



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Desarrollo de un Simulador de Procesos Criogénicos

154

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a

José Luis Flores Luna

México, D. F.

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS Tesis

ABO 1926

FECHA 155

PREC 117



QUIMICA

	PRESIDENTE	DR. JAVIER GARFIAS
	V O C A L	DR. FRANCISCO BARNES
Jurado asignado originalmente según el tema	SECRETARIO	ING. ALEJANDRO LOZADA
	1er.SUPLENTE	ING. LUIS ROMERO
	2do.SUPLENTE	DR. ALEJANDRO RAMIREZ

Sitio donde se desarrolló el tema: Facultad de Química, UNAM

SUSTENTANTE:



JOSE LUIS FLORES LUNA

ASESOR DEL TEMA:

DR. FRANCISCO BARNES DE CASTRO



El estudio es como espinas para el niño,
como flores para el joven y como fru-
tos para el hombre.

Marfa Guadalupe Olivares de Luna.
(Recuerdos de mi niñez).

AGRADECIMIENTOS

Han transcurrido más de dos años desde el nacimiento de este trabajo y han sido utilizadas miles de horas para lograr lo que ahora lector, tienes ante tus ojos. Terminarla ha sido una labor llena de satisfacciones y sin sabores, donde ha sido necesaria la concurrencia de numerosos esfuerzos y experiencias individuales para transformar en hechos lo que anteriormente fueron solo ideas.

Deseo que lo ahora concluido, tenga la aplicación y continuidad necesarias, para así poderse distinguir de la multitud de tesis que se encuentran empolvándose en nuestras ilustres bibliotecas. Las páginas siguientes presentan diversos objetivos, todos ellos satisfechos al pasar la última hoja de este volumen. Pero detrás de todos y cada uno de los objetivos anteriores, existe una razón principal la cual, personalmente, tiene una importancia excepcional y es, el anhelo legítimo de trascendencia. Además las necesidades de cerrar con broche de oro mi vida en la Universidad, por una parte y por la otra, la adquisición de la seguridad suficiente para proyectarse en el futuro, justifican el sacrificio realizado. Agradezco fervientemente a todas aquellas personas que me ayudaron a lograrlo.

A mis Padres que con su ejemplo, esfuerzo y dedicación me dieron un punto de partida. A Lorena que me encontró, me detuvo y me impulsó, con todo el amor y esperanza de mi corazón. A mis abuelitos que des

graciadamente no vivirán el momento tan esperado.

A mi hermano Carlos, a mis tíos y hermanos por los pequeños granos de arena acumulados.

A Francisco Barnés, por su orientación en el completo desarrollo de la tesis y por la proyección que le dió a la misma. A Alejandro Ramírez, por las horas compartidas en las fases de optimización y síntesis. A Fernando Rodríguez Miaja, Ignacio Grossman, Julián Castellanos, José Luis Cano, Ricardo Zepeda y Oscar Rufz, por su interés y ayuda.

A la señorita Patricia Miranda por la dedicación mostrada en el excelente mecanografiado de esta tesis y a Salvador Cruz, Gustavo A. Morquecho y Gabriel Flores porque con sus dibujos le dieron digna presentación al trabajo terminado.

Además quiero dar reconocimiento público a la División de Computación del Instituto Mexicano del Petróleo y al Centro de Servicios de Cómputo de la U. N. A. M. , por los servicios prestados respectivamente, en la primera y últimas partes de la tesis. Así como también a Proyectos y Construcciones Industriales Rodim, S. A. de C. V. , por haber suministrado recursos para concluir el presente trabajo.

C O N T E N I D O

	Pag.
Capítulo 1. Introducción	1
Parte I. Estimación de Propiedades - Termodinámicas.	
Capítulo 2. Predicción de las Propiedades Termodinámicas de los Gases Ideales	9
Capítulo 3. Evaluación de Diversas Modificaciones a la Ecuación de Redlich - Kwong	17
Parte II. Determinación de las Condiciones de Equilibrio y de una Fase.	
Capítulo 4. Cálculo del Equilibrio Vapor - Líquido en Sistemas Multicomponentes	31
Capítulo 5. Determinación de las propiedades Termodinámicas de una fase	47
Parte III. El Simulador de Procesos - Criogénicos.	
Capítulo 6. Un Simulador de Procesos de Estructura - Variable	54
Parte IV. Análisis, Optimización y Síntesis de un Proceso de Licuefacción de Etileno.	
Capítulo 7. Diseño Evolutivo de un Proceso de Licuefacción de Etileno	66
Apéndice A. Cálculo de Propiedades Termodinámicas	83

	Pag.
Apéndice B. Cálculo de Derivadas	106
Apéndice C. Reglas de Diseño	110
Nomenclatura	114
Referencias	118

CAPITULO 1. INTRODUCCION

La simulación de procesos continuos a través de la computadora digital comenzó a desarrollarse a la mitad de la década de los años 50. Desde la publicación del primer simulador de proceso llevada a cabo en 1958 (Kesler y Kessler, 1958) hasta la fecha, la simulación se ha ido imponiendo como una herramienta en el diseño y control de los procesos químicos. Esta disciplina posee un gran dinamismo y el número de usuarios y sus posibles aplicaciones se mantiene en continua expansión (Motard et al, 1975).

En México se tiene noticia de la existencia de simuladores generales de proceso en Petróleos Mexicanos (Barroeta, 1975) y en el Instituto Mexicano del Petróleo (Zepeda y Cano, 1975; Zepeda, 1975). Estos simuladores están enfocados a la industria petroquímica y de refinación y tienen capacidad para resolver problemas que involucran sustancias polares y no polares. El estado en el que se encuentran estos dos sistemas es bastante avanzado y su capacidad para resolver nuevas situaciones crece a pasos acelerados.

El éxito, tanto económico como práctico, de un sistema de esta naturaleza requiere de una gran labor organizativa e involucra un gran número de horas hombre (Crowe et al, 1971). La continuidad en su desarrollo es vital para mantener vigente su aplicación a nuevas situaciones o para mejorar la eficiencia en la resolución de problemas que se han presentado con anterioridad.

En la Universidad Nacional Autónoma de México, se han publicado varias tesis con objetivos similares a ésta, crear un simulador de procesos. Solo una de ellas ha tenido éxito en la consecución de sus fines, el trabajo realizado por Lozada, Medina y Chapela (1968), que aunque modificado y aumentado, tiene actualmente aplicación en la computadora de PEMEX. En las demás instituciones de educación superior, tales como la Universidad Iberoamericana, el Instituto Politécnico Nacional y en la misma Facultad de Química de la Universidad, se han y se seguirán publicando diversas tesis patrocinadas por las dos Instituciones poseedoras de simuladores generales, que contribuyen parcialmente y de una forma programada al perfeccionamiento de éstos.

En nuestra escuela se haya implementado un programa simulador de plantas de ácido sulfúrico (Lozada, 1971), el cual es una versión modificada del originalmente desarrollado por Johnson y Toong (1968). Desgraciadamente este sistema, aunque posee una estructura modular, carece del paquete de subrutinas adecuado para la estimación de propiedades termodinámicas y determinación de las condiciones del equilibrio físico de dos fases y de una sola fase, y por lo tanto, su adaptación a las necesidades que originaron este proyecto no era inicialmente factible. A fines del año de 1973 y como consecuencia de la incorporación al Departamento de Ingeniería Química de los Doctores Francisco Barnés y Alejandro Ramírez, se trazó un plan de investigación y desarrollo a corto, mediano y largo plazo.

La creación de un simulador de procesos criogénicos en base al trabajo desarrollado por Barnés (1973), la implementación conjunta con un método de optimización y la síntesis de un proceso, que integran esta tesis, constituyen la primera parte de dicho programa.

Objetivos.

Los objetivos perseguidos con la implementación en la computadora de trabajo de esta naturaleza son múltiples y a continuación se enumeran:

- . La aplicación como herramienta a los cursos impartidos en maestría y en los últimos semestres de la carrera.
- . Disponer de una plataforma para dirigir nuevas tesis de investigación.
- . Permitir el acercamiento y coordinación entre las diversas disciplinas que cubre el departamento de Ingeniería Química con diversas opciones: A través de dirección de tesis, por medio de asesorías para perfeccionar el funcionamiento del simulador y/o utilizándolo como herramienta para los fines particulares del área de investigación.
- . Por último, un aspecto que podrá paulatinamente tener una mayor importancia a medida que se vayan satisfaciendo los objetivos originalmente planteados: proporcionar asesoría técnica a las industrias interesadas.

Y como un objetivo con importancia propia y a manera de epílogo para demostrar la potencialidad de una herramienta como es el Simulador de Procesos Criogénicos (SIPROC), se presenta la síntesis de la configuraci

ción óptima de un proceso para licuar una corriente de etileno, el cual forma parte de la ampliación a la terminal de etileno líquido que PEMEX proyecta construir en Pajaritos, Veracruz.

El Simulador de Procesos Criogénicos (SIPROC)

El desarrollo de un simulador de procesos debe ser paulatino. Es inconteable y prácticamente imposible cubrir todos los aspectos de una sola vez. La creación de unidades de entrada, preprocesamiento, cálculo y salida, debe de estar regido por las necesidades a corto, mediano y largo plazo (Briddell, 1974), la sofisticación de cada una de estas fases debe desarrollarse de acuerdo a una estrategia que por lo general, siempre va de lo más simple a lo más complicado.

En base a estos criterios se desarrolló el Simulador de Procesos. A continuación se comenta y describe el contenido de cada uno de los capítulos que forman parte de este trabajo.

En el programa simulador se encuentran implementadas las propiedades físicas de 25 compuestos de bajo peso molecular pero con miras al futuro, en el Capítulo 2 se llevó a cabo el desarrollo y el análisis de error de una metodología para el cálculo de las propiedades termodinámicas del gas ideal para 61 compuestos en total.

Con los capítulos 2 y 3 y con la ayuda de estudios presentados en la literatura abierta (West y Erber, 1973; Mallen et al, 1975; etc.), se le dió

capacidad al sistema para poderse aplicar a procesos integrados por subs tancias con comportamiento no polar y no únicamente a sustancias de - bajo peso molecular. La aplicación a sistemas físicos de fracciones del petróleo es directo si se utiliza ya sea el enfoque de pseudocomponentes, aplicando por este medio los trabajos de Cavett (1962), Hariu y Sage - (1969), Edmister (1961) y Mikolaj y Dev (1971), o por medio del enfoque propuesto por Barnés y Ramírez (1975), consistente en simular el compor tamiento termodinámico con compuestos identificables. Estos dos capítulos integran la primera parte denominada "Estimación de propiedades termodinámicas".

El estado actual de SIPROC permite el cálculo aceptable de todas las propiedades termodinámicas a excepción de la densidad de la fase líquida, pues la exactitud en las estimaciones de esta propiedad a través de las ecua ciones de Soave, Barnés o Soave-Barnés no es satisfactoria. Para resolver esta dificultad se ha pensado en implementar la ecuación de Starling-Han BWR (1972) para el cálculo de la densidad, proporcionando como punto de arranque, el valor obtenido por medio del factor de compresibilidad calculado a través de cualquiera de las tres ecuaciones de estado anterior mente mencionadas.

En la parte II y con el nombre de "Determinación de las condiciones de equilibrio y de una fase", la cual engloba los capítulos 4 y 5, se incluyen el desarrollo y el análisis respectivamente, de dos metodologías para la determinación termodinámica del equilibrio físico líquido-vapor y de una

sola fase; ambos algoritmos cubren la casi totalidad de las alternativas posibles.

El manejo de información y todo lo concerniente a las unidades de entrada, preprocesamiento, cálculo y salida, es descrito en el Capítulo 6, el cual a su vez constituye la parte III de esta tesis. La fase de desarrollo en la que estas subrutinas se encuentran es todavía primitiva, pero las necesidades actuales no requieren un mayor refinamiento.

La estructura de SIPROC no es fija, sino variable y el programa ejecutivo debe rehacerse cada vez que se presenta un nuevo proceso; la forma de hacerlo es a través de llamadas al paquete de subrutinas presentes dentro del sistema. Este se encuentra escrito en un lenguaje de alto nivel como lo es el FORTRAN IV y el programa entero está implementado en la computadora BURROUGHS 6700 del CSC.

Los módulos unitarios describiendo los procesos físicos llevados a cabo en un equipo son descritos igualmente en el Capítulo 6. Su estructura es modular, como su nombre lo indica y se transfiere la información con el programa ejecutivo y las demás unidades a través de instrucciones COMMON etiquetadas. El número de módulos es reducido, habiéndose desarrollado únicamente aquellos necesarios para representar el comportamiento de un ciclo de refrigeración mecánica. Conforme aumenten las aplicaciones de este programa, en la misma medida crecerá el número de estos módulos y su nivel de complejidad. Así, por ejemplo, se llevó a cabo

el análisis de alternativas para la obtención del oxígeno utilizando al programa SIPROC (Villiesid, 1975) y simultaneamente fue necesario agregar 6 subrutinas adicionales.

El Capítulo 7, que integra la cuarta y última parte de este trabajo, versa sobre la implementación del simulador de procesos criogénicos, SIPROC, en un estudio que abarca la síntesis, el análisis y la optimización de un proceso de licuefacción de etileno. Dicho proceso forma parte del proyecto de ampliación de la terminal de etileno líquido de PEMEX en Pajaritos, Ver.

La primera parte de este estudio fue emprendido a solicitud de la firma de ingeniería AINSA, S. A., y consistió en la evaluación del proceso preliminar inicialmente propuesto, y en el desarrollo por medio del diseño evolutivo (King et al, 1972), de algunas alternativas más económicas para el ciclo de etileno. La segunda parte del estudio, consistió en la modificación del ciclo de propileno y en la optimización de las alternativas más prometedoras. Para la optimización se incorporó un programa recientemente desarrollado (Farfas, 1975), basado en el método de Fletcher (Fletcher, 1970).

A consecuencia de la abundante información disponible, tanto desde el punto de vista del comportamiento termodinámico obtenido a escala de laboratorio, como del comportamiento específico de los equipos utilizados en plantas industriales, fue posible llevar a cabo la experimentación por medio del programa de computadora aquí descrito, con la confianza de

de estar representando adecuadamente la realidad física. Además, los sistemas de refrigeración mecánica son ampliamente utilizados en la industria química, su uso es generalizado para licuar cualquier corriente gaseosa de proceso, y debido a la similitud existente entre todos estos procesos, el desarrollo descrito en este estudio es aplicable con cambios menores, a una gran diversidad de procesos de licuefacción de gases, con la consiguiente disminución en la inversión total y el ahorro en energía para operarlos.

Los resultados obtenidos demuestran la utilidad del simulador de procesos criogénicos, ya que la reducción lograda en los costos de un solo proceso, es varias veces mayor al del desarrollo de dicho programa.

PARTE I. ESTIMACION DE PROPIEDADES TERMO
DINAMICAS

CAPITULO 2. PREDICCIÓN DE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LOS GASES IDEALES.

Resumen.

En este capítulo se analiza la importancia que tiene la predicción de la entalpia, entropia y capacidad calorífica de los gases ideales y se presentan los coeficientes de las ecuaciones de Passut y Danner modificadas para el cálculo adimensional de las propiedades termodinámicas.

Introducción.

Siendo las propiedades termodinámicas variables punto, en principio su predicción puede llevarse a cabo en dos etapas. En la primera de ellas, se evalúa el comportamiento del fluido a la temperatura y composición existente en el sistema, manteniendo la presión lo suficientemente baja para asegurar un comportamiento ideal en el gas. En la segunda etapa, manteniendo constante la temperatura, se encuentra la desviación entre el valor anterior y el correspondiente a la presión real del sistema. -

Figura 2.1.

En este procedimiento, la primera y segunda etapa requieren de información térmica y volumétrica respectivamente. La información térmica generalmente se encuentra disponible a través de polinomios en función de la temperatura mientras que la volumétrica se obtiene a través de correlaciones generalizadas o mediante ecuaciones de estado en función del volumen molar, la temperatura y la composición.

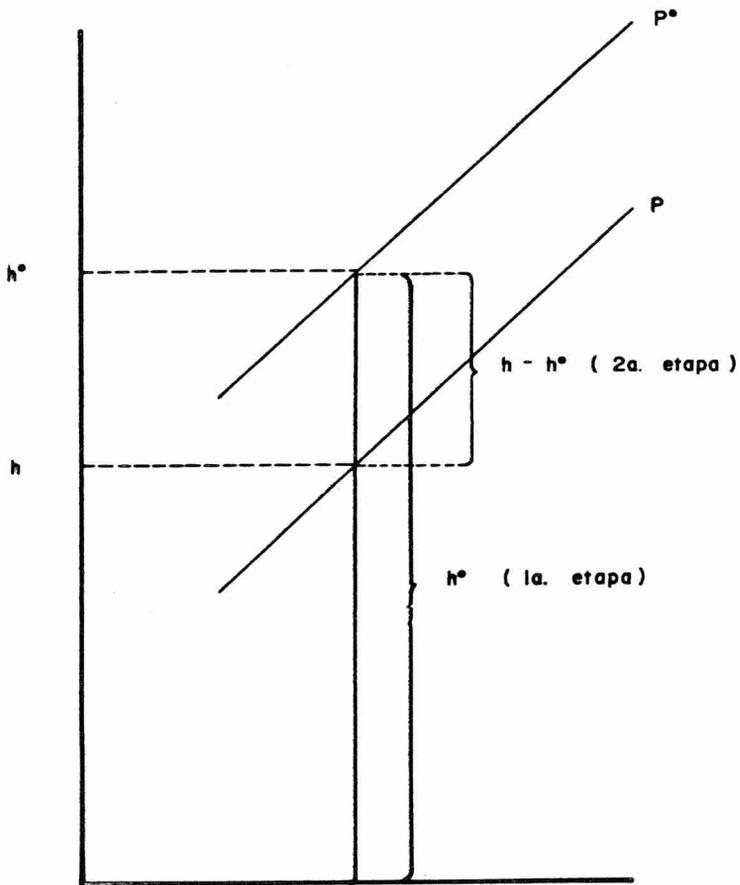


Figura 2.1 Estimación de propiedades termodinámicas en 2 etapas

Ambas etapas tienen gran importancia, pues se puede presentar el caso donde se tenga una ecuación de estado muy exacta, con errores semejantes a los experimentales, pero que los valores calculados para el gas ideal disten mucho de los reales. Esta situación frecuentemente se presenta en el diseño o simulación de plantas de procesamiento de hidrocarburos ligeros, en donde se desean calcular las propiedades termodinámicas a temperaturas usualmente por debajo del rango de aplicación de las ecuaciones disponibles. Es necesario pues, asegurarse de seleccionar los coeficientes adecuados válidos para el rango de condiciones de operación, o exponerse a errores apreciables en el cálculo de los equipos involucrados.

La aplicación de las técnicas de simulación y optimización a procesos cada vez más complejos, usando la computadora, ha demandado poco a poco mayor disponibilidad de memoria. Es por lo tanto deseable reducir la información básica necesaria para llevar a cabo la determinación de las propiedades termodinámicas, y así dejar disponible para la ejecución del programa una mayor capacidad de memoria.

Además es conveniente trabajar con ecuaciones adimensionales, ya que en esta forma se garantiza la consistencia de los cálculos internos y se tiene la flexibilidad de poder asignar externamente las unidades, lo que resulta especialmente útil cuando se sospecha que el tipo de unidades de las variables manejadas en el proceso influye en la velocidad de convergencia al valor óptimo de los parámetros de diseño, o cuando se desea emplear el mismo programa con diversos datos de diseño.

Han sido propuesto diversas ecuaciones para el cálculo de las propiedades termodinámicas de los gases ideales, entre ellas presentan ventajas los propuestos por Passut y Danner (1972). Estos investigadores proponen una serie de expresiones analíticas, termodinámicamente consistentes, que reducen a 7 el número de coeficientes necesarios. Las expresiones correspondientes a la entalpía, capacidad calorífica y entropía son las siguientes:

$$h^{\circ} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + FT^5 \quad (2.1)$$

$$c_p^{\circ} = \frac{dh^{\circ}}{dT} = B + 2CT + 3DT^2 + 4ET^3 + 5FT^4 \quad (2.2)$$

$$s^{\circ} = \int \frac{c_p^{\circ}}{T} dT = B \ln T + 2CT + \frac{3}{2}DT^2 + \frac{4}{3}ET^3 + \frac{5}{4}FT^4 + G \quad (2.3)$$

Las unidades de la energía son BTU/lb, los de la temperatura son °R, las condiciones de referencia para la entalpía son la presión y temperatura absoluta iguales a cero y para la entropía la temperatura absoluta igual a cero y presión igual a 1.

Reducción del Número de Coeficientes.

En el análisis termodinámico de un proceso no interesan los valores absolutos de entalpías y entropías, sino las diferencias existentes entre dos condiciones dadas. Expresado la diferencia de entalpía entre dos condiciones se tendrá:

$$h_2 - h_1 = h_2^{\circ} + (h_2 - h_2^{\circ}) - h_1^{\circ} - (h_1 - h_1^{\circ}) \quad (2.4)$$

Y agrupando términos

$$h_2 - h_1 = \left[(h_2 - h_2^{\circ}) - (h_1 - h_1^{\circ}) \right] + \left[h_2^{\circ} - h_1^{\circ} \right] \quad (2.5)$$

Se puede observar que la diferencia esta dada por dos contribuciones - independientes es decir, la diferencia de la desviación al comportamiento ideal y la diferencia de las entalpias ideales. Si esta última se expresa a través de la ecuación propuesta por Passut y Danner, resultará innecesario el término independiente "A".

$$h_2^{\circ} - h_1^{\circ} = B(T_2 - T_1) + C(T_2^2 - T_1^2) + D(T_2^3 - T_1^3) + E(T_2^4 - T_1^4) + F(T_2^5 - T_1^5) \quad (2.6)$$

Lo mismo es cierto para el coeficiente "G" de la ecuación de entropía. Por lo tanto únicamente se necesita conservar 5 coeficientes, es decir: B, C, D, E y F, en lugar de los siete originalmente tabulados.

Desarrollo de las ecuaciones adimensionales.

Expresando la entalpia, la capacidad calorífica y la entropía en forma adimensional, en términos de los cinco coeficientes y utilizando la temperatura reducida en lugar de la temperatura absoluta, se obtienen las tres ecuaciones finales:

$$H^{\circ} \left(\frac{M}{RT} \right) = \sum_{k=1}^5 b_k (T_r)^{k-1} \quad (2.7)$$

$$c_p^{\circ} \left(\frac{M}{RT} \right) = \sum_{k=1}^5 k b_k (T_r)^{k-1} \quad (2.8)$$

$$s^{\circ} \left(\frac{M}{R} \right) = b_1 \ln T_r + \sum_{k=2}^5 \frac{k}{k-1} b_k \quad (2.9)$$

en donde:

$$b_1 = B \left(M/R \right)$$

$$b_2 = C \left(M T_c / R \right)$$

$$b_3 = D \left(M T_c^2 / R \right)$$

$$b_4 = E \left(M T_c^3 / R \right)$$

$$b_5 = F \left(M T_c^4 / R \right)$$

Cálculo de Coeficientes Adimensionales.

Para la determinación de los cinco coeficientes adimensionales de 61 - sustancias, se utilizaron tres diferentes fuentes de información.

La primera y más importante es la del artículo de Passut y Danner, donde se presenta la información para 89 sustancias. Cuando esta fuente no resulta suficiente y se cuenta con datos experimentales como los disponibles en el API Research Project 44 (1974), los coeficientes se pueden obtener por regresión de múltiple variable. En el presente trabajo se utilizaron para la inversión de matrices, el método de Gauss Jordan normalizado (Grossman 1973), realizando las operaciones en computadora con doble precisión, para disminuir los errores de redondeo inherentes en la inversión de matrices positivas, simétricas y no singulares.

La tercera opción consiste en adaptar algunas ecuaciones similares, - (Think 1971; Barnés 1973; Cavett; 1962; etc.) a la forma adimensional.

TABLA 2.1 Coeficientes y límites de Temperatura

No.	Compuesto	b ₁ (10 ⁻¹)	b ₂	b ₃	b ₄ (10 ¹)	b ₅ (10 ²)	Rango de temperatura (° F)
1	Metano	.45626974	- .78464985	.3972953	- .49845558	.21969776	-300 - 2200
2	Etano	.41347532	- .35753363	1.4312868	3.4959525	2.7751327	-250 - 2200
3	Propano	.39907064	.98249394	2.4706631	8.1758064	8.2628846	-250 - 2200
4	n Butano	.59703302	9.74020000	- 1.4022884	.94906330	- .14616917	-100 - 2200
5	i Butano	.10722294	7.5177498	.084690273	- 3.4599984	4.5932945	-100 - 2200
6	n Pentano	- .010153985	13.518992	- 2.2414789	1.7960203	- .36619385	-100 - 2200
7	i Pentano	- .11445122	14.165065	- 2.4585514	2.1377093	- .50786547	-100 - 2200
8	neo Pentano	.015883076	11.529679	- .61230272	- 3.7604415	6.3259423	-100 - 2200
9	n Hexano	- .10021791	18.298553	- 3.5315371	3.4259075	- .92835501	0 - 2200
10	2-Metil Pentano	- .62799358	25.398117	- 7.7565594	13.638649	- 6.8899214	0 - 1300
11	3-Metil Pentano	- .17575884	19.225510	- 4.107131	4.7040743	- 1.1880226	0 - 1300
12	2,2 Dimetil Butano	- .92269144	30.443924	-12.568351	36.133013	-47.473848	0 - 1300
13	2,3 Dimetil Butano	- .10307293	16.154617	- .60467774	-11.502943	25.484943	0 - 1300
14	n Heptano	- .11676722	22.614609	- 4.6780491	4.8582286	- 1.413250	0 - 2200
15	n Octano	- .12885065	27.099854	- 5.9246578	6.4865607	- 1.9899022	0 - 2200
16	n Nonano	- .13984203	31.713593	- 7.2574682	8.3027869	- 2.6610412	0 - 2200
17	n Decano	- .17077551	36.805634	- 8.8718424	10.731745	- 3.6492303	0 - 2200
18	n Undecano	- .18765831	41.777878	-10.428255	13.045292	- 4.5912743	0 - 2200
19	n Dodecano	- .15886059	46.170685	-11.637587	14.507427	- 5.0339799	0 - 2200
20	n Tridecano	- .21289024	51.999619	-13.760994	18.219604	- 6.7829609	0 - 2200
21	n Tetradecano	- .22024670	57.245041	-15.502750	20.951109	- 7.9608619	0 - 2200
22	n Pentadecano	- .25791607	62.975891	-17.603088	24.657879	- 9.7428203	0 - 2200
23	n Hexadecano	- .26025019	68.300858	-19.421921	27.598629	-11.041760	0 - 2200
24	Etileno	.41574400	- 1.148657	1.579624	- 4.123470	- 3.720467	-100 - 2200
25	Propileno	.38266400	.8040962	2.0035623	- 7.230958	8.376180	- 50 - 2200
26	1 Buteno	- .052318299	9.0973854	- 1.5158978	1.3052267	- .32164024	0 - 2200
27	Cis-2-Buteno	- .12090082	8.7851257	- 1.1485586	.17400064	.87644011	0 - 2200
28	Trans-2-Buteno	.10461969	7.6538744	- .92151093	.19878596	.42554326	0 - 2200
29	i Buteno	.093254262	8.0383053	- 1.1721687	.83873272	- .15811946	0 - 2200
30	i Penteno	- .024274808	12.683290	- 2.3338518	2.2000897	- .59061609	0 - 2200
31	Cis-2-Penteno	- .27654715	14.708400	- 3.1899214	4.0641516	- 2.2293903	0 - 2200
32	Trans-2-Penteno	- .0027161203	12.327118	- 2.1722765	2.0262122	- .78965910	0 - 2200
33	2 Metil-1-Buteno	-1.1929379	14.392406	- 3.4244194	5.2666938	- 3.7929431	0 - 2200
34	3 -Metil-1-Buteno	- .067989886	14.998101	- 4.1885023	8.0045062	- 7.0839286	0 - 2200
35	2 Metil-2-Buteno	- .14726295	13.771205	- 2.9726658	4.2082727	- 3.0220527	0 - 2200
36	1- Hexeno	- .018060952	16.361328	- 3.1639214	3.0533946	- .82125515	0 - 2200
37	1-Hepteno	- .038597441	20.297867	- 4.1568785	4.2487866	- 1.2150791	0 - 2200
38	Propadieno	.068074501	5.2987461	- 1.0714884	1.3293010	- .7232964	0 - 2200
39	1,2-Butadieno	.10774565	7.8142920	- 1.3998661	1.2828785	- .33373171	0 - 2200
40	1,3-Butadieno	- .27400513	11.775975	- 3.3846226	5.8901048	- 4.4200301	0 - 2200
41	Ciclo Pentano	- .61641560	15.871968	- 2.3680801	- .71500242	4.7641758	0 - 2200
42	Metil Ciclo Pentano	- .6928596	21.600754	- 4.8317261	5.4773676	- 1.7838247	0 - 2200
43	Etil Ciclo Pentano	- .75372543	26.752472	- 6.4002457	7.8151208	- 2.7277153	0 - 2200

TABLA 2.1 Coefficientes y Límites de Temperatura (Continuación)

No.	Compuesto	$b_1 (10^{-1})$	b_2	b_3	$b_4 (10^1)$	$b_5 (10^2)$	Rango de Temperatura (°F)
44	Ciclo Hexano	- .63500700	19.333252	- 1.6340895	- 7.5384307	15.928346	0 - 2200
45	Metil Cilco Hexano	- .83251181	27.731979	- 5.9128742	4.0602583	3.3747833	0 - 2200
46	Etil Ciclo Hexano	- .48003225	26.219879	- 1.8819580	-15.986109	35.63447	0 - 2200
47	Benceno	- .48244505	17.170319	- 4.5908709	6.1068243	- 2.3363218	0 - 2200
48	Tolueno	- .46928062	20.961472	- 5.6295729	75854492	- 2.9349823	0 - 2200
49	O-Xileno	- .079917997	20.338628	- 3.3530006	- 3.6282003	15.307313	0 - 2200
50	M-Xileno	- .36832819	23.809799	- 6.1447449	7.8510988	- 2.8517064	0 - 2200
51	P-Xileno	- .16085157	19.639008	- 2.6118793	- 6.0538703	17.833936	0 - 2200
52	Etil Benceno	- .50053253	26.188904	- 7.4960041	10.828915	- 4.5009866	0 - 2200
53	Hidrógeno	.23284903	.108460	- .0045300	.00088304	- .0000628089	-350 - 2200
54	Nitrógeno	.35790625	- .046631068	.0091329291	- .0028291391	- .0003095368	-280 - 2200
55	Oxígeno	.36656179	- .16706258	.060116924	- .064075589	- .023791660	-280 - 2200
56	Monóxido de Carbono	.36181240	- .077361226	.018010218	- .010900260	.0021120402	-280 - 2200
57	Dióxido de Carbono	.25359755	1.2271957	- .17603713	- .12626793	- .026176707	-280 - 2200
58	Estireno	-1.7353119	52.399536	-33.216690	121.65210	-181.34489	0 - 2200
59	Etino	.17657118	2.6631489	- .6900369	1.0548472	- .65911822	0 - 2200
60	Propino	.16216640	4.6451235	- .89633429	1.1578912	- .72090589	0 - 2200
61	Agua	.41494379	- .55505633	.79551536	- 2.9094738	3.9508823	-280 - 2200

Este último método se emplea en casos particulares, cuando no son satisfactorias las dos formas anteriormente descritas, ya sea porque se trate de sustancias poco conocidas o no se disponga de suficiente información experimental.

Un ejemplo de este caso se presentó al tratar de determinar los coeficientes adimensionales del etileno y propileno. Para estas dos sustancias, las fuentes normales de información cubren únicamente el comportamiento termodinámico hasta 0°F, existiendo por lo tanto el riesgo de incurrir en errores de extrapolación cuando se tratan de aplicar a temperaturas inferiores, frecuentemente presentes en diversos procesos industriales como son las plantas de etileno. Afortunadamente Barnés presentó en 1973, unos polinomios adimensionales semejantes a los aquí desarrollados en función de la temperatura absoluta; éstos son fácilmente adaptables y cubren los bajos rangos de temperatura requeridos.

En la tabla 2.1, se muestran el valor de los cinco coeficientes y su rango de aplicación para 61 compuestos diferentes.

Evaluación de las Ecuaciones Adimensionales.

Para valorar la exactitud de las relaciones aquí desarrolladas, se emplearon los valores de entalpía, capacidad calorífica y entropía experimentales localizados en el API Research Project 44.

Dada la naturaleza de las ecuaciones 2.7, 2.8 y 2.9, los valores analizados fueron las diferencias de entalpía y entropía evaluadas entre el valor

TABLA 2.2 Porcentaje de Error Relativo Promedio y Máximo

N ^o	Ecuaciones Adimensional						Ecuaciones de Passut						Ecuaciones del API					
	H		C _p		S		H		C _p		S		H		C _p		S	
	% Max.	% Pro.	% Max.	% Pro.	% Max.	% Pro.	% Max.	% Pro.	% Max.	% Pro.	% Max.	% Pro.	% Max.	% Pro.	% Max.	% Pro.	% Max.	% Pro.
1	1.03	.11	6.45	.77	- 2.93	.879	1.03	.11	6.45	.77	- 2.93	.879	-38.49	7.11	25.45	1.62	-10.38	4.02
2	-3.47	.26	7.86	.90	- 2.39	.65	-3.47	.26	7.86	.90	- 2.39	.65	-32.35	5.22	-19.64	1.84	5.72	1.57
3	3.62	.33	8.86	1.02	- 1.78	.48	-3.62	.33	8.85	1.02	- 1.78	.48	-24.67	3.46	-32.62	2.51	14.15	4.30
4	-3.42	.76	-1.40	.28	- 2.57	.48	-3.42	.76	-1.40	.28	- 2.57	.48	1.13	.31	- 1.52	.25	4.13	.93
5	-4.41	.14	-3.38	.54	-11.90	2.29	- .44	.14	-3.38	.54	-11.90	2.29	6.21	2.06	- 7.87	.57	5.79	.74
6	-3.58	.78	-1.45	.26	- 9.31	.77	-3.58	.78	-1.45	.26	- 9.31	.77	1.65	.58	- 1.50	.25	- 8.64	1.26
7	-2.42	.53	-1.00	.18	- .66	.12	-2.42	.53	-1.00	.18	- .66	.12	5.75	1.86	- 1.00	.19	6.87	1.50
8	.25	.09	-3.12	.56	.89	.12	.25	.09	-3.12	.56	.89	.12	14.61	4.13	- 7.67	.57	6.43	.14
9	.88	.17	-1.96	.30	- 8.80	.73	.88	.17	-1.96	.30	- 8.80	.73	5.38	1.27	- .79	.15	- 5.61	.60
10	1.70	.50	-5.85	1.32	- 9.80	1.41	1.70	.50	-5.85	1.32	- 9.80	1.41	5.10	1.52	- 6.68	1.99	- 6.58	.96
11	.55	.14	-2.62	.57	- 9.12	1.26	.55	.14	-2.62	.57	- 9.15	1.26	.89	.27	- .58	.19	- 7.76	1.10
12	3.13	.51	-5.18	1.14	.92	.32	3.12	.51	-5.18	1.14	.92	.32	5.26	.77	- .59	.25	2.57	.77
13	.41	.11	-1.87	.42	- 2.09	.28	.41	.11	-1.87	.42	- 2.08	.28	.18	.07	- .32	.16	- 1.29	.19
14	6.86	.39	-1.83	.28	- 6.42	.53	6.86	.39	-1.83	.28	- 6.44	.53	6.71	2.53	- .74	.14	- 3.35	.42
15	.71	.15	-1.76	.27	- 4.52	.38	.71	.15	-1.76	.27	- 4.53	.38	5.61	1.33	- .75	.14	- 1.45	.29
16	.79	.17	-1.73	.26	- 5.90	.48	.79	.17	-1.73	.26	- 5.91	.48	5.80	1.38	- .73	.14	- 3.09	.36
17	.61	.13	-1.81	.27	- 4.49	.37	.61	.13	-1.81	.27	- 4.48	.37	5.85	1.40	- .72	.15	- 1.53	.28
18	1.10	.22	-1.84	.29	- 3.25	.28	1.10	.22	-1.84	.29	- 3.25	.28	6.46	1.50	- .70	.14	.99	.18
19	.98	.21	-1.47	.24	- 6.45	.52	.98	.21	-1.47	.24	- 6.45	.52	6.04	1.42	- .70	.14	- 3.80	.44
20	.67	.15	-1.69	.28	- 5.40	.45	.67	.15	-1.69	.28	- 5.40	.45	6.14	1.46	- .70	.15	- 2.68	.35
21	1.08	.22	-1.70	.27	- 4.36	.37	1.08	.22	-1.70	.27	- 4.37	.37	6.54	1.53	- .68	.15	- 1.63	.28
22	1.03	.20	-1.79	.28	- 3.50	.31	1.03	.20	-1.79	.28	- 3.51	.31	6.70	1.55	- .70	.15	.96	.21
23	1.06	.22	-1.69	.27	- 4.35	.37	1.06	.22	-1.69	.27	- 4.35	.37	6.68	1.56	- .68	.14	- 1.63	.28
24																		
25																		
26	1.83	.37	- .68	.12	- 2.97	.25	1.83	.37	- .68	.12	- 2.96	.25	6.69	1.53	- .34	.11	1.55	.32
27	- .51	.07	-3.17	.48	- 4.00	.40	- .51	.07	-3.17	.48	- 3.97	.40	2.26	.64	- 1.43	.26	1.11	.29
28	.97	.08	-2.11	.31	7.05	.61	.97	.08	-2.11	.31	7.05	.61	3.15	.63	- .59	.12	10.35	.95
29	.67	.09	- .22	.11	1.15	.15	.67	.09	- .22	.11	1.15	.15	4.76	1.05	- .16	.06	4.08	.47
30	.89	.18	- .82	.16	- 1.04	.83	.89	.18	- .82	.16	- 1.04	.83	5.16	1.31	- .41	.11	- 7.25	.75
31	- .80	.11	-2.34	.32	14.70	1.24	- .80	.11	-2.34	.32	14.67	1.24	2.02	.54	- .68	.24	18.58	1.55
32	2.06	.36	-1.58	.31	- .62	.08	2.06	.36	-1.58	.31	- .62	.08	3.32	.66	- .37	.14	1.29	.21
33	- .75	.06	-1.30	.18	9.40	.78	- .75	.06	-1.30	.18	9.42	.78	3.64	.88	.23	.10	12.27	1.04
34	.29	.06	- .90	.14	9.14	.80	.29	.06	- .90	.14	9.16	.80	5.52	1.18	.76	.25	10.08	1.00
35	.32	.05	-2.64	.38	17.93	1.48	.32	.05	-2.64	.38	17.92	1.48	2.62	.55	- .39	.15	20.39	1.73
36	1.39	.32	- .61	.13	- 7.13	.58	1.39	.32	- .61	.13	- 7.15	.58	5.79	1.39	- .46	.11	- 4.20	.50
37	1.69	.35	- .85	.16	- 4.83	.40	1.69	.35	- .85	.16	- 4.84	.40	6.40	1.49	- .49	.12	- 1.91	.32
38	- .42	.07	.33	.08	- 3.42	.27	- .42	.07	.33	.08	- 3.44	.28	6.17	1.53	.67	.25	1.47	.26
39	.18	.04	- .80	.14	- 1.88	.16	.18	.04	- .80	.14	- 1.89	.16	5.07	1.23	- .22	.10	1.25	.28

TABLA 2.2 Porcentaje de Error Relativo Promedio y Máximo (Continuación)

N ^o	Ecuaciones Adimensional						Ecuaciones de Passut						Ecuaciones del API					
	H		C _p		S		H		C _p		S		H		C _p		S	
	% Max.	% Pro.	% Max.	% Pro.	% Max.	% Pro.	% Max.	% Pro.	% Max.	% Pro.	% Max.	% Pro.	% Max.	% Pro.	% Max.	% Pro.	% Max.	% Pro.
40	- .28	.52	- .78	.14	- 2.43	.21	- .28	.52	- .78	.14	- 2.45	.21	13.02	3.01	- .77	.38	3.31	.54
41	- .78	.13	- 3.36	.51	1.20	.14	- .78	.13	- 3.36	.51	1.15	.14	3.77	1.12	- 3.41	.54	9.59	1.15
42	- .43	.09	- 3.61	.46	- 1.08	.87	- .43	.09	- 3.61	.46	- 1.08	.87	5.95	1.55	- 2.46	.39	- 4.97	.69
43	- 1.32	.23	3.57	.57	-12.69	1.59	- 1.32	.23	3.57	.57	-12.69	1.59	5.01	1.35	3.70	.38	- 6.04	.74
44	- .39	.08	- 3.81	.58	- 3.11	.28	- .39	.08	- 3.81	.58	- 3.10	.28	2.42	.77	- 3.97	.67	3.20	.57
45	.29	.06	- 4.28	.59	-10.78	.86	.29	.06	- 4.28	.59	-10.78	.86	7.44	1.83	- 2.63	.44	- 5.28	.68
46	.27	.08	1.77	.30	- 9.87	.86	.27	.08	1.77	.30	- 9.89	.86	5.93	1.56	- 2.29	.38	- 6.14	.73
47	- .69	.13	- 1.38	.25	.83	.13	- .69	.13	- 1.38	.25	.83	.13	10.50	2.54	- 2.18	.33	7.59	.95
48	- 1.42	.25	- 2.11	.24	1.97	.20	- 1.42	.25	- 2.11	.24	1.98	.20	8.01	1.99	- 1.98	.29	7.80	.91
49	- .65	.11	1.32	.22	- 1.71	.16	- .65	.11	1.32	.22	- 1.73	.17	6.16	1.53	- 1.17	.19	1.46	.33
50	- 1.45	.28	-17.10	.79	3.23	.12	- 1.45	.28	-17.10	.79	- 1.16	.12	5.81	1.47	- 16.76	.82	- 1.17	.49
51	- .88	.15	1.28	.27	4.15	.37	- .88	.15	1.28	.27	4.13	.37	4.78	1.28	- 1.88	.30	8.01	.86
52	- 1.39	.23	- 1.82	.22	.40	.10	- 1.39	.23	- 1.82	.22	.40	.10	8.74	2.16	- 1.69	.27	4.72	.65
53	6.47	.95	5.56	1.29	6.40	2.02	6.47	.95	5.56	1.29	6.40	2.02	65.55	16.05	303.86	25.36	10.56	4.08
54	- 5.85	.53	- 1.40	.33	- 2.46	.50	- 5.85	.53	- 1.40	.33	- 2.46	.50	-42.21	11.28	207.19	16.95	2.60	1.25
55	1.20	.15	3.17	.53	1.47	.40	1.20	.15	3.17	.53	1.47	.40	-59.66	15.10	176.25	13.88	6.85	3.51
56	- 3.11	.43	1.91	.32	5.70	1.98	- 3.11	.43	1.91	.32	5.70	1.98	51.23	13.42	-380.29	85.07	9.02	3.73
57	-11.24	.20	-16.41	1.48	-11.83	4.02	-11.24	.20	-16.41	1.48	-11.83	4.02	33.22	9.15	128.19	10.57	16.67	10.04
58	- 7.37	1.53	-10.37	.24	1.96	.35	- 7.36	1.53	-10.37	.24	1.84	.35	6.77	1.58	- .45	.16	8.74	.89
59	.22	.05	2.00	.38	1.90	.18	.22	.05	2.00	.38	1.94	.18	9.79	2.26	2.85	.88	4.62	.53
60	.31	.05	- .18	.04	- .79	.09	.31	.05	- .18	.04	- .76	.09	5.43	1.21	.88	.27	1.95	.33
61	1.16	.34	1.75	.55	1.22	.51	1.16	.34	1.75	.55	1.22	.51	-53.40	13.49	196.10	15.94	- 7.44	4.17

Promedio Global

	.26		.41		.64		.26		.41		.64		2.79		3.20		1.16
--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	------	--	------	--	------

de la propiedad a la menor temperatura registrada y las demás temperaturas. Además se calculó el valor absoluto de la capacidad calorífica. Los valores calculados con las ecuaciones adimensionales se compararon con los obtenidos con las ecuaciones de Passut y Danner y con los presentados en el API Technical Data Book, Petroleum Refinery (1971). En la tabla 2.2 se ilustran los errores relativos máximo y promedio de los tres métodos. En esta misma tabla se puede observar la diferencia de magnitud de los errores promedios incurridos por las relaciones del Technical Data Book y las dos ecuaciones restantes. La magnitud del error es mayor para las sustancias de bajo peso molecular, debido como anteriormente se mencionó, a la extrapolación a temperaturas por debajo del rango de aplicación. Los errores incurridos en el cálculo de las capacidades caloríficas del metano y del nitrógeno cuando se emplean las ecuaciones del API Technical Data Book, por debajo de su rango de aplicación, son mostradas en las figuras 2.2 y 2.3. Cabe hacer notar que las bajas temperaturas mostradas en dichas figuras son típicas de algunos procesos de interés comercial, como son la licuefacción de gas o la fraccionación de aire para la producción de oxígeno.

Conclusión

Se presentan los coeficientes de las ecuaciones de Passut y Danner

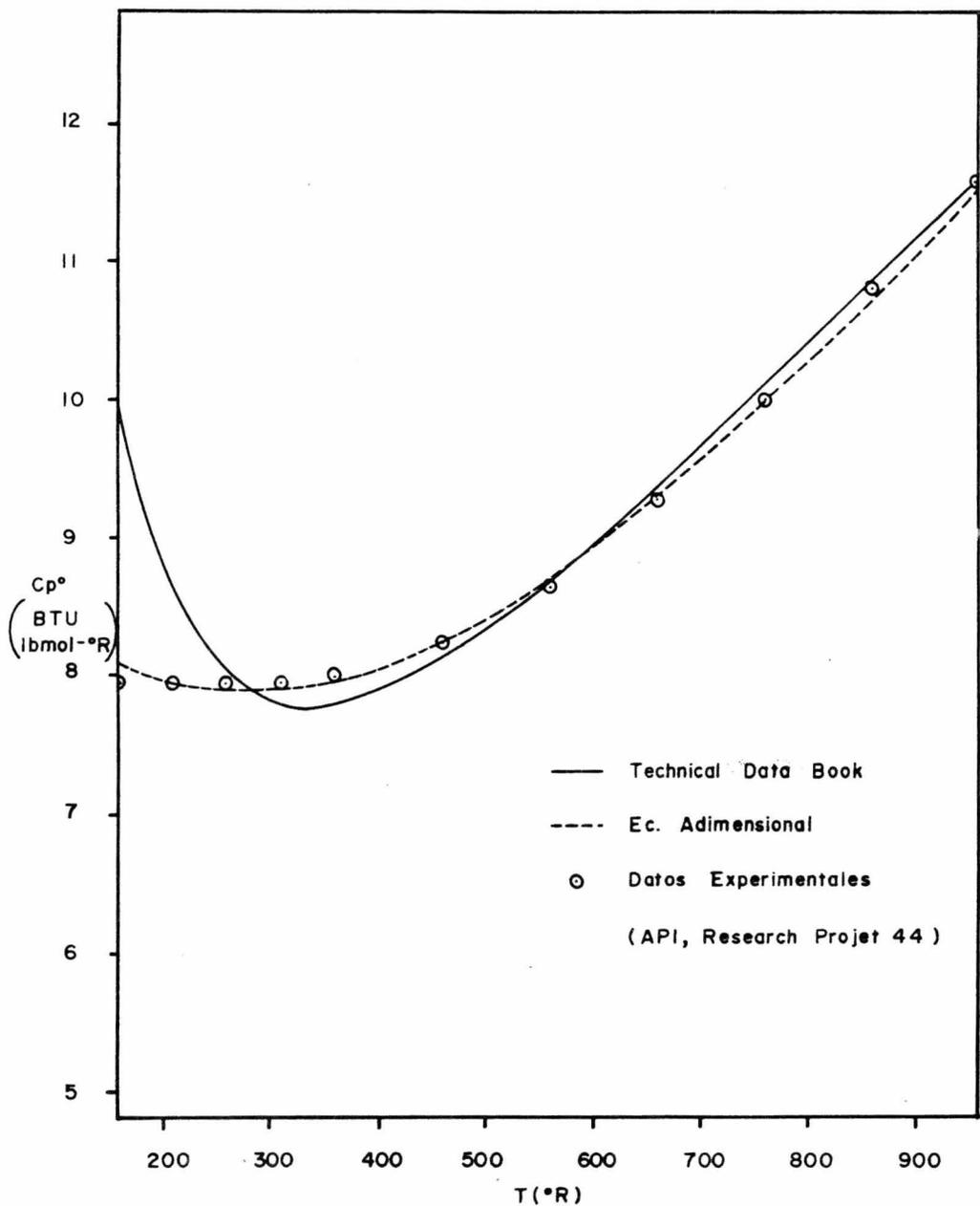


Figura 2.2 Capacidad Calorífica Ideal del Metano

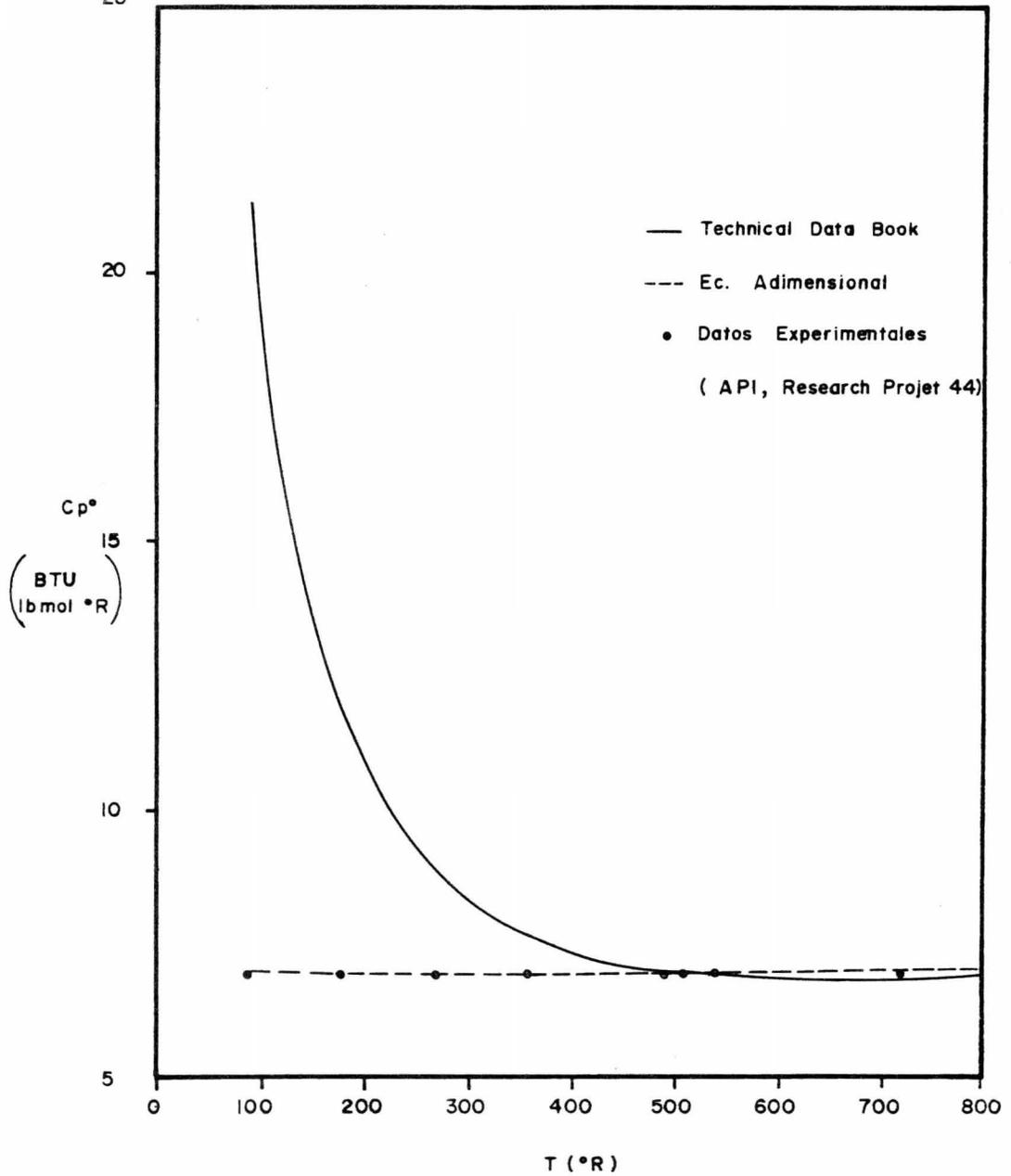


Figura 2.3.- Capacidad Calorífica Ideal del Nitrógeno

modificadas para el cálculo adimensional de las propiedades termodinámicas del gas ideal, reduciendo a cinco el número de coeficientes y extendiendo el rango de aplicación de los hidrocarburos ligeros a temperaturas menores a las usualmente disponibles en la literatura.

CAPITULO 3. EVALUACION DE DIVERSAS MODIFICACIONES A LA ECUACION DE REDLICH - KWONG.

Resumen.

En este trabajo se evalúa la aplicación de diferentes reglas de mezclado a la ecuación de estado de Soave R-K. Y se compara la mejor alternativa obtenida, con las ecuaciones de Barnés R - K, Starling Han BWR y Chao Seader, para la predicción de las propiedades termodinámicas y constantes de equilibrio en sistemas de hidrocarburos ligeros y fracciones de petróleo.

Introducción.

En el diseño de una planta química se requiere contar con métodos de cálculo que permitan predecir el comportamiento termodinámico de los fluidos que se procesan, tanto para dimensionar adecuadamente los equipos que integran la planta, como para estimar las demandas de materias primas y servicios.

En general gran parte del tiempo de cálculo necesario para simular el comportamiento de un proceso es dedicado a la predicción de propiedades termodinámicas, especialmente en la etapa de diseño preliminar, en que se requieren de un gran número de evaluaciones para seleccionar la alternativa más adecuada y para determinar las condiciones óptimas de diseño y de operación. Por otra parte, cada vez es más frecuente que estos cálculos se lleven a cabo en computadoras, utilizando simu-

ladores generales de proceso, en lugar de desarrollar un programa específico para cada caso. Por todo lo anterior, resulta indispensable que el método seleccionado para el cálculo de las propiedades termodinámicas tenga las siguientes características: sencillez, generalidad y exactitud. Debe ser sencillo ya que va a ser empleado un gran número de veces en el transcurso de una evaluación; necesita ser general, ya que debe ser válido para la gran variedad de componentes que se manejan en un simulador de procesos, y requiere tener exactitud para poder tener confianza en que los cálculos realizados representan la realidad física.

El cálculo de las propiedades termodinámicas de una fase gaseosa tradicionalmente se ha hecho dividiendo el problema en dos partes:

Primero se calculan las propiedades correspondientes a un gas ideal con la misma composición y temperatura que el sistema por analizar y posteriormente se aplica la corrección por presión necesaria para el gas real mediante un método generalizado, tal como una ecuación de estado.

El mismo método puede ser aplicado al cálculo de la fase líquida, aunque suele ser necesario recurrir a correlaciones específicas debido a la poca precisión de la mayoría de las ecuaciones de estado.

Una de las ecuaciones de estado más sencillas y de uso más generalizado es la propuesta por Redlich y Kwong (1949):

$$P = \frac{RT}{v} - \frac{a/T^{0.5}}{v(v+b)} \quad (3.1)$$

Esta ecuación, a pesar de su gran simplicidad, predice con una exactitud considerable las propiedades del estado gaseoso; sin embargo, debido a que es una ecuación de dos parámetros, su rango de aplicación se limita a la predicción de fluidos de moléculas simples. Para extender su aplicabilidad a moléculas más complicadas se requiere de la introducción de un tercer parámetro en la función y, por otra parte, se requiere de modificaciones adicionales para mejorar las predicciones de la fase líquida, donde su comportamiento resulta bastante deficiente.

Diferentes modificaciones a la ecuación de Redlich - Kwong han sido propuestas; las que mejor satisfacen los criterios previamente establecidos son las que establecen una diferente dependencia de temperatura, introduciendo además una dependencia del factor acéntrico. Dentro de este tipo de modificaciones vale la pena mencionar las desarrolladas por Wilson (1966), Barner, Pigford y Schreiner (1966), Soave (1972) y Barnés (1973). Este último autor llevó a cabo una comparación de dichas ecuaciones para la predicción de las temperaturas normales de ebullición y de los calores latentes de 30 compuestos puros, polares y no polares, así como del segundo coeficiente virial de ocho hidrocarburos normales, encontrando que la ecuación de Barnés y la de Soave daban resultados semejantes entre sí y bastante superiores a los obtenidos con las ecuaciones de Wilson y de Barner et al.

Algunos de estos cálculos son resumidos en las Tablas 3.1 y 3.2.

Por otra parte, West y Erbar (1973) llevaron a cabo una evaluación-

TABLA 3.1. COMPARACION DE LA ECUACION BARNES CON DATOS EXPERIMENTALES.

Compuesto	Punto Normal de Ebullición (°K)		Calor latente de vaporización en el punto normal de ebullición: (Cal/g-mole)	
	Predicha	Experimental	Predicha	Experimental
Metano	11.9	11.7	2141.2	1955.0
Etano	185.1	184.6	3774.4	3517.0
Propano	230.9	231.1	4726.8	4487.0
n-Butano	272.6	272.7	5625.3	5352.0
n-Pentano	308.9	309.3	6424.6	6160.0
n-Hexano	340.6	341.9	7097.5	6896.0
n-Heptano	371.8	371.6	7865.8	7575.0
n-Octano	399.6	398.9	8560.8	8224.0
Etileno	399.6	398.9	3560.8	3237.0
Propileno	225.6	225.5	4654.2	4402.0
1-Buteno	267.7	266.9	5584.9	5237.0
Benceno	353.5	353.3	7670.6	7353.0
Tolueno	385.2	383.8	8429.9	7933.0
O-Xyleno	418.5	417.6	9032.1	8801.0
Acetona	331.0	329.7	7532.6	6952.0
Eter	250.8	249.8	5541.0	5141.0
Cloroformo	334.3	334.9	7370.0	6841.0
Anilina	459.2	457.3	11006.9	10360.0
Monoetanolamina	291.5	289.8	6752.1	6700.0
Fenol	457.8	454.9	11525.2	10760.0
Metanol	339.9	337.8	9263.3	8430.0
Etanol	353.0	351.7	9660.6	9220.0
Hidrógeno	22.4	20.4	326.4	216.0
Oxígeno	90.3	90.0	1764.4	1630.0
Nitrógeno	77.3	77.3	1421.8	1333.0
Cloro	239.3	238.6	5160.3	4878.0
Cloruro de Hidrógeno	189.5	188.2	4266.8	3860.0
Sulfuro de Hidrógeno	213.8	211.4	4786.3	4463.0
Dióxido de azufre	265.1	263.2	6356.2	5955.0
Agua	373.5	373.2	9830.3	9717.0

TABLA 3.2 DESVIACION ESTANDAR DE VARIAS ECUACIONES PARA LOS DATOS MOSTRADOS EN LA TABLA 3.1

	<u>Barnés</u>	<u>Redlich-Kwong</u>	<u>Wilson</u>	<u>Barn er et al</u>
Temperatura Normal de Ebullición (°K)	1.2	22.7	3.3	26.3
Calor Latente Normal (Cal/g-mole)	382.5	1093.9	517.5	3707.8

de cuatro diferentes métodos para predecir las propiedades termodinámicas y las constantes de equilibrio para sistemas de hidrocarburos ligeros, en el que la ecuación de Soave resultó ser, en la mayoría de los casos, igual o superior a la ecuación de Starling-Han, con doce parámetros, y al método de Chao-Seader.

La precisión de los resultados obtenidos en el cálculo de sistemas multi componentes con este tipo de ecuaciones resulta ser bastante sensible a las reglas de mezclado empleadas. Diversas reglas de mezclado han sido propuestas (Redlich y Kwong, 1949; Chueh y Prausnitz, 1967; Barnés 1973; etc.). Esto resulta particularmente cierto cuando se trata de extender el método para la predicción de propiedades de fracciones de petróleo, representándolas como mezclas de pseudocomponentes.

El propósito del presente trabajo es el de seleccionar las mejores reglas de mezclado para la ecuación de Soave, comparar las ecuaciones de Soave y Barnés entre sí y extender el análisis a las de Starling-Han y Chao-Seader para determinar su exactitud en la predicción de propiedades de mezcla de hidrocarburos ligeros y de fracciones de petróleo.

Ecuación de Estado.

La ecuación generalizada de Redlich-Kwong puede ser representada como:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (3.2)$$

donde a es una función de temperatura reducida y del factor acéntrico.

El valor de la constante b y el de la función a en el punto crítico, a_c , quedan establecidos al igualar a cero las dos primeras derivadas de la presión respecto al volumen:

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.3)$$

$$a_c = 0.42747 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.4)$$

Tanto Soave como Barnés establecieron la forma de la función a ajustando los datos de presión de vapor para un gran número de diferentes compuestos.

La ecuación propuesta por Soave es:

$$a = \frac{a_c \gamma}{T_r} \quad (3.5)$$

donde

$$\gamma^{0.5} = 1 + (0.480 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2)(1 - T_r^{0.5}) \quad (3.6)$$

y la forma propuesta por Barnés está dada por:

$$a = a_c F' = 4.939 bF \quad (3.5a)$$

donde

$$F' = 1 + (0.9 + 1.21 \omega)(T_r^{-1.5} - 1) \quad (3.7)$$

a diferencia de la ecuación original de Redlich-Kwong, donde

$$a = \frac{a_c}{T_r^{0.5}} \quad (3.8)$$

La extensión a sistemas multicomponentes es inmediata si se sustituyen los términos a y b por términos similares a_m y b_m , calculados de los valores obtenidos para los componentes puros mediante reglas apropiadas de mezclado.

Puesto que, al expandir la ecuación generalizada de Redlich-Kwong en una serie virial, el segundo coeficiente queda dado por

$$B = b - a \quad (3.9)$$

podemos emplear las reglas de mezclado teóricas para dicho coeficiente virial, y por tanto:

$$b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (3.10)$$

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3.11)$$

En el trabajo de Soave no se modificaron las reglas de mezclado originalmente propuestas por Redlich y Kwong. Estos investigadores, al igual que Van der Waals, les dieron a los parámetros un significado físico y consideraron que el término b_m se puede interpretar como una contribución proporcional a las dimensiones de las moléculas y, por lo tanto, supusieron que el término de interacción quedaba dado por la media aritmé

tica de los parámetros individuales; es decir,

$$b_{ij} = 0.5 (b_i + b_j) \quad (3.12)$$

La ecuación (3.10) se reduce en este caso a:

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (3.13)$$

Asimismo se considera que el parámetro a_m refleja la fuerza de atracción entre dos moléculas vecinas, empleándose por tanto la regla de mezclado originalmente propuesta por BERTHELOT, válida cuando el sistema está formado por moléculas similares con potenciales de ionización parecidos.

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} \quad (3.14)$$

y por lo tanto la ecuación (3.11) se reduce a:

$$a_m = \left(\sum x_i a_i^{0.5} \right)^2 \quad (3.15)$$

Barnés parte de las reglas de mezclado teóricas para el segundo coeficiente virial, y propone para el término de interacción a la siguiente expresión:

$$a_{ij} = 4.934 b_{ij} F_{ij}^* \quad (3.16)$$

donde

$$F_{ij}^* = 1 + (0.9 + 1.21 \omega_{ij}) \left[\left(\frac{T_{c,ij}}{T} \right) - 1 \right] \quad (3.17)$$

y w_{ij} está dado por la media aritmética de los factores acéntricos individuales.

Para definir los parámetros de interacción b_{ij} y T_{cij} , Barnés utiliza la metodología propuesta por Joffe y Zudkevitch (1966), que consiste en analizar las condiciones críticas de diversos sistemas binarios equimolares. De esta forma, demuestra que se obtiene una excelente aproximación del parámetro b_{ij} empleando la media aritmética de los valores de los componentes puros, validando así el uso de la ecuación (3.12).

Sin embargo, Barnés encuentra que los términos de interacción T_{cij} no pueden ser obtenidos mediante reglas de mezclado simples, aunque resulten ser muy similares a los obtenidos por Chueh y Prausnitz, a partir de la información del segundo coeficiente virial. Por tanto, se recomienda que, en ausencia de otros datos experimentales, los valores de Chueh y Prausnitz sean empleados.

Únicamente cuando no se dispone de otra información deberá usarse la media geométrica de las temperaturas críticas de los componentes puros.

$$T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{0.5} \quad (3.18)$$

Comparación de Reglas de Mezclado

Con objeto de evaluar las diferentes reglas de mezclado propuestas, se decidió utilizar la ecuación de Soave como base, evaluándose los errores obtenidos en la predicción de constantes de equilibrio en diversas mezclas.

TABLA 3.3 ERROR RELATIVO PROMEDIO EN LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO.

Componente	M E T O D O					Número total de Puntos	Rango de temperatura °F	Presión máxima	Referencias del Sistema
	Soave	Soave-Barnés	Barnés	Starling-Han	Chao-Seader				
Etano	6.7	5.4	6.1	10.6	7.4	16	300a 350	1000	Mehra y Thodos, 1968
n-Butano	4.7*	3.5*	4.4*	4.8*	3.8				
n-Heptano	13.2	11.1	11.8	24.5	20.1				
Hidrógeno	40.0	20.9	11.2	14.6	15.4	2	0a 100	500	Hengstebeck y Bosanac, 1971
Metano	37.0	16.3	10.0	20.8	12.9				
Etileno	51.9	24.9	18.0	9.6	12.5				
Etano	49.1	33.8	17.6	6.6	25.2				
Propileno	69.9	54.4	48.0	45.4	49.9				
Propano	60.4	37.4	14.3	21.7	26.7				
Metano	0.5	0.7	0.9	0.9	3.2	48	-200a 50	1200	Price Y Kobayashi, 1959 Wichterle y Kobayashi, 1972
Propano	11.2	18.1	24.3	28.7	17.7				
Nitrógeno	6.2	4.2	6.5	5.3		14	-240a-151	710	Chang y Y Lu,1967
Metano	9.6	9.0	12.0	11.0					
Dióxido de Carbono	14.9	3.7	6.9	6.3	12.4	22	40a 160	900	Reamer y Sage,1951
Propano	13.7	2.9	3.6	3.7	10.3				

* En los sistemas marcados con asterisco se presentaron problemas de convergencia en la vecindad del punto crítico.

TABLA 3.4. ERROR RELATIVO PROMEDIO DE LA DESVIACION A LA IDEALIDAD DE LA ENTALPIA (BTU/lb)

METODO

Composición	Soave	Soave-Barnés con	Soave-Barnés sin	Barnés	Starling Han	Chao Seader	No. de puntos	Rango de Temp. (°F)	Presión máx. (psia)	Referencia
94.8% C ₁ 5.2% C ₃	1.96	2.51	3.11	6.43	1.86	9.75	90	-280 a 300	2000	Manker,1964 Mather,1967
72% C ₁ 28% C ₃	.95	3.42	3.12	11.54	3.90	12.40	86	-280 a 300	2000	Mather,1967 Matheretal, 1967
49.4% C ₁ 50.6% C ₃	.73	2.58	2.58	15.35	3.85	13.24	92	-280 a 300	2000	Mather,1965
43.3% N ₂ 56.7% C ₁	1.69	.63	.63	2.34	.92	7.1	87	-280 a 300	2000	Mather,1967 Mather et al, 1966

La aplicación de las reglas de mezclado propuestas por Barnés a la ecuación de Soave requiere de la siguiente ecuación:

$$a_{ij} = 4.934 b_{ij} \gamma_{ij} \left(\frac{T_{cij}}{T} \right) \quad (3.19)$$

donde:

$$\gamma_{ij}^{as} = 1 + (0.480 + 1.574 \omega_{ij} - 0.176 \omega_{ij}^2) \left[1 - \left(\frac{T}{T_{cij}} \right)^{0.5} \right] \quad (3.20)$$

b_{ij} y w_{ij} están dadas por las respectivas medias aritméticas y T_{cij} es obtenida de la tabla de Chueh y Prausnitz (1967), o en su defecto, es estimada mediante la ecuación (3.18).

En la tabla 3.3, se comparan los errores relativos promedio incurridos en la estimación de la constante de equilibrio usando las reglas de mezclado originales de Redlich-Kwong (Soave) y las propuestas por Barnés (Soave-Barnés). En todos los casos, exceptuando el sistema metano-propano, las reglas de mezclado de Barnés producen los mejores resultados. Esta diferencia es más notable a medida que difieren más entre sí las propiedades de los componentes de la mezcla, como se hace evidente en los resultados del sistema dióxido de carbono - propano.

Y en la tabla 3.4, se presentan los errores relativos al calcular las desviaciones a la idealidad de la entalpía, para diferentes sistemas binarios.

En estos, se corrobora la observación hecha en el párrafo anterior.

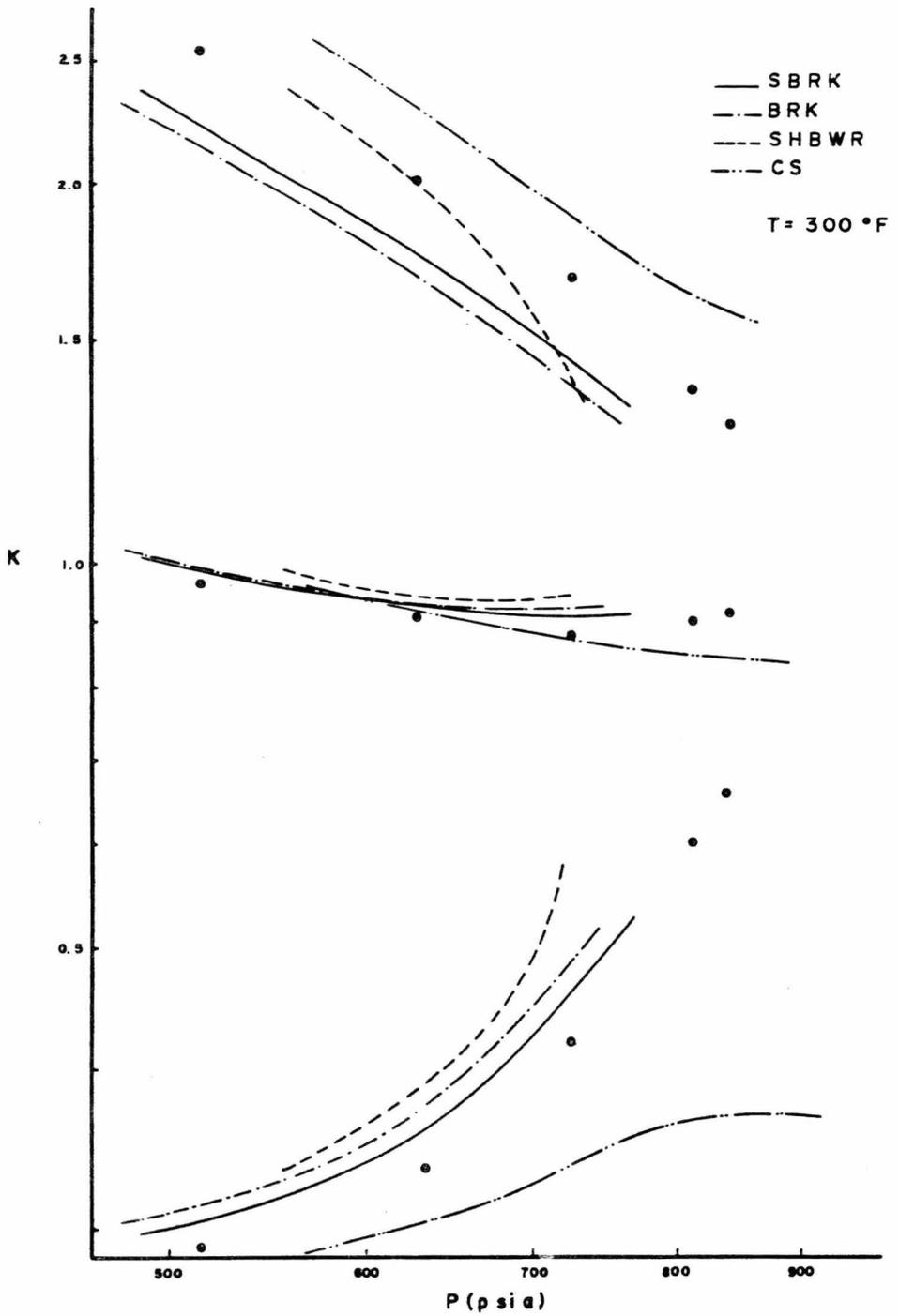


Figura 3.1 Constantes de Equilibrio para el Sistema Etano - n Butano - n Heptano

Para los sistemas integrados por metano y propano, debido a la similitud de propiedades, el error relativo de las reglas de mezclado de Redlich-Kwong es menor que el incurrido en sistemas con propiedades paulatinamente diferentes, es decir nitrógeno - metano. En estos resultados, también podrá observarse la pequeña diferencia existente al usar las reglas de mezclado de Barnés, con o sin parámetros de interacción. Este comportamiento es generalmente en la predicción de las propiedades globales del sistema.

Comparación de las ecuaciones de estado.

Con objeto de comparar entre sí los diferentes métodos de cálculo, se repitió la evaluación de las constantes de equilibrio para los mismos sistemas empleando la ecuación propuesta por Barnés y las ecuaciones de Starling-Han y de Chao-Seader. Los resultados se encuentran resumidos en la misma Tabla 3.3. Se puede observar que la ecuación que predice con mayor exactitud los datos experimentales es la de Soave-Barnés (Ecuación de estado de Soave con reglas de mezclado propuestas por Barnés). Con la ecuación de Barnés, como era de esperarse, se obtienen resultados similares, aunque con desviaciones ligeramente mayores en la mayoría de los casos. Con las ecuaciones de Starling-Han y de Chao-Seader se obtienen errores mayores en la mayoría de los casos, lo que corrobora las observaciones de West y Erbar.

En las Figuras 3.1, 3.2 y 3.3 se comparan con más detalle las predicciones de los diferentes métodos para los sistemas etano-n-propano-n-hexano; nitrógeno-metano y dióxido de carbono-propano.

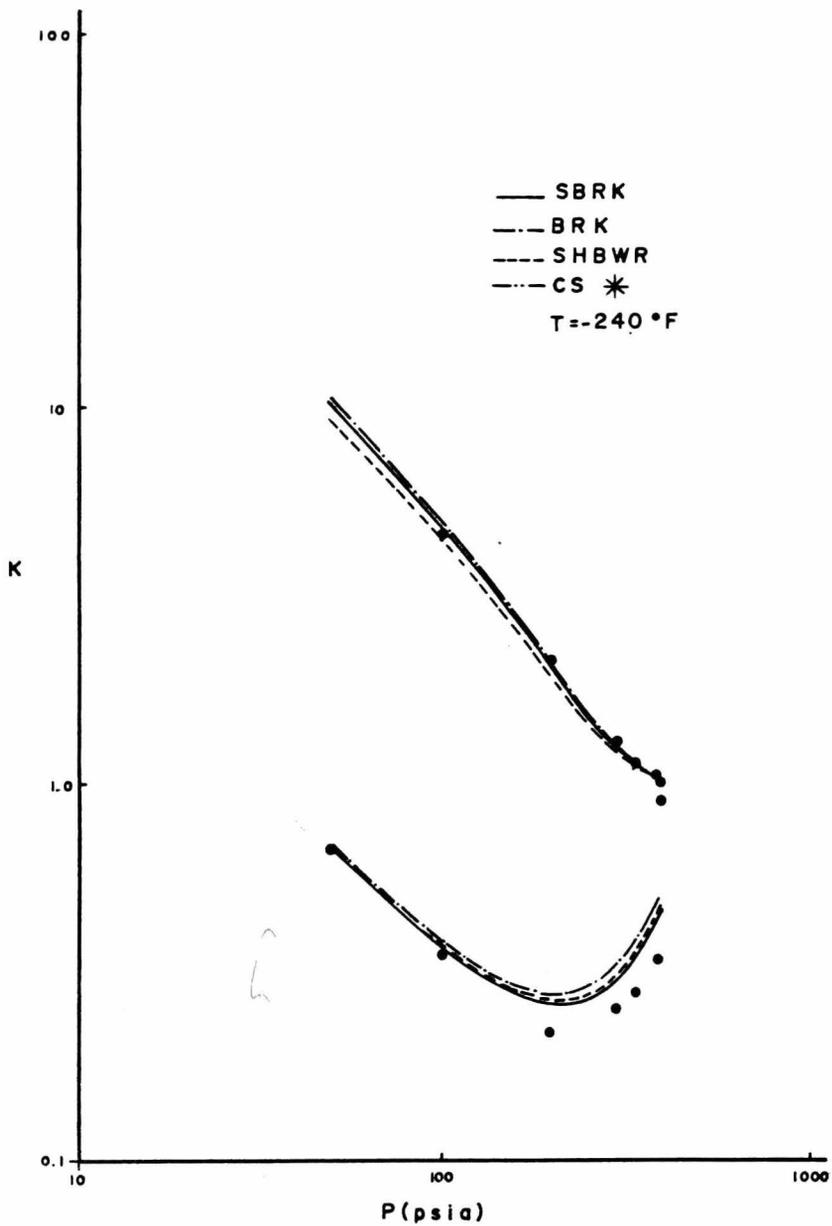


Figura 3.2 Constantes de Equilibrio para el Sistema Nitrógeno - Metano.

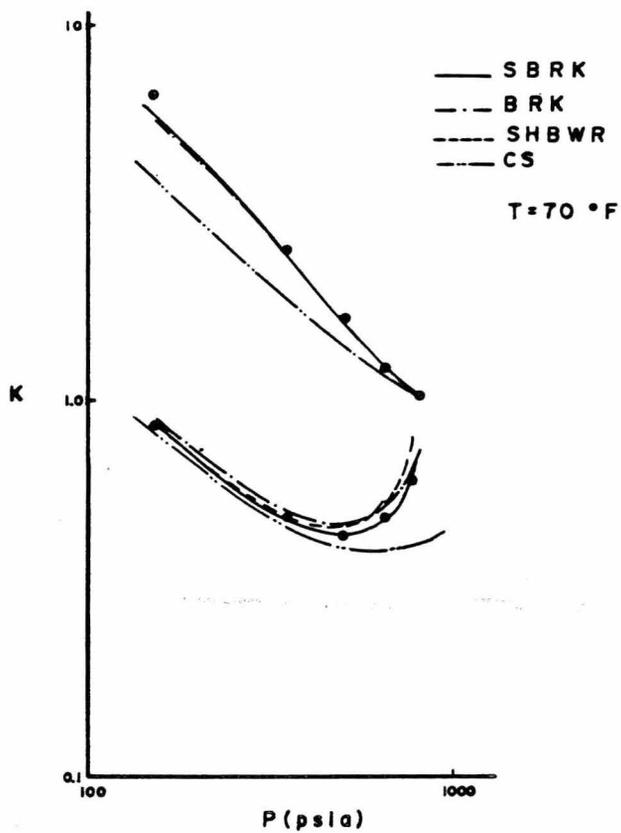


Figura 3.3 Constantes de Equilibrio para el Sistema Dióxido de Carbono - Propano.

En algunos casos, cuando el sistema se encontraba cerca de la región crítica, algunos métodos presentaron problemas de convergencia al predecir condiciones supercríticas. Este fenómeno se demuestra claramente en la Figura 3.1, en donde se observa que la ecuación de Starling - Han predice una presión crítica muy inferior a la experimental. Por el contrario, el método de Chao-Seader presenta problemas de divergencia cerca de la región crítica, como se puede observar en las Figuras 3.1 y 3.3; y por lo tanto tampoco es confiable en esta región.

Evaluación de Propiedades de Fracciones de Petróleo.

Como última parte de este proyecto, se decidió estudiar el comportamiento de las diferentes ecuaciones para el cálculo de las propiedades de fracciones de petróleo. Puesto que las ecuaciones requieren como información el número de componentes en la mezcla, la composición, las propiedades críticas y el factor acéntrico de cada componente, así como los parámetros de interacción T_{cij} en caso de ser empleadas las reglas de mezclado propuestas por Barnés, es necesario extraer esta información de los datos experimentales de punto de ebullición y densidad API experimentales usualmente disponible.

Con este objeto se dividió la función analizada en 20 pseudocomponentes, obteniéndose sus temperaturas normales de ebullición y densidades a partir de la interpolación lineal de los datos experimentales, excepción hecha de la densidad del vigésimo componente, el cual se ajustó para que la

TABLA 3.5. COEFICIENTES PARA LA EVALUACION DEL FACTOR DE CARACTERIZACION

$$\alpha_0 = -. 65026$$

$$\alpha_1 = . 48466 \times 10^{-2}$$

$$\alpha_2 = -. 65365 \times 10^{-5}$$

$$\alpha_3 = . 40645 \times 10^{-8}$$

$$\alpha_4 = -. 95176 \times 10^{-12}$$

densidad de la mezcla predicha fuese igual a la obtenida experimentalmente. Las propiedades críticas y pesos moleculares se obtuvieron utilizando las ecuaciones presentadas por Cavett (1962) y por Hariu y Sage (1969), utilizando polinomios en función de las temperaturas normales de ebullición y las densidades API y el factor acéntrico utilizando la ecuación presentada por Edmister (1961).

Los parámetros de interacción T_{cij} fueron calculados empleando la ecuación semiteórica propuesta por Chueh y Prausnitz (1967 b) y corregida por Mikolaj y Dev (1971):

$$T_{cij} = (T_{ci} \cdot T_{cj})^{0.5} \left[\frac{\sqrt{v_{ci}^{1/3} v_{cj}^{1/3}}}{0.5(v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3})} \right]^n \quad (3.21)$$

donde

$$n = 3 \frac{U_i / U_{pi}}{U_j / U_{pj}} \quad (3.22)$$

para

$$U_i > U_j$$

En esta última ecuación U_i , es el factor de caracterización del pseudocomponente i y U_{pi} es el factor de caracterización de una parafina que tenga la misma temperatura normal de ebullición del pseudocomponente; calculados mediante las siguientes ecuaciones:

$$U_{pi} = \frac{(TBP)^{1/3}}{sg} \quad (3.23)$$

y

$$sg = \sum_{k=0}^4 \alpha_k (TBP)^k \quad (3.24)$$

TABLA 3.6 ERROR RELATIVO PROMEDIO DE LAS DESVIACIONES DE ENTALPIA, BTU/lb

SISTEMA	SRK	SBRK	BRK	SHBWR	C. S	No. de puntos	Peso Molecular Real	Peso Molecular Calculado	Rango de temperatura °F	Presión máxima psia
Nafta de bajo punto de ebullición	2.9	1.8	1.8	3.9	10.5	89	120	120.5	460 a 650	1400
Nafta Aromática	2.1	2.2	1.9	2.1	4.9	33	126	101.7	400 a 520	1400
Nafta Jet	3.2	3.2	3.3	2.7	11.3	71	144	130.1	400 a 600	1400
Kerosina	3.8	4.2	4.5	2.6	9.7	43	162.3	159.7	480 a 605	1400

Los valores de los coeficientes α_k fueron obtenidos por Flores (1974), empleando un método de correlación de los datos experimentales que se muestran en la tabla 3.5.

Para la evaluación se utilizaron los datos experimentales de fracciones del petróleo obtenidos por Lenoir y Hippkins (1973), consistentes principalmente de naftas parafínicas y aromáticas. En estos sistemas casi todos los métodos predicen la desviación de entalpía en forma semejante (Tabla 3.6), excepción hecha del método de Chao-Seader que presenta errores aproximadamente tres veces mayor que el resto. Esto debido básicamente a que las fases gaseosa y densa están representadas por la ecuación de Redlich Kwong de la cual ya se mencionaron anteriormente sus deficiencias.

En el cálculo del equilibrio, que para este tipo de sistemas está representado por las temperaturas de burbuja y de rocío, no existe una tendencia clara que pudiese servir para determinar qué método es el mejor, pues aunque el de Barnés supera a los demás, la diferencia entre éste y los demás es pequeña. (Tabla 3.7).

Los resultados obtenidos en esta evaluación demuestran, que el cálculo de las propiedades termodinámicas y constantes de equilibrio son considerablemente buenos, siendo el factor limitante para mejorarlos la representación de la composición de las fracciones del petróleo, como se hace evidente en la diferencia entre los pesos moleculares experimentales y calculados presentados en la Tabla 3.6.

TABLA 3.7. ERROR RELATIVO PROMEDIO DE LA TEMPERATURA DE BURBUJA Y DE ROCIO, °F

	SRK		SBRK		BRK		SHBWR		C. S.		Número de Puntos	Presión máxima psia
	TB	TR	TB	TR	TB	TR	TB	TR	TB	TR		
Nafta de bajo punto de ebullición	12.4	22.1	16.4	17.2	5.9	14.2	6.9	32.3	8.8	12.1	7	450
Nafta Aromática	7.4	14.7	7.6	14.6	6.9	14.9	8.1	15.6	10.8	11.3	6	500
Nafta Jet	5.3	16.0	5.2	16.6	5.2	15.3	5.8	18.2	7.0	13.1	6	200
Kerosina	12.0	19.8	9.1	17.6	8.1	15.4	16.1	27.5	9.5	30.8	2	100
Aceite Combustible	29.1	-----	6.4	-----	3.1	-----	38.7	-----	27.6	-----	5	25

Conclusiones.

En la mayoría de los sistemas estudiados, las reglas de mezclado propuestas por Barnés dan mejor resultado que las propuestas originalmente por Redlich y Kwong.

Las ecuaciones de Soave y Barnés, cuando se emplean las mismas reglas de mezclado, dan resultados semejantes, como era de esperarse; aunque en general, la ecuación de Soave es ligeramente mejor.

La ecuación de Soave con las reglas de mezclado de Barnés, en general supera a las ecuaciones de Starling-Han y Chao-Seader, teniendo la ventaja adicional de ser bastante más simple.

Se obtienen resultados bastante aceptables cuando se emplean cualquiera de estas ecuaciones para el cálculo de propiedades de fracciones de petróleo, representadas por el método de pseudocomponentes. Ninguna ecuación ofrece ventajas aparentes sobre las otras, probablemente porque los errores obtenidos se deben más al método de representación de la composición de las fracciones que a las ecuaciones utilizadas.

PARTE II. DETERMINACION DE LAS CONDICIONES DE EQUILIBRIO Y DE UNA FASE.

CAPITULO 4. CALCULO DE EQUILIBRIO VAPOR-LIQUIDO EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES.

Resumen

En este trabajo se desarrolla un algoritmo eficiente de cálculo, basado en la linearización de las ecuaciones de equilibrio y de balances de energía. Este algoritmo permite la determinación de las condiciones de equilibrio vapor-líquido cuando, además de la composición neta de la alimentación, se especifican dos de cualesquiera de las siguientes variables: presión, temperatura, relación de vaporización, entalpía y entropía.

Introducción

Cada vez es más frecuente el uso de la computadora para el cálculo de procesos de separación de mezclas multicomponentes y en particular, de aquellos que involucran equilibrio vapor líquido, como condensación y vaporización parcial, destilación, destilación extractiva, absorción, etc. Cuando estas operaciones se integran en un proceso complejo que debe ser calculado repetidas veces, tal como sucede durante el cálculo iterativo de una simulación en presencia de recirculaciones o en la optimización de las variables de diseño, se hace patente la necesidad de disponer de una metodología eficiente de cálculo del equilibrio vapor - líquido.

Esta metodología consiste en secuencias de instrucciones o algoritmos que dan, desde el inicio hasta el fin, indicaciones explícitas para llevar a cabo el cálculo, generalmente por aproximaciones sucesivas a la so-

lución. La efectividad de los métodos de cálculo por aproximaciones sucesivas depende fundamentalmente de la forma de las ecuaciones que se deban resolver, de las variables independientes seleccionadas y del método de convergencia usado.

El objetivo de este trabajo es el de seleccionar adecuadamente las ecuaciones a resolver de manera de poder utilizar un método eficiente de convergencia y finalmente, desarrollar un algoritmo generalizado que permita el cálculo de cualquier sistema vapor-líquido en equilibrio.

Equilibrio vapor-líquido.

Es un sistema de dos fases en equilibrio en el que se conoce la composición neta de la alimentación es necesario especificar dos variables intensivas adicionales para que el sistema quede totalmente definido. Las variables intensivas que suelen ser especificadas son la presión (P), la temperatura (T), la relación de vaporización (r), la entalpía molar de la alimentación (h) y la entropía molar de la alimentación (s). Por lo tanto existen $(5-1) \times (5)/2 = 10$ posibles combinaciones de las cuales solo algunas encuentran aplicación en la práctica. Los casos que fueron seleccionados para ser incorporados en el algoritmo de cálculo son los que se indican en la tabla 4.1.

Para la descripción termodinámica del sistema se supone la existencia de un tanque separador al cual se le alimenta una corriente F de composición conocida z_i ; por la parte superior del tanque se separa una corriente de vapor V de composición y_i en equilibrio con una corriente L de composición x_i que se descarga por la parte inferior, tal como se muestra en la Figura 4.1.

TABLA 4.1

Casos Analizados e Incorporados al
Algoritmo de Cálculo

Variables Intensivas	Aplicaciones
P, T	Equipo de transferencia de calor, tanques de separación.
P, r	Temperaturas de burbujas, temperaturas de rocío, columnas de destilación, Equipo de transferencia de calor.
P, h	Válvulas de expansión, tanques de vaporización súbita, equipo de transferencia de calor.
P, s	Expansores y compresores.
T, r	Condensadores, torres de destilación.
T, h	Válvulas de expansión, tanques de separación.
T, s	Expansores.

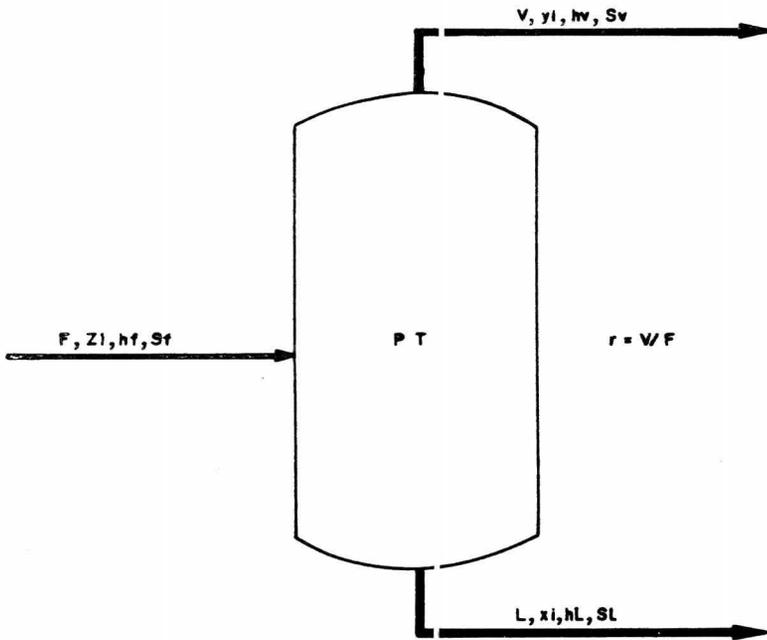


Figura 4.1: Tanque Separador de las corrientes de vapor y líquido en Equilibrio.

Selección de las Ecuaciones.

Cuando se especifican cualesquiera de las tres posibles combinaciones de P , T y r (P y T , P y r , T y r), el sistema queda totalmente determinado cuando se conoce la tercera variable intensiva (r , T ó P), y ésto se logra cuando queda satisfecha la condición de equilibrio físico entre las fases. La entalpia y la entropia de la alimentación pueden ser calculadas posteriormente mediante la aplicación de los balances globales correspondientes. Para todos los demás casos de la Tabla 4.1, es necesario resolver un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, las dos variables del conjunto P , T y r que se desconocen. Por lo tanto, además de la ecuación que describe al equilibrio es necesario satisfacer un balance global de entalpia o de entropia.

En general, las ecuaciones que describen el equilibrio no tienen solución directa sino que deben resolverse mediante un cálculo iterativo. La rapidez de convergencia depende fundamentalmente de la forma de las ecuaciones y puesto que hay una gran diversidad de formas algebraicas equivalentes en que éstas pueden ser expresadas, es necesario contar con ciertos criterios que permitan una selección adecuada. Los siguientes criterios (King, 1971) se utilizaron para desarrollar el presente trabajo:

1. El rango de variación de las variables independientes debe de estar acotado. Es más eficiente utilizar una variable cuyo rango sea de -cero a uno que uno que varíe entre: cero a infinito.
2. La ecuación no debe tener raíces espurias en el rango de variación

de la variable independiente.

3. Deben evitarse la existencia de máximos y mínimos y, en menor grado, de puntos de inflexión, ya que se dificulta la convergencia.
4. La convergencia será más rápida cuanto más lineal sea la función.

Descripción del equilibrio.

Para establecer la forma de la ecuación que describe al equilibrio, se le dió preferencia al caso en que la temperatura es desconocida, ya que es el que tradicionalmente ha prestado más dificultad y que se presenta con mayor frecuencia en la práctica.

El balance de materia alrededor del tanque separador será

$$z_i F^n = x_i L + y_i V \quad (4.1)$$

por definición,

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^o}{\psi_i P} \quad (4.2)$$

Despejando la composición del vapor de la ecuación (4.2); sustituyéndola en (4.1) y utilizando la relación de vaporización como $r = V/F$,

$$x_i^* = \frac{z_i}{(K_i - 1)r + 1} \quad (4.3)$$

$$y_i^* = K_i x_i^* \quad (4.4)$$

Donde las composiciones marcadas con asterisco son los resultados del cálculo. Para poder llevar a cabo la evaluación de las propiedades termodinámicas será necesario normalizar las composiciones, es decir

$$x_i = \frac{x_i^*}{\sum x_i^*} \quad (4.5)$$

$$y_i = \frac{y_i^*}{\sum y_i^*} \quad (4.6)$$

Ahora es necesario plantear una función que permita detectar cuando las composiciones calculadas satisfacen las condiciones de equilibrio. Se analizaron diversas relaciones termodinámicas que pudiesen cumplir con los criterios de convergencia anteriormente mencionados y se observó que la diferencia de las energías libres molares parciales del vapor y del líquido cumplirían con estos requisitos, pues es una función aproximadamente lineal con respecto a la temperatura, sin mostrar raíces espurias:

$$\bar{g}_{iv} - \bar{g}_{il} = (\bar{h}_{iv} - \bar{h}_{il}) - T(\bar{s}_{iv} - \bar{s}_{il}) = 0 \quad (4.7)$$

y donde los valores de la temperatura se encuentran comprendidos entre los correspondientes al punto de burbuja y al punto de rocío de la mezcla alimentada.

Si la energía libre molar parcial del vapor se expresa en términos de coeficiente de fugacidad, y la del líquido en términos de coeficiente de actividad, se tiene:

$$\bar{g}_{iv} - \bar{g}_{il} = RT \ln \frac{y_i \phi_i P}{x_i \gamma_i P_i^0} \quad (4.8)$$

Substituyendo en (4.8) las ecuaciones (4.2), (4.5) y (4.6) y reorganizando:

$$\psi_i \equiv \bar{g}_{iv} - \bar{g}_{il} = RT \ln \frac{y_i}{x_i K_i} = RT \ln \frac{\sum x_i^*}{\sum y_i^*} \quad (4.9)$$

Esta función, es idéntica a cero cuando se satisface la restricción de equilibrio termodinámico, y se espera que se comporte linealmente con respecto a la temperatura.

A continuación es necesario analizar el comportamiento de esta función

TABLA 4.2

Composición y Constantes de Equilibrio de
Sistemas Fipotéticos.

Número	Composición de Alimentación (z_i)	Constante de Equilibrio (K_i)
1	.5	.8
	.5	1.1
2	.5	.5
	.5	2.0
3	.5	.5
	.5	5.0
4	.5	.1
	.5	5.0
5	.2	.5
	.3	1.0
	.3	2.0
	.2	5.0
6	.2	.9
	.3	1.0
	.3	1.1
	.2	1.2

para el cálculo de la relación de vaporización.

Para valores cercanos a la solución (r^*), la función se reduce a la siguiente forma:

$$\lim_{r \rightarrow r^*} \psi_1 = RT \lim_{\substack{\sum y_i^* \rightarrow 1 \\ \sum x_i^* \rightarrow 1}} (\ln \sum x_i^* - \ln \sum y_i^*) = R^{-1} (\sum y_i^* - \sum x_i^*) \quad (4.10)$$

La expresión resultante en (4.10) es idéntica a la desarrollada por Rachford y Rice (1952) la cual se ha utilizado básicamente para este tipo de cálculos (King, 1971), ya que varía en forma aproximadamente lineal con respecto a la relación de vaporización y no presenta raíces espurias. A continuación se presenta esta función y su derivada respectiva

$$\psi_1^{**} = \sum x_i^* - \sum y_i^*$$

y

$$\frac{\partial \psi_1^{**}}{\partial r} = \sum \frac{(y_i^* - x_i^*)^2}{z_i}$$

La ecuación propuesta se comparó con la de Rachford y Rice para diversos sistemas multicomponentes de diferente volatilidad relativa, suponiendo un comportamiento ideal, es decir la constante de equilibrio independiente de la composición, y en todos los casos se encontró un comportamiento más lineal con respecto a la relación de vaporización. En la tabla 4.2 se ilustran los seis sistemas hipotéticos estudiados y en las figuras 4.2 a 4.7 el rastreo de las dos funciones con respecto a la relación de vaporización.

Finalmente, es necesario analizar el comportamiento de la función en el cálculo de la presión. Puesto que la influencia de la presión en el coeficiente de fugacidad en el vapor y el coeficiente de actividad en el líquido

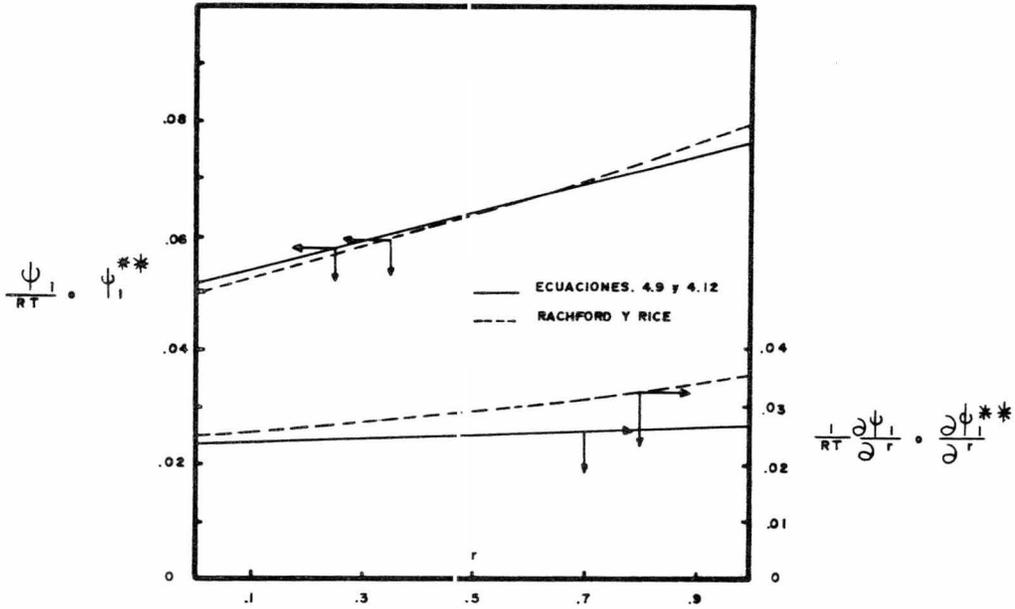


Figura 4.2 Variación de las ecuaciones de equilibrio con la relación de vaporización para el sistema hipotético N° 1.

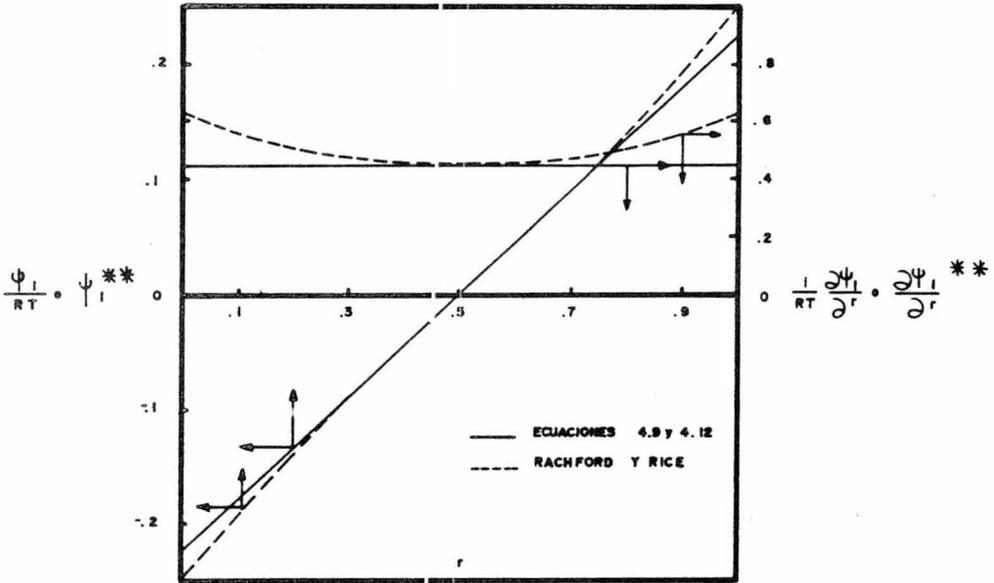


Figura 4.3 Variación de las ecuaciones de equilibrio con la relación de Vaporización para el sistema hipotético N° 2

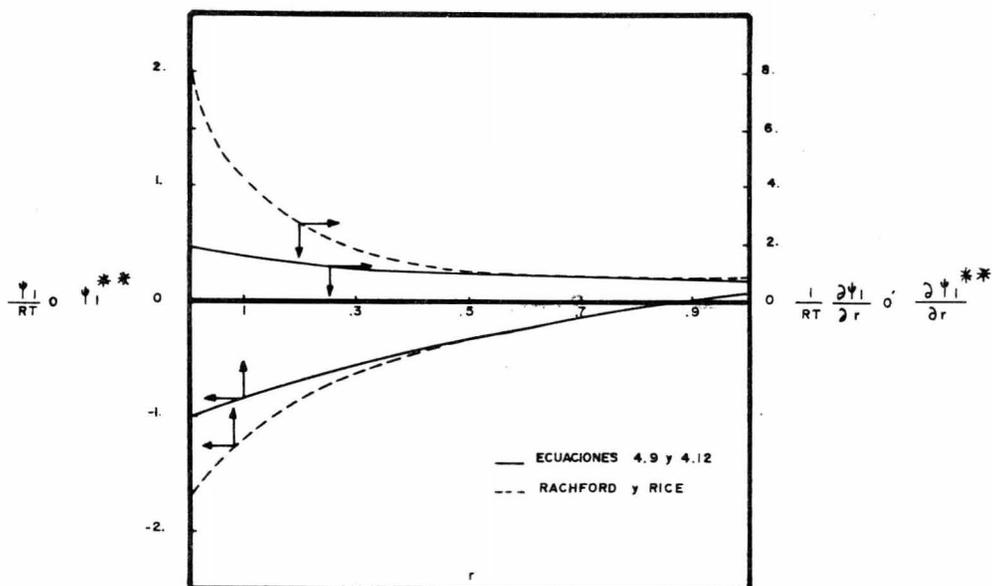


Figura 4.4 Variación de las Ecuaciones de Equilibrio con la Relación de Vaporización para el Sistema Hipotético N° 3

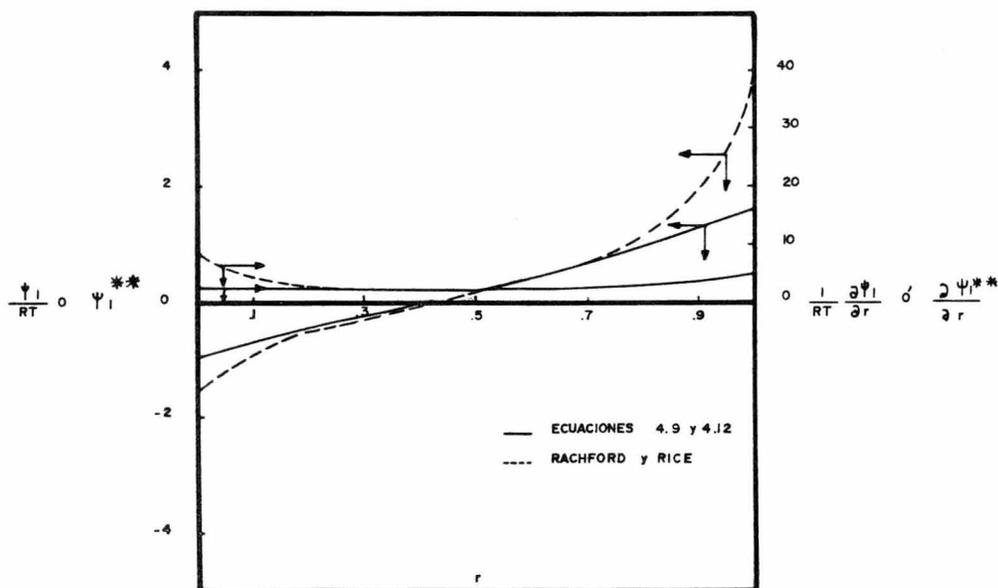


Figura 4.5 Variación de las Ecuaciones de Equilibrio con la Relación de Vaporización para el Sistema Hipotético N° 4

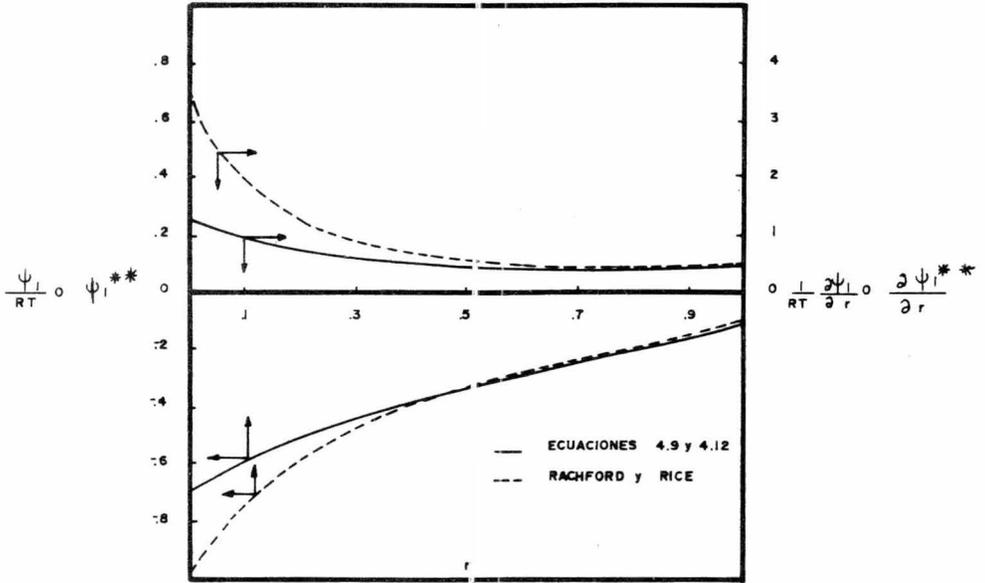


Figura 4.6 Variación de las Ecuaciones de Equilibrio con la Relación de Vaporización para el Sistema Hipotético N° 5

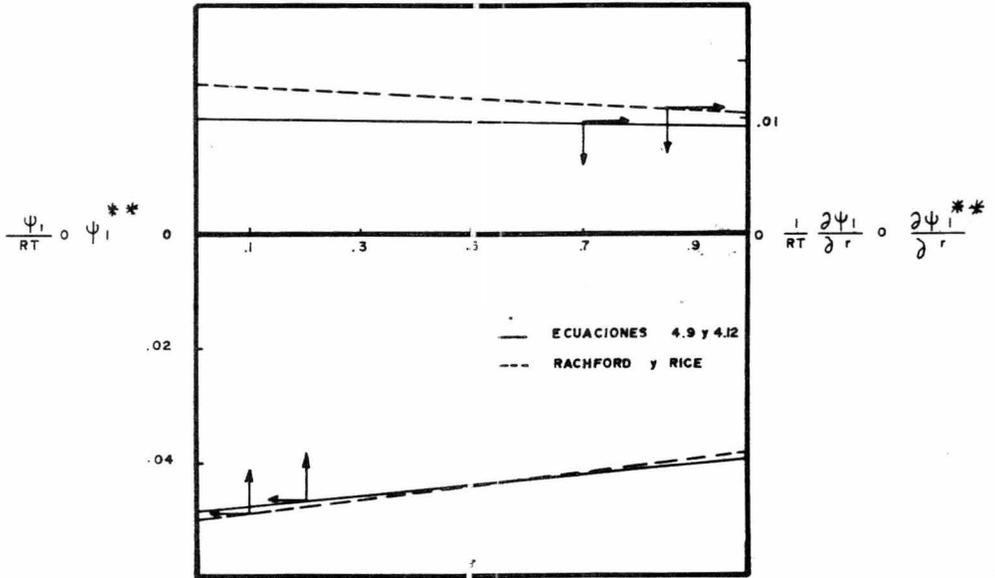


Figura 4.7 Variación de las Ecuaciones de Equilibrio con la Relación de Vaporización para el Sistema Hipotético N° 6

para un componente i suele ser despreciable, en la ecuación (4.2) se puede observar que la función se comportará en forma prácticamente lineal con respecto al logaritmo de la presión, y por tanto, $(\ln P)$ deberá ser la variable independiente empleada para el cálculo.

Esta función tiene la ventaja adicional de poderse derivar analíticamente y sus derivados expresarse en forma compacta. Llevando a cabo la derivación (ver Apéndice B) se encuentra:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial \Psi_i}{\partial T} = \frac{\Psi_i}{RT} - \sum \frac{x_i y_i \delta_i}{z_i} \quad (4.11)$$

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial \Psi_i}{\partial r} = \sum \frac{(y_i - x_i)(y_i^* - x_i^*)}{z_i} \quad (4.12)$$

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial \Psi_i}{\partial \ln P} = \sum \frac{y_i z_i \Theta_i}{z_i} \quad (4.13)$$

donde
$$\delta_i \equiv \frac{\partial \ln K_i}{\partial (1/T)} = \frac{\bar{h}_{iv} - \bar{h}_{il}}{RT} \quad (4.14)$$

y
$$\Theta_i \equiv \frac{\partial \ln K_i}{\partial \ln P} = \frac{(\bar{v}_{iv} - \bar{v}_{il}) P}{RT} \quad (4.15)$$

Balace de entalpia.

En los casos cuando se especifica la entalpia de la alimentación es necesario satisfacer, además de la restricción del equilibrio, un balance global de entalpia, el cual, en términos de entalpias molares y la relación de vaporización, está dado por:

$$r \bar{h}_v + (1-r) \bar{h}_l - \bar{h}_f = 0 \quad (4.16)$$

La segunda restricción que es necesaria satisfacer, Ψ_z fue definida expresando las entalpias de cada una de las dos fases producidas en tér

minos de sus composiciones calculadas y de sus entalpias molares parciales:

$$\psi_2 = r \sum y_i^* \bar{h}_{iv} + (1-r) \sum x_i^* \bar{h}_{il} - h_f \quad (4.17)$$

Usualmente el efecto de la variación de las composiciones con respecto a la relación de vaporización y a la temperatura suele contribuir poco a la variación total de la función, por lo tanto puede esperarse un comportamiento aproximadamente lineal con respecto a las dos variables.

El segundo caso de interés, cuando se conocen la entalpia de la alimentación y la temperatura, y quedan como incógnitas la relación de vaporización y la presión, la variación de la función con respecto a la presión se deberá fundamentalmente a la variación de las composiciones. En este caso, la variación de ψ_2 con respecto a la presión no sigue una función sencilla, pero para mantener la consistencia con respecto a la primera restricción, ψ_1 , se deberá conservar el logaritmo de la presión como variable independiente.

Las derivadas analíticas de esta función están dadas por las siguientes ecuaciones, y su desarrollo se muestra en el Apéndice B.

$$\frac{1}{R} \frac{\partial \psi_2}{\partial T} = \frac{1}{R} \left[r c_{p_v}^* + (1-r) c_{p_l}^* \right] + r(1-r) \sum \frac{y_i^* x_i^* \delta_i^2}{z_i} \quad (4.18)$$

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial \psi_2}{\partial r} = \sum \frac{y_i^* x_i^* \delta_i}{z_i} \quad (4.19)$$

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial \psi_2}{\partial \ln P} = -r(1-r) \sum \frac{y_i^* x_i^* \delta_i \theta_i}{z_i} \quad (4.20)$$

donde δ_i y Θ_i están definidas por las ecuaciones (4.14) y (4.15) y

$$c p_v^* = \sum y_i^* \bar{c} p_{iv} = c p_v \sum y_i^* \quad (4.21)$$

$$c p_L = \sum x_i^* \bar{c} p_{iL} = c p_L \sum x_i^* \quad (4.22)$$

Balance de entropía.

En igual forma, cuando se especifica la entropía de la alimentación, además de la ecuación de equilibrio es necesario satisfacer un balance global de entropía, y por lo tanto, en forma similar al caso anterior, definimos la función Ψ_3 como:

$$\Psi_3 = r \sum y_i^* \bar{s}_{iv} + (1-r) \sum x_i^* \bar{s}_{iL} - s_r \quad (4.23)$$

y sus derivadas analíticas (ver apéndice B) son:

$$\frac{T}{R} \frac{\partial \Psi_3}{\partial T} = \frac{1}{R} \left[r c p_v^* + (1-r) c p_L^* \right] - r(1-r) \sum \frac{y_i^* x_i^* \delta_i^2}{z_i} \quad (4.24)$$

$$\frac{1}{R} \frac{\partial \Psi_3}{\partial r} = \sum \frac{y_i^* x_i^* \delta_i}{z_i} \quad (4.25)$$

$$\frac{1}{R} \frac{\partial \Psi_3}{\partial \ln P} = -r \sum y_i^* - r(1-r) \sum \frac{y_i^* x_i^* \delta_i \Theta_i}{z_i} \quad (4.26)$$

En este caso, Ψ_3 se comporta en forma aproximadamente lineal con respecto a la $\ln P$, sin embargo, la variación con respecto a la temperatura sería más lineal si se usara como variable independiente $\ln T$, lo cual no se hizo en este caso para poder preservar la generalidad del algoritmo.

Método de Convergencia.

En general puede esperarse que las funciones propuestas varíen en forma

aproximadamente lineal con respecto a las variables independientes y, ya que disponemos de las derivadas analíticas de las funciones, el método de convergencia más adecuado para este sistema es el de Newton.

Este método se basa en una expansión de las funciones en series de Taylor alrededor de la solución, truncada en los primeros términos.

En nuestro caso, si ξ y η representan las dos variables independientes y el subíndice n el número de iteraciones, se tiene:

$$-\psi_1 = \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial \xi} \right)_\eta (\xi_{n+1} - \xi_n) + \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial \eta} \right)_\xi (\eta_{n+1} - \eta_n) \quad (4.27)$$

$$-\psi_2 = \left(\frac{\partial \psi_2}{\partial \xi} \right)_\eta (\xi_{n+1} - \xi_n) + \left(\frac{\partial \psi_2}{\partial \eta} \right)_\xi (\eta_{n+1} - \eta_n) \quad (4.28)$$

donde tanto las funciones como sus derivados son evaluados en $\xi = \xi_n$ y $\eta = \eta_n$

Resolviendo para ξ_{n+1} y η_{n+1} se obtienen los valores de las variables in dependientes que deberán ser empleados en la siguiente iteración:

$$\xi_{n+1} = \xi_n + \frac{\psi_1(\partial \psi_2 / \partial \eta) - \psi_2(\partial \psi_1 / \partial \eta)}{(\partial \psi_1 / \partial \xi)(\partial \psi_2 / \partial \eta) - (\partial \psi_2 / \partial \xi)(\partial \psi_1 / \partial \eta)} \quad (4.29)$$

$$\eta_{n+1} = \eta_n + \frac{\psi_1(\partial \psi_2 / \partial \xi) - \psi_2(\partial \psi_1 / \partial \xi)}{(\partial \psi_1 / \partial \eta)(\partial \psi_2 / \partial \xi) - (\partial \psi_2 / \partial \eta)(\partial \psi_1 / \partial \xi)} \quad (4.30)$$

Estimados iniciales.

Para poder calcular las funciones y sus derivadas es necesario evaluar las propiedades termodinámicas de cada fase, las cuales son función de la concentración de esa fase. En la generalidad de los casos se desu

conocen las composiciones de las dos fases que se encuentran en equilibrio y con lo único que se cuenta es con la composición de la alimentación, con las dos variables intensivas especificadas, utilizadas para fijar el tipo de cálculo, y con los estimados iniciales de las variables independientes. Si éste es el caso, es necesario empezar el cálculo suponiendo un comportamiento ideal, estimando las propiedades termodinámicas mediante las siguientes relaciones:

$$K_i = \frac{P_i^o}{P} \quad (4.31)$$

$$\delta_i = \frac{\bar{h}_{iv} - \bar{h}_{il}}{RT} = -\frac{\partial \ln K_i}{\partial 1/T} = -\frac{d \ln P_i^o}{d 1/T} \quad (4.32)$$

$$\Theta_i = \bar{z}_{iv} - \bar{z}_{il} = \frac{\partial \ln K_i}{\partial \ln P} = 1 \quad (4.33)$$

Ahora bien, si se supone una variación lineal de $\ln P_i^o$ con respecto a $1/T$ entre la temperatura crítica y la temperatura correspondiente a una temperatura reducida de 0.7, se puede obtener la siguiente expresión para la presión de vapor:

$$\ln P_i^o = \ln P_{ci} + 5.375(1 + \omega_i)(1 - T_{ci}/T) \quad (4.34)$$

Donde T_{ci} es la temperatura crítica del componente i , P_{ci} la presión crítica y ω_i el factor acéntrico, las cuales serían los únicos datos adicionales requeridos para iniciar el cálculo.

Gracias a la linealidad de las funciones propuestas, el método de cálculo en la mayoría de los casos convergirá rápidamente a la solución e independientemente del valor inicial supuesto para las variables independientes.

dientes, excepto en algunos casos patológicos como los existentes en la cercanía del punto crítico de la mezcla.

Tolerancia.

Para evitar el gasto inútil de tiempo que representa el reducir el error más allá de los niveles de precisión requerido, se pensó en expresar el error de la convergencia por medio de una variable única fácilmente de visualizar y con significación real. Por este motivo se seleccionó como criterio de convergencia el error relativo equivalente a la temperatura, ya que así los errores absolutos son menores a temperaturas bajas donde son más críticas. El cálculo se considera terminado cuando el valor máximo evaluado con las funciones utilizadas sea menor a un valor previamente establecido.

$$\frac{\Delta T}{T} = \max \left\{ \left| \frac{(\Psi_1/T)}{(\partial \Psi_1 / \partial T)} \right|, \left| \frac{(\Psi_2/T)}{(\partial \Psi_2 / \partial T)} \right|, \left| \frac{(\Psi_3/T)}{(\partial \Psi_3 / \partial T)} \right| \right\} \ll \epsilon \quad (4.35)$$

Secuencia de cálculo.

En la Figura 4.8 se muestra un diagrama de bloques con la secuencia de cálculo propuesta. En algunos casos, sobre todo cuando la variación de las constantes de equilibrio con las composiciones es apreciable, es importante añadir un ciclo interno de convergencia por sustitución directa para que las propiedades termodinámicas calculadas correspondan a las composiciones predichas. El criterio seguido para la convergencia de este ciclo es cuando el error relativo en temperatura varía menos del 10% de iteración a iteración, con un máximo permisible de tres iteraciones.

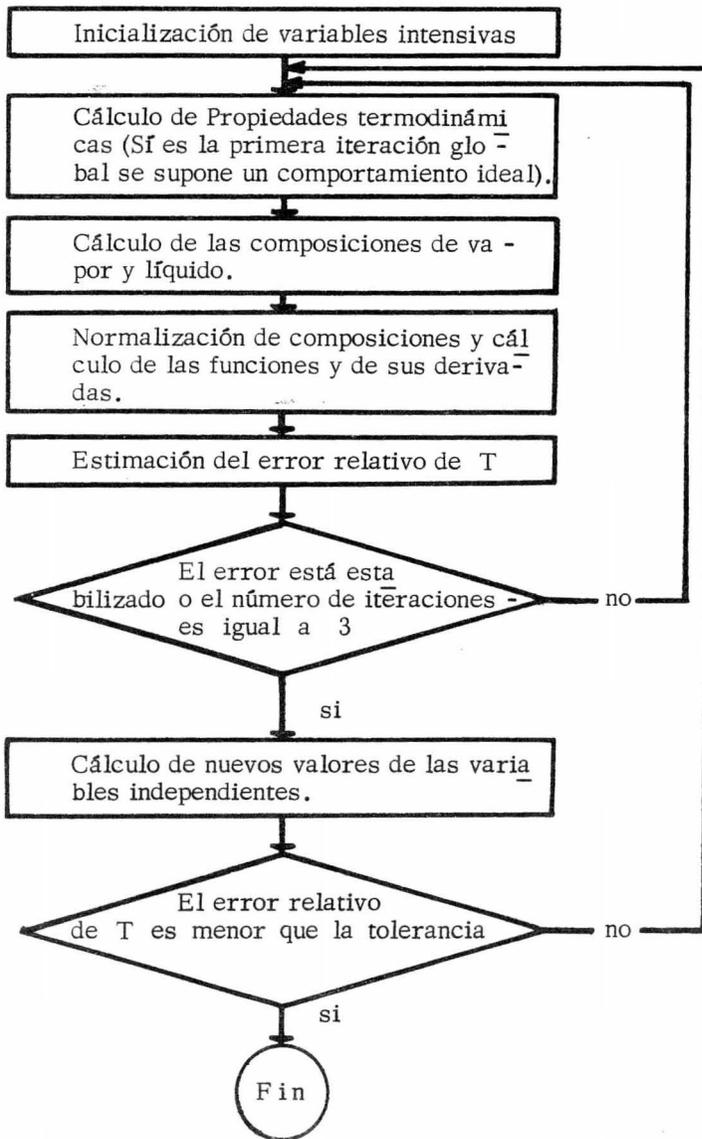


Figura 4.8. Diagrama de Bloques para la secuencia de cálculo de sistemas Vapor-Líquido en Equilibrio.

Análisis de resultados.

Las características de convergencia de las funciones desarrolladas fueron estudiadas analizando el comportamiento de tres diferentes sistemas en equilibrio. Para estudiar las superficies de respuesta de cada una de las funciones, éstas fueron rastreadas en función de cada una de las variables independientes, tanto para el caso cuando a las otras dos se les asignaba el valor correcto prevista para el equilibrio, como para el caso cuando se les asignaba valores muy diferentes. Se observó en todos los casos que la tendencia de la respuesta de las funciones a los cambios de cada variable era practicamente independiente de los valores asignados a las otras dos variables.

El primer sistema analizado consiste en una mezcla binaria de propileno y propano (Hanson et. al., 1952), seleccionado porque las propiedades de los dos compuestos son bastante similares y, en estos casos, la ecuación de equilibrio se vuelve muy sensible a la temperatura, mientras que los balances de entalpía y entropía se vuelven muy sensibles a la relación de vaporización. En las Figuras 4.9 y 4.10 se muestra la variación de la ecuación de equilibrio con respecto a la temperatura y a la relación de vaporización, en las Figuras 4.11, 4.12, 4.13 y 4.14. la variación de la ecuación de balance de entalpía y entropía respecto a las mismas variables y en las Figuras 4.15 a 4.17, la variación de las tres ecuaciones con respecto al logaritmo natural de la presión. El comportamiento de la función de ba-

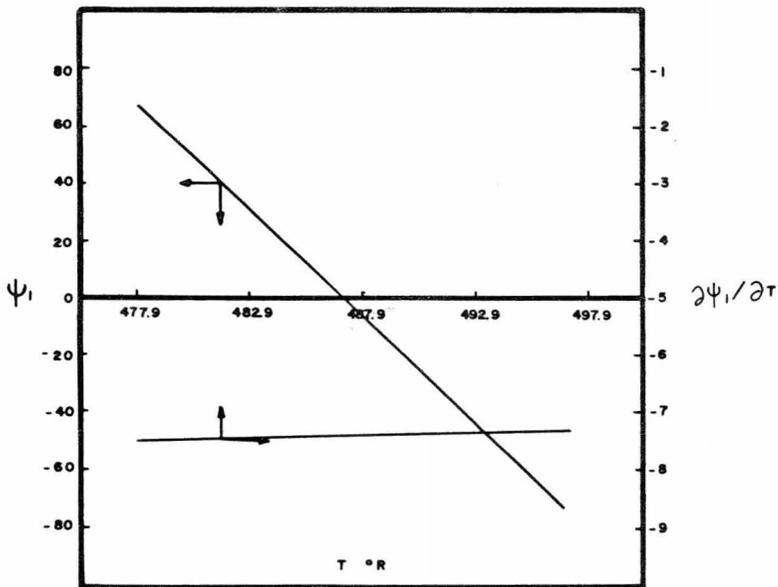


Figura 4.9 Variación de la Ecuación de Equilibrio en la Temperatura para el Sistema Propileno-Propano

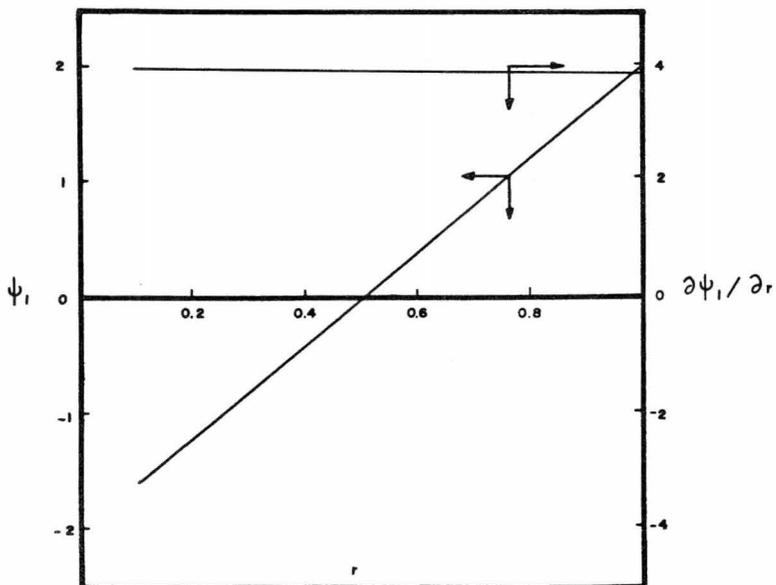


Figura 4.10 Variación de la Ecuación de Equilibrio con la Relación de Vapori-zación para el Sistema Propileno-Propano

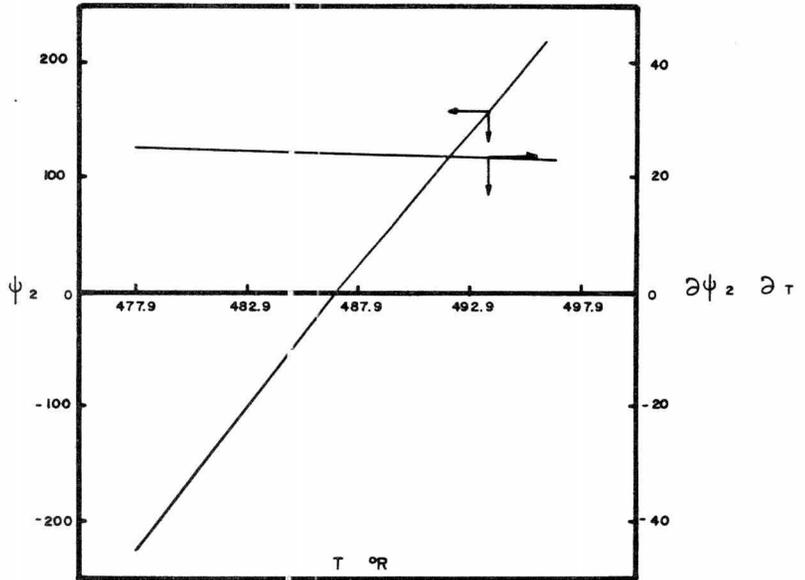


Figura 4.11 Variación de la Ecuación de Balance de Entalpia con la Temperatura para el Sistema Propileno-Propano .

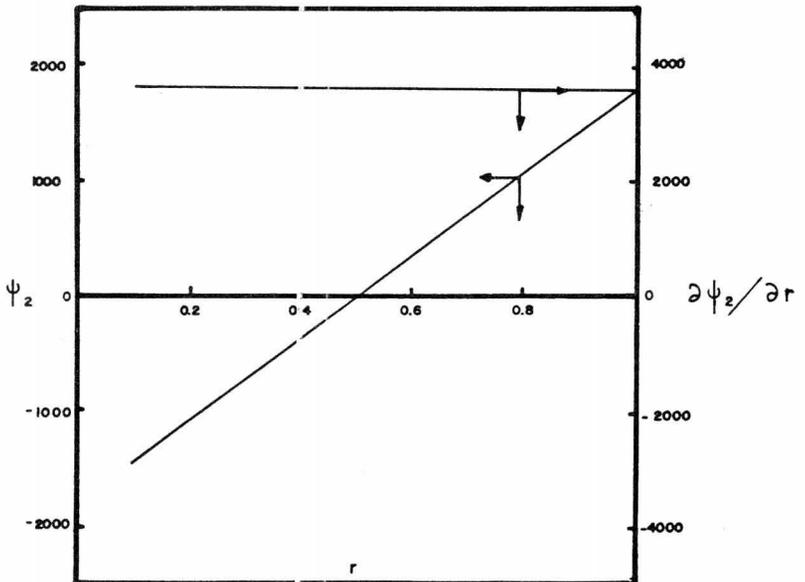


Figura 4.12 Variación de la Ecuación de Balance de Entalpia con la Relación de Vaporización para el Sistema Propileno-Propano .

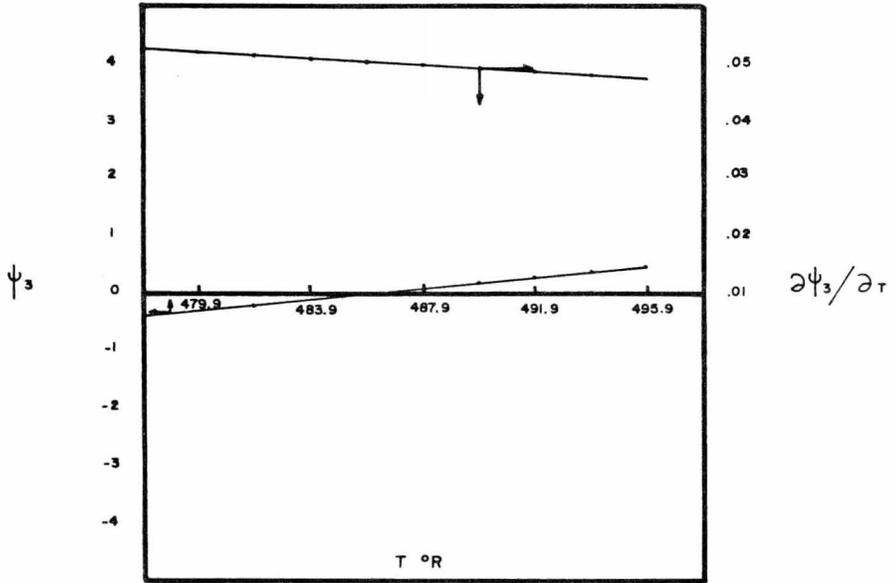


Figura 4.13 Variación de la Ecuación de Balance de Entropía con la Temperatura para el Sistema Propileno-Propano.

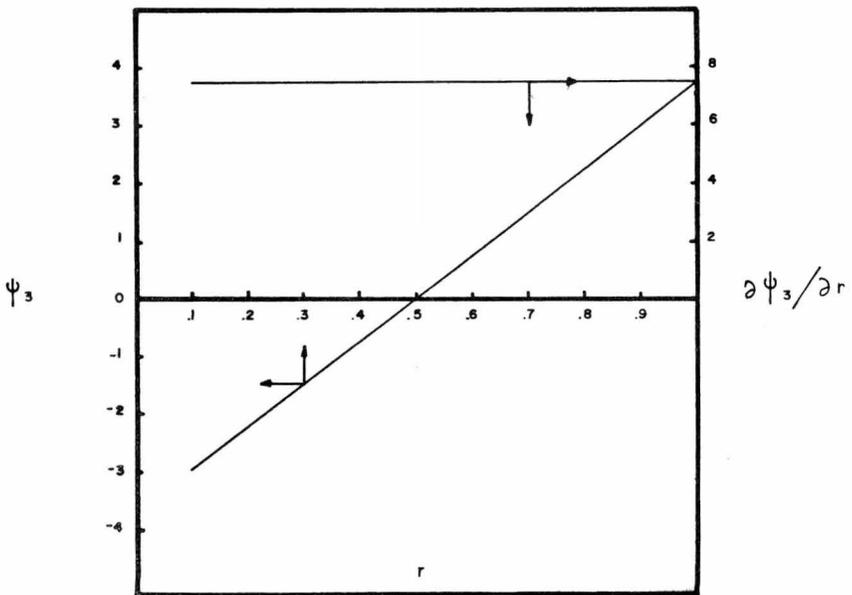


Figura 4.14 Variación de la Ecuación de Balance de Entropía con la Relación de Vaporización para el Sistema Propileno-Propano.

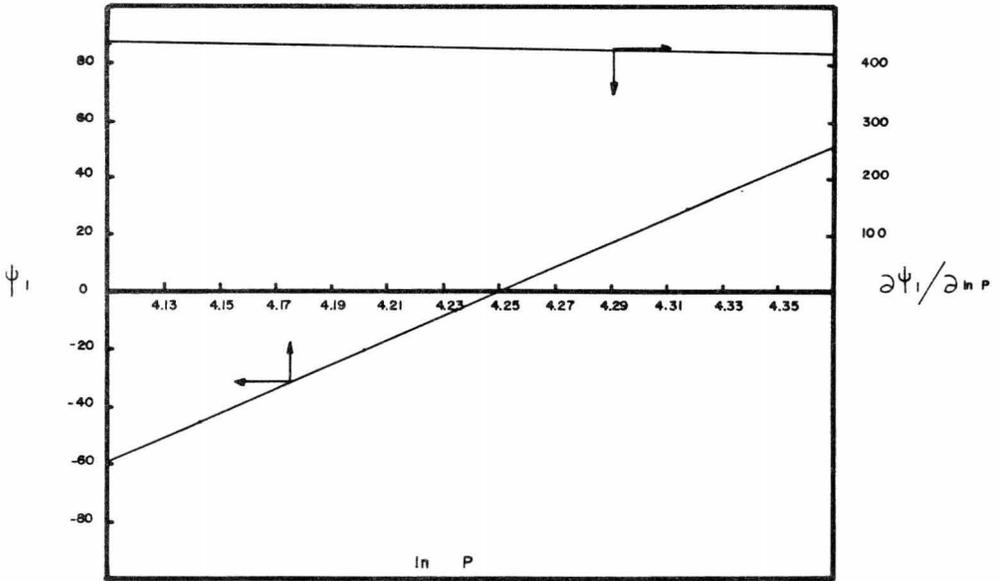


Figura 4.15 Variación de la Ecuación de Equilibrio con el Logaritmo Natural de la Presión para el Sistema Propileno-Propano.

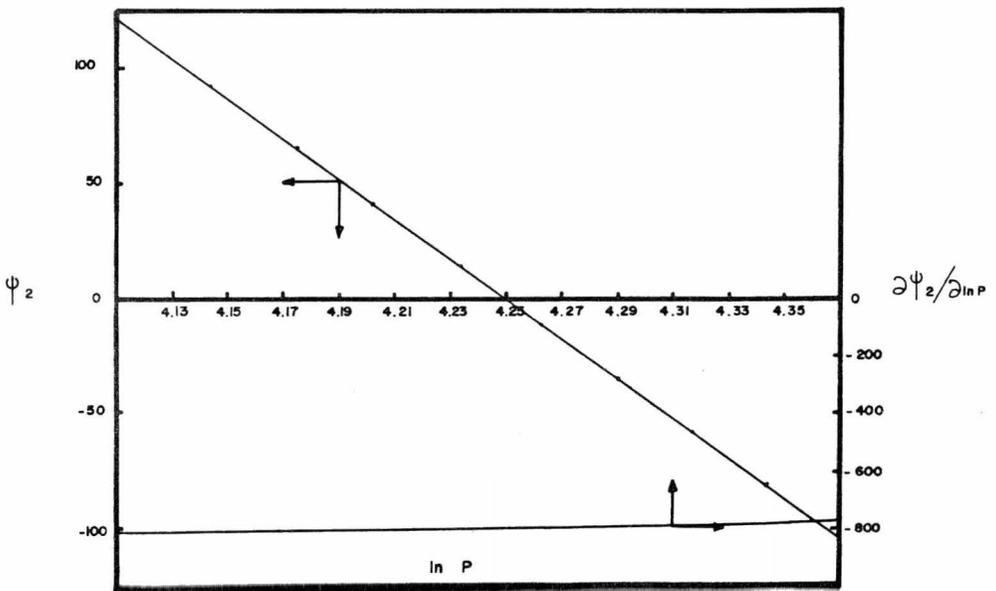


Figura 4.16 Variación de la Ecuación de Balance de Entalpia con el Logaritmo Natural de la Presión para el Sistema Propileno-Propano.

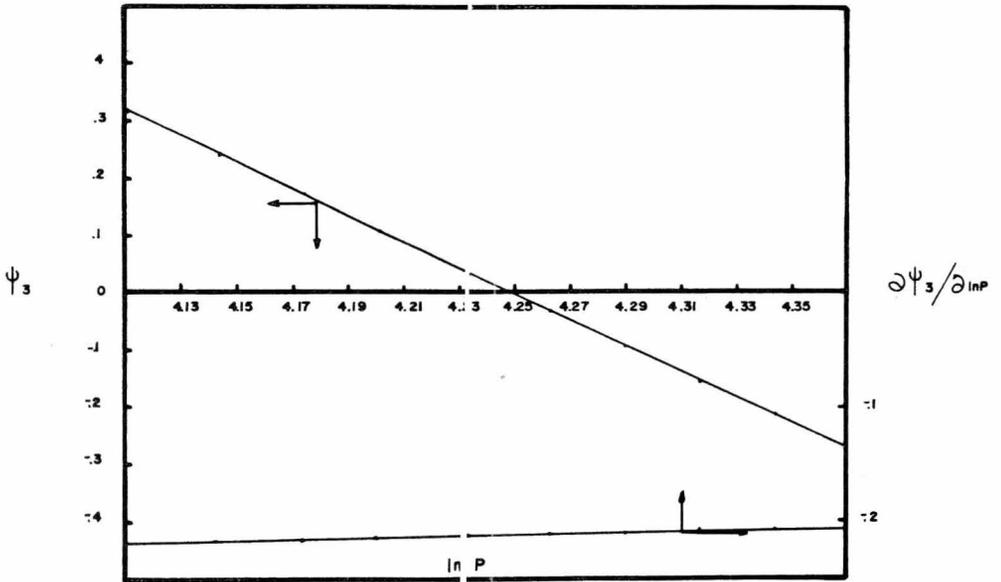


Figura 4.17 Variación de la Ecuación de Balance de Entropía con el Logaritmo Natural de la Presión para el Sistema Propileno-Propano.

lance de entropía es muy similar al de balance de entalpía. En todos los casos se observa que para este sistema se alcanzaron los objetivos deseados. El comportamiento lineal de las funciones respecto a las variables independientes, garantiza una convergencia rápida.

El segundo sistema analizado consiste en una mezcla binaria de metano y n-pentano en la vecindad de las condiciones críticas (Prodany y Williams, 1971). En este caso las constantes de equilibrio de los dos componentes difieren notablemente en magnitud y por lo tanto podemos esperar un comportamiento opuesto al de la situación anterior: la ecuación de equilibrio será muy sensible a la relación de vaporización, mientras que los de los balances serán muy sensibles a la temperatura, ya que los efectos principales serán debidos a cambios en el calor sensible. La variación de la función de equilibrio con respecto a la temperatura y la relación de vaporización se muestra en la Figura 4.18 y 4.19, mientras que en las figuras 4.20 y 4.21 se muestra la variación del balance de entalpía con respecto a las mismas variables. Se puede observar una dependencia practicamente lineal de ambas funciones con respecto a la temperatura, mientras que la variación con respecto a la relación de vaporización pasa por un máximo. Esto se debe a que el sistema se acerca al punto crítico a medida que aumenta la relación de vaporización y el ciclo de convergencia interna por sustitución directa no converge para valores de la relación de vaporización de 0.7 ó mayores (el valor correcto es 0.4). Afortunadamente, como el cálculo de la derivada es únicamente una aproximación,

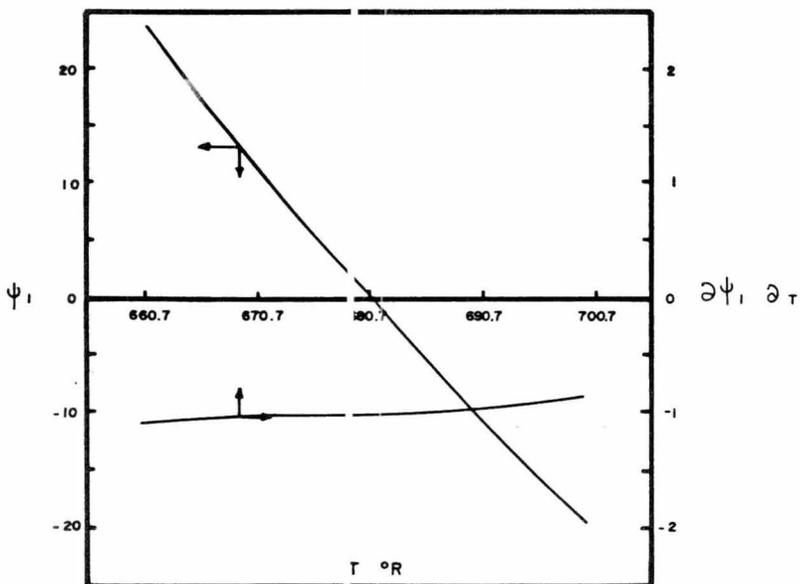


Figura 4.18 Variación de la Ecuación de Equilibrio con la Temperatura para el Sistema Metano-n-Pentano.

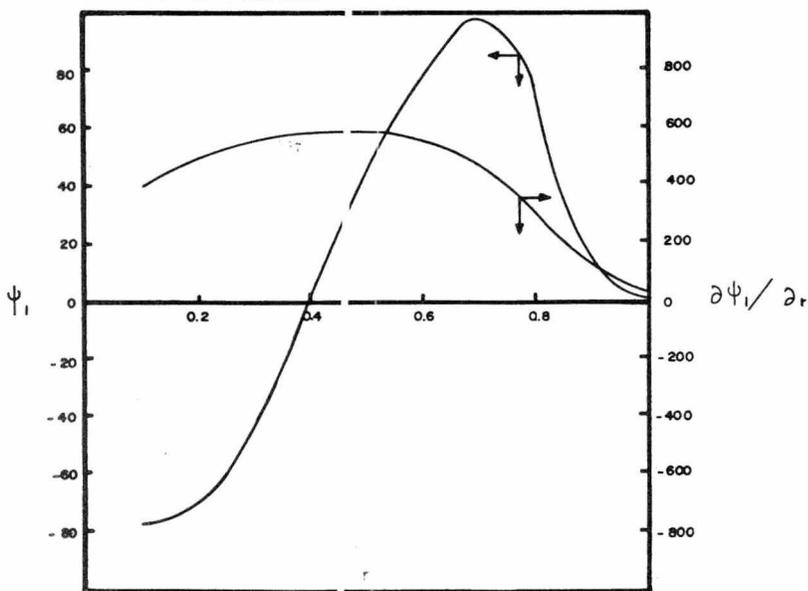


Figura 4.19 Variación de la Ecuación de Equilibrio con la Relación de Vaporización para el Sistema Metano-n-Pentano

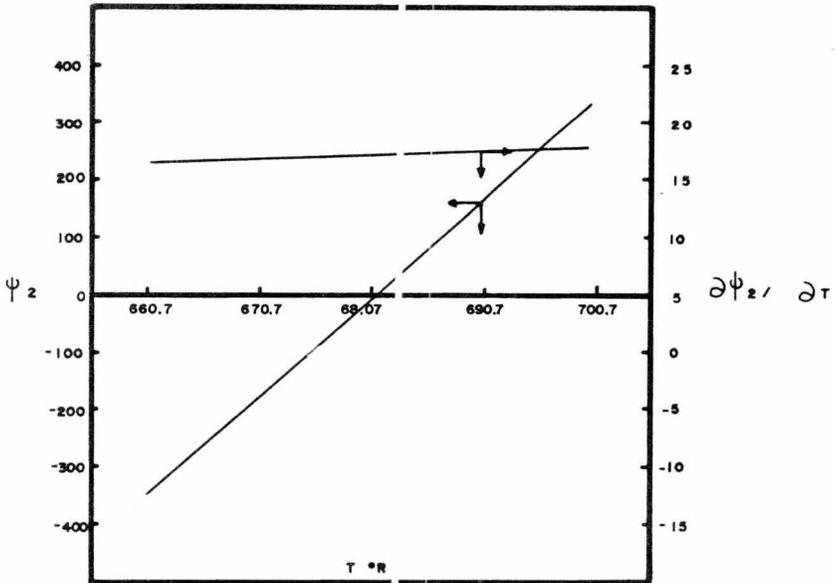


Figura 4.20, Variación de la ecuación de balance de Entalpia con la temperatura para el sistema Metano-n-Pentano

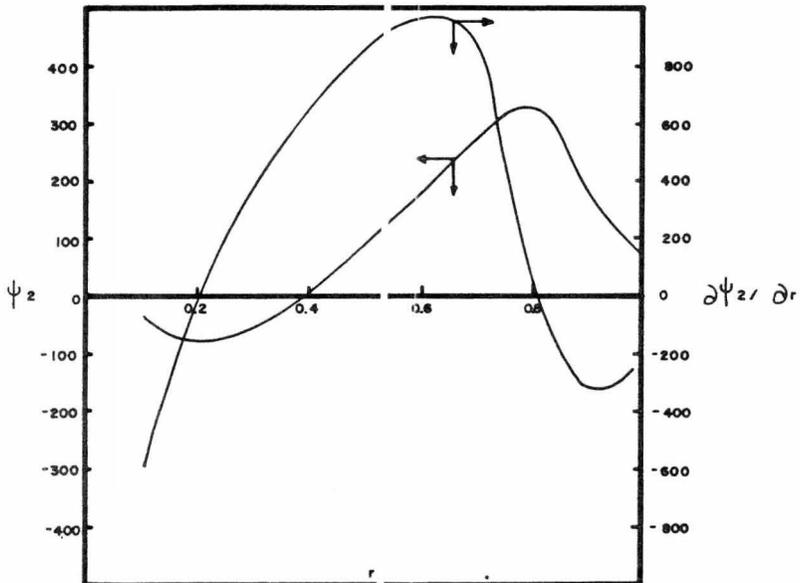


Figura 4.21 Variación de las ecuaciones de balance de Entalpia con la relacion de vaporizacion para el sistema Metano-n-Pentano

pues no toma en cuenta el efecto de la composición sobre la constante de equilibrio, el valor calculado permanece positivo a pesar de la presencia del máximo en la función, y esto permite una convergencia del método hacia la solución correcta.

Cabe hacer notar que la mayoría de los algoritmos de cálculo propuestos utilizan el mismo ciclo interno de convergencia por sustitución directa y, por lo tanto, presentarán en mayor o menor grado el mismo problema cerca de las condiciones críticas.

El último sistema está formado por una mezcla multicomponente propia de una planta de etileno. Los compuestos presentes son: Hidrógeno, metano, etileno, etano, propileno y propano (Hengstebeck y Bosanac, 1971). Esta es una mezcla con un rango muy amplio de punto de ebullición que incluye compuestos de propiedades similares; por lo tanto, se puede esperar un efecto importante de cada una de las variables sobre todas las funciones. La variación de cada una de las funciones con respecto a cada una de las variables independientes se muestra en las Figuras 4.22 a 4.27. Nuevamente se puede observar un comportamiento aproximadamente lineal de todas las funciones con respecto a la temperatura, al igual que con respecto al logaritmo de la presión. El comportamiento con respecto a la relación de vaporización, sin embargo, no es tan lineal como sería deseable e, inclusive, para valores menores a 0.1 aparentemente se presenta un mínimo en los balances de entalpía y entropía. Sin embargo para valores mas cercanos a la raíz la rapidez de convergencia es aceptable.

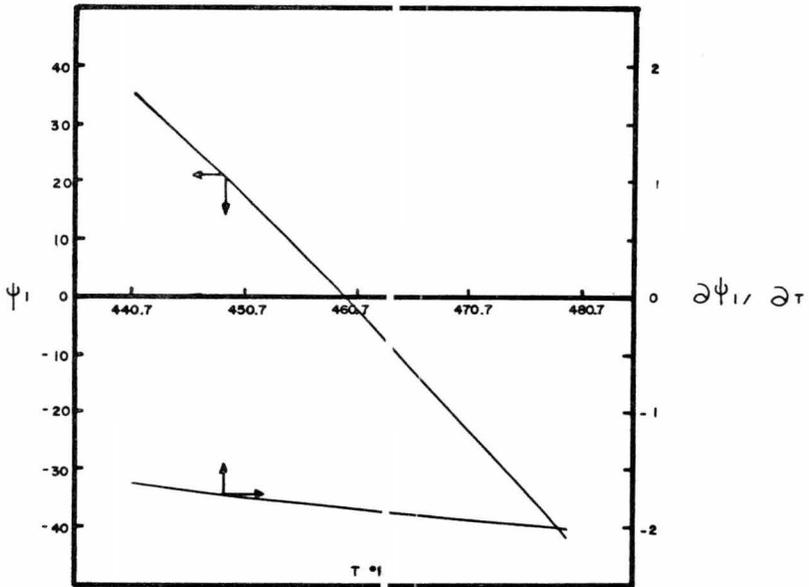


Figura 4.22 Variación de la Ecuación de Equilibrio con las Temperaturas para el Sistema $H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8$

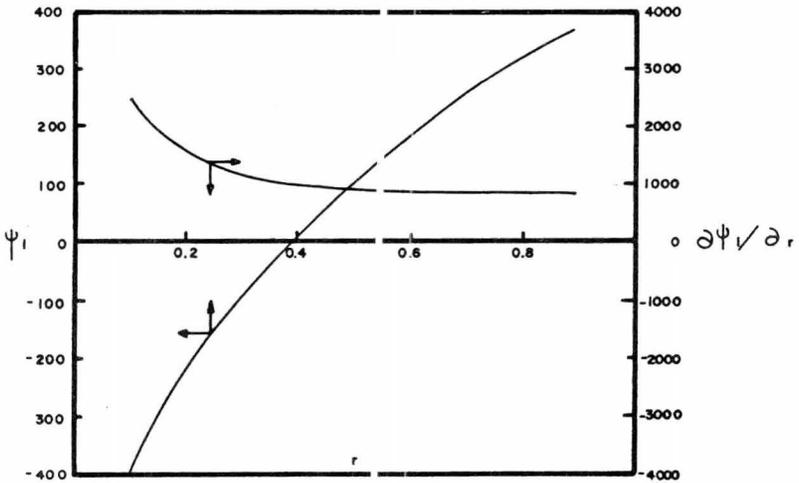


Figura 4.23 Variación de la Ecuación de Equilibrio con la Relación de Vaporización para el Sistema $H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8$

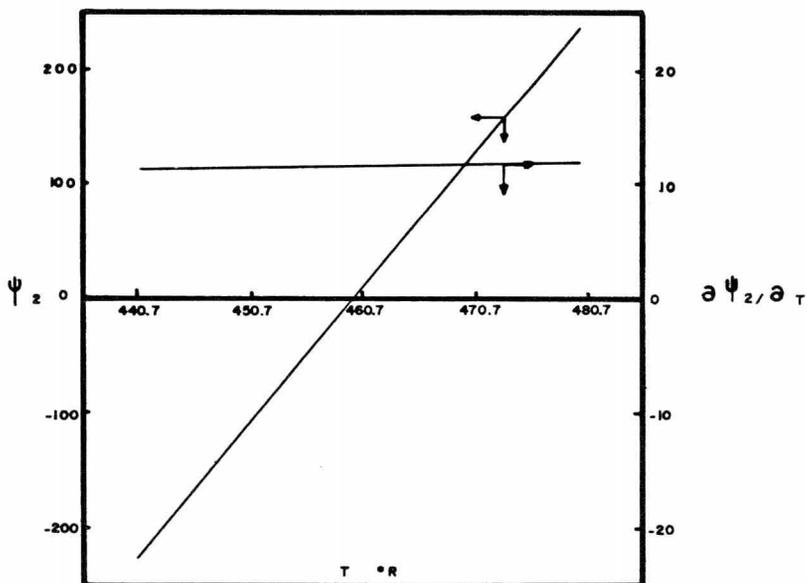


Figura 4.24 Variación de la Ecuación de Balance de Entalpia con la Temperatura para el Sistema $H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8$.

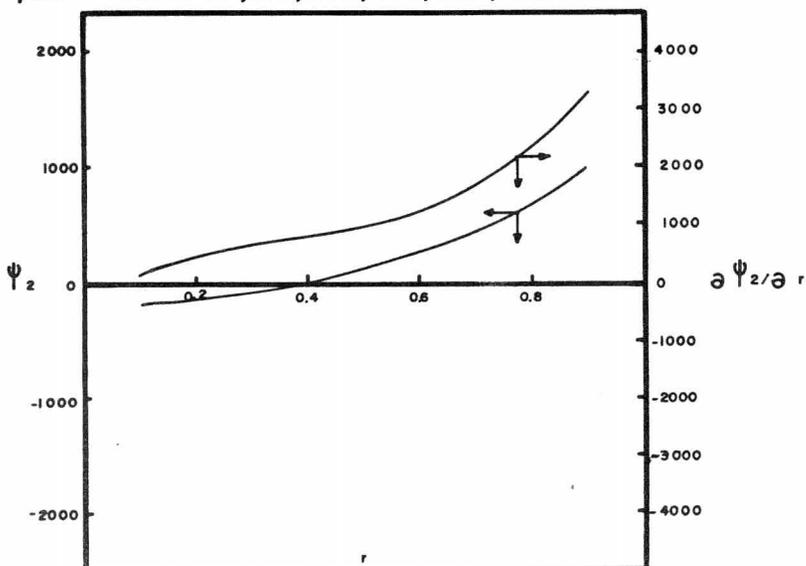


Figura 4.25 Variación de la Ecuación de Balance de Entalpia con la Relación de Vaporización para el Sistema $H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8$.

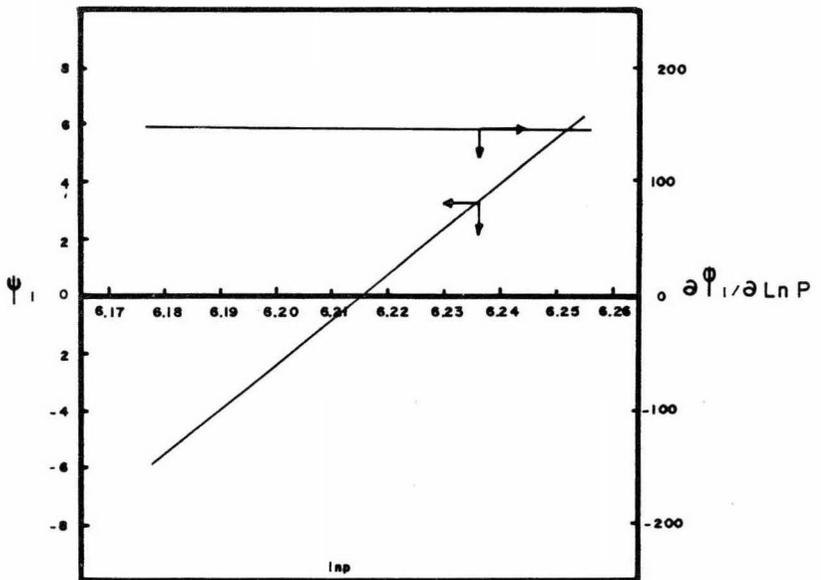


Figura 4.26 Variación de la Ecuación de Equilibrio con el Logaritmo Natural de la Presión para el Sistema $H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}$.

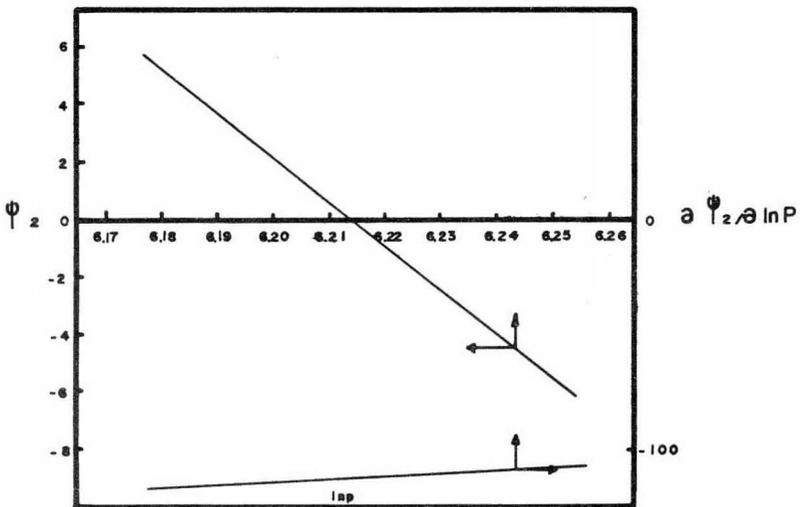


Figura 4.27 Variación de la Ecuación de Balance de Entalpía con el Logaritmo Natural de la Presión para el Sistema $H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}$.

Conclusiones.

La metodología desarrollada en este trabajo permite el cálculo eficiente de las condiciones de equilibrio de sistemas vapor-líquido. La convergencia está asegurada excepto en aquellos casos en que el sistema se encuentra cerca de su punto crítico, en cuyo caso es necesario tomar en cuenta la dependencia de la composición en la constante de equilibrio por otro método diferente al de la sustitución directa, ya que éste se vuelve divergente bajo estas condiciones.

Las funciones propuestas son prácticamente lineales con respecto a la temperatura y al logaritmo de la presión y, en general, se comportan en forma adecuada con respecto a la relación de vaporización excepto en sistemas con un amplio rango de punto de ebullición. Para estos casos es necesario seleccionar el valor inicial de la relación de vaporización con mayor cuidado.

Debido a las propiedades de las funciones y a que éstas tienen derivadas analíticas de cálculo fácil, es posible utilizar un método eficiente de convergencia como el de Newton.

Finalmente, el método permite desarrollar una subrutina eficiente de cálculo con posibilidad de resolver cualquiera de las variables intensivas adicionales: presión, temperatura, relación de vaporización, entalpías molar o entropía molar.

CAPITULO 5. DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE UNA FASE.

Resumen.

Se analiza en el presente capítulo, un algoritmo para la determinación termodinámica de una fase, basado en la linearización de las ecuaciones de balance de energía.

Para poder llevar a cabo dicho cálculo es necesario proporcionar la presión y la composición del sistema, además de una de las tres siguientes variables intensivas: temperatura, entalpía molar o entropía molar.

Introducción.

En el diseño o simulación de un proceso, frecuentemente es necesario conocer completamente las propiedades termodinámicas de una corriente integrada por una sola fase. La solución de problemas de compresión, calentamiento, enfriamiento y mezcla de dos corrientes, son ejemplos de esta situación, la cual se presenta cuando se conoce de antemano la ausencia de una segunda fase o cuando se puede comprobar la existencia de una fase única por medio de algún método matemático.

La eficacia de la metodología para la determinación del equilibrio físico se ve fuertemente disminuida, si no se cuenta al mismo tiempo con algún método adecuado para la resolución rápida, eficiente y segura de las condiciones termodinámicas de una fase.

El objetivo de este trabajo es el de analizar un algoritmo originalmente

desarrollado por Barnés (1973), que satisface plenamente los requerimientos anteriormente mencionados.

Sistemas de una sola fase.

En un sistema de una sola fase sea ésta líquida, vapor o densa, en donde se conoce la presión y la composición de alimentación, es necesario especificar una variable adicional para determinar plenamente este sistema. Las variables intensivas que al ser especificadas tienen mayor utilidad son la temperatura (T), la entalpía molar (h) o la entropía molar (s).

Al seleccionar la temperatura como variable adicional, el cálculo es directo, pues las ecuaciones para la estimación de las propiedades termodinámicas generalmente poseen como variables implícitas la presión y la temperatura. Por lo tanto las dos alternativas remanentes serán las que se incorporen al algoritmo.

Al seleccionarse a la entalpía molar como variable adicional se tiene la capacidad de resolver la mayoría de los problemas involucrados en los procesos de intercambio de calor y de mezcla de varias corrientes. Y si la entropía molar es la variable intensiva seleccionada, los problemas inherentes a compresores y expansores tendrán solución.

Selección de Ecuaciones.

Cuando se han especificado como variables adicionales la entalpía o la

entropía, es necesario resolver una ecuación con una incógnita, siendo la ecuación el balance de energía correspondiente y la incógnita la temperatura.

Estas ecuaciones no tienen solución directa sino que deben resolverse mediante un cálculo iterativo, en el cual se llega a la solución a través de aproximaciones sucesivas. La efectividad de este dependerá fundamentalmente de la forma de las ecuaciones a resolver, de las variables independientes y del método de convergencia usado.

Para seleccionar la configuración más adecuada, Barnés se basó en los criterios postulados por King (1971), los cuales ya se enumeraron en el capítulo 4.

Balance de Entalpia.

Cuando se especifica como dato la entalpia de alimentación (h), es necesario encontrar la temperatura que satisfaga el balance global de entalpia. La dependencia de la entalpia con respecto a la temperatura a presión constante puede en general representarse a través de un polinomio. El considerar lineal esta dependencia resulta ser una excelente aproximación en un rango estrecho de temperatura, por lo tanto la restricción a satisfacer se reduce a:

$$F_j(T) = h_c - h \quad (5.1)$$

donde "c" es un subíndice indicando que la variable es calculada.

La ecuación (5.1) se espera se comporte aproximadamente lineal con

respecto a la temperatura. Además esta ecuación tiene la ventaja adicional de ser fácilmente derivable, es decir:

$$\frac{dF_1}{dT} = \frac{d}{dT}(h_c - h) = c_p c \quad (5.2)$$

Balance de entropía.

Cuando se especifica la entropía molar de alimentación como variable adicional, es conveniente para la ecuación de balance de energía tener como variable independiente al logaritmo natural de la temperatura. Esto se debe a que a presión constante la entropía puede representarse como una contribución del logaritmo de la temperatura y un polinomio en función de la temperatura, siendo la primera de ellas la que tiene un mayor peso. Por lo tanto:

$$F_2(\ln T) = s_c \cdot s \quad (5.3)$$

y su derivada analítica:

$$\frac{dF}{d \ln T} = \frac{d}{d \ln T}(s_c \cdot s) = c_p c \quad (5.4)$$

Método de convergencia.

El método de Newton Raphson parece ser el más adecuado para lograr una convergencia efectiva, dado que se cuenta con ecuaciones de comportamiento aproximadamente lineal y derivadas analíticas compactas. Las ecuaciones resultantes de la aplicación del método de Newton al cálculo isoentálpico e isoentrópico son respectivamente:

$$T^{i+1} = T^i (1 + \gamma_1) \quad (5.5)$$

donde:

$$\gamma_1 = \frac{h - h_c}{c_p c T^i} \quad (5.6)$$

$$y \quad T^{i+1} = T^i (1 + \gamma_2) \quad (5.7)$$

$$\text{donde:} \quad \gamma_2 = \exp\left(\frac{s - s_c}{c_{p_c}}\right) - 1 \quad (5.8)$$

En estas igualdades las variables subíndizadas con "c" son las calculadas en la iteración iésima.

Ambas ecuaciones requieren una estimación inicial de la temperatura.

Tolerancia.

En este algoritmo se consideró también que la forma más adecuada para representar la tolerancia en la precisión requerida, sería por medio del error relativo equivalente en la temperatura, considerándose terminado el cálculo, cuando su valor es menor a uno previamente establecido; es decir:

$$\frac{\Delta T}{T} = \gamma_1 = \frac{h - h_c}{c_{p_c} T} \leq \epsilon \quad \text{o} \quad \frac{\Delta T}{T} = \gamma_2 = \exp\left(\frac{s - s_c}{c_{p_c}}\right) - 1 \leq \epsilon$$

En la figura (5.1) se ilustra la secuencia de cálculo a través de un diagrama de bloques.

Análisis de resultados.

Con el fin de estudiar las características de convergencia de las dos funciones desarrolladas, éstas fueron rastreadas en función de la variable independiente respectiva. El cálculo se llevó a cabo para el líquido y el vapor en tres sistemas físicos diferentes. Los dos primeros son binarios, uno de ellos integrado por una mezcla etileno-etano y el segundo por una mezcla metano-tolueno. El tercero es una mezcla multicomponente típica de un gas natural. Las composiciones de cada uno

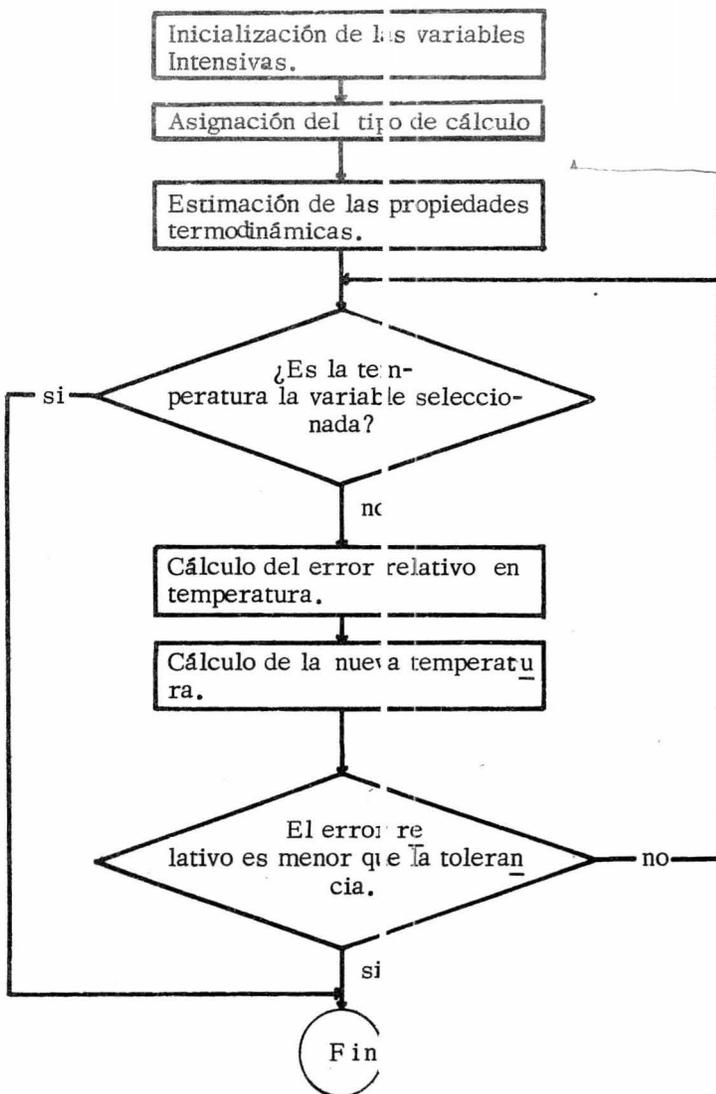


Figura 5.1: Diagrama de bloques para la secuencia de cálculo de sistemas de una fase.

de los sistemas son resumidos en la tabla 5.1.

En todos los sistemas la dependencia de las dos funciones fueron prácticamente lineales con respecto a las variables independientes respectivas, satisfaciendo de esta manera las premisas sobre las cuales se basó el desarrollo de las ecuaciones 5.1 y 5.3 (ver figuras 5.2 a 5.13).

La derivada de las funciones, es decir la capacidad calorífica, se mantuvo aproximadamente constante en todos los casos, notándose en el sistema integrado por compuesto de propiedades similares (etileno-etano) una mayor variación de esta propiedad respecto a la variable independiente (figuras: 5.2, 5.3, 5.8 y 5.9). En el sistema integrado por el metano y tolueno, con propiedades considerablemente diferentes, la variación de la capacidad calorífica es imperceptible (figuras: 5.4, 5.5, 5.10 y 5.11).

Estos comportamientos no pueden interpretarse como manifestaciones de una relación inversamente proporcional entre la sensibilidad de la capacidad calorífica a la temperatura y la disparidad de las propiedades de los compuestos integrantes de la mezcla, pues en el sistema denominado gas natural donde el 94.6% de las moles totales está formada por metano y el 5.2% por propano, nuevamente se repite el comportamiento que distinguió al sistema metano-tolueno (figuras: 5.6, 5.7, 5.12 y 5.13).

La capacidad calorífica, al igual que todas las propiedades de estado, está integrada por una contribución del gas ideal y otra debida a la corrección por presión y dependiendo de la región de temperatura y presión -

Tabla 5.1.- Composición de Sistemas Analizados.

No.	Fase	Componentes	Frac. Mol (%)	Referencia
1	l	Etileno	55.00	Hanson et al, 1953
		Etano	45.00	
	v	Etileno	62.47	
		Etano	37.53	
2	l	Metano	18.61	Lo Chang, Kobaya shi, 1967
		Tolueno	81.39	
	v	Metano	99.97	
		Tolueno	.03	
3	l, v	Metano	94.64	Manker, 1964 Mather, 1967
		Etano	.06	
		Propano	5.18	
		Nitrógeno	.06	
		Oxígeno	.02	
		Dióxido de Car bono.	.04	

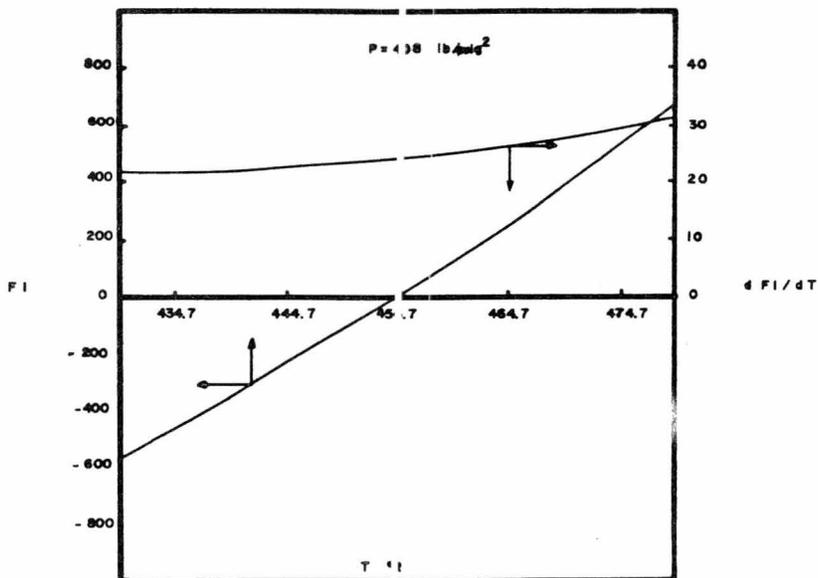


Figura 5.2 Variación de la Ecuación de Balance de Entalpia con la Temperatura para el Sistema Etileno-Etano en Fase Líquida.

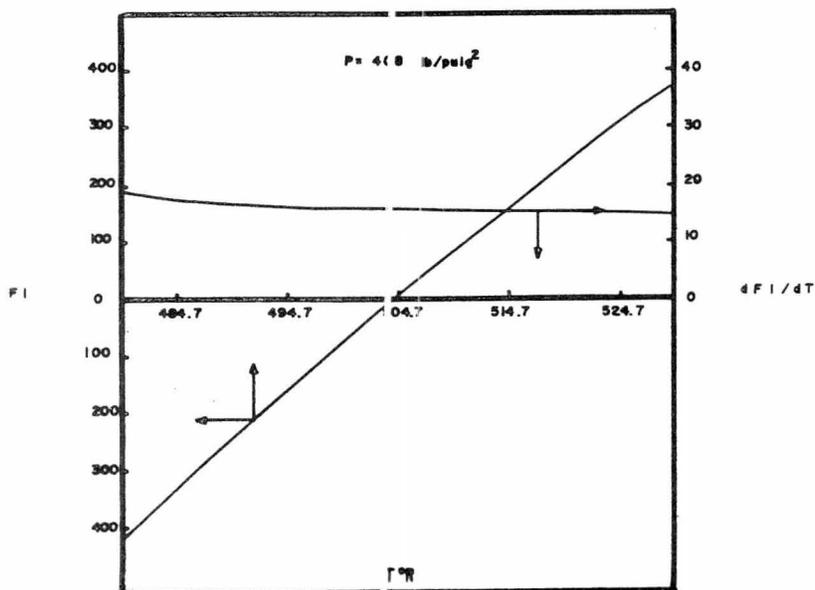


Figura 5.3 Variación de la Ecuación de Balance de Entalpia con la Temperatura para el Sistema Etileno-Etano en Fase Gaseosa.

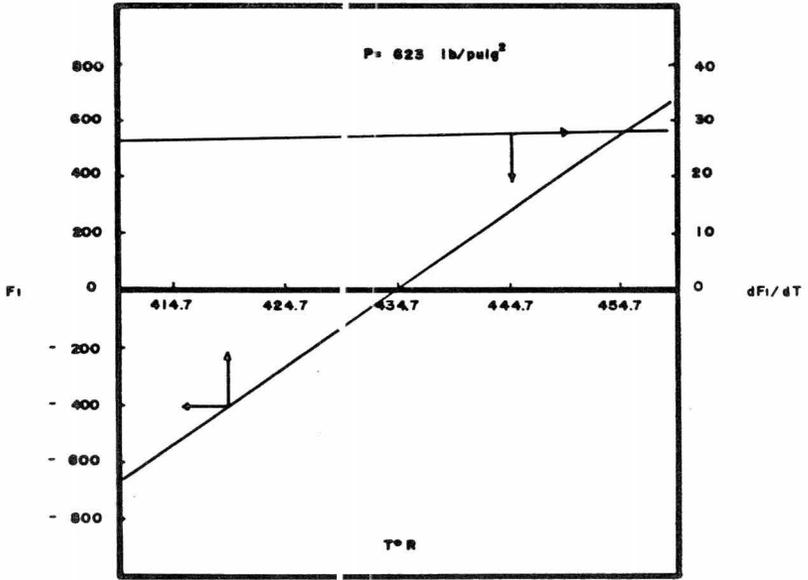


Figura 5.4 Variación de la Ecuación de Balance de Entalpia con la Temperatura para el Sistema Metano-Tolueno en Fase Líquida.

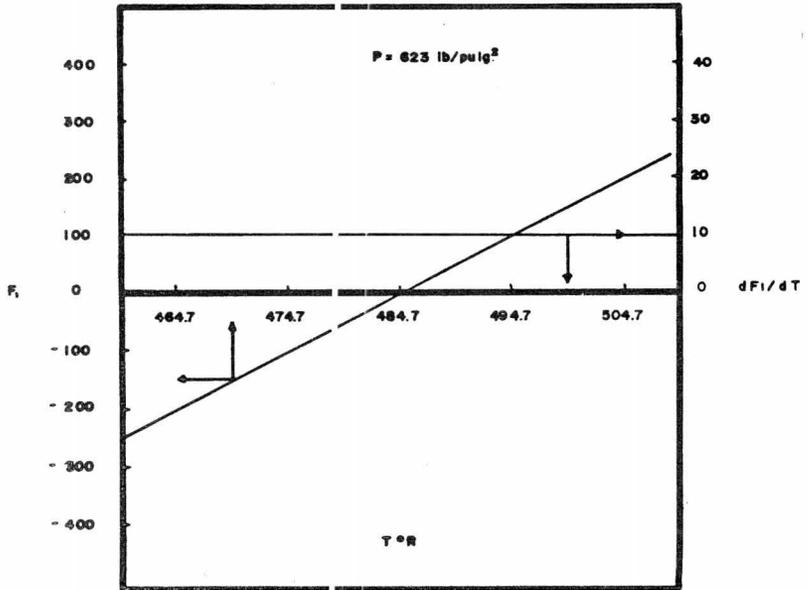


Figura 5.5 Variación de la Ecuación de Balance de Entalpia con la Temperatura para el Sistema Metano-Tolueno en Fase de Vapor.

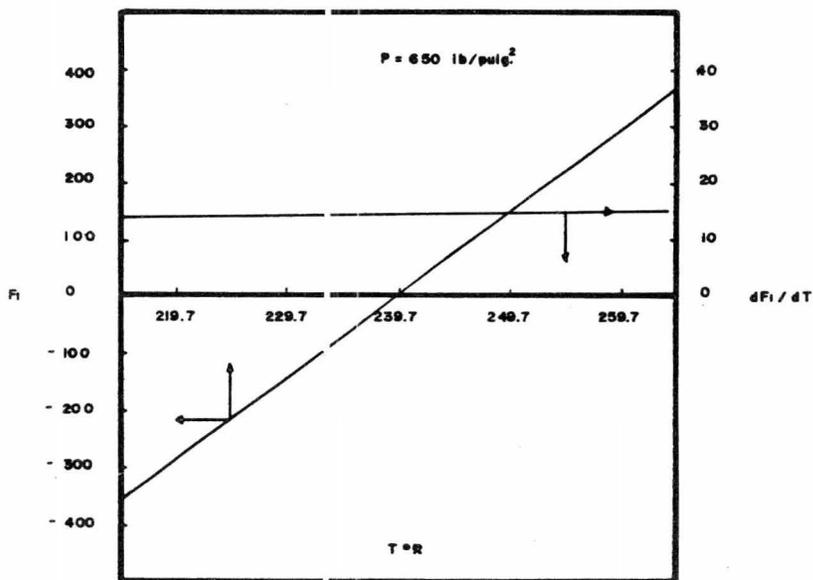


Figura 5.6 Variación de la Ecuación de Balance de Entalpía con la Temperatura para el Sistema Gas Natural en Fase Líquida

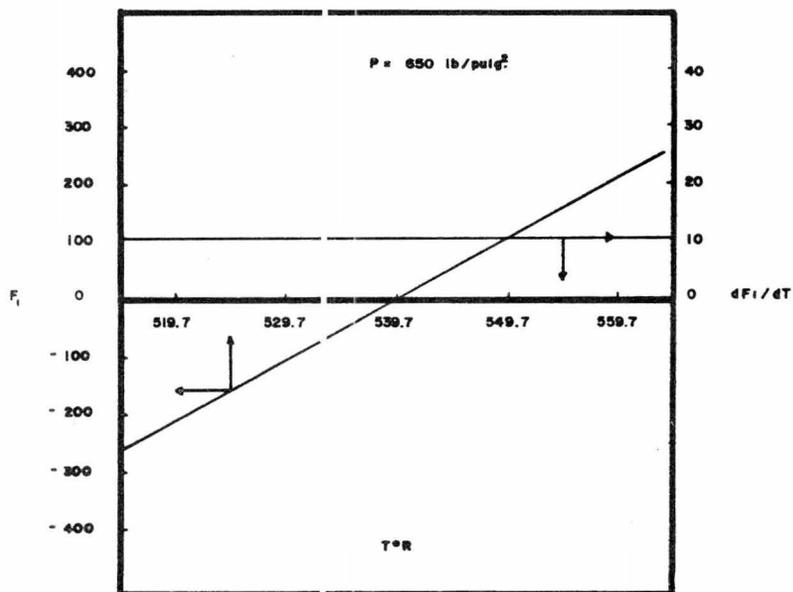


Figura 5.7 Variación de la Ecuación de Balance de Entalpía con la Temperatura para el Sistema Gas Natural en Fase Vapor.

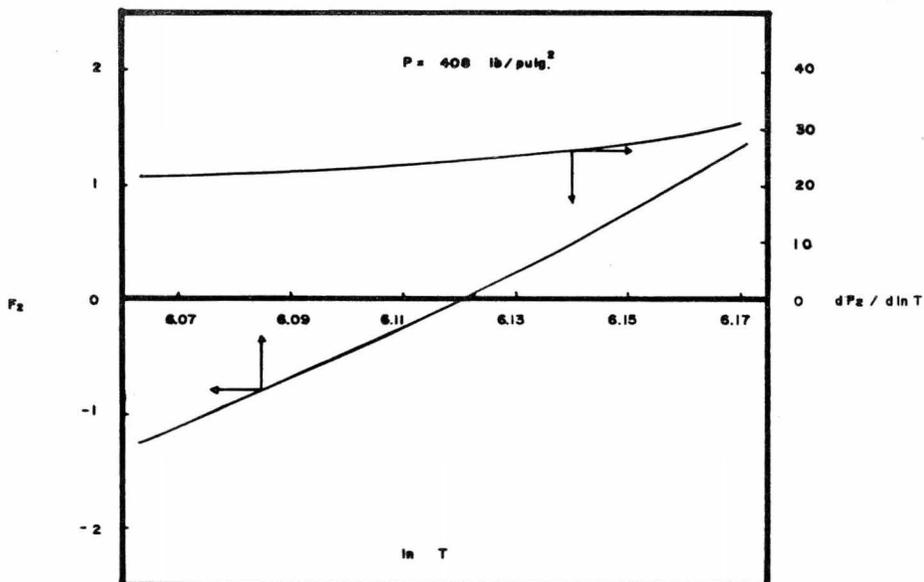


Figura 5.8 Variación de la Ecuación de Balance de Entropía con el Logaritmo Natural de la Temperatura para el Sistema Etileno-Etano en Fase Líquida.

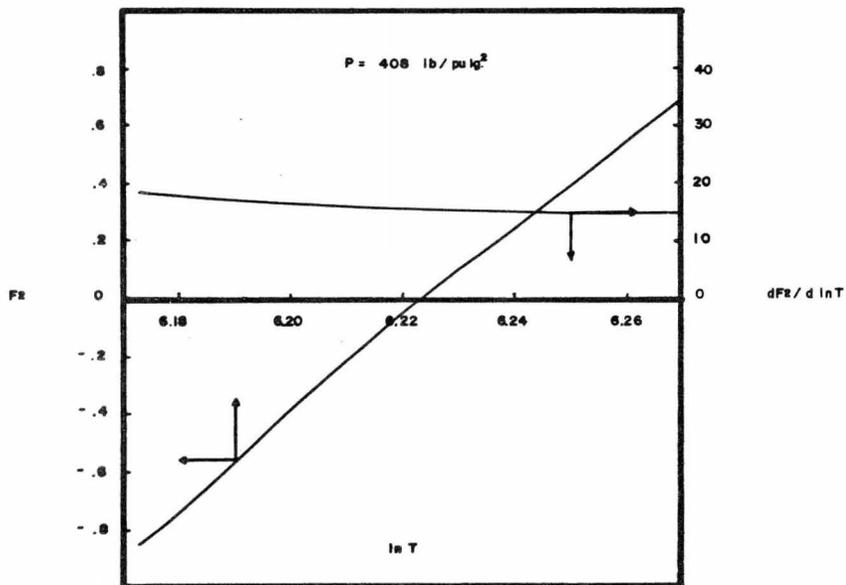


Figura 5.9 Variación de la Ecuación de Balance de Entropía con el Logaritmo Natural de la Temperatura para el Sistema Etileno-Etano en Fase Gaseosa.

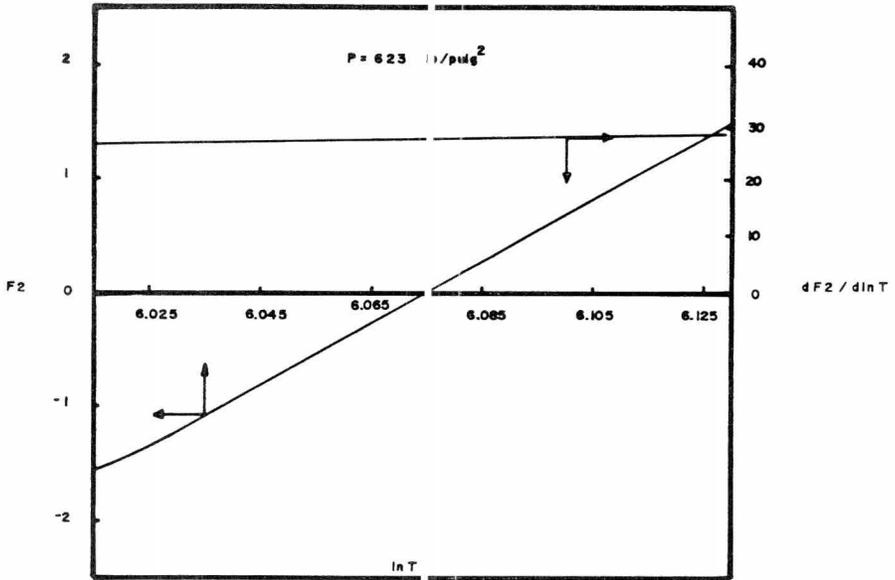


Figura 5.10 Variación de la Ecuación de Balance de Entropía con el Logaritmo Natural de la Temperatura para el Sistema Metano-Tolueno en Fase Líquida.

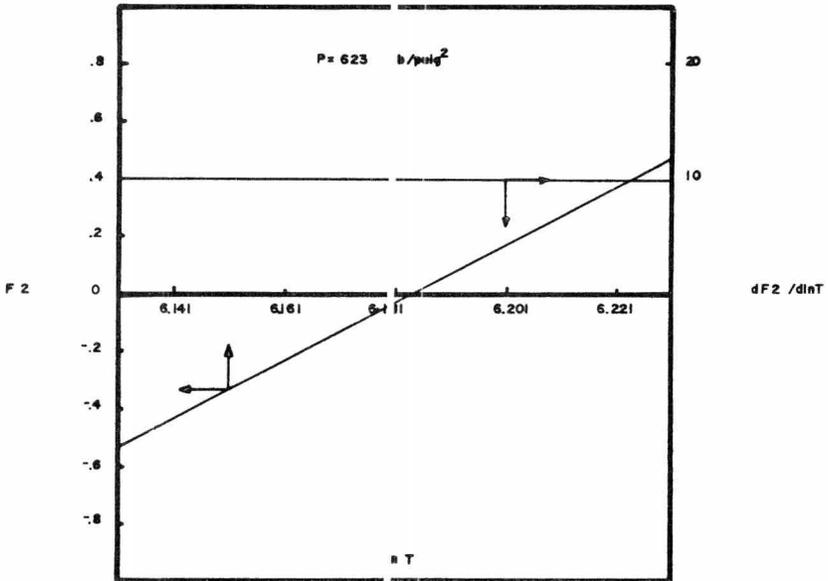


Figura 5.11 Variación de la Ecuación de Balance de Entropía con el Logaritmo Natural de la Temperatura para el Sistema Metano-Tolueno en Fase Vapor.

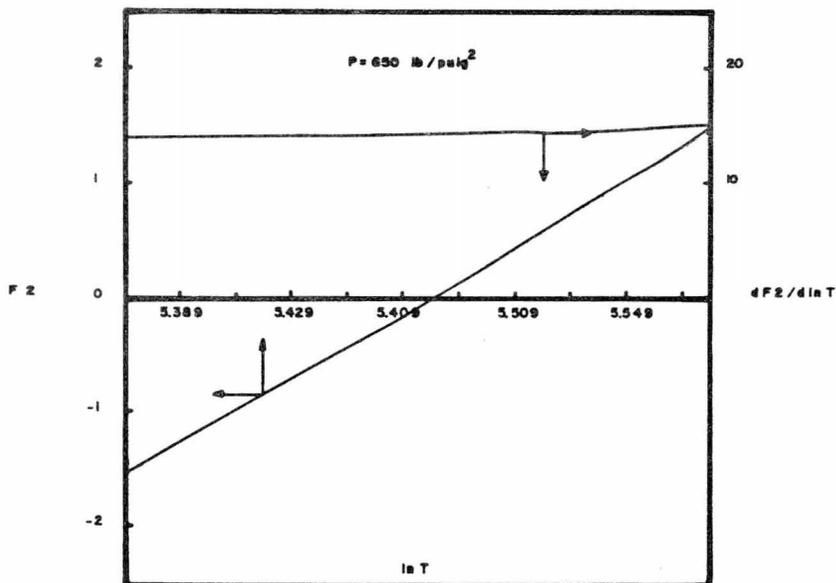


Figura 5.12 Variación de la Ecuación de Balance de Entropía con el Logaritmo Natural de la Temperatura para el Sistema Gas Natural en Fase Líquida.

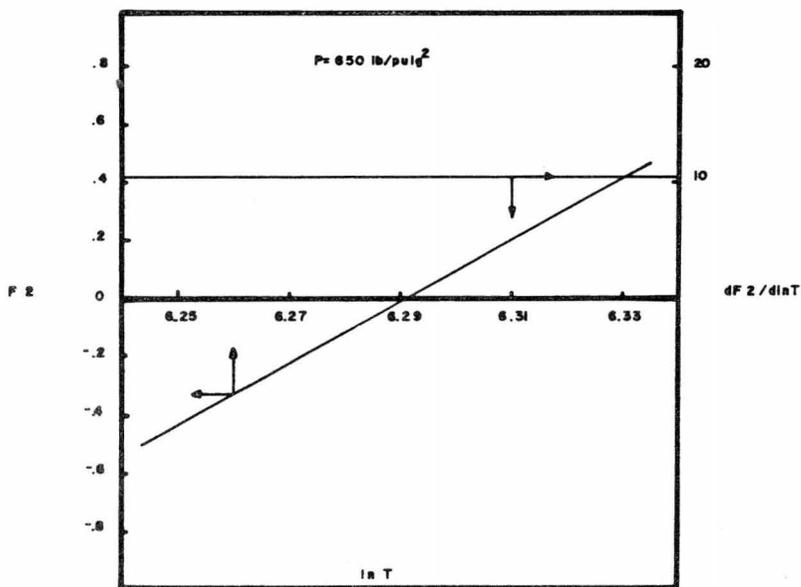


Figura 5.13 Variación de la Ecuación de Balance de Entropía con el Logaritmo Natural de la Temperatura para el Sistema Gas Natural en Fase Vapor.

reducida donde esté localizado el sistema, una contribución anulará en mayor o menor medida el efecto de la temperatura en la contribución restante.

Este balanceo es el que realmente dicta el comportamiento de la capacidad calorífica con respecto a la temperatura o a su logaritmo natural y puede agregarse de antemano que en sistemas formados por compuestos regulares, en los cuales la magnitud de las interacciones binarias no toma un valor considerable, seguirá la capacidad calorífica un comportamiento como el aquí descrito.

Conclusiones.

La metodología analizada en el presente capítulo, permite la determinación de las condiciones termodinámicas de una fase cuando, además de la composición de la alimentación y la presión del sistema, se especifica la temperatura, la entalpía molar o la entropía molar.

Las funciones utilizadas para este cálculo son prácticamente lineales con respecto a las variables independientes, notándose la ausencia de máximos y mínimos o puntos de inflexión que pudiesen dificultar la convergencia.

Debido a las propiedades de las funciones y a que éstas tienen derivadas fáciles de calcular, es posible utilizar un método eficiente de convergencia como es el de Newton Raphson.

Los algoritmos aquí estudiados permiten desarrollar una subrutina que eficientemente permite resolver la mayoría de los problemas concnientes a una fase.

PARTE III. EL SIMULADOR DE PROCESOS CRIO
GENICOS.

CAPITULO 6. UN SIMULADOR DE PROCESOS DE ESTRUCTURA VARIABLE.

Resumen.

Se presenta un sistema computacional de estructura variable, con enfoque al diseño preliminar de plantas de procesamiento físico de compuestos de bajo peso molecular. El programa desarrollado puede calcular los balances de materia y energía de procesos continuos a régimen permanente, por medio de modelos determinísticos y opcionalmente, utilizar métodos matemáticos para determinar el valor óptimo de las variables económicas.

Introducción.

La simulación de procesos es la representación de un proceso químico a través de un modelo matemático, que al ser resuelto, proporciona la información concerniente a su comportamiento. El Ingeniero Químico en la mayoría de los casos se ve involucrado en problemas continuos de naturaleza determinística, aunque no está limitado a enfrentarse con problemas discretos y a sistemas estocásticos (Bridgell, 1974).

Un simulador de procesos puede ser utilizado para la simulación dinámica o a régimen permanente. En el primer caso, se desea conocer la variación del comportamiento con respecto al tiempo y, en el segundo, se deben realizar los balances de materia y energía correspondientes, cuando se supone despreciable la influencia de la variable tiempo en el comportado

miento físico-químico de la planta simulada. Obviamente, el comportamiento particular de una situación dada se encuentra entre los dos extremos (Perry, 1973).

De acuerdo a sus posibles usos, un simulador de procesos puede estructurarse únicamente para ser capaz de resolver un problema específico o puede desarrollarse en forma modular con capacidad de resolver una multitud de diferentes situaciones. El primero de ellos, por lo general, tiene una mayor eficiencia desde el punto de vista computacional, aunque debido a su falta de flexibilidad su utilidad se ve limitada a un número reducido de casos específicos. El segundo, requiere para su desarrollo un mayor consumo de horas hombre. En éste, cada operación unitaria está representada por un modelo matemático independiente denominado módulo unitario, módulo de proceso o subrutina de equipo, poseyendo cada uno de éstos, las provisiones necesarias para trasladar en forma común la información referente a las características de las corrientes involucradas. Adicionalmente se necesita un programa ejecutivo que supervise el flujo de información entre los módulos.

La selección de cualquiera de estos dos enfoques, o el desarrollo de uno intermedio, es función de las necesidades existentes y de los recursos disponibles.

En la totalidad de los problemas de interés para el Ingeniero de Proceso existen por lo menos dos tipos de variables, aquellas fijadas por factores puramente físico-químicos y aquellas con la posibilidad de ser manipulada

ladas en función de factores económicos.

La estimación de estas últimas, puede llevarse a cabo únicamente a juicio de los ingenieros encargados del desarrollo del proceso o con la ayuda de algún método matemático de optimización.

En el presente trabajo se presenta un sistema enfocado a diseño, con capacidad de realizar los balances de materia y energía de plantas de procesamiento físico. Se supone que la planta opera a un régimen permanente y continuo, que pueda ser representado a través de modelos determinísticos, y está limitado a procesar sustancias de bajo peso molecular. Se cuenta además con la opción de utilizar métodos matemáticos para determinar el valor óptimo de las variables económicas. Todo esto dentro de una estructura variable u orientada a programas.

Estructura del Simulador.

En los pasados años diversas compañías, instituciones académicas y firmas de ingeniería han desarrollado simuladores generales de proceso. La lista más completa de ellos se publicó en un artículo escrito por Evans et al (1968).

El Simulador de Procesos Criogénicos (SIPROC) difiere de la mayoría de los descritos en la literatura y se asemeja al desarrollado por la División de Ingeniería y Construcción de la American Cyanamid Co. (Ripps y Wood, 1972).

El común denominador de estos dos sistemas, es su estructura variable, es decir, el usuario debe escribir un programa de computadora para lle

var a cabo la simulación de un proceso específico. Este programa denominado "ejecutivo", es básicamente una serie de llamadas a las subrutinas localizadas en una "biblioteca" especial, donde el usuario debe determinar la secuencia de cálculo a seguir.

En un programa de estructura fija, el programa ejecutivo es exactamente el mismo sin importar como sea el proceso simulado. El proceso en cuestión es descrito por medio de tarjetas de datos, especificando la naturaleza de cada operación unitaria y la identidad de las corrientes de entrada y de salida. El programa simulador analiza esta información, establece la secuencia de cálculo y la lógica iterativa.

Estructura fija vs. Estructura variable

Inicialmente, cuando se planea el desarrollo de un simulador, se debe decidir cual de los dos enfoques presenta más ventajas a la luz de los recursos disponibles y las futuras aplicaciones.

En la creación de un simulador de estructura fija se requiere de un conocimiento profundo del sistema computacional y de una gran habilidad en el manejo del lenguaje de alto nivel utilizado. Además el sistema puede opcionalmente tener la capacidad de proporcionar todas las decisiones lógicas y la formación de ciclos de convergencia.

En principio, un sistema de esta naturaleza debe ser diseñado para que cualquier ingeniero pueda utilizarlo, aún careciendo de experiencia previa en programación o desconociendo el funcionamiento interno del sistema. Esta amplitud de posibles usuarios es una de las principales ven

tajas del simulador de estructura fija.

Pero debido a esto, el simulador de estructura fija debe ser lo suficientemente sencillo para permitir al personal sin experiencia en programación, aplicarlo a procesos simples y lo bastante rico en recursos para que un ingeniero experto en programación pueda aplicarlo a procesos complejos. Entre las principales desventajas de un simulador de estructura fija se encuentra su falta de flexibilidad y la extrema complejidad alcanzada a medida que crece el número de módulos unitarios, los métodos de estimación de propiedades termodinámicas y las opciones de salida existentes en el sistema. Aunque en este tipo de sistemas no es necesario cargar todos los módulos usados, contradiciendo la opinión de Motard et al (1975), la falta de flexibilidad es debida a la necesidad de preparar la totalidad del simulador para la solución de problemas de gran magnitud, independientemente de que en numerosos casos, se solicite unidamente soluciones triviales y sencillas.

En comparación con el esfuerzo necesario para diseñar el lenguaje de simulación de un sistema de estructura fija, el simulador de estructura variable también requiere de un número considerable de horas-hombre para planear su estructura interna, aunque generalmente es menor pues su grado de sofisticación no alcanza los niveles del primero.

Con un simulador de estructura variable no existe límite en el número de módulos disponibles, pues el usuario únicamente necesita almacenar en la memoria de la computadora las subrutinas a las cuales hace referenci

cia directa o indirectamente.

Las limitaciones inherentes en un simulador de estructura variable es la falta de habilidad, por parte del usuario potencial, en representar un proceso a través de diagramas de bloques y el desconocimiento que se tenga del funcionamiento interno del sistema.

La importancia de estas limitaciones es mermada, precisamente, por el enfoque que se le desea dar a este sistema; es decir, se pretende crear una herramienta con utilidad didáctica y para fines de investigación, la cual se encuentre en estado continuo de cambio, con reformas y adiciones que lo vayan perfeccionando paulatinamente.

Debido a estas razones y a la característica de los sistemas de estructura variable, que permite su utilización aunque su desarrollo se encuentre aún en etapas iniciales o intermedias, se seleccionó un sistema de estructura variable para el Simulador de Procesos Criogénicos.

Elementos del Simulador de Procesos Criogénicos.

El sistema SIPROC está integrado actualmente por un paquete de subrutinas desarrolladas en forma coordinada, un banco de constantes físicas, varios archivos para almacenar la información procesada y generada por el programa y un conjunto de criterios para que, a través del programa ejecutivo, se estructuren los diferentes subprogramas involucrados en el diseño de un proceso.

Programa ejecutivo.

El programa ejecutivo debe ser escrito por el usuario para representar el proceso que se quiere diseñar. Y consiste básicamente en llamadas a subprogramas y otras instrucciones escritas en FORTRAN IV. Tales instrucciones pueden ser de lectura de datos (aquellas no cubiertas por las subrutinas encargadas), decisiones lógicas, rastreos, etc.

Para la ejecución de un problema típico, el simulador cuenta dentro de las subrutinas desarrolladas con los recursos necesarios para cubrir las operaciones de entrada de datos, preprocesamiento, cálculo y salida de información.

La primera sección del programa ejecutivo debe consistir en llamadas a las subrutinas encargadas de realizar la lectura de datos y la etapa de preprocesamiento. En la lectura de datos se alimenta toda la información concerniente al problema específico y en la fase de preprocesamiento, basándose en la información alimentada, se prepara el programa para poder llevar a cabo el cálculo del proceso.

Posteriormente, en la segunda sección se realiza el cálculo de las corrientes y equipos. Las llamadas a los módulos unitarios son intercalados entre instrucciones que suministran las operaciones aritméticas o lógicas no previstas dentro de las subrutinas integrantes del sistema. Si existe la presencia de recirculaciones dentro del proceso en cuestión y éstas pueden ser transformadas a un proceso en serie, el cálculo es directo, pero si no existe esta posibilidad, el usuario debe de propor-

cionar la secuencia adecuada de instrucciones y de llamadas a módulos unitarios, así como opcionalmente, los métodos de convergencia para resolver en forma iterativa las recirculaciones de materia y/o de energía. Las operaciones de salida de información se encuentran repartidas a lo largo de las dos primeras secciones y también formando parte de la tercera sección del programa ejecutivo. En la primera toman la forma de tablas, para que el usuario revise la información alimentada o supervise la fase de preprocesamiento. En la segunda sección se ven integradas por escrituras de rastreo, para poder detectar algún resultado intermedio potencialmente falso. Y en la tercera y última sección, la salida de información consiste básicamente, de una serie de subrutinas llamadas por el programa ejecutivo, las cuales se encargan de tabular las corrientes involucradas en el proceso y, optativamente, si existe alguna evaluación económica, también facilitar la información referente a los costos del proceso.

A continuación se describen con más detalle el contenido y las funciones de cada una de las operaciones anteriormente mencionadas.

Lectura de datos

La información que se suministra en las subrutinas encargadas de la lectura de datos es fundamentalmente de tres tipos: la concerniente a la naturaleza del problema, la de especificación de las corrientes y la de parámetros de control.

Por la primera se entiende el título del trabajo, la fecha de ejecución y el nombre del usuario.

La segunda involucra la presión, temperatura, flujo molar total y de cada componente, la relación de vaporización y la entalpia molar de solo aquellas corrientes que es necesario especificar inicialmente. La naturaleza de cada componente se determina únicamente por medio de un número que tiene una relación unívoca (Motard y Lee, 1971) con sus constantes físicas según se ilustra en la tabla 6.1.

Y finalmente, por parámetros de control se comprenden los valores de las variables que se utilizan para determinar la amplitud de información de salida, las unidades con las cuales se alimentan, realizan y se obtiene la información de las corrientes, los criterios de convergencia, etc.

Actualmente no existe ningún dispositivo específico para leer y almacenar los parámetros de equipo, y cuando es necesario hacerlo, se deben escribir las órdenes necesarias para adaptar al sistema a las necesidades particulares de cada caso.

En las situaciones cuando se utiliza algún método de optimización, la lectura de la información necesaria, tal como los valores iniciales del vector de variables independientes, los criterios de convergencia etc., se ejecuta por medio de una subrutina particular del método de optimización utilizado.

Después de haberse leído los datos, estos se almacenan en vectores o matrices bajo una instrucción propia del FORTRAN como es el COMMON

TABLA 6.1. Compuestos presentados en el BLOCK DATA

<u>No.</u>	<u>Nombre</u>	<u>Abreviatura</u>
1	Metano	C1
2	Etano	C2
3	Propano	C3
4	Butano normal	N -C4
5	Isobutano	I -C4
6	Pentano normal	N -C5
7	Isopentano	I -C5
8	Hexano normal	N -C6
9	Heptano normal	N -C7
10	Octano normal	N -C8
11	Etileno	C2=
12	Propileno	C3=
13	Acetileno	ETINO
14	Ciclo hexano	C -C6
15	Benceno	BENCEN
16	Tolueno	TOLUEN
17	Bióxido de Carbono	CO2
18	Sulfuro de Hidrógeno	H2S
19	Nitrógeno	N2
20	Argón	AR
21	Helio	HE
22	Neón	NE
23	Kriptón	KR
24	Hidrógeno	H2
25	Oxígeno	O2

etiquetado. La capacidad máxima de almacenamiento en este programa es de 150 corrientes y de 8 compuestos diferentes.

Preprocesamiento.

Como anteriormente ya se mencionó, el preprocesamiento es una etapa que sirve para preparar los datos con el fin de proseguir con el cálculo de corrientes y equipo. Está comprendida básicamente por el suministro de constantes físicas, la adaptación de estas para poderse utilizar en el método de estimación de propiedades termodinámicas seleccionado, la transformación de la información de corrientes y propiedades físicas a las unidades escogidas, y el arreglo adecuado de los archivos de almacenamiento de información.

Salida.

La salida de información tiene diferentes modalidades, es decir, puede tomar la forma de tablas donde se presenta la información alimentada o las constantes físicas de las sustancias involucradas en el proceso, en forma de rastreos de aquellos módulos de cálculo que se sabe de antemano no presentan dificultades, etc. Estas no se encuentran centralizadas en un número pequeño de subprogramas, sino que se encuentran esparcidas en todo el paquete de subrutinas.

Adicionalmente a las modalidades ya mencionadas, existen otras formas de salida de información localizadas en subrutinas específicas para proporcionar al usuario los datos detallados o concisos de las corrientes exis

tentes en el proceso y en casos particulares, los costos involucrados y el estado inicial, intermedio y final de una optimización. Simultáneamente, en cada hoja escrita se imprime en la parte superior el título del trabajo, el usuario, la fecha y el número de hoja correspondiente.

En la Tabla 6.2, se enlistan las subrutinas encargadas de las tres operaciones anteriormente mencionadas.

Cálculo.

Las subrutinas asignadas a realizar el cálculo de un proceso se clasifican en módulos unitarios, módulos para la determinación de una o dos fases, módulos de estimación de propiedades termodinámicas y módulos matemáticos de optimización.

Como anteriormente se había mencionado, los módulos unitarios implementados en esta tesis cubren únicamente los aspectos básicos de los equipos necesarios para representar un ciclo de refrigeración mecánica. La Tabla 6.3 muestra las subrutinas desarrolladas.

Casi la totalidad de las subrutinas de equipos verifican la fase y las condiciones de las corrientes generadas antes de que la información vuelva al programa ejecutivo. Los cálculos necesarios se ejecutan a través de los módulos para la determinación termodinámica de una o dos fases, las cuales a su vez deben recurrir a la subrutina de estimación de propiedades. El número de veces que se ejecutan estos mismos pasos es considerablemente grande, y de aquí la importancia que reviste el contar con subrutinas de cálculo lo más eficientes posibles.

TABLA 6.2. Subrutinas de entrada, preprocesamiento y salida de información.

<u>Nombre</u>	<u>Función</u>
	<u>Lectura de Datos</u>
RETIT	Ejecuta la lectura del título del trabajo, usuario y fecha de ejecución.
INDATA	Ejecuta la lectura de los índices de componentes, la información de corrientes y los parámetros de control.
INOUT *	Lee el vector inicial de variables independientes, los parámetros de optimización, los criterios de convergencia y el número máximo de iteraciones, para el método de Fletcher.
INOP	Ejecuta la lectura de los parámetros de optimización, los criterios de convergencia y el número máximo de iteraciones para el método de la Sección Dorada.
	<u>Preprocesamiento</u>
REPROP	Extrae del BLOCK DATA las constantes físicas y establece las unidades para los cálculos internos.
BLOCK DATA	Almacena las constantes físicas necesarias para la estimación de las propiedades termodinámicas de 25 compuestos de bajo peso molecular.
	<u>Salida de Información</u>
TITULO	Imprime los encabezados de cada hoja.
CORRS	Ejecuta la impresión detallada de las corrientes resultantes de los balances de materia y energía.
CORRS3	Ejecuta en forma escueta la impresión de las corrientes resultantes de los balances de materia y energía.
INOUT	Ejecuta las impresiones iniciales, intermedias y finales de la optimización por el método de Fletcher.

* NOTA: Las subrutinas con asterisco en la parte superior fueron desarrolladas originalmente por Farías (1975).

TABLA 6.3. Módulos Unitarios

<u>Nombre</u>	<u>Función</u>
MEZCLA	Mezcla n corrientes de entrada para obtener una de salida.
COMPRES	Ejecuta la compresión politrópica de una corriente gaseosa.
VALVU	Realiza la expansión isoentálpica de una corriente.
EXPAN	Ejecuta la expansión politrópica de una corriente.
DIVIDE	Divide una corriente en n corrientes de salida de acuerdo a valores previamente establecidos.
IGUAL *	Iguala las características físicas de dos corrientes.
UNDER *	Calcula el número de platos de una torre de destilación con las ecuaciones de Underwood para mezclas binarias.
DIAM *	Calcula el diámetro de una columna con las ecuaciones de Souders-Brown y un polinomio ajustado a la curva K_s vs L/V $(\rho_L/\rho_V)^{1/2}$ para un espaciamiento entre platos de 9 pulg.
TML	Calcula la diferencia de temperatura media logarítmica entre dos corrientes que intercambian calor.

* NOTA: Las subrutinas con asterisco en la parte superior fueron desarrolladas originalmente por Villiesid, (1975).

Dada la importancia que poseen estos módulos, se encuentran protegidos con toda clase de recursos para evitar al máximo la presencia de errores en su ejecución.

En la Tabla 6.4, se ilustran las subrutinas para la determinación de una y dos fases, además de la asignada para la estimación de propiedades termodinámicas.

Los módulos de optimización, como su nombre lo indica; están diseñados para la determinación de los valores de las variables independientes que minimizan o maximizan una función objetivo previamente estructurada. Cada método de optimización está integrado por varias subrutinas con funciones específicas. En la Tabla 6.5 estas se describen.

Conclusión.

El simulador de procesos criogénicos es un sistema enfocado a diseño. Su etapa de desarrollo es primitiva, pero su estructura variable le permite resolver nuevas situaciones y simultáneamente crecer en cuanto a cantidad de subrutinas y complejidad de estas.

El corazón del sistema constituido por las ecuaciones de estado anteriormente mencionadas, los polinomios adimensionales y los algoritmos para la determinación del equilibrio vapor-líquido y de una fase es un excelente comienzo y un paso firme hacia el futuro.

La implementación en este sistema de los diversos métodos de optimización alientan la investigación dentro de este campo aún poco explorado y permitirán en un futuro indeterminado el diseño de mejores procesos a un menor costo.

TABLA 6.4. Subrutinas para la estimación de las propiedades termodinámicas y determinación de una y dos fases.

<u>Nombre</u>	<u>Función</u>
EQST	Calcula las propiedades termodinámicas de un sistema sencillo o multicomponente. Para el gas ideal utiliza las ecuaciones adimensionales de Passut y Danner, para el cálculo de la desviación a la idealidad se disponen de las ecuaciones de estado de Soave, Barnés o Soave - Barnés.
PKNOWN	Determina las condiciones de una fase sea ésta líquido, vapor o fase densa cuando, además de la composición y la presión del sistema, se especifican cualquiera de las siguientes variables intensivas: Temperatura, entalpía molar o entropía molar.
FLASH	Determina las condiciones termodinámicas de dos fases en equilibrio, cuando se proporcionan como datos la composición del sistema y dos de cualesquiera de las siguientes variables intensivas: Presión, temperatura, relación de vaporización, entalpía molar y entropía molar.

TABLA 6.5 Subrutinas de Optimización

<u>Nombre</u>	<u>Función</u>
	<u>Sección Dorada</u>
SECDOR	Lleva a cabo la búsqueda del óptimo en un espacio unidimensional a través del método de la sección-dorada.
	<u>Fletcher</u>
MFRI *	Realiza la minimización de la función objetivo en un espacio n-dimensional utilizando el método de Fletcher.
ESCAL *	Lleva a cabo el producto escalar de dos vectores.
VECTOR *	Lleva a cabo el producto de una matriz por un vector.
TRANS	Transforma las variables libres manejadas internamente en MFRI, en variables con significado físico que satisfacen las restricciones del modelo de la función objetivo. (Esta subrutina es diseñada para el problema específico).
FUNCT *	Calcula el gradiente numérico de la función objetivo.

* Todas las subrutinas con asterisco en la parte superior fueron originalmente desarrolladas por Farías (1975).

PARTE IV. ANALISIS, OPTIMIZACION Y SINTESIS DE UN PROCESO DE LICUEFACCION DE ETILENO.

CAPITULO 7. DISEÑO EVOLUTIVO DE UN PROCESO DE LICUEFACCIÓN DE ETILENO.

Resumen

Este trabajo describe la síntesis del proceso óptimo para la licuefacción de etileno, como resultado de la evaluación preliminar de alternativas de proceso para la ampliación de la terminal de etileno líquido que Petróleos Mexicanos proyecta construir en Pajaritos, Veracruz.

La Configuración óptima finalmente obtenida por medio del diseño evolutivo presentó una reducción de 37% en la inversión total y 36% en los costos de operación con respecto a la configuración original.

Introducción

La selección del proceso más adecuado para licuar una corriente gaseosa de etileno, como cualquier otro proceso, consiste básicamente en elegir un arreglo de operaciones determinadas que satisfagan las restricciones existentes. para posteriormente analizar sus ventajas y desventajas a la luz de algun criterio seleccionado. Si al acabar ésta secuencia se visualiza un mejor arreglo se repite nuevamente la síntesis y el análisis correspondiente.

Este procedimiento es tan antiguo como la humanidad misma, pero dentro de la Ingeniería Química se tienen escasamente alrededor de cinco años tratando de codificar y definir fronteras a lo que se le ha dado por nombrar "La Síntesis de Procesos". En este lapso se ha avanzado para estructurar

la lógica inductiva necesaria para concebir procesos, con capacidad de transformar las alimentaciones conocidas a productos requeridos.

Por lo que toca al análisis de proceso, ésta disciplina ha logrado un gran desarrollo y su aplicación a la evaluación preliminar de procesos es directa.

Dentro de la síntesis de procesos existen dos formas para generar nuevas configuraciones; Una de ellas utiliza reglas heurísticas basadas en un conocimiento profundo del sistema en cuestión, o simplemente basadas en la intuición o sentido común. Si se elige este camino, la magnitud del problema se reduce sensiblemente, pero no existe certeza de obtener el óptimo global. La otra opción consiste en emplear un método algorítmico para encontrar al óptimo global entre todas las posibles alternativas, con la desventaja de aumentar considerablemente la complejidad del problema.

Para seleccionar la más adecuada es necesario balancear los pros y contras de ambos enfoques.

En este trabajo se optó por la primera alternativa, pues se disponía de las reglas heurísticas desarrolladas anteriormente por Barnés (Barnés y King, 1974) para sistemas de refrigeración y licuefacción en cascada y de ésta manera, aunque no se lograra hallar el óptimo global, la magnitud del problema se mantendría dentro de los límites de las capacidades existentes para resolverlo.

Como método de síntesis se aplicó el diseño evolutivo para encontrar la configuración óptima para licuar una corriente gaseosa de etileno (King et al, 1972).

La Síntesis por Diseño Evolutivo

El diseño evolutivo consiste en proponer una configuración base y a partir del análisis de ésta, generar una modificación con el objeto de reducir el efecto de la principal contribución al costo global del proceso. Si dicha modificación tiene éxito, se aplica el método en forma recursiva, partiendo de la mejor configuración propuesta hasta el momento, y continuando hasta que no se encuentre ninguna modificación adicional que mejore la economía del proceso. Este método tiene la ventaja de permitir la evaluación cualitativa del efecto de cada una de las modificaciones, pudiéndose discriminar las que tienen gran repercusión en la economía global del proceso de las que no la tienen y permitiendo incorporar al proceso de selección, criterios diferentes al económico.

Para el análisis de la configuración en turno es necesario contar con un modelo matemático capaz de representar el proceso físico y una función objetivo que suministre alguna medida de la efectividad en el cumplimiento de las restricciones establecidas. Adaptada a la función objetivo se debe tener un método matemático de optimización con el objeto de tener una base común de comparación. Finalmente, para la síntesis se debe contar con reglas heurísticas que reduzcan el enorme número de posibles modi-

ficaciones a solo unas cuantas.

El Proceso de Licuefacción

La refrigeración mecánica es un proceso en el cual una sustancia denominada refrigerante acepta calor de una fuente de baja temperatura y lo rechaza a un medio de mayor temperatura.

En el proceso de licuefacción, el calor sensible y latente extraído de la corriente de proceso constituye la carga de refrigeración. Si la menor temperatura a la que se debe suministrar la refrigeración se localiza por debajo de la mínima temperatura disponible, usualmente establecida por la presión de admisión al compresor, es necesario utilizar otro refrigerante que opere en cascada con el anterior. es decir, el medio de enfriamiento de este nuevo ciclo es el refrigerante de mayor temperatura.

Existe un número de posibles modificaciones para mejorar el comportamiento de un ciclo. Las consideradas en este estudio son (Fig.7.1):

Economizadores

El refrigerante líquido puede ser expandido a una presión intermedia, donde el vapor formado durante la expansión se separa del líquido remanente, antes de proseguir con la expansión subsiguiente.

Cargas de Refrigeración Laterales

Parte de la demanda de refrigeración puede ser satisfecha con un nivel inter

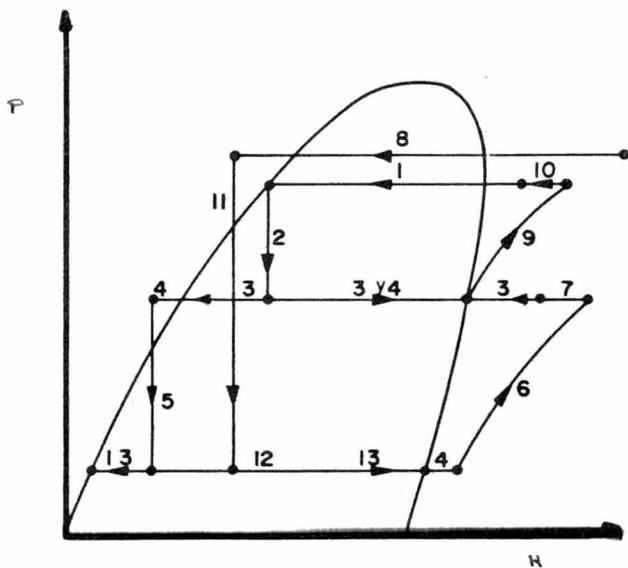
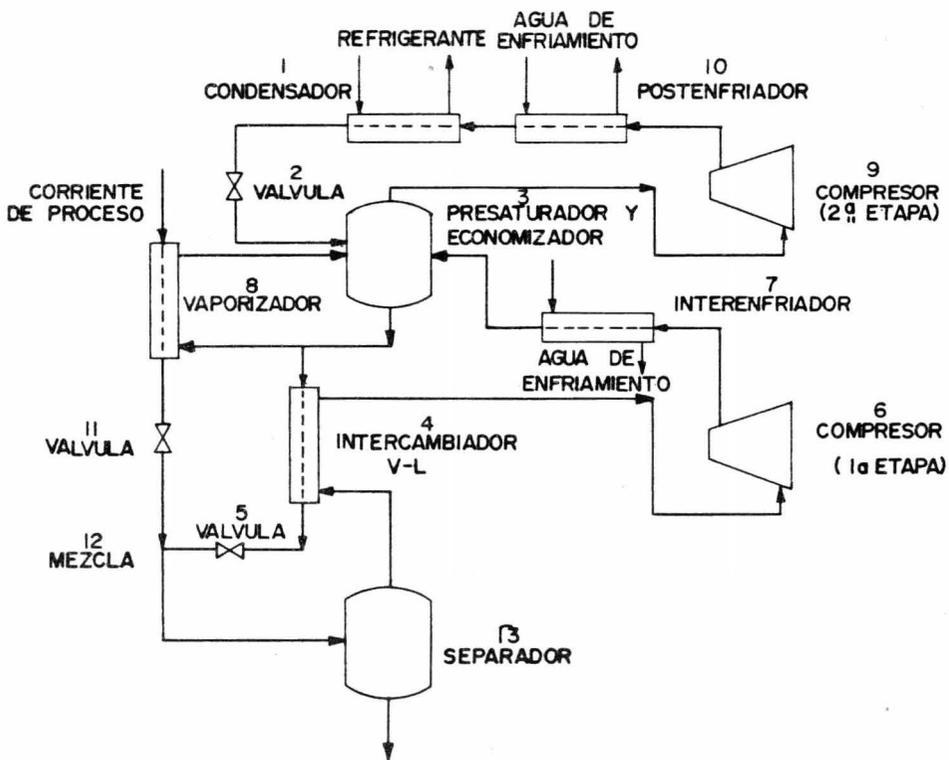


Fig.7.1 Posibles Modificaciones a un Sistema de Licuefacción

medio, expandiendo una porción del líquido y evaporándolo en un equipo, el vapor resultante es admitido en un punto intermedio del compresor.

Postenfriadores

Es posible enfriar el vapor resultante de la compresión final con un refrigerante más caliente y barato que el utilizado en la condensación.

Interenfriadores

Cuando la temperatura de un vapor parcialmente comprimido es reducida por medio de un enfriamiento con agua u otro refrigerante, antes de proseguir con la compresión, se ve disminuido el trabajo consumido y el postenfriamiento.

Presaturadores

El vapor parcialmente comprimido se introduce en el economizador correspondiente a la presión intermedia, evaporando una porción del refrigerante líquido. Los resultados son similares a los obtenidos con interenfriadores.

Cambiadores líquido - vapor

El vapor es sobrecalentado antes de ser comprimido subenfriando simultáneamente el líquido que va a ser expandido. La refrigeración obtenida del vapor es recuperada cuando el líquido es evaporado después de la expansión. Este cambio aumenta la cantidad de refrigeración por unidad de flujo pero incrementa el trabajo de compresión y la carga de enfriamiento.

Licuefacción en Ciclo Abierto

Cuando el refrigerante y la corriente de proceso son la misma sustancia se pueden unir las dos en un punto adecuado del ciclo de refrigeración y substituir el vaporizador por un tanque separador. El líquido es la corriente de proceso y el vapor se retorna al compresor. De esta manera se eliminan las irreversibilidades asociadas con el intercambio térmico a través de un equipo.

Descripción del Proceso

La corriente de proceso esta constituida prácticamente por etileno puro (tabla 7.1), con un gasto de 12.5 Ton. Métricas/hr. a 300 lb/pulg² y 95° F. Y se desea almacenarla en fase líquida a 15.8 lb/pulg² y -151° F.

Se dispone de dos ciclos de refrigeración en cascada. El primero constituido por una mezcla con alto porcentaje de propileno (tabla 7.1), con una presión mínima de admisión al compresor centrífugo de 16.5 lb/pulg². Para la condensación se dispone de agua de enfriamiento con un rango de 25° F (90° F a 115° F). En el segundo ciclo se emplea como refrigerante el mismo etileno de alimentación, siendo la presión mínima de admisión al compresor de 15.8 lb/pulg². El equipo que suministra el trabajo es un compresor reciprocante. El sobrecalentamiento y condensación del etileno se realiza con el refrigerante del ciclo superior.

Modelo Matemático

En esta etapa del proyecto es de interés detectar únicamente la diferen-

TABLA 7.1

Composición de la Corriente de Proceso y de los Refrigerantes Empleados

Componentes	C. de Proceso	Ciclo de mayor temp.	Ciclo de menor temp.
Etileno	.9997		.9997
Etano	.0003	.0367	.0003
Propileno		.9528	
Propano		.0105	

cia global de costos entre las diferentes configuraciones sintetizadas, por lo tanto, es importante tomar en consideración solamente aquellos elementos más relevantes en la economía del proceso, despreciando las contribuciones de costo comunes a todas ellas o aquellas que carecen de importancia. Además, como el modelo matemático es ejecutado un gran número de veces dentro de la optimización, debe ser bastante simple, pero al mismo tiempo, debe reflejar adecuadamente la realidad física.

Por tales razones se consideraron a los refrigerantes y a la corriente de proceso como sustancias puras. Solo se justificaría considerarlos como mezclas multicomponentes si se desea llevar a cabo un diseño muy detallado del proceso, y ésto solo una vez que ya ha sido seleccionada la configuración más adecuada.

Las propiedades termodinámicas fueron calculadas siguiente un procedimiento de dos etapas. En la primera, las propiedades del gas ideal se calculan utilizando los polinomios desarrollados en el primer capítulo - ajustando los datos de entalpia reportados por York y White (1944) para el etileno, y por Goldman y Marchman (1951) para el propileno. En la segunda etapa se corrige el comportamiento ideal por medio de la ecuación de Soave (Soave, 1972). Se ha demostrado que este método es bastante exacto en ésta clase de cálculos (Flores y Barnés, 1975). El modelo matemático fue construido con el simulador de procesos criogénicos de estructura variable (Capítulo 6) implementado en la computadora -

BURROUGHS 6700 del CSC. Los parámetros de los equipos utilizados se encuentran resumidos en la Tabla 7.2.

Como un sistema de refrigeración en cascada, en el que cada ciclo maneja como refrigerante una sustancia pura, puede representarse en un diagrama presión-entalpía (Fig. 7.1), se pudo utilizar la teoría de redes para transformar un cálculo clásicamente iterativo en un cálculo directo, con la consiguiente reducción drástica en el tiempo de cálculo. Solo de esta manera fué posible llevar a cabo la optimización de los procesos, con un número de iteraciones del orden de 17 y evaluaciones de la función objetivo de 600, pues fué imperativo calcular el gradiente en forma numérica.

La función objetivo

La optimización necesita una función objetivo que proporcione como resultado alguna medida de la efectividad con la que el proceso satisfaga las especificaciones del proyecto. El objetivo de un sistema de refrigeración es el de satisfacer la demanda al menor costo posible, por lo que pareció razonable considerar como medida de la efectividad del sistema, el costo total anual para licuar la corriente de proceso.

Los costos totales anuales que integran la función objetivo pueden desglosarse en costos de operación y costos fijos anuales. Los costos de operación están constituidos por el de la energía eléctrica requerida para operar los compresores, el del agua de enfriamiento y los costos de man

TABLA 7.2

Parámetros de Equipo
(Ludwig, 1975)

Compresores

Eficiencia del Compresor de propileno	80%
Eficiencia del Compresor de etileno	80%

Coeficientes de Transferencia de Calor

Concepto	U(BTU/hr-pie ² -°F)
Desobrecalentamiento de propileno-calentamiento de agua	40
Condensación de propileno-calentamiento de agua	115
Subenfriamiento de propileno-sobrecalentamiento de propileno	35
Desobrecalentamiento de etileno-vaporización de propileno	35
Condensación de etileno-vaporización de propileno	90
Subenfriamiento de etileno-vaporización de etileno	40

Caída de Presión en Equipo de Intercambio Térmico

Concepto	P(lb/pulg ²)
Desobrecalentamiento	5
Condensación	5
Subenfriamiento	5
Vaporización tipo alberca	0

tenimiento dados como un porcentaje de la inversión fija total (Tabla 7.3). Los costos fijos están compuestos por la amortización de la inversión de capital fija y el interés del capital invertido, en función del costo de compra de equipo (Tabla 7.4). Este a su vez incluye los costos de los compresores y de los cambiadores de calor (Tabla 7.5). El costo de los tanques separadores no fue incluido, así como tampoco los motores eléctricos. Los primeros porque no existe mucha variación en costo de configuración a configuración, y porque su contribución no es muy importante, y los motores eléctricos porque solo se encuentran disponibles en tamaños discretos, introduciendo discontinuidades en la función objetivo (Barnés et al, 1975).

El Problema de Optimización

Después de un análisis preliminar se encontró que el número de variables que determina completamente a todas y cada una de las configuraciones sintetizadas puede agruparse en tres grupos:

- a) La presión de condensación en cada uno de los ciclos. Estas presiones determinan a su vez el mínimo acercamiento de temperatura en los condensadores; por lo que estas presiones deberán ser siempre mayores a las de saturación correspondientes a las temperaturas de los medios de enfriamiento (propileno y agua).
- b) Los niveles de presión intermedios en ambos ciclos. Se deben tomar las medidas convenientes para que el método de optimización no altere el orden de los niveles intermedios y que el nivel intermedio de

TABLA 7.3

Costos de Operación

Costos de Servicios

	Precio Unitario	Referencia
Energía Eléctrica	\$0.25/Kw-hr	Cabrera, 1975
Agua de Enfriamiento	\$0.15 / m ³	Cabrera, 1975
Costo Anual de Mantenimiento = 0.04 x (IFT)		Barnés et al. 1975

TABLA 7.4. Costos Fijos

Amortización de la Inversión de Capital Fijo (AIC)

$$AIC = \frac{i}{(i-1)^n - 1} \quad (IFT)$$

Interés del Capital Invertido (ICI)

$$ICI = i \quad (IFT)$$

Costos Fijos Anuales (CFA)

$$CFA = AIC + ICI$$

donde: $n = 10$

$$i = 25\%$$

Inversión Fija Total (IFT)
(Peters & Timmerhaus, 1968; Bourguet, 1970)

Costo de Compra de Equipo (CCE)	1.00
Instalación	0.40
Instrumentación	0.20
Tubería	0.80
Aislamiento	0.35
Instalación Eléctrica	0.05
<hr/>	
Costo Directo de la Planta (CDP)	2.80
Ingeniería Supervisión (0.10 CDP)	0.28
Gastos de Construcción (0.10 CDP)	0.28
Honorarios de Constructores (0.06 CDP)	0.16
Contingencias (0.10 CDP)	0.28
<hr/>	
Inversión Fija Total (IFT)	3.80

TABLA 7.5. Estimación de Costos de Compra de Equipo

Equipo de Intercambio de Calor

$$CCE = X (\text{Area})^y$$

donde: CCE = Costo de Compra de Equipo, \$

X = 980, para acero al carbón

y = 0.6

Area = Area de transferencia menor de 10,000 pies²

Equipo de compresión de vapor.

$$CCF = CCE_1 \frac{\text{Pot}}{\text{Pot}_1}^y$$

donde: CCE = Costo de Compra de Equipo, \$

Pot = Potencia, HP

Compresor Centrifugo

$CCE_1 = \$4,290,000.00$ (acero cromo niquel 3%)

$Pot_1 = 3,200$ HP

y = 0.6

Compresor Reciprocante

$CCE_1 = \$1,050,000.00$ (Acero cromo niquel 3%)

$Pot_1 = 630$ HP

y = 0.7

TABLA 7.5. (Continuación)

Factores de corrección por material de construcción

(AIChE Student Contest Problem, 1959; Perry, 1973)

<u>Material</u>	<u>Cambiador de Calor</u>	<u>Compresor</u>	<u>Rango de Temp. (°F)</u>
Acero al Carbón	1.00	0.70	Mayor de -20° F
Acero cromo níquel 3%	2.12	1.00	-20° F a -154° F
Acero cromo níquel 9%	3.00	1.15	-154° F a -280° F

mayor presión sea siempre menor al de condensación.

- c) Las temperaturas de las corrientes de salida de todos los cambiadores de calor, excepto los condensadores.

Se deben imponer restricciones para asegurar siempre una diferencia positiva entre éstas y las de los refrigerantes usados. Aun más, las temperaturas de salida deben ser siempre iguales o menores que las de entrada. Cuando esta última restricción de desigualdad es activa el cambiador de calor correspondiente desaparece del diagrama de flujo.

Al llevar a cabo la síntesis del proceso óptimo el número de variables independientes a optimizar varió desde 11 para la configuración más compleja, hasta 7 para la más sencilla.

La función objetivo se acopló a una serie de subrutinas para la optimización de funciones no lineales de múltiple variable desarrolladas por Ramírez y Farías (Farías, 1975). Estas subrutinas hacen uso de un algoritmo de variable métrica propuesto por Fletcher (1970), el cual usa un método particularmente eficiente para aproximar la inversa de la matriz Hessiana.

El diagrama de bloques representando el arreglo necesario para optimizar cualquier configuración se ilustra en la Figura 7.2

Estrategia de la Síntesis del Proceso Optimo

El único requisito que falta llenarse para poder aplicar el diseño evolutivo son las reglas heurísticas.

Las reglas de diseño necesarias para sistemas de licuefacción y refrigerau

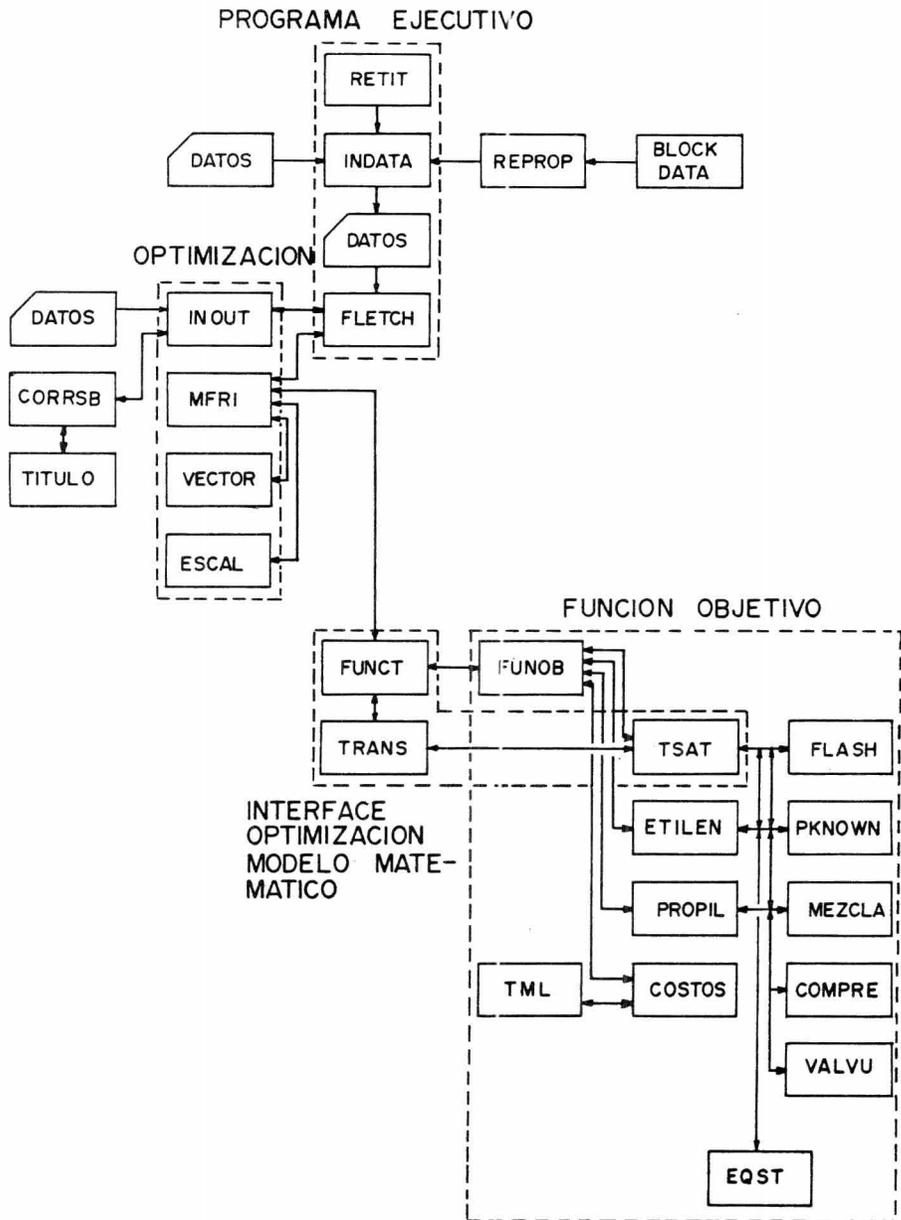


Fig.7.2 Diagrama de Bloques para el Problema de Optimización.

ción en cascada fueron obtenidas del análisis preliminar de procesos - (Barnés y King, 1974), basándose en la descomposición de ciclos y aplicando los principios de la teoría de gráficas (Ver apéndice C).

Como configuración base para el desarrollo que se presenta a continuación se seleccionó el diagrama de flujo originalmente propuesto a Proyectos y Construcciones Industriales Rodim, S. A. de C. V., para su estudio (Figura 7.3).

La evaluación económica mostrada en la Tabla 7.6, indica para la alternativa 1, un costo considerablemente alto en las operaciones de compresión tanto en inversión de equipo como en energía eléctrica.

Analizando el ciclo de etileno se observa una temperatura de condensación muy por arriba de la corriente de propileno refrigerante. Si bien el área del condensador correspondiente será pequeña la medida repercute en una elevación de los costos del compresor de etileno, de la energía eléctrica y del flujo de propileno necesario en el ciclo superior.

En el ciclo de propileno existen cuatro niveles de presión intermedios, los dos primeros abastecen la carga de refrigeración externa. Al vapor resultante del segundo indebidamente se le abate su presión (Regla No. 1), malgastando su energía, sin obtener ningún provecho.

Al llevar a cabo la optimización se abate la presión de condensación en el ciclo de etileno en concordancia con la regla 2, hasta un valor donde se balancean los costos del condensador y los restantes. Los dos primeros niveles de propileno se reducen a uno, para tener un mayor gradiente de -

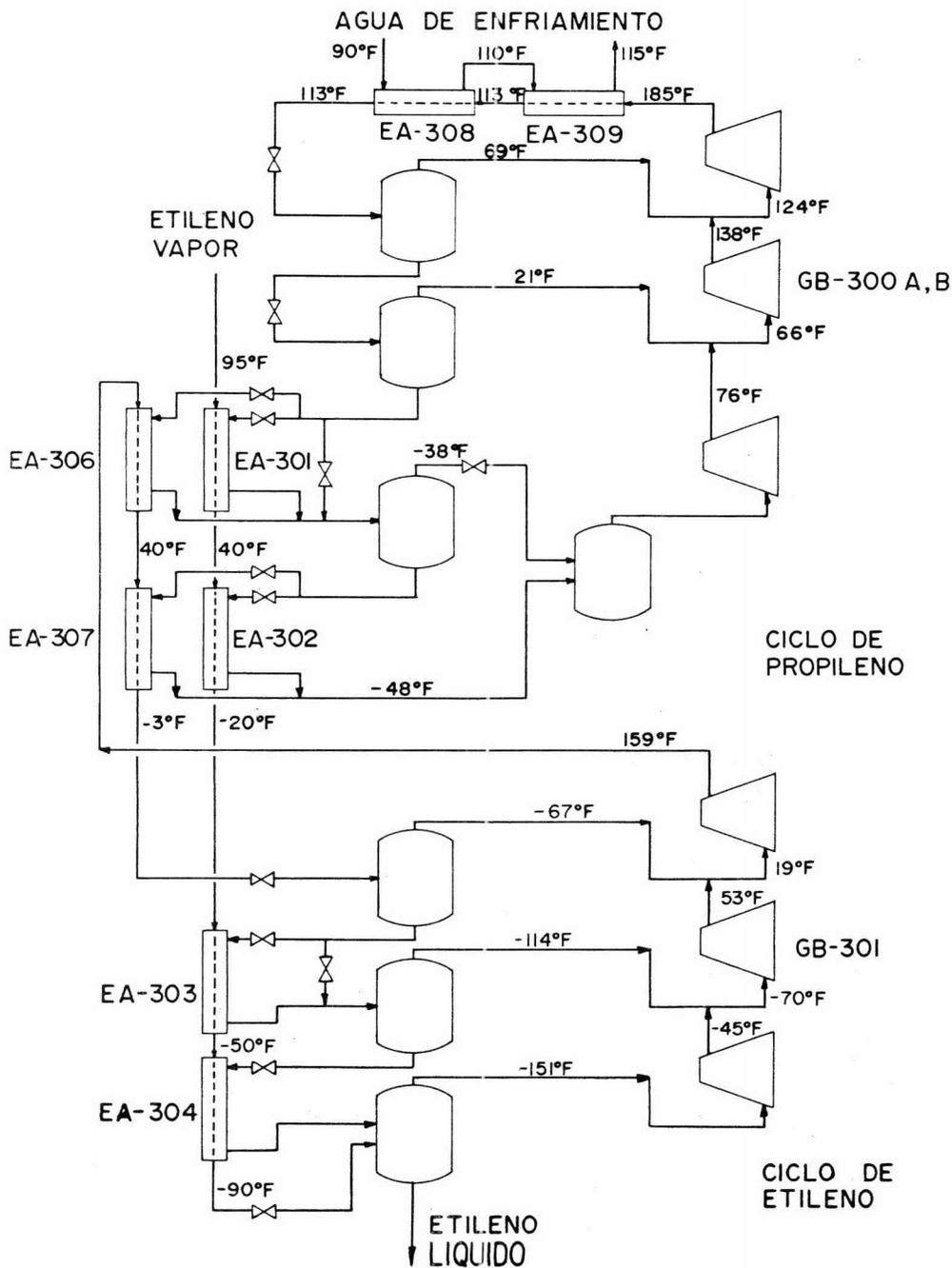


Fig.7.3 Configuración Base

TABLA 7.6. Evaluación Económica de las Configuraciones Sintetizadas (en Miles de Pesos)

Número de Alternativa	1		2		3		4		5		6		7	
	Or.	Op.												
Costos de Compra de Equipo														
Compresor de Etileno	1.417	850	838	870	792	742	720	720	753	808	748	802	768	849
Compresor de Propileno	4.040	3.521	3.171	3.142	3.124	3.118	3.133	3.133	2.207	2.214	2.206	2.225	2.198	2.198
Cambiadores de Calor	985	1.269	1.392	1.213	1.025	1.021	1.003	1.003	1.617	1.117	1.309	1.006	1.482	1.002
Costo Total	6.442	5.640	5.401	5.225	4.941	4.881	4.855	4.855	4.577	4.139	4.263	4.033	4.448	4.049
Inversión Fija Total	24.481	21.431	20.523	19.852	18.777	18.546	18.451	18.451	17.392	15.726	16.201	15.327	16.903	15.386
Costo Fijo Anual	6.855	6.001	5.746	5.559	5.258	5.193	5.166	5.166	4.870	4.403	4.536	4.292	4.733	4.308
Costo de Operación														
Agua de Enfriamiento	355	320	312	312	308	306	306	306	308	311	308	312	308	311
Energía Eléctrica	5.754	4.218	3.619	3.601	3.502	3.447	3.452	3.452	3.514	3.578	3.507	3.599	3.507	3.579
Mantenimiento	979	857	821	794	751	742	738	738	695	629	648	613	676	615
Costo de Operación Anual	7.088	5.395	4.752	4.707	4.561	4.495	4.496	4.496	4.518	4.518	4.463	4.524	4.491	4.505
Costo Total Anual	13.943	11.396	10.498	10.266	9.819	9.688	9.663	9.663	9.388	8.921	8.999	8.816	9.224	8.813

temperatura en el equipo de transferencia de calor (Regla 4a) y el flujo resultante es prácticamente igual al anterior. Además se logra mejor distribución tanto en las relaciones de compresión de ambos ciclos, como en el perfil de temperatura de la corriente de proceso. A consecuencia de este rearrreglo en temperaturas desaparece el cambiador EA-304.

La función objetivo de la configuración 1 resiente un abatimiento general de los costos a excepción del equipo de transferencia de calor y en especial, del vaporizador EA-303, pues existe un desplazamiento de la carga térmica del EA-304 hacia este equipo (Figura 7.4).

En la alternativa 1 el costo del compresor de propileno sigue teniendo mucho peso y la refrigeración externa suministrada por el ciclo de propileno se hace con el nivel de presión a más baja temperatura y por lo tanto, de mayor costo. Al aprovecharse el 2o. nivel para suministrar una para suministrar una porción de la carga, disminuye el flujo de refrigerante y por lo tanto el trabajo de compresión (Regla No. 4), sin embargo se reduce el gradiente de temperatura y crece el área de transferencia. Afortunadamente la temperatura de saturación del refrigerante correspondiente es mayor de -20°F , permitiéndose un cambio en el material de construcción del EA-301 y EA-306, i.e de acero al carbón. Los resultados de la configuración 2 estan resumidos en la Tabla 7.6 y el diagrama de flujo en la Figura 7.5.

Los costos de compresión de la configuración 2 son todavía elevados y factibles de disminuir; además, debido a los cambios introducidos, el costo del

equipo de intercambio de calor ha subido ligeramente.

Para abatir los costos relacionados con la compresión es necesario hacer más eficiente el aprovechamiento de la carga de refrigeración disponible. El equipo de transferencia de calor suma irreversibilidades al proceso, pues se requiere de un gradiente para que exista flujo de calor a través de una pared metálica.

Aprovechando la identidad de composiciones entre la corriente de proceso y el refrigerante del ciclo a menor temperatura, se abre este último poco después de lograrse la condensación de la corriente de proceso. A consecuencia de ésta modificación se elimina el subenfriador EA-303, las irreversibilidades asociadas con este equipo desaparecen y, por consiguiente, disminuye el flujo de refrigerantes necesarios y el trabajo de compresión en ambos ciclos.

El acatamiento de las reglas 7 y 5a se hace evidente.

La configuración optimizada se ilustra en la figura 7.6 y los costos en la Tabla 7.6

Hasta el momento, en la alternativa 3 los costos del compresor recíprocante y del centrífugo han disminuido 48 y 23% respectivamente, a expensas de un ligero aumento en los equipos de transferencia de calor (4%). Los costos de servicios han disminuido 14% para el agua de enfriamiento y 40% la energía eléctrica. No obstante se exploraron otras modificaciones para lograr un aumento en la eficiencia termodinámica del sistema.

La siguiente modificación propuesta consistió en presaturar el ciclo de etileno en todos sus niveles intermedios. Según Barnés, presaturar los

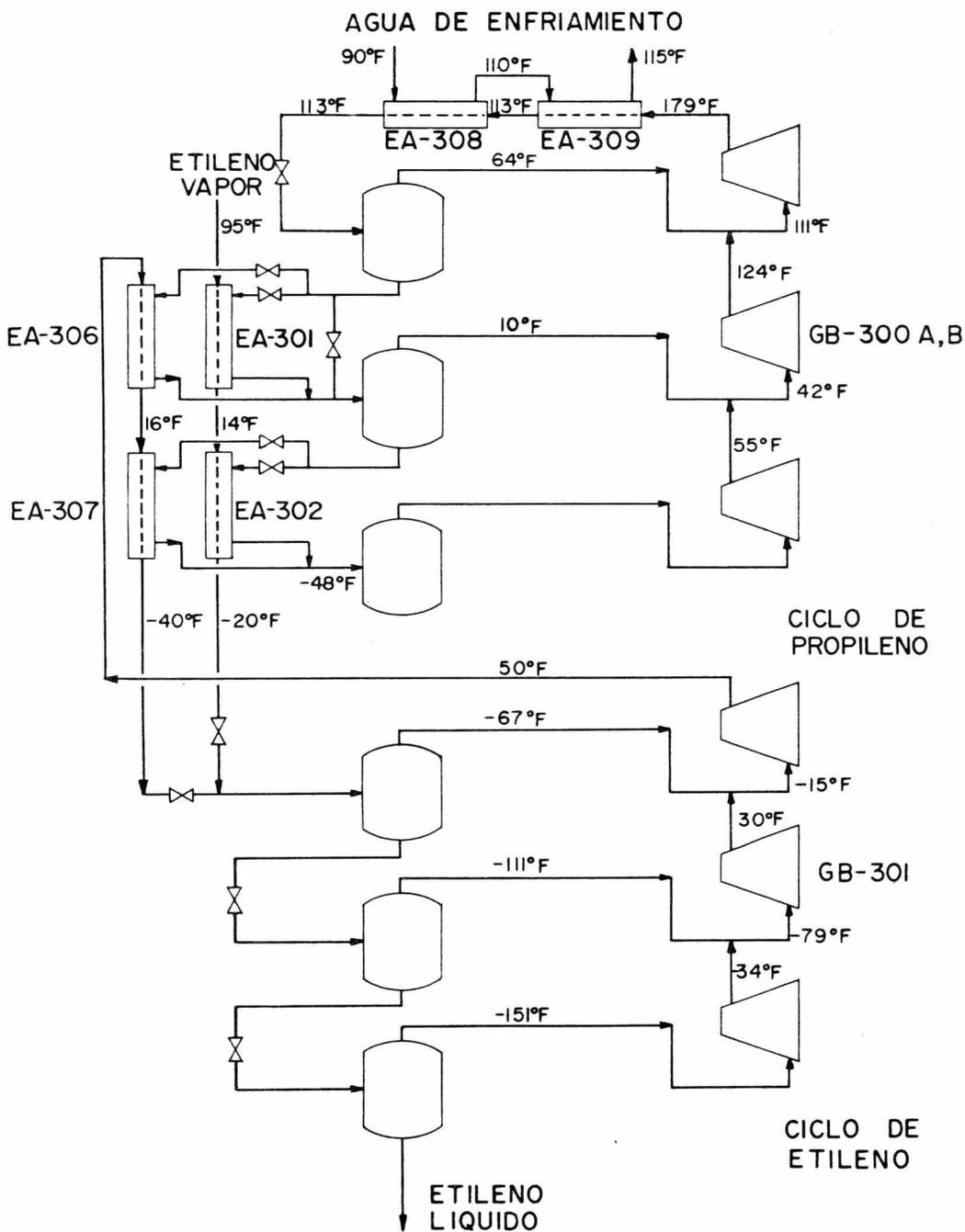


Fig. 7.6 Configuración No 3

niveles de refrigerantes de bajo peso molecular es ventajoso; el trabajo de compresión se mantiene constante, aunque existen dos factores en competencia: por un lado, la disminución en la temperatura de admisión y salida del compresor recíprocante y por el otro, el incremento en el gasto de los refrigerantes. El efecto que contribuye al éxito en esta modificación es la desaparición del equipo EA-306, pues la optimización decide que es más conveniente concentrar toda la carga térmica del etileno en el EA-307, requiriendo menor área para sobrecalentar y condensar el etileno refrigerante (Ver configuración 4 en la tabla 7.6 y la Figura 7.7). La reducción de costo es muy pequeña y por lo tanto otros criterios, además del económico deberán ser usados en la selección. Se conservará esta modificación durante el proceso de síntesis y al final se volverá a comparar con la alternativa de comprimir los vapores sin presaturación.

En este estado del desarrollo de la síntesis se observó la creciente dificultad en disminuir aún más los costos de operación; de hecho la configuración 4 ya experimentó un ascenso en estos costos. Por lo tanto, se decidió que cualquier otra modificación tendría por objeto abatir la función objetivo, a base de reducir la contribución del costo fijo anual, aún a expensas de los costos de operación.

En la Tabla 7.6 se observó que el equipo de mayor precio seguía siendo el compresor del propileno.

Analizando la configuración 4 se observa en la primera etapa de este compresor una temperatura de admisión de -48°F y, por lo tanto el material de construcción es de acero níquel 3%

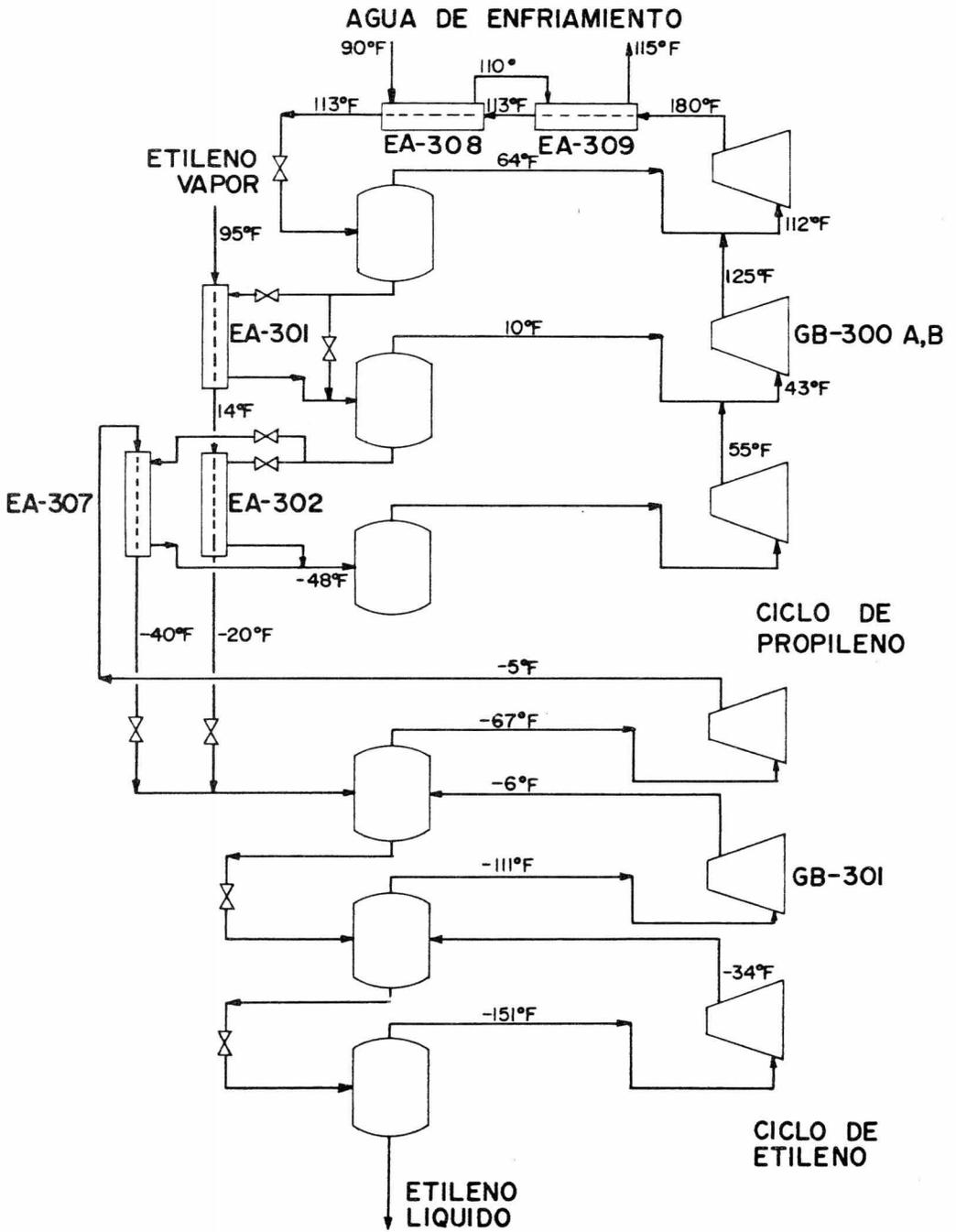


Fig. 7.7 Configuración No. 4

La siguiente modificación consiste en sobrecalentar el vapor de admisión hasta una temperatura de -20°F , mediante el subenfriamiento del líquido saturado del 2o. nivel del propileno (Regla No. 5b) y permitir así el uso de acero al carbón en la construcción del compresor. El análisis y optimización de la configuración 5 (Figura 7.8) ilustra un incremento en el trabajo de compresión del ciclo de etileno, para mantener el gradiente de temperatura en el condensador. Al añadirse el cambiador vapor-líquido en el sistema se cuenta con una caída de presión de 5 lb/pulg^2 , para contrarrestarla, la presión del nivel de propileno aumenta en la misma medida y su temperatura de saturación se incrementa sensiblemente.

No obstante lo anterior, la función objetivo disminuye $\$742,000.00$ (Tabla 7.6) y el compresor centrífugo $\$919,000.00$.

Una de las causas de la última modificación fue nuevamente el incremento en el equipo de intercambio de calor. Se pensó que abrir el ciclo de etileno aún antes del EA-302 reduciría la contribución de estos equipos a la función objetivo. La optimización de la configuración 6, lo corrobora - (Tabla 7.6). Abrir el ciclo en ese punto, reduce el gradiente necesario para la condensación de la corriente de proceso, pero usar un solo equipo en lugar de los dos existentes es ventajoso, pues el costo de compra es función del área de transferencia elevada a un exponente menor de la unidad (Tabla 7.5)

En esta etapa se puede suponer que cualquier otra modificación representaría mejoras marginales y complicaría el diagrama de flujo, a excepción de reducir el número de niveles en algunos de los ciclos. Sin embargo

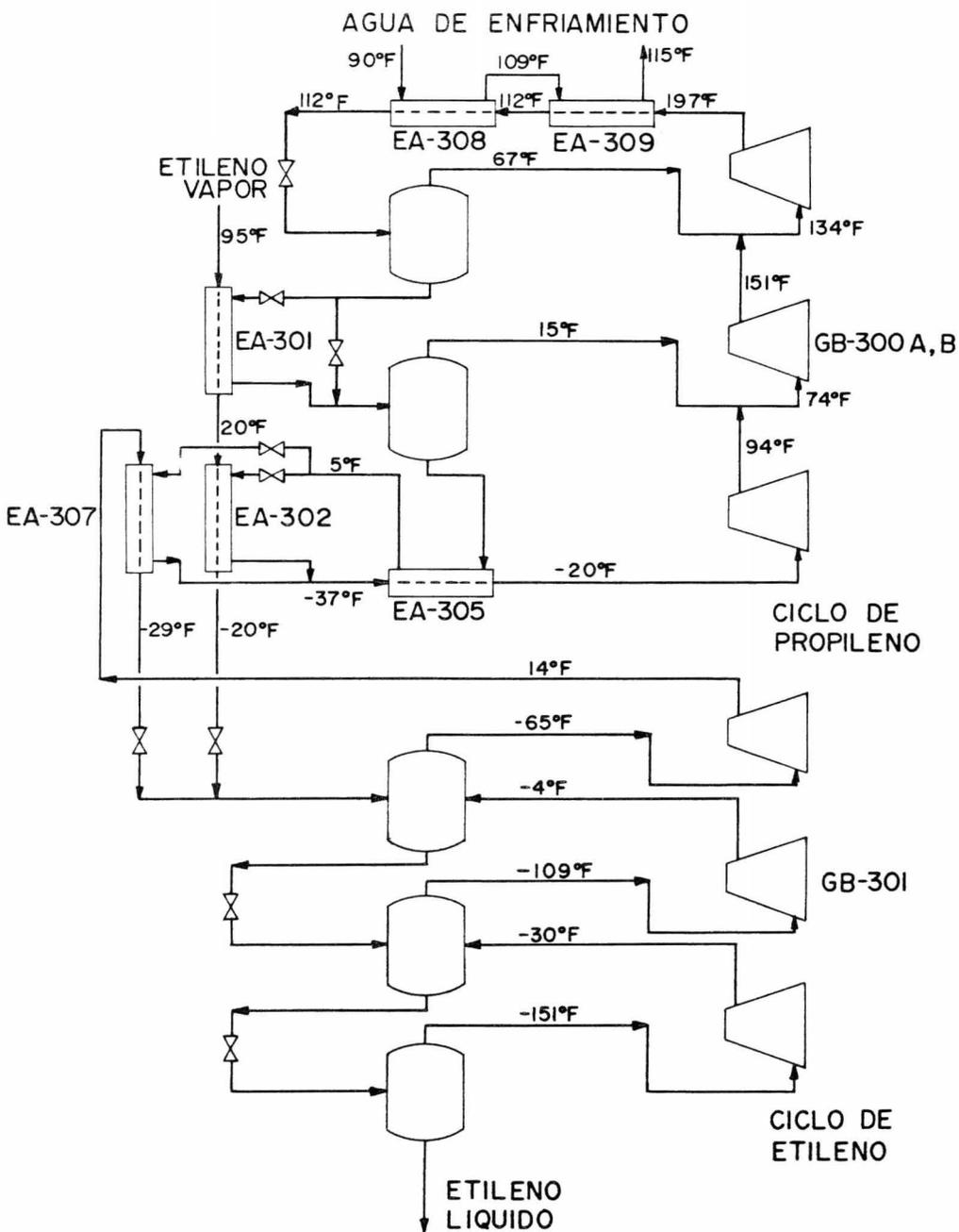


Fig. 7. 8 Configuración No 5

esta alternativa, de haber resultado económica, habría sido seleccionada automáticamente por el programa de optimización.

Antes de dar por concluida la síntesis del proceso, es necesario evaluar nuevamente, bajo las nuevas circunstancias, la alternativa de comprimir el etileno sin presaturación previa en los niveles intermedios.

En base a la configuración 6 se originó la 7, conservando la unión de las dos corrientes de etileno, antes de la condensación. En este caso, por tener una temperatura más alta la corriente de etileno a la salida del compresor es posible unir las dos corrientes inmediatamente antes del primer cambiador.

En esta forma se aprovecha la dependencia del costo de compra en función del área de transferencia, y el cambio del material de construcción a la temperatura de -20°F , aunque por otro lado, existe el aumento en los costos del compresor de etileno, para aumentar el gradiente en el EA-306 y EA-307 (Tabla 7.6 y Figura 7.9). De nuevo, la reducción en costo es muy pequeña, pero este último proceso representa un diseño más sencillo y una operación más confiable, ya que no requiere el equipo y los controles necesarios para asegurar la saturación del etileno y lograr la separación adecuada de fases.

Conclusión

Se analizaron diferentes alternativas para la licuefacción de una corriente gaseosa de etileno, partiendo del proceso inicialmente propuesto para la ampliación de la terminal de etileno líquido que Petróleos Mexicanos proyecta construir en Pajaritos, Veracruz. La aplicación del método de diseño evolutivo condujo a una configuración de proceso que representa una

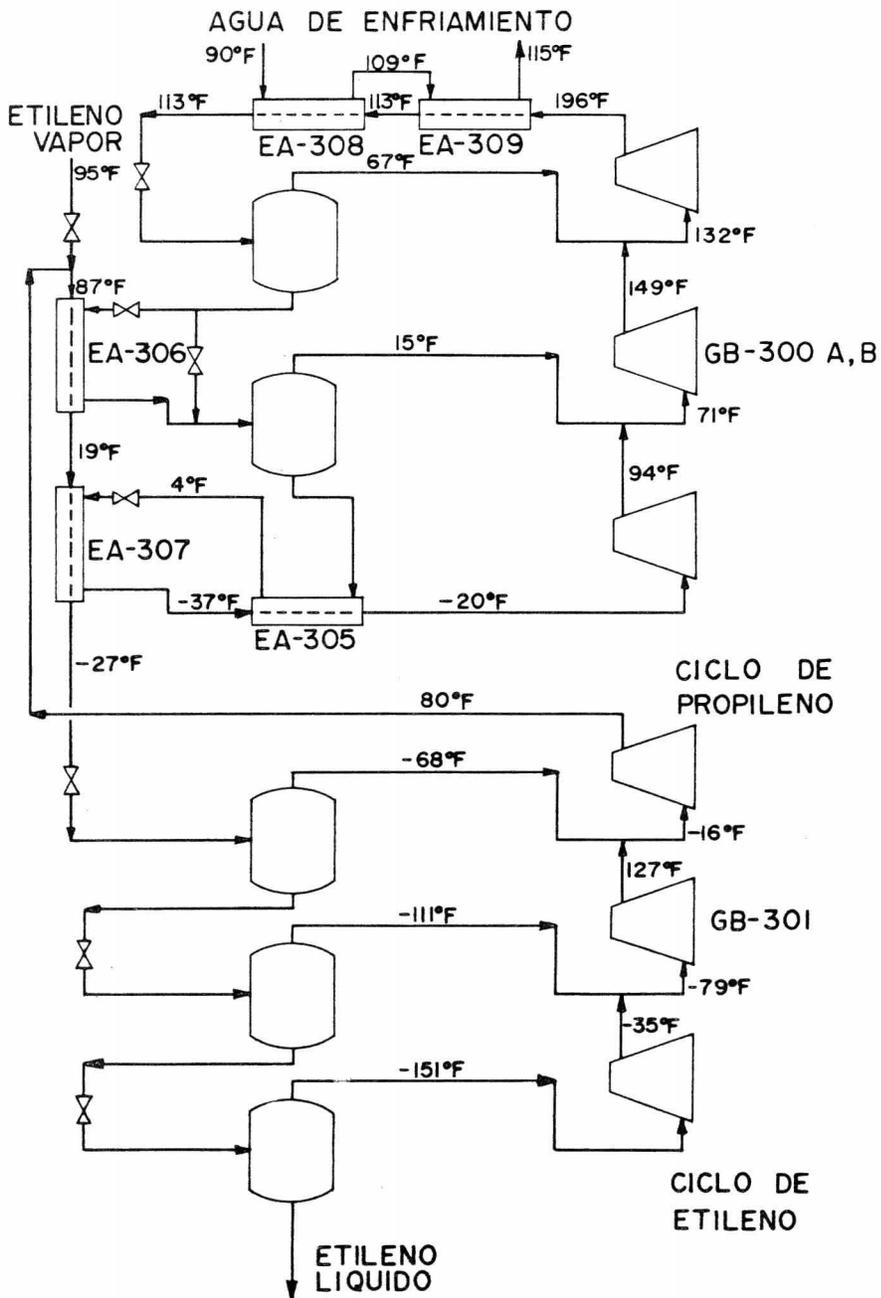


Fig. 7.9 Configuración No. 7

disminución de 37% en la inversión total y de 36% en los costos de operación con respecto a la configuración original, obteniéndose adicionalmente un diagrama de flujo más sencillo con un mínimo de equipos necesarios.

Para sintetizar la configuración de proceso óptima, fue necesario implementar el modelo matemático en la computadora, optimizar las variables económicas con un método eficiente y aplicar reglas de diseño previamente desarrolladas.

APENDICE A. CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS

1. Cálculo del Factor de Compresibilidad.

En general, para el diseño de un proceso se seleccionan como variables independientes la presión y la temperatura y, a partir de éstas, se calculan las demás propiedades termodinámicas.

Para ésto es indispensable calcular en primer lugar el volumen molar, v o el factor de compresibilidad, z mediante la ecuación de estado.

Para motivos computacionales resulta más eficiente transformar la ecuación general (3.2) en una ecuación cúbica:

$$z^3 - z^2 + Sb z + Sc = 0 \quad (A-1)$$

donde:

$$Sb = A - B(1+B) \quad (A-2)$$

$$Sc = -AB \quad (A-3)$$

y

$$B = Pb_m / RT \quad (A-4)$$

$$A = Pa_m / RT \quad (A-5)$$

$$z = Pv / RT \quad (A-6)$$

Cuando la ecuación cúbica tiene tres raíces reales, la menor corresponde al factor de compresibilidad del líquido y la mayor al del vapor.

La raíz intermedia no tiene ningún sentido físico puesto que se encuenta

tra dentro de la región de equilibrio inestable. En caso de existir una sola raíz real, no puede existir más de una fase. Cuando las tres raíces son reales e idénticas, el sistema se encuentra en el punto crítico.

Existe un método analítico para resolver la ecuación cúbica (Perry, 1973) pero puede conducir a serios errores de redondeo, por lo que resulta mejor calcular las raíces empleando un método numérico, tal como el de Richmond (King, 1971), donde

$$f(z) = z^3 - z^2 + Sb z - Sc \quad (A-7)$$

$$f'(z) = 3z^2 - 2z + Sb \quad (A-8)$$

$$f''(z) = 6z - 2 \quad (A-9)$$

Y la fórmula recursiva a emplear es:

$$z^{n+1} = z^n - \frac{z f f'}{2(f')^2 - f f''} \quad (A-10)$$

Para asegurarse que el algoritmo converja hacia la solución deseada, es necesario iniciar el cálculo con un valor de z igual a cero para encontrar la raíz del líquido, e igual a uno para la raíz del vapor. El método converge usualmente en dos o tres iteraciones.

2. Propiedades Molares.

La desviación isotérmica de las propiedades de estado del gas ideal, requiere de información volumétrica integrada en forma de correlaciones generalizadas. En el desarrollo de las expresiones de las desviaciones

ciones a la idealidad que a continuación se presenta, se supone a la presión como variable explícita y a la temperatura y al volumen molar como variables implícitas. Además se considera la existencia de sistemas homogéneos formado por componentes individuales o por mezclas de - composición constante, donde son despreciables los efectos de superficie y los cambios de energía potencial o cinética causados por la presencia de campos magnéticos, gravitatorios, eléctricos, etc., y donde el único tipo de trabajo es el de presión - volumen.

Para el desarrollo subsiguiente se considera como estado estandar el correspondiente al de un gas ideal a la misma temperatura, presión y composición del sistema.

A continuación se presentan las relaciones de Maxwell y las definiciones de las propiedades de estado, que sirven de base a este estudio.

TABLA A - 1

Relaciones importantes para sistemas homogéneos cerrados (Prausnitz, 1969).

Definiciones

$$h = u + Pv \quad (A-11)$$

$$a = u - Ts \quad (A-12)$$

$$g = h - Ts \quad (A-13)$$

Ecuaciones Fundamentales.

$$du = Tds - Pd v \quad (A-14)$$

$$dh = Tds + v dP \quad (A-15)$$

$$da = -s dT - P d v \quad (A-16)$$

$$dg = -s dT + v dP \quad (A-17)$$

Relaciones de Maxwell.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = - \left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v \quad (A-18)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P \quad (A-19)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (A-20)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (A-21)$$

Desviación Isotérmica de la Energía Interna.

Estableciendo a la entropía como una función del volumen molar y la temperatura, su diferencia puede ser expresada en términos de las derivadas parciales de sus variables independientes:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT \quad (A-22)$$

Que a temperatura constante ($dT = 0$), se reduce a:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv$$

Substituyendo la relación de Maxwell representada por la ecuación A-20 en la expresión anterior:

$$ds = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv \quad (\text{A-23})$$

Al substituirse la ecuación A-23 en la ecuación A-14 y reorganizar los términos se obtiene la expresión diferencial de la energía interna.

$$du = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \quad (\text{A-24})$$

La expresión que representa la desviación al estado estandar esta integrada por dos contribuciones, por lo tanto integrando la primera de ellas desde las condiciones de un gas ideal a presión nula ($P=0$, $v=\infty$) hasta las reales ($P = P$, $v = v$) y la segunda entre los mismos límites, pero considerando un comportamiento ideal ($z = 1$). Y ya que para un gas ideal $u^\circ - u = 0$, puesto que $P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = P - \frac{RT}{v} = 0$ entonces:

$$u - u^\circ = (u - u^\infty) - (u^\circ - u^\infty) = \int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$$

Intercambiando límites de integración y transformando la ecuación a su forma adimensional.

$$\frac{u - u^\circ}{RT} = \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv \quad (\text{A-25})$$

Desviación Isotérmica de la Entalpia.

Hechando mano de la ecuación fundamental de la entalpia (ecuación A-15)

y substituyendo en ésta la ecuación A-23 a temperatura constante -
(dT = 0):

$$dh = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv + v dP \quad (A-26)$$

Sumando al lado derecho de la ecuación la expresión siguiente:

$$RT dz - d(vP) = 0 \quad (A-27)$$

Y reorganizando la expresión resultante.

$$dh = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv + RT dz \quad (A-28)$$

Intercambiando límites e integrando la ecuación adimensional de la misma manera que la ecuación A-24 se obtiene:

$$h - h^o = \frac{1}{RT} \int_v^{\infty} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv + z - 1 \quad (A-29)$$

Y substituyendo finalmente en la ecuación A-29, la expresión correspondiente de la energía interna (ecuación A-25), se reduce a:

$$\frac{h - h^o}{RT} = \frac{u - u^o}{RT} + z - 1 \quad (A-30)$$

Desviación Isotérmica de la energía libre.

Energía libre de Helmholtz.

En base a la ecuación fundamental (ecuación A-16) y ya que se trata de encontrar la expresión de la desviación isotérmica por efecto de la presión, entonces se tiene:

$$d\bar{a} = -Pdv \quad (\text{A-31})$$

Puesto que la igualdad buscada esta integrada por dos contribuciones, la primera se obtiene integrando desde las condiciones de un gas ideal a la misma temperatura y composición del sistema, pero a una presión nula ($P = 0, v = \infty$), hasta las del gas real ($P = P, v = v$) y la segunda contribución ($\bar{a}^o - \bar{a}^{\infty}$) entre límites semejantes, pero suponiendo un comportamiento ideal, es decir $z = 1$, entonces:

$$\frac{\bar{a} - \bar{a}^o}{RT} = \frac{\bar{a} - \bar{a}^{\infty}}{RT} - \frac{\bar{a}^o - \bar{a}^{\infty}}{RT} = -\frac{1}{RT} \int_{P=0, v=\infty}^{P=P, v=z\frac{RT}{P}} Pd\bar{v} + \int_{P=0, v=\infty}^{P=P, v=z\frac{RT}{P}} \frac{d\bar{v}}{v} \quad (\text{A-32})$$

Pero como:

$$\int_{P=0, v=\infty}^{P=P, v=z\frac{RT}{P}} \frac{d\bar{v}}{v} = \int_{v=\infty}^{v'} \frac{dv}{v} + \int_{v'}^{v''} \frac{dv}{v} \quad (\text{A-33})$$

Entonces substituyendo en A-32 y reorganizando.

$$\frac{\bar{a} - \bar{a}^o}{RT} = -\frac{1}{RT} \int_{v=\infty}^{v'} \left(P - \frac{RT}{v} \right) dv + \int_{v'}^{v''} \frac{dv}{v}$$

Llevando a cabo la integración del término de la extrema derecha y substituyendo v en la expresión resultante.

$$\frac{\bar{a} - \bar{a}^o}{RT} = -\frac{1}{RT} \int_{v=\infty}^{v'} \left(P - \frac{RT}{v} \right) dv + \ln \frac{RT}{Pv} \quad (\text{A-34})$$

Rearreglando la ecuación A-34 se obtiene:

$$\frac{\bar{a} - \bar{a}^o}{RT} = \frac{1}{RT} \int_{v'}^{\infty} \left(P - \frac{RT}{v} \right) dv - \ln z \quad (\text{A-35})$$

Energía Libre de Gibbs.

Tratándose de un cálculo a temperatura constante, la ecuación fundamental de la energía libre de Gibbs se reduce a:

$$dg = v dP$$

Diferenciando el producto vp , despejando el término $v dP$ y substituyéndolo en la anterior igualdad.

$$dg = d(vP) - P dv \quad (A-36)$$

Integrando la ecuación A-36 en su forma adimensional en igual manera que la ecuación A-31.

$$\frac{g - g^{\circ}}{RT} = \frac{g - g^{\infty}}{RT} - \frac{g^{\circ} - g^{\infty}}{RT} = \int_{z=1}^z \frac{d(vP)}{RT} - \frac{1}{RT} \int_{v=\infty}^v P dv - \int_{z=1}^{z=1} \frac{d(vP)}{RT} + \frac{1}{RT} \int_{v=\infty}^v P dv$$

Aplicando la ecuación A-33, reorganizando y substituyendo A-35 en la expresión resultante, se obtiene finalmente:

$$\frac{g - g^{\circ}}{RT} = \frac{a - a^{\circ}}{RT} + z - 1 \quad (A-37)$$

Desviación Isotérmica de la Entropía.

Substrayendo a la ecuación A-15 la ecuación A-17 y ya que $dT = 0$, entonces:

$$dh - dg = T ds$$

Despejando la diferencial de entropía (ds), dividiendo entre la constante universal de los gases (R) e integrando entre límites, en forma similar a las ecuaciones A-28 y A-36 se obtiene:

$$\frac{s - s^{\circ}}{R} = \frac{h - h^{\circ}}{RT} - \frac{g - g^{\circ}}{RT} \quad (A-38)$$

donde la entropía del estado estandar esta dada por:

$$\frac{s^o}{R} = \sum x_i \left[\int_0^T \frac{c_{p,i}}{T} dT - \ln x_i P \right] \quad (\text{A-39})$$

Desviación Isotérmica del Calor Específico.

Calor Específico a Volumen Constante.

Por la definición de calor específico a volumen constante:

$$c_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_v \quad (\text{A-40})$$

Y ya que en un sistema reversible:

$$ds = \frac{d'q}{T} \quad (\text{A-41})$$

Substituyendo la ecuación A-41 en A-40 y reorganizandolo

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T} \quad (\text{A-42})$$

Substituyendo la ecuación A-42 en la expresión diferencial de la entropía dada por la ecuación A-22, y haciendo mano de la relación de Maxwell presentada por la ecuación A-20 se tiene:

$$ds = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv + \frac{c_v}{T} dT \quad (\text{A-43})$$

De acuerdo con las ecuaciones diferenciales exactas (Hougen et al, 1965) es decir:

$$dz = Mdx + Ndy$$

Donde:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

Y aplicando la misma regla a la ecuación A-43

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right) = \left(\frac{\partial c_v / T}{\partial v}\right)_T$$

Entegrando la ecuación anterior en forma adimensional desde las condiciones ideales hasta las reales, se obtiene finalmente:

$$\frac{c_v - c_v^o}{R} = \frac{1}{R} \int_{\infty}^v T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right) dv \quad (\text{A-44})$$

Calor Específico a presión Constante.

Ya que:

$$\frac{c_p^o}{R} - \frac{c_v^o}{R} = 1$$

se puede obtener una expresión equivalente:

$$\frac{c_p - c_p^o}{R} = \frac{c_p - c_v}{R} + \frac{c_v - c_v^o}{R} - 1 \quad (\text{A-45})$$

Siendo la entropía una función de la presión y la temperatura:

$$s = \phi(P, T)$$

Su diferencial total será:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right) dT \quad (\text{A-46})$$

Por la definición del calor específico a presión constante en un sistema reversible:

$$c_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_p$$

Substituyendo en la expresión de la diferencial de entropía (ecuación A-46),

la relación de Maxwell presentada en la ecuación A-21 y la ecuación anteriormente desarrollada (ecuación A-47) se tiene:

$$ds = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right) dP + \left(\frac{c_p}{T}\right) dT \quad (\text{A-48})$$

Dividiendo esta ecuación entre la diferencial de la temperatura y despejando el término c_p/T :

$$\frac{c_p}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (\text{A-49})$$

Restando de esta la ecuación correspondiente al número A-42:

$$\frac{c_p}{T} - \frac{c_v}{T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (\text{A-50})$$

Y ya que se consideró inicialmente a la presión como variable explícita, esta expresión debe modificarse para apearse a lo anteriormente dicho. Por lo tanto utilizando nuevamente las propiedades de las ecuaciones diferenciales exactas, es decir:

Si $z = f(x, y)$

Entonces:
$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -\frac{(\partial y / \partial x)_z}{(\partial y / \partial z)_x}$$

Y haciendo lo mismo con el término $(\partial v / \partial T)$, se tiene:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right) = -\frac{(\partial P / \partial T)}{(\partial P / \partial v)} \quad (\text{A-51})$$

Substituyendo la ecuación A-51 en A-50 y rearrreglando para obtener la expresión siguiente (ecuación A-52) en forma adimensional:

$$\frac{c_p - c_v}{R} = - \frac{T}{R} \frac{(\partial P / \partial T)_v^2}{(\partial P / \partial v)_T} \quad (\text{A-52})$$

Y substituyendo la ecuación A-52 en A-45 se obtiene finalmente:

$$\frac{c_p - c_p^o}{R} = \frac{T}{R} \frac{(\partial P / \partial T)_v^2}{(\partial P / \partial v)_T} + \frac{c_v - c_v^o}{R} - 1 \quad (\text{A-53})$$

3. Propiedades Molares a Través de la Ecuación de Redlich - Kwong.

Las ecuaciones de estado son una modalidad de las correlaciones generalizadas; en ellas también se encuentra la información volumétrica necesaria para calcular las desviaciones isométricas de las propiedades de estado.

La ecuación generalizada de Redlich-Kwong (ecuación 3.2) se apega a la suposición inicial consistente en contar con la presión como variable explícita y al volumen molar y la temperatura absoluta como variables implícitas. Por lo tanto las expresiones anteriormente desarrolladas tienen aquí explicación.

Entalpia Molar.

En base a la ecuación A-29, es necesario conocer el término $(\partial P / \partial T)_v$. Para desarrollar la expresión correspondiente, se deriva la ecuación generalizada de Redlich-Kwong con respecto a la temperatura manteniendo constante el volumen molar.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} - \frac{R}{v(v+b)} \left[a + T \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v \right] \quad (\text{A-54})$$

Sustituyendo este término en la ecuación A-29, expresando a la presión en forma explícita y simplificando se tiene:

$$\frac{h-h^o}{RT} = \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v T \int \frac{dv}{v(v+b)} + z - 1$$

Llevando a cabo la integración por descomposición en fracciones simples y reorganizando:

$$\frac{h-h^o}{RT} = \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v \frac{T}{b} \left[\ln \frac{v+b}{bv} \right]_v^{\infty} + z - 1$$

Y substituyendo los límites de la integración se obtiene la desviación isotérmica de la entalpia.

$$\frac{h-h^o}{RT} = \frac{T}{b} \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v \ln \left(1 + \frac{b}{v} \right) + \frac{Pv}{RT} - 1 \quad (\text{A-55})$$

Energía Libre de Gibbs.

Al substituirse en la ecuación (A-38), la expresión correspondiente de la energía libre de Helmholtz se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{g-g^o}{RT} = \frac{1}{RT} \int \left(P - \frac{RT}{v} \right) dv - \ln z + z - 1 \quad (\text{A-56})$$

Substituyendo la presión de la ecuación 3.2, simplificando y reorganizando:

$$\frac{g-g^o}{RT} = \int_v^{\infty} \left[\frac{b}{v(v-b)} - \frac{a}{v(v+b)} \right] dv - \ln z + z - 1$$

Llevando a cabo la integración por descomposición en fracciones simples se obtiene:

$$\frac{g - g^o}{RT} = \left[\ln(v-b) + \frac{a}{b} \ln(v+b) - \left(1 + \frac{a}{b}\right) \right]_v^{\infty} - \ln z + z - 1$$

Substituyendo los límites de integración y simplificando se obtiene la ex presión final de la energía libre de Gibbs.

$$\frac{g - g^o}{RT} = - \ln \frac{P}{RT} (v-b) - \frac{a}{b} \ln \left(1 + \frac{b}{v}\right) + \frac{Pv}{RT} - 1 \quad (A-57)$$

Entropía Molar.

Substituyendo en la ecuación A-39 las expresiones A-55 y A-57 anteriormente desarrolladas, simplificando y reorganizando se obtiene directamente la expresión para la desviación isotérmica de la entropía molar.

$$\frac{s - s^o}{R} = \frac{T(\partial a / \partial T)_v + a}{b} \ln \left(1 + \frac{b}{v}\right) + \ln \frac{P}{RT} (v-b) \quad (A-58)$$

Calor Específico a Presión Constante.

La fórmula del calor específico a presión constante es:

$$\frac{c_p - c_p^o}{R} = - \frac{T}{R} \frac{(\partial P / \partial T)_v^2}{(\partial P / \partial v)_T} + \frac{1}{R} \int_{\infty}^v T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right) dv - 1 \quad (A-53)$$

Resolviendo por partes, se observa la necesidad de encontrar la segunda derivada de la presión con respecto a la temperatura a volumen constante. Utilizando la primera derivada ya desarrollada anteriormente (ecuación A-54), derivando y reorganizando:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v = - \frac{R}{v(v+b)} \left[2 \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v + T \left(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right)_v \right] \quad (A-59)$$

También es necesario desarrollar la derivada de la Presión con respecto al volumen a temperatura constante:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{v^2(v-b)^2} \left[v^2 - a(2v+b)\beta^2 \right] \quad (\text{A-60})$$

Donde:
$$\beta = \frac{v-b}{v+b}$$

Substituyendo las ecuaciones A-59, A-60 y el cuadrado de la ecuación A-54 en A-53 e integrando resulta:

$$\frac{c_p - c_p^0}{R} = \frac{(v-b(a + T(\partial a/\partial T)))^2}{(v^2 - a(2v+b)\beta^2)} - \frac{T}{b} \left[2\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v + T\left(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2}\right)_v \right] \left[\ln \frac{v+b}{v} \right]_v^{\infty} - 1$$

Substituyendo los límites de integración se obtiene finalmente:

$$\frac{c_p - c_p^0}{R} = \frac{T}{b} \left[2\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v + T\left(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2}\right)_v \right] \ln \left(1 + \frac{b}{v} \right) + \frac{(v - (a + T(\partial a/\partial T)_v)\beta^2)^2}{v^2 - a(2v+b)\beta^2} - 1 \quad (\text{A-61})$$

4. Propiedades Molares Parciales.

Una propiedad molar parcial de un componente en una solución, se define como el cambio diferencial de la propiedad con respecto al cambio diferencial de la cantidad de un componente dado, manteniendo fijas las condiciones de presión, temperatura y número de moles del resto de los componentes en solución.

Por lo tanto si "Y" es una propiedad extensiva de una solución, la propiedad molar parcial está dada por la siguiente ecuación:

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i}$$

Y la diferencial total de "Y" es:

$$dY = \bar{Y}_1 dn_1 + \bar{Y}_2 dn_2 + \dots + \bar{Y}_n dn_n$$

La propiedad extensiva "Y" está relacionada a las propiedades molares parciales $\bar{Y}_1, \bar{Y}_2, \dots$ etc. por medio del Teorema de Euler de la forma siguiente:

$$Y = \sum_i Y_i n_i$$

A continuación se presentan las expresiones de las desviaciones a la idealidad y las propiedades molares parciales, basadas en la ecuación A-62.

Volumen Molar Parcial.

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

Donde:

$$V = v n_T$$

Nuevamente como se cuenta con una correlación generalizada explícita en presión, es necesario introducir una modificación en la anterior igualdad.

De las propiedades de las ecuaciones diferenciales exactas:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = - \left(\frac{\partial y / \partial x}{\partial y / \partial z} \right)_x$$

Por lo tanto:

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \left(\frac{\partial P / \partial n_i}{\partial P / \partial V} \right)_{T, P, n_j} \quad (\text{A-63})$$

Energía Interna Molar Parcial.

$$\frac{\bar{u}_i - u_i^0}{RT} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial n_T (u - u^0)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (\text{A-64})$$

Entalpia Molar Parcial.

De la ecuación A-30.

$$\frac{\bar{h}_i - h_i^\circ}{RT} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(n_r \frac{u - u^\circ}{RT} + n_r \frac{p_v}{RT} - n_r \right)_{T, P, n_j} \quad (\text{A-65})$$

Energía Libre de Helmholtz Molar Parcial.

$$\frac{\bar{a}_i - a_i^\circ}{RT} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial n_r (a - a^\circ)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (\text{A-66})$$

Energía Libre de Gibbs Molar Parcial.

De la ecuación A-38

$$\frac{\bar{g}_i - g_i^\circ}{RT} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(n_r \frac{(a - a^\circ)}{RT} + n_r \frac{p_v}{RT} - n_r \right) \quad (\text{A-67})$$

Entropía Molar Parcial.

De la ecuación A-39.

$$\frac{\bar{s}_i - s_i^\circ}{R} = \frac{\bar{h}_i - h_i^\circ}{RT} - \frac{\bar{g}_i - g_i^\circ}{RT} \quad (\text{A-68})$$

5. Desarrollo de la Expresión para la Constante del Equilibrio Físico.

Un sistema heterogéneo cerrado consistente de Π fases y n especies químicas se encuentra en equilibrio cuando la temperatura, la presión de las Π fases y los potenciales químicos de cada especie en todas las fases existentes son idénticos, esto es:

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(\Pi)} \\ P^{(1)} &= P^{(2)} = \dots = P^{(\Pi)} \\ \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\Pi)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\Pi)} \\ &\vdots \\ \mu_n^{(1)} &= \mu_n^{(2)} = \dots = \mu_n^{(\Pi)} \end{aligned}$$

Si alternativamente se usa el concepto de fugacidad en lugar de los poten

ciales químicos, entonces:

$$\begin{aligned} f_1^{(l)} &= f_1^{(g)} = \dots = f_1^{(n)} \\ f_2^{(l)} &= f_2^{(g)} = \dots = f_2^{(n)} \\ &\vdots \\ f_n^{(l)} &= f_n^{(g)} = \dots = f_n^{(n)} \end{aligned}$$

Donde el número en paréntesis indica la fase y el subíndice la especie.

Particularizando a sistemas de equilibrio físico líquido-vapor y utilizando el criterio presentado anteriormente, entonces:

$$f_i^l = f_i^v \quad \text{para } i = 1, \dots, n \quad (\text{A-69})$$

Utilizando la definición del concepto del coeficiente de fugacidad.

$$\varphi_i \equiv f_i / x_i P$$

Despejando de esta ecuación el término de fugacidad y substituyéndolo en A-69 para el líquido y el vapor:

$$\varphi_i^l x_i P = \varphi_i^v y_i P \quad (\text{A-70})$$

Por definición la constante de equilibrio está dada por:

$$K_i = y_i / x_i \quad (\text{A-71})$$

Rearreglando A-70 y substituyéndola en A-71.

$$K_i = \varphi_i^l / \varphi_i^v = y_i / x_i \quad (\text{A-72})$$

La fugacidad está relacionada a la energía libre de Gibbs por medio de la ecuación siguiente:

$$g \equiv RT \ln f \quad (\text{A-73})$$

Para el componente i ésimo

$$\bar{g}_i - g_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0}$$

Y asignando como estado estandar el de un gas ideal a la misma temperatura, presión y composición que el sistema, para el que $f_i^\circ = y_i P$, se tiene:

$$RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \bar{g}_i - g_i^\circ \quad (\text{A-74})$$

y por lo tanto:

$$\ln \phi_i = \left(\frac{\bar{g}_i - g_i^\circ}{RT} \right) \quad (\text{A-75})$$

Aplicando la ecuación A-75 a la fase líquida y vapor y restando ambas:

$$\ln \phi_i^l - \ln \phi_i^v = \ln \frac{\phi_i^l}{\phi_i^v} = \frac{\bar{g}_i^l - g_i^v}{RT}$$

Y aplicando la exponencial a ambos términos de la ecuación

$$K_i = \frac{\phi_i^l}{\phi_i^v} = \exp \frac{\bar{g}_i^l - g_i^v}{RT}$$

Que es la expresión correspondiente a la constante de equilibrio en términos de la energía libre de Gibbs molar parcial.

6. Propiedades Molares Parciales a través de la Ecuación de Redlich - Kwong.

Volumen Molar Parcial

Para desarrollar la expresión que define al volumen molar parcial es necesario obtener inicialmente la derivada parcial de la presión con respecto al número de moles del componente i -ésimo y posteriormente la derivada parcial de la presión con respecto al volumen global de la solución.

En base a la ecuación (3.2) y substituyendo el volumen molar v (propiedad intensiva), por el volumen total $V = vn_T$ (propiedad extensiva), se

obtiene:

$$P = \frac{n_T RT}{v} - \frac{v}{v - n_T b} - \frac{n_T^2 a}{(v + n_T b)^2}$$

Y las derivadas:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T, v, n_j} = \frac{RT}{v(v-b)^2} \left[v(v-b+b_i) - \beta^2 \left[(v+b) \left(\frac{\partial n_r a}{\partial n_i} + a \right) - a b_i \right] \right] \quad (A-77)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T, n_i} = -\frac{RT}{v(v-b)^2} v \left[v^2 - \beta^2 (2v+b) a \right] \quad (A-78)$$

Donde:

$$\beta = \frac{v-b}{v+b}$$

Substituyendolas en A-63 y reorganizando la expresión obtenida:

$$\bar{v}_i = \frac{(\partial P / \partial n_i)_{T, v, n_j}}{(\partial P / \partial v)_{T, n_j}} = v \left[\frac{1 + (v + \beta^2 (\partial n_r a / \partial n_i) (b_i - b) - (v + b) (\partial n_r a / \partial n_i - a) \beta^2)}{v^2 - (2v + b) a \beta^2} \right] \quad (A-79)$$

Entalpia Molar Parcial.

Substituyendo en A-65, la ecuación A-55

$$\frac{\bar{h}_i - h_i^0}{RT} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(n_r \frac{T}{b} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v \ln \left(1 + \frac{b}{v} \right) + \frac{n_r P v}{RT} - n_r \right) \quad (A-80)$$

Derivando por partes cada uno de sus tres miembros se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n_i} \left(n_r \frac{T}{b} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v \ln \left(1 + \frac{b}{v} \right) \right) &= n_r \frac{T}{b} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v \left(\frac{1}{n_r} \frac{v b_i - \bar{v}_i b}{v + b} \right) + \\ &+ \ln \left(1 + \frac{b}{v} \right) \frac{b T \partial / \partial n_i (n_r (\partial a / \partial T)) - T (\partial a / \partial T) n_r (\partial b / \partial n_i)}{b^2} \end{aligned} \quad (A-81)$$

Y como

$$\frac{\partial n_r b}{\partial n_i} = n_r \frac{\partial b}{\partial n_i} + b$$

entonces:

$$-n_r \frac{\partial b}{\partial n_i} = -\frac{\partial n_r b}{\partial n_i} + b$$

Y ya que $\frac{\partial n_r b}{\partial n_i} = b_i$ entonces la ecuación A-81 se reduce a:

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left[n_r \frac{T}{b} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v \ln \left(1 + \frac{b}{v} \right) \right] = n_r \frac{T}{b} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v \left(\frac{1}{n_r v} \frac{v b_i - \bar{v}_i b}{v + b} \right) + \ln \left(1 + \frac{b}{v} \right) \frac{b T}{b^2} \frac{\partial}{\partial n_i} (n_r (\partial a / \partial T)_v) + (\partial a / \partial T)_v T (b - b_i) \quad (\text{A-82})$$

Además

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{n_r p v}{RT} \right) = \frac{p \bar{v}_i}{RT} \quad (\text{A-83})$$

$$\frac{\partial n_r}{\partial n_i} = 1 \quad (\text{A-84})$$

Substituyendo todas estas expresiones en (A-80) y simplificando se obtiene finalmente:

$$\frac{\bar{h}_i - h_i^o}{RT} = \frac{T (\partial a / \partial T)_v (b_i v - b \bar{v}_i)}{b v (v + b)} + \frac{b T \frac{\partial}{\partial n_i} (n_r (\partial a / \partial T)_v) + (\partial a / \partial T)_v (b - b_i)}{b^2} \ln \left(1 + \frac{b}{v} \right) + \frac{p \bar{v}_i}{RT} - 1 \quad (\text{A-85})$$

Energía Libre de Gibbs Molar Parcial.

En base a la ecuación A-67 y substituyendo en ella la ecuación A-57, se tiene la siguiente expresión:

$$\frac{\bar{g}_i - g_i^o}{RT} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left\{ n_r \ln \frac{p}{RT} (v-b) - n_r \frac{a}{b} \ln \left(1 + \frac{b}{v} \right) + \frac{n_r p v}{RT} - n_r \right\} \quad (\text{A-86})$$

La cual se deriva en partes y las expresiones de las derivadas se presentan a continuación:

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left\{ -n_r \ln \frac{p}{RT} (v-b) \right\} = - \left(\frac{\bar{v}_i - b_i}{v-b} - 1 + \ln \frac{p(v-b)}{RT} \right) \quad (\text{A-87})$$

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left[-n_i \frac{a}{b} \ln \left(1 + \frac{b}{v} \right) \right] = -\frac{a}{bv} \frac{vb_i - \bar{v}_i b}{v+b} + \ln \left(1 + \frac{b}{v} \right) \frac{b \partial / \partial n_i (n_i a) - a n_i \partial / \partial n_i b}{b^2} \quad (\text{A-88})$$

Llevando a cabo las mismas manipulaciones algebraicas que condujeron a la ecuación A-82, la ecuación A-88 se reduce a:

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left[-n_i \frac{a}{b} \ln \left(1 + \frac{b}{v} \right) \right] = -\frac{a}{bv} \frac{vb_i - \bar{v}_i b}{v+b} + \ln \left(1 + \frac{b}{v} \right) \frac{b \partial / \partial n_i (n_i a) + a(b-b_i)}{b^2} \quad (\text{A-89})$$

Y de la ecuación 3.2 se obtiene

$$\frac{a}{v(v+b)} = \frac{1}{v-b} - \frac{p}{RT}$$

Que substituyendola en A-89 la expresión resultante y además las ecuaciones A-87, A-83 y A-84 en A-86, reorganizando y simplificando se encuentra la igualdad final para la energía libre de Gibbs molar parcial.

$$\frac{\bar{g}_i - g_i^\circ}{RT} = -\ln \frac{p(v-b)}{RT} - \frac{b \partial / \partial n_i (n_i a) + a(b-b_i)}{b^2} + \frac{b_i}{b} \left[\frac{pv}{RT} - 1 \right] \quad (\text{A-90})$$

Apéndice B. Cálculo de Derivadas

1. Derivadas Parciales de la Ecuación de Equilibrio.

La derivada parcial de la ecuación de equilibrio (Ecuación 4.9) con respecto a la variable independiente ξ estará dada por

$$\left(\frac{\partial \Psi_i}{\partial \xi}\right) = \frac{\Psi_i}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right) + \frac{RT}{\sum x_i^*} \sum \left(\frac{\partial x_i^*}{\partial \xi}\right) + \frac{RT}{\sum x_i} \sum \left(\frac{\partial y_i^*}{\partial \xi}\right) \quad (\text{B-1})$$

Derivando la ecuación(4.3) con respecto a ξ se tiene:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x_i^*}{\partial \xi}\right) &= \frac{-z_i [r(\partial K_i / \partial \xi) + (K_i - 1)(\partial r / \partial \xi)]}{[(K_i - 1)r + 1]^2} = \\ &= \frac{r x_i^* y_i^* (\partial \ln K_i)}{z_i} - \frac{x_i^* (y_i^* - x_i^*)}{z_i} \left(\frac{\partial r}{\partial \xi}\right) \end{aligned} \quad (\text{B-2})$$

Similarmente, derivando la ecuación (4.4) y empleando el balance de materia (4.1), se tiene:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial y_i^*}{\partial \xi}\right) &= x_i^* \left(\frac{\partial K_i}{\partial \xi}\right) + K_i \left(\frac{\partial x_i^*}{\partial \xi}\right) = \\ &= \frac{(1-r)x_i^* y_i^* (\partial \ln K_i)}{z_i} - \frac{y_i^* (y_i^* - x_i^*)}{z_i} \left(\frac{\partial r}{\partial \xi}\right) \end{aligned} \quad (\text{B-3})$$

Sustituyendo las ecuaciones (B-2) y (B-3) en la ecuación (B-1), y usando el balance global de material

$$(1-r) \sum x_i^* + r \sum y_i^* = 1 \quad (\text{B-4})$$

se obtiene:

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Psi_i}{\partial \xi}\right) = \frac{\Psi_i}{RT} \left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right) - \sum \frac{x_i y_i}{z_i} \left(\frac{\partial \ln K_i}{\partial \xi}\right) + \sum \frac{(y_i - x_i)(y_i^* - x_i^*)}{z_i} \left(\frac{\partial r}{\partial \xi}\right) \quad (\text{B-5})$$

y puesto que

$$\frac{\partial \ln K_i}{\partial T} = \frac{\bar{h}_{iv} - \bar{h}_{il}}{RT^2} = \frac{\delta_i}{T} \quad (\text{B-6})$$

$$\frac{\partial \ln K_i}{\partial r} = 0 \quad (\text{B-7})$$

$$\frac{\partial \ln K_i}{\partial \ln P} = -(\bar{v}_{iv} - \bar{v}_{il}) \frac{P}{RT} = -\frac{\Theta_i}{T} \quad (\text{B-8})$$

Se obtiene finalmente las derivadas parciales deseadas:

$$\frac{1}{R} \left(\frac{\partial \Psi_i}{\partial T} \right) = \frac{\Psi_i}{RT} + \sum \frac{x_i y_i \delta_i}{z_i} \quad (4.11)$$

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Psi_i}{\partial r} \right) = \sum \frac{(y_i - x_i)(y_i^* - x_i^*)}{z_i} \quad (4.12)$$

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Psi_i}{\partial \ln P} \right) = \sum \frac{x_i y_i \Theta_i}{z_i} \quad (4.13)$$

2. Derivadas Parciales de la Ecuación de Balance de Entalpia.

Si se deriva la ecuación de balance de entalpia con respecto a la va

riable independiente ξ se obtiene:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Psi_i}{\partial \xi} \right) = & \left(\sum y_i^* \bar{h}_{iv} - \sum x_i^* \bar{h}_{il} \right) \left(\frac{\partial r}{\partial \xi} \right) + r \sum \left[\left(\frac{\partial y_i^*}{\partial \xi} \right) \bar{h}_{iv} + y_i^* \left(\frac{\partial \bar{h}_{iv}}{\partial \xi} \right) \right] + \\ & + (1-r) \sum \left[\left(\frac{\partial x_i^*}{\partial \xi} \right) \bar{h}_{il} + x_i^* \left(\frac{\partial \bar{h}_{il}}{\partial \xi} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{B-9})$$

Sustituyendo las ecuaciones (B-2) y (B-3) en (B-6) y reagrupando términos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Psi_i}{\partial \xi} \right) = & \sum \frac{y_i^* x_i^* \delta_i}{z_i} \left(\frac{\partial r}{\partial \xi} \right) + r(1-r) \sum \frac{x_i^* y_i^* \delta_i}{z_i} \left(\frac{\partial \ln K_i}{\partial \xi} \right) + \\ & + \frac{1}{RT} \left[r \sum y_i^* \left(\frac{\partial \bar{h}_{iv}}{\partial \xi} \right) + (1-r) \sum x_i^* \left(\frac{\partial \bar{h}_{il}}{\partial \xi} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{B-10})$$

Suponiendo que las entalpias molares parciales son independiente de la composición y de la presión, las derivadas con respecto a la temperatura estarán dadas por

$$\sum y_i^* \left(\frac{\partial \bar{h}_{iv}}{\partial T} \right) = \sum y_i^* c_{p_{iv}} = c_{p_v} \sum y_i^* \equiv c_{p_v}^* \quad (\text{B-11})$$

$$\sum x_i^* \left(\frac{\partial \bar{h}_{il}}{\partial T} \right) = \sum x_i^* c_{p_{il}} = c_{p_l} \sum x_i^* \equiv c_{p_l}^* \quad (\text{B-12})$$

Substituyendo las ecuaciones (B-6), (B-7), (B-8), (B-11) y (B-12) en la ecuación (B-10), se obtienen las derivadas parciales deseadas:

$$\frac{1}{R} \left(\frac{\partial \Psi_1}{\partial T} \right) = \frac{1}{R} [rc_{p_v}^* + (1-r)c_{p_l}^*] + r(1-r) \sum \frac{x_i^* y_i^* \delta_i^2}{z_i} \quad (4.18)$$

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Psi_1}{\partial r} \right) = \sum \frac{y_i^* x_i^* \delta_i}{z_i} \quad (4.19)$$

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Psi_1}{\partial \ln P} \right) = -r(1-r) \sum \frac{x_i^* y_i^* \delta_i \theta_i}{z_i} \quad (4.20)$$

3. Derivadas Parciales de la Ecuación de Balance de Entropía.

Derivando la ecuación de balance de entropía (4.23) con respecto a la variable independiente ξ , se obtiene:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Psi_2}{\partial \xi} \right) = & (y_i^* \bar{s}_{iv} - \sum x_i^* \bar{s}_{il}) \left(\frac{\partial r}{\partial \xi} \right) + r \sum \left[\left(\frac{\partial y_i^*}{\partial \xi} \right) \bar{s}_{iv} + y_i^* \left(\frac{\partial \bar{s}_{iv}}{\partial \xi} \right) \right] + \\ & + (1-r) \sum \left[\left(\frac{\partial x_i^*}{\partial \xi} \right) \bar{s}_{il} + x_i^* \left(\frac{\partial \bar{s}_{il}}{\partial \xi} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{B-13})$$

Sustituyendo las ecuaciones (B-2) y (B-3) en la ecuación (B-13) y utilizando la aproximación $T(\bar{s}_{iv} - \bar{s}_{il}) = \bar{h}_{iv} - \bar{h}_{il}$ válida cerca del equilibrio,

$$\frac{1}{R} \left(\frac{\partial \Psi_1}{\partial \xi} \right) = \sum \frac{y_i^* x_i^* \delta_i}{z_i} \left(\frac{\partial r}{\partial \xi} \right) + r(1-r) \sum \frac{x_i^* y_i^* \delta_i}{z_i} \left(\frac{\partial \ln K_i}{\partial \xi} \right) + \frac{1}{R} \left[r \sum y_i^* \left(\frac{\partial \bar{s}_{iv}}{\partial \xi} \right) + (1-r) \sum x_i^* \left(\frac{\partial \bar{s}_{il}}{\partial \xi} \right) \right] \quad (\text{B-14})$$

Suponiendo que las entropías molares parciales son independientes de la composición y que el sistema sigue un comportamiento ideal:

$$\left(\frac{\partial \bar{s}_{iv}}{\partial T} \right) = \frac{\bar{c}_{piv}}{T} \quad (\text{B-15})$$

$$\left(\frac{\partial \bar{s}_{il}}{\partial T} \right) = \frac{\bar{c}_{pil}}{T} \quad (\text{B-16})$$

$$\left(\frac{\partial \bar{s}_{iv}}{\partial r} \right) = \left(\frac{\partial \bar{s}_{il}}{\partial r} \right) = 0 \quad (\text{B-17})$$

$$\left(\frac{\partial \bar{s}_{iv}}{\partial \ln P} \right) = -P \left(\frac{\partial \bar{v}_{iv}}{\partial T} \right) = -R \quad (\text{B-18})$$

$$\left(\frac{\partial \bar{s}_{il}}{\partial \ln P} \right) = -P \left(\frac{\partial \bar{v}_{il}}{\partial T} \right) = 0 \quad (\text{B-19})$$

Substituyendo las ecuaciones (B-15) a (B-19) en la ecuación (B-14), se obtienen las derivadas deseadas.

$$\frac{T}{R} \left(\frac{\partial \Psi_1}{\partial T} \right) = \frac{1}{R} \left[r c_{pv}^* + (1-r) c_{pl}^* \right] - r(1-r) \sum \frac{x_i^* y_i^* \delta_i^2}{z_i} \quad (\text{4.24})$$

$$\frac{1}{R} \left(\frac{\partial \Psi_2}{\partial r} \right) = \sum \frac{x_i^* y_i^* \delta_i}{z_i} \quad (\text{4.25})$$

$$\frac{1}{R} \left(\frac{\partial \Psi_3}{\partial \ln P} \right) = -r \sum y_i^* - r(1-r) \sum \frac{x_i^* y_i^* \delta_i \theta_i}{z_i} \quad (\text{4.26})$$

APENDICE C REGLAS DE DISEÑO

Antes de pasar a enumerar las reglas de diseño es necesario definir algunos conceptos de utilidad.

Un ciclo simple se define como un ciclo cerrado donde la misma cantidad de refrigerante fluye en cada punto, es decir es un ciclo sin niveles intermedios.

Un ciclo complejo se define como un ciclo cerrado con mezcla y división de corrientes (Figura 7.1). Un ciclo complejo puede ser considerado como una superposición de ciclos simples operando reversiblemente en cascada, donde los ciclos más calientes proporcionan la refrigeración para enfriar y condensar el vapor comprimido del siguiente ciclo más frío. Por lo tanto, los presaturadores e interenfriadores son conceptualmente equivalentes a los postenfriadores y los economizadores a los condensadores.

Un ciclo de licuefacción se define como un ciclo abierto con alimentación de vapor y con producto líquido. La alimentación de vapor se supone saturada a la presión de condensación. Un ciclo de licuefacción puede ser descompuesto en un ciclo de licuefacción cerrado y una corriente de proceso que pasa a través del condensador y varios pasos de expansión y recondensación. La refrigeración suministrada por el ciclo cerrado es reversible en la condensación.

Este análisis permite transformar el cálculo de un ciclo complejo o abierto, que aparentemente es iterativo, en una secuencia de cálculo estrictamente

directa de ciclos simples.

Reglas de diseño para ciclos simples ideales. (Barnés y King, 1974)

Un ciclo en el que los costos de equipo se consideran despreciables y solo los costos de operación prevalecen, se denomina ideal.

Las siguientes son reglas de diseño aplicables a este tipo de sistemas.

Regla 1 (Condensadores). El refrigerante vapor debe ser condensado totalmente antes de ser expandido.

Regla 2 (Compresores). El vapor no debe ser comprimido más allá de la presión a la cual la condensación es posible con el medio de enfriamiento disponible.

Regla 3 (Intercambiadores vapor-líquido). Si un vapor es sobrecalentado antes de la compresión, la corriente líquida enfriada debe ser utilizada para elevar su temperatura y en cada operación la temperatura del vapor debe ser la de entrada de la corriente líquida. Este tipo de operación es recomendable en refrigerantes de alto peso molecular.

Regla 4 (Interenfriadores y Postenfriadores). Si un refrigerante en particular es usado para enfriar hacia la saturación un vapor parcial o totalmente comprimido, todos los refrigerantes potenciales de mayor temperatura deben ser usados en cambiadores anteriores.

El vapor debe ser completamente enfriado en cada equipo hasta la temperatura del refrigerante usado.

Regla 5 (Interenfriador inicial). Esta regla es un corolario de la ante-

rior. El vapor de salida del compresor debe ser enfriado por lo menos, hasta la temperatura del siguiente refrigerante más frío.

Reglas de Diseño de ciclos complejos ideales.

Regla 6 (Mezcla). La corriente de vapor producida en un nivel intermedio y el vapor comprimido parcialmente deben ser llevados a la temperatura de algún refrigerante disponible antes de ser mezclados.

Corolario. Presaturar el vapor comprimido en un nivel intermedio aumenta la eficiencia de un ciclo, solamente si no es económico sobrecalentarlo. Esta operación es recomendable para refrigerantes de bajo peso molecular.

Regla 7 (Economizadores). Los economizadores deben ser suministrados en todos los niveles de presión intermedios para separar el vapor producido de la expansión del líquido antes de que el líquido prosiga su expansión.

Reglas de diseño de ciclos reales.

En un ciclo real el costo del equipo es significativo y por lo tanto se debe permitir un gradiente finito de temperatura en la operación de condensadores, enfriadores o intercambiadores de calor.

Regla 6a (Mezcla). Cuando el costo del equipo es significativo, puede ser más conveniente mezclar cualquier vapor parcialmente comprimido con el proveniente de la expansión del nivel de presión correspondiente.

Regla 4a (Enfriadores y Presaturadores). La política de usar el refrigerante más barato disponible (Regla 4) no necesariamente es la óptima. Usando un refrigerante más caro presenta la ventaja de requerir un menor número de enfriadores con una área total reducida.

Regla 5a (Enfriamiento inicial). Por la misma razón no es necesariamente la política óptima enfriar el vapor comprimido hasta una temperatura cercana al del siguiente refrigerante.

Regla 3a (Intercambiadores vapor-líquido). Similarmente se puede sobrecalentar un vapor parcial o totalmente comprimido, subenfriando cualquier refrigerante líquido disponible a mayor temperatura.

Regla 5b (Compresores). Si las diferentes etapas de compresión en un ciclo complejo son realizadas en un cuerpo del compresor y existe la posibilidad de seleccionar el material del compresor global. No se deben permitir temperaturas de admisión menores al límite propio de un material de construcción dado.

NOMENCLATURA

a	=	Parámetro de la ecuación generalizada de Redlich-Kwong
a_c	=	Parámetro de la ecuación en el punto crítico
A	=	Coeficiente de las ecuaciones de Passut y Danner
b	=	Parámetro de la ecuación generalizada de Redlich-Kwong
b_1	=	Coeficiente de la ecuación adimensional
b_2	=	Coeficiente de la ecuación adimensional
b_3	=	Coeficiente de la ecuación adimensional
b_4	=	Coeficiente de la ecuación adimensional
b_5	=	Coeficiente de la ecuación adimensional
C	=	Coeficiente de las ecuaciones de Passut y Danner
c_p	=	Capacidad calorífica molar
\bar{c}_{p_i}	=	Capacidad calorífica molar parcial del componente i en la mezcla
c_p°	=	Capacidad calorífica en el estado de referencia.
D	=	Coeficiente de las ecuaciones de Passut y Danner
E	=	Coeficiente de las ecuaciones de Passut y Danner
F	=	Coeficiente de las ecuaciones de Passut y Danner
F'	=	Función de la temperatura y el factor acéntrico de la ecuación de Barnés.
F''	=	Gasto molar de la corriente de alimentación
F_1	=	Balance de entalpia para un sistema de una fase
F_2	=	Balance de entropia para un sistema de una fase

g	=	Energía libre de Gibbs molar.
\bar{g}_i	=	Energía libre de Gibbs molar parcial del componente i en la mezcla.
G	=	Coficiente de las ecuaciones de Passut y Danner
h	=	Entalpia molar
\bar{h}_i	=	Entalpia molar parcial del componente i en la mezcla
h°	=	Entalpia en el estado de referencia
K	=	Constante de equilibrio
L	=	Gasto molar de la corriente de líquido saturado
\ln	=	Logaritmo natural
M	=	Peso molecular
P	=	Presión
P_c	=	Presión crítica
P°	=	Presión de referencia donde el sistema se comporta como gas ideal.
r	=	Relación de vaporización
R	=	Constante Universal de los gases
s	=	Entropia molar
\bar{s}_i	=	Entropia molar parcial del componente i en la mezcla
s°	=	Entropia en el estado de referencia
sg	=	Densidad relativa $60^\circ F/60^\circ F$
T	=	Temperatura absoluta
T_c	=	Temperatura crítica

T_R	=	Temperatura reducida
TBP	=	Temperatura normal de ebullición
U	=	Factor de caracterización
U_p	=	Factor de caracterización de una parafina
v	=	Volumen molar
\bar{v}_i	=	Volumen molar parcial del componente i en la mezcla
V	=	Gasto molar de la corriente de vapor saturado
x	=	Fracción molar
x	=	Composición molar del líquido saturado
y	=	Composición molar del vapor saturado
z	=	Composición molar de la alimentación.

Símbolos griegos

α_k	=	Coefficientes de la correlación de la densidad relativa de parafinas lineales.
γ	=	Función de la temperatura y el factor acéntrico de la ecuación de Soave.
γ_i	=	Coefficiente de actividad en el líquido del componente i en la mezcla.
δ_1	=	Error relativo equivalente en temperatura
δ_2	=	Error relativo equivalente en temperatura
δ	=	$\frac{\partial \ln K_i}{\partial (1/T)}$
ϵ	=	Tolerancia en la convergencia

- η = Variable independiente en el algoritmo para la determinación del equilibrio físico
- θ = $\frac{\partial \ln K_i}{\partial \ln P}$
- ξ = Variable independiente en el algoritmo para la determinación del equilibrio físico.
- ψ = Coeficiente de fugacidad
- Ψ = Restricción de equilibrio, de entalpía o entropía en el algoritmo para la determinación del equilibrio físico.
- ω = Factor acéntrico

Subíndices

- F = Corriente de alimentación
- i = Componente
- j = Componente
- L = Corriente líquida
- m = Mezcla
- n = Iteración
- v = Corriente vapor

Superíndices

- * Sin normalizar
- ** Referente a Rachford y Rice

REFERENCIAS

CAPITULO 1

- 1.1 Barnés, F. J., Ph.D. Thesis in Chemical Engineering, University of California, Berkeley, Calif., 1973.
- 1.2 Barnés, F.J., Ramírez A., Trabajo a presentarse en el Primer Congreso de Química del Continente Norteamericano. México, D. F., Diciembre de 1975.
- 1.3 Barroeta P., Comunicación personal (9 de Septiembre de 1975).
- 1.4 Briddell, E.T., Chem. Eng., 81, (3), 60 (1974).
- 1.5 Cavett S., 27-st Midyear Meeting, API, Division of Refining (Mayo de 1962).
- 1.6 Crowe, C. M., Hamielec, A. E., Hoffman, T. W., Johnson, A.I., Shannon, P.T., Woods, D. R., Chemical Plant Simulation, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1971.
- 1.7 Edmister, W., "Applied Hydrocarbon Thermodynamics", Gulf Publishing, Houston, Texas, 1961.
- 1.8 Fletcher, R., The Computer Journal, 13, (3), 317 (1970).
- 1.9 Hariu, L., Sage, S. W., Hydrocarbon Processing, 48, (4), 143, (1969).
- 1.10 Johnson, A. I., Toong, T., (Manual del GEMCS), McMaster University, 1968.
- 1.11 Kesler, M. G., Kessler, M.M., World Petrol., 29, 60 (1958).
- 1.12 King, C. J., Gantz, D. W., Barnés, F. J., Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop., 11, 2, 271 (1972).
- 1.13 Lozada, A., Curso de Simulación de Procesos, Facultad de Química, UNAM, México, D. F., 1971.
- 1.14 Lozada, A., Medina, R., Chapela, G., "Simulación de una Planta de Proceso", Tesis de Licenciatura en Ingeniería - - Química, UNAM, México, D. F., 1970.

- 1.15 Mikolaj, P. G., Dev. L., AICHE J., 17, (2), 343 (1971).
- 1.16 Mallen, M., Ortiz de Montellano, S., Purón, A., Montalvo, A., Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, 7, (2), 44 (1975).
- 1.17 Motard, R. L., Shacham, M., Rosen, E. M., AICHE J., 21, (3), 417 (1975).
- 1.18 Viliesid, F., "Análisis de Alternativas para la Obtención de Oxígeno", Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, UNAM, México, D. F., 1975.
- 1.19 West, E. H., Erbar, J. H., Paper for Presentation of Natural Gas Processors Association, 52nd. Annual meeting, Marzo 26-28, 1973, Dallas, Texas.
- 1.20 Zepeda, R., Comunicación Personal (4 de Septiembre de 1975).
- 1.21 Zepeda, R., Cano, J. L., Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, 7, (3), 52 (1975).

CAPITULO 2

- 2.1 American Petroleum Institute, Research Project 44, "Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds", Thermodynamic Research Center, Texas University, College Station, Texas, (Datos actualizados hasta 1974).
- 2.2 American Petroleum Institute, "Technical Data Book - Petroleum Refining", 2a. Edición, Capítulo 7, Washington, D.C., 1971.
- 2.3 Barnés, F. J., Ph.D. Thesis in Chemical Engineering University of California, Berkeley, California, (1973).
- 2.4 Cavett S., 27-st Midyear Meeting, API, Division of Refining (Mayo 1962).
- 2.5 Grossman, I., Programa de Regresión de Múltiple Variable, Universidad Iberoamericana, México, D. F., 1973.
- 2.6 Passut, C. A., Danner, R. P., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 11, (4), 543 (1972).
- 2.7 Starling, K. E., Hydrocarbon Processing, 50, (10), 90 (1971)

- 2.8 Think, T.P. et al., Hydrocarbon Processing, 50, (1), 98 (1971).

CAPITULO 3

- 3.1 Barner, H. E., Pigford, R. L., Schreiner, W. C., Proc. Am. Petrol. Inst., 46 (III), 244 (1966) (May 1966), Houston Texas.
- 3.2 Barnés, F. J., Ph.D. Thesis in Chemical Engineering, University of California, Berkeley, Calif., 1973.
- 3.3 Cavett S., 27-st Midyear Meeting, API, Division of Refining (May 1962).
- 3.4 Chang, S.D., Y. Lu, B.C., Chem.Eng.Progr. Symp. Ser. 63, (81), 18 (1967).
- 3.5 Chueh, P.L., Prauznitz, J.M., Ind. Eng. Chem.Fundamentals, 6, 492 (1967).
- 3.6 Chueh, P.L., Prauznitz J.M., AICHE J., 13, 1099 (1967 b).
- 3.7 Edmister, W., "Applied Hydrocarbon Thermodynamics", Gulf Publishing, Houston, Texas, 1961.
- 3.8 Flores, J. L., Reporte Interno del Instituto Mexicano del Petróleo, 1974.
- 3.9 Hengstebeck, R. J., Bosanac, R. E., Symposium of the AICHE, Thermodynamics, Part I, 27d, 69st National Meeting, Mayo 16-19, 1971, Cincinnati, Ohio.
- 3.10 Hariu, L., Sage, S. W., Hydrocarbon Processing, 48 (4) 143, (1969).
- 3.11 Hougen, O.A., Watson, K.M., Ragatz, R.A., "Chemical Process Principles, Part II," Wiley, New York, 1965.
- 3.12 Joffe, J., Zudkevitch, D., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 5, 455 (1966).
- 3.13 King. C. J., "Separation Process", McGraw Hill Book Co., Nueva York, N.Y, 1971.
- 3.14 Lenoir, J.M., Hipkin, H. G., J.Chem.Eng.Data, 18, 195 (1973)

- 3.15 Manker, E. A., Mage, D.T., Mather, A.E., Powers, J.E., and Katz, D.L., Proc. Ann. Conv. Nat. Gas Process. Assoc. Tech. Papers, 43, 3 (1964).
- 3.16 Mather, A.E., Ph.D. Thesis, University of Michigan, 1967.
- 3.17 Mather, A.E., Powers, J.E., and Katz D.L., Proc. Ann. Conv., Nat. Gas Process. Assoc., Tech. Papers, 44, 3 (1965).
- 3.18 Mather, A.E., Yesavage, V.F., Powers, J.E., and Katz, D.L., Proc. Ann. Conv., Nat. Gas Process Assoc., Tech. Papers, 45, 12 (1966).
- 3.19 Mather, A.E., Yesavage, V.F., Powers, J.E., and Katz, D.L., Proc. Ann. Conv., Nat. Gas Process Assoc., Tech. Papers, 46, 3, (1967).
- 3.20 Mehra, V. S., Thodos, F., J. Chem. Eng. Data, 13, 155 (1968)
- 3.21 Mikolaj, P.G., Dev. L., AICHE J., 17, (2), 343 (1971).
- 3.22 Perry, R. H., Chilton, C. H., "Chemical Engineer's Handbook", 5a. Edición, pag. 2 - 9, McGraw-Hill, New York (1973).
- 3.23 Prausnitz, J. M., "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", Prentice Hall, 1969.
- 3.24 Price, R., Kobayashi, R., J. Chem. Eng. Data, 4, 10 (1959).
- 3.25 Reamer, H.H., Sage, B.H., Lacey, W.N., Ind. Eng. Chem., 43, 2515 (1951).
- 3.26 Redlich, O., Kwong, J.N.S., Chem. Rev., 44, 233 (1949).
- 3.27 Soave, G., Chem. Eng. Science, 27, 1197 (1972).
- 3.28 West, E. H., Erbar, J. H., Paper for Presentation at Natural Gas Processors Association, 52nd. Annual Meeting, Marzo 26-28, 1973, Dallas, Texas.
- 3.29 Wichterle, J., Kobayashi, R., J. Chem. Eng. Data, 17, 4, (1972).
- 3.30 Wilson, G.M., Advances in Cryogenic Engineering, 11, 392 (1966),

CAPITULO 4

- 4.1 King, C.J. "Separation Process", McGraw-Hill Book Co., Nueva York, N. Y., 1971.
- 4.2 Rachford, H.H., Rice, J.D., J. Petrol. Technol., 4, (10), Sec. 1, p. 19; Sec. 2, p. 3 (1952).
- 4.3 Hanson, G.H., Hogan, R.J., Nelson, W.T., Anes, M. R., Ind. Eng. Chem., 44 (3), 604 (1952).
- 4.4 Prodany, N.W., Williams, B., J. of Chem. Eng. Data, 16 (1), 1 (1971).
- 4.5 Hengstebeck, R. J., Bosanac, R. E., Trabajo presentado en la sexagésimo-nona reunión nacional del AICHE. Cincinnati, Ohio, Mayo 16-19, 1971.

CAPITULO 5

- 5.1 Barnés, F.J., Ph.D. Thesis in Chemical Engineering, University of California, Berkeley, Calif. 1973.
- 5.2 Hanson, G.H., Hogan, R.J., Ruehlen, F.N., Cines, M.R. Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 49, 6, 37 (1953).
- 5.3 King, C. J., "Separation Process", McGraw-Hill Book Co. Nueva York, N. Y., 1971.
- 5.4 Lo Chang, H., Kobayashi, R., Journal of Chem. Eng. Data, 12, (4), 517 (1967).
- 5.5 Manker, E. A., Mage, D. T., Mather, A. E., Powers, J.E., Katz, D.L., Proc. Ann. Conv. Nat. Gas Process. Assoc., Tech. Papers, 43, 3 (1964).
- 5.6 Mather, A.E., Ph.D. Thesis, University of Michigan, 1967.

CAPITULO 6

- 6.1 Briddell, E.T., Chem. Eng., 81, 7, 77 (1974).
- 6.2 Evans, L.B., Steward, D. G., Sprague, C.R., Chem. Eng. Prog., 64, 4, 39 (1968).

- 6.3 Farías, M., "Experiencia Numéricas Empleando el Algoritmo de Optimización de Fletcher", Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, UNAM, México, D. F., 1975.
- 6.4 Motard, R.L., Lee, H.M., CHESS, Chemical Engineering User's Guide, 3rd. Edit., Univ. Houston, Texas (1971)
- 6.5 Motard, R. L., Shacham, M., Rosen, E.M., AICHE J., 21, 3, 417 (1975).
- 6.6 Perry, R.H., Chilton, C.H., "Chemical Engineers' Handbook 5a. Edición, pag. 2-85, Mc Graw-Hill, New York (1973)
- 6.7 Ripps, D. F., Wood, B. H., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 11, 2, 179, (1972)
- 6.8 Villiesid, F., "Análisis de Alternativas para la Obtención de Oxígeno", Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, UNAM, México, D. F., 1975.

CAPITULO 7

- 7.1 A. I. Ch. E. Student Contest Problem. American Institute of Chemical Engineers, New York, N. Y., 1959.
- 7.2 Barnés F. J., Ph.D. Thesis in Chemical Engineering, University of California, Berkeley, Calif., 1973.
- 7.3 Barnés, F. J., King, C.J., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 13, 4, 421 (1974)
- 7.4 Barnés, F. J., Ramírez A., Flores, J.L., "Optimization of an Ethylene Liquefaction Cycle". Trabajo presentado en el 5o. Congreso Internacional de Ingeniería Química, Diseño de Equipo Químico y Automatización. Praga, Checoslovaquia, Agosto 25 - 29, 1975.
- 7.5 Bourguet, J.M., Hydrocarbon Processing 49, 4, 93, (1970)
- 7.6 Cabrera L., Comunicación personal (10 de Octubre de 1975)
- 7.7 Farías, M. "Experiencias Numéricas Empleando el Algoritmo de Optimización de Fletcher", Tesis para obtener el Grado de Licenciatura en Ingeniería Química, UNAM, México, D. F. 1975.

- 7.8 Fletcher, R. The Computer Journal, 13, 3,317 (1970)
- 7.9 Flores, J. L., Barnés, F. J., "Evaluación de Diversas Modificaciones a la ecuación de Redlich-Kwong". Trabajo presentado en el 6o. Congreso Interamericano de Ingeniería Química, Caracas, Venezuela, Julio 13 - 16, 1975.
- 7.10 Canjar, L.N., Goldman, M., Marchman, H., Ind. Eng. Chem., 43, 5, 1186 (1951)
- 7.11 King, C.J., Gantz, D.W. Barnés, F.J., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 11, 2, 271 (1972)
- 7.12 Ludwig, E. E., "Applied Process Design for Chemical and - Petrochemical Plants", Vol. 3 Gulf Publishing Co., Houston, Texas (1965)
- 7.13 Perry, R. H., Chilton, C.H., "Chemical Engineers Handbook", 5a Edición, pag. 23-70, Mc Graw-Hill, New York (1973)
- 7.14 Peter, M.S., Timmerhaus, "Plant Design and Economics for Chemical Engineers", 2a. Edición, Mc Graw Hill Book Co., New York, N. Y. (1968)
- 7.15 Soave, G., Chem. Eng. Sci., 27, 1127 (1972)
- 7.16 York R., White E. F., Trans. Am. Inst. Chem. Engs., 40, 227 (1944)