

HERRAMIENTAS GEOMÉTRICAS PARA EL DISEÑO BÁSICO DE COLUMNAS DE DESTILACIÓN CON MEZCLAS AZEOTRÓPICAS HETEROGÉNEAS TERNARIAS. I. CÁLCULO DEL REFLUJO MÍNIMO

CÉSAR AUGUSTO SÁNCHEZ*
GERARDO RODRÍGUEZ**
MIGUEL ÁNGEL GÓMEZ***

RESUMEN

En este trabajo se presentan herramientas numéricas útiles para calcular el reflujo mínimo en torres infinitas. Como eje de los argumentos se consideran dos elementos geométricos: los ramales de puntos pinch (RPP) y la estructura determinada por la binodal y la línea de vapor. El interés principal consiste en la integración de estos elementos con las fronteras de destilación a reflujo total, con el fin de explorar el problema del diseño conceptual. Se demuestra la utilidad de estos elementos resolviendo el problema del reflujo mínimo (PRM) para tres ejemplos que involucran las deshidrataciones de mezclas acuosas de ácido acético utilizando n-amilacetato y de etanol utilizando benceno. Se evidencia que la estructura de las líneas de destilación a reflujo mínimo para las separaciones agudas satisface las regularidades observadas en los sistemas homogéneos.

PALABRAS CLAVE: reflujo mínimo; puntos pinch; destilación azeotrópica; métodos de continuación.

* Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales. Magíster (c) en Ingeniería Química e Investigación. Profesor e investigador, Grupo de Investigación en Procesos Químicos y Bioquímicos, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. casanchezc@unal.edu.co

** Ingeniero Químico, Magíster y Doctor en Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia. Profesor Titular e integrante del Grupo de Investigación en Procesos Químicos y Bioquímicos, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. grodriguez@unal.edu.co

*** Ingeniero Químico y Magíster en Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia. Magíster y Doctor en Ingeniería Química, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, Francia. Profesor Titular e integrante del Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías (GIANT), Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Universidad Nacional de Colombia. Manizales, Colombia. magomez@unal.edu.co

GEOMETRICAL TOOLS FOR THE BASIC DESIGN OF DISTILLATION COLUMNS WITH TERNARY HETEROGENEOUS AZEOTROPIC MIXTURES. I. MINIMUM REFLUX CALCULATION

ABSTRACT

Useful numerical tools to calculate the minimum reflux for infinite towers with heterogeneous azeotropic ternary mixtures are presented. For this, two geometrical elements are involved: the pinch point branches (PPB) and the structure defined by the binodal and the vapor line. The proposed conceptual design methodology integrates those two elements with the distillation borders at total reflux. The solution of the minimum reflux problem (MPR) for two mixtures of industrial interest (the dehydrations of acetic acid using n-amylacetate and ethanol using benzene) demonstrates the usefulness of the proposed methodology. For the analyzed mixtures under sharp separations the structure of the distillation lines at minimum reflux satisfies the regularities observed in homogeneous systems.

KEY WORDS: minimum reflux; pinch points; azeotropic distillation; continuation methods.

FERRAMENTAS GEOMÉTRICAS PARA O DESENHO BÁSICO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO COM MISTURAS AZEOTRÓPICAS HETEROGÊNEAS TERNARIAS. I. CÁLCULO DO REFLUXO MÍNIMO

RESUMO

Neste trabalho apresentam-se ferramentas numéricas úteis para calcular o refluxo mínimo em torres infinitas. Como eixo dos argumentos se consideram dois elementos geométricos: os ramais de pontos pinch (RPP) e a estrutura determinada pela binodal e a linha de vapor. O interesse principal consiste na integração destes elementos com as fronteiras de destilação a refluxo total com o fim de explorar o problema do desenho conceitual. Demonstra-se a utilidade destes elementos resolvendo o problema do refluxo mínimo (PRM) para três exemplos que envolvem as desidratações de misturas aquosas de ácido acético utilizando n-amilacetato e de etanol utilizando benzeno. Evidencia-se que a estrutura das linhas de destilação a refluxo mínimo para as separações agudas satisfaz as regularidades observadas nos sistemas homogêneos.

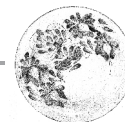
PALAVRAS-CÓDIGO: refluxo mínimo; pontos pinch; destilação azeotrópica; métodos de continuação.

1. INTRODUCCIÓN

En el diseño de columnas de destilación para el fraccionamiento de mezclas parcialmente solubles es necesario considerar la coexistencia de dos o más fases líquidas en su interior y el uso de un decantador externo. El empleo de esta última unidad resulta ventajosa debido a dos aspectos: a) permite cruzar las separatrices termodinámicas para dar lugar a productos localizados en diferentes regiones de

destilación y b) cuando existen altas diferencias de solubilidad, permite obtener productos de destilación de alta pureza.

El diseño básico de una columna de destilación heterogénea implica las siguientes tareas: 1) localizar la región de composición de productos y verificar la condición de separabilidad; 2) investigar las condiciones del mínimo consumo de energía (cálculo del reflujo mínimo), y 3) localizar la etapa de alimentación y calcular el número de etapas



teóricas para un reflujo finito (superior al mínimo). Los métodos cortos usados en el diseño básico tratan ante todo las dos primeras tareas y requieren los saberes asociados con los siguientes elementos geométricos: a) las trayectorias de destilación reversible (TDR) o los RPP; b) las fronteras de destilación a reflujo infinito; c) la frontera de destilación de Pitchfork y d) la estructura del equilibrio líquido-líquido-vapor (Lucia, Amale y Taylor, 2008; Petlyuk, Danilov y Serafimov, 2008; Królikowski, Królikowski y Wasylkiewicz, 2011; Kraemer, 2011).

En este trabajo se presentan herramientas útiles en la aplicación de métodos cortos para el diseño de columnas de destilación heterogénea, haciendo énfasis en dos aspectos:

I. *El cálculo de rectificadores con un decantador de cabeza y múltiples etapas heterogéneas.* En este tema se mejoró el método propuesto por Urdaneta *et al.* (2002) adicionando las condiciones suficientes para que los cálculos “hacia abajo” tuvieran una solución con dos fases líquidas. Este conocimiento es de utilidad en la aplicación del método de valores en la frontera (Urdaneta *et al.*, 2002; Kraemer *et al.*, 2011).

II. *Un método de continuación para trazar los RPP asociados con los productos y el alimento.* La importancia de estas curvas se pone de relieve ilustrando su uso en la solución del PRM para las separaciones agudas. En la literatura conocida por los autores, en las lenguas inglesa y española, no se encuentran detalles sobre la solución numérica de las ecuaciones pinch para sistemas heterogéneos. Para el cálculo de este tipo de ramales se extendió la técnica de continuación presentada por Sánchez (2011) para calcular trayectorias homogéneas. Para lograr esto se incluyeron las relaciones del equilibrio líquido-líquido (ELL) y el análisis de estabilidad material de Michelsen (Michelsen, 1982; Michelsen y Mollerup, 2007) en el grupo de ecuaciones que describen un pinch homogéneo (ver sección 4.1).

Dependiendo del tipo de columna, los perfiles de composición y las separatrices termodinámicas son diferentes (Królikowski, 2006; Królikowski, Kró-

likowski y Wasylkiewicz, 2011): en torres empacadas se usan las líneas de residuo y la frontera simple de destilación (FSD), en torres con platos se usan líneas de destilación y la frontera de destilación a reflujo total (FRT). Debido a que este trabajo se refiere a las columnas con platos, se emplea la FRT aproximada con el método de Popken y Gmehling (2004). Los detalles sobre el cálculo de las fronteras de destilación no son importantes en este contexto y se sugiere al lector consultar los trabajos de Lucia y Taylor (2006) y Reyes-Labarta *et al.* (2011).

Las herramientas se ejemplifican para dos casos complejos de especial interés industrial y académico: las deshidrataciones de las mezclas de agua - ácido acético - n-amilacetato, agua-etanol-benceno.

2. ALGUNOS ASPECTOS BÁSICOS PARA RECTIFICADORES CON MÚLTIPLES ETAPAS HETEROGÉNEAS

La figura 1 ilustra una sección de rectificación con un decantador de cabeza que separa una solución materialmente inestable a su temperatura de burbuja. El reflujo corresponde a una mezcla bifásica con una proporción específica de extractos a refinados. Las condiciones necesarias para que esta configuración resulte posible se discuten en la literatura (Pham *et al.*, 1989; Urdaneta *et al.*, 2002; Kraemer *et al.*, 2011) e incluyen: a) para que los productos del condensador resulten en una mezcla bifásica la composición del vapor efluente de la segunda etapa deberá localizarse en el interior de la envolvente LLV y b) para que el líquido efluente de la etapa m resulte en una mezcla bifásica se requiere que el vapor efluente de la misma etapa se encuentre localizado sobre la línea de vapor.

Un cálculo “hacia abajo” en la sección de rectificación exige especificar: la presión de operación (p); la composición del vapor efluente de la etapa 2 ($\{y_{i,2}\}$) o en forma alternativa la composición del

destilado ($\{x_{i,D}\}$) y la relación de reflujo (r). Adicionalmente, en el caso de utilizar múltiples etapas heterogéneas, deberá especificarse su número y la fracción de extractos (ψ) en el efluente líquido de la última etapa heterogénea (Urdaneta *et al.*, 2002; Kraemer *et al.*, 2011). Si la etapa $m+1$ es heterogénea, las ecuaciones para la línea de destilación corresponden con la siguiente secuencia (Pham, Ryan y Doherty, 1989; Urdaneta *et al.*, 2002):

$$y_{i,m+1} = \frac{r}{r+1} z_{i,m} + \frac{1}{r+1} x_{i,D}, \quad \forall i \quad (1.1)$$

$$z_{i,m} = (1-\psi_m) x_{i,m}^R + \psi_m x_{i,m}^E, \quad \forall i \quad (1.2)$$

$$y_{i,m+1} = K_{i,m+1} x_{i,m+1}^R, \quad \forall i \quad (1.3)$$

$$x_{i,m+1}^E = K_{i,m+1}^{l-l} x_{i,m+1}^R, \quad \forall i \quad (1.4)$$

$$\sum_{i=1}^{i=c} x_{i,m+1}^E = 1 \quad (1.5)$$

$$\sum_{i=1}^{i=c} x_{i,m+1}^R = 1 \quad (1.6)$$

Si la etapa $m+1$ es homogénea, la secuencia para la línea de destilación es como sigue (Julka y Doherty, 1993):

$$y_{i,m+1} = \frac{r}{r+1} z_{i,m} + \frac{1}{r+1} x_{i,D}, \quad \forall i \quad (2.1)$$

$$y_{i,m+1} = K_{i,m+1} z_{i,m+1}, \quad \forall i \quad (2.2)$$

$$\sum_{i=1}^{i=c} z_{i,m+1} = 1 \quad (2.3)$$

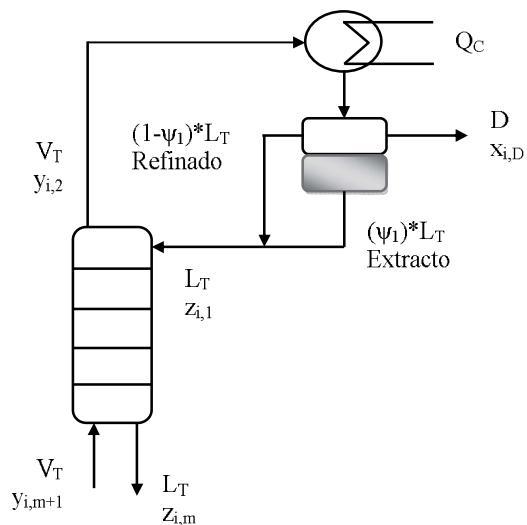
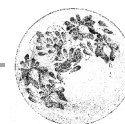


Figura 1. Representación de la sección de rectificación

3. DETERMINACIÓN DEL NÚMERO MÁXIMO DE ETAPAS HETEROGÉNEAS COMO UNA FUNCIÓN DE LA RELACIÓN DE REFLUJO

La especificación del número de platos heterogéneos no es arbitraria porque se encuentra limitada por un valor máximo que es función de la relación de reflujo. Para demostrar esto considere el uso de un rectificador para la separación de las soluciones de ácido acético en agua empleando como solvente n-amilacetato. La figura 2a muestra la estructura del equilibrio LLV y los resultados de los cálculos para las primeras cuatro etapas en una sección de rectificación como la representada en la figura 1. Desde el punto de vista algorítmico el proceso es el siguiente:

- Especificar la presión de operación, la relación de reflujo, la fracción de extractos en la última etapa heterogénea y la composición del vapor en el plato 2 de tal manera que ella se sitúe sobre la línea de vapor y en el interior de la envolvente LLV (figura 2a).
- Si el condensador total entrega un líquido saturado, calcular la temperatura de burbuja del efluente; si entrega un líquido subenfriado, calcular el



ELL a la temperatura de salida del condensador. Los resultados determinan la línea de reparto en el condensador y, por lo tanto la composición de los refinados (el destilado) y los extractos.

- c. Revisar que la relación de reflujo especificada sea mayor o igual a la relación entre las cantidades de extractos y refinados en el decantador. Para la configuración correspondiente con la figura 1 esta condición es evidente y obligatoria (Pham, Ryan y Doherty, 1989). El incumplimiento de esta restricción daría lugar a un destilado heterogéneo y un reflujo homogéneo. Verificar este aspecto es sencillo aplicando la regla de la palanca en el decantador:

$$\phi \equiv \frac{L^E}{L^R} = \frac{x_{i,1}^R - y_{i,2}}{y_{i,2} - x_{i,1}^E} \quad (3)$$

$$\phi \leq r < \infty \quad (4)$$

- d. Resolver la ecuación 1.1 para la composición global de la primera etapa (la composición global del reflujo). A continuación resolver también la ecuación 1.2 para la fracción de extractos en la corriente de reflujo.
- e. Para la etapa 2 o siguientes ($m \geq 2$): investigar la solución del conjunto de ecuaciones 1. Si existe una solución con $0 \leq \psi_m \leq 1$, la etapa $m+1$ puede ser heterogénea, ya que la composición del vapor de la etapa $m+1$ se localiza sobre la línea de vapor (Urdaneta *et al.*, 2002; Kraemer *et al.*, 2011). Si no existe una solución con sentido físico o ninguna solución, significa que la etapa $m+1$ es homogénea, porque su composición del vapor efluente no puede localizarse sobre la línea de vapor para ningún valor de $\psi_m \in [0, 1]$ (Urdaneta *et al.*, 2002; Kraemer *et al.*, 2011). En este último caso, la etapa $m+1$ se calcula con el conjunto de ecuaciones 2 y la etapa m se calcula con el conjunto de ecuaciones 1 para la especificación de diseño relacionada con la fracción de extractos. Por ejemplo, en la figura 2a se presenta una situación en la que el grupo de ecuaciones 1 tiene solución para $m=2$ localizando $\{y_{i,3}\}$ sobre la línea de vapor,

sin embargo, no tiene solución para $m=3$ y, en consecuencia, $\{y_{i,4}\}$ no podrá localizarse sobre la línea de vapor. Con esto el líquido efluente del plato 4 es materialmente estable y se halla fuera de la binodal.

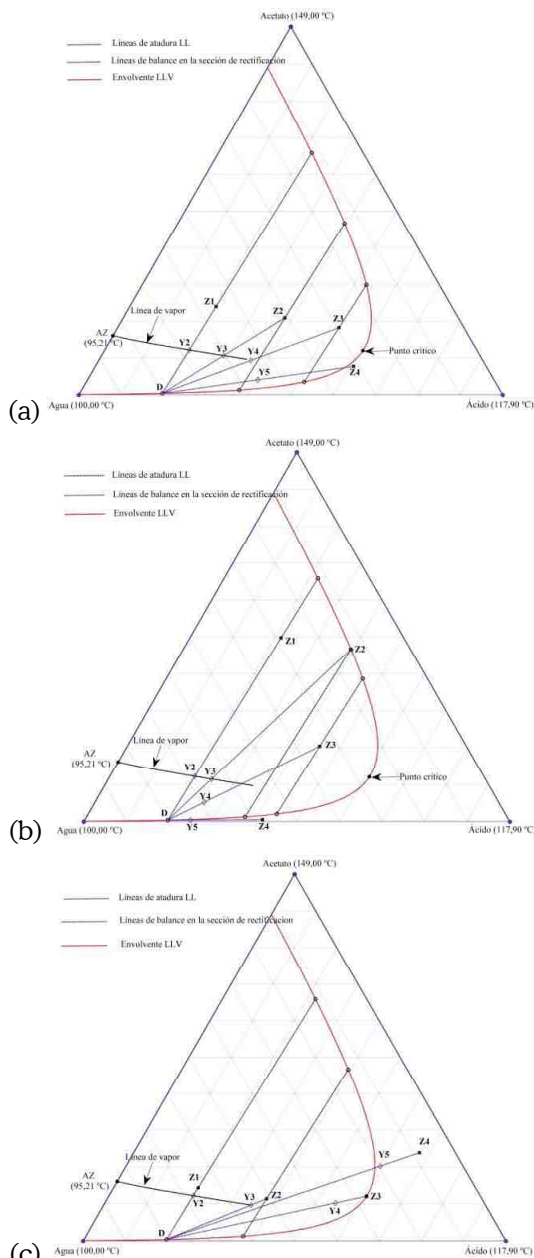


Figura 2. Regularidades geométricas en una sección de rectificación con cuatro platos teóricos (tres heterogéneos + uno homogéneo) para el sistema agua + ácido acético + n-amilacetato a 101,325 kPa: (a) $r = 1$; (b) $r = 0,3138$; (c) $r = 5,4359$

Considerando el caso ilustrado en la figura 2a puede establecerse que el máximo número de platos heterogéneos es de 3. No es fácil obtener este resultado *a priori*. De hecho el algoritmo descrito puede considerarse como un método para determinar el número máximo de platos heterogéneos. La principal dificultad radica en establecer las condiciones en las cuales las ecuaciones 1 tienen solución. Urdaneta *et al.* (2002) señalaron un aspecto importante: si la solución existe, la línea de balance global sobre la sección de rectificación corta la línea de vapor. Sin embargo, este hecho no es suficiente para determinar si el sistema de ecuaciones 1 tiene solución, porque lo contrario no es cierto. Por ejemplo, en la figura 2b la composición del vapor en el plato 4 no se localiza sobre la línea de vapor, aunque la recta del balance global incluyendo los tres primeros platos la interseca. Debido a que las especificaciones para las figuras 2a, 2b y 2c se diferencian apenas en la relación de reflujo, es fácil concluir que el máximo número de platos heterogéneos es una función de este. En el caso particular estudiado, la etapa 3 solo puede ser heterogénea en el dominio $0,3138 \leq r \leq 5,4359$. Para $r < 0,3138$ las ecuaciones 1 solo tienen solución en el sentido del flash negativo (Whitson y Michelsen, 1989). Para $r > 5,4359$ el conjunto de ecuaciones 1 no tiene solución porque la recta de balance no corta la línea de vapor.

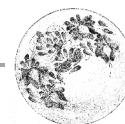
De la comparación de las figuras 2a, 2b y 2c es posible reconocer una condición suficiente para que el conjunto de ecuaciones 1 tenga una solución: el reflujo especificado debe encontrarse en el dominio $r^* \leq r \leq r^{**}$, siendo r^* la relación de reflujo necesaria para que el líquido de la etapa m esté constituido únicamente por la fase de extractos (nótese que en la figura 2b $\psi_2 = 1$, debido a que la composición del líquido en el plato 2 (Z2) coincide con un punto sobre la binodal) y r^{**} la relación de reflujo más alta en la que la recta de balance incluyendo las primeras m etapas interseca la línea de vapor (nótese que en la figura 2c esto ocurre cuando la composición del vapor en la etapa 3 se encuentra sobre el final de la línea de vapor, y por lo tanto, el líquido de la

etapa 3 se halla localizado sobre el punto crítico de la envolvente LLV). Si la línea de atadura del ELL en la etapa m corta la línea de balance entonces $r^{**} = \infty$.

4. TRAYECTORIAS DE PUNTOS PINCH Y EL PROBLEMA DEL REFLUJO MÍNIMO

La figura 3 muestra la representación completa de una columna de destilación con un decantador de cabeza y un destilado homogéneo constituido por una porción de los refinados. El PRM tiene lugar cuando se especifica una separación que cumpla con los balances de materia globales sobre la columna. La tarea consiste en calcular el mínimo valor de la relación de reflujo para el cual la separación es posible.

La topología ofrecida por las líneas de destilación en la condición del reflujo mínimo depende del tipo de separación (Lucia, Amale y Taylor, 2008; Kraemer *et al.*, 2011). Las separaciones indirectas/directas se caracterizan por la existencia de dos zonas de composición constante aproximadamente colineales con la alimentación: 1) *el punto pinch de alimentación* localizado justo abajo de la etapa de alimentación en la sección de agotamiento (o justo arriba, en la sección de rectificación); 2) *el punto pinch silla* situado en la sección opuesta a aquella donde se encuentra el pinch de alimentación y en una "posición intermedia" entre la etapa de alimentación y el producto. Esta regularidad fue observada por primera vez en el trabajo de Levy, Van Dongen y Doherty (1985) y se aprovecha en el método del volumen cero (Julka y Doherty, 1993). Aunque la condición de colinealidad no del todo rigurosa, porque se obtuvo bajo la hipótesis de flujo molar constante (conocida en el inglés como hipótesis CMO por ser sigla para *constant molar overflow*), permite observar la posibilidad de expresar la solución del PRM por medio de relaciones geométricas entre los dos puntos pinch activos y la alimentación. De hecho, las estrategias más representativas para tratar el PRM en las separaciones directas/indirectas



permiten calcular el reflujo mínimo solo después de localizar el pinch de alimentación y el pinch silla; este es el caso de los criterios del ángulo mínimo (Koehler, Aguirre y Blass, 1991) y del ángulo de alimentación (Kraemer *et al.*, 2011). Para las separaciones intermedias (aquellas en las cuales los productos se sitúan sobre los lados del espacio de composiciones o sobre una frontera de destilación) en sistemas ternarios, la condición del reflujo mínimo también se caracteriza a partir de los puntos pinch asociados con los productos de destilación (Danilov, Petlyuk y Serafimov, 2007; Kraemer *et al.*, 2011). Las separaciones indirectas/directas más las intermedias constituyen las *separaciones agudas* y es bien sabido que el PRM para este tipo de separaciones puede ser resuelto en su totalidad por medio de un análisis de puntos pinch (Urdeneta *et al.*, 2002; Danilov, Petlyuk y Serafimov, 2007; Kraemer *et al.*, 2011).

Cálculos rigurosos indican que la hipótesis CMO en el caso de las separaciones agudas resulta una buena aproximación cuando la alimentación se introduce a la columna como un líquido saturado (Urdeneta *et al.*, 2002; Kraemer *et al.*, 2011). Para los alimentos parcialmente vaporizados esta aproximación puede ser insegura y resulta conveniente eliminarla para tener en cuenta la posibilidad de la variación del flujo molar a lo largo de la columna. Debido a que el presente estudio tiene como objetivo principal la integración de distintos elementos geométricos, con el fin de explorar el diseño conceptual de las separaciones agudas, se consideró razonable mantener la hipótesis CMO utilizando siempre un líquido saturado para la alimentación. Este tipo de separaciones permite sintetizar secuencias de destilación con un número reducido de columnas y cumple un rol esencial en la etapa de presíntesis como herramienta de análisis para la selección de los solventes de la destilación azeotrópica (Petlyuk, 2004).

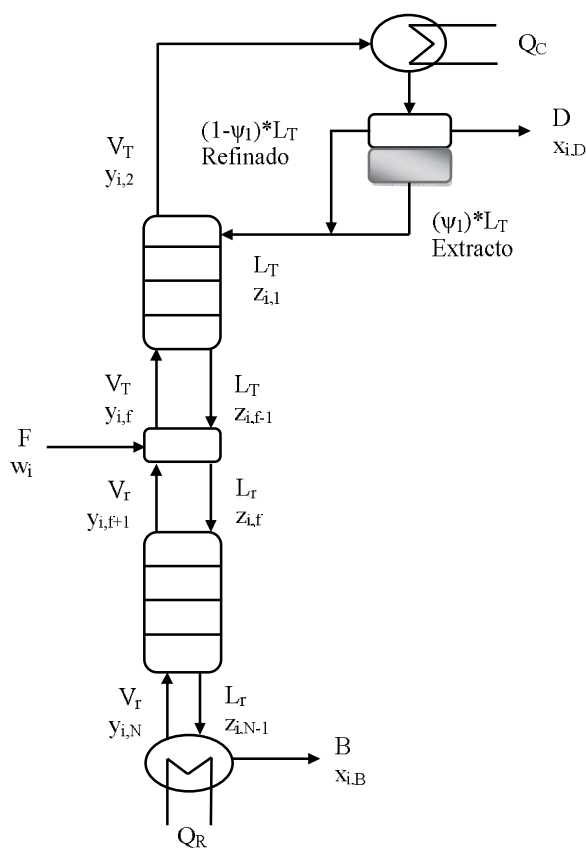


Figura 3. Configuración para una columna con un decantador de cabeza

4.1 Trazado de los RPP

Las ecuaciones que describen una subsección de composición constante con infinitas etapas bajo la hipótesis CMO son las siguientes (Lucia, Amale y Taylor, 2008; Królikowski, Królikowski y Wasylikiewicz, 2011):

$$g_i = y_i - \frac{r}{r+1} z_i - \frac{1}{r+1} x_{i,D} = 0, \quad \forall i \quad (5)$$

$$g_i = z_i - \frac{s}{s+1} y_i - \frac{1}{s+1} x_{i,B} = 0, \quad \forall i \quad (6)$$

Las ecuaciones 5 y 6 se refieren a un rectificador y a un agotador respectivamente. Si la solución líquida es materialmente estable, las ecuaciones pinch deben completarse con las relaciones del equilibrio líquido-vapor (ELV):

$$\bar{g}_{c+i} = y_i - K_i z_i = 0, \quad \forall i \quad (7.1)$$

$$\bar{g}_{2c+1} = 1 - \sum_{i=1}^{i=c} z_i = 0 \quad (7.2)$$

Para soluciones materialmente inestables las expresiones 5 y 6 se completan con las relaciones del ELLV:

$$g_{c+i} = y_i - K_i x_i^R = 0, \quad \forall i \quad (8.1)$$

$$g_{2c+i} = x_i^E - K_i^{l-l} x_i^R = 0, \quad \forall i \quad (8.2)$$

$$g_{3c+i} = (1 - \psi) x_i^R + \psi x_i^E - z_i = 0, \quad \forall i \quad (8.3)$$

$$g_{4c+1} = 1 - \sum_{i=1}^{i=c} x_i^E = 0 \quad (8.4)$$

$$g_{4c+2} = 1 - \sum_{i=1}^{i=c} x_i^R = 0 \quad (8.5)$$

En el trabajo de Sánchez (2011) se define una curva paramétrica (en la relación de reflujo o de rehervido) que incluye las relaciones de ELV:

$$G(X, \lambda) = 0 \quad (9.1)$$

$$X = \left[\{z_i\}_1^c, \{y_i\}_1^c, T \right]^T \quad (9.2)$$

$$G = \left[\{g_i\}_1^c, \{\bar{g}_{c+i}\}_1^c, \bar{g}_{2c+1} \right]^T \quad (9.3)$$

Siendo $\lambda=s$ y $\lambda=r$ para las secciones de agotamiento y rectificación respectivamente. La curva 9.1 es “deformada” para obtener una versión en la longitud de arco (l):

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial G}{\partial X} & \frac{\partial G}{\partial \lambda} \\ \frac{dX^T}{d\ell} & \frac{d\lambda}{d\ell} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{dX}{d\ell} \\ \frac{d\lambda}{d\ell} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (10)$$

La solución del conjunto de ecuaciones diferenciales se busca con una estrategia del tipo predictor-corrector (Seydel, 2010). Para jacobianas $\partial G/\partial X$ no singulares el vector tangente en (10) se calcula en forma exacta con la eliminación de bloques de Keller (Sánchez, 2011). Para jacobianas cercanamente singulares se obtiene con la descomposición

ortogonal de Householder (Seydel, 2010). También es frecuente una aproximación mediante el vector secante conectando dos soluciones consecutivas sobre la deformación (Wasykiewicz, Kobylka y Castillo, 2003; Seydel, 2010). En el presente trabajo se utiliza un predictor de Euler:

$$X(\ell + \Delta\ell) = X(\ell) + \Delta\ell \frac{dX(\ell)}{d\ell}, \quad (11.1)$$

$$\lambda(\ell + \Delta\ell) = \lambda(\ell) + \Delta\ell \frac{d\lambda(\ell)}{d\ell}, \quad (11.2)$$

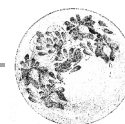
Y un corrector de Newton-Raphson sobre el sistema aumentado con la forma discreta de la parametrización en función de la longitud de arco (Seydel, 2010):

$$\begin{bmatrix} G(X, \lambda) \\ \rho(X, \lambda, \Delta\ell) \end{bmatrix} = 0 \quad (12.1)$$

$$\rho(X, \lambda, \Delta\ell) = (X - X_s)^T (X - X_s) + (\lambda - \lambda_s)^2 - (\Delta\ell)^2 \quad (12.2)$$

Este tratamiento resulta generalizable con facilidad para puntos pinch heterogéneos cambiando (9.2) y (9.3) por las variables y funciones correspondientes con un pinch heterogéneo. Esta propuesta sigue de cerca el trabajo desarrollado por Fidkowski, Malone y Doherty (1991) para calcular ramales homogéneos. No obstante presenta tres diferencias en relación con la formulación de estos autores:

- I. La curva paramétrica incluye de manera explícita las relaciones de equilibrio de fases, evitando la solución completa del ELV para calcular la jacobiana o la necesidad de derivar implícitamente.
- II. El sistema de ecuaciones aumentado sobre el que se aplica la corrección usa una parametrización diferente. La elección realizada en este trabajo (ecuación 12.2) evita la necesidad de fijar el parámetro adicional denominado “factor de ajuste” en el método de seudolongitud de arco.
- III. El parámetro de continuación es la relación de reflujo (o de rehervido) y no su inverso. En este sentido los RPP podrían usarse para localizar azeótropos (Sánchez, 2011; Felbad, 2012).



4.2 Ejemplos orientados al cálculo del reflujo mínimo

Los siguientes ejemplos son representativos del escenario más frecuente durante el diseño básico de columnas de destilación azeotrópica heterogénea para mezclas ternarias: la solución del PRM corresponde con una columna donde las secciones de rectificación y agotamiento contienen infinitas etapas (existencia de un pinch de alimentación en una sección y un pinch silla en la otra). En todos los casos presentados el proceso general de cálculo fue el siguiente: 1) localización de los RPP asociados con los productos; 2) identificación de las secciones del RPP del tipo silla; 3) aproximación del reflujo mínimo aplicando el criterio de colinealidad (Levy, Van Dogen y Doherty, 1985; Julka y Doherty, 1993); 4) cálculo exacto del reflujo mínimo aplicando el método del punto pinch de alimentación (Kraemer *et al.*, 2011).

En los resultados presentados en figuras y tablas la fase gaseosa se trata con la teoría química (Hayden y O'Connell, 1975) y los parámetros de asociación y solvatación reportados por Prausnitz *et al.* (1980). La no idealidad de la fase líquida es tratada como sigue: a) para el sistema agua + ácido acético + n-amilacetato con el modelo NRTL (Renon y Prausnitz, 1968) y los parámetros binarios de interacción dados en la tabla 1; b) para las mezclas de benceno + etanol + agua con el UNIFAC Dortmund (Jakob *et al.*, 2006). Las ecuaciones para la presión de vapor de las especies orgánicas y la densidad de los líquidos puros son las de Yaws (2003) y Yaws (2008), respectivamente. Las constantes básicas de las sustancias puras (temperatura crítica, presión crítica, momento dipolar y radio medio de giro) se tomaron de Yaws (2008).

Tabla 1. Parámetros del modelo NRTL para las mezclas agua + ácido acético + n-amilacetato

(1) + (2)	$A_{1,2}$ [=]K	$A_{2,1}$ [=]K	$\alpha_{1,2}$
Ácido + acetato: ELV (Chang <i>et al.</i> , 2005)	225,39	280,81	1,65
Ácido + agua: ELV (Chang <i>et al.</i> , 2005)	87,84	365,98	1,33
Acetato + agua: ELL (Lee <i>et al.</i> , 2000)	254,47	2221,51	0,20

El coeficiente de distribución del ELV se calculó con la siguiente relación termodinámica (Smith, Van Ness y Abbott, 2005):

$$K_i = \frac{\gamma_i * \varphi_i^{sat} * p_i^{sat} * \exp\left[\frac{v_i^l}{R_g T} (p - p_i^{sat})\right]}{\hat{\varphi}_i * p} \quad (13)$$

4.2.1 Agua + ácido acético + N-amilacetato

El ejemplo corresponde a la separación especificada en la tabla 2 y representada por la línea recta que conecta los puntos F, D y B en la figura 4. Esta situación puede originarse cuando se emplea n-amilacetato como solvente para deshidratar soluciones concentradas de ácido acético. Se considera que el alimento especificado en la tabla 2 es resultado de mezclar el acetato con una solución de ácido y agua. Se trata de una separación intermedia que cumple con todas las regularidades esperadas para una separación directa/indirecta. Presenta un punto pinch silla en la sección de rectificación y un pinch de alimentación en la sección de agotamiento. Estos dos puntos son casi colineales con la alimentación (ver figura 5 para mayor claridad).

Tabla 2. Especificaciones para la separación de una mezcla de agua + ácido acético + n-amilacetato (ver figuras 4 y 5) a 101,325 kPa y el alimento como líquido saturado

Componente	Alimento	Destilado	Fondos
Agua	0,24025	0,80081	0,00001
Ácido	0,68845	0,19485	0,89999
Acetato	0,07130	0,00434	0,10000

La figura 4 incluye tres elementos geométricos usuales en un análisis conducente a calcular el reflujo mínimo para columnas con un número infinito de etapas: 1) las TDR correspondientes con los productos; 2) la línea de vapor y la binodal asociada; 3) las curvas de univolatilidad. La utilidad de cada uno de estos aspectos es como sigue:

I. Los RPP determinan los nodos y sillas accesibles a las líneas de destilación. Por ejemplo,

en acuerdo con la figura 4, el RPP del destilado presenta dos puntos de retorno y, en consecuencia, la sección de rectificación admite la posibilidad de una zona de composición constante del tipo silla (obsérvese que la línea de destilación de la sección de rectificación pasa por un punto silla sobre el RPP antes de alcanzar la etapa de alimentación), y la trayectoria de puntos pinch, asociada con el producto de fondos, solo contiene nodos estables. A partir de estas observaciones se puede concluir que el PRM solo tiene solución (con un número infinito de etapas) en el intervalo correspondiente con los puntos de retorno ($0,3912 < r_{\min} < 6,1208$). En el subdominio $0,3912 < r < 6,1208$ las ecuaciones pinch tienen tres soluciones: dos nodos estables y un nodo silla que determina el reflujo mínimo (en la figura 4 se muestra la composición de estas tres soluciones para $r = r_{\min} = 1,2144$).

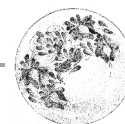
II. La binodal LLV limita las posibles líneas de balance para el decantador de cabeza y la pureza del destilado (los refinados). El vapor en equilibrio con las dos fases líquidas en un plato heterogéneo se localiza sobre la curva del vapor y, por lo tanto, la posibilidad de obtener múltiples etapas heterogéneas requiere que una porción del perfil de composiciones del vapor coincida con esta curva.

III. Las líneas de univolatilidad dividen el espacio de composiciones en regiones de acuerdo con diferentes órdenes para la volatilidad relativa. Por ejemplo, en la figura 4, para los líquidos que se encuentran debajo de la línea agua/acetato $\alpha_{\text{acetato}} > \alpha_{\text{agua}} > \alpha_{\text{ácido}}$ (región III); para los líquidos encima de la curva ácido/acetato $\alpha_{\text{agua}} > \alpha_{\text{ácido}} > \alpha_{\text{acetato}}$ (región I); y para los líquidos entre las dos curvas de univolatilidad $\alpha_{\text{agua}} > \alpha_{\text{acetato}} > \alpha_{\text{ácido}}$ (región II). Las implicaciones de este aspecto son más claras si adicionamos la restricción de solo emplear una etapa heterogénea (el decantador). En este caso, la composición del vapor en el plato 2 debe encontrarse en la región III para satisfacer la condición de separabilidad. En las otras regiones el diseño es imposible.

La tabla 4 presenta detalles adicionales sobre el seguimiento del RPP asociado con el destilado D

en la figura 4. La información presentada se refiere a la vecindad del punto de retorno marcado con $r = 6,1208$. Obsérvese en la tabla que el determinante de la jacobiana $\partial G/\partial X$ cambia de signo sobre el punto de retorno y que, por consiguiente, con esto la curva no puede trazarse continuamente sin una reparametrización (Seydel, 2010). El uso de la longitud de arco como parámetro de continuación resuelve los posibles problemas de convergencia cerca de los puntos de retorno, porque el proceso de corrección en la técnica predictor-corrector se efectúa sobre la jacobiana aumentada correspondiente con la linealización del grupo de ecuaciones 12.1. En teoría pueden presentarse problemas de convergencia frente a la presencia de bifurcaciones de Pitchfork, lo que ocasiona saltos entre ramales o la falla del proceso de corrección. En el primer caso puede saltarse la bifurcación y en el segundo puede ajustarse la longitud del tamaño de paso del predictor (Seydel, 2010). Estos dos escenarios resultan frecuentes en la localización de la región de composición de productos (Davydyan, Malone y Doherty, 1997; Królikowski, 2006; Królikowski, Królikowski y Wasylkiewicz, 2011) y no requieren consideraciones auxiliares para el cálculo del reflujo mínimo.

Un segundo caso sobre la mezcla agua + ácido + alcohol se especifica en la tabla 3 y puede verse en la figura 6. Se trata de una separación aproximadamente directa. Observe que la curva de univolatilidad ácido/acetato se superpone al RPP del destilado. El comportamiento de la destilación reversible para las separaciones directas/indirectas fue subrayado por Petlyuk (Petlyuk, 2004; Petlyuk, Danilov y Serafimov, 2008). En este caso, igual que en el primer ejemplo: a) la relación de reflujo solo puede ser minimizada empleando múltiples etapas heterogéneas (3 en la figura 4, y 74 en la figura 6; b) cuando la destilación se efectúa en una columna homogénea con un decantador de cabeza, la separación se encuentra controlada por un punto pinch del tipo tangente y el reflujo mínimo corresponde con una columna finita (nótese que, en el caso especificado en la tabla 3, si la columna es homogénea la condición de separabilidad apenas se satisface para



$r > 8,9991$). Resulta evidente al contrastar las figuras 4 y 6 que la separación de alimentos heterogéneos localizados en la región III de destilación reversible (cuestión interesante en la destilación azeotrópica de soluciones diluidas de ácido acético en agua) será posible nada más en columnas con múltiples platos heterogéneos en las dos secciones.

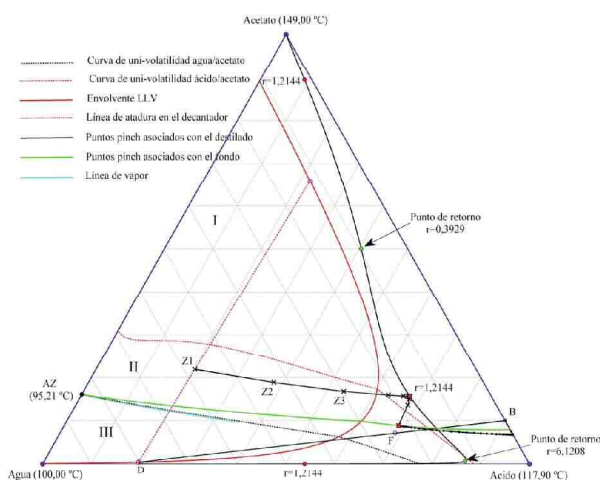


Figura 4. Líneas de destilación en la condición del reflujo mínimo para la separación especificada en la tabla 2 ($r_{\min} = 1,2144$)

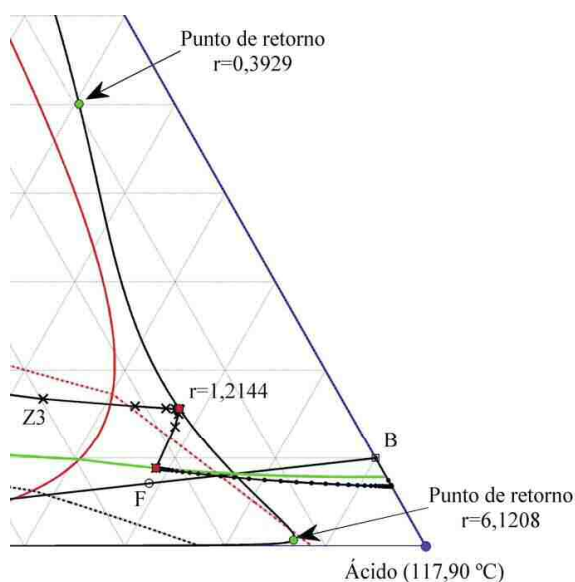


Figura 5. Ampliación de la esquina derecha del espacio de composiciones para la figura 4. Se observa colinealidad aproximada entre los dos pinch activos y el alimento

Tabla 3. Especificaciones para la separación de una mezcla de agua + ácido acético + n-amilacetato (ver figura 6) a 101,325 kPa y el alimento como líquido saturado

Componente	Alimento	Destilado	Fondos
Agua	0,29963	0,99873	0,00001
Ácido	0,63000	0,00001	0,89999
Acetato	0,07037	0,00126	0,10000

Los vapores de las mezclas pertenecientes a diferentes regiones de volatilidad, definidas por las líneas de univolatilidad, se enriquecen en componentes diferentes cuando experimentan un proceso de destilación fraccionada (Petlyuk y Danilov, 2001; Petlyuk, 2004; Petlyuk, Danilov y Serafimov, 2008). Como puede observarse en los dos ejemplos en esta sección, la localización de las regiones de diferentes órdenes de volatilidad y sus fronteras (las curvas de univolatilidad) orienta la ubicación de la composición del alimento. Téngase en cuenta que en destilación azeotrópica esta composición puede variarse empleando diferentes cantidades de solvente. Por otra parte, el ejemplo en la figura 6 muestra que, en la condición del reflujo mínimo de las separaciones directas/indirectas con la separación completa de un componente, una de las curvas de univolatilidad coincide con el RPP de la sección donde se encuentra el punto pinch silla. Este último aspecto es interesante y merece ser dilucidado con mayor amplitud en trabajos futuros en la búsqueda de métodos cortos para el cálculo del reflujo mínimo.

Tabla 4. Información detallada del RPP en la figura 4 alrededor del punto de retorno con $r = 6,1208$ (los subíndices son 1 para agua y 2 para ácido)

Reflujo (r)	Fracción molar		$\det(\partial G/\partial X)$	Vector tangente	
	z_1	z_2		$dz_1/d\ell$	$dz_2/d\ell$
4,9368	0,1657	0,8320	0,0034	-0,02401	0,02318
5,1616	0,1587	0,8388	0,0029	-0,02309	0,02203
5,3911	0,1519	0,8452	0,0023	-0,02236	0,02095
5,5539	0,1472	0,8495	0,0020	-0,02204	0,02024
6,1222	0,1276	0,8646	-0,0001	-0,05341	0,01184
5,9193	0,1249	0,8626	-0,0010	-0,00219	-0,01314
5,5203	0,1253	0,8566	-0,0019	0,00273	-0,01543
4,9192	0,1279	0,8456	-0,0031	0,00474	-0,01767

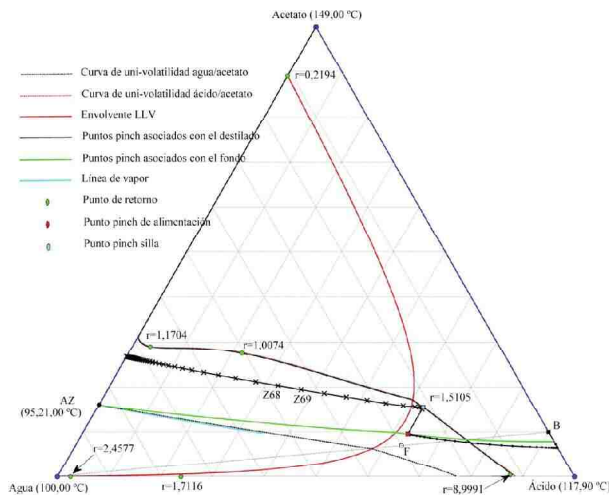


Figura 6. Líneas de destilación en la condición del reflujo mínimo para la separación especificada en la tabla 3 ($p=101,325 \text{ kPa}$; $r_{\text{min}} = 1,5105$)

4.2.2 Benceno + etanol + agua

La deshidratación de etanol utilizando solventes que originan regiones de solubilidad limitada es un problema clásico de la destilación azeotrópica heterogénea (Skouras y Skogestad, 2005; Luyben, 2006). Aunque en la práctica el uso de benceno se halla limitado por su toxicidad y costo (Urduaneta *et al.*, 2002), sigue teniendo importancia académica porque permite ilustrar algunos de los principios fundamentales sobre la síntesis de secuencias de destilación y el diseño de columnas que operan en condiciones “especiales”, explotando la curvatura de las separatrices termodinámicas o las posibilidades de separación que ofrece el decantador. Para exponer las ideas en un contexto considérese la secuencia de destilación presentada en la figura 7: una solución binaria de etanol + agua es separada completamente usando benceno en un proceso con dos columnas “cerrado” en el solvente. El ejemplo explica la solución del PRM para la columna 2 en la secuencia ilustrada en la figura 7. Las composiciones

del alimento y los productos se especifican en la tabla 5. Las líneas de destilación en la condición del reflujo mínimo se presentan en la figura 8.

Respecto a la figura 8 algunos aspectos pueden subrayarse: 1) existen tres regiones de destilación a reflujo total (señaladas como I, II y III) y determinadas por las tres fronteras termodinámicas (dos de las fronteras se indican en magenta y la tercera coincide con la línea de vapor en la porción que va desde el azeótropo binario benceno-agua hasta el azeótropo ternario); 2) los productos (B y D) se localizan en diferentes regiones de destilación porque la línea de balance global de la columna cruza la separatriz termodinámica entre las regiones II y III; 3) el destilado y el reflujo se hallan en diferentes regiones de destilación porque la línea de balance en el decantador cruza la separatriz termodinámica entre las regiones I y II; 4) la condición de separabilidad se satisface porque el perfil de composiciones del líquido en la sección de rectificación cruza la separatriz termodinámica entre las regiones I y III. Los últimos tres aspectos también son observables en los resultados de Urduaneta *et al.* (2002) y Kraemer *et al.* (2011) en sistemas con topología similar (ciclohexano + etanol + agua y ciclohexano + isopropanol + agua).

En acuerdo con la figura 8, se requieren dos etapas heterogéneas para minimizar el reflujo. La consideración de múltiples platos heterogéneos aumenta el espectro de diseños factibles. La elección de un único plato heterogéneo como en Ryan y Doherty (1989) y Pham, Ryan y Doherty (1989) restringe los perfiles de la sección de rectificación a las regiones II y III, como consecuencia de localizar la composición del vapor ($\{y_{i,2}\}$) entre las fronteras termodinámicas que limitan la región III. Los resultados del trabajo de Urduaneta *et al.* (2002) y Kraemer *et al.* (2011) también son consistentes con la observación anterior.

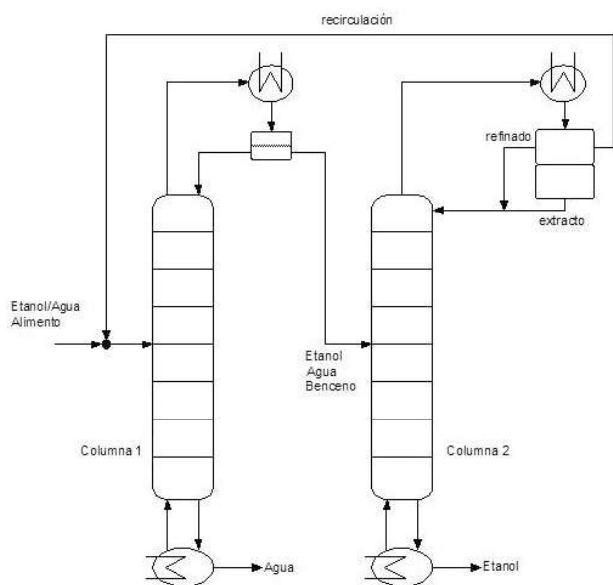
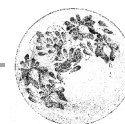


Figura 7. Secuencia básica para la deshidratación de etanol utilizando benceno y columnas simples de destilación

Tabla 5. Especificaciones y puntos pinch activos para la separación de una mezcla de benceno + etanol + agua (ver figura 8) a 101,325 y el alimento como líquido saturado

	Benceno	Etanol	Agua
Alimento	0,010345	0,862953	0,126702
Destilado	0,047025	0,377094	0,575881
Fondos	0,000000	0,999990	0,000010
Pinch de alimentación	0,374594	0,556050	0,069356
Pinch silla	0,573707	0,387052	0,039241

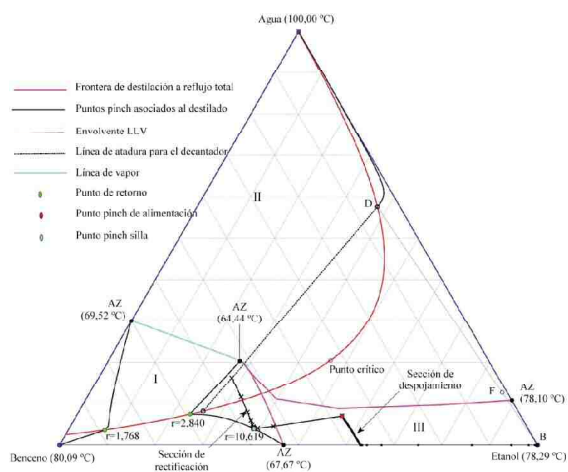


Figura 8. Líneas de destilación en la condición del reflujo mínimo para la separación especificada en la tabla 5 ($r_{\min} = 10,619$)

5. CONCLUSIONES

Este trabajo presenta una técnica de continuación para trazar los ramales de puntos pinch (RPP) asociados con los productos (o el alimento) de una columna de destilación con un decantador de cabeza demostrando la utilidad de estas curvas en la solución del problema del reflujo mínimo (PRM) en torres con infinitas etapas. Los ejemplos evidencian que la estructura de las líneas de destilación en la condición del reflujo mínimo para las separaciones directas/indirectas satisface las mismas regularidades observadas en los sistemas homogéneos. Se observan algunas situaciones frecuentes para el reflujo mínimo: a) corresponde a una sección de rectificación con múltiples etapas heterogéneas; b) el perfil de concentraciones de la sección de rectificación puede cruzar la separatriz termodinámica y c) corresponde con un número finito de etapas en una de las secciones de la columna.

Dado que la oportunidad de obtener un componente puro como destilado se ve limitada por la estructura del ELLV (o el ELL) las separaciones directas/indirectas no resultan posibles siempre. En consecuencia, la solución del PRM en función de las líneas de univolatilidad está limitada por el ELLV (o el ELL). No obstante resulta interesante la investigación sobre la solución del PRM en términos de las líneas de univolatilidad porque su cálculo es relativamente simple.

El PRM en columnas con dos secciones infinitas (rectificación y agotamiento) puede resolverse por completo a partir del análisis de las relaciones geométricas entre puntos pinch. Cuando solo una sección es infinita (rectificación o agotamiento), es necesario complementar las ideas incluyendo el cálculo plato por plato para la sección finita.

Debido a la multiplicidad de soluciones de las ecuaciones pinch, resulta conveniente trazar completos los RPP como primer paso en la solución del PRM. De esta manera se pueden elegir *a priori* las secciones que contienen los puntos pinch.

El uso de múltiples etapas heterogéneas aumenta el conjunto de diseños factibles en relación con el caso donde la separación de fases líquidas solo se considera en el decantador. Aunque en la literatura y en este trabajo existe evidencia sobre este aspecto, no se dispone de una generalización apropiada que permita determinar en su totalidad estos conjuntos para el caso de los destilados homogéneos.

Si el objetivo principal es el diseño aplicando métodos cortos, un trabajo sobre el reflujo mínimo debe complementarse con herramientas para la localización de la región de composición de productos. De esta manera el diseño básico puede constituir una antesala para cálculos rigurosos en un simulador. En la segunda parte de la investigación el objetivo será integrar estos dos aspectos para generar una primera aproximación al diseño.

6. NOMENCLATURA

- B: flujo molar del producto de fondos o referente a él
- D: flujo molar de destilado o referente a él
- K: coeficiente de distribución (y/x)
- r: relación de reflujo (L/D)
- s: relación de rehervido (V/B)
- x: fracción molar de un líquido estable
- y: fracción molar de un componente en el vapor
- z: fracción molar global de un componente en el líquido
- L: flujo molar de líquido
- V: flujo molar de vapor
- γ : coeficiente de actividad
- ϕ : coeficiente de fugacidad
- ψ : fracción molar de la fase de extractos en el líquido de composición global z
- v: volumen molar de un componente puro
- ℓ : longitud de arco

REFERENCIAS

Chang, Weixian; Guan, Guofeng; Li, Xinli and Yao, Huqing (2005). "Isobaric vapor-liquid equilibria for water + acetic acid + (n-pentyl acetate or isopropyl acetate)".

Journal of Chemical and Engineering Data, vol. 50, No. 4, pp. 1129-1133.

Danilov, R. Yu.; Petlyuk, F. B. and Serafimov, L. A. (2007). "Minimum-reflux regime of simple distillation columns". *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, vol. 41, No. 4 (August), pp. 371-383.

Davydyan, A. G.; Malone, M. F. and Doherty, M. F. (1997). "Boundary modes in a single feed distillation column for the separation of azeotropic mixtures". *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, vol. 31, No. 4 (August), pp. 327-338.

Felbad, N. (2012). "An efficient method of constructing pinch point curves and locating azeotropes in nonideal distillation systems". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51 (May), pp. 7035-7055.

Fidkowski, Z. T.; Malone, M. F. and Doherty, M. F. (1991). "Nonideal multicomponent distillation: Use of bifurcation theory for design". *AIChE Journal*, vol. 37, No. 12 (December), pp. 1761-1779.

Hayden, J. G. and O'Connell, J. P. (1975). "A generalized method for predicting second virial coefficients". *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 14, No. 3, pp. 209-216.

Jakov, A.; Grensemann, H.; Lohmann, J. and Gmehling, J. (2006). "Further development of modified UNIFAC (Dortmund): Revision and Extension 5". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, No. 23 (October), pp. 7924-7933.

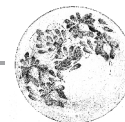
Julka, V. and Doherty, M. F. (1993). "Geometric nonlinear analysis of multicomponent nonideal distillation: A simple computer-aided design procedure". *Chemical Engineering Science*, vol. 48, No. 8, pp. 1367-1391.

Koehler, J.; Aguirre, P. and Blass, E. (1991). "Minimum reflux calculations for nonideal mixtures using the reversible distillation model". *Chemical Engineering Science*, vol. 46, No. 12, pp. 3007-3021.

Kraemer, K.; Harwardt, A.; Skiborowski, M.; Mitra, S. and Marquardt, W. (2011). "Shortcut-based design of multicomponent heteroazeotropic distillation". *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 89 (August), pp. 1168-1189.

Królikowski, L. J. (2006). "Determination of distillation regions for non-ideal ternary mixtures". *AIChE Journal*, vol. 52, No. 2 (February), pp. 532-544.

Królikowski, A. R.; Królikowski, L. J. and Wasylkiewicz, S. K. (2011). "Distillation profiles in ternary heterogeneous mixtures with distillation boundaries". *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 89, No. 7 (July), pp. 879-893.



- Lee, Ming-Jer; Chen, Shao-Ling; Kang, Chen-Hui and Lin, Ho-mu (2000). "Simultaneous chemical and phase equilibria for mixtures of acetic acid, amyl alcohol, amyl acetate, and water". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, No. 11 (September), pp. 4383-4391.
- Levy, S. G.; Van Dongen, D. B. and Doherty, M. F. (1985). "Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. 2. Minimum reflux calculations for nonideal azeotropic columns". *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 24, No. 4 (November), pp. 463-474.
- Lucia, A. and Taylor, R. (2006). "The geometry of separation boundaries I. Basic theory and numerical support". *AIChE Journal*, vol. 52, No. 2 (February), pp. 582-594.
- Lucia, A.; Amale, A. and Taylor, R. (2008). "Distillation pinch points and more". *Computers & Chemical Engineering*, vol. 32, No. 6 (June), pp. 1342-1364.
- Luyben, W. (2006). "Control of multiunit heterogeneous azeotropic distillation process". *AIChE Journal*, vol. 52, No. 2 (February), pp. 623-637.
- Michelsen, M. L. (1982). "The isothermal flash problem: I. Stability". *Fluid Phase Equilibria*, vol. 9, No. 1 (December), pp. 1-19.
- Michelsen, M. L. and Mollerup, J. M. *Thermodynamic models: Fundamentals & computational aspects*. 2nd ed. Denmark: Tie-Line, 2007, pp. 231-249.
- Petyuk, F. B. *Distillation theory and its application to optimal design of separation units*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2004. 336 p.
- Petyuk, F. B. and Danilov, R. Yu. (2001). "Theory of distillation trajectory bundles and its application to the optimal design of separation units: Distillation trajectory bundles at finite reflux". *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 79, No. 7 (October), pp. 733-746.
- Petyuk, F. B.; Danilov, R. Yu. and Serafimov, L. A. (2008). "Trees of reversible distillation trajectories and the structure of trajectory bundles for sections of adiabatic columns". *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, vol. 42, No. 6 (April), pp. 795-804.
- Pham, H. N; Ryan, P. J. and Doherty, M. F. (1989). "Design and minimum reflux for heterogeneous azeotropic distillation columns". *AIChE Journal*, vol. 35, No. 10 (October), pp. 1585-1591.
- Popken, T. and Gmehling, J. (2004). "Simple method for determining the location of distillation region boundaries in quaternary systems". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, No. 3 (December), pp. 777-783.
- Prausnitz, J. M.; Anderson, T. F.; Grens, E. A.; Eckert, C. A.; Hsieh, R. and O'Connell, J. P. *Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria*. USA: Prentice Hall, 1980, pp. 160-178.
- Renon, H. and Prausnitz J. M. (1968). "Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures". *AIChE Journal*, vol. 14, No. 1 (January), pp. 135-144.
- Reyes-Labarta, J. A.; Serrano, M. D.; Velasco, R.; Olaya, M. M. and Marcilla, A. (2011). "Approximate calculation of distillation boundaries for ternary azeotropic systems". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, No. 12 (May), pp. 7462-7466.
- Ryan, J. P. and Doherty, M. F. (1989). "Design/optimization of ternary heterogeneous azeotropic distillation sequences". *AIChE Journal*, vol. 35, No. 10 (October), pp. 1592-1601.
- Sánchez, C. A. (2011). "Cálculo e interpretación de las trayectorias de composición constante (pinch) en columnas simples de destilación para mezclas azeotrópicas homogéneas". *Revista EIA*, año 8, No. 16 (diciembre), pp. 77-92.
- Seydel, R. *Practical bifurcation and stability analysis*. New York: Springer, 2010, pp. 169-261.
- Skouras, S. and Skogestad, S. (2005). "Analysis and control of heteroazeotropic batch distillation". *AIChE Journal*, vol. 51, No. 4 (April), pp. 1144-1157.
- Smith, J. M.; Van Ness, H. C. and Abbott, M. M. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 2005, pp. 545-551.
- Urdaneta, R. Y.; Bausa, J.; Bruggemann, S. and Marquardt, W. (2002). "Analysis and conceptual design of ternary heterogeneous azeotropic distillation processes". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 41, No. 16 (May), pp. 3849-3866.
- Wasylikiewicz, S. K.; Kobylka, L. C. and Castillo, J. L. (2003). "Pressure sensitivity analysis of azeotropes". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42, No. 1 (November), pp. 207-213.
- Whitson, C. H. and Michelsen, M. L. (1989). "The negative flash". *Fluid Phase Equilibria*, vol. 53 (December), pp. 51-71.
- Yaws, C. L. *Yaws' handbook of thermodynamic and physical properties of chemical compounds: Physical, thermodynamic and transport properties for 5,000 organic chemical compounds*. Norwich, N. Y: Knovel, 2003.
- Yaws, C. L. *Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons*. Norwich, NY: William Andrew, 2008.