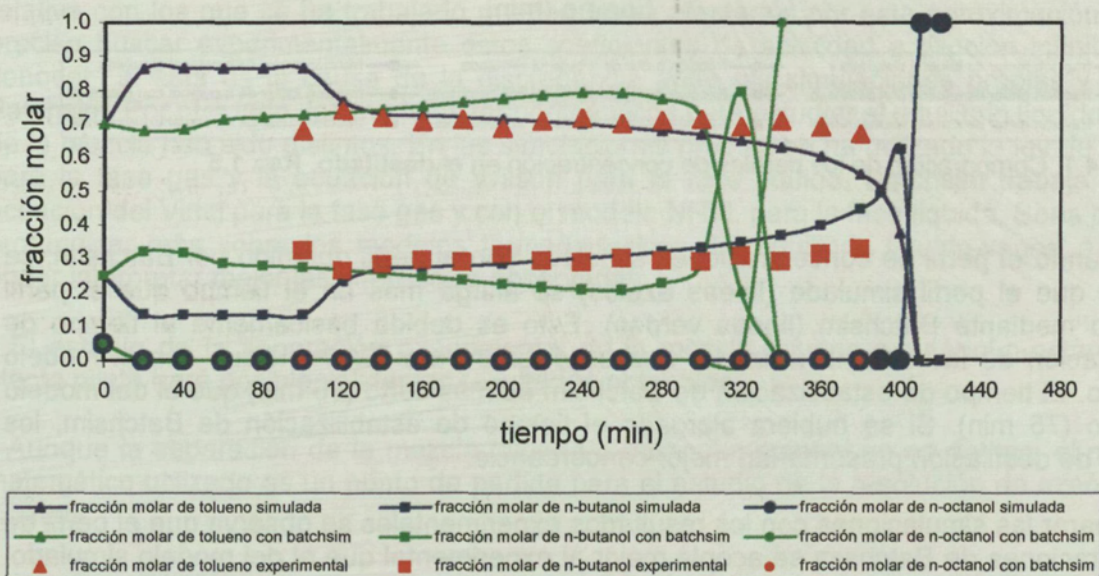


Figura 8.4.2. Comparación de los perfiles de concentración en el destilado. $Re = 1$.

También se observa que el perfil simulado (líneas azules) se alarga más en el tiempo que el perfil obtenido con Batchsim (líneas verdes). La causa, al igual que antes, es el tiempo menor de estabilización de la columna necesario en Batchsim.

Los resultados experimentales obtenidos para el tolueno y el n-butanol se acoplan mejor al modelo simulado que a Batchsim. Para el n-octanol, los resultados experimentales coinciden con los simulados y con los de Batchsim. La tendencia experimental parece indicar que con un tiempo de destilación experimental más largo, el tolueno tendería a disminuir su concentración y el n-butanol a aumentarla, pudiendo obtener perfiles comparables a los del modelo simulado.

Los resultados obtenidos en estas validaciones pueden ser un primer punto de partida para la resolución del azeótropo tolueno-n-butanol, para mezclas tipo B, con una composición inicial de tolueno superior a la composición azeotrópica. Un estudio más completo implicaría

realizar experiencias para mezclas tipo B, con una potencia de calefacción superior y estudiando la influencia en la separación de distintas razones de reflujo. Otra posibilidad sería estudiar estas separaciones a presiones por debajo de la atmosférica, con la misma planta en la cual se han realizado los experimentos, para tener así temperaturas de ebullición inferiores.

8.4.1. CONCLUSIONES

- La adición de n-octanol en pequeñas cantidades, a mezclas azeotrópicas de tolueno y n-butanol, que tengan una concentración inicial de tolueno superior a la composición azeotrópica (mezclas tipo B), puede ser un primer punto de partida para la resolución de este azeótropo binario.
- La adición de n-octanol a mezclas de tolueno y n-butanol cuya concentración inicial de tolueno sea inferior a la composición azeotrópica, es decir, mezclas tipo A, no ofrece ningún camino de resolución para estas mezclas.
- Los resultados obtenidos por simulación con el modelo sencillo, basado en los balances de materia y en las relaciones de equilibrio líquido-vapor predice la ruptura del azeótropo, aunque no una ruptura óptima.
- El simulador comercial Batchsim de Pro/II , basado en el modelo más complejo de balances de materia y energía y relaciones de equilibrio líquido-vapor también predice la ruptura del azeótropo, aunque no una ruptura óptima, al igual que el modelo sencillo.
- Los resultados anteriores permiten utilizar el modelo sencillo para realizar un estudio preliminar de la resolución del azeótropo binario tolueno-n-butanol, de cara a la puesta a punto de un sistema de separación a escala industrial.

9. CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se ha estudiado la aplicación de un modelo matemático sencillo, basado en los balances de materia y las relaciones de equilibrio líquido-vapor, para estudiar la separación de mezclas líquidas de componentes orgánicos volátiles (VOCs), mediante destilación discontinua o batch. Así mismo, el modelo desarrollado permitirá su incorporación en software de planificación de la producción y programación de operaciones en plantas de fabricación flexible.

El modelo se ha estudiado para mezclas binarias, con aplicación a la mezcla metanol-agua, a mezclas ternarias, con aplicación a la mezcla ciclohexano-tolueno-clorobenceno y a mezclas binarias azeotrópicas, con aplicación a la mezcla tolueno-n-butanol y su resolución.

El trabajo llevado a cabo permite deducir las siguientes conclusiones:

- El modelo matemático basado en los balances de materia y en las relaciones de equilibrio líquido-vapor, utilizando valores de volatilidad relativa, es un modelo simplificado que permite estudiar de forma rápida y fiable el grado de separación de mezclas líquidas.
- La simulación del modelo permite obtener los perfiles de concentración y de temperatura a lo largo de la columna, con unos resultados que dan un comportamiento global de la columna satisfactorio.
- Para realizar las simulaciones con el modelo, la carga en el calderín, la retención en los platos (*holdup*) y el tiempo de estabilización, se han escogido a partir del conocimiento experimental de la separación de la mezcla en planta piloto. La simulación de cualquier proceso batch debe siempre alimentarse de la información experimental, para que sea una simulación fiable en diversos escenarios.
- Las simulaciones realizadas con el modelo se han comparado con el simulador comercial Batchsim de Pro/II. Batchsim está basado en un modelo matemático más riguroso que utiliza balances de materia y energía, y para las relaciones de equilibrio líquido-vapor, utiliza la Ecuación del Virial para la fase gas y la Ecuación NRTL para la fase líquida. El modelo utilizado en este trabajo utiliza la ley de Dalton para la fase gas y la ley de Raoult ideal y no ideal para la fase líquida. Cuando ha sido necesario, los coeficientes de actividad se han calculado mediante la ecuación de Wilson. Los resultados obtenidos por simulación con el modelo sencillo utilizado en este trabajo y los obtenidos mediante Batchsim presentan una buena concordancia, lo cual nos afianza en que este modelo sencillo es una herramienta fiable y rápida para estudiar la separación de mezclas líquidas por destilación batch, capaz del seguimiento de la operación en-línea.
- El modelo estudiado en este trabajo se ha validado experimentalmente, con lo cual ha sido preciso realizar el montaje y la puesta a punto de una planta piloto de destilación batch. Es una planta flexible, con el fin de que pueda utilizarse en distintos trabajos de investigación. Las mezclas estudiadas en este trabajo han sido las primeras que se han experimentado en la planta piloto. Dentro de ellas, la mezcla metanol-agua ha sido la primera mezcla experimentada que ha servido para poner a punto la planta piloto. De ahí, que uno de los apartados más extensos del trabajo presentado en esta Tesis es el que corresponde a la mezcla binaria metanol-agua.

- Se han realizado 29 experiencias en la planta piloto con un total de 3540 muestras analizadas. Del conjunto de experiencias realizadas, en este trabajo se presentan 18 de ellas que servirán para validar experimentalmente el comportamiento del modelo en diversos escenarios.

Mezcla binaria: metanol-agua

- El modelo para mezclas binarias incluye el estudio del equilibrio líquido-vapor con valores de volatilidad relativa constantes o variables. Ambos modelos permiten estudiar el grado de separación de mezclas líquidas. Al comparar los resultados obtenidos por simulación, para la mezcla metanol-agua, con los obtenidos experimentalmente y con los obtenidos por Batchsim, se observa que el modelo con volatilidad relativa constante difiere en algunos escenarios del de volatilidad relativa variable. El estudio realizado permite afirmar que para valores de razón de reflujo pequeños (1, 1.5) y constantes, el modelo con volatilidad relativa variable presenta un mejor comportamiento que el de volatilidad relativa constante. Para valores superiores de razón de reflujo (2, 2.5, 3), el modelo con volatilidad relativa constante presenta un buen comportamiento.
- Los perfiles de concentración se corresponden con los resultados obtenidos en los perfiles de temperatura, tanto en las experiencias realizadas como en las simulaciones con el modelo sencillo.
- En las simulaciones y experiencias realizadas a una misma potencia de calefacción, un aumento en la razón de reflujo implica:
 - Un aumento en el tiempo total de destilación.
 - Una disminución en el caudal molar de destilado.
 - Un aumento en el porcentaje de metanol puro recuperado.
 - La obtención de productos de composición no deseada (*slop-cuts*) durante menos tiempo.
- Se han realizado experiencias con la mezcla metanol-agua a diferentes potencias de calefacción y tiempos de estabilización diferentes. Los resultados experimentales y simulados indican que un aumento en la potencia de calefacción implica:
 - Una disminución en el tiempo de estabilización de la columna.
 - Una disminución en el tiempo total de destilación.
 - Un aumento en el caudal molar de destilado.
 - Una recuperación de metanol puro más elevada.
- Del conjunto de simulaciones y experiencias realizadas con la mezcla metanol-agua, se deduce que para recuperar la máxima cantidad de metanol puro, las condiciones óptimas corresponden a trabajar a elevada razón de reflujo y máxima potencia de calefacción instalada.
- El tiempo de las experiencias realizadas en la planta piloto, para la mezcla metanol-agua, oscila entre 3 horas y 35 minutos para la experiencia más corta y 6 horas y 30 minutos para la más larga.

Mezcla ternaria: ciclohexano-tolueno-clorobenceno

- Para mezclas ternarias se ha utilizado el mismo modelo que para mezclas binarias, estudiando el equilibrio líquido-vapor con valores de volatilidad relativa constantes. El modelo sencillo permite estudiar de una forma rápida la separación de mezclas. Se ha aplicado a la mezcla ciclohexano-tolueno-clorobenceno, siguiendo diversos escenarios.
- Los resultados obtenidos por simulación con el modelo sencillo, se han comparado con los obtenidos con el simulador Batchsim, basado en un modelo matemático más riguroso, y con los resultados experimentales. La validación de los perfiles de concentración nos indica un buen comportamiento del modelo. En los perfiles de temperatura, el comportamiento siempre es mejor en la parte superior de la columna (destilado), que en la inferior (calderín).
- Se han realizado experiencias con la mezcla ciclohexano-tolueno-clorobenceno a diversas potencias de calefacción, con diferentes tiempos de estabilización de la columna. Trabajando a una misma razón de reflujo, un aumento en la potencia de calefacción implica:
 - Una disminución en el tiempo de estabilización de la columna.
 - Una disminución en el tiempo total de destilación.
 - Un aumento en el caudal molar de destilado.
- Se ha estudiado la separación de la mezcla ternaria para razones de reflujo distintas (1, 1.5, 2.34 y 4). A razones de reflujo superiores se incrementa substancialmente el tiempo de destilación, mientras que a razones de reflujo inferiores no se consigue una buena separación.
- La carga inicial en el calderín debe ser de 6 litros y no inferior, ya que sino la destilación es demasiado rápida y no se pueden sacar muestras fiables de la columna.
- Del conjunto de experiencias y simulaciones realizadas, las condiciones óptimas para obtener componentes de máxima pureza y con la máxima recuperación posible, corresponden a trabajar a potencia de calefacción de 681.3 W, con un tiempo de estabilización de la columna de 30 minutos y una razón de reflujo de 4. En estas condiciones se obtiene:
 - Ciclohexano totalmente puro, con una recuperación del 99.6% en moles.
 - Tolueno con una concentración del 93.9% en moles y una recuperación del 18.7% en moles.
 - Clorobenceno con una concentración del 91.1% en moles y una recuperación del 18.2 % en moles.
- El tiempo de las experiencias realizadas en la planta piloto, para la mezcla ciclohexano-tolueno-clorobenceno, oscila entre 3 horas y 30 minutos para la experiencia más corta y 5 horas y 50 minutos para la más larga.

Mezcla azeotrópica binaria: tolueno-n-butanol

- El comportamiento de mezclas azeotrópicas binarias se ha estudiado con el modelo sencillo, en el cual se han introducido modificaciones para el estudio del equilibrio líquido-vapor. El estudio se ha aplicado a la mezcla azeotrópica tolueno-n-butanol.
- La comparación entre las simulaciones realizadas con el modelo, las realizadas con Batchsim y los resultados experimentales obtenidos en la planta piloto permiten afirmar que:
 - Para las mezclas de tolueno-n-butanol tipo A, es decir, aquellas cuya composición inicial de tolueno esté comprendida entre 0 y la composición azeotrópica, el modelo matemático basado en los balances de materia y en las relaciones de equilibrio líquido-vapor con volatilidad relativa constante predice muy bien su comportamiento.
 - Para las mezclas de tolueno-n-butanol tipo B, es decir, aquellas cuya composición inicial de tolueno esté comprendida entre la composición azeotrópica y la unidad, el modelo matemático basado en los balances de materia y en las relaciones de equilibrio líquido-vapor con volatilidad relativa variable es el que mejor predice su comportamiento.
- Se ha estudiado la resolución del azeótropo tolueno-n-butanol mediante la adición de n-octanol.
- Los resultados obtenidos por simulación con el modelo sencillo, los obtenidos con Batchsim y los experimentales, predicen la ruptura del azeótropo, aunque no una ruptura óptima, para mezclas tipo B, al adicionar pequeñas cantidades de n-octanol. Para mezclas tipo A, la adición de n-octanol no ofrece ningún camino de resolución.
- Los resultados anteriores permiten utilizar el modelo sencillo con ventaja para realizar un estudio preliminar de la resolución del azeótropo binario tolueno-n-butanol, de cara a la puesta a punto de un sistema de separación a escala industrial.

Después de estudiar la aplicación del modelo sencillo a las distintas mezclas se puede concluir:

- El modelo es una herramienta útil y ventajosa que permite estudiar la separación de mezclas binarias y multicomponentes por destilación batch, así como mezclas azeotrópicas binarias. Permite colaborar en la reutilización de compuestos orgánicos volátiles, como los disolventes, y en el estudio de descarga cero en las industrias químicas de proceso discontinuo, en especial en el sector de química fina. Estas industrias deben disponer de modelos sencillos y de respuesta rápida, como el presentado en esta Tesis, para poder hacer frente a las normativas ambientales cada vez más estrictas.

- Las características del modelo lo hacen apropiado para el cálculo de tiempos de operación de separación por destilación batch, en programas de secuenciación óptima de operaciones de procesos batch. Los programas informáticos realizados en esta Tesis pretenden contribuir a la resolución de problemas de programación de operaciones (*scheduling*), dentro de la planificación de la producción (*planning*) de plantas discontinuas, y de programación reactiva de operaciones (*re-scheduling*) en una gestión en-línea de la planta.

Perspectivas de futuro

El trabajo desarrollado a lo largo de la Tesis da entrada a diversos trabajos a realizar en un futuro próximo:

- Integrar el modelo en-línea en la programación de operaciones de destilación batch, dentro de la planificación de la producción, en los trabajos de investigación (proyectos CHEM-IMS) que se están realizando dentro del grupo en el cual se ha realizado esta Tesis.
- En esta Tesis se ha trabajado con un hold-up de líquido constante, un hold-up de vapor despreciable y con una pérdida de presión nula a lo largo de la columna. Estudios posteriores podrían dirigirse al estudio de modelos más elaborados que contemplaran los efectos hidráulicos en la columna, de forma que se pudiera conocer como varían el hold-up para la fase gas y la fase líquida respectivamente, así como la presión a lo largo de la columna.
- Se han propuesto otras configuraciones posibles en una columna de destilación batch (apartado 3.1.), distintas a la utilizada en esta Tesis. El estudio de algunas de ellas parece mejorar el grado de separación de las mezclas. Debería adaptarse el modelo sencillo utilizado en esta Tesis a otras configuraciones y validar experimentalmente este modelo. La flexibilidad de la planta piloto permite adaptar la columna de destilación a distintos estudios de investigación.
- El estudio y resolución de mezclas azeotrópicas es un problema no resuelto, sobre el que hay que seguir investigando. Es preciso el desarrollo de modelos sencillos que puedan validarse experimentalmente. El modelo presentado en esta Tesis es un punto de partida en la resolución de azeótropos.
- Dar a conocer a las empresas que se dedican a la recuperación de disolventes, el trabajo realizado en esta Tesis, con la finalidad de poder contribuir a la recuperación de disolventes, ya que muy a menudo, las mezclas que presentan alguna dificultad en la separación por destilación batch, son desestimadas.
- La simplicidad del modelo y su buen comportamiento en distintos escenarios, lo hacen apropiado para ser utilizado en el campo de la docencia universitaria, haciendo un énfasis especial en la validación experimental del modelo. Es preciso acercar la modelización teórica, impartida a los estudiantes, con la validación experimental, para afianzar los modelos.

10 . NOMENCLATURA

A continuación se indica la nomenclatura utilizada en el trabajo, donde se ha utilizado básicamente las unidades del Sistema Internacional, a excepción de algunas variables que proceden de ecuaciones empíricas, donde las unidades a utilizar viene ya fijadas.

A_j, B_j, C_j	constantes de la ecuación de Antoine para el componente j	
A_1, A_2, A_3	constantes de la ecuación de Antoine para la mezcla ternaria ciclohexano-tolueno-clorobenceno	
D	caudal molar destilado	[mol/min]
D'	destilado	[mol]
H_n	holdup en el plato n	[mol]
H_D	holdup en el condensador	[mol]
I_B	entalpía del líquido en el calderín	[J/mol]
I_n	entalpía del líquido que sale del plato n	[J/mol]
I_{n-1}	entalpía del líquido que sale del plato n-1	[J/mol]
I_N	entalpía del líquido que sale del plato N	[J/mol]
I_D	entalpía del líquido en el condensador	[J/mol]
J_B	entalpía del vapor en el calderín	[J/mol]
J_n	entalpía del vapor que sale del plato n	[J/mol]
J_1	entalpía del vapor que sale del plato 1	[J/mol]
K_v	constante que depende del diseño de los platos	
k_1, k_2, k_3, k_4	constantes del método de Runge-Kutta	
L	caudal de líquido constante en métodos simplificados	[mol/min]
L_n	caudal de líquido que sale del plato n	[mol/min]
L_{n-1}	caudal de líquido que sale del plato n-1	[mol/min]
L_o	caudal de líquido que entra en la columna a partir del reflujo	[mol/min]
M_B	holdup en el calderín	[mol]
N	número de platos de la columna	
n	plato arbitrario	
n'	moles de gas	[mol]
NC	número de componentes	
P	presión total de trabajo	[mm Hg]
P'	presión en la ecuación de gases ideales	[atm]
P_c	presión crítica	[Pa]
P_n	presión en el plato n	[mm Hg]
P_j	presión parcial del componente j	[mm Hg]
P_j^s	presión de vapor del componente j en la ecuación de Antoine de la mezcla ciclohexano-tolueno-clorobenceno	[Pa]
P_j^o	presión de vapor del componente j	[mm Hg]

Q_B	calor comunicado en el calderín	[J/min]
Q_D	calor extraído en el condensador	[J/min]
r	razón de reflujo utilizada en el programa <i>spip</i>	
R	constante de los gases en la ecuación de gas ideal	[atm·l/K·mol]
Re	razón de reflujo externa	
t	tiempo	[min]
T	temperatura	[°C]
T'	temperatura	[°F]
T''	temperatura en la ecuación de gases ideales	[K]
TE_n	temperatura de ebullición en el plato n	[°C]
u	velocidad del vapor	[m/s]
V	caudal de vapor constante en métodos simplificados	[mol/min]
V'	volumen de gas en la ecuación de gases ideales	[l]
V_B	caudal de vapor que sale del calderín	[mol/min]
V_n	caudal de vapor que sale del plato n	[mol/min]
V_{n+1}	caudal de vapor que sale del plato n+1	[mol/min]
V_1	caudal de vapor que sale del plato 1	[mol/min]
x_j	composición del componente j en la fase líquida	[fracción molar]
x_n	variable genérica en el método de Runge-Kutta	
x_{n+1}	variable genérica en el método de Runge-Kutta	
x_{Bj}	composición del componente j en el líquido del calderín	[fracción molar]
x_{Bk}	composición del componente k en el líquido del calderín	[fracción molar]
x_{Dj}	composición del componente j en el destilado	[fracción molar]
x_{nj}	composición del componente j en el líquido que sale del plato n	[fracción molar]
$x_{n-1,j}$	composición del componente j en el líquido que sale del plato n-1	[fracción molar]
x_{nk}	composición del componente k en el líquido que sale del plato n	[fracción molar]
x_{Nj}	composición del componente j en el líquido que sale del plato N	[fracción molar]
x_1	composición del componente más volátil de una mezcla binaria en la fase líquida	[fracción molar]
x'_1	composición del componente más volátil de una mezcla binaria en la fase líquida, calculada mediante transformación	[fracción molar]
x'_2	composición del componente menos volátil de una mezcla binaria en la fase líquida, calculada mediante transformación	[fracción molar]
x_{az}^1	composición azeotrópica del componente más volátil en la fase líquida	[fracción molar]
y_j	composición del componente j en la fase gas	[fracción molar]
y_{Bj}	composición del componente j en el vapor del calderín	[fracción molar]
y_{nj}	composición del componente j en el vapor que sale del plato n	[fracción molar]
$y_{n+1,j}$	composición del componente j en el vapor que sale del plato n+1	[fracción molar]
y_{nk}	composición del componente k en el vapor que sale del plato n	[fracción molar]
y_{1j}	composición del componente j en el vapor que sale del plato 1	[fracción molar]

y_1	composición del componente más volátil de una mezcla binaria en la fase gas	[fracción molar]
y_1'	composición del componente más volátil de una mezcla binaria en la fase gas, calculada mediante transformación	[fracción molar]
y_2'	composición del componente menos volátil de una mezcla binaria en la fase gas, calculada mediante transformación	[fracción molar]
y_{az}^1	composición azeotrópica del componente más volátil en la fase gas	[fracción molar]
α	volatilidad relativa del componente más volátil respecto al menos volátil en una mezcla binaria	
α_j	volatilidad relativa del componente j	
α_k	volatilidad relativa del componente k	
γ_j	coeficiente de actividad del componente j	
γ_j^∞	coeficiente de actividad del componente j a dilución infinita	
$\Lambda_{ij}, \Lambda_{ji}$	parámetros de Wilson específicos para mezclas binarias	
ρ_l	densidad del líquido en la columna	[kg/m ³]
ρ_v	densidad del vapor en la columna	[kg/m ³]

Terminología

batch : discontinuo

holdup : retención

planning : planificación de la producción

scheduling : programación de operaciones

short-cut : aproximado, simple

slop-cut : producto de pureza no deseada en una columna de destilación

LEL : límite inferior de inflamabilidad

UEL : límite superior de inflamabilidad

VOC : componente orgánico volátil

11. BIBLIOGRAFIA

- Abu-Eishah; Luyben, W.L. "Design and control of a two-column azeotropic distillation system". *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1985**, 24, 132-140.
- Ahmad, B.S.; Barton, P.I. "Homogeneous multicomponent azeotropic batch distillation". *AIChE J.* **1996**, 42, 3419-3433.
- Al-Tuwaim, M.S.; Luyben, W.L. "Multicomponent batch distillation.3. Short-cut design of batch distillation columns". *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 507-516.
- Anderson, N.J.; Doherty, M.F. "An aproximate model for binary azeotropic distillation design". *Chem. Eng. Sci.* **1984**, 39,11-19.
- Barnette, D.T.; Sommerfeld, J.T. "Discrete - event simulation of a sequence of multicomponent batch distillation columns". *Comput. Chem. Eng.* **1987**, 11, 395-398.
- Barolo, M. "Batch distillation optimization made easy". *Chem. Eng. Educ.* **1998**, Fall, 280-285.
- Barolo, M.; Botteon, F. "Simple method of obtaining pure products by batch distillation". *AIChE J.* **1997**, 43, 2601-2604.
- Barolo, M.;Dal Cengio, P. "Closed-loop optimal operation of batch distillation columns". *Comput.Chem.Eng.* **2001**, 25, 561-569.
- Basualdo,M.S.; Campanella, E.A., Ruiz, C.A. "Destilación por lotes". *Ing. Quím.* **1993**, Septiembre, 385-389.
- Batiu, I.; Bonsfills, A.; Jimenez, L. " Vapor-liquid equilibrium in the binary system n-octane + limonene at temperature between 336.45 K and 389.45 K". *Proceedings 8th Mediterranean Congress of Chemical Engineering.* 10-12 November **1999**.Barcelona.
- Batiu, I.; Jimenez, L.; Bonsfills, A. "Vapor-liquid equilibria in the binary system eucalyptol + (-)-carvone at temperature between 358.15 K and 405.75 K". *Proceedings 13th International Congress of Chemical and Process Engineering.* 23-28 August **1998**. Praha, Czech Republic.
- Batiu, I.; Jose, J.; Mokbel, I.; Jimenez, L.; Bonsfills, A. "Vapor-liquid equilibria in the binary systems methyl chavicol + eucalyptol and (-)-carvone +eucalyptol at temperatures between 350 K and 412 K". *Int. Electron. J .Phys. - Chem. Data* **1998**, 4, 67-74.
- Bauerle, G.L.; Sandall, O.C. "Batch distillation of binary mixtures at minimum reflux". *AIChE J.* **1987**, 33, 1034-1036.
- Bekiaris, N.; Meski, G.A.; Radu, C.M.; Morari, M. "Design and control of homogeneous azeotropic distillation columns". *Comput. Chem. Eng.* **1994**, 18, S15-S24.

- Bell, J.; Melcer, H.; Monteith, H.; Osinga, I.; Steel, P. "Stripping of volatile organic compounds at full-scale municipal wastewater treatment plants". *Water environmental Research*. **1993**, 65(6), 708-716.
- Bello, L. et al. "Métodos para la eliminación de VOCs". *Ing. Quím.* **1997**, Diciembre, 129-136.
- Bernot, C.; Doherty, M.F.; Malone, M.F. "Feasibility and separation sequencing in multicomponent batch distillation". *Chem. Eng. Sci.* **1991**, 46, 1311-1326.
- Bernot, C.; Doherty, M.F.; Malone, M.F. "Design and operating targets for nonideal multicomponent batch distillation". *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 293-301.
- Blok, B. "Batch distillation of binary mixtures provides versatile process operation". *Chem. Eng.* **1961**, 68, 87-93.
- Bonny, L. "Multicomponent batch distillations: study of operating parameters". *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 4759-4768.
- Bonny, L.; Domenech, P.; Floquet, L.; Pibouleau, L. "Recycling of slop cuts in multicomponent batch distillation". *Comput. Chem. Eng.* **1994**, 18, S75-S79.
- Bonsfills, A. "Destilación batch multicomponente". *Actas de la 25 Reunión Bienal Real Sociedad Española de Química*. 25-29 Septiembre **1994**. Vitoria-Gasteiz.
- Bonsfills, A. "Aplicació del simulador ISIM a les Operacions Bàsiques". *Actas de la 1ª Jornada sobre Didàctica i Organització d'Assignatures basades en l'Experimentació*. 6 Febrer **1997**. Barcelona.
- Bonsfills, A.; Batiu, I.; Puigjaner, L. "Batch distillation of the binary system trans-anethole/(+)fenchone". *Proceedings 8th Mediterranean Congress of Chemical Engineering*. 10-12 November **1999**. Barcelona.
- Bonsfills, A.; Grau, M. D.; Puigjaner, L. "Batch distillation: modelling, simulation and experimental validation in a pilot plant". *Proceedings 7th Mediterranean Congress of Chemical Engineering*. 22-24 October **1996**. Barcelona.
- Bonsfills, A.; Grau, M. D.; Puigjaner, L. "Eliminació de COV en aigües residuals". *Actas del 1r Congrés de Química i Medi Ambient. Tecnologies netes*. 28-29 Novembre **1995**. Barcelona.
- Bonsfills, A.; Grau, M. D.; Puigjaner, L. "Stripping of VOCs in the industrial wastewater treatment". *Proceedings 7th Mediterranean Congress of Chemical Engineering*. 22-24 October **1996**. Barcelona.
- Bonsfills, A.; Puigjaner, L. "Modelling and validation studies of multicomponent batch distillation". *Proceedings 6th Mediterranean Congress of Chemical Engineering*. 18-20 October **1993**. Barcelona.
- Bonsfills, A.; Puigjaner, L. "Destil·lació batch: modelització, simulació i validació". *Actas del Fòrum R + D*. 26 Junio **1997**. Manresa.
- Bonsfills, A.; Puigjaner, L. "Azeotropic batch distillation: modelling, simulation and experimental validation". *Proceedings 8th Mediterranean Congress of Chemical Engineering*. 10-12 November **1999**. Barcelona.

- Bonsfills, A.; Puigjaner, L.; Batiu, I. "Batch distillation of the binary system methyl chavicol - (+) fenchone". *Proceedings 13th International Congress of Chemical and Process Engineering*. 23-28 August 1998. Praha, Czech Republic.
- Bosley, J.R.; Edgar, T.F. "Appropriate modeling assumptions for batch distillation optimization and control". *Proceedings of PSE*. 1994, 477-482.
- Boston, J.F.; Britt, H.I. "An advanced system for the simulation of batch distillation operations". *Chemical Process Design*. 1981, 203-237.
- Casals, P. "Soluciones a las emisiones de VOCs". *Ing. Quím.* 2000, Enero, 137-142.
- Cada, N.; Parmele, C.S. "Minimize emissions of air toxics via process changes". *Chem.Eng.Prog.* 1993, January, 37-42.
- Chiotti, O.J.; Iribarren, O.A. "Simplified models for binary batch distillation". *Comput. Chem. Eng.* 1991, 15, 1-5.
- Chiotti, O.J.; Scenna, N. "A batch distillation module integrated to the process simulator Simbad". *Computers in Industry*, 1989, 12, 299-306.
- Chu, W.; Windawi, H. "Control VOCs via catalytic oxidation". *Chem.Eng.Prog.* 1996, March, 37-43.
- Ciric, A.R. et al. "Azeotropic distillation with an internal decanter". *Comput.Chem.Eng.* 2000, 24, 2435-2446.
- Coates, J.; Pressburg, B.S. "How to analyze the calculations for batch rectification in tray columns". *Chem. Eng.* 1961, January 23, 131-136.
- Costa Novella, E. et al. "Ingeniería Química. Volumen 5: Transferencia de materia 1ª parte". Ed. Alambra. 1988.
- Coward, I. "The time-optimal problem in binary batch distillation". *Chem. Eng. Sci.* 1967, 22, 503-516.
- De la Fuente, D.; Gutierrez, F. "Optimización de sistemas de destrucción de VOCs". *Ing. Quím.* 1998, Abril, 151-158.
- De la Fuente, D.; Madueño, J.A.; Gutierrez, F. "Optimización de sistemas de destrucción de VOCs". *Ing. Quím.* 2000, Junio, 195-201.
- Delage, F. "Mass transfer and warming during adsorption of high concentrations of VOCs on an activated carbon bed: experimental and theoretical analysis". *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34(22), 4816-4821.
- Directiva 1999/13/CE del consejo de 11 de marzo de 1999. Diario oficial de las comunidades europeas. 29 Marzo 1999.
- Distefano, G.P. "Mathematical modeling and numerical integration of multicomponent batch distillation equations". *AIChE J.* 1968, 14, 190-199.
- Diwekar, U.M. "An efficient design method for binary, azeotropic, batch distillation columns". *AIChE J.* 1991, 37, 1571-1578.

- Diwekar, U.M. "Batch distillation. Simulation, Optimal Design and Control". Series in Chemical and Mechanical Engineering. Taylor & Francis. 1995.
- Diwekar, U.M.; Mail, R.K.; Madhavan, K.P. "Optimal reflux rate policy determination for multicomponent batch distillation columns". *Comput. Chem. Eng.* 1987, 11, 629-637.
- Diwekar, U.M.; Madhavan, K.P.; Swaney, R.E. "Optimization of multicomponent batch distillation columns". *Ing. Eng. Chem. Res.* 1989, 28, 1011-1017.
- Diwekar, U.M.; Madhavan, K.P. "Batch-dist: a comprehensive package for simulation, design, optimization and control of multicomponent, multifraction batch distillation columns". *Comput. Chem. Eng.* 1991a, 15, 833-842.
- Diwekar, U.M.; Madhavan, K.P. "Multicomponent batch distillation column design". *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991b, 30, 713-721.
- Diwekar, U.M. "Unified approach to solving optimal design-control problems in batch distillation". *AIChE J.* 1992, 38, 1551-1563.
- Diwekar, U.M. "How simple can it be? A look at the models for batch distillation." *Comput. Chem. Eng.* 1994, 18, S451-S457.
- Domenech, S.; Guiglion, C.; Enjalbert, M. "Modèle mathématique d'une colonne rectification discontinue-II. Exploitation numérique". *Comput. Chem. Eng.* 1974, 29, 1529-1535.
- Domenech, S.; Enjalbert, M. "Modèle mathématique d'une colonne de rectification discontinue-I. Etablissement du modèle". *Chem. Eng. Sci.* 1974, 29, 1519-1528.
- Domenech, S.; Enjalbert, M. "Program for simulating batch rectification as a unit operation". *Comput. Chem. Eng.* 1981, 5, 181-184.
- Düssel, R.; Stichlmair, J. "Separation of azeotropic mixtures by batch distillation using an entrainer". *Comput. Chem. Eng.* 1995, 19, S113-S118.
- Esplugas, S. "Rectificación binaria discontinua: ecuaciones límites". *Ing. Quím.* 1987, Noviembre, 170-172.
- Fair, J.R.; Null, H.R.; Bolles, W.L. "Scale-up of plate efficiency from laboratory oldershaw data". *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1983, 22, 53-58.
- Farhat, S.; Czernicki, M.; Pibouleau, L.; Domenech, S. "Optimization of multiple-fraction batch distillation by nonlinear programming". *AIChE J.* 1990, 36, 1349-1360.
- Featherstone, W. "Rapid method of design for batch distillation". *Processing.* 1976, 22, 25-26.
- Feng, G.; Fan, L.T.; Friedler, F.; Seib, P.A. "Identifying operating units for the design and synthesis of azeotropic-distillation systems". *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 175-184.
- Ferreira, E.C.; Salcedo, R. "A tool to optimize VOC removal during absorption and stripping". *Chem. Eng.* 2001, January, 94-98.
- Fidkowski, Z.T.; Doherty, M.F.; Malone, M.F. "Feasibility of separations for distillation of nonideal ternary mixtures". *AIChE J.* 1993, 39, 1303-1321.

- Fidkowski, Z.T.; Malone, M.F.; Doherty, M.F. "Computing azeotropes in multicomponent mixtures". *Comput. Chem. Eng.* **1993**, 17, 1141-1155.
- Figueroa, J.; Nooraii, A.; Barton, G.W.; Romagnoli, J.A. "Robustness analysis of a pilot-scale distillation column". *Acta Chimica Slovenica*, **1995**, 42, 93-100.
- Frank, O. "Batch distillation". *Chem Eng.* **1977**, March 14, 126-128.
- Frank, T.C. "Break azeotropes with pressure-sensitive distillation". *Chem. Eng. Progress*, April **1997**, 52-63.
- Frattini, A.M.; Cruz, S.L.; Pereira, J. "Control strategies analysis for a batch distillation column with experimental testing". *Chemical Engineering and Processing*. **2000**, 39,121-128.
- Gabas, J.L. "Reducción de compuestos orgánicos volátiles". *Ing. Quím.* **1999**, Junio, 199-201. *Ing. Quím.* **1999**, Julio/Agosto, 195-198. *Ing. Quím.* **1999**, Octubre, 305-308.
- Galindez, H.; Fredeslund, Aa. "Simulation of multicomponent batch distillation processes". *Comput. Chem. Eng.* **1988**, 12, 281-288.
- Generalitat de Catalunya. Departament de Medi Ambient.
<http://www.gencat.es/mediamb/aire/graf/balanc.gif>
<http://www.asecorp-online.com/ficheros/demo/coltec/cov.pdf>
- Genium's Handbook of Safety, Health, and Environmental Data. McGraw-Hill. **1999**.
- Gonzalez, J.R.; Gutierrez, M.A.; Castresana, J.M.; Gonzalez, J.A. "Improvements in batch distillation startup". *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 745-750.
- Gonzalez, C. "Contaminación por disolventes clorados". *Ing. Quím.* **1996**, Abril, 75-78.
- Grau, M.D. "Estudio del comportamiento de reactores discontinuos y semicontinuos: modelización y comprobación experimental". Tesis Doctoral. UPC. Septiembre **1999**.
- Guy, J.L. "Modeling batch distillation in multitray columns". *Chem. Eng.* **1983**, January 10, 99-103.
- Hanke, M.; Li, P. "Simulated annealing for the optimization of batch distillation processes". *Comput. Chem. Eng.* **2000**, 24, 1-8.
- Heredia, E. "Tratamiento de emisiones de COVs en el reciclado de envases". *Ing. Quím.* **2000**, Junio, 189-191.
- Hirata, M.; Ohe, S.; Nagahama, K. "Computer aided data book of vapor-liquid equilibria". Ed. Elsevier Scientific Publishing Company. **1975**.
- Hitch, D.M.; Rousseau, R.W. "Simulation of continuous-contact separation processes: multicomponent batch distillation". *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 1466-1473.
- Ismail, S.R.; Pistikopoulos, N.; Papalexandri, N. "Modular representation síntesis framework for homogeneous azeotropic separation". *Alche J.* **1999**, 45(8), 1701-1720.

- Junta de Residus de la Generalitat de Catalunya. <http://www.junres.es>.
- Keller, R.A.; Dyer, J.A. "Abating halogenated VOCs". *Chem. Eng.* **1998**, January, 100-105.
- Kerkhof, L.H.J.; Vissers, H.J.M. "On the profit of optimum control in batch distillation". *Chem. Eng. Sci.* **1977**, 33, 961-970.
- Kim, K.; Diwekar, U.M. "Comparing batch column configurations: parametric study involving multiple objectives". *AIChE J.* **2000**, 46 (12), 2475-2488.
- Kim, Y.J.; Simmrock, K.H. "Azeopert: an expert system for the prediction of azeotrope formation-I. Binary azeotropes". *Comput. Chem. Eng.* **1997**, 21, 93-111.
- Laitinen, H.A.; Harris, W.E. "Análisis Químico". Ed Reverté. **1982**.
- Lang, P.; Lelkes, Z.; Moszkowicz, P.; Otterbein, M.; Yatim, H. "Different operational policies for the batch extractive distillation". *Comput. Chem. Eng.* **1995**, 19, S645-S650.
- Lang, P.; Yatim, H.; Moszkowicz, P.; Otterbein, M. "Batch extractive distillation under constant reflux ratio". *Comput. Chem. Eng.* **1994**, 18, 1057-1069.
- Li, P.; Hoo, H.P.; Wozny, G. "Efficient simulation of batch distillation processes by using orthogonal collocation". *Chem. Eng. Technol.* **1998**, 21, 853-862.
- Li, P.; Wozny, G. "Tracking the predefined optimal policies for multiple-fraction batch distillation by using adaptive control". *Comput. Chem. Eng.* **2001**, 25, 97-107.
- Luyben, W.L. "Some practical aspects of optimal batch distillation design". *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1971**, 10, 54-59.
- Luyben, W.L. "Multicomponent batch distillation. 1. Ternary systems with slop recycle". *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 642-647.
- Luyben, W.L. *Process modeling, simulation and control for chemical engineers*. 2a ed. McGraw-Hill Publishing Company. **1990**.
- Luyben, W.L. *Practical distillation control*. Van Nostrand Reinhold. New York. **1992**.
- Manzano, J.R. "Control de emisiones de COVs en almacenamiento de gasolina". *Ing. Quím.* **1998**, Junio, 101-106.
- Martín, N.; Esteve, J.C.; Argueles, C. "La pervaporación en la recuperación de disolventes". *Ing. Quím.* **1999**, Noviembre, 142-145.
- Mehlhorn, A.; Espuña, A.; Bonsfills, A.; Gorak, A.; Puigjaner, L. "Modeling and experimental validation of both mass transfer and tray hydraulics in batch distillation". *Comput. Chem. Eng.* **1996**, 20, S575-S580.
- Meskl, G.A.; Morari, M. "Design and operation of a batch distillation column with a middle vessel". *Comput. Chem. Eng.* **1995**, 19, S597-S602.
- McNulty, K.J. "Effective design for absorption and stripping". *Chem. Eng.* **1994**, Noviembre, 92-100.

- Moretti, E.C.; Mukhopadhyay, N. "VOC control: current practices and future trends". *Chem.Eng.Prog.* **1993**, July, 20-26.
- Mutjaba, I.M.; Macchietto, S. "An optimal recycle policy for multicomponent batch distillation". *Comput. Chem.Eng.* **1992**, 16, S273-280.
- Mutjaba, I.M.; Macchietto, S. "Optimal operation of multicomponent batch distillation-Multiperiod formulation and solution". *Comput. Chem. Eng.* **1993**, 17, 1191-1207.
- Mutjaba, I.M.; Macchietto, S. "Simultaneous optimization of design and operation of multicomponent batch distillation column-single and multiple separation duties". *Comput. Chem. Eng.* **1996**, 6, 27-36.
- Nad, M.; Spiegel, L. "Simulation of batch distillation by computer and comparison with experiment". *The Use of Computer in Chemical Engineering EFCE, Italy.* **1987**, 737-742.
- Noda, M.; Kato, A.; Chida, T.; Hasebe, S.; Hashimoto, I. "Optimal structure and on-line optimal operation of batch distillation column". *Comput. Chem. Eng.* **2001**, 25, 109-117.
- Offers, H.; Düssel, R.; Stichlmair, J. "Minimum energy requirement of distillation processes". *Comput. Chem. Eng.* **1995**, 19, S247- S252.
- Ohe, S. "Vapor-liquid equilibrium data". Ed. Elsevier Scientific Publishing Company. **1990**.
- Ordoñez, S.; Sastre, H.; Diez, F. "Emisiones de disolventes clorados ligeros". *Ing. Quím.* **1997**, Enero, 185-191.
- Passant, N.R.; Richardson, S.J.; Swannell, R.P.J.; Gibson, N.; Woodfield, M.J. "Emissions of volatile organic compounds (VOCs) from the food and drink industries of the european community". *Atmospheric Environment.* **1993**, 27A(16), 2555-2566.
- Pelkonen, S.; Gorak, A.; Ohligschläger, A.; Kaesemann, R. "Experimental study on multicomponent distillation in packed columns". *Chemical Engineering and Processing.* **2001**, 40, 235-243.
- Perry, R.H.; Green, D.W. "Perry's Chemical Engineers' Handbook". 7th ed. McGraw-Hill. **1997**.
- Phimister, J.R.; Seider, W.D. "Semicontinuous, middle-vessel distillation of ternary mixtures". *AIChE, J.* **2000**, 46(8), 1508-1520.
- Pina, M.P.; Hirsuta, S.; Menendez, M.; Santamaria, J. "Control de VOCs mediante combustión catalítica". *Ing. Quím.* **1997**, Marzo, 123-130.
- Pro/II Program Installation Instructions. Ed. Simulation Sciences Inc. **1993**.
- Pro/II PC User Guide. Ed. Simulation Sciences Inc. **1991**.
- Pro/II Batchsim User Guide. Ed. Simulation Sciences Inc. **1990**.
- Puigjaner, L.; Espuña, A. "Introducción a la logística de proceso y producción en plantas de proceso discontinuo". *Ing. Quím.* **1991**, Enero, 263-272.

- Reid, R.; Prausnitz, J.; Poling, B. "The properties of gases & liquids". 4^a ed. Chemical Engineering Series. Ed. McGraw-Hill. 1987.
- Rodríguez-Donis, I.; Pardillo-Fontdevila, E.; Gerbaud, V.; Joulia, X. "Synthesis, experiments and simulation of heterogeneous batch distillation processes". *Comput. Chem. Eng.* **2001**, 25, 799-806.
- Rovaglio, M.; Faravelli, T.; Gaffuri, P.; Di Palo, C.; Dorigo, A. "Controllability and operability of azeotropic heterogeneous distillation systems". *Comput. Chem. Eng.* **1995**, 19, S525-S530.
- Ruhl, M.J. "Recover VOCs via adsorption on activated carbon". *Chem. Eng. Prog.* **1993**, July, 37-41.
- Ruddy, E.N.; Carroll, L.A. "Select the best VOC control strategy". *Chem. Eng. Prog.* **1993**, July, 28-35.
- Safrit, B.T.; Westerberg, A.W. "Improved operational policies for batch extractive distillation columns". *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 436-443.
- Schembecker, G.; Simmrock, K.H. "Azeopert-A heuristic-numeric system for the prediction of azeotrope formation". *Comput. Chem. Eng.* **1995**, 19, S253-S258.
- Schneider, R.; Noeres, C.; Kreul, L.U.; Gorak, A. "Dynamic modeling and simulation of reactive batch distillation". *Comput. Chem. Eng.* **2001**, 25, 169-176.
- Shonnard, D.; Hiew, D.S. "Comparative environmental assessments of VOC recovery and recycle design alternatives for a gaseous waste stream". *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34(24), 5222-5228.
- Siegel, J.H. "Exploring control VOC emissions". *Chem. Eng.* **1996**, June, 92-96.
- Siegert, M.; Stichlmair, J.; Repke, J.; Wozny, G. "Heterogeneous azeotropic distillation in packed columns: experimental results". *Chem. Eng. Technol.* **2000**, 23(12) 1047-1050.
- Sorensen, E.; Skogestad, S. "Optimal operating policies of batch distillation with emphasis on the cyclic operating policy". *Proceedings of PSE.* **1994**, 449-456.
- Skogestad, S.; Wittgens, B.; Litto, R.; Sorensen, E. "Multivessel batch distillation". *AIChE J.* **1997**, 43, 971-978.
- Skoog, D.A.; Leary, J.J. "Análisis Instrumental". 4^a ed. McGraw-Hill. 1996.
- Stewart, R.R.; Weisman, E.; Goodwin, B.; Speight, C. "Effect of design parameters in multicomponent batch distillation". *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1973**, 12, 130-136.
- Sundaram, S.; Evans, L.B. "Synthesis of separations by batch distillation". *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 500-510.
- Treybal, R.E. "A simple method for batch distillation". *Chem. Eng.* **1970**, 77, 95-98.
- Van Dongen, D.B.; Doherty, M.F. "On the dynamics of distillation processes IV. Batch distillation". *Chem. Eng. Sci.* **1985**, 11, 2087-2093.

- Von Watzdorf, R.; Bausa, J.; Marquardt, W. "Shortcut methods for nonideal multicomponent distillation: 2. Complex columns". *AIChE J.* **1999**, 45 (8), 1615-1628.
- Walsh, S.; Mujtaba, I.M.; Macchietto, S. "Optimal design of operating procedures for batch distillation columns with uncertainty". *Acta Chimica Slovenica*, **1995**, 42, 69-74.
- Watson, S.; Joulia, X.; Macchietto, S.; Le Lann, J.M.; Vayrette, G.; Letourneau, J.J. "Azeotropic batch distillation". *Comput. Chem. Eng.* **1995**, 19, S589-S596.
- Widagdo, S.; Seider, W.D. "Azeotropic distillation". *AIChE J.* **1996**, 42(1),96-130.
- Widagdo, S.; Seider, W.D.; Sebastian, D.H. " Dynamic analysis of heterogeneous azeotropic distillation". *AIChE J.* **1992**, 38, 1229-1242.
- Wittgens, B.; Skogestad, S. "Closed operation of multivessel batch distillation: experimental verification". *AIChE, J.* **2000**, 46(6),1209-1217.
- Yatim, H.; Moszkowicz, P.; Otterbein, M.; Lang, P. "Dynamic simulation of a batch extractive distillation process". *Comput. Chem. Eng.* **1993**, 17S, 57-62.
- Yu, S. "Steady state simulation of a packed distillation column". *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers.* **1984**, 15, 129-142.
- Zamar, S.D.; Salomone, E.; Iribarren, O.A. "Shortcut method for multiple task batch distillations". *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37(12), 4801-4807.

12. ANEXO

En este apartado se indican las publicaciones propias, una muestra de los programas realizados, así como fotos complementarias de la planta piloto.

12.1. PUBLICACIONES PROPIAS

Se indican los resúmenes de las publicaciones más notables en revistas y congresos, a que ha dado lugar el trabajo presentado en esta tesis, ordenados cronológicamente.

REVISTAS

Mehlhorn, A.; Espuña, A.; Bonsfills, A.; Gorak, A.; Puigjaner, L. "Modeling and experimental validation of both mass transfer and tray hydraulics in batch distillation". *Computers & Chemical Engineering*, 1996, 20, S575-S580.

A simulation model for batch distillation in columns with perforated plates has been developed. Its novelty consists in the use of both the non-equilibrium model making up together a better integrated model. The motivation for the building-up of the new model has been pointed out by Voigtlander (Voigtlander, 1994) where some shortcomings of the non-equilibrium stage model of Krishnamurthy and Taylor (Krishnamurthy et al., 1985) have been claimed. In this model no detailed accounting for the plate hydraulics is possible. Simulation runs have been made and are compared with experimental results.

Bonsfills, A. ; Puigjaner, L. "Simulation and experimental validation of a binary mixture by batch distillation". *Chemical Engineering Communications*, October 2001. (Submitted).

Batch chemical industries, specially the industry of fine chemicals, need simplified and quick models in order to determine operation times for batch process scheduling and in this way to contribute to a better planning of industrial plants. In this work a simplified model based on mass balances and vapor-liquid equilibrium has been used to predict the separation of liquid mixtures. The model emphasizes the necessity of using variable relative volatility for the vapor-liquid equilibrium. Batch distillation simulations in a variety of scenarios have been carried out with the methanol-water mixture in order to know the behaviour of the model and its predictive capability. These simulations have been validated with an extensive set of experimental data obtained in a pilot plant and also with the commercial simulator Batchsim of Pro/II, showing in all cases very good agreement. Results obtained are discussed and future work underway is commented.

CONGRESOS

Bonsfills, A.; Grau, M.D.; Puigjaner, L. "Batch distillation: modelling, simulation and experimental validation in a pilot plant". *Proceedings 7th Mediterranean Congress of Chemical Engineering*. Barcelona. 22-24 October 1996.

Batch distillation is an efficient unit operation which allows the separation of a multicomponent mixture in its components using a single column. It's an important tool in the development of fine chemical and pharmaceutical industries.

Batch distillation is a dynamic process where compositions profiles and operation conditions may change over a wide range of values. It is necessary to develop good models and run simulations under a variety of scenarios in order to understand better the behavior of batch distillation columns. These all theoretical simulations must be validated.

In this work we present the simulation of a binary mixture (methanol-water) and a ternary mixture (cyclohexane-toluene-chlorobenzene) in a batch column, taking into account the mass balances. Many simulations have been made by changing reflux rate, distillate flowrate and feed compositions. The results are validated with those obtained in a pilot plant, where the compositions have been analyzed by gas chromatography. Furthermore, the simulated and experimental results are compared with those obtained through standard commercial simulators like Isim and Batchsim.

Bonsfills, A.; Grau, M.D.; Puigjaner, L. "Stripping of VOCs in the industrial wastewater treatment". *Proceedings 7th Mediterranean Congress of Chemical Engineering*. Barcelona. 22-24 October 1996.

Volatile organic compounds (VOCs) are among the most common pollutants emitted by the chemical process industries. In the manufacture of chemical products, wastewater streams are generated which contain VOCs. These wastewaters are collected and treated in a variety of ways. Some of these collection and treatment steps result in the emission of VOCs from the wastewater to the air.

The magnitude of VOCs emissions depends greatly on many factors such as the physical properties of the pollutants, the temperature of the wastewater, and the design of the individual collection and treatment units.

Stream stripping is a technology available for removing VOCs from wastewater, which involves the fractional distillation of wastewater. VOCs in the wastewater absorb directly heat from the steam and volatilize into the vapor stream. The overhead vapor containing water and organics is condensed and separated to recover organics which are usually recycled or incinerated.

In this work, it is carried out the detailed study and analysis of the results obtained using a continuous stream stripping column for removing VOCs from a wastewater stream of an industry that produces 1,2-dichloroethane. This water contains 12 organic compounds and the main objective is to remove 1,2-dichloroethane, the more concentrated compound. With this column we obtain a water stream that we can send to the municipal wastewater treatment plant and a liquid stream of VOCs that we can recycle. The column has 15 trays and remove about 73% of the initial VOCs in the wastewater and all the main compound, 1,2-dichloroethane. The calculations have been carried out with the simulator Pro/II.

Bonsfills, A.; Puigjaner, L.; Batiu, I. "Batch distillation of the binary system methyl chavicol – (+)fenchone". *Proceedings 13th International Congress of Chemical and Process Engineering*. Praha, Czech Republic. 23-28 August 1998.

Batch distillation is a flexible unit operation that is becoming more important as a result of the renewed significance of the fine chemical industries which usually works with small amounts of products and high-added value. A single batch column can separate a wide range of feed mixtures but the composition and temperature profiles are changing continuously with time, along the column. A rigorous model for batch distillation involves mass balances, energy balances and liquid-vapor equilibrium data. The solution of differential and algebraic equations and often unknown properties of the components imposes limitations on its use.

The purpose of the present work is to study by simulation the degree of separation of the natural mixture methyl chavicol – (+)fenchone by batch distillation. The method is based on mass balances, VLE data and Antoine's equations. This study is now possible because we know the experimental VLE data of the mixture obtained in a previous work (Batiu, 1995).

The model takes into account theoretical plates, negligible heat effects, total condenser and negligible pressure drop. The model is implemented in Fortran 77 in a PC.

Methyl chavicol (4-allyl-1-methoxybenzene) and (+)-fenchone ((1R,4S)-(+)-1,3,3-trimethylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-one) are commonly found in *Foeniculum Vulgare* Mill, especially in the etheric oil extracted. Both the raw oil and its pure components are used in cosmetics, pharmacy, perfumery, and food industry.

Fenchone (F) is the more volatile component of the mixture and the base input specifications for the study are: $P=0.4 \cdot 10^4$ Pa; $x_F=0.16$; $M_B=40$ mol; $D=0.08$ mol/min; $H_n=0.32$ mol; $N=15$.

Many simulations have been made with relative volatility constant and variable in order to study the degree of separation of the binary mixture. These optimal conditions take into account the minimum time, the maximum distillate and the maximum profit.

Concentration profiles and temperature profiles have been studied and the natural mixture separates quite good. In order to work with the minimum time the behavior of the column is better with a constant and small reflux. The model for this mixture has been validated with commercial simulators. The model presented here was previously studied and validated in a pilot plant for other mixtures (methanol-water, cyclohexane-toluene-chlorobenzene, toluene-n-butanol) with good results. So, it is concluded that this model for this natural mixture permits a rapid analysis of the separation.

References

- Batiu, I. *Eldata: Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data* 1995, 1, 39-42.
- Batiu, I.; Panaitescu, G.M.; Peia, M.; *Eldata: Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data* 1995, 1, 117-120.
- Diwekar, U.M. *Batch distillation. Simulation, Optimal Design and Control*. Taylor&Francis. 1995.

Bonsfills, A.; Puigjaner, L. "Azeotropic batch distillation: modelling, simulation and experimental validation". *Proceedings 8th Mediterranean Congress of Chemical Engineering*. Barcelona. 10-12 November 1999.

Azeotropic batch distillation is an important separation technique because a large number of azeotropic mixtures are of great industrial importance. Also, the environmental restrictions force industries to better know how they can separate azeotropic solvents in order to recuperate the components and to reuse them.

Despite their importance, azeotropic batch distillation techniques remain poorly understood from a design standpoint. Several independent correlation rules of azeotropic data have been proposed. However, it is highly empirical and difficult to discover the common physical basis that can be generally applied to all kinds of nonideal mixtures.

In this work we present a short-cut method for a binary azeotropic system based on Anderson and Doherty authors who transformed the variables of binary vapor-liquid equilibria calculations by splitting the equilibrium curve into two regions.

The model is implemented in Fortran 77 in a PC and has been applied to the azeotropic mixture toluene- n-butanol that presents a minimum-boiling point.

Many simulations have been made by changing reflux ratio, feed compositions and heating power in order to obtain the composition and temperature profiles. The results have been validated in an experimental pilot plant where the compositions have been analysed by gas chromatography. Also, the results have been validated with the commercial simulator Pro/II. The comparison between experimental and simulated data shows a good predictive behaviour of the model.

The study includes the separation of the azeotropic mixture with the addition of various solvents in order to know which solvent will be better to broke the azeotrope. Between different solvents, n-octanol has been the selected solvent because the profiles of the ternary mixture show that the azeotrope has been broken.

The VLE data of the binary and ternary system have been obtained by the Wilson method.

References

- Anderson N.J. ; Doherty M.F. An approximate model for binary azeotropic distillation design. *Chemical Engineering Science*, 39,11,1984.
- Pro/II. Ed. Simulation Sciences Inc., 1990, 1993.
- Erni, F.; Helboe, P. ; Artiges, A. ICH Guideline Residual Solvents. *Pharmaeuropa*,8,1, March 1996.

Bonsfills, A.; Batiu, I.; Puigjaner, L. "Batch distillation of the binary system trans-anethole / (+) fenchone". *Proceedings 8th Mediterranean Congress of Chemical Engineering*. Barcelona. 10-12 November 1999.

Batch distillation is a flexible unit operation that is becoming more important as a result of the renewed significance of the fine chemical industries which usually works with small amounts of products and high-added value. A single batch column can separate a wide range of feed mixtures but the composition and the temperature profiles are changing continuously with time, along the column. A rigorous model for batch distillation involves mass balances, energy balances and liquid-vapour equilibrium data. The solution of differential and algebraic equations and often unknown properties of the components imposes limitations on its use.

The purpose of the present work is to study by simulation the degree of separation of the natural mixture trans-anethole / (+) fenchone by batch distillation. The method is based on mass balances, VLE data and Antoine's equations. This study is now possible because we know the experimental VLE data of the mixture obtained in a previous work (Batiu, 1995).

The model takes into account theoretical plates, negligible heat effects, total condenser and negligible pressure drop. The model is implemented in Fortran 77 in a PC.

Trans-anethole (trans-1-methoxy-4(prop-1-en-1-yl) benzene) and (+) fenchone ((1R,4S)-(+)-1,3,3-trimethylbicyclo[2.2.1] heptan-2-one) are commonly found in *Foeniculum Vulgare* Mill, especially in the etheric oil extracted from fruits by steam distillation. Both the raw oil and its pure components are used in cosmetics, pharmacy, perfumery, and food industry.

Fenchone is the more volatile component of the mixture and has been studied at the pressure of 4 kPa. Many simulations have been made with relative volatility constant and variable in order to obtain the concentration profiles and the temperature profiles. The influence of the composition on the feed and the reflux ratio have been studied in order to obtain the optimal conditions. These conditions take into account the minimum time, the maximum distillate and the maximum profit.

The model presented here was previously studied and validated in a pilot plant for other mixtures (methanol- water, cyclohexane-toluene-chlorobenzene, toluene-n-butanol) with good results. So, it is concluded that this model for the natural mixture trans-anethole / (+) fenchone permits a rapid analysis of the separation.

References

- Batiu, I.; Panaitescu, G.M.; Peia, M. Vapor-liquid equilibria in the binary systems methyl chavicol + trans-anethole and trans-anethole + (+)-fenchone. *Eldata: Int. Electron. J.Phys.-Chem. Data* 1995, 1, 117-120.
- Diwekar, U.M. *Batch distillation. Simulation, Optimal Design and Control*. Taylor & Francis. 1995.

12.2 MUESTRA DE PROGRAMAS REALIZADOS

En este apartado se indica una muestra de los programas realizados para mezclas azeotrópicas binarias, con aplicación a la mezcla tolueno-n-butanol.

Los programas base realizados para mezclas multicomponentes han sido modificados para mezclas azeotrópicas binarias. Ha sido preciso añadir dos subrutinas de equilibrio AZEQUI (alimento tipo A) y BZEQUI (alimento tipo B) y las estructuras correspondientes para llamarlas. Los nuevos programas se llaman TOLUBUTC.FOR que trabaja con volatilidades relativas constantes y TOLUBUTV.FOR para volatilidades relativas variables. Estos programas permiten estudiar los perfiles de concentración en la columna.

La variable x'_1 del modelo matemático está indicada por XNOVA(1), x'_2 por XNOVA(2) y x_1^{az} por XAZ(1).

Los programas modificados permiten trabajar con mezclas ideales, reales y azeotrópicas.

*****TOLUBUTC.FOR*****

```

*          (DESTIL·LACIÓ TOLUÈ - N-BUTANOL)          *
*      Aquest programa calcula la composició en cada plat al      *
*      llarg del temps que dura la destil·lació d'una càrrega MBO  *
*      de mescla del nombre i nom d'elements que es fixa a l'inici  *
*      del programa.                                             *
*      En la primera part la columna treballa a reflux infinit    *
*      i després d'un temps de seguretat que nosaltres fixem passem *
*      a treballar a una raó de reflux constant i finita.        *
*      *****
*
* *****DEFINICIONS*****
* ALPHA(I) = Dada d'equilibri, alfa CONSTANT.                *
* AZEQUI(XB,YB) = Subrutina per calcular quina és la fracció     *
* gasosa molar del calderí en funció d'alfa i de la fracció lí-  *
* quida molar del calderí en una mescla azeotrópica amb un      *
* aliment tipus A.                                              *
* AZEQUI(XPLAT,YPLAT) = Subrutina per calcular quina és la      *
* fracció gasosa molar d'algun dels plats de la columna en      *
* funció d'alfa i de la fracció líquida molar del plat en una  *
* mescla azeotrópica amb un aliment tipus A.                   *
* BZEQUI(XB,YB) = Subrutina per calcular quina és la fracció     *
* gasosa molar del calderí en funció d'alfa i de la fracció lí-  *
* quida molar del calderí en una mescla azeotrópica amb un      *
* aliment tipus B.                                              *
* BZEQUI(XPLAT,YPLAT) = Subrutina per calcular quina és la      *
* fracció gasosa molar d'algun dels plats de la columna en      *
* funció d'alfa i de la fracció líquida molar del plat en una  *
* mescla azeotrópica amb un aliment tipus B.                   *
* CONSTA15 = Variable que serveix per saber si al plat més     *
* pròxim al condensador la fracció és constant.                *
* CONSTA10 = Variable que serveix per saber si al (2/3)*(nombre  *
* del plat més pròxim al condensador) la fracció és constant.  *
* CONSTA5 = Variable que serveix per saber si al (1/3)*(nombre  *
* del plat més pròxim al condensador) la fracció és constant.  *
* CONSTA1 = Variable que serveix per saber si al plat més prò-  *
* xim al calderí la fracció és constant.                        *
* D = cabal de destil·lat en mols/minut.                       *

```

* D1, D2 = Variables que serveixen per calcular la derivada de *
 * XB en funció del temps. *

* D3, D4, D5, D6, D65 = Variables que serveixen per calcular la *
 * derivada de XP del primer plat en funció del temps. *

* D7, D8, D9, D10, D11 = Variables que serveixen per calcular *
 * la derivada de XP dels plats intermitjos en funció del temps. *

* D12, D13, D14, D15, D16 = Variables que serveixen per calcu- *
 * lar la derivada de XP de l'últim plat en funció del temps. *

* DCALC = Cabal de destil.lat en mols. *

* DDERMBXB = Subrutina per calcular derivades de XB en funció *
 * del calderí en funció del temps. *

* DDERXP1 = Subrutina per calcular derivades de XP del primer *
 * plat en funció del temps. *

* DDERXPNT = Subrutina per calcular derivades de XP dels plats *
 * intermitjos en funció del temps. *

* DDERXPNT = Subrutina per calcular derivades de XP de l'últim *
 * plat en funció del temps. *

* DELTA = Increment de temps i de variació de concentració. *

* DERMB = Derivada de MB respecte el temps. *

* EQUILI(XB,YB) = Subrutina per calcular quina és la fracció *
 * gasosa molar del calderí en funció d'alfa i de la fracció lí- *
 * quida molar del calderí en una mescla no azeotròpica. *

* EQUILI(XPLAT,YPLAT) = Subrutina per calcular quina és la *
 * fracció gasosa molar d'algun dels plats de la columna en fun- *
 * ció d'alfa i de la fracció líquida molar del plat en una *
 * mescla no azeotròpica. *

* ESTAB = Contador que serveix per mantenir totes les variables *
 * de la columna constants durant un cert temps per assegu- *
 * rar-nos que a la realitat també s'aconseguiran les composi- *
 * cions simulades. *

* HN(N)= holdup en mols. *

* HNUNIC = Variable que serveix per definir el holdup mitjà *
 * quan no es té la relació entre holdup i la fracció de cada *
 * component en el plat. *

* I = Nombre de component, 1=toluè, 2=n-butanol. *

* INCRE(N,I) = Derivada de XP(N,I) respecte el temps. *

* K1(I), K2(I), K3(I), K4(I) = Constants calculades amb la sub- *
 * rutina DDERMBXB que formen part de les constants de RUNGE- *
 * KUTTA i representen la variació de la fracció molar del cal- *
 * derí respecte el temps. *

* K5(I), K6(I), K7(I), K8(I) = Constants calculades amb la sub- *
 * rutina DDERXP1 que formen part de les constants de RUNGE- *
 * KUTTA i representen la variació de la fracció líquida molar *
 * del plat més pròxim al calderí respecte el temps. *

* K9(I), K10(I), K11(I), K12(I) = Constants calculades amb la *
 * subrutina DDERXPNT que formen part de les constants de RUNGE- *
 * KUTTA i representen la variació de la fracció líquida molar *
 * d'un plat des del plat 2 fins al segon més pròxim al conden- *
 * sador respecte el temps. *

* K13(I), K14(I), K15(I), K16(I) = Constants calculades amb la *
 * subrutina DDERXPNT que formen part de les constants de RUNGE- *
 * KUTTA i representen la variació de la fracció líquida molar *
 * del plat més pròxim al condensador respecte el temps. *

* M = Contador que serveix per indicar si es treballa a reflux *
 * total o a reflux finit. *

* MB = Quantitat de matèria en mols en el calderí. *

* MBO = Càrrega inicial en mols que hi ha en el calderí i els *
 * plats. *

* MBXB(I) = Producte de càrrega en el calderí per fracció *
 * molar de fase líquida en el calderí. *

* MES = Variable que serveix per identificar si la mescla és *
 * azeotròpica o no. *

* N = Nombre de plat. *
 * NC = Nombre de components. *
 * NT = Nombre total de plats que hi ha en la columna. *
 * R = Cabal de vapor que es retorna a la columna. *
 * Re = Raó de reflux finita. *
 * RESPOS = Variable que serveix per donar nom als components. *
 * RESPOST = Variable que serveix per rectificar el valor d'una *
 * variable introduïda. *
 * SUMATORI = Sumatori de ALPHA(I)*X(I) que forma part de *
 * l'equació d'equilibri. *
 * SUMHN = Sumatori del holdup de tots els plats. *
 * TAFEGIT = Dada que serveix per poder saber el minut en que es *
 * canvia la raó de reflux. *
 * TAFEGIT1 = Temps que afegim a la simulació mantenint totes *
 * les variables constants per assegurar-nos que a la realitat *
 * també s'aconseguiran les composicions simulades. *
 * TEMPS = Minut en el que estem donant els càlculs. *
 * TFINAL = Temps en minuts en el qual pararem la simulació. *
 * TFINAL1 = Variable que permet que s'imprimeixi els valors de *
 * les variables en l'últim minut de la simulació. *
 * TPRINT = Variable per imprimir només les dades de cada 5 *
 * minuts. *
 * TPRINT1 = Resta del minut de la primera impressió menys l'in- *
 * terval a que s'imprimeixen les dades. *
 * TPRINT2 = Interval de temps que indica a cada quants minuts *
 * imprimirem les variables. *
 * TPRINT3 = Valor que representa el minut en que s'imprimirà la *
 * dada després del 0. *
 * V = cabal de vapor en mols/minut. *
 * XAZ(I) = Composició molar de fase líquida a l'azeòtrop. *
 * XB(I) = Composició molar de fase líquida en el calderí. *
 * XBO(I) = Composició molar inicial de fase líquida en el *
 * calderí. *
 * XD(I) = Composició molar de fase líquida en el destil.lat. *
 * XNOVA(I) = Variable que és fracció molar de fase líquida i *
 * intervé en l'aproximació d'Anderson de les subrutines *
 * d'equilibri. *
 * XP(N,I) = Composició molar de fase líquida de component I *
 * en el plat N. *
 * XPLAT(I) = Composició molar de fase líquida en cada plat que *
 * serveix per fer el càlcul d'equilibri. *
 * XX1, XX2 = Variables que són fraccions líquides o gasoses que *
 * intervenen en la derivada de XB en funció del temps. *
 * XX3, XX4, XX5, XX6 = Variables que són fraccions líquides o *
 * gasoses que intervenen en la derivada de XB del primer plat *
 * respecte el temps. *
 * XX7, XX8, XX9, XX10 = Variables que són fraccions líquides o *
 * gasoses que intervenen en la derivada de XP d'algun dels *
 * plats intermitjos respecte el temps. *
 * XX12, XX13, XX14, XX15 = Variables que són fraccions líquides *
 * o gasoses que intervenen en la derivada de XP de l'últim plat *
 * respecte el temps. *
 * YAZ(I) = Composició molar de fase vapor a l'azeòtrop. *
 * YB(I) = Composició molar de fase vapor en el calderí. *
 * YNOVA(I) = Variable que és fracció molar de fase vapor i *
 * intervé en l'aproximació d'Anderson de les subrutines *
 * d'equilibri. *
 * YP(N,I) = Composició molar de fase vapor de component I en *
 * el plat N. *
 * YPLAT(I) = Composició molar de fase vapor en cada plat que *
 * serveix per fer el càlcul d'equilibri. *
 * *****


```

DIMENSION XBO(4),HN(15),XP(15,4),YP(15,4),YB(4),XB(4),XD(4)
DIMENSION MBXB(4),K1(4),K2(4),K3(4),K4(4),K5(4),RESPOS(4)
DIMENSION K6(4),K7(4),K8(4),K9(4),K10(4),K11(4),K12(4),K13(4)
DIMENSION K14(4),K15(4),K16(4),INCRE(15,4),XPLAT(4),YPLAT(4)
DIMENSION XAZ(2)
REAL MBO,MB,MBXB,M,K1,K2,K3,K4,K5,K6,K7,K8,K9,K10,K11,K12
REAL K13,K14,K15,K16,INCRE,ESTAB
INTEGER TAFEGIT1,TPRINT1,TPRINT2,TPRINT3
CHARACTER * 10 RESPOS
OPEN (6,FILE='TOLUBUTC.DAT')
TEMPS=0
WRITE (6,*) '          TOLUBUTC.DAT          '
1 PRINT *, 'QUANTS COMPONENTS TÉ LA MESCLA A SEPARAR ?'
READ *, NC
PRINT *, 'LA MESCLA TÉ',NC,' COMPONENTS ? (1=SI/2=NO)'
READ *,RESPOST
IF (RESPOST.NE.1) GOTO 1
WRITE (6,2) NC
2 FORMAT (' COMPONENTS',I2)
33 PRINT *, 'ES TRACTA D'UNA MESCLA AZEOTRÒPICA?'
PRINT *, '(1=AZEOTRÒPICA, 2=ALTRE)'
READ *, MES
IF (MES.EQ.1) THEN
PRINT *, 'LA MESCLA ÉS AZEOTRÒPICA ? (1=SI/2=NO)'
READ *,RESPOST
IF (RESPOST.NE.1) GOTO 33
WRITE (6,*) 'MESCLA AZEOTRÒPICA'
34 PRINT *, 'QUINA ES LA FRACCIÓ EN EL LIQUID DEL COMPONENT 1 A LES'
PRINT *, 'CONDICIONS D'AZEOTROP, QUE EN AQUEST PUNT COINCIDEIX'
PRINT *, 'AMB LA FRACCIÓ EN EL VAPOR'
READ *, XAZ(1)
PRINT *, 'LA COMPOSICIÓ ES ',XAZ(1),'(1=SI/2=NO)?'
READ *,RESPOST
IF (RESPOST.NE.1) GOTO 34
WRITE (6,35) XAZ(1)
35 FORMAT (' COMPOSICIONS AZEOTRÒPIQUES X,Y(DE TOLUÈ) SON DE ',F5.3)
ELSEIF (MES.EQ.2) THEN
PRINT *, 'NO S'UNA MESCLA AZEOTRÒPICA. "CORRECTE? (1=SI/2=NO)'
READ *,RESPOST
IF (RESPOST.NE.1) GOTO 33
WRITE (6,*) ' MESCLA NO AZEOTRÒPICA'
ELSE
PRINT *, 'TORNA A ESCOLLIR'
GOTO 33
ENDIF
3 PRINT *, 'QUINA ÉS LA CÀRREGA INICIAL DEL CALDERÍ EN MOLS?'
READ *, MBO
PRINT *, 'LA CÀRREGA INICIAL ÉS DE',MBO,' MOLS? (1=SI/2=NO)'
READ *, RESPOST
IF (RESPOST.NE.1) GOTO 3
WRITE (6,4) MBO
4 FORMAT (' CÀRREGA INICIAL ',F9.4,' MOLS')
DO 6 I=1,NC
5 PRINT *, 'INOMI I FRACCIÓ MOLAR INICIAL DEL COMPONENT',I
READ *, RESPOS(I),XBO(I)
PRINT *,XBO(I),' ÉS LA FRACCIÓ DE ',RESPOS(I),' ? (1=SI/2=NO)'
READ *,RESPOST
IF (RESPOST.NE.1) GOTO 5
WRITE (6,7) RESPOS(I),XBO(I)
7 FORMAT (' FRACCIÓ INICIAL DE ',A10,'=',F5.3)
6 CONTINUE

```

```

8 PRINT *, 'NOMBRE DE PLATS ?'
  READ *,NT
  PRINT *, 'HI HA',NT,' PLATS EN LA COLUMNA? (1=SI/2=NO)'
  READ *, RESPOST
  IF (RESPOST.NE.1) GOTO 8
  WRITE (6,9) NT
9 FORMAT (' COLUMNA DE ',I2,' PLATS')
10 PRINT *, 'VALOR DEL HOLDUP EN MOLS ?'
  READ *,HNUNIC
  PRINT *, 'EL HOLDUP ÉS DE',HNUNIC,' MOLS? (1=SI/2=NO)'
  READ *, RESPOST
  IF (RESPOST.NE.1) GOTO 10
  WRITE (6,11) HNUNIC
11 FORMAT (' HOLDUP = ',F6.3, ' MOLS')
14 PRINT *, 'RAÓ DE REFLUX ?'
  READ *,Re
  PRINT *, 'LA RAÓ DE REFLUX TÉ UN VALOR DE',Re,' ? (1=SI/2=NO)'
  READ *, RESPOST
  IF (RESPOST.NE.1) GOTO 14
  WRITE (6,15) Re
15 FORMAT (' RAÓ DE REFLUX =',F3.1)
16 PRINT *, 'CABAL DE DESTIL.LAT EN MOLS/MINUT ?'
  READ *,DCALC
  PRINT *, 'EL CABAL DE DESTIL.LAT ÉS DE',DCALC,' MOLS/MINUT?'
  PRINT *, '(1=SI/2=NO)'
  READ *, RESPOST
  IF (RESPOST.NE.1) GOTO 16
  WRITE (6,17) DCALC
17 FORMAT (' CABAL DE DESTIL.LAT = ',F5.2, ' MOLS')
20 PRINT *, 'QUANTS MINUTS FEM CORRER LA SIMULACIÓ, MANTENINT TOTES'
  PRINT *, 'LES VARIABLES CONSTANTS, QUAN TOTES LES COMPOSICIONS '
  PRINT *, 'DE TOTS ELS PLATS SÓN CONSTANTS, PERQUÈ EN TOTES LES '
  PRINT *, 'SIMULACIONS EL TEMPS, EN EL QUAL LES FRACCIONS DE '
  PRINT *, 'DESTIL.LAT DELS DOS COMPONENTS SÓN IGUALS, SIGUI EL '
  PRINT *, 'MATEIX QUE L'EXPERIMENTAL?'
  READ *, TAFEGIT1
  PRINT *, 'EL TEMPS AFEGIT ÉS DE',TAFEGIT1,' MINUTS? (1=SI/2=NO)'
  READ *, RESPOST
  IF (RESPOST.NE.1) GOTO 20
  WRITE (6,21) TAFEGIT1
21 FORMAT (I3,' MINUTS, DE SIMULACIÓ AMB TOTS ELS VALORS IGUALS')
22 PRINT *, 'QUIN SERÀ EL VALOR DELS INCREMENTS (DELTA)?'
  READ *,DELTA
  PRINT *, 'EL VALOR DELS INCREMENTS ÉS',DELTA,' ? (1=SI/2=NO)'
  READ *, RESPOST
  IF (RESPOST.NE.1) GOTO 22
  WRITE (6,23) DELTA
23 FORMAT (' DELTA= ',F6.4)
24 PRINT *, 'A CADA QUANTS MINUTS IMPRIMIREM EL VALOR DE LES '
  PRINT *, 'DADES (TPRINT2)?'
  READ *,TPRINT2
  PRINT *, 'LES DADES SERÀN IMPRESSES CADA',TPRINT2,' MINUTS?'
  PRINT *, '(1=SI/2=NO)'
  READ *, RESPOST
  IF (RESPOST.NE.1) GOTO 24
  WRITE (6,25) TPRINT2
25 FORMAT (' DADES IMPRIMIDES CADA',I3,' MINUTS')
26 PRINT *, 'QUIN ÉS EL VALOR DE TPRINT1 (RESTA DEL MINUT DE LA '
  PRINT *, 'SEGONA IMPRESSIÓ MENYS TPRINT2)?'
  READ *,TPRINT1
  TPRINT3=TPRINT2-ABS(TPRINT1)

```

```

PRINT *, 'DESPRÉS DEL MINUT 0 IMPRIMIREM AL MINUT', TPRINT3, ' ?'
PRINT *, '(1=SI/2=NO)'
READ *, RESPOST
IF (RESPOST.NE.1) GOTO 26
WRITE (6,27) TPRINT3
27 FORMAT (' SEGONA IMPRESSIÓ AL MINUT',I3)
28 PRINT *, 'LA SIMULACIÓ ES PARARÀ QUAN EL TEMPS SIGUI DE? (MINUTS)'
READ *, TFINAL
PRINT *, 'LA SIMULACIÓ ES PARARÀ AL MINUT', TFINAL, ' ?(1=SI/2=NO)'
READ *, RESPOST
IF (RESPOST.NE.1) GOTO 28
TFINAL1=TFINAL+1.0
PRINT *, '
PRINT *, 'PROGRAMA CALCULANT ...'
PRINT *, '
M=0
ESTAB=0
SUMHN=0
D=DCALC
V=D*(Re+1)
TPRINT=0
TAFEGIT=TAFEGIT1/DELTA
DO 126 I=1,NC
DO 125 N=1,NT
125 XP(N,I)=XBO(I)
126 CONTINUE
WRITE (6,*)'TEMPS D YP15(1) YP15(2) '
DO 128 I=1,NC
128 XB(I)=XBO(I)
DO 129 N=1,NT
129 HN(N)=0.444*XP(N,2)+0.01878*XP(N,1)
DO 130 N=1,NT
130 SUMHN=SUMHN+HN(N)
MB=MBO-SUMHN
DO 133 I=1,NC
133 MBXB(I)=MB*XB(I)
135 IF (M.LE.0) D=0
IF ((MES.EQ.1).AND.(XBO(1).LT.XAZ(1))) THEN
CALL AZEQUI(XB,YB)
ELSEIF ((MES.EQ.1).AND.(XBO(1).GT.XAZ(1))) THEN
CALL BZEQUI(XB,YB)
ELSE
CALL EQUILI(XB,YB)
ENDIF
IF ((MES.EQ.1).AND.(XBO(1).LT.XAZ(1))) THEN
DO 142 N=1,NT
DO 140 I=1,NC
140 XPLAT(I)=XP(N,I)
CALL AZEQUI(XPLAT,YPLAT)
DO 141 I=1,NC
141 YP(N,I)=YPLAT(I)
142 CONTINUE
ELSEIF ((MES.EQ.1).AND.(XBO(1).GT.XAZ(1))) THEN
DO 145 N=1,NT
DO 143 I=1,NC
143 XPLAT(I)=XP(N,I)
CALL BZEQUI(XPLAT,YPLAT)
DO 144 I=1,NC
144 YP(N,I)=YPLAT(I)
145 CONTINUE
ELSE

```

```

DO 148 N=1,NT
DO 146 I=1,NC
146 XPLAT(I)=XP(N,I)
CALL EQUILI(XPLAT,YPLAT)
DO 147 I=1,NC
147 YP(N,I)=YPLAT(I)
148 CONTINUE
ENDIF
DO 155 I=1,NC
155 XD(I)=YP(NT,I)
IF (TEMPS.LT.TPRINT) GOTO 157
WRITE (6,156)TEMPS,D,XD(1),XD(2)
156 FORMAT(F6.2,F6.2,F8.4,F8.4)
IF (TEMPS.LT.5)TPRINT=TPRINT +TPRINT1
TPRINT=TPRINT+TPRINT2
157 TEMPS=TEMPS+DELTA
IF (CONSTA15.NE.YP(15,1)) GOTO 158
IF (CONSTA10.NE.YP(10,1)) GOTO 158
IF (CONSTA5.NE.YP(5,1)) GOTO 158
IF (CONSTA1.EQ.YP(1,1)) ESTAB=ESTAB+1.0
IF (ESTAB.GT.TAFEGIT) THEN
M=M+1.0
D=DCALC
ENDIF
158 DERMB=-D
R=V-D
DO 160 I=1,NC
XX1=XP(1,I)
XX2=YB(I)
D1=XX1
D2=XX2
K1(I)=DDERMBXB(R,V,D1,D2,DELTA)
D1=XX1+K1(I)/2.0
D2=XX2+K1(I)/2.0
K2(I)=DDERMBXB(R,V,D1,D2,DELTA)
D1=XX1+K2(I)/2.0
D2=XX2+K2(I)/2.0
K3(I)=DDERMBXB(R,V,D1,D2,DELTA)
D1=XX1+K3(I)
D2=XX2+K3(I)
160 K4(I)=DDERMBXB(R,V,D1,D2,DELTA)
DO 165 I=1,NC
XX3=XP(2,I)
XX4=XP(1,I)
XX5=YB(I)
XX6=YP(1,I)
D3=XX3
D4=XX4
D5=XX5
D6=XX6
D65=HN(1)
K5(I)=DDERXP1(R,V,D3,D4,D5,D6,D65,DELTA)
D3=XX3+K5(I)/2.0
D4=XX4+K5(I)/2.0
D5=XX5+K5(I)/2.0
D6=XX6+K5(I)/2.0
K6(I)=DDERXP1(R,V,D3,D4,D5,D6,D65,DELTA)
D3=XX3+K6(I)/2.0
D4=XX4+K6(I)/2.0
D5=XX5+K6(I)/2.0
D6=XX6+K6(I)/2.0

```

```

K7(I)=DDERXP1(R,V,D3,D4,D5,D6,D65,DELTA)
D3=XX3+K7(I)
D4=XX4+K7(I)
D5=XX5+K7(I)
D6=XX6+K7(I)
K8(I)=DDERXP1(R,V,D3,D4,D5,D6,D65,DELTA)
165 INCRE(1,I)=(K5(I)+2.0*K6(I)+2.0*K7(I)+K8(I))/6.0
DO 180 N=2,NT-1
DO 170 I=1,NC
XX7=XP(N+1,I)
XX8=XP(N,I)
XX9=YP(N-1,I)
XX10=YP(N,I)
XX11=HN(N)
D7=XX7
D8=XX8
D9=XX9
D10=XX10
D11=XX11
K9(I)=DDERXP1(R,V,D7,D8,D9,D10,D11,DELTA)
D7=XX7+K9(I)/2.0
D8=XX8+K9(I)/2.0
D9=XX9+K9(I)/2.0
D10=XX10+K9(I)/2.0
D11=XX11+K9(I)/2.0
K10(I)=DDERXP1(R,V,D7,D8,D9,D10,D11,DELTA)
D7=XX7+K10(I)/2.0
D8=XX8+K10(I)/2.0
D9=XX9+K10(I)/2.0
D10=XX10+K10(I)/2.0
D11=XX11+K10(I)/2.0
K11(I)=DDERXP1(R,V,D7,D8,D9,D10,D11,DELTA)
D7=XX7+K11(I)
D8=XX8+K11(I)
D9=XX9+K11(I)
D10=XX10+K11(I)
D11=XX11+K11(I)
K12(I)=DDERXP1(R,V,D7,D8,D9,D10,D11,DELTA)
170 INCRE(N,I)=((K9(I)+2.0*K10(I)+2.0*K11(I)+K12(I))/6.0)
180 CONTINUE
DO 190 I=1,NC
XX12=XD(I)
XX13=XP(NT,I)
XX14=YP(NT-1,I)
XX15=YP(NT,I)
D12=XX12
D13=XX13
D14=XX14
D15=XX15
D16=HN(NT)
K13(I)=DDERXPNT(R,V,D12,D13,D14,D15,D16,DELTA)
D12=XX12+K13(I)/2.0
D13=XX13+K13(I)/2.0
D14=XX14+K13(I)/2.0
D15=XX15+K13(I)/2.0
K14(I)=DDERXPNT(R,V,D12,D13,D14,D15,D16,DELTA)
D12=XX12+K14(I)/2.0
D13=XX13+K14(I)/2.0
D14=XX14+K14(I)/2.0
D15=XX15+K14(I)/2.0
K15(I)=DDERXPNT(R,V,D12,D13,D14,D15,D16,DELTA)

```



```

D12=XX12+K15(I)
D13=XX13+K15(I)
D14=XX14+K15(I)
D15=XX15+K15(I)
K16(I)=DDERXPNT(R,V,D12,D13,D14,D15,D16,DELTA)
190 INCRE(NT,I)=(K13(I)+2.0*K14(I)+2.0*K15(I)+K16(I))/6.0
MB=MB+DERMB*DELTA
IF (MB.LE.0) THEN
WRITE (6,*)'CALDERO BUIT'
STOP
ENDIF
DO 195 I=1,NC
MBXB(I)=MBXB(I)+(K1(I)+2.0*K2(I)+2.0*K3(I)+K4(I))/6.0
195 XB(I)=MBXB(I)/MB
DO 210 I=1,NC
DO 200 N=1,NT
200 XP(N,I)=XP(N,I)+INCRE(N,I)
210 CONTINUE
DO 220 N=1,NT
220 HN(N)=0.444*XP(N,2)+0.01878*XP(N,1)
CONSTA15=YP(15,1)
CONSTA10=YP(10,1)
CONSTA5=YP(5,1)
CONSTA1=YP(1,1)
IF (TEMPS.GT.TFINAL1) GOTO 400
GOTO 135
400 CLOSE(6)
410 STOP
420 END

FUNCTION DDERMBXB(R,V,D1,D2,DELTA)
DDERMBXB=(R*D1-V*D2)*DELTA
RETURN
END

FUNCTION DDERXP1(R,V,D3,D4,D5,D6,D65,DELTA)
DDERXP1=((R*(D3-D4)+V*(D5-D6))/D65)*DELTA
RETURN
END

FUNCTION DDERXPN(R,V,D7,D8,D9,D10,D11,DELTA)
DDERXPN=((R*(D7-D8)+V*(D9-D10))/D11)*DELTA
RETURN
END

FUNCTION DDERXPNT(R,V,D12,D13,D14,D15,D16,DELTA)
DDERXPNT=((R*(D12-D13)+V*(D14-D15))/D16)*DELTA
RETURN
END

SUBROUTINE EQUILI (X,Y)
DIMENSION X(2),ALPHA(2),Y(2)
ALPHA(1)=2.718**(1.9-1.12*X(1))
ALPHA(2)=1
SUMATORI=0
DO 230 I=1,2
230 SUMATORI=SUMATORI+ALPHA(I)*X(I)
DO 250 I=1,2
250 Y(I)=ALPHA(I)*X(I)/SUMATORI
RETURN
END

```

```
SUBROUTINE AZEQUI (X,Y)
DIMENSION X(2),Y(2),ALPHA(2),XAZ(2),YAZ(2),XNOVA(2),YNOVA(2)
ALPHA(1)=2.324
ALPHA(2)=1
XAZ(1)=0.625
YAZ(1)=0.625
XAZ(2)=0.375
YAZ(2)=0.375
XNOVA(1)=X(1)/XAZ(1)
XNOVA(2)=1-(XNOVA(1))
YNOVA(1)=((ALPHA(1)*XNOVA(1))/(1+((ALPHA(1)-1)*XNOVA(1))))
Y(1)=YNOVA(1)*YAZ(1)
Y(2)=1-(Y(1))
RETURN
END
```

```
SUBROUTINE BZEQUI(X,Y)
DIMENSION X(2),Y(2),ALPHA(2),XAZ(2),YAZ(2),XNOVA(2),YNOVA(2)
ALPHA(1)=0.644
ALPHA(2)=1
XAZ(1)=0.625
YAZ(1)=0.625
XAZ(2)=0.375
YAZ(2)=0.375
XNOVA(1)=(X(1)-XAZ(1))/(1-XAZ(1))
XNOVA(2)=1-(XNOVA(1))
YNOVA(1)=((ALPHA(1)*XNOVA(1))/(1+((ALPHA(1)-1)*XNOVA(1))))
Y(1)=YNOVA(1)*(1-YAZ(1))+YAZ(1)
Y(2)=1-(Y(1))
RETURN
END
```

* *****TOLUBUTV.FOR*****

* (DESTIL.LACIÓ TOLUÈ - N-BUTANOL) *

* Aquest programa calcula la composició en cada plat al
* llarg del temps que dura la destil.lació d'una càrrega MBO
* de mescla del nombre i nom d'elements que es fixa a l'inici
* del programa.

* En la primera part la columna treballa a reflux infinit
* i després d'un temps de seguretat que nosaltres fixem passem
* a treballar a una raó de reflux constant i finita.

* *****

* *****DEFINICIONS*****

* ALPHA(I) = Dada d'equilibri, alfa **VARIABLE**.

* AZEQUI(XB,YB) = Subrutina per calcular quina és la fracció
* gasosa molar del calderí en funció d'alfa i de la fracció lí-
* quida molar del calderí en una mescla azeotròpica amb un
* aliment tipus A.

* AZEQUI(XPLAT,YPLAT) = Subrutina per calcular quina és la
* fracció gasosa molar d'algun dels plats de la columna en
* funció d'alfa i de la fracció líquida molar del plat en una
* mescla azeotròpica amb un aliment tipus A.

* BZEQUI(XB,YB) = Subrutina per calcular quina és la fracció
* gasosa molar del calderí en funció d'alfa i de la fracció lí-
* quida molar del calderí en una mescla azeotròpica amb un
* aliment tipus B.

* BZEQUI(XPLAT,YPLAT) = Subrutina per calcular quina és la
* fracció gasosa molar d'algun dels plats de la columna en
* funció d'alfa i de la fracció líquida molar del plat en una
* mescla azeotròpica amb un aliment tipus B.

* CONSTA15 = Variable que serveix per saber si al plat més
* pròxim al condensador la fracció és constant.

* CONSTA1 = Variable que serveix per saber si al (2/3)*(nombre
* del plat més pròxim al condensador) la fracció és constant.

* CONSTA5 = Variable que serveix per saber si al (1/3)*(nombre
* del plat més pròxim al condensador) la fracció és constant.

* CONSTA1 = Variable que serveix per saber si al plat més prò-
* xim al calderí la fracció és constant.

* D = cabal de destil.lat en mols/minut.

* D1, D2 = Variables que serveixen per calcular la derivada de
* XB en funció del temps.

* D3, D4, D5, D6, D65 = Variables que serveixen per calcular la
* derivada de XP del primer plat en funció del temps.

* D7, D8, D9, D10, D11 = Variables que serveixen per calcular
* la derivada de XP dels plats intermitjos en funció del temps.

* D12, D13, D14, D15, D16 = Variables que serveixen per calcu-
* lar la derivada de XP de l'últim plat en funció del temps.

* DCALC = Cabal de destil.lat en mols.

* DDERMBXB = Subrutina per calcular derivades de XB en funció
* del calderí en funció del temps.

* DDERXP1 = Subrutina per calcular derivades de XP del primer
* plat en funció del temps.

* DDERXPN = Subrutina per calcular derivades de XP dels plats
* intermitjos en funció del temps.

* DDERXPNT = Subrutina per calcular derivades de XP de l'últim
* plat en funció del temps.

* DELTA = Increment de temps i de variació de concentració.

* DERMB = Derivada de MB respecte el temps.

* EQUILI(XB,YB) = Subrutina per calcular quina és la fracció
* gasosa molar del calderí en funció d'alfa i de la fracció lí-

* quida molar del calderí en una mescla no azeotròpica. *

* EQUILI(XPLAT,YPLAT) = Subrutina per calcular quina és la *

* fracció gasosa molar d'algun dels plats de la columna en funció *

* d'alfa i de la fracció líquida molar del plat en una *

* mescla no azeotròpica. *

* ESTAB = Contador que serveix per mantenir totes les variables *

* de la columna constants durant un cert temps per assegurar-nos *

* que a la realitat també s'aconseguiran les composicions simulades. *

* HN(N)= holdup en mols. *

* HNUNIC = Variable que serveix per definir el holdup mitjà *

* quan no es té la relació entre holdup i la fracció de cada *

* component en el plat. *

* I = Nombre de component, 1=toluè, 2=N-butanol. *

* INCRE(N,I) = Derivada de XP(N,I) respecte el temps. *

* K1(I), K2(I), K3(I), K4(I) = Constants calculades amb la subrutina *

* DDERMBXB que formen part de les constants de RUNGE-KUTTA i representen la variació de la fracció molar del calderí respecte el temps. *

* K5(I), K6(I), K7(I), K8(I) = Constants calculades amb la subrutina *

* DDERXP1 que formen part de les constants de RUNGE-KUTTA i representen la variació de la fracció líquida molar del plat més pròxim al calderí respecte el temps. *

* K9(I), K10(I), K11(I), K12(I) = Constants calculades amb la subrutina *

* DDERXPNT que formen part de les constants de RUNGE-KUTTA i representen la variació de la fracció líquida molar d'un plat des del plat 2 fins al segon més pròxim al condensador respecte el temps. *

* K13(I), K14(I), K15(I), K16(I) = Constants calculades amb la subrutina *

* DDERXPNT que formen part de les constants de RUNGE-KUTTA i representen la variació de la fracció líquida molar del plat més pròxim al condensador respecte el temps. *

* M = Contador que serveix per indicar si es treballa a reflux total o a reflux finit. *

* MB = Quantitat de matèria en mols en el calderí. *

* MBO = Càrrega inicial en mols que hi ha en el calderí i els plats. *

* MBXB(I) = Producte de càrrega en el calderí per fracció molar de fase líquida en el calderí. *

* MES = Variable que serveix per identificar si la mescla és azeotròpica o no. *

* N = Nombre de plat. *

* NC = Nombre de components. *

* NT = Nombre total de plats que hi ha en la columna. *

* R = Cabal de vapor que es retorna a la columna. *

* Re = Raó de reflux finita. *

* RESPOS = Variable que serveix per donar nom als components. *

* RESPOST = Variable que serveix per rectificar el valor d'una variable introduïda. *

* SUMATORI = Sumatori de $ALPHA(I)*X(I)$ que forma part de l'equació d'equilibri. *

* SUMHN = Sumatori del holdup de tots els plats. *

* TAFEGIT = Dada que serveix per poder saber el minut en que es canvia la raó de reflux. *

* TAFEGIT1 = Temps que afegim a la simulació mantenint totes les variables constants per assegurar-nos que a la realitat també s'aconseguiran les composicions simulades. *

* TEMPS = Minut en el que estem donant els càlculs. *

* TFINAL = Temps en minuts en el qual pararem la simulació. *

* TFINAL1 = Variable que permet que s'imprimeixi els valors de les variables en l'últim minut de la simulació. *

```

* TPRINT = Variable per imprimir només les dades de cada 5 *
* minuts. *
* TPRINT1 = Resta del minut de la primera impressió menys l'in- *
* terval a que s'imprimeixen les dades. *
* TPRINT2 = Interval de temps que indica a cada quants minuts *
* imprimirem les variables. *
* TPRINT3 = Valor que representa el minut en que s'imprimirà la *
* dada després del 0. *
* V = cabal de vapor en mols/minut. *
* XAZ(I) = Composició molar de fase líquida a l'azeòtrop. *
* XB(I) = Composició molar de fase líquida en el calderí. *
* XBO(I) = Composició molar inicial de fase líquida en el *
* calderí. *
* XD(I) = Composició molar de fase líquida en el destil.lat. *
* XNOVA(I) = Variable que és fracció molar de fase líquida i *
* intervé en l'aproximació d'Anderson de les subrutines *
* d'equilibri. *
* XP(N,I) = Composició molar de fase líquida de component I *
* en el plat N. *
* XPLAT(I) = Composició molar de fase líquida en cada plat que *
* serveix per fer el càlcul d'equilibri. *
* XX1, XX2 = Variables que són fraccions líquides o gasoses que *
* intervenen en la derivada de XB en funció del temps. *
* XX3, XX4, XX5, XX6 = Variables que són fraccions líquides o *
* gasoses que intervenen en la derivada de XB del primer plat *
* respecte el temps. *
* XX7, XX8, XX9, XX10 = Variables que són fraccions líquides o *
* gasoses que intervenen en la derivada de XP d'algun dels *
* plats intermitjos respecte el temps. *
* XX12, XX13, XX14, XX15 = Variables que són fraccions líquides *
* o gasoses que intervenen en la derivada de XP de l'últim plat *
* respecte el temps. *
* YAZ(I) = Composició molar de fase vapor a l'azeòtrop. *
* YB(I) = Composició molar de fase vapor en el calderí. *
* YNOVA(I) = Variable que és fracció molar de fase vapor i *
* intervé en l'aproximació d'Anderson de les subrutines *
* d'equilibri. *
* YP(N,I) = Composició molar de fase vapor de component I en *
* el plat N. *
* YPLAT(I) = Composició molar de fase vapor en cada plat que *
* serveix per fer el càlcul d'equilibri. *
* *****

```

```

DIMENSION XBO(4),HN(15),XP(15,4),YP(15,4),YB(4),XB(4),XD(4)
DIMENSION MBXB(4),K1(4),K2(4),K3(4),K4(4),K5(4),RESPOS(4)
DIMENSION K6(4),K7(4),K8(4),K9(4),K10(4),K11(4),K12(4),K13(4)
DIMENSION K14(4),K15(4),K16(4),INCRE(15,4),XPLAT(4),YPLAT(4)
DIMENSION XAZ(2)
REAL MBO,MB,MBXB,M,K1,K2,K3,K4,K5,K6,K7,K8,K9,K10,K11,K12
REAL K13,K14,K15,K16,INCRE,ESTAB
INTEGER TAFEGIT1,TPRINT1,TPRINT2,TPRINT3
CHARACTER * 10 RESPOS
OPEN (6,FILE='TOLUBUTV.DAT')
TEMPS=0
WRITE (6,*) '          TOLUBUTV.DAT          '
1 PRINT *, 'QUANTS COMPONENTS TÉ LA MESCLA A SEPARAR ?'
READ *, NC
PRINT *, 'LA MESCLA TÉ',NC,' COMPONENTS ? (1=SI/2=NO)'
READ *,RESPOST
IF (RESPOST.NE.1) GOTO 1

```



```

WRITE (6,2) NC
2 FORMAT (' COMPONENTS',I2)
33 PRINT *, 'ES TRACTA D'UNA MESCLA AZEOTRÒPICA?'
  PRINT *, '(1=AZEOTRÒPICA, 2=ALTRE)'
  READ *, MES
  IF (MES.EQ.1) THEN
    PRINT *, 'LA MESCLA ÉS AZEOTRÒPICA ? (1=SI/2=NO)'
    READ *, RESPOST
    IF (RESPOST.NE.1) GOTO 33
    WRITE (6,*) 'MESCLA AZEOTRÒPICA'
34 PRINT *, 'QUINA ES LA FRACCIÓ EN EL LIQUID DEL COMPONENT 1 A LES'
  PRINT *, 'CONDICIONS D'AZEÒTROP, QUE EN AQUEST PUNT COINCIDEIX'
  PRINT *, 'AMB LA FRACCIÓ EN EL VAPOR'
  READ *, XAZ(1)
  PRINT *, 'LA COMPOSICIÓ ÉS ',XAZ(1),'(1=SI/2=NO)?'
  READ *, RESPOST
  IF (RESPOST.NE.1) GOTO 34
  WRITE (6,35) XAZ(1)
35 FORMAT (' COMPOSICIONS AZEOTRÒPIQUES X,Y(DE TOLUÈ) SON DE ',F5.3)
  ELSEIF (MES.EQ.2) THEN
    PRINT *, 'NO ÉS UNA MESCLA AZEOTRÒPICA. "CORRECTE? (1=SI/2=NO)'
    READ *, RESPOST
    IF (RESPOST.NE.1) GOTO 33
    WRITE (6,*) ' MESCLA NO AZEOTRÒPICA'
  ELSE
    PRINT *, 'TORNA A ESCOLLIR'
    GOTO 33
  ENDIF
3 PRINT *, 'QUINA ÉS LA CÀRREGA INICIAL DEL CALDERÍ EN MOLS?'
  READ *, MBO
  PRINT *, 'LA CÀRREGA INICIAL ÉS DE',MBO,' MOLS? (1=SI/2=NO)'
  READ *, RESPOST
  IF (RESPOST.NE.1) GOTO 3
  WRITE (6,4) MBO
4 FORMAT (' CÀRREGA INICIAL ',F9.4,' MOLS')
  DO 6 I=1,NC
5 PRINT *, 'NOMI I FRACCIÓ MOLAR INICIAL DEL COMPONENT',I
  READ *, RESPOS(I),XBO(I)
  PRINT *,XBO(I),' ÉS LA FRACCIÓ DE ',RESPOS(I),' ? (1=SI/2=NO)'
  READ *, RESPOST
  IF (RESPOST.NE.1) GOTO 5
  WRITE (6,7) RESPOS(I),XBO(I)
7 FORMAT (' FRACCIÓ INICIAL DE ',A10,'=',F5.3)
6 CONTINUE
8 PRINT *, 'NOMBRE DE PLATS ?'
  READ *, NT
  PRINT *, 'HI HA',NT,' PLATS EN LA COLUMNA? (1=SI/2=NO)'
  READ *, RESPOST
  IF (RESPOST.NE.1) GOTO 8
  WRITE (6,9) NT
9 FORMAT (' COLUMNA DE ',I2,' PLATS')
10 PRINT *, 'VALOR DEL HOLDUP EN MOLS ?'
  READ *, HNUNIC
  PRINT *, 'EL HOLDUP ÉS DE',HNUNIC,' MOLS? (1=SI/2=NO)'
  READ *, RESPOST
  IF (RESPOST.NE.1) GOTO 10
  WRITE (6,11) HNUNIC
11 FORMAT (' HOLDUP = ',F6.3, ' MOLS')
14 PRINT *, 'RAÓ DE REFLUX ?'
  READ *, Re
  PRINT *, 'LA RAÓ DE REFLUX TÉ UN VALOR DE',Re,' ? (1=SI/2=NO)'

```

```

READ *, RESPOST
IF (RESPOST.NE.1) GOTO 14
WRITE (6,15) Re
15 FORMAT (' RAÓ DE REFLUX =',F3.1)
16 PRINT *, 'CABAL DE DESTIL.LAT EN MOLS/MINUT ?'
  READ *,DCALC
  PRINT *, 'EL CABAL DE DESTIL.LAT ÉS DE',DCALC,' MOLS/MINUT?'
  PRINT *, '(1=SI/2=NO)'
  READ *, RESPOST
  IF (RESPOST.NE.1) GOTO 16
  WRITE (6,17) DCALC
17 FORMAT (' CABAL DE DESTIL.LAT = ',F5.2, ' MOLS')
20 PRINT *, 'QUANTS MINUTS FEM CORRER LA SIMULACIÓ, MANTENINT TOTES'
  PRINT *, 'LES VARIABLES CONSTANTS, QUAN TOTES LES COMPOSICIONS '
  PRINT *, 'DE TOTS ELS PLATS SÓN CONSTANTS, PERQUÈ EN TOTES LES '
  PRINT *, 'SIMULACIONS EL TEMPS, EN EL QUAL LES FRACCIONS DE '
  PRINT *, 'DESTIL.LAT DELS DOS COMPONENTS SÓN IGUALS, SIGUI EL '
  PRINT *, 'MATEIX QUE L'EXPERIMENTAL?'
  READ *, TAFEGIT1
  PRINT *, 'EL TEMPS AFEGIT ÉS DE',TAFEGIT1,' MINUTS? (1=SI/2=NO)'
  READ *, RESPOST
  IF (RESPOST.NE.1) GOTO 20
  WRITE (6,21) TAFEGIT1
21 FORMAT (I3,' MINUTS, DE SIMULACIÓ AMB TOTS ELS VALORS IGUALS')
22 PRINT *, 'QUIN SERÀ EL VALOR DELS INCREMENTS (DELTA)?'
  READ *,DELTA
  PRINT *, 'EL VALOR DELS INCREMENTS ÉS',DELTA,' ? (1=SI/2=NO)'
  READ *, RESPOST
  IF (RESPOST.NE.1) GOTO 22
  WRITE (6,23) DELTA
23 FORMAT (' DELTA= ',F6.4)
24 PRINT *, 'A CADA QUANTS MINUTS IMPRIMIREM EL VALOR DE LES '
  PRINT *, 'DADES (TPRINT2)?'
  READ *,TPRINT2
  PRINT *, 'LES DADES SERAN IMPRESSES CADA',TPRINT2,' MINUTS?'
  PRINT *, '(1=SI/2=NO)'
  READ *, RESPOST
  IF (RESPOST.NE.1) GOTO 24
  WRITE (6,25) TPRINT2
25 FORMAT (' DADES IMPRIMIDES CADA',I3,' MINUTS')
26 PRINT *, 'QUIN ÉS EL VALOR DE TPRINT1 (RESTA DEL MINUT DE LA '
  PRINT *, 'SEGONA IMPRESSIÓ MENYS TPRINT2)?'
  READ *,TPRINT1
  TPRINT3=TPRINT2-ABS(TPRINT1)
  PRINT *, 'DESPRÉS DEL MINUT 0 IMPRIMIREM AL MINUT',TPRINT3,' ?'
  PRINT *, '(1=SI/2=NO)'
  READ *, RESPOST
  IF (RESPOST.NE.1) GOTO 26
  WRITE (6,27) TPRINT3
27 FORMAT (' SEGONA IMPRESSIÓ AL MINUT',I3)
28 PRINT *, 'LA SIMULACIÓ ES PARARÀ QUAN EL TEMPS SIGUI DE? (MINUTS)'
  READ *,TFINAL
  PRINT *, 'LA SIMULACIÓ ES PARARÀ AL MINUT',TFINAL,' ?(1=SI/2=NO)'
  READ *, RESPOST
  IF (RESPOST.NE.1) GOTO 28
  TFINAL1=TFINAL+1.0
  PRINT *, '
  PRINT *, 'PROGRAMA CALCULANT ...'
  PRINT *, '
  M=0
  ESTAB=0

```

```

SUMHN=0
D=DCALC
V=D*(Re+1)
TPRINT=0
TAFEGIT=TAFEGIT1/DELTA
DO 126 I=1,NC
DO 125 N=1,NT
125 XP(N,I)=XBO(I)
126 CONTINUE
WRITE (6,*)'TEMPS D YP15(1) YP15(2) '
DO 128 I=1,NC
128 XB(I)=XBO(I)
DO 129 N=1,NT
129 HN(N)=0.444*XP(N,2)+0.01878*XP(N,1)
DO 130 N=1,NT
130 SUMHN=SUMHN+HN(N)
MB=MBO-SUMHN
DO 133 I=1,NC
133 MBXB(I)=MB*XB(I)
135 IF (M.LE.0) D=0
IF ((MES.EQ.1).AND.(XBO(1).LT.XAZ(1))) THEN
CALL AZEQUI(XB,YB)
ELSEIF ((MES.EQ.1).AND.(XBO(1).GT.XAZ(1))) THEN
CALL BZEQUI(XB,YB)
ELSE
CALL EQUILI(XB,YB)
ENDIF
IF ((MES.EQ.1).AND.(XBO(1).LT.XAZ(1))) THEN
DO 142 N=1,NT
DO 140 I=1,NC
140 XPLAT(I)=XP(N,I)
CALL AZEQUI(XPLAT,YPLAT)
DO 141 I=1,NC
141 YP(N,I)=YPLAT(I)
142 CONTINUE
ELSEIF ((MES.EQ.1).AND.(XBO(1).GT.XAZ(1))) THEN
DO 145 N=1,NT
DO 143 I=1,NC
143 XPLAT(I)=XP(N,I)
CALL BZEQUI(XPLAT,YPLAT)
DO 144 I=1,NC
144 YP(N,I)=YPLAT(I)
145 CONTINUE
ELSE
DO 148 N=1,NT
DO 146 I=1,NC
146 XPLAT(I)=XP(N,I)
CALL EQUILI(XPLAT,YPLAT)
DO 147 I=1,NC
147 YP(N,I)=YPLAT(I)
148 CONTINUE
ENDIF
DO 155 I=1,NC
155 XD(I)=YP(NT,I)
IF (TEMPS.LT.TPRINT) GOTO 157
WRITE (6,156)TEMPS,D,XD(1),XD(2)
156 FORMAT(F6.2,F6.2,F8.4,F8.4)
IF (TEMPS.LT.5)TPRINT=TPRINT +TPRINT1
TPRINT=TPRINT+TPRINT2
157 TEMPS=TEMPS+DELTA
IF (CONSTA15.NE.YP(15,1)) GOTO 158

```

```

IF (CONSTA10.NE.YP(10,1)) GOTO 158
IF (CONSTA5.NE.YP(5,1)) GOTO 158
IF (CONSTA1.EQ.YP(1,1)) ESTAB=ESTAB+1.0
IF (ESTAB.GT.TAFEGIT) THEN
M=M+1.0
D=DCALC
ENDIF
158 DERMB=-D
R=V-D
DO 160 I=1,NC
XX1=XP(1,I)
XX2=YB(I)
D1=XX1
D2=XX2
K1(I)=DDERMBXB(R,V,D1,D2,DELTA)
D1=XX1+K1(I)/2.0
D2=XX2+K1(I)/2.0
K2(I)=DDERMBXB(R,V,D1,D2,DELTA)
D1=XX1+K2(I)/2.0
D2=XX2+K2(I)/2.0
K3(I)=DDERMBXB(R,V,D1,D2,DELTA)
D1=XX1+K3(I)
D2=XX2+K3(I)
160 K4(I)=DDERMBXB(R,V,D1,D2,DELTA)
DO 165 I=1,NC
XX3=XP(2,I)
XX4=XP(1,I)
XX5=YB(I)
XX6=YP(1,I)
D3=XX3
D4=XX4
D5=XX5
D6=XX6
D65=HN(1)
K5(I)=DDERXP1(R,V,D3,D4,D5,D6,D65,DELTA)
D3=XX3+K5(I)/2.0
D4=XX4+K5(I)/2.0
D5=XX5+K5(I)/2.0
D6=XX6+K5(I)/2.0
K6(I)=DDERXP1(R,V,D3,D4,D5,D6,D65,DELTA)
D3=XX3+K6(I)/2.0
D4=XX4+K6(I)/2.0
D5=XX5+K6(I)/2.0
D6=XX6+K6(I)/2.0
K7(I)=DDERXP1(R,V,D3,D4,D5,D6,D65,DELTA)
D3=XX3+K7(I)
D4=XX4+K7(I)
D5=XX5+K7(I)
D6=XX6+K7(I)
K8(I)=DDERXP1(R,V,D3,D4,D5,D6,D65,DELTA)
165 INCRE(1,I)=(K5(I)+2.0*K6(I)+2.0*K7(I)+K8(I))/6.0
DO 180 N=2,NT-1
DO 170 I=1,NC
XX7=XP(N+1,I)
XX8=XP(N,I)
XX9=YP(N-1,I)
XX10=YP(N,I)
XX11=HN(N)
D7=XX7
D8=XX8
D9=XX9

```

```

D10=XX10
D11=XX11
K9(I)=DDERXPN(R,V,D7,D8,D9,D10,D11,DELTA)
D7=XX7+K9(I)/2.0
D8=XX8+K9(I)/2.0
D9=XX9+K9(I)/2.0
D10=XX10+K9(I)/2.0
D11=XX11+K9(I)/2.0
K10(I)=DDERXPN(R,V,D7,D8,D9,D10,D11,DELTA)
D7=XX7+K10(I)/2.0
D8=XX8+K10(I)/2.0
D9=XX9+K10(I)/2.0
D10=XX10+K10(I)/2.0
D11=XX11+K10(I)/2.0
K11(I)=DDERXPN(R,V,D7,D8,D9,D10,D11,DELTA)
D7=XX7+K11(I)
D8=XX8+K11(I)
D9=XX9+K11(I)
D10=XX10+K11(I)
D11=XX11+K11(I)
K12(I)=DDERXPN(R,V,D7,D8,D9,D10,D11,DELTA)
170 INCRE(N,I)=((K9(I)+2.0*K10(I)+2.0*K11(I)+K12(I))/6.0)
180 CONTINUE
DO 190 I=1,NC
XX12=XD(I)
XX13=XP(NT,I)
XX14=YP(NT-1,I)
XX15=YP(NT,I)
D12=XX12
D13=XX13
D14=XX14
D15=XX15
D16=HN(NT)
K13(I)=DDERXPNT(R,V,D12,D13,D14,D15,D16,DELTA)
D12=XX12+K13(I)/2.0
D13=XX13+K13(I)/2.0
D14=XX14+K13(I)/2.0
D15=XX15+K13(I)/2.0
K14(I)=DDERXPNT(R,V,D12,D13,D14,D15,D16,DELTA)
D12=XX12+K14(I)/2.0
D13=XX13+K14(I)/2.0
D14=XX14+K14(I)/2.0
D15=XX15+K14(I)/2.0
K15(I)=DDERXPNT(R,V,D12,D13,D14,D15,D16,DELTA)
D12=XX12+K15(I)
D13=XX13+K15(I)
D14=XX14+K15(I)
D15=XX15+K15(I)
K16(I)=DDERXPNT(R,V,D12,D13,D14,D15,D16,DELTA)
190 INCRE(NT,I)=(K13(I)+2.0*K14(I)+2.0*K15(I)+K16(I))/6.0
MB=MB+DERMB*DELTA
IF (MB.LE.0) THEN
WRITE (6,*)'CALDERO BUIT'
STOP
ENDIF
DO 195 I=1,NC
MBXB(I)=MBXB(I)+(K1(I)+2.0*K2(I)+2.0*K3(I)+K4(I))/6.0
195 XB(I)=MBXB(I)/MB
DO 210 I=1,NC
DO 200 N=1,NT
200 XP(N,I)=XP(N,I)+INCRE(N,I)

```

```

210 CONTINUE
  DO 220 N=1,NT
220 HN(N)=0.444*XP(N,2)+0.01878*XP(N,1)
  CONSTA15=YP(15,1)
  CONSTA10=YP(10,1)
  CONSTA5=YP(5,1)
  CONSTA1=YP(1,1)
  IF (TEMPS.GT.TFINAL1) GOTO 400
  GOTO 135
400 CLOSE(6)
410 STOP
420 END

```

```

FUNCTION DDERMBXB(R,V,D1,D2,DELTA)
DDERMBXB=(R*D1-V*D2)*DELTA
RETURN
END

```

```

FUNCTION DDERXP1(R,V,D3,D4,D5,D6,D65,DELTA)
DDERXP1=((R*(D3-D4)+V*(D5-D6))/D65)*DELTA
RETURN
END

```

```

FUNCTION DDERXPN(R,V,D7,D8,D9,D10,D11,DELTA)
DDERXPN=((R*(D7-D8)+V*(D9-D10))/D11)*DELTA
RETURN
END

```

```

FUNCTION DDERXPNT(R,V,D12,D13,D14,D15,D16,DELTA)
DDERXPNT=((R*(D12-D13)+V*(D14-D15))/D16)*DELTA
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE EQUILI (X,Y)
DIMENSION X(2),ALPHA(2),Y(2)
ALPHA(1)=2.718**(1.9-1.12*X(1))
ALPHA(2)=1
SUMATORI=0
DO 230 I=1,2
230 SUMATORI=SUMATORI+ALPHA(I)*X(I)
DO 250 I=1,2
250 Y(I)=ALPHA(I)*X(I)/SUMATORI
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE AZEQUI (X,Y)
DIMENSION X(2),Y(2),ALPHA(2),XAZ(2),YAZ(2),XNOVA(2),YNOVA(2)
ALPHA(1)=2.718**(1.57-2.2*X(1))
ALPHA(2)=1
XAZ(1)=0.625
YAZ(1)=0.625
XAZ(2)=0.375
YAZ(2)=0.375
XNOVA(1)=X(1)/XAZ(1)
XNOVA(2)=1-(XNOVA(1))
YNOVA(1)=((ALPHA(1)*XNOVA(1))/(1+((ALPHA(1)-1)*XNOVA(1))))
Y(1)=YNOVA(1)*YAZ(1)
Y(2)=1-(Y(1))
RETURN
END

```

```
SUBROUTINE BZEQUI(X,Y)
DIMENSION X(2),Y(2),ALPHA(2),XAZ(2),YAZ(2),XNOVA(2),YNOVA(2)
ALPHA(1)=2.718**(1.8-2.84*X(1))
ALPHA(2)=1
XAZ(1)=0.625
YAZ(1)=0.625
XAZ(2)=0.375
YAZ(2)=0.375
XNOVA(1)=(X(1)-XAZ(1))/(1-XAZ(1))
XNOVA(2)=1-(XNOVA(1))

YNOVA(1)=((ALPHA(1)*XNOVA(1))/(1+((ALPHA(1)-1)*XNOVA(1))))
Y(1)=YNOVA(1)*(1-YAZ(1))+YAZ(1)
Y(2)=1-(Y(1))
RETURN
END
```


12.3. FOTOS COMPLEMENTARIAS DE LA PLANTA PILOTO

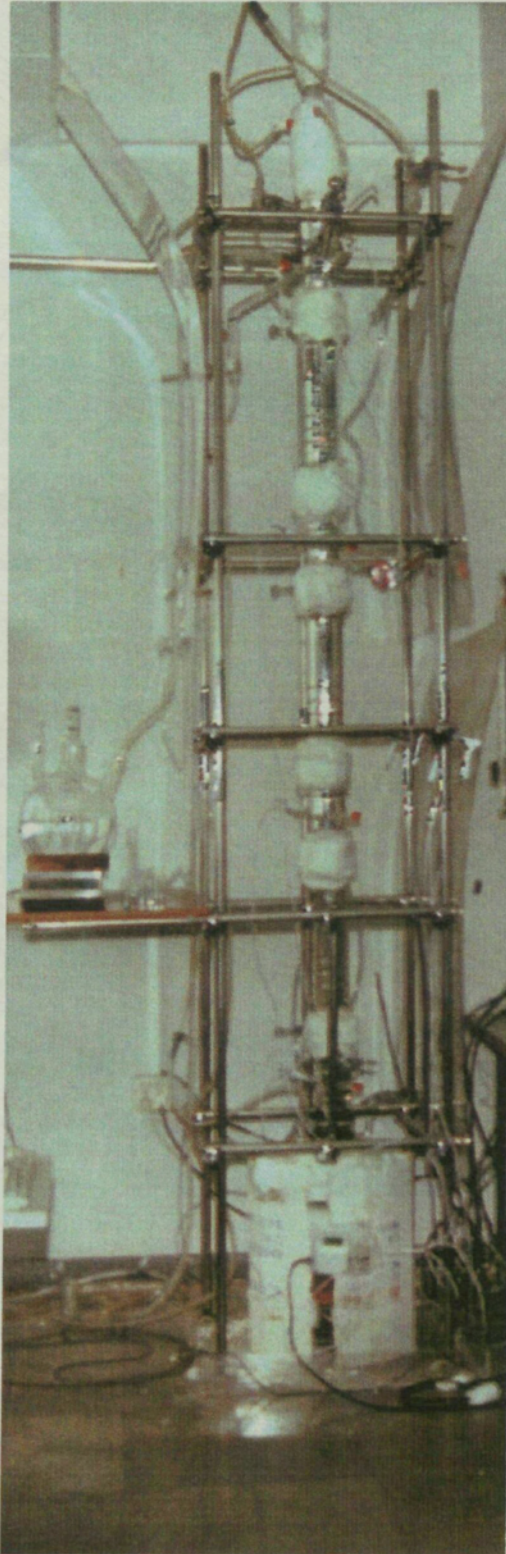


Figura 12.3.1. Vista global de la planta piloto totalmente aislada.

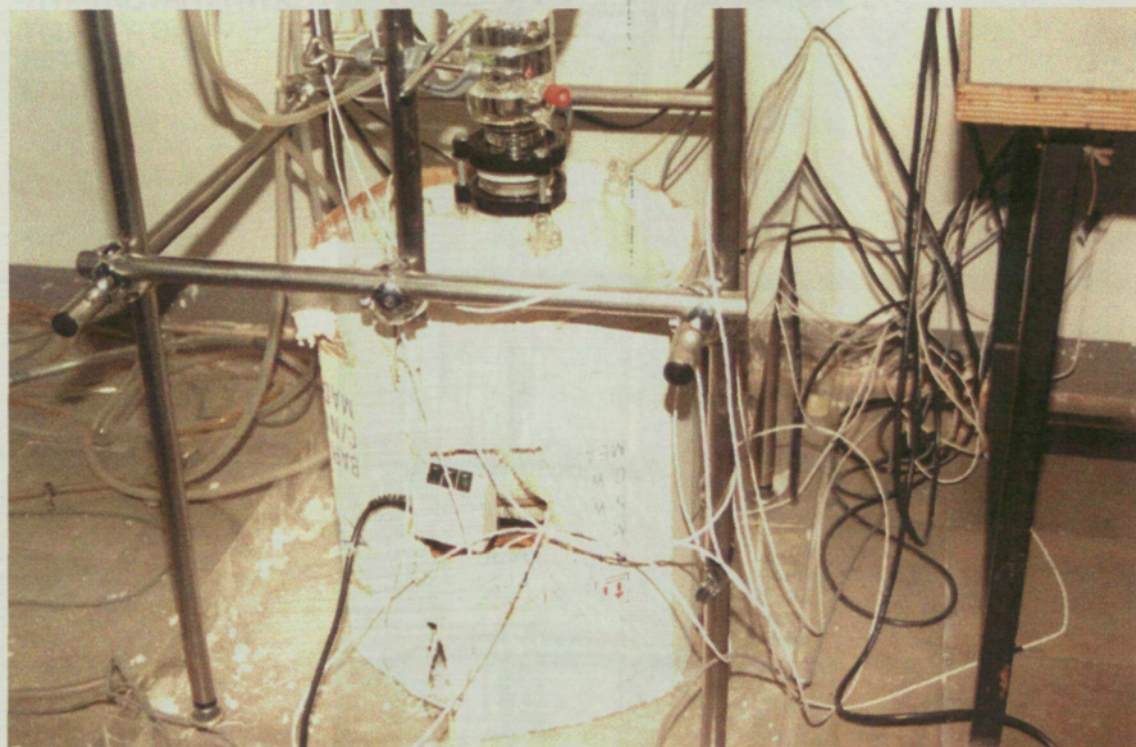


Figura 12.3.2. Calderín y manta calefactora aislados.

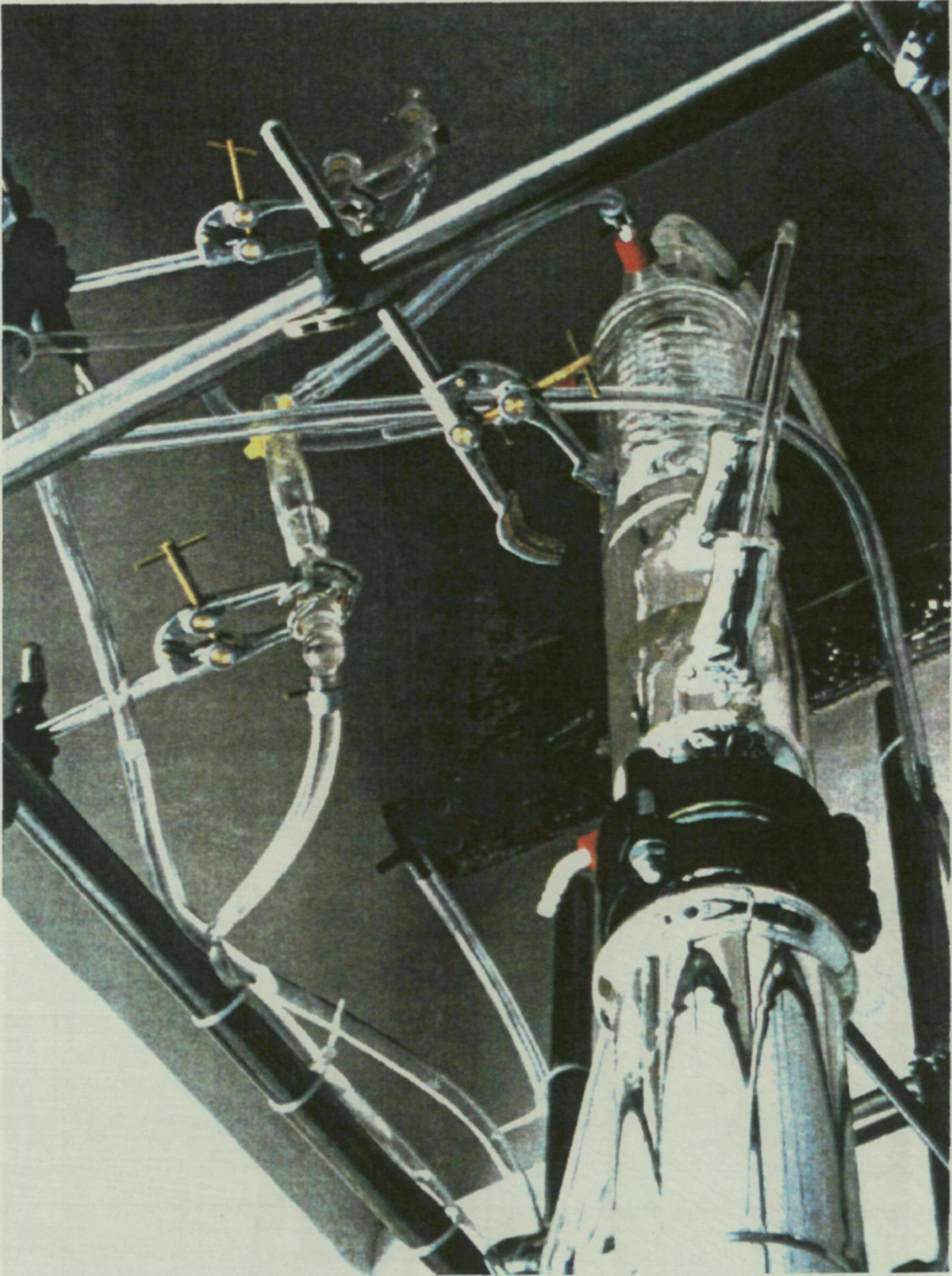


Figura 12.3.3. Vista de la cabeza de columna con un solo condensador.

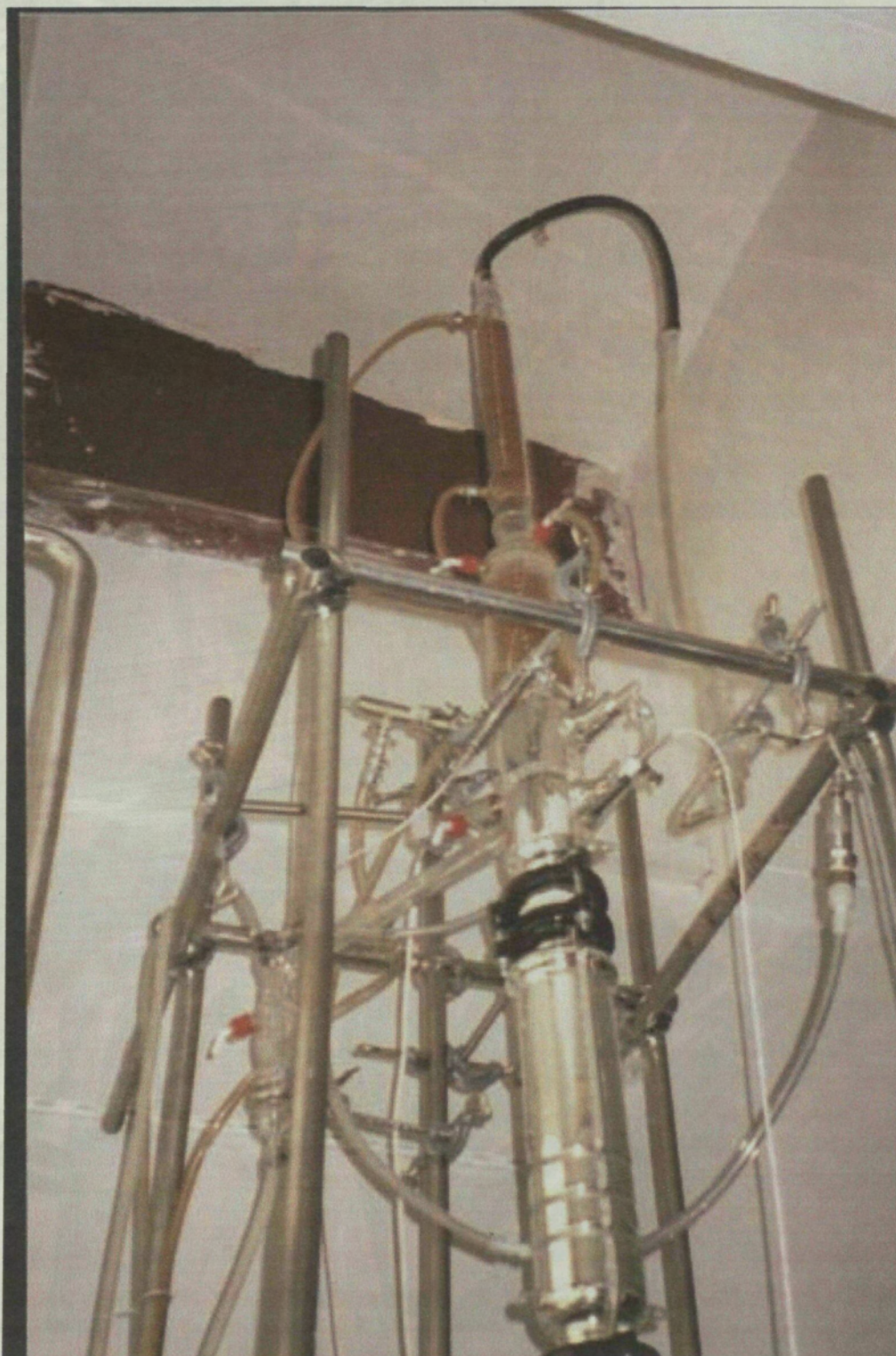


Figura 12.3.4. Vista de la cabeza de columna con doble condensador.

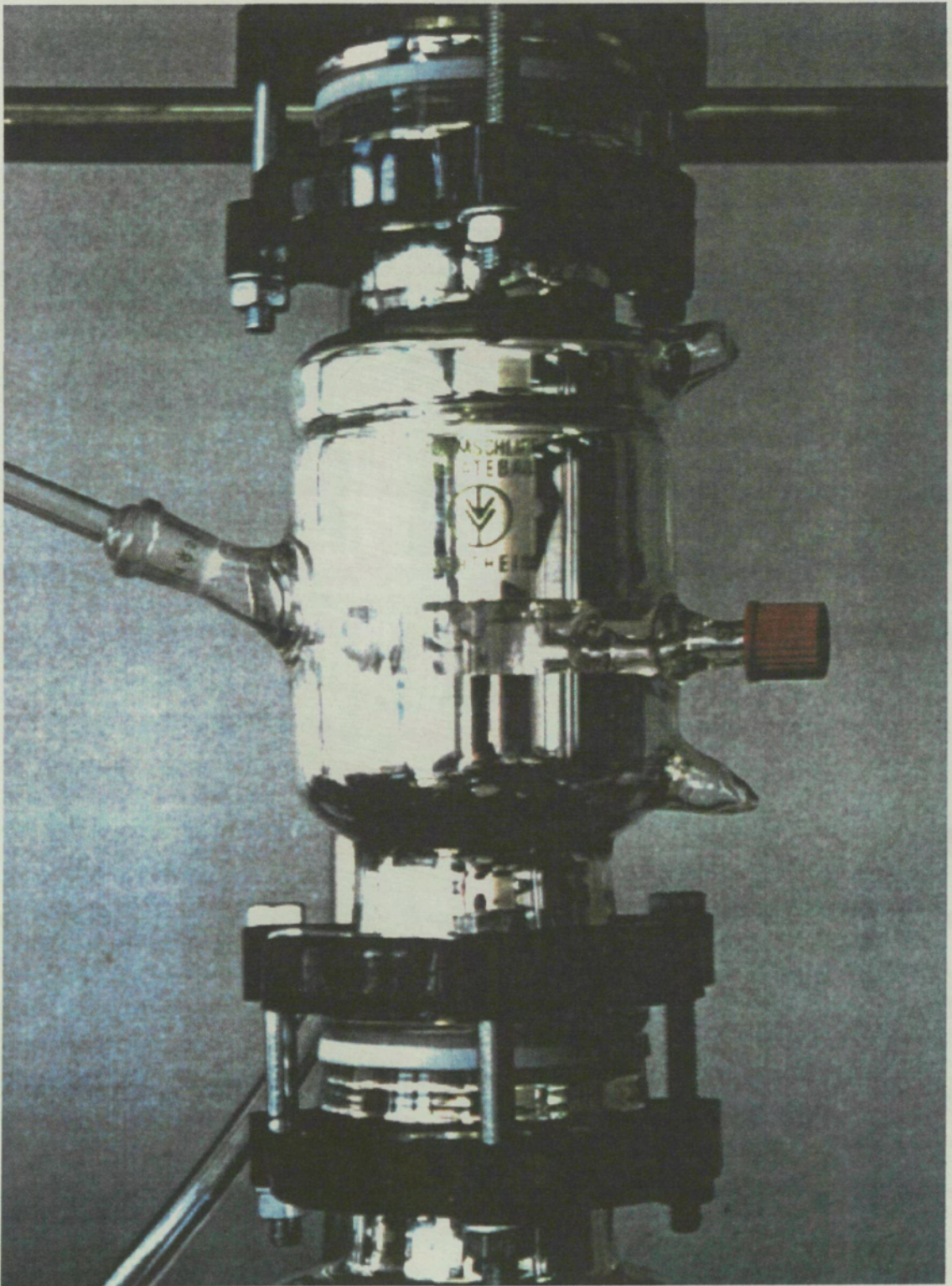


Figura 12.3.5. Adaptador de la columna.

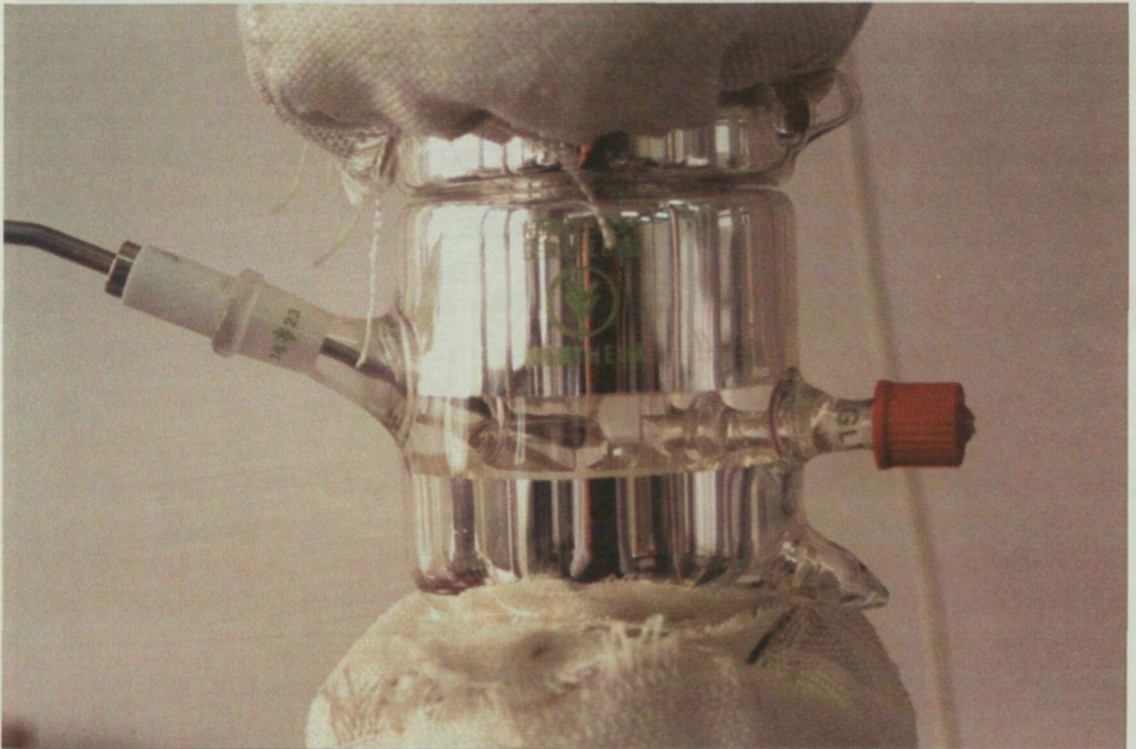


Figura 12.3.6. Adaptador de la columna con aislamiento en las juntas, a través del cual se sacan las muestras (derecha) y donde se inserta la sonda de temperatura (izquierda).



Figura 12.3.7. Matraz receptor de destilado y balanza.

