

8
2ej-



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
"ZARAGOZA"

"EXTRACCION SUPERCRITICA EN LA
INDUSTRIA DEL PETROLEO: UN ENFOQUE
DE TERMODINAMICA CONTINUA"

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N:

FERNANDO ESPINDOLA ORTIZ

A. CARLOS MAXIMO JUAREZ





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 está 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.

CONTENIDO

	No. pag.
RESUMEN	
LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABLAS	iii
NOMENCLATURA	iv
INTRODUCCION	vi
CAPITULO 1 EXTRACCION SUPERCRITICA EN LA INDUSTRIA DEL PETROLEO	
1.1 Aspectos Energéticos	1
1.2 Procesos de Desasfaltización de Residuos de Petróleo	6
CAPITULO 2 TERMODINAMICA DE LA EXTRACCION SUPERCRITICA	
2.1 Diagramas de Fases de Mezclas Multicomponentes	13
2.1.1 Clasificación de los Diagramas de Fases	19
2.2 Fenómenos de Fase a Condiciones Supercríticas	26
2.3 Fundamentos del Equilibrio entre Fases	30
2.4 Representación del Equilibrio entre Fases Usando Ecuaciones de Estado	39
2.4.1 La Ecuación de Estado de Peng-Robinson	42
2.5 Caracterización de las Fracciones Pesadas de Petróleo	48
2.5.1 Método de Pseudocomponentes	49

CAPITULO 3 ENFOQUE PROPUESTO DE TERMODINAMICA CONTINUA

3.1	Antecedentes de Termodinámica de Mezclas Semicontinuas	54
3.1.1	Composición de Mezclas Complejas	56
3.1.2	Funciones de Distribución	59
3.2	Ecuación de Normalización de Sistemas Semicontinuos	62
3.3	Cálculos de Equilibrio entre Fases con Termodinámica Continua	66
3.3.1	Método de momentos	70
3.3.2	El Método de Cuadratura	72
3.4	Una Nueva Ecuación de Estado de Peng-Robinson	75
3.5	Una Teoría Sobre el Estado Crítico de Mezclas	81
3.5.1	Criterio de Estabilidad Termodinámica	81
3.5.2	Puntos Críticos de Mezclas Multicomponentes	89
3.5.3	Teoría del Estado Crítico de Mezclas Semicontinuas	92
3.6	Cálculos de Equilibrio a Condiciones Supercríticas Utilizando el Método de Cuadratura de Termodinámica Continua	96
3.6.1	El Método de Cuadratura en el Cálculo de Vaporizaciones Instantáneas	99

CAPITULO 4 EXTRACCION SUPERCRITICA DE FRACCIONES PESADAS DEL PETROLEO USANDO PROPANO Y BIODXIDO DE CARBONO

4.1	Cálculos de Vaporización Instantánea para una Fracción Pesada	104
4.2	Extracción de Componentes Intermedios de Fracciones Pesadas de Hidrocarburos. Usando Bióxido de Carbono como Disolvente.	110
4.3	Equilibrio entre Fases a Alta Presión para Procesos de Separación con Fluidos Supercríticos.	114

CONCLUSIONES	130
BIBLIOGRAFIA	133
Apéndice I	137
Apéndice II	146

RESUMEN

De acuerdo a los datos obtenidos en diferentes estudios⁽¹⁷⁾, la calidad del petróleo producido en casi todo el mundo tiende a disminuir, extrayéndose aceites crudos cada vez con mayor contenido de fracciones pesadas; mientras que en el mercado actual y a futuro, la demanda de productos ligeros siempre está en aumento. Por esta razón, es necesario contar con procesos de desasfaltización eficientes para recuperar los compuestos ligeros contenidos en las fracciones pesadas del petróleo.

Los Procesos de Extracción Supercrítica, que son tecnologías basadas en el fenómeno de equilibrio entre fases en la región supercrítica de una mezcla, han demostrado ser una alternativa eficiente y económica para el desasfaltado de las fracciones pesadas del petróleo.⁽⁴⁾

Actualmente, la industria de procesamiento de petróleo carece de metodologías sólidas para simulación y desarrollo de ingeniería básica de Plantas de Desasfaltización de Residuos Pesados de Petróleo con Procesos de Extracción Supercrítica. En este trabajo, se describe una Infraestructura Termodinámica útil en la descripción de las propiedades de fase de mezclas complejas asimétricas, típicas de los procesos de extracción supercrítica en la industria del petróleo.

La infraestructura está basada en la llamada Termodinámica Continua, la cual permite el manejo y determinación de propiedades de fase de mezclas compuestas por un inmenso número de componentes, como en realidad ocurre en las fracciones pesadas del petróleo. Con una adaptación a una Formulación de Criticalidad y con el desarrollo de una Nueva Ecuación de Estado para Mezclas Continuas, similar al modelo de Peng-Robinson; se ilustran Cálculos de Extracción Supercrítica de Mezclas Semicontinuas, teniendo al Propano o al Bióxido de Carbono como disolventes para la extracción.

LISTA DE FIGURAS

No. pag.

CAPITULO 1

1.1	Esquema típico de integración de una refinería.	4
1.2	Esquema del proceso ROSE.	7
1.3	Esquema de un proceso convencional de desasfaltización con propano.	9

CAPITULO 2

2.1	Diagrama de fases de una sustancia pura.	14
2.2	Diagrama presión-temperatura para un sistema binario.	16
2.3	Envolvente de fases típica de mezclas multicomponentes.	18
2.4	Diferentes tipos de diagramas presión-temperatura.	20
2.5	Diagrama presión-temperatura para una mezcla multicomponente.	21
2.6	Principales tipos de diagramas presión-temperatura para mezclas binarias.	23
2.7	Diagrama de fases de un componente puro en la vecindad de su punto crítico.	27
2.8	Comportamiento de la energía libre de Helmholtz de sistemas en equilibrio.	34

;

CAPITULO 3

3.1	Composición discreta v continua para mezclas multicomponentes.	57
3.2	Vaporización instantánea de una mezcla semicontinua.	68
3.3	Estados de equilibrio de un compuesto puro.	88
3.4	Proyección presión-temperatura para una mezcla multicomponente que muestra el límite de estabilidad v la envolvente de fases.	94

CAPITULO 4

- 4.1 Composición de una mezcla caracterizada como mezcla discreta y semicontinua. 107
- 4.2 Resultados de vaporización instantánea de la mezcla semicontinua 40% mol CO_2 , 60% parafinas. 113
- 4.3 Esquema simplificado de un proceso de desasfaltización a condiciones supercríticas. 115
- 4.4 Líneas de vaporización constante para la mezcla semicontinua 90% mol C_9 , 7.5% parafinas, 2.5% aromáticos usando la ecuación de estado propuesta. 118
- 4.5 Diagrama presión-temperatura para una mezcla semicontinua 90% mol C_9 , 7.5% parafinas, 2.5 % aromáticos. 119
- 4.6 Vaporización instantánea de la mezcla semicontinua 90% mol C_9 , 7.5% parafinas, 2.5 % aromáticos. 122
- 4.7 Vaporización instantánea de la mezcla semicontinua 90% mol C_9 , 7.5% parafinas, 2.5 % aromáticos. 123
- 4.8 Líneas de vaporización constante para una mezcla semicontinua 96% mol C_9 , 3 % parafinas, 1 % aromáticos. 126
- 4.9 Diagrama Presión-Temperatura para mezclas semicontinuas
A) 96% mol C_9 , 3.0 % parafinas, 1.0 % aromáticos.
B) 90% mol C_9 , 7.5 % parafinas, 2.5 % aromáticos. 127
- 4.10 Rendimientos de parafinas y aromáticos en las corrientes de salida de la segunda etapa (tanque "flash" de aromáticos). 128

LISTA DE TABLAS

No. pag.

CAPITULO 1

- 1.1 Calidad de aceites crudos en el mundo. 2

CAPITULO 2

- 2.1 Ecuaciones de estado para extracción supercrítica. 41

CAPITULO 3

- 3.1 Distribuciones probabilísticas de dos parámetros. 61
 3.2 Intervalos de correlación de presiones de vapor
 experimentales. 77
 3.3 Constantes para los parámetros de la ecuación de estado 80

CAPITULO 4

- 4.1 Composición de la mezcla-ejemplo expresada como
 fracción molar. 105
 4.2 Resultados comparativos de la vaporización instantánea
 de una mezcla caracterizada como discreta v como
 continua. 108
 4.3 Resultados del cálculo de vaporización instantánea
 para una mezcla semicontinua usando el método de
 cuadratura. 111
 4.4 Resultados del cálculo de vaporización instantánea
 para una mezcla semicontinua de 40% mol de CO_2 v 60%
 mol hidrocarburos. 112

LISTA DE TABLAS

No. pag.

CAPITULO 1

- 1.1 Calidad de aceites crudos en el mundo. 2

CAPITULO 2

- 2.1 Ecuaciones de estado para extracción supercrítica. 41

CAPITULO 3

- 3.1 Distribuciones probabilísticas de dos parámetros. 61
 3.2 Intervalos de correlación de presiones de vapor
 experimentales. 77
 3.3 Constantes para los parámetros de la ecuación de estado 80

CAPITULO 4

- 4.1 Composición de la mezcla-ejemplo expresada como
 fracción molar. 105
 4.2 Resultados comparativos de la vaporización instantánea
 de una mezcla caracterizada como discreta y como
 continua. 108
 4.3 Resultados del cálculo de vaporización instantánea
 para una mezcla semicontinua usando el método de
 cuadratura. 111
 4.4 Resultados del cálculo de vaporización instantánea
 para una mezcla semicontinua de 40% mol de CO_2 y 60%
 mol hidrocarburos. 112

NOMENCLATURA

SIMBOLOS

a	Parámetro atractivo de ecuación de estado ($\text{cm}^6 \text{ bar} / \text{mol}^2$)
A	Energía libre de Helmholtz (J / mol)
b	Parámetro de covolumen de Van der Waals (cm^3 / mol)
A, B	Constantes definidas por las ecuaciones 25 y 26
E	Energía interna (J / mol)
f	Fugacidad de un compuesto puro (bar)
f	Fugacidad de un compuesto en una mezcla (bar)
F	Grados de libertad
G	Energía libre de Gibbs (J / mol)
H	Entalpía (J / mol)
k	Parámetro de interacción
K	Constante de equilibrio
m	Constante característica de ecuación de estado
n	Número de moles
P	Presión (bar)
PCC	Presión crítica de condensación (bar)
R	Constante de los gases ($\text{cm}^3 \text{ bar} / \text{mol K}$)
S	Entropía (J / mol K)
T	Temperatura (K)
TCC	Temperatura crítica de condensación (K)
V	Volumen (cm^3)
x	Fracción molar en la fase líquida
y	Fracción molar en la fase vapor
z	Fracción molar en la alimentación
Z	Factor de compresibilidad

SIMBOLOS GRIEGOS

α	Parámetro ajustable de la función gama
$\alpha(T_r)$	Factor de escalamiento de la ecuación de estado de P-R

β	Parámetro ajustable de la distribución gama
$\delta_{i,j}$	Coefficiente de interacción binaria
c	Fracción de la alimentación en la fase vapor
ϕ	Coefficiente de fugacidad de compuesto puro
ϕ	Coefficiente de fugacidad de un compuesto en una mezcla
γ	Valor inicial para la distribución gama
μ	Valor promedio de distribución estadística
μ_i	Potencial químico de compuesto discreto
$\mu(I)$	Potencial químico de compuesto continuo
σ^2	Varianza de distribución estadística
η	Fracción molar de componentes continuos
θ	Número de fases
Π	Producto de valores
Σ	Sumatoria de valores
ω	Factor acéntrico

SUBINDICES

i	componente i -ésimo
j	fase j -ésima
i,j	par binario
c_n	fracción continua c_n
k	componente k -ésimo
T	propiedad total
c	propiedad crítica
r	propiedad reducida

SUPERINDICES

n	componente n -ésimo
v	fase vapor
L	fase líquida

INTRODUCCION

En la actualidad y hacia el futuro, la necesidad de diseñar procesos eficaces para la desasfaltización de las fracciones pesadas del petróleo, con el propósito de extraer la mayor parte de compuestos que pueden ser aprovechados para síntesis secundarias de productos o como energéticos; se vuelve más importante.

Dentro de las tecnologías que se utilizan para el desasfaltado del petróleo, los procesos de Extracción Supercrítica, perfilan como los más eficientes y económicos.

Este trabajo presenta una infraestructura termodinámica para el cálculo del equilibrio entre fases de las mezclas asimétricas de hidrocarburos de alto peso molecular-disolvente, a condiciones supercríticas, propias de los procesos de extracción supercrítica de fracciones pesadas de petróleo. Esta metodología, está basada en la recientemente desarrollada Teoría de Termodinámica Continua, la cual proporciona una estructura sólida para el cálculo de propiedades de fase de mezclas multicomponentes polidispersas.

En la ejecución de cálculos de equilibrio entre fases con Termodinámica Continua, los modelos de estado requeridos para la predicción de propiedades de fase, deben ser funciones de las variables intensivas del sistema y de una variable de distribución continua. En este trabajo, se presenta una Nueva Ecuación de Estado para mezclas continuas, similar al modelo de Peng-Robinson la cual tiene una dependencia directa sobre la temperatura y el peso molecular como variable caracterizante.

En el primer capítulo de esta tesis, se presenta la importancia que mantiene la posibilidad de recuperar los compuestos valiosos que se encuentran disueltos en los residuos pesados del petróleo, es decir, los asfaltos. Asimismo, se presentan los principales procesos de desasfaltización que se utilizan en las refinerías

existentes, con una breve descripción de los mismos.

El segundo capítulo está relacionado con la fenomenología de fases que presentan las mezclas multicomponentes en la región crítica de las mismas; también se presenta la fundamentación termodinámica del equilibrio entre fases, y la contribución determinante de las ecuaciones de estado en los cálculos de equilibrio a condiciones supercríticas. En este mismo capítulo se encuentra una sección en que se explica el procedimiento convencional de caracterización de mezclas multicomponentes mediante una subdivisión arbitraria en pseudocomponentes.

En el capítulo 3, se menciona el planteamiento en el que se basan las expresiones de Termodinámica Continua para el cálculo del equilibrio entre fases de mezclas complejas. Se presentan las ecuaciones de equilibrio de sistemas semicontinuos. También se discuten las propiedades de dos métodos para el cálculo de equilibrio entre fases con Termodinámica Continua.

En este mismo capítulo se presenta una Nueva Ecuación de Estado Para Mezclas Continuas, similar al modelo de Peng-Robinson desarrollada para este trabajo con Termodinámica Continua, para la cual los parámetros característicos son funciones de la Temperatura y el Peso Molecular. Adicionalmente aparece una sección que trata sobre la estabilidad y el criterio de determinación del punto crítico de mezclas semicontinuas.

En la última sección de este capítulo, se plantea la metodología de cálculos de equilibrio a condiciones supercríticas con termodinámica continua.

Finalmente, en el capítulo cuatro se presentan cálculos de equilibrio entre fases para fracciones pesadas de hidrocarburos empleando la metodología para mezclas semicontinuas y la nueva ecuación de estado descritas en el capítulo anterior teniendo al propano y al dióxido de carbono como disolvente.

CAPITULO 1

EXTRACCION SUPERCRITICA EN LA INDUSTRIA DEL PETROLEO

1.1 ASPECTOS ENERGETICOS

En la actualidad, las refineries modernas debido principalmente a las condiciones del mercado, procesan aceites crudos pesados y los residuos pesados asociados a estos.

Un estudio sobre procesos para la eliminación de asfaltos en refineries, realizado por Gusson y Kramer¹⁽²⁾ demuestra que, en las refineries existentes los niveles de materiales no deseables para el procesamiento del aceite crudo tales como metales (níquel y vanadio), azufre, nitrógeno, residuos de carbon Conradson¹ y asfaltenos de los aceites crudos, se incrementan exponencialmente conforme los yacimientos petroliferos se vuelven más pesados. Esto hace que el alto contenido de contaminantes ocasione problemas operacionales en el procesamiento de estos aceites.

La realidad de las reservas de petróleo mundiales a largo plazo de acuerdo a pronósticos es que, la disponibilidad de aceites crudos ligeros disminuirá y que la disponibilidad de aceites crudos pesados continuará en aumento, mientras que la demanda de productos ligeros aumentará y la de combustibles residuales disminuirá.

A fin de procesar aceites crudos más pesados, se han investigado varias alternativas de mejoramiento con el objetivo de alcanzar el proceso más económico y con flexibilidad óptima para adaptarse a las demandas cambiantes del mercado en el futuro.

Un promedio de los resultados de varios estudios sobre el

¹ Ensayo para la determinación de residuos de carbón en una evaporación y/o prólisis de un aceite bajo condiciones especificadas, expresado en % peso.

suministro y calidad del aceite crudo en el mundo se dan en la Tabla 1.1. En esta tabla se observa que el aceite crudo contiene en promedio 46% de fracciones pesadas, con temperaturas de ebullición normal (TEN) igual o mayor de 340°C y aproximadamente 20% adicional de residuos pesados con TEN de 540°C y mayores. Asimismo, se aprecia que la producción de aceite crudo aumentará de 8 a 9% en 1995 con respecto a 1990 con un incremento cercano al 11% de residuos pesados con temperaturas de ebullición normal (TEN) de 540°C y mayores.

Tabla 1.1 Calidad de aceites crudos en el mundo.⁽¹⁷⁾

AÑO	1985	1990	1995
ACEITE CRUDO			
MMBPD	53.5	58.6	63.4
DENSIDAD API	32.6	32.5	32.3
AZUFRE (% PESO)	1.03	1.09	1.16
RESIDUOS CON TEN DE 340°C Y MAYORES			
MMBPD	24.6	27.0	29.5
CONTENIDO EN EL CRUDO (% VOL.)	45.9	46.1	46.5
DENSIDAD API	17.7	17.6	17.3
AZUFRE (% PESO)	1.91	2.02	2.15
RESIDUOS CON TEN DE 540°C Y MAYORES			
MMBPD	10.2	11.4	12.6
CONTENIDO EN EL CRUDO (% VOL.)	19.0	19.4	19.8
DENSIDAD API	9.6	9.4	9.1
AZUFRE (% PESO)	2.80	2.96	3.15
CARBON CONRADSON (% PESO)	18.4	18.7	19.1
METALES (ppm PESO)	273.0	283.0	294.0

El esquema típico del proceso de refinación⁽¹⁸⁾ (Fig. 1.1)

comprende una destilación primaria del aceite crudo, en donde se realiza su separación en varias fracciones que son procesadas posteriormente para obtener productos valiosos como son el gas combustible, gasolina, diesel, etc.

El producto de fondos de esta destilación primaria consiste en compuestos con TEN mayor de 340°C , los cuales se someten a un fraccionamiento adicional a presión de vacío obteniendo un destilado de vacío integrado por compuestos de TEN de 340 a 540°C y un residuo de vacío con TEN mayor a 540°C .

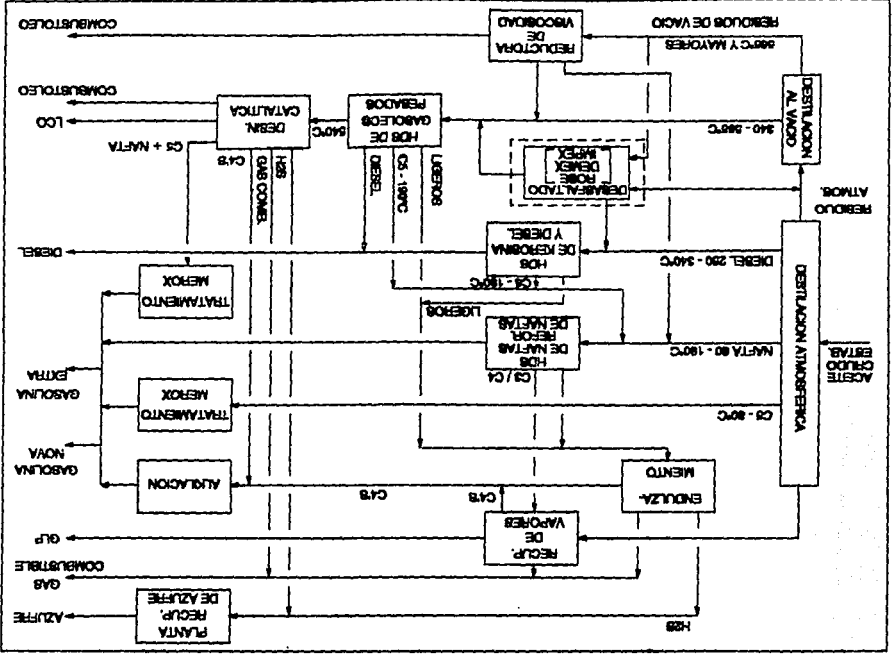
Como se vio anteriormente, la cantidad de estos residuos atmosféricos y residuos de vacío en las cargas de aceites crudos procesados se vuelven cada vez más importantes, por lo que es necesario contar con procesos efectivos para el mejoramiento de estos aceites, haciendo así factible su conversión en productos terminados como se muestra en el esquema de refinación.

Los productos básicos que se obtienen a partir de residuos de petróleo, son asfaltenos, resinas y aceite desasfaltado.

Los asfaltenos son compuestos poliaromáticos de alto peso molecular que contienen grupos funcionales que incluyen metales como el vanadio y el níquel, que son perjudiciales durante la conversión catalítica de productos pesados en productos más ligeros de mayor valor. Esto se debe a que los metales que contienen desactivan al catalizador y carbonizan a la temperatura de catálisis, disminuyendo así la eficiencia del proceso. Por otra parte, su presencia en aceites lubricantes afecta la estabilidad física de estos, ya que tienden a flocular.

El níquel y el vanadio, tienen un alto valor comercial ya que son metales que por sus propiedades son estratégicos en la industria metalera. Como se indica en la Tabla 1.1, el contenido promedio de estos metales es aproximadamente de 280 ppm, y con base en estudios realizados estos metales se encuentran en una proporción de 4 partes de vanadio por una de níquel en el aceite crudo.

FIGURA 1.1 ESQUEMA TÍPICO DE INTEGRACIÓN DE UNA REFINERÍA



Si consideramos una refinería que procesa en promedio 150 mil barriles de aceite crudo por día, de acuerdo a la cantidad promedio de metales que contiene, podemos estimar que se podrían recuperar varias toneladas por día de estos metales, mediante algún proceso adecuado. Actualmente en la mayoría de las refinerías la mayor parte de estos metales quedan contenidos en el combustóleo, el cual se utiliza como principal fuente de energía en las mismas; parte de estos metales se recuperan como óxidos en las operaciones de limpieza de hollín de la cámara de combustión de varios equipos.

Las resinas son una fracción de compuestos intermedios más ligeros que los asfaltenos, pero más pesada que el aceite desasfaltado; son menos viscosas y contienen menos metales que los asfaltenos. Estos compuestos debido a su acción peptizante permiten solubilizar a los asfaltenos produciendo un asfalto más estable. Sin embargo, se les puede practicar un tratamiento posterior como hidrocraqueo, hidrotratamiento etc., para transformarlas en productos más valiosos.

El aceite desasfaltado es el producto principal, relativamente limpio, que contiene menos residuos de carbono y metales que los asfaltenos y las resinas. Este aceite cuenta con características deseables para ser integrado a las corrientes que se procesan para obtener productos más valiosos.

Existen varios procesos para eliminar los asfaltos de los residuos pesados de aceites crudos. Estos procesos emplean diversos fenómenos en sus operaciones para separar a los compuestos valiosos. Sin embargo, la mayor parte de las tecnologías empleadas actualmente son procesos que requieren de un consumo intensivo de energía.

En la siguiente sección se detallan las características principales de los procesos de desasfaltización más comúnmente empleados en la industria de refinación del petróleo.

1.2 PROCESOS DE DESASFALTIZACION DE RESIDUOS DE PETROLEO

Tradicionalmente a los procesos para eliminar los compuestos asfálticos y resinas de alto peso molecular, del residuo obtenido después de las primeras etapas de destilación del aceite crudo, se les clasifica como procesos de desasfaltización.

Las tecnologías convencionales^[20] incluyen una extracción líquido-líquido, utilizando propano como disolvente, la cual se efectúa a condiciones de operación dentro del intervalo $T = 50 - 60^{\circ}\text{C}$ y $P = 35 - 78 \text{ atm}$. Normalmente el proceso consiste en mezclar el disolvente caliente con el residuo crudo, removiendo así al aceite ligero como vapor, en tanto que el residuo pesado precipita. La mezcla de disolvente y aceite desasfaltado se separa por destilación o fraccionamiento; lo que implica un gran consumo de energía y equipo adicional. Además el disolvente recuperado se debe enfriar y condensar antes de recircularse.

Entre los procesos de desasfaltización más conocidos se tienen los siguientes:

PROCESO ROSE (Residual Oil Supercritical Extraction)

La alimentación a este proceso puede ser un residuo pesado (de vacío) o semipesado (atmosférico) o una mezcla de éstos.

En este proceso (Fig. 1.2) la carga se mezcla con el disolvente a temperatura y presión elevadas pero subcríticas y se introduce a extractores en donde la fracción pesada de asfaltenos precipita de la solución y se retira como líquido por el fondo. La solución restante de aceite recuperado-disolvente (producto de domos) posteriormente se somete a la temperatura supercrítica del disolvente en un separador donde la fase orgánica se retira por el fondo y el disolvente se recupera por agotamiento posterior

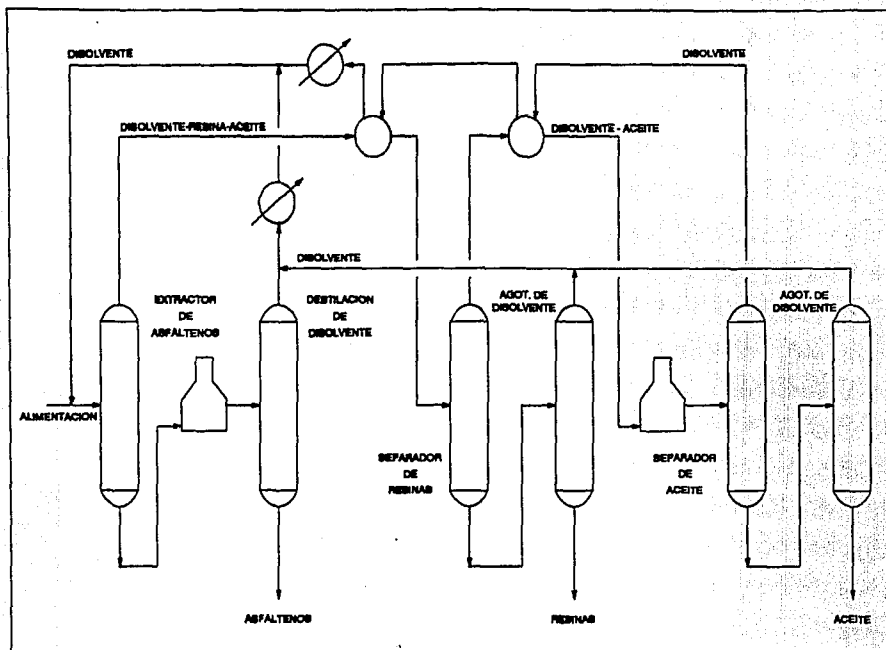


FIGURA 1.2 ESQUEMA DEL PROCESO ROSE

PROCESO DE DESASFALTADO CON PROPANO

La función de este proceso es obtener fracciones lubricantes pesadas contenidas en residuos de vacío mediante extracción con propano. El producto que se obtiene está libre de asfaltos, resinas y metales.

El proceso (Fig. 1.3) cuenta con una sección de extracción de aceites en donde se tienen dos contactores arreglados en serie. En el primero de ellos se alimentan a contracorriente el residuo de vacío y el propano, y se obtiene por el domo una corriente de extracto con las especificaciones requeridas, mientras que por el fondo se obtiene un aceite pesado que contiene asfalto, resinas y metales. Este residuo es alimentado al segundo contactor y se vuelve a mezclar a contracorriente con el disolvente para extraer más aceite. Adicionalmente, se cuenta con una segunda sección en donde se recupera el disolvente contenido en el extracto de los dos contactores y el disolvente contenido en el residuo del segundo contactor. A este residuo una vez que se le eliminó el disolvente se le envía a almacenamiento, ya sea como asfalto o como combustóleo, previa dilución.

PROCESO IMPEX

Con este proceso se pueden tratar residuos atmosféricos de crudos pesados con alto contenido de asfaltenos. La función del proceso es eliminar estos últimos compuestos y obtener un producto menos pesado para su posterior procesamiento en unidades de destilación al vacío.

En este proceso la corriente de residuo atmosférico se alimenta a contracorriente con el disolvente (que es una mezcla de pentanos y/o hexanos) a una columna de extracción. De aquí salen dos corrientes: una por el fondo consistente en una fase pesada de residuo IMPEX-disolvente, rica en asfaltenos y metales, y otra por el domo formada por una fase ligera de extracto y disolvente.

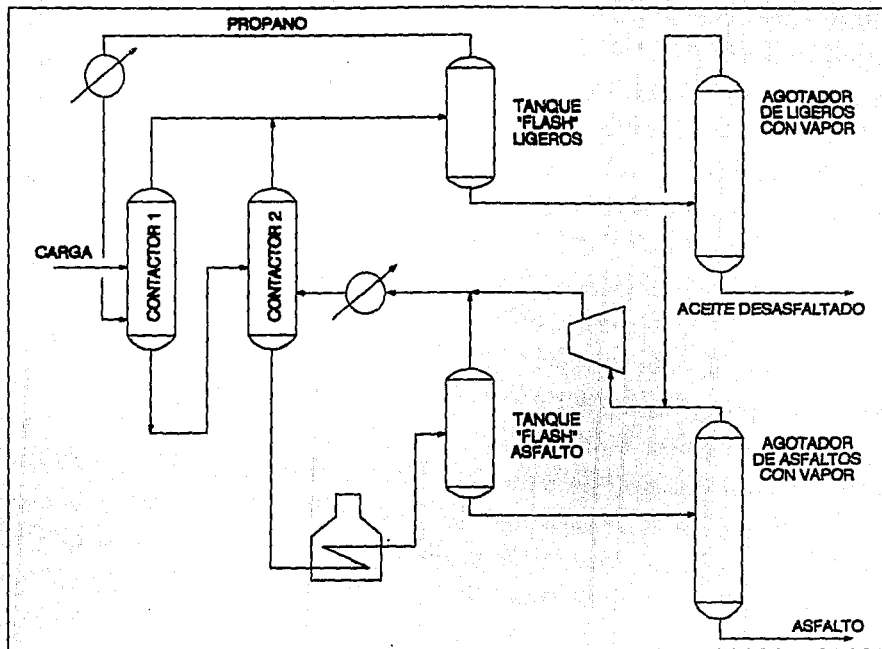


FIGURA 1.3 ESQUEMA DE UN PROCESO CONVENCIONAL DE DESASFALTIZACION CON PROPANO

A la fase ligera se le hace pasar a través de un separador de extracto/disolvente, un vaporizador de disolvente y posteriormente a un agotador de extracto, para recuperar el disolvente y recircularlo al proceso. Mientras que la mezcla de residuo IMPEX - disolvente se envía a un calentador y posteriormente a un separador. El disolvente recuperado en fase vapor se envía a mezclarse con el disolvente efluente del agotador de extracto y el residuo IMPEX previo enfriamiento se solidifica para su posterior uso como combustible.

PROCESO DEMEX

Este proceso tiene como función recuperar aceites procesables a partir de residuos de vacío, mediante una extracción selectiva con hidrocarburos de bajo peso molecular. El disolvente utilizado puede ser propano, butano normal, mezclas de propano - butano, o incluso disolventes de mayor peso molecular.

El proceso consiste básicamente en mezclar a contracorriente en una columna de extracción el residuo de vacío y el disolvente, obteniéndose por el domo una corriente extracto con disolvente y por el fondo un residuo también con disolvente; posteriormente el disolvente se recupera y se recircula al proceso.

La corriente extracto contiene aceites desmetalizados de mayor calidad, compuestos de mayor peso molecular, aceites aromáticos y resinas, que pueden enviarse a procesar en plantas de desintegración catalítica o hidrodesulfuradoras. El residuo que es una corriente rica en metales y asfaltenos se utiliza para producir combustóleo.

Este sistema es muy semejante al proceso de desasfaltado con propano, sin embargo, el proceso DEMEX emplea menor recirculación de disolvente, lo que reduce las dimensiones de los equipos y reduce los costos de operación.

En estos procesos de extracción convencional la recuperación de disolvente se lleva a cabo por evaporación a baja presión. Además, para mejorar la calidad del aceite extraído se debe incrementar la relación disolvente/carga, esto implica un incremento de energía proporcional al incremento de la relación disolvente a carga (lo que hace a estos procesos poco factibles económicamente).

Los excesivos requerimientos de energía de las técnicas convencionales de recuperación de disolvente, no se consideraban importantes en los costos del proceso hasta que el valor del aceite crudo y de la energía se incrementaron alrededor de 1973. Esto estimuló a la industria de Refinación a buscar técnicas de procesamiento para mejorar el uso de la energía.

En la década de los cincuentas se introdujo un proceso para el desasfaltado de residuos pesados del petróleo, cuya tecnología (no optimizada en esa época) se basa en el fenómeno de equilibrio de fases en la región crítica, para realizar la extracción de residuos de petróleo (Proceso ROSE).

Sin embargo, los objetivos originales que motivaron al desarrollo del proceso ROSE no fueron conservar la energía, sino más bien explorar el potencial de recuperación de productos valiosos a partir de los residuos no destilables del petróleo. Con el tiempo se demostró que la cualidad más importante de este proceso fue la eficiente recuperación del disolvente con bajo consumo de energía.⁽⁴⁾

Debido a esta eficiencia en la recuperación del disolvente, los requerimientos de energía (eléctrica, vapor y combustible) de los procesos de extracción supercrítica presentan ventaja sobre los procesos convencionales de desasfaltización.

Los procesos de extracción supercrítica, están íntimamente relacionados con el equilibrio entre fases, ya que para separar en sus componentes a una mezcla que existe como una solución

homogénea en una sola fase (gas, líquido o sólido), generalmente se debe formar una segunda fase para posibilitar la operación de transferencia de masa.

La segunda fase puede formarse mediante un agente energético de separación o mediante un agente masa de separación tal como un disolvente o un absorbente.

En el segundo de los casos, un agente masa de separación (el solvente supercrítico en este caso) debe ser solo parcialmente miscible con una o más de las especies (los asfaltenos por ejemplo) en la mezcla y completamente miscible con otras (resinas y aceites desasfaltados). Frecuentemente el disolvente es el constituyente de mayor concentración en la segunda fase.

Con el fin de lograr la separación debe existir un potencial para que los distintos compuestos se distribuyan entre las dos fases en una concentración específica, este potencial está gobernado por la termodinámica del equilibrio físico de fases, aspecto que se tratara en capítulos posteriores.

CAPITULO 2

TERMODINAMICA DE LA EXTRACCION SUPERCRITICA

2.1 DIAGRAMAS DE FASES DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES

El equilibrio líquido-vapor se encuentra con frecuencia en sistemas cuyos componentes son completamente miscibles en fase líquida. El comportamiento de este tipo de equilibrio para mezclas multicomponentes puede entenderse mediante los diagramas de fase convencionales.

Para un sistema multicomponente de N especies químicas no reactivas, la regla de las fases⁽¹⁹⁴⁾, permite determinar el número de variables independientes que deben fijarse para establecer el estado intensivo del mismo, mediante el empleo de la siguiente relación

$$F = 2 - \Theta + N$$

donde N y Θ se refieren al número de especies químicas y al número de fases en el sistema, respectivamente.

Para una sustancia pura la coexistencia de líquido y vapor en el equilibrio, se puede conceptualizar mediante la curva de presión de vapor sobre un diagrama de presión contra temperatura (Fig. 2.1). La curva de equilibrio líquido y vapor inicia en el punto triple en donde las fases sólido, líquido y vapor coexisten en equilibrio y termina en el punto crítico C .

El punto crítico es el punto de temperatura -presión a lo largo de la curva de vaporización alcanzado por las fases líquido y vapor coexistentes, en donde las propiedades de fase (como el volumen) se vuelven idénticas, desarrollando así una sola fase homogénea. A partir de este punto, el vapor y el líquido se introducen a una región fluida en donde no son distinguibles como líquido o vapor. Una definición del punto crítico expresada por

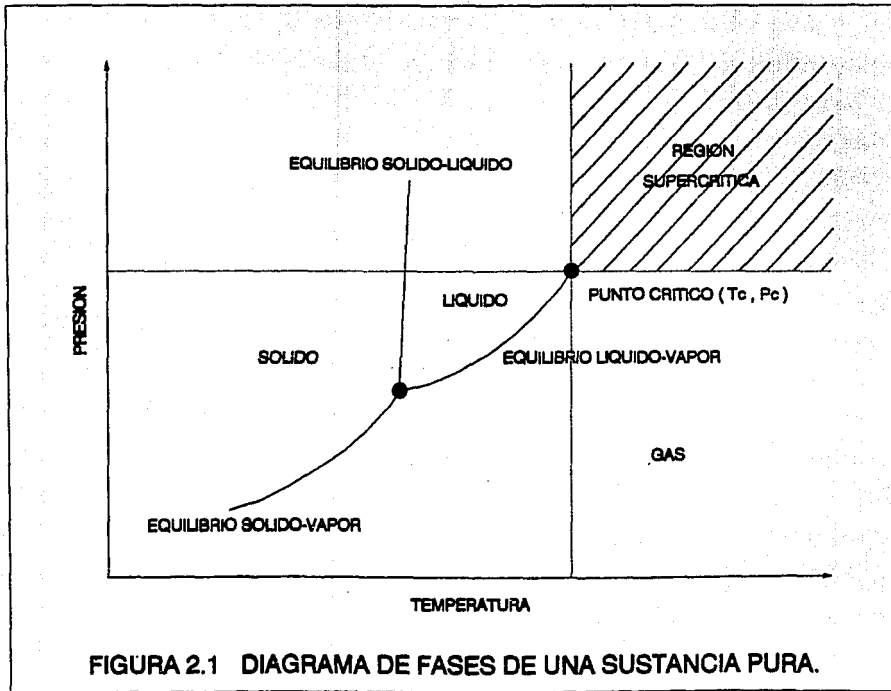


FIGURA 2.1 DIAGRAMA DE FASES DE UNA SUSTANCIA PURA.

Gibbs⁽¹⁵⁾ se menciona posteriormente en la sección 3.5.

Para una mezcla binaria, si se toman T , P y la composición como variables independientes, todos los estados de equilibrio del sistema pueden representarse en un espacio tridimensional de P - T -Composición, o por las proyecciones (P,T) , (T,x) o (P,x) de estas superficies sobre el plano apropiado.

Un diagrama P - T para un sistema binario, se muestra en la Figura 2.2. En esta figura las líneas A y B representan las curvas de presión de vapor de los componentes puros 1 y 2; los puntos C_1 y C_2 son los puntos críticos de 1 y 2, respectivamente. Las curvas intermedias C , D , E y F están formadas por las presiones de saturación del líquido y del vapor (curva de presiones de burbuja y curva de presiones de rocío) en equilibrio para una mezcla de composición constante (isopletas).

Los puntos críticos $C_3 - C_6$ de las diversas mezclas, existen a lo largo de una región continua entre los puntos críticos de los compuestos puros 1 y 2. A esta región se le denomina curva envolvente o foco crítico.

La conexión entre los puntos de burbuja, rocío y los puntos críticos es una consecuencia de la continuidad del estado líquido y vapor.

En la misma figura el punto M representa la presión máxima a la cual pueden coexistir en equilibrio las fases vapor y líquida.

Cabe hacer notar que, en la Figura 2.2 el punto crítico de las mezclas binarias se presenta cuando la punta de una curva de equilibrio líquido-vapor es tangente a la curva envolvente.

Para un gran número de mezclas se han determinado puntos críticos ya sea por métodos experimentales o a través de modelos de estado, sin embargo, para varios sistemas esto no ha sido posible.

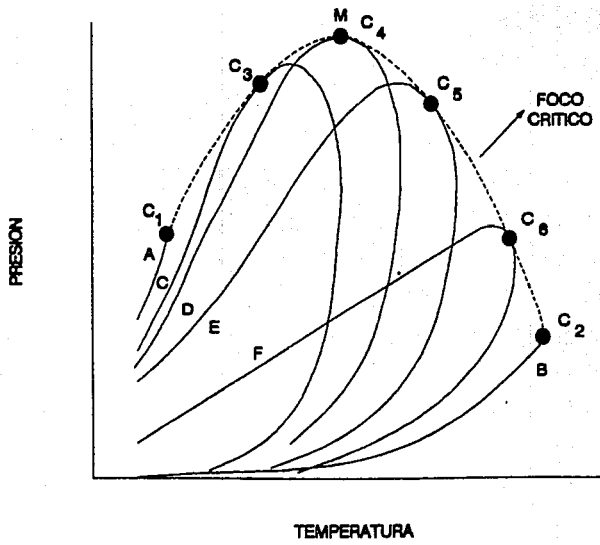


FIGURA 2.2 DIAGRAMA PRESION - TEMPERATURA PARA UN SISTEMA BINARIO

A diferencia de los compuestos puros, las mezclas que tienen punto crítico, pueden presentar equilibrio líquido-vapor por arriba de la temperatura o presión crítica.

Considerando una envolvente P-T de composición constante (Fig. 2.3) se aprecia que el punto crítico C, no es el punto de máxima presión A, ni el punto de máxima temperatura B.

A los puntos de máxima temperatura y máxima presión se les denomina como temperatura de condensación crítica TCC (cricondenterma) y presión de condensación crítica PCC (cricondenbara), respectivamente.

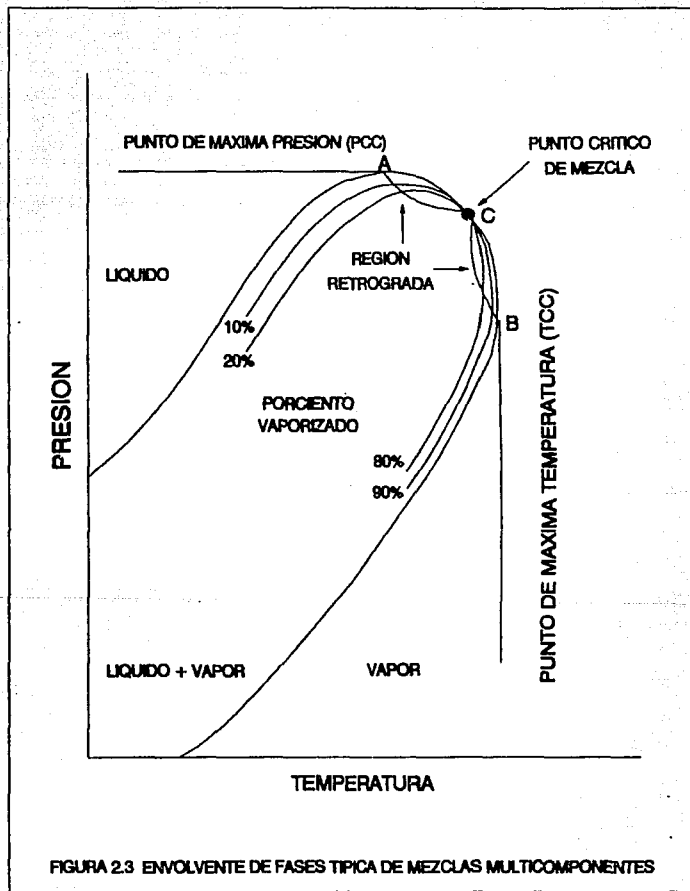
En esta figura además se muestran las líneas de porcentaje de vaporización constante (V/F), indicando que cantidad de líquido o vapor se forma como una función de T y P.

La composición de la mezcla es constante, pero la composición respectiva del líquido y el vapor cambia como una función de V/F. La línea de rocío corresponde al 100% de V/F y la línea de burbuja es la localización del 0% de V/F.

Si la mezcla se comprime isotérmicamente a una temperatura por debajo de C, ocurriría una condensación normal, la primera gota de líquido aparecería en el punto de rocío y la última gota de vapor desaparecería en el punto de burbuja. Sin embargo, si la temperatura está entre C y B, entonces la condensación completa nunca ocurre.

En esta compresión, la cantidad de líquido aumenta hasta un máximo y luego cae a un segundo punto de rocío. Esta evaporación de un líquido con un incremento de presión isotérmico es opuesto al comportamiento normal de una mezcla y al comportamiento invariable de un sustancia pura. A este fenómeno, Kuenen lo denominó condensación retrógrada.^[32]

El punto crítico también puede localizarse fuera de la región entre A y B, tanto a la izquierda como a la derecha como se



muestra en la Figura 2.4. Si el orden de los puntos es CAB, entonces el comportamiento retrógrado nuevamente se manifiesta entre dos puntos de rocío.

Los sistemas con isotermas que pasan a través de dos puntos de rocío muestran un comportamiento retrógrado de primera clase. Si el orden de los puntos es ABC se tiene un sistema con isotermas que pasan a través de dos puntos de burbuja los cuales presentan comportamiento retrógrado de segunda clase según la clasificación de Kuenen. Este último comportamiento se presenta muy pocas veces.

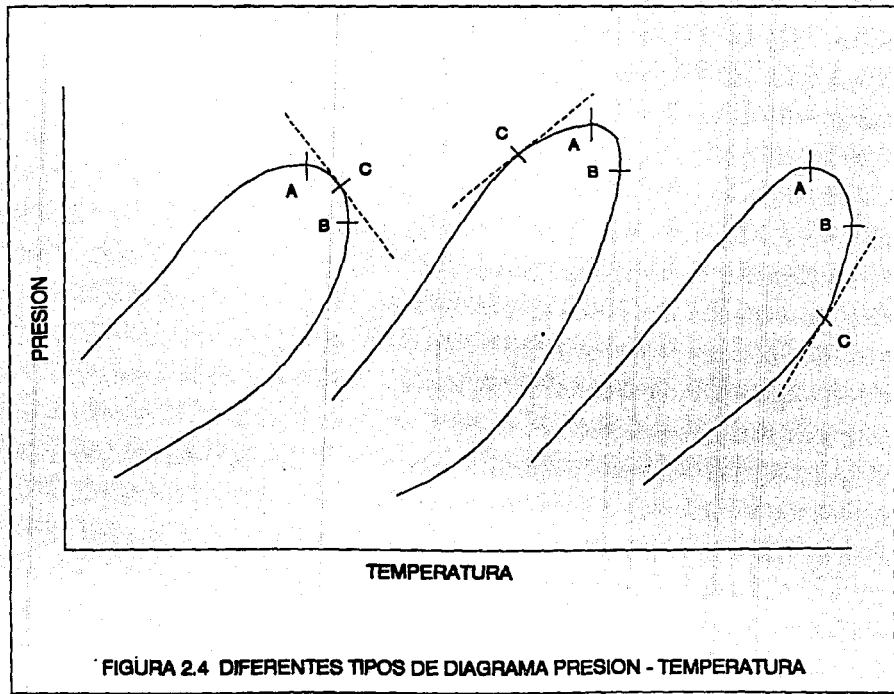
Similarmente, se tiene un comportamiento retrógrado cuando se varía la temperatura a presión constante. Como se observa en la Figura 2.5, cuando se incrementa la temperatura isobáricamente, se entra a la región de dos fases cruzando la línea de rocío, ubicándose en la región retrógrada. Dentro de esta región un incremento en temperatura aumenta la condensación lo cual es contrario al comportamiento normal de un vapor.

2.1.1 CLASIFICACION DE LOS DIAGRAMAS DE FASES

Considerando la línea que forman los puntos críticos de mezcla binarias de composición constante, a través de todo el intervalo de composición, se ha observado que, comúnmente esta curva presenta continuidad para mezclas de moléculas similares; en cambio, cuando existe gran diferencia entre las moléculas de la mezcla, la curva crítica puede sufrir discontinuidad.

Existe un gran número y diversidad de diagramas de fase, que dependen de la naturaleza molecular de los componentes involucrados y la mayor parte de estos han sido construidos a partir de información experimental. Estos diagramas se pueden clasificar de acuerdo a la forma de sus curvas críticas.

Scott y Van Konyenburg^[32] presentan seis tipos de diagramas de fase en base a la forma geométrica de las curvas críticas, las



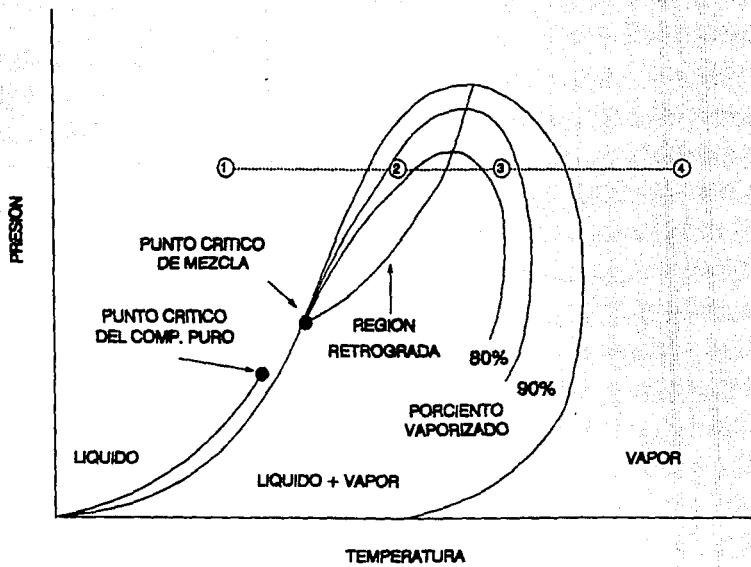


FIGURA 2.5 DIAGRAMA PRESION - TEMPERATURA PARA UNA MEZCLA MULTICOMPONENTE

cuales a su vez sugieren la forma de las superficies P-V-T de los sistemas.

Las seis clases principales de diagramas de fase son diferenciadas en base a sus proyecciones (P,T) como se muestra en la Figura 2.6.

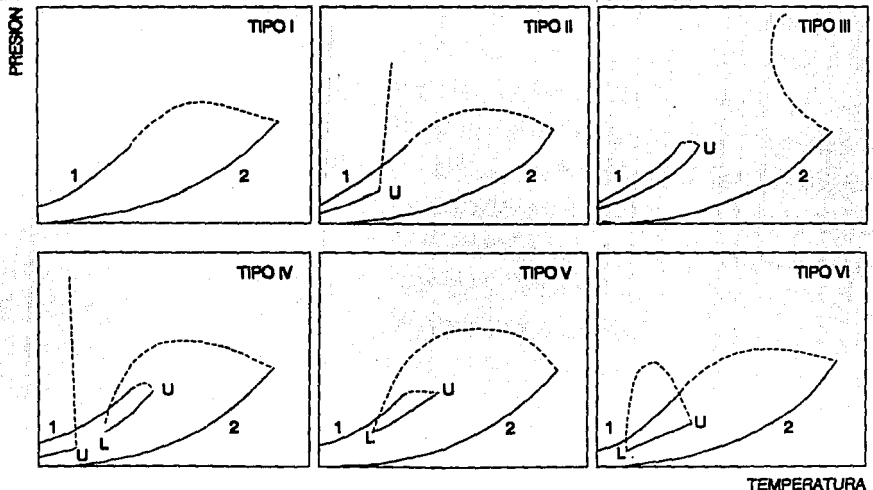
Las mezclas del tipo I tienen una línea crítica gas-líquido continua y presenta miscibilidad completa de la fase líquida en todas las temperaturas. Las condiciones bajo las cuales una mezcla binaria puede conformar un comportamiento del tipo I son que las dos sustancias sean de tipo químico similar y/o sus propiedades críticas sean de magnitud equiparable. Típicamente este comportamiento se observa para mezclas de compuestos no-polares.

Se ha observado que la curva crítica continua de mezclas de hidrocarburos puede separarse debido al surgimiento del fenómeno de miscibilidad parcial de la fase líquida, si la diferencia en el número de átomos de carbono es incrementada o si la estructura molecular es muy diferente.

Cuando se presenta miscibilidad parcial o miscibilidad limitada, se define una frontera adicional de equilibrio L-L-G limitada en sus extremos por dos puntos llamados puntos críticos terminales superior e inferior, los cuales son los puntos de mayor y menor temperatura, respectivamente, en que se tienen en equilibrio una fase gas y dos fases líquidas.

Las características adicionales del tipo II es la presencia de inmiscibilidad líquido-líquido a temperaturas inferiores a la temperatura crítica gas-líquido del componente más volátil y la aparición de un foco de puntos críticos de solubilidad superior, una curva crítica líquido-líquido adicional, localizada distante de la línea crítica gas-líquido.

La línea de puntos críticos de solución líquido-líquido se proyecta hacia presiones más bajas, terminando en un punto



LAS CURVAS SOLIDAS 1 Y 2 SON LAS CURVAS DE PRESION DE VAPOR PARA LOS COMPONENTES PUROS.
 LAS OTRAS CURVAS SOLIDAS SON LINEAS DE TRES FASES (LIQUIDO-LIQUIDO-GAS).
 U Y L SON LOS PUNTOS CRITICOS TERMINALES SUPERIOR E INFERIOR, RESPECTIVAMENTE.
 MIENTRAS QUE LAS LINEAS DISCONTINUAS SON LOS FOCOS CRITICOS.

FIGURA 2.6 PRINCIPALES TIPOS DE DIAGRAMAS P - T PARA MEZCLAS BINARIAS

crítico terminal superior (PCTS) en donde aparece una fase gaseosa. Una línea de equilibrio de las tres fases se extiende desde el PCTS hacia presiones y temperaturas más bajas.

Los sistemas tipo III, IV, V, presentan curvas críticas líquido-gas discontinuas. Este comportamiento corresponde a mezclas que presentan alta inmiscibilidad de los dos componentes.

En las mezclas del tipo III, la localización de los puntos críticos de solución líquido-líquido se desplaza hacia temperaturas mayores. La línea crítica líquido-gas se extiende desde el punto crítico del componente más volátil y termina en un punto crítico terminal superior (PCTS) en donde la fase gaseosa y la fase líquida, que son ricas en el componente más volátil, tienen la misma composición. A temperaturas más bajas, se presenta inmiscibilidad líquida como se indica con la curva de equilibrio de tres fases L1-L2-G.

Para estas mezclas, la sección de la curva a alta presión exhibe diversas formas, esto es, puede seguir a temperaturas más bajas y presiones más altas, describiendo una curva con pendiente negativa; o en el caso de alta inmiscibilidad, se extiende casi vertical con pendiente negativa.

Las mezclas tipo IV y V presentan como característica común una línea crítica que comienza en el punto crítico gas líquido del componente menos volátil y termina en un punto crítico terminal inferior (PCTI) en donde éste conecta a la línea de tres fases (L1-L2-G). Esta última normalmente es muy corta y termina a presión y temperatura mayores en un punto crítico terminal superior (PCTS) que conecta a través de una corta línea con el punto crítico gas-líquido del componente más volátil.

En las mezclas tipo IV además se presenta un punto crítico de solución superior a bajas temperaturas.

Las mezclas de tipo VI invariablemente están formadas por moléculas complejas, en el sentido de que poseen ligaduras de

hidrógeno u otras fuerzas intermoleculares grandes, y además presentan puntos críticos de solución superiores e inferiores a temperaturas muy apartadas de la temperatura crítica líquido-gas del componente más volátil.

En estos sistemas al igual que en las mezclas del tipo II existe una línea crítica adicional la cual tiene una sección que representa al foco de puntos críticos de solución inferiores (PCSI) y termina sobre la línea de tres fases en un punto crítico terminal interior (PCTI). La característica esencial de estos sistemas es la línea crítica gas-líquido continua y el hecho de que el fenómeno crítico líquido-líquido y líquido-gas se mantienen bastante apartados.

2.2 FENOMENOS DE FASE A CONDICIONES SUPERCRITICAS

La extracción supercrítica, recientemente ha cobrado gran importancia por su diversidad de aplicaciones en procesos de separación. Por ejemplo, el bióxido de carbono supercrítico se utiliza para descafeinar café, desnicotinar tabaco, extracción de aceites vegetales y extracción de compuestos valiosos de las fracciones pesadas de petróleo. En todas estas aplicaciones, los fluidos supercríticos conducen a tener sistemas con características únicas, sin embargo, para hacer uso de estas propiedades, es necesario contar con modelos termodinámicos confiables para la descripción termodinámica del equilibrio entre fases que se presenta en estos sistemas.

Algunas de las propiedades especiales de los sistemas con fluido supercrítico que los hacen útiles para la extracción se ilustran en la Figura 2.7. En este diagrama ($\rho - P$) la región sombreada es la superficie donde se llevan a cabo la mayor parte de los procesos de extracción; se observa que, la densidad del disolvente es alta, casi la del líquido normal.

En esta región el cambio en la concentración de soluto con respecto a los cambios en la presión, es mayor cerca de la temperatura crítica y por arriba de la presión crítica del disolvente; este aumento en la solubilidad se debe a que a estas condiciones el potencial químico del soluto, cambia muy poco con respecto a los cambios en la concentración del mismo en la fase supercrítica rica en disolvente.

Por otra parte, se observa que la pendiente de la isoterma es muy alta siendo infinita en el punto crítico, es decir, que cambios pequeños en la presión ocasionan grandes variaciones en la densidad.

Existen, sin embargo, aspectos en el comportamiento de los fluidos supercríticos que los hacen difíciles de modelar. Por ejemplo, las mezclas de fluido supercrítico-hidrocarburos que difieren marcadamente en tamaño molecular, pueden exhibir un

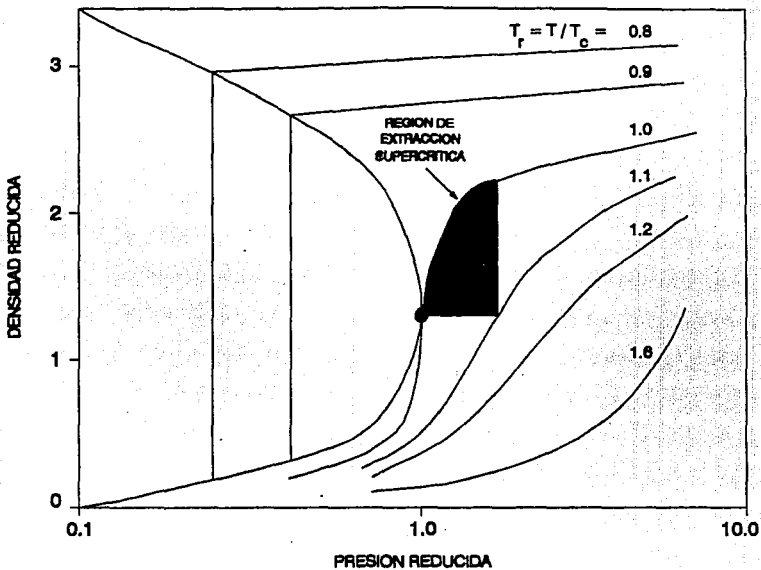


FIGURA 2.7 DIAGRAMA DE FASES DE UN COMPONENTE PURO EN LA VECINDAD DE SU PUNTO CRITICO

comportamiento de fases muy complejo, incluyendo inmiscibilidad líquido-líquido, lo cual genera regiones de equilibrio líquido-líquido-vapor.

Para mezclas de hidrocarburos, Rowlinson y Davenport^[36], descubrieron que la curva crítica se abre si la diferencia en el número de carbonos de las moléculas se incrementa o si la estructura molecular varía marcadamente. Por otra parte, también observaron que estos efectos provocan la división de la fase líquida de las mezclas en dos líquidos inmiscibles, estableciéndose una curva frontera de equilibrio de fases L-L-G. Esta separación de la fase líquida, en mezclas de moléculas similares, tiene lugar a condiciones cercanas al punto crítico del componente más volátil.

Para mezclas de hidrocarburos de alguna serie homóloga en particular, como por ejemplo, la de n-alcenos con metano como componente, la miscibilidad limitada ocurre primeramente con el n-hexano, mientras que con etano como el compuesto más ligero, el n-nonadecano es el primero en presentar miscibilidad parcial en el estado líquido. Con propano, este comportamiento probablemente puede ocurrir cuando el segundo componente es un hidrocarburo de cadena larga en el intervalo de n-C₄₀ a n-C₅₀.

De acuerdo a los estudios de Rowlinson, es posible establecer una correlación entre el número de átomos de carbono de mezclas binarias de n-alcenos en las que se presentan estos fenómenos de transición entre fases, sugiriendo que existe una correlación directa entre el tamaño de las moléculas del soluto y el tamaño de las moléculas del disolvente.

El conocimiento de la relación que existe entre la diferencia en el número de carbonos del componente más volátil (disolvente) y el del más pesado (soluto) y el surgimiento de miscibilidad parcial líquida, es fundamental para la simulación de procesos de extracción con disolvente supercrítico con base a modelos termodinámicos reconocidos.

En el caso de disolventes supercríticos no-polares en el intervalo de presión y temperatura en el cual la mayoría de los procesos de extracción supercrítica de combustibles fósiles se realizan, casi todos los sistemas están representados por diagramas de fase del tipo I y IV para sistemas binarios. En la mayoría de estos procesos, las separaciones se llevan a cabo en intervalos cercanos de temperatura y presión en donde se tienen regiones de dos fases, dependiendo de la etapa en particular que se considere en el proceso con disolvente crítico.

2.3 FUNDAMENTOS DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES

En la predicción y análisis del equilibrio entre fases de sistemas específicos, se requiere contar con criterios que discriminen sobre la existencia del equilibrio en términos de las propiedades termodinámicas del sistema. Para esto, se han definido funciones termodinámicas de estado, acordes con las funciones fundamentales de entropía (S) y energía interna (E); estas nuevas funciones son criterios útiles para el equilibrio, y son la Energía Libre de Helmholtz o Función de Trabajo (A) y la Energía Libre de Gibbs (G).

Las restricciones termodinámicas para que exista un equilibrio de sistemas multifásicos y multicomponentes fueron deducidos por Gibbs⁽¹⁵⁾, en términos de la energía libre del sistema.

La energía libre de Gibbs está definida como:

$$G \equiv H - TS \quad (2.1)$$

por otra parte, la energía libre de Helmholtz se define como:

$$A = E - TS \quad (2.2)$$

y dado que:

$$H = E + PV \quad (2.3)$$

entonces:

$$G = A + PV \quad (2.4)$$

todas estas formas son equivalentes. Sin embargo, la primera es la más usada.

La energía libre de Helmholtz representa el trabajo total máximo disponible para un proceso isotérmico reversible, estableciendo que:

$$(dA)_T = dW_{\max \text{ rev}}$$

Este trabajo máximo ($W_{\max \text{ rev}}$) incluye todas las clases de trabajo producido en el proceso; parte del cual es el trabajo de compresión ($\int P dV$), en tanto que el resto (trabajo neto) W_N se encuentra disponible para otros propósitos. Es decir,

$$W_N = W_{\max \text{ rev}} - \int P dV = - (dA)_T - \int P dV \quad (2.5)$$

Por otra parte, para un proceso reversible a presión constante, la forma diferencial de la Ec. (2.4) es:

$$dG = dA + PdV$$

sustituyendo la Ec. (2.5) en la expresión anterior, se tiene que:

$$-(dG)_{T,P} = W_N = W_{\max \text{ rev}} - \int P dV$$

Esto indica que la energía libre de Gibbs representa la máxima cantidad de trabajo útil, disponible para cualquier propósito, de un proceso realizado a temperatura y presión constantes. Debido a que la mayoría de los procesos se realizan a presión y temperatura constantes (más que a volumen y energía interna constantes) la energía libre de Gibbs es más ampliamente utilizada. Aunque, en casos donde el trabajo de compresión $\int P dV$ efectuado es pequeño, ambas energías pueden ser un tanto

diferentes en su magnitud.⁽¹²⁾

Diferenciando la Ec. (2.1) y sustituyendo la 1a. Ley de la Termodinámica en forma diferencial se obtiene que,

$$dG = VdP - SdT \quad (2.6)$$

Esta formulación se limita a procesos en equilibrio dentro de sistemas cerrados sin efectos de mezclado y en donde no se aplique trabajo externo.

A partir de esta ecuación se deduce que para sistemas a T y P constantes.

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (2.7)$$

En un sistema cerrado multicomponente y multifásico real, cualquier cambio que se presente será irreversible y tenderá a aproximar al sistema, en forma constante, hacia un estado de equilibrio. En estas condiciones, el intercambio de entropía con los alrededores dS_A se calcula por

$$dS_A = - \frac{dQ}{T} \quad (2.8)$$

De acuerdo a la Segunda Ley de la Termodinámica:

$$dS_T = dS_S + dS_A \geq 0 \quad (2.7)$$

donde dS_T y dS_S son el cambio total de entropía y de los alrededores, respectivamente.

La Primera Ley de la Termodinámica establece que:

$$dQ = dE + P dV \quad (2.8)$$

Y de la segunda ley

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (2.9)$$

Combinando las Ecs. (2.8) y (2.9) y considerando P y T constantes,

$$d(E + PV - TS)_{T,P} \leq 0$$

y de la Ec. (2.3)

$$G = H - TS = E + PV - TS$$

por lo que:

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (2.10)$$

La Ec. (2.10) indica que todos los procesos irreversibles a T y P constantes se producen en la dirección que causa una disminución en la energía libre de Gibbs del sistema, postulando así que el estado de equilibrio de un sistema cerrado es aquel en el cual la energía libre de Gibbs total es un mínimo respecto a todos los cambios posibles a la T y P dadas.

Este criterio de equilibrio proporciona un método general para determinar los estados de equilibrio.

Un análisis similar de la Energía libre de Helmholtz muestra que, ésta también es un mínimo en el equilibrio a temperatura y volumen constantes. Estos hechos se muestran en la Figura 2.8.

En un estado de equilibrio pueden presentarse variaciones diferenciales en el sistema a T y P constantes sin producir ningún cambio en G , verificándose la igualdad de la Ec. (2.10), la cual es otro criterio general para que un sistema esté en equilibrio.

Dentro de cualquier sistema cerrado donde existan fases, cada fase es un sistema abierto cuando se da el intercambio en composición y/o masa, aunque el sistema cerrado total tenga una masa y composición total constante.

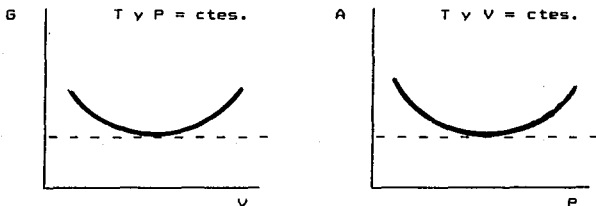


Figura 2.8 Comportamiento de la energía libre de Helmholtz de sistemas en equilibrio.

Para que se verifique el equilibrio del sistema total, es necesario que exista el equilibrio para cada fase dentro del sistema. Si se mantienen las condiciones normales de T y P , entonces el cambio en la energía libre debe ser cero, si no se efectúa trabajo externo hacia el sistema. De esta manera, el cambio en la energía libre para cualquier sistema de n -fases y n -componentes es:

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^n \mu_j^{(i)} dn_j^{(i)} = 0$$

Por otra parte, si se considera que la T y P se mantienen uniformes en todas las fases estableciéndose los equilibrios térmico y mecánico entre fases, se puede establecer que a presión y temperatura constantes:

$$dG = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^n \mu_j^{(i)} dn_j^{(i)} = 0$$

pero para cada componente, el número total de moles es constante, de modo que:

$$dn_1^{(1)} = -dn_2^{(1)} - dn_3^{(1)} - \dots - dn_N^{(1)}$$

$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

$$dn_1^{(n)} = -dn_2^{(n)} - dn_3^{(n)} - \dots - dn_N^{(n)}$$

Combinando las Ecs. anteriores se tiene que:

$$\mu_1^{(1)} = \mu_2^{(1)} = \dots = \mu_N^{(1)}$$

$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

$$\mu_1^{(n)} = \mu_2^{(n)} = \dots = \mu_N^{(n)} \quad (2.11)$$

Lo cual establece que el potencial químico del componente n de una mezcla con N fases en equilibrio es igual en cada fase. Esta es una condición indispensable y matemáticamente suficiente, para el equilibrio de fases.

De la ecuación fundamental, a temperatura constante:

$$d\mu_i = RT d(\ln f_i) \quad (2.12)$$

Como en el equilibrio todas las fases se encuentran a la misma temperatura, la Ec. (2.12) puede sustituirse en la Ec. (2.11), conduciendo a:

$$\begin{array}{cccc} f_1^{(k)} & = & f_2^{(k)} & = \dots = f_N^{(k)} \\ \cdot & & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ f_1^{(n)} & = & f_2^{(n)} & = \dots = f_N^{(n)} \end{array} \quad (2.13)$$

Lo cual indica que la fugacidad de cada componente debe ser idéntico en cada fase en el equilibrio. Este último criterio es el más ampliamente usado en los cálculos de equilibrio de fases líquido-vapor.

Las relaciones de equilibrio pueden ser escritas en términos de coeficientes de fugacidad. Para un componente puro i este coeficiente se define como:

$$\phi_i = f_i / P_i$$

y para un componente i en una mezcla

$$\hat{\theta}_i = \hat{f}_i / x_i P_T$$

Así, el equilibrio entre una fase líquida y una fase vapor de una mezcla puede ser definido como

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L$$

o

$$y_i \hat{\theta}_i^V = x_i \hat{\theta}_i^L \quad (2.14)$$

Rearreglando la Ec. (2.14) se define una relación de coeficientes de fugacidad de la fase líquida y vapor, llamada constante de equilibrio de vaporización, o constante K; la cual es función de la temperatura y la presión y puede definirse de varias maneras.

$$K = \hat{\theta}_i^L / \hat{\theta}_i^V$$

Se han obtenido valores experimentales de K, los cuales comúnmente están definidos como la relación en composiciones de cada componente en las fases vapor y líquida; entonces:

$$K = y_i / x_i = \hat{\theta}_i^L / \hat{\theta}_i^V \quad (2.15)$$

Esta última definición es la más ampliamente usada para el cálculo del equilibrio de sistemas multicomponentes a alta presión.

Baker, Pierce y Luks⁽⁴⁾ han demostrado que el satisfacer el balance de materia y establecer la igualdad de fugacidades para todos los componentes presentes en todas las fases de un sistema, no constituye un criterio necesario y suficiente de estabilidad termodinámica.

Para determinar si los resultados de un cálculo de equilibrio corresponde a un sistema termodinámico realmente estable, será necesario asegurar que se tenga el valor más bajo posible de la energía libre de Gibbs, a las condiciones de temperatura, presión y composición del proceso.

Se han propuesto varios procedimientos para el análisis de estabilidad de fases; sin embargo, muchos de estos convergen a mínimos locales de la Función de Energía Libre de Gibbs. Un algoritmo de estabilidad termodinámica basado en el Criterio del Plano Tangente de Gibbs, es capaz de establecer si el mínimo confirmado es en realidad el mínimo global en la Función de Gibbs (lo que implica estabilidad absoluta).

De los sistemas en equilibrio a los que se ha aplicado esta metodología, sólo a un número reducido de casos se le ha determinado un menor valor en la Energía Libre de Gibbs. Sin embargo, la introducción de un análisis de estabilidad termodinámica adicional en cálculos de equilibrio proporcionaría predicciones de fase más confiables.

2.4 REPRESENTACION DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES USANDO ECUACIONES DE ESTADO.

Los procesos de extracción supercrítica por lo general, incluyen una extracción por etapas de equilibrio líquido-líquido o equilibrio líquido-vapor seguido por una o más etapas de vaporización instantánea (equilibrio líquido-vapor) en la región retrógrada cerca del punto crítico.

Por esta razón, para el análisis de estos procesos es necesario contar con modelos termodinámicos que permitan hacer predicciones acerca del equilibrio entre fases que se presenta en condiciones cercanas al punto crítico o a la región supercrítica.

Se ha demostrado que las ecuaciones de estado convencionales representan un camino viable para el cálculo del equilibrio entre fases (puntos de burbuja, puntos de rocío y vaporizaciones instantáneas) de mezclas a condiciones supercríticas.

Para modelar el fenómeno retrógrado y calcular las propiedades termodinámicas de las mezclas, se han empleado las ecuaciones de estado combinadas con reglas de mezclado, de las cuales algunas son empíricas y otras están basadas en teorías como la de Mecánica Estadística, Teoría de Conformación de Soluciones de Mezclas Asimétricas y la Teoría de Interacciones Multicuerpo. (5,23)

Para mezclas se han propuesto varias reglas de mezclado; las ecuaciones de estado generalizadas usan reglas de mezclado promedio y las ecuaciones analíticas requieren reglas un tanto más complejas, usualmente del tipo media geométrica.

Cuando los compuestos son disimilares, las interacciones intermoleculares deben ser tomadas en cuenta.

Chue y Prausnitz (1967) desarrollaron un grupo de reglas de combinación que utilizan reglas de mezclado del tipo media-geométrica e introducen un parámetro de interacción binaria

k_{ij} . Esta regla ha mostrado ser útil para cálculos de equilibrio líquido-vapor.

En el diseño y operación de procesos de extracción supercrítica se requiere la estimación de la solubilidad del soluto en un solvente supercrítico. Las ecuaciones de estado han sido útiles para satisfacer esta necesidad.⁽¹⁵¹⁾

Del gran número de ecuaciones de estado que han sido propuestas en la literatura, sólo un pequeño número de éstas resulta útil para la estimación de la solubilidad supercrítica. La principal limitación de varias de éstas reside en que requieren de constantes evaluadas a partir del ajuste de un gran número de datos experimentales de las sustancias puras, los cuales raramente están disponibles para solutos complejos. Este es el caso de las ecuaciones multiparamétricas como la de Benedict-Webb-Rubin, las cuales además introducen cierta incertidumbre en los cálculos debido al uso de varias reglas de mezclado arbitrarias.

De entre las ecuaciones de estado empleadas destacan las ecuaciones cúbicas, por su simplicidad matemática, además de que en forma generalizada expresan sus constantes en términos de propiedades críticas, las cuales son conocidas para un gran número de sustancias. Sin embargo, se han realizado aplicaciones similares usando modelos *ab initio*.⁽¹²²⁾

Para la estimación de propiedades críticas, en donde los valores experimentales no han sido reportados, se pueden usar métodos de contribución de grupos, como por ejemplo: el de Spencer y Daubert (1973) para la presión crítica y el método de Lyndersen (1955) para la temperatura crítica.⁽¹²⁾

En la Tabla 2.1 se presentan algunas de las Ecuaciones de Estado más utilizadas. No existen diferencias mayores en precisión entre las predicciones del foco crítico de cualquiera de estas ecuaciones para sistemas del Tipo I de la clasificación de Scott y Van Konynburg, presentada en la sección 2.1.1.

Tabla 2.1 Ecuaciones de estado para Extracción Supercrítica.

1. Ecuación de Patel - Teja

$$P = \frac{R T}{(V - b)} - \frac{a(T)}{(V(V+b) + c(V-b))}$$

2. Ecuación de Peng - Robinson

$$P = \frac{R T}{(V - b)} - \frac{a(T)}{(V(V+b) + b(V-b))}$$

3. Ecuación de Soave

$$P = \frac{R T}{(V - b)} - \frac{a(T)}{V(V + b)}$$

4. Ecuación de Redlich-Kwong

$$P = \frac{R T}{(V - b)} - \frac{a}{T^{0.5} V(V + b)}$$

De estudios reportados en la literatura^[94] para sistemas binarios, se sabe que la ecuación de Teja, ha realizado las mejores predicciones de presiones y temperaturas críticas de sistemas del Tipo I; mientras que las ecuaciones de Soave y

Redlich-Kwong generalmente predicen temperaturas y presiones críticas más aproximadas que las otras ecuaciones de estado para sistemas del Tipo II. Por su parte, la ecuación de Peng-Robinson demostró capacidad para aproximar las mejores predicciones volumétricas en la región crítica de sistemas del Tipo I.

En este trabajo se toma como base la Ecuación de Estado de Peng-Robinson para desarrollar una nueva ecuación de estado que contabilice la polidispersidad de los aceites manejados en la industria del petróleo. Esta nueva forma del modelo de Peng-Robinson, permitirá contabilizar las interacciones y propiedades de fase de las mezclas manejadas en tecnologías de extracción supercrítica.

2.4.1 LA ECUACION DE ESTADO DE PENG - ROBINSON

El modelo de estado de Peng-Robinson es una ecuación de estado semiteórica de tipo Van de Waals de dos parámetros, en donde el término atractivo de presión se ha modificado, con lo que la ecuación de estado propuesta por Peng-Robinson⁽²⁰⁾ está expresada por:

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a(T)}{(V(V+b) + b(V-b))} \quad (2.16)$$

en donde:

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.17)$$

$$b(T_c) = 0.07780 \frac{R T_c}{P_c} \quad (2.18)$$

Para temperaturas diferentes a la crítica,

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, \omega) \quad (2.19)$$

$$b(T) = b(T_c) \quad (2.20)$$

Para la determinación de la funcionalidad $\alpha(T_r, \omega)$, Peng y Robinson utilizaron valores experimentales de presión de vapor reportados en literatura y el método de Newton-Raphson, para resolver las siguientes ecuaciones de equilibrio:

$$T^L = T^V$$

$$P(T, V^L) = P(T, V^V)$$

$$f^L = f^V$$

obteniendo que la relación entre α y T_r está expresada por

$$\alpha_i(T_r, \omega_i) = (1 - m_i(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (2.21)$$

Sustituyendo la Ec. (2.16) en la relación termodinámica para el coeficiente de fugacidad, se obtiene la siguiente expresión para el cálculo de la fugacidad de una mezcla

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{Z^{1.5} B} \ln \left[\frac{Z + 2.414 B}{Z - 0.414 B} \right]$$

... (2.22)

en donde:

$$A = \frac{a P}{R^2 T^2} \quad (2.23)$$

$$B = \frac{b P}{R T} \quad (2.24)$$

Por otra parte, la constante m_i , que es característica de cada sistema, está correlacionada con el factor acéntrico por medio de la ecuación

$$m_i = 0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2 \quad (2.25)$$

En la determinación de la Ec. (2.25) se correlacionaron datos de presión de vapor desde el punto de ebullición normal hasta el punto crítico.

Para mezclas, los parámetros a y b utilizados en la ecuaciones de equilibrio, están definidos por reglas de mezclado que para la fase líquida se expresan de la siguiente forma:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (2.26)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.27)$$

en donde:

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) a_i^{0.5} a_j^{0.5} \quad (2.28)$$

en esta última ecuación, δ_{ij} es un coeficiente de interacción binaria caracterizante del binario formado por los dos compuestos ij . El valor de δ_{ij} asignado para cada binario es aquel que da una desviación mínima en la predicción de la presión de burbuja, cuando los resultados son comparados con datos de equilibrio L-V determinados experimentalmente.

El uso de los coeficientes de interacción tiene gran impacto en el mejoramiento de las predicciones de algunos sistemas.

En términos de las últimas ecuaciones, el coeficiente de fugacidad del componente k en una mezcla se puede evaluar a partir de la siguiente ecuación

$$\ln \frac{f_k}{x_k P} = \frac{b_k}{b} (Z - 1) - \ln (Z - B) - \frac{A}{2 \sqrt{2} B} =$$

$$\left[\frac{2 \sum_t x_t a_{tk}}{a} - \frac{b_k}{b} \right] \ln \left[\frac{Z + 2.414 B}{Z - 0.414 B} \right] \quad (2.29)$$

La ecuación de estado de Peng-Robinson es la ecuación que calcula el valor del factor de compresibilidad crítico más bajo que otras ecuaciones cúbicas en el volumen.

En 1976, Peng y Robinson encontraron que el hecho de que la Ec. (2.16) calcule un factor de compresibilidad crítico universal de 0.307, el cual es menor al de las otras ecuaciones cúbicas, tiene

efecto en el mejoramiento de las predicciones de densidades de líquido y de vapor saturado de compuestos puros y de mezclas de hidrocarburos en la región crítica.

Para el caso de mezclas reportaron que la influencia del valor de los coeficientes de interacción fue casi nula en las predicciones para mezclas de compuestos con diferencias moderadas en tamaño molecular. Sin embargo, para mezclas de compuestos con gran diferencia en tamaño molecular, la contribución del valor de los coeficientes de interacción es importante para obtener una buena, aproximación entre las presiones de vapor predichas y las experimentales.

Palenchart et. al. ^[35], realizaron un estudio comparativo de cinco ecuaciones cúbicas de estado de la familia de Van der Waals (Ecs. de Redlich-Kwong, Soave, Adachi, Peng-Robinson y la ec. de Teja), en donde se analizó la capacidad de aproximación en la predicción del foco crítico de mezclas binarias.

En este estudio se observó que la temperatura y presión críticas de sistemas tipo I de la clasificación de Scott y Van Konynburg son predichas con bastante precisión por todas las ecuaciones probadas. Asimismo, se encontró que las ecuaciones de tipo Van der Waals predicen factores de compresión críticos demasiado grandes para compuestos cuyas moléculas contienen más de un átomo lo cual repercute en predicciones de volúmenes críticos muy grandes.

Por otra parte, ellos reportaron que la ecuación de estado de Peng Robinson proporciona mejores predicciones de volúmenes críticos de sistemas tipo I y que para sistemas del tipo II el modelo de Peng-Robinson generalmente predice temperaturas y presiones críticas más aproximadas que aquellas predichas por otras ecuaciones de dos y tres constantes, como la de Adachi y la de Teja, cuyas formas tienen una mayor desviación de la formulación original de Van der Waals.

Con base a los resultados obtenidos en los diferentes estudios de la predicción del foco crítico con las ecuaciones de estado mencionadas, en este trabajo se decidió efectuar los cálculos de equilibrio tomando como base el modelo de estado de Peng-Robinson, el cual proporciona mejores aproximaciones de volúmenes críticos.

2.5 CARACTERIZACION DE LAS FRACCIONES PESADAS DE PETROLEO.

Los procesos industriales con fluidos supercríticos, involucran mezclas que contienen tan gran número de compuestos que resulta difícil e inconveniente su identificación y cuantificación, mediante los métodos de análisis químico estándares. A estas mezclas que contienen un gran número de compuestos se les clasifica como mezclas indefinidas o más comúnmente como mezclas complejas.

Para el diseño y evaluación de Procesos de Extracción Supercrítica de Fracciones Pesadas de Petróleo, se requiere resolver el equilibrio entre fases y la construcción de diagramas de fases de mezclas complejas. En la realización de esto, es necesario efectuar determinaciones experimentales de propiedades de mezclas fluidas a condiciones supercríticas; así como contar con modelos termodinámicos para predicción de propiedades y composiciones en el equilibrio. Por otra parte, es indispensable disponer de procedimientos apropiados para relacionar los parámetros de la ecuación de estado con las propiedades medibles de la fracción pesada de hidrocarburos.

La mayoría de los estudios de modelos termodinámicos para la simulación de procesos con fluidos supercríticos, han estado restringidos a sistemas binarios o ternarios y por lo tanto los cálculos de equilibrio líquido-vapor o líquido-líquido se hacen difíciles de converger para sistemas multicomponentes a condiciones críticas.

Sin embargo, se ha demostrado que es posible predecir de forma razonablemente precisa las condiciones de presión, temperatura y composición de fases en equilibrio de mezclas complejas, mediante ecuaciones de estado convencionales, como las cúbicas, empleando métodos más precisos para la caracterización de dichas mezclas.

Para utilizar una ecuación de estado para mezclas complejas, es necesario caracterizar la mezcla a través de mediciones analíticas y, subsecuentemente, relacionar los datos de

caracterización a las constantes de la ecuación de estado.

De acuerdo con Brulé^[5,10], un procedimiento de caracterización requiere tres etapas. La primera está relacionada con la representación de la composición de una fracción de alto peso molecular, la segunda, corresponde al relacionamiento de las constantes de las ecuaciones de estado con propiedades medibles de la fracción de petróleo.

La etapa final de una caracterización requiere de la introducción de parámetros binarios o de mayor orden para correlacionar el comportamiento experimental de las fases.

Para aplicar correlaciones de estados correspondientes a la predicción del comportamiento de fases, la correlación de parámetros de caracterización de un fluido son esenciales.

2.5.1 METODO DE PSEUDOCOMPONENTES

Este método tradicional de caracterización consiste, en parte, en la división de un fluido complejo en compuestos 'definidos' y fracciones de pseudocomponentes agrupados por familias químicas, los cuales representen colectivamente a la mezcla original a través de propiedades características medibles que puedan usarse para estimar parámetros correlacionables.

Por otra parte, contempla técnicas como la destilación fraccionada, extracción o cristalización para estimar los parámetros característicos de cada pseudocomponente; requeridos para el cálculo de propiedades.

La temperatura de ebullición promedio, el peso molecular, la densidad relativa y otros datos, son utilizados típicamente para estimar los parámetros característicos de ecuación de estado de fluidos indefinidos.

Para una mezcla compleja de petróleo un gran número de fracciones debe considerarse en la caracterización, de modo que cada fracción pueda aproximar el comportamiento de una especie molecular individual. Cuando el número de pseudocomponentes aproxima al número de verdaderos componentes, esta suposición se vuelve más válida.

Sin embargo, normalmente por fines prácticos se especifica un número límite de pseudocomponentes (10 a 30) para los cálculos ingenieriles.

Generalmente, es necesario considerar más pseudocomponentes cuando se calculan propiedades de sistemas multifásicos que para sistemas de una fase. Este criterio se aplica para los procesos de separación por etapas de equilibrio, ya que la temperatura de ebullición, el peso molecular o la densidad de la fracción pseudocomponente puede variar en mucho de una etapa y fase a otras, y por tanto, las corrientes deben dividirse en suficientes fracciones para que cada fracción pueda tratarse como una especie molecular. Este es el criterio fundamental para definir un pseudocomponente efectivo.

Al igual que para mezclas de compuestos identificables (mezclas definidas), mediante el uso de reglas de mezclado y de combinación, los parámetros de caracterización para mezclas indefinidas (tales como las fracciones pesadas del petróleo), pueden ser calculados a partir de los parámetros de caracterización de los pseudocomponentes de la mezcla, los parámetros de interacción y la composición.

Suponiendo que la ecuación de estado tiene una funcionalidad de la forma:

$$Z = Z(V, T, a_m, b_m)$$

Con reglas de mezclado:

$$a_m = a_m(x_i, x_j, a_{ij})$$

$$b_m = b_m(x_i, x_j, b_{ij}) \quad ij = 1, \dots, c$$

y reglas de combinación:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_{ii} a_{jj})^{1/2}$$

$$b_{ij} = (1 - l_{ij})(b_{ii} - b_{jj})^{1/2}$$

en donde c es el Número de Componentes de la mezcla e i, j son compuestos diferentes.

En la técnica de pseudocomponentes, el grupo de c componentes de la mezcla, se puede considerar como un grupo reducido de s componentes. Entonces, las reglas de mezclado se modifican de la siguiente forma:

$$a_m = a_m(\xi_\zeta, \xi_\phi, \alpha_{\zeta\phi})$$

$$b_m = b_m(\xi_\zeta, \xi_\phi, \beta_{\zeta\phi}) \quad \zeta\phi = 1, \dots, s$$

y las reglas de combinación como

$$\alpha_{\zeta\phi} = (1 - k_{\zeta\phi})(\alpha_{\zeta\zeta} \alpha_{\phi\phi})^{1/2}$$

$$\beta_{\zeta\phi} = (1 - \lambda_{\zeta\phi}) (\alpha_{\zeta\zeta} \lambda_{\phi\phi})^{1/2}$$

en donde los parámetros $k_{\zeta\phi}$ y $\lambda_{\zeta\phi}$ son llamados parámetros ponderantes y siempre son diferentes de cero; ξ_{ζ} y ξ_{ϕ} son las fracciones mol de grupo y α y β son parámetros asociados de pseudocomponente en cada grupo.

Cuando $\zeta = \phi$, $k_{\zeta\phi}$ y $\lambda_{\zeta\phi}$ se denominan parámetros pseudobinarios de interacción.

Para definir los pseudocomponentes se puede utilizar cualquier técnica y tanto como la técnica sea capaz de definir pseudocomponentes, la anterior relación podrá predecir el comportamiento de fases del sistema multicomponente.

Los parámetros ponderados son calculados suponiendo que un pseudocomponente con parámetros de ecuación de estado $a_{\zeta\zeta}^{PS}$ y $b_{\zeta\zeta}^{PS}$ puede representar las propiedades de un grupo de compuestos. Estos parámetros son calculados ajustando propiedades de un pseudocomponente con propiedades de mezcla de un grupo de compuestos, los cuales son ponderados en conjunto.

Después de calcular los parámetros ponderados, se calculan los parámetros de interacción pseudobinarios, mediante el ajuste de las propiedades de cada mezcla pseudobinaria con una verdadera mezcla multicomponente, consistente de todos los compuestos presentes en la mezcla pseudobinaria.

Este procedimiento de ajuste en la caracterización se considera arbitrario, ya que, si bien arroja buenos resultados, es únicamente válido dentro de los límites de presión, temperatura y composición utilizados durante los ajustes. Propiedades colaterales de fase como capacidades caloríficas, densidad y entropía, resultarían con gran error en este tipo de

caracterización, ya que se necesitaría incluir su información experimental durante la regresión. Lo anterior debilita el esquema tradicional de caracterización por pseudocomponentes.

En la siguiente sección se presenta un recientemente propuesto esquema de caracterización^(P,21) que elimina las suposiciones del método de pseudocomponentes. Este nuevo esquema será incorporado en la Ecuación de Estado de Peng-Robinson, con el fin de proporcionar un modelo versátil para el diseño de procesos en régimen supercrítico.

CAPITULO 3

ENFOQUE PROPUESTO DE TERMODINAMICA CONTINUA

3.1 ANTECEDENTES DE TERMODINAMICA DE MEZCLAS SEMICONTINUAS.

Como se mencionó, los métodos de cálculo desarrollados para sistemas de composición definida se han ampliado para mezclas complejas mediante la pseudoización¹ de las fracciones indefinidas.

Los procedimientos de pseudoización han proporcionado resultados satisfactorios, aunque no utilizan métodos rigurosos; sin embargo, la aproximación obtenida entre los valores calculados y datos experimentales es debido más a una selección acertada que a una buena técnica de ingeniería.

Esto es consecuencia de que los esquemas de ponderación involucrados en los procedimientos de pseudoización son arbitrarios generalmente, sin superioridad definida entre un método y otro.

La debilidad de la pseudoización surge a partir de la suposición para describir un sistema de un número infinito de especies por medio de un número finito de compuestos seleccionados, sin una consideración apropiada de las relaciones matemáticas que mantienen.

Un procedimiento alterno para representar a una mezcla compleja, se basa en considerar que la mezcla contiene no un número finito de pseudocomponentes sino un número infinito de compuestos verdaderos, cuya composición está descrita por una o más funciones estadísticas de distribución continuas (mezcla continua). En estas funciones la variable independiente es alguna propiedad caracterizante, tal como el peso molecular o el punto

¹ Método de definición de pseudocomponentes.

de ebullición.

Las funcionalidades empleadas son funciones estadísticas de distribución continuas que representan adecuadamente las propiedades características de las mezclas continuas.

Para la correlación de parámetros característicos de ecuación de estado y la evaluación de propiedades en el equilibrio, de una mezcla continua, las expresiones de la termodinámica clásica no están habilitadas. De tal forma que se hace necesario una extensión de los métodos termodinámicos especificados para mezclas discretas. Esta extensión es la teoría de termodinámica continua formulada por Kehlen y Ratzsch.

Salacuse y Stell⁽³⁷⁾, Gualtieri, et. al.⁽⁴⁰⁾, Cotterman, Bender y Prausnitz⁽⁷⁾ han presentado un procedimiento general para el cálculo del equilibrio entre fases usando termodinámica continua. Particularmente han mostrado como emplear una ecuación de estado de tipo de Van der Waals para efectuar cálculos con mezclas continuas o semicontinuas.

Cotterman y Prausnitz⁽⁹⁾ presentan un procedimiento analítico matemáticamente formal para la resolución del equilibrio de fases en la región retrógrada de sistemas continuos.

La termodinámica continua presenta supremacía sobre el método de pseudocomponentes y otros procedimientos empleados para el cálculo de equilibrio de fases de mezclas complejas debido a su formulación teórica rigurosa.

En este trabajo se presenta la formulación general de las ecuaciones para el cálculo del equilibrio de fases de sistemas continuos o semicontinuos.

En las operaciones de separación de mezclas fluidas, el intercambio de materia entre fases está presente por lo que es muy importante contar con teorías cuantitativas del equilibrio

entre fases de mezclas.

La base para estas teorías son las definiciones de Gibbs planteadas en términos del potencial químico μ_i de los componentes de la mezcla que para evaluarse requieren de valores de concentración en cualquier fase dada. Estableciéndose así, para el cálculo del equilibrio entre fases una intrínseca dependencia del conocimiento de la composición de la mezcla.

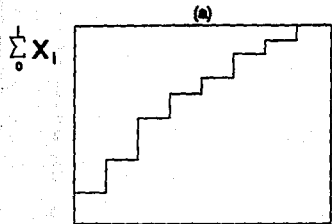
Una extensión de la Termodinámica Gibbsseana para mezclas cuya composición no puede ser definida por una serie de valores discretos de concentración, sino por alguna medida estadística de composición como la proporcionada por una Función de Distribución Continua de una o más propiedades macroscópicas como la temperatura normal de ebullición, el grado de aromaticidad, número de carbonos o el más conveniente para la mayoría de los casos: el peso molecular; es la teoría llamada Termodinámica de Mezclas Continuas que en este caso manejamos, de manera reducida, como Termodinámica Continua.

El objeto de la teoría de Termodinámica Continua es establecer un método racional para el cálculo del equilibrio entre fases de mezclas complejas utilizando alguna función de distribución estadística para describir su composición.

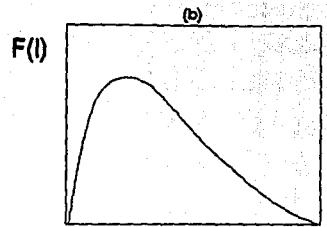
3.1.1 COMPOSICION DE MEZCLAS COMPLEJAS.

Para entender el planteamiento en el cual se basa el desarrollo de expresiones en términos de una función de distribución estadística de una o más variables, en principio, debemos hacer una clasificación del tipo de mezclas que pueden ocurrir en los procesos; estos son: Mezclas Discretas, Mezclas Continuas y Mezclas Semicontinuas.

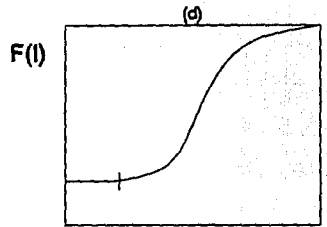
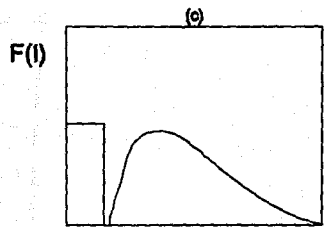
En la Figura 3.1-a se muestra la composición de una mezcla discreta con un número finito de componentes cuya composición



$\sum_0^1 X_i = 1$ $X = \text{FRACCION MOL}$



$\int_0^{\infty} F(l) dl = 1.0$



$\sum_0^1 X_i + \int_0^{\infty} F(l) dl = 1.0$

FIGURA 3.1 COMPOSICION DISCRETA Y CONTINUA PARA MEZCLAS MULTICOMPONENTES

exacta es conocida; este tipo de mezclas puede ser caracterizada mediante las fracciones molares x_i , de todos los componentes; las cuales se muestran como barras sobre el eje de las ordenadas. En este caso, existe una condición de normalización que establece que la suma de todas las fracciones mol de los componentes en la mezcla sea igual a la unidad.

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1$$

En el caso de una mezcla continua (Fig. 3.1-b), en donde no se dispone de datos experimentales de composición, ésta se puede expresar en términos de una variable de distribución que puede ser alguna propiedad intensiva I, J, \dots de la mezcla, en lugar de las fracciones mol del caso anterior.

La composición global de la mezcla ahora quedará descrita por una función de distribución $F(I)$ tal que la fracción de moléculas en la mezcla, caracterizada por el intervalo I a $I+\Delta I$, esta representada por $F(I)\Delta I$.

La condición de normalización para una mezcla continua queda expresada por

$$\int_0^{\infty} F(I) dI = 1$$

en donde el término $F(I) dI$ representa estadísticamente la probabilidad de ocurrencia de una fracción de moléculas caracterizada por una propiedad cuyo valor numérico se encuentra entre I e $I+\Delta I$.

Para algunas mezclas la composición puede representarse en parte por los valores discretos de concentración de algunos componentes mientras que otra parte está representada por una o más funciones de distribución, estas mezclas son llamadas semicontinuas (Fig. 3.1-c).

Las mezclas semicontinuas, frecuentemente se encuentran en la industria extractiva, un ejemplo son los procesos de extracción supercrítica en la industria del petróleo, en donde la relación de disolvente a aceite es conocida y la concentración del disolvente se representa por una fracción discreta x_i ; en tanto que el aceite, compuesto por un gran número de especies, se puede considerar como una fracción continua η (Fig. 3.1-d), imponiéndose una nueva condición de normalización

La ecuación de normalización para una mezcla semicontinua es

$$\sum_{i=1}^n x_i + \eta \int F(I) dI = 1$$

3.1.2 FUNCIONES DE DISTRIBUCION

Además de seleccionar a las variables distribuidas apropiadas I, J, \dots para describir la composición de la mezcla continua, se debe seleccionar también una función F para indicar como se encuentran distribuidas dichas variables. En general, se requeriría una función $F(I, J, \dots)$ y en el caso de que las variables I, J, \dots fueran realmente independientes, podríamos reemplazar a la función anterior por el producto Marginal de funciones de distribución:

$$F_i(I) F_j(J) \dots$$

En este trabajo, se considera el caso más simple en donde una sola variable distribuida es suficiente: el Peso Molecular. En términos estadísticos, la función $F(I)$ es Función de Probabilidad de Densidad y la integral de $F(I)$ es una función de densidad acumulativa. Si $F(I)$ da la distribución del número de moles, entonces ésta es una Función de Probabilidad de Densidad Molar.

La elección de $F(I)$ está determinada principalmente por su capacidad para representar la realidad con un suficiente grado de aproximación, pero también se debe considerar en su elección, que $F(I)$ sea matemáticamente conveniente de tal suerte que la resolución de las ecuaciones en que participe dicha función, puedan ser resueltas con procedimientos matemáticos simples.

Para la descripción de mezclas continuas se han aplicado varias funciones de distribución univariadas, en función del tipo de mezclas que se han estudiado.

En la Tabla 3.1, se muestran algunas funciones de distribución probabilísticas de dos parámetros; la función de distribución derivada por Schultz⁽²⁴⁾ para polímeros, que es equivalente a la distribución incompleta Gama, ha demostrado ser apropiada para representar sistemas continuos de polímeros y coloides en ecuaciones de estado tipo Van der Waals.

Las funciones de distribución tipo Parson han proporcionado buenas aproximaciones para mezclas típicas en la industria del petróleo. Whitson (1983) demostró como la Distribución Gama puede ser usada para caracterizar la fracción de alto peso molecular de los aceites crudos.

	DISTRIBUCION	INTERVALO DE DEFINICION	MEDIA	VARIANZA
NORMAL	$\frac{1}{(2\pi)^{1/2} b} \exp \left[-\frac{(l-l_0)^2}{2b^2} \right]$	$-\infty, \infty$	l_0	b^2
SCHULTZ	$\frac{1}{\Gamma(b)} \left(\frac{l}{l_0}\right)^b \exp - \left(\frac{bl}{l_0}\right)$	$0, \infty$	l_0	l_0^2 / b
LOG-NORMAL	$\frac{1}{bl (2\pi)^{1/2}} \exp \left[-\frac{1}{b^2} \ln^2 \left(\frac{l}{l_0}\right) \right]$	$0, \infty$	$l_0 \exp \left(\frac{b^2}{4}\right)$	$l_0^2 (\exp b^2 - \exp b^2/2)$
TUNG	$\frac{b}{l_0} \left(\frac{l}{l_0}\right)^{b-1} \exp - \left(\frac{l}{l_0}\right)^b$	$0, \infty$	$l_0 \left(\frac{1}{b} + 1\right)$	$l_0^2 \left[\Gamma \left(\frac{2}{b} + 1\right) \right]$
EXPONENCIAL	$\frac{1}{b} \exp \left[-\frac{(l-l_0)}{b} \right]$	l_0, ∞	$l_0 + b$	b^2
PEARSON TIPO III (GAMMA)	$\frac{(l-l_0)^{b-1}}{c^b \Gamma(b)} \exp \left[-\frac{(l-l_0)}{c} \right]$	l_0, ∞	$l_0 + bc$	bc^2

TABLA 3.1 DISTRIBUCIONES PROBABILISTICAS DE DOS PARAMETROS

3.2 ECUACION DE NORMALIZACION DE SISTEMAS SEMICONTINUOS

En el desarrollo de expresiones para representar las propiedades termodinámicas de mezclas multicomponentes cuya composición está descrita por una función de distribución continua, la teoría del equilibrio termodinámico de Gibbs se debe modificar la dependencia de los valores discretos de composición por una dependencia sobre las propiedades caracterizantes de la función de distribución y consecuentemente de las propiedades estadísticas de la misma.

Los fundamentos de la termodinámica continua son independientes del modelo físico-químico elegido para representar las propiedades termodinámicas del sistema en el cálculo del equilibrio de fases en sistemas continuos o semicontinuos.

Para obtener una representación realista de la composición de una mezcla semicontinua se deberá tener la capacidad de describir mezclas que contengan componentes continuos y discretos. En una mezcla semicontinua, los componentes discretos pueden incluirse en adición a la parte continua de la mezcla.

En el desarrollo de expresiones para propiedades termodinámicas de una mezcla semicontinua, se usa un procedimiento de límite para el reemplazamiento del número de moles discretos por funciones de distribución continuas extensivas. Este procedimiento está basado en el siguiente planteamiento.

Si una función de distribución extensiva $n_c F(I)$ dada (donde n_c es el número total de moles distribuidos continuamente), se fragmenta en una serie de divisiones de igual amplitud ΔI en donde cada división tiene una altura $n_c F(I_j)$ siendo I_j el valor de I en el punto medio del intervalo j -ésimo. Con esto, la función continua $n_c F(I)$ se ha reemplazado por una serie de barras y el área de cada barra representa un número mol discreto, n_j .

De esta forma, la aproximación se hace exacta cuando ΔI tiende a cero:

$$\lim_{\Delta I \rightarrow 0} \frac{\Delta I \sum_j n_j F(I_j)}{n_j} = 1$$

Esta ecuación, puede ser sustituida por el número de moles en las expresiones utilizadas para el cálculo de propiedades termodinámicas, cuando es expresada como una integral de Riemann.⁽⁹⁾

Así,

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^k \Psi(I_j) \Delta I = \int_I \Psi(I) dI$$

y el término del lado derecho de la ecuación anterior, podrá ser sustituido por el término de número de moles de las expresiones para el cálculo de propiedades termodinámicas de la mezcla.

En el desarrollo de ecuaciones para cálculo de propiedades termodinámicas para una mezcla semicontinua, se debe contemplar la flexibilidad de representar tanto a los componentes discretos como a los continuos. Para lograr esto, en la derivación de estas expresiones se ha utilizado el procedimiento de condición límite anterior representando a los compuestos discretos como funciones Delta de Dirac ponderadas.

Esto es, para una función de distribución de la mezcla $M(I)$ la cual contiene algunos compuestos discretos que pueden ser representados por una función Delta de Dirac, la ecuación de

normalización puede expresarse como

$$\int_I M(I) dI = 1 \quad (3.1)$$

y los componentes discretos están representados por:

$$M(I_i^*) = x_i \delta(I - I_i^*)$$

en donde x_i es el factor ponderante de la función delta de Dirac para cada componente discreto i .

Debido a que la integral de una función delta de Dirac es la unidad, la Ec. (3.1) para k componentes discretos se transforma en:

$$\sum_i^k x_i + \eta \int_I F(I) dI = 1 \quad (3.2)$$

en donde los factores ponderantes x_i , η ; son las fracciones mol de los i componentes discretos y la fracción mol de la fracción continua, respectivamente.

Mediante la aplicación de este procedimiento a modelos de estado para mezclas, estos pueden ser aplicados a mezclas semicontinuas. Además, la representación de la composición puede ser extendida para manejar fracciones continuas múltiples, cada una medida por una fracción mol total η_i y, descrita por una función de distribución $F_j(I)$.

Este procedimiento es útil para describir sistemas en donde se traten de manera simultánea diferentes series homólogas de compuestos, y donde cada función de distribución es función de la misma variable de distribución.

Para un sistema de k componentes discretos y l fracciones continuas, por analogía con la Ec. (3.2), la ecuación de normalización es

$$\sum_{i=1}^k x_i + \sum_{j=1}^l \int_{x_j} \eta_j F_j(I) dI = 1 \quad (3.3)$$

en donde par cada fracción continua,

$$\int_{x_j} F_j(I) dI = 1 \quad (3.4)$$

La Ec. (3.3), puede ser incorporada en modelos de estado para representar la dependencia de la composición para sistemas semicontínuos.

3.3 CALCULOS DE EQUILIBRIO ENTRE FASES CON TERMODINAMICA CONTINUA

El equilibrio entre fases de mezclas complejas, comunmente se ha calculado usando procedimientos termodinámicos estándares en donde las mezclas son caracterizadas mediante una división en fracciones las cuales son consideradas equivalentes a algún compuesto puro del cual se les asignan propiedades caracterizantes; este procedimiento se conoce como Método de Pseudocomponentes.

Cotterman et. al.⁽⁹⁾ realizaron cálculos de equilibrio de mezclas continuas y demostraron que cuando se usa un modelo termodinámico de estado como el de Soave-Redlich-Kwong, las funciones de distribución para dos fases en equilibrio pueden ser relacionadas una con otra. Esto es, si una distribución Gama es la que describe a una fase, la otra fase en equilibrio también está descrita por una distribución Gama.

Para una mezcla continua o semicontinua descrita por una función gama de distribución, en donde la media está dada por $\alpha\beta + \gamma$ y la varianza por $\alpha\beta^2$, el origen de la función $F(I)$ está indicado por el valor de γ el cual es el mismo para ambas fases en equilibrio. Para un sistema como este, se pueden desarrollar relaciones entre los parámetros α y β para la fase vapor y aquellas para la fase líquida, produciéndose un conjunto de ecuaciones no-lineales cuya solución proporciona los puntos de rocío y puntos de burbuja de la mezcla. En estos sistemas si la composición de una fase se especifica, la composición de la otra puede determinarse sin aproximaciones.

Sin embargo, cuando se trata de cálculos de vaporizaciones instantáneas se introduce una tercera función de distribución para la corriente de alimentación involucrada en el balance de materia el cual debe satisfacerse.

Generalmente, no hay una función de distribución universal, aplicable a las tres corrientes, para la cual el equilibrio de fases y el balance de materia pueda ser resuelto para todos los valores de I . Por lo tanto, los cálculos de vaporizaciones instantáneas de mezclas continuas o semicontinuas solo pueden ser resueltas de manera aproximada.

Se han desarrollado procedimientos para el cálculo de vaporizaciones instantáneas para fracciones de petróleo, sin embargo, estos procedimientos se han restringido a modelos simples como la ley de Raoult acoplada con métodos de integración numérica o funciones de aproximación. Ratzsch y Kehlen (80) dieron un análisis matemático formal del equilibrio entre fases en sistemas continuos con aproximaciones para cálculos de vaporizaciones, basadas en la ley de Raoult, con composiciones descritas por distribuciones Gaussianas.

Basados en los trabajos de Kehlen, Salacuse y Stelly Gualtieri et.al., Cotterman y Prausnitz en 1985 presentan procedimientos para aplicar la estructura de Termodinámica Continua al cálculo aproximado de vaporizaciones instantáneas.

Estos procedimientos son referidos como el Método de Momentos y el Método de Cuadratura; y están aplicados a mezclas en donde uno de los componentes, es considerado como discreto en tanto que el resto se consideran como componentes continuos, es decir, mezclas semicontinuas.

El planteamiento de estos métodos parte de la formulación de de las ecuaciones para un flash isotérmico.

La Figura 3.2 muestra el esquema de una vaporización instánea líquido-vapor a temperatura constante para un sistema semicontinuo, en donde la temperatura, presión y composición de la alimentación son especificadas y la composición y flujo de las corrientes de salida deben ser calculadas. La corriente de alimentación está relacionada con las corrientes de salida

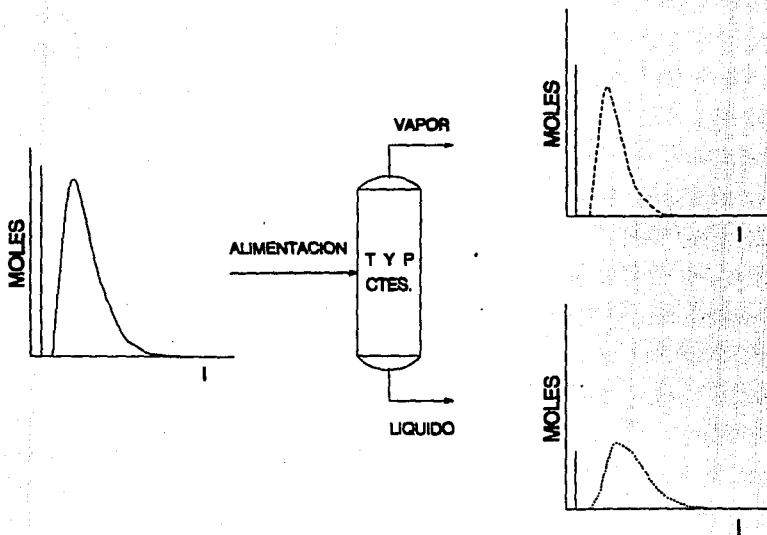


FIGURA 3.2 VAPORIZACION INSTANTANEA DE UNA MEZCLA SEMICONTINUA

mediante un conjunto de balances de materia y, las dos corrientes de salida se encuentran en equilibrio termodinámico.

Los balances de materia y el equilibrio termodinámico de fases deben resolverse simultáneamente satisfaciendo las siguientes ecuaciones:

$$z_i = \xi y_i + (1 - \xi) x_i \quad (3.5)$$

$$\eta_c^F F(I) = \xi \eta_c^{sc} F_c^{sc}(I) + (1 - \xi) \eta_c^L F_c^L(I) \quad (3.6)$$

Las condiciones de equilibrio para las corrientes líquida y vapor, para cada componente discreto i y cada fracción continua c son:

$$\mu_i^{sc} = \mu_i^L \quad (3.7)$$

$$\mu_c^{sc}(I) = \mu_c^L(I) \quad (3.8)$$

donde:

z_i, x_i, y_i son las fracciones mol del componente discreto i en la alimentación, el líquido y el vapor supercrítico, respectivamente.

η_c^{sc}, η_c^L son la fracción mol de cada fracción continua en la fase supercrítica y líquida, respectivamente.

ξ es la fracción vaporizada definida como la relación de las moles de vapor a las moles en la alimentación.

Los potenciales químicos de los componentes de una mezcla semicontinua se pueden resolver en términos de la fugacidad.

La fugacidad de un componente continuo en la fase supercrítica está expresada por

$$\ln \frac{f^{sc}(I)}{F^{sc}(I) P} = \int_{v^{sc}}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial (P/RT)}{\partial (\eta^{sc} F^{sc}(I))} \right)_{T,v,I} - \frac{1}{v} \right] dv - \ln \frac{P v^{sc}}{\eta^{sc} F^{sc}(I) R T} \quad (3.9)$$

3.3.1 METODO DE MOMENTOS

En este método los parámetros de caracterización de las corrientes de alimentación, y de los productos líquido y vapor, se relacionan de manera aproximada con las expresiones del balance de materia y la condición de equilibrio termodinámico, para desarrollar soluciones aproximadas.

Dicha relación consiste en multiplicar la ecuación de balance de materia para una mezcla semicontinua (Ec. 3.6) por la variable I , e integrar la expresión resultante en un intervalo pertinente de I , dando lugar a ecuaciones del siguiente tipo.

$$\frac{F}{\eta} M = \zeta \frac{V}{\eta} M + (1 - \zeta) \frac{L}{\eta} M \quad (3.10)$$

en donde M es un momento estadístico en torno al origen de la función de distribución $F(I)$ el cual está definido por

$$M = \int_I I F(I) dI \quad (3.11)$$

en donde I debe ser reemplazado por $(I-\gamma)$.

Mediante este tratamiento se genera la relación entre los momentos de las funciones de distribución $F(I)$.

La repetición de este procedimiento con diferentes potencias de integración, generan un grupo de ecuaciones de momento de la siguiente forma

$$\eta^F M_q^F = \zeta \eta^V M_q^V + (1 - \zeta) \eta^L M_q^L \quad (3.12)$$

En donde M_q es el q-ésimo momento en torno a la función $F(I)$ para todo q en el intervalo de $q = 1, 2, \dots, \infty$.

El momento cero es necesariamente satisfecho a través del balance de materia total.

Estrictamente, para satisfacer los balances de materia de manera exacta, se deben satisfacer todas las q ecuaciones de momento para la fracción continua. Sin embargo, para simplificar los cálculos, es necesario considerar únicamente un número de ecuaciones de momento igual al número de parámetros asociados a la función de distribución seleccionada. En el caso de la función de distribución Gama que sólo contiene dos parámetros asociados (α y β), únicamente dos ecuaciones de momento son consideradas.

La consecuencia de considerar sólo algunas de las ecuaciones de momentos menores para relacionar los parámetros de la función de distribución ignorando todas aquellas ecuaciones de momentos mayores, es que se introduce error en los balances de materia; ya que al satisfacer solo las relaciones de momento más bajas, se deja de satisfacer las ecuaciones de momentos superiores.

Para muchos casos el error introducido es insignificante, como en el caso de mezclas con distribuciones poco dispersas, pero se pueden introducir errores significativos en el balance de materia si la distribución es muy amplia.

3.3.2 EL METODO DE CUADRATURA

Este método resuelve las ecuaciones de separación de mezclas continuas y semicontinuas mediante la integración numérica, de las ecuaciones integro-algebraicas de los balances de materia y de equilibrio entre fases, con la técnica de cuadratura Gaussiana.

La cuadratura Gaussiana es un método que integra funciones mediante la suma de un número finito de evaluaciones ponderadas de la función en valores especificados de la variable de integración llamados puntos de cuadratura. La característica que distingue a este método es que para cada uno de los puntos determinados, los balances de materia y el equilibrio entre fases se satisfacen de manera exacta.

El planteamiento del método de cuadratura Gaussiana está basado en la aproximación de una función de distribución continua mediante la suma sobre s puntos de cuadratura.

Para s puntos de cuadratura, las integrales de las expresiones del balance de materia y de la condición de equilibrio, pueden evaluarse como

$$\int_I F(I) dI = \sum_{p=1}^s \omega_p(I) F(I_p) \quad (3.13)$$

en donde $\omega_p(I)$ es el factor de ponderación y $F(I_p)$ es la función a ser integrada en el punto de cuadratura I_p .

En esta forma, la distribución de la composición de la fracción continua de cada corriente queda descrita por un conjunto de s puntos de cuadratura, y el balance de materia queda representado por un conjunto de ecuaciones de la siguiente manera:

$$\eta^F F(I_p) = \zeta \eta^V F(I_p) + (1-\zeta) \eta^L F(I_p) \quad (3.14)$$

A su vez, la condición de equilibrio que debe satisfacerse en cada punto de cuadratura p para cada fracción continua k es

$$\mu_k^V(I_p) = \mu_k^L(I_p) \quad (3.15)$$

que en términos de coeficientes de fugacidad queda expresada como

$$\eta_k^V F_k(I_p) \phi_k(I_p) = \eta_k^L F_k(I_p) \phi_k(I_p) \quad (3.16)$$

Para una mezcla semicontinua, con n componentes discretos y m fracciones continuas, la condición de normalización para la fase líquida en términos de la anterior expresión queda representada por

$$\sum_i^n x_i + \sum_k^m \eta_k^L \sum_p \omega_k(I_p) F_k(I_p) = 1 \quad (3.17)$$

Expresiones análogas son deducidas para las corrientes de alimentación y vapor en equilibrio.

Los puntos de cuadratura y los factores de ponderación considerados, son los mismos en todas las corrientes.

El método de cuadratura es un tanto análogo al método de pseudocomponentes, pero con la gran diferencia de que los puntos de cuadratura y los factores de ponderación, no son arbitrarios, sino que estos se determinan a partir de un cierto tipo de polinomios ortogonales de aproximación los cuales, para s puntos de cuadratura, integran exáctamente un polinomio de grado $(2s-1)$.

Esto significa, si fuera válido hablar en términos de pseudocomponentes, que los s componentes seleccionados en base a cuadratura Gaussiana sean aproximadamente equivalentes a $2s-1$ pseudocomponentes seleccionados aleatoriamente.

3.4 UNA NUEVA ECUACION DE ESTADO DE PENG - ROBINSON

Varios estudios han demostrado⁽²⁵⁾ que las ecuaciones cúbicas de estado tienen la capacidad de predecir la solubilidad de hidrocarburos pesados en disolventes miscibles, el comportamiento entre fases (puntos de rocío y puntos de burbuja); así como para efectuar cálculos de vaporizaciones de fluidos a condiciones supercríticas.

Sin embargo, el aprovechamiento de esta capacidad en el diseño y simulación de procesos de extracción supercrítica, se ha dificultado debido a la complejidad que representa el efectuar cálculos de equilibrio para mezclas fluidas complejas.

A través de la aplicación de la teoría de mezclas fluidas polidispersas⁽¹⁶⁾, se han desarrollado varios algoritmos para el cálculo del comportamiento de fases.

Como se ha mencionado, dentro de estos algoritmos los métodos basados en la teoría de termodinámica continua requieren tiempos computacionales de un orden de magnitud menor a los algoritmos existentes; calculando resultados que tienen una buena aproximación con datos experimentales.

En la realización de cálculos de equilibrio, para un sistema integrado por componentes discretos y una fracción continua, deben resolverse de manera simultánea los balances de materia y el equilibrio entre fases (Ecs. 3.7 y 3.8); cumpliendo con la condición de normalización representada por la Ec. (3.3). Debido a esto, las ecuaciones de estado utilizadas para el cálculo de propiedades termodinámicas de una mezcla semicontinua, deben poseer la flexibilidad de representar tanto a los componentes discretos como a los continuos.

Mediante la aplicación del procedimiento de límite mencionado en la sección (3.2) al modelo de estado de Peng-Robinson para mezclas, la representación de la composición puede ser extendida

para manejar tanto fracciones molares de componentes discretos, como fracciones continuas múltiples descritas por una función de distribución continua $F_j(I)$.

La ecuación de estado de Peng-Robinson (Ec. 2.16) para una mezcla que contiene componentes discretos y fracciones continuas, con amplia distribución de pesos moleculares, requiere de un replanteamiento de las reglas de mezclado en donde se considere la composición de las fracciones continuas y de compuestos discretos.

Asimismo, se debe modificar la dependencia de las correlaciones de los parámetros de la ecuación de estado $a(T)$ y b , de las constantes críticas originales (Ecs. 2.17 y 2.18); por una dependencia sobre la propiedad caracterizante de la función de distribución I (peso molecular):

A través de la aplicación de la teoría de mezclas fluidas polidispersas, al cálculo de equilibrio entre fases de mezclas semicontinuas, Cotterman⁽⁹⁾ propuso reglas de mezclado para los parámetros de la Ecuación de Estado de Soave, así como correlaciones para su evaluación, las cuales son funciones del peso molecular. Por su parte, Mansoori y Savidge⁽²⁵⁾ han presentado también reglas de mezclado y polinomios de tercer orden con respecto al peso molecular, para la evaluación de los parámetros $a(T)$ y b de la ecuación de Estado de Peng-Robinson para hidrocarburos parafínicos.

Para realizar cálculos de equilibrio entre fases para mezclas semicontinuas en este trabajo se aplicó la Ec. (2.16) por medio de una extensión, vía reglas de mezclado, para los parámetros $a(T)$ y b .

Para un sistema con n componentes discretos y m fracciones continuas (o series homólogas) los parámetros de mezcla quedan expresados por las siguientes ecuaciones, planteadas por Mansoori y Savidge.

Para la fase líquida:

$$a = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j a(i,j) + 2 \sum_i^n \sum_{cn}^m x_i \eta_{cn}^L f_i F^L(I) a(i,I) dl$$

$$+ \sum_{cn}^m \sum_{cm}^m \eta_{cn}^L \eta_{cm}^L f_i f_j F^L(I) F^L(J) a(I,J) dJ dl$$

$$b = \sum_i^n x_i b(i) + \sum_{cn}^m \eta_{cn}^L f_i F^L(I) b(I) dl$$

donde:

x_i fracción mol de la fracción discreta

η_{cn}^L fracción mol de la fracción continua

en la fase líquida. Para la fase vapor, se mantienen relaciones similares.

En base a la correlación de datos de presión de vapor experimentales⁽²⁰⁾ de compuestos puros, determinamos expresiones para los parámetros a(T) y b, para las series homólogas de hidrocarburos parafínicos y aromáticos.

Tabla 3.2 Intervalos de correlación de presiones de vapor experimentales.

SERIE HOMÓLOGA	INTERVALO DE PESO MOLECULAR	INTERVALO DE TEMPERATURA (K)
PARAFINAS	58 - 563	223 - 650
AROMÁTICOS	78 - 350	298 - 580

Para nuestros propósitos estas series representan propiedades promedio de constituyentes parafínicos y aromáticos de mezclas de petróleo, contenidos dentro de los intervalos de temperatura y peso molecular que se reportan en la Tabla 3.2.

Para cada serie los parámetros $a^{1/2}(I,I)$ y $b(I)$ se calculan mediante las siguientes correlaciones de tipo polinomial:

$$a^{1/2}(I,I) = a_0(T) + a_1(T) I + a_2(T) I^2 + a_3(T) I^3$$

$$b(I) = b_0 + b_1 I$$

En donde I representa al peso molecular y los términos $a_0(T)$, $a_1(T)$, $a_2(T)$ y $a_3(T)$ son funciones de la temperatura de acuerdo con las siguientes correlaciones:

$$a_0(T) = a_{00} + a_{01} T + a_{02} T^2$$

$$a_1(T) = a_{10} + a_{11} T + a_{12} T^2$$

$$a_2(T) = a_{20} + a_{21} T + a_{22} T^2$$

$$a_3(T) = a_{30} + a_{31} T + a_{32} T^2$$

Los coeficientes a_{rs} determinados para los polinomios del parámetro de atracción, para los intervalos de temperatura y peso molecular especificados se dan en la Tabla 3.3 .

Los términos cruzados en las reglas de mezclado son estimados por reglas de combinación de tipo media geométrica obteniéndose para los parámetros binarios $a(I,J)$.

$$a(i,j) = a^{1/2}(i,i) a^{1/2}(j,j) (1 - k_{ij})$$

$$a(i,I) = a^{1/2}(i,i) a^{1/2}(I,I) (1 - k_{iI})$$

$$a(I,J) = a^{1/2}(I,I) a^{1/2}(J,J) (1 - k_{IJ})$$

TABLA 3.3 CONSTANTES PARA LOS PARAMETROS DE LA ECUACION DE ESTADO

	a_0 (BAR ^{0.5} CM ² /MOL)		
	a_{00}	a_{01}	a_{02}
PARAFINAS	198.4382	- 1.9004	5.6632 E-03
AROMATICOS	951.7823	- 5.0634	9.2123 E-03
	a_1 (BAR ^{0.5} CM ³ /MOL)		
	a_{10}	a_{11}	a_{12}
PARAFINAS	102.5092	-0.115016	3.8775 E-05
AROMATICOS	87.1198	-0.072839	3.1828 E-07
	a_2 (BAR ^{0.5} CM ³ /MOL)		
	a_{20}	a_{21}	a_{22}
PARAFINAS	-2.5124 E-03	2.9127 E-06	-1.2626 E-09
AROMATICOS	-3.6562 E-03	2.6322 E-06	5.4158 E-10
	a_3 (BAR ^{0.5} CM ³ /MOL)		
	a_{30}	a_{31}	a_{32}
PARAFINAS	-5.6685 E-06	6.3624 E-09	-2.1517 E-12
AROMATICOS	5.4108 E 06	-4.2911 E-09	4.4136 E-14
	b (cm ³ /mol)		
	b_0	b_1	
PARAFINAS	-11.1348	1.4367	
AROMATICOS	27.7005	1.3063	

3.5 UNA TEORIA SOBRE EL ESTADO CRITICO DE MEZCLAS

Las condiciones termodinámicas para la existencia de un punto crítico fueron originalmente derivadas por Gibbs⁽¹⁵⁾ en 1876, quién demostró que una fase crítica debe obedecer a dos restricciones de estabilidad, que pueden ser expresadas en diferente forma dependiendo de qué variables termodinámicas sean consideradas como independientes. La forma más común es aquella que resulta de considerar a la presión, la temperatura y la composición como variables independientes.

Las ecuaciones de definición de puntos críticos de un sistema binario son las siguientes:

$$\left[\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} \right]_{P,T} = 0$$

y

$$\left[\frac{\partial^3 G}{\partial x_1^3} \right]_{P,T} = 0$$

3.5.1 CRITERIO DE ESTABILIDAD TERMODINAMICA.

Un estado de equilibrio estable se postula como aquel estado al cual todo sistema aislado se aproxima y eventualmente alcanza.

Para un proceso real en un sistema aislado, el cambio en su entropía (S) puede ser nulo (cero) o positivo; de lo cual se infiere que, para que un sistema aislado se encuentre en equilibrio estable la entropía deberá tener un valor máximo con respecto a cualquier variación permitida.

Para probar si un sistema aislado se encuentra o no en equilibrio estable, se deben examinar ciertas variaciones; si para tales variaciones podemos demostrar que la entropía total del sistema disminuye, entonces la variación propuesta es imposible y el

estado probado (el estado original) será un estado de equilibrio estable.

En la determinación de un máximo en entropía es necesario evaluar la variación de la misma con respecto al cambio de las variables (z_1, z_2, \dots, z_n) de dependencia y localizar un punto en donde la entropía del sistema sea maximizada.

Si en tal punto se cumple que:

$$\left[\frac{\partial S}{\partial z_i} \right] = 0 \quad \text{y} \quad \left[\frac{\partial^2 S}{\partial z_i^2} \right] < 0$$

el sistema se encuentra en un estado de equilibrio estable con respecto a la variación de z_i .

En el caso de analizar un sistema que se encuentra originalmente a $z = z_0$ (donde z_0 es el punto de equilibrio) para el cual se propone un proceso virtual en el cual z_i fuera variada por $\pm \delta z_i$, entonces el resultado del cambio en S (o ΔS); puede ser calculado expandiendo S en Series de Taylor alrededor de las condiciones del estado original suponiendo que δz_i es una pequeña perturbación.

De esta forma,

$$\Delta S = \delta S + \left[\frac{1}{2!} \right] \delta^2 S + \left[\frac{1}{3!} \right] \delta^3 S + \dots + \left[\frac{1}{m!} \right] \delta^m S +$$

en donde ΔS es el cambio resultante en S debido a la pequeña perturbación, δS es la variación de primer orden de S y $\delta^m S$ es la variación de m -ésimo orden de S .

Si ΔS representa el cambio de entropía del estado original al estado perturbado, y si S es un máximo en el estado inicial, entonces el equivalente matemático del principio de máxima

entropía es:

$$\Delta S < 0$$

Si S es una función suave de z_i , entonces es necesario y suficiente para un máximo en S , que $\Delta S = 0$ y $\delta^m S < 0$; en donde $\delta^m S$ es la variación no-nula de S de más bajo orden.

De lo anterior, se tiene que:

$$\delta S = 0 \quad \text{y} \quad (3.18)$$

$$\left. \begin{aligned} \delta^2 S &\leq 0 & \text{pero si } = 0, & \text{ entonces} \\ \delta^3 S &\leq 0 & \text{pero si } = 0, & \text{ entonces - etc.} \end{aligned} \right\} (3.19)$$

La desigualdad en la Ec.(3.18) forma el criterio de estabilidad y la igualdad de la Ec.(3.19) $\delta S = 0$, el criterio de equilibrio, en la representación con entropía. Para un sistema aislado, una condición necesaria, pero no suficiente, para que un sistema se encuentre en equilibrio estable, es que $\delta S = 0$ para cualquier proceso virtual.

En un sistema multicomponente que contiene ϕ fases, la condición de equilibrio $\delta S = 0$ se cumple si se establecen las igualdades de Temperatura, Presión y Potenciales Químicos entre todas las fases, es decir el criterio de equilibrio será:

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(\phi)} \\ P^{(1)} &= P^{(2)} = \dots = P^{(\phi)} \\ \mu_j^{(1)} &= \mu_j^{(2)} = \dots = \mu_j^{(\phi)} \end{aligned}$$

Suponiendo que un sistema satisface el criterio de equilibrio, esto es, T , P y μ_j son uniformes en todo el sistema y por lo tanto $\delta S = 0$; para determinar si S es un máximo, se debe comprobar que la variación no-nula de más bajo orden, en la

entropía del sistema, sea negativa.

Empleando el criterio de estabilidad de la Ec.(3.19), para variaciones pequeñas, primero se deben examinar las desigualdades de segundo orden y en el caso de que $\delta^2 S$ fuese igual a cero, se deben examinar los términos de mayor orden.

Mediante la transformación de la representación de la ecuación fundamental de la termodinámica, se determina que para un sistema en equilibrio estable en donde la entropía es un máximo, es decir, con entropía, volumen y masa constante, la energía interna total del sistema es un mínimo. Este hecho ha demostrado que la maximización de entropía y la minimización de energía interna, realmente son criterios idénticos de equilibrio y estabilidad.

En base a esta dualidad, se establece que para un sistema en un estado de equilibrio estable, mantenido a T , V y masa constantes, la Energía Libre de Helmholtz es un mínimo, con respecto a toda variación provocada por un proceso virtual. Para tal sistema el criterio de equilibrio y estabilidad son, respectivamente:

$$\begin{aligned} \delta A &= 0 && (T, V \text{ y masa} = \text{constantes}) \\ \delta^2 A &> 0 && (T, V \text{ y masa} = \text{constantes}) \\ \delta^m A &> 0 && (T, V \text{ y masa} = \text{constantes}) \end{aligned} \quad (3.20)$$

y para sistemas a T , P y masa constantes, la Energía Libre de Gibbs, es la función potencial a ser minimizada para alcanzar un estado de equilibrio estable, siendo los criterios de equilibrio y de estabilidad, respectivamente, los siguientes:

$$\begin{aligned} \delta G &= 0 && (T, P \text{ y masa} = \text{constantes}) \\ \delta^m G &> 0 && (T, P \text{ y masa} = \text{constantes}) \end{aligned}$$

Las condiciones bajo las cuales $\delta^2 S < 0$ ó $\delta^2 A > 0$, son llamadas el Criterio de Estabilidad Intrínseca, ya que están relacionadas a una sola fase. Las condiciones bajo las cuales estos criterios se modifican de manera que $\delta^2 S = 0$ ó $\delta^2 A = 0$ se denominan Límites de Estabilidad Intrínseca. Un sistema bajo estas

condiciones puede ser estable o inestable.

En términos de la energía libre de Helmholtz, el límite de estabilidad intrínseca para un material puro se alcanza cuando se cumple:

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_{T,n} = 0$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,n} = 0 \quad (3.21)$$

El criterio de estabilidad necesario y suficiente de un material puro, puede ser visualizado con ayuda de la Figura (3.3-a). Si se reduce la presión isotérmicamente, se alcanza la condición de líquido saturado (punto A); típicamente, la isoterma continúa su trayectoria y alcanza la fase vapor en el punto C. Para ambos puntos (A y C), se observa que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$$

y ambas fases son estables.

Si se continúa expandiendo isotérmicamente desde A hacia el punto B, el criterio $(\partial P / \partial V)_T < 0$ todavía se satisface y B es un estado de equilibrio estable, cuando menos con respecto a pequeñas variaciones en volumen; estas variaciones deberán ser mínimas ya que una variación significativa podría conducir al sistema a un estado de mayor entropía (permitiendo la formación adicional de vapor), esto es, con respecto a variaciones de cierta magnitud, B podría pasar a ser un estado no estable de equilibrio. El estado B es por tanto un estado metaestable; al igual que el estado en el punto D.

Para un fluido puro, generalmente los puntos A, B, C y D, se localizan sobre una curva continua que describe un comportamiento en forma general como la curva A-B-F-D-C en la Figura (3.3-a). A las condiciones de E y F se cumple que $(\partial P / \partial V)_T = 0$, definiendo el Límite de Estabilidad Intrínseca para la temperatura en cuestión. Estos puntos pertenecen a la Curva Espinodal representada por la línea punteada en la Figura (3.3-b). Todos los puntos sobre la curva espinodal, son estables y están definidos por la condición $(\partial P / \partial V)_T = 0$.

Para examinar la estabilidad de la curva espinodal, se puede emplear el criterio de equilibrio de la energía libre de Helmholtz (Ec. 3.20): en donde la condición de $\delta(A)_{T,V,n} = 0$ conduce a la igualdad de presiones y potenciales químicos en todo el sistema.

Cuando existe una variación en volumen a temperatura y masa constantes, el criterio $\delta^2 A$ puede ser reducido a:

$$\delta^2 A = \left[\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right]_{T,n} \delta V^2$$

En el análisis anterior se observó que, para los puntos E y F, $(\partial P / \partial V)_T = 0$ y, por lo tanto para probar la estabilidad de este estado, se debe considerar a la variación de tercer orden; para probar que:

$$\delta^3 A = \left[\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right]_{T,n} \delta V^3 > 0$$

o, si ésta se igualara a cero, entonces probar $\delta^4 A > 0$.

Los puntos E y F representan estados en los cuales $(\partial^2 A / \partial V^2) = 0$ y para cualquier sistema entre E y F $(\partial^2 A / \partial V^2) < 0$ por lo que estos sistemas son inestables.

A mayores temperaturas, los estados comparables a E y F (Fig.

3.2-b) sobre la curva espinodal comienzan a aproximarse uno a otro, y en el punto crítico (punto G), ellos coinciden. Esto es, las dos fases se hacen indistintas, cuando las propiedades intensivas de cada fase se hacen idénticas. En este único punto, se cumple que:

$$\begin{aligned}\delta A &= 0 \\ \delta^2 A &= 0 \\ \delta^3 A &= 0 \\ \delta^4 A &\geq 0\end{aligned}\quad (3.22)$$

En el caso de una mezcla binaria, el criterio de estabilidad, en términos de la energía libre de Gibbs, si denotamos a los componentes por los subíndices 1 y 2, es:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial N_1^2} \right)_{T,P,N_2} \geq 0 \quad \text{ó} \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_2} \geq 0 \quad (3.23)$$

en donde la igualdad aplica a la curva espinodal, es decir, define el límite de estabilidad.

La Ec. (3.23) es comúnmente llamada el **Criterio de Estabilidad Difusional**. Este criterio de estabilidad para un sistema binario, se puede expresar en función de fracciones mol, en la siguiente forma:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} \geq 0$$

Al igual que para un compuesto puro, cuando $(\partial \mu_1 / \partial x_1) > 0$, la fase probada se encuentra en equilibrio estable.

Cuando la curva de equilibrio de fases y la curva espinodal se hacen tangentes, se define el Punto Crítico de la Mezcla. Para

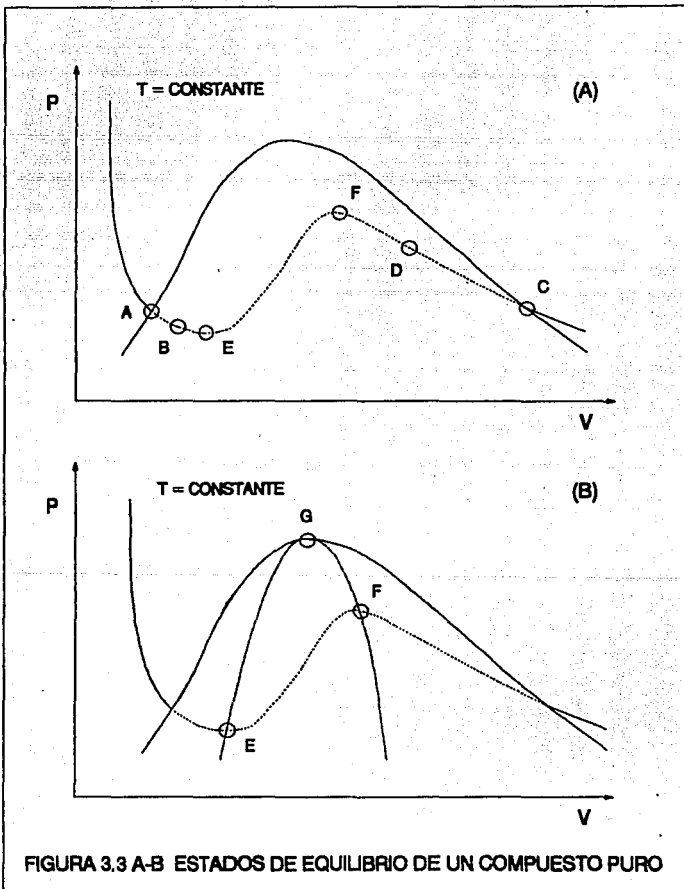


FIGURA 3.3 A-B ESTADOS DE EQUILIBRIO DE UN COMPUESTO PURO

determinar si el punto crítico de la mezcla es estable, se deben examinar las variaciones de mayor orden que dos, es decir, se debe probar que:

$$\left(\frac{\partial^3 G}{\partial x_i^3} \right)_{P,T} = 0 \quad (3.24)$$

Cuando se trabaja con ecuaciones de estado explícitas para la presión es más conveniente expresar las ecuaciones anteriores en términos de su relación con la energía libre de Helmholtz, la cual tiene dependencia sobre las variables V , T y X .

3.5.2 PUNTOS CRITICOS DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES

La teoría de puntos críticos de Gibbs conduce a dos ecuaciones no lineales, en las variables intensivas de la fase crítica, que deben resolverse simultáneamente. De esta manera, la determinación de las condiciones críticas se reduce a encontrar las raíces de dos funciones no-lineales pero que para sistemas grandes, se vuelven de complejidad extrema.

En 1980, Heidemann y Khalil⁽²⁸⁾, proponen un nuevo planteamiento del criterio de Punto Crítico para mezclas multicomponentes descritas por ecuaciones de estado. En este nuevo planteamiento, las expresiones de la forma cuadrática y cúbica de la expansión de la energía libre de Helmholtz, son consideradas como funciones del número de moles, siendo ambas cero para alguna variación Δn en el número de moles en el punto crítico. La forma cúbica obtenida en este planteamiento, tiene la característica de poder ser evaluada con mucho menos esfuerzo computacional que el determinante comúnmente utilizado en su lugar.

El criterio crítico empleado por Heidemann y Khalil está basado en el examen de la estabilidad de fases homogéneas.

Considerando una fase que se mantiene a condiciones $(T_0, V_0, n_{1,0}, n_{2,0}, \dots, n_{N,0})$, ésta será estable si para toda variación isotérmica en su estado, el nuevo estado se establece como $(T_0, V, n_1, n_2, \dots, n_N)$, es decir:

$$(A - A_0 + P_0(V - V_0) - \sum_{i=1}^N \mu_{i0}(n_i - n_{i0}))_{T_0} > 0$$

en donde la presión P_0 y los potenciales químicos μ_{i0} son todos evaluados en el punto de prueba (el estado inicial). $A - A_0$ es la diferencia en la energía libre de Helmholtz entre el estado inicial y la variación. Una segunda condición debe ser satisfecha para las variaciones no isotérmicas, esta es:

$$(A - A_0 + S_0(T - T_0))_{V_0, n_{j0}} > 0$$

Si estas dos desigualdades no se satisfacen para cualquier cambio en la fase en una región alrededor del punto de prueba, existe un estado de energía interna más bajo accesible para la mezcla mediante la separación en dos o más fases.

Expandiendo la energía libre de Helmholtz en series de Taylor alrededor del punto de prueba, se tiene:

$$(A - A_0 - \sum_{i=1}^N \mu_{i0}(\Delta n_i))_{T_0, V_0}$$

$$= \frac{1}{2!} \sum_j \sum_i (\partial^2 A / \partial n_j \partial n_i) \Delta n_i \Delta n_j$$

$$+ \frac{1}{3!} \sum_k \sum_j \sum_i (\partial^3 A / \partial n_k \partial n_j \partial n_i) \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k + O(\Delta n^4)$$

La estabilidad del punto de prueba requiere que esta cantidad sea positiva para toda Δn arbitraria.

La estabilidad se asegura si la forma cuadrática de la Ec. (3.25), es positiva definida

$$\sum_j \sum_i (\partial^2 A / \partial n_j \partial n_i) \Delta n_j \Delta n_i > 0 \quad (3.26)$$

Para los puntos de prueba $(T_0, V_0, n_{1,0}, n_{2,0}, \dots, n_{N,0})$ que se localizan sobre el límite de estabilidad, la forma cuadrática es positiva semidefinida. En tales puntos, la estabilidad se determina por las propiedades de la forma cúbica y las de mayor orden.

Una condición necesaria para que un punto coincida con el límite de estabilidad es que la matriz Q con elementos $q_{ij} = (\partial^2 A / \partial n_j \partial n_i)$ tenga un determinante cero

$$Q = \text{Det} (Q) = 0 \quad (3.27)$$

o, equivalentemente, exista un vector

$$\overline{\Delta n} = (\Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_N)^T$$

el cual satisfaga las ecuaciones

$$Q \overline{\Delta n} = 0 \quad (3.28)$$

La definición empleada para un punto crítico es la propuesta por Reid y Beegle, la cual establece que un punto crítico es un punto estable el cual se encuentra sobre el límite de estabilidad. Esta definición, requiere que la forma cuadrática (Ec. 3.26) sea positiva semidefinida y que exista un vector $\overline{\Delta n}$, que satisfaga la Ec. (3.28).

Adicionalmente, para asegurar la estabilidad del punto crítico de la mezcla, la forma cúbica de la energía libre de Helmholtz debe ser cero, es decir,

$$C = \sum_k \sum_j \sum_l (\partial A / \partial n_k^3 \partial n_j \partial n_l) \Delta n_l \Delta n_j \Delta n_k = 0 \quad (3.29)$$

para el vector $\overline{\Delta n}$ que satisface la Ec.(3.28).

3.5.3 TEORIA DEL ESTADO CRITICO DE MEZCLAS SEMICONTINUAS.

En esta sección se presenta un esbozo de la teoría del estado crítico de mezclas continuas o semicontinuas. Esta teoría permitirá estudiar la influencia de la composición en sistemas de extracción supercrítica y con esto localizar las regiones del diagrama de fases en las que potencialmente y de acuerdo a lo descrito en los párrafos de las secciones anteriores, se puede procesar a las mezclas con el fin de separar sus compuestos valiosos. La formulación de los puntos críticos presentada a continuación utiliza la nueva ecuación de estado de Peng-Robinson propuesta en este trabajo.

Para mezclas discretas, los detalles relevantes de las ecuaciones de criticalidad a satisfacer usando ecuaciones de estado han sido dados por Heidemann y Khalil⁽²⁴⁾. Por lo tanto, únicamente se presentarán las modificaciones necesarias para su aplicación a sistemas polidispersos.

Dentro del algoritmo propuesto por Heidemann y Khalil, la localización del punto crítico de una mezcla de N componentes requiere el determinar un vector Δn tal que satisfaga la Ec.(3.28). En donde Q es la matriz de segundas derivadas parciales de la energía libre de Helmholtz con respecto al número de moles. Esta se puede expresar como

$$Q = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} \right) \Delta n_i \Delta n_j \quad (3.30)$$

en donde A es la energía libre de Helmholtz para un sistema de N componentes a T y V constantes, mientras que $\Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_N$ es un vector que cuantifica el cambio infinitesimal en la composición del sistema.

El límite de estabilidad material en un punto crítico, es decir, el determinante de la matriz Q, debe ser cero (Ec.3.27); y como resultado de determinar el vector Δn en la ecuación (3.28), se debe cumplir que la forma cúbica (Ec. 3.29) también sea cero en el punto crítico.

De la definición del potencial químico, se pueden obtener los elementos de las formas cuadráticas y cúbicas de las Ecs.(3.29) y (3.30) en términos de la fugacidad (f_i) de los componentes en la mezcla como:

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} \right) = RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial n_j} \right) \quad (3.31)$$

$$\left(\frac{\partial^3 A}{\partial n_k \partial n_j \partial n_i} \right) = RT \left(\frac{\partial^2 \ln f_i}{\partial n_k \partial n_j} \right) \quad (3.32)$$

De la misma manera, para la forma continua de las Ecs.(3.31) y (3.32), es posible incorporar la ecuación de estado en el cálculo de las fugacidades de las fracciones continuas (y sus derivadas) dentro del algoritmo de criticalidad para sistemas polidispersos; teniéndose las siguientes expresiones para el criterio de estabilidad.

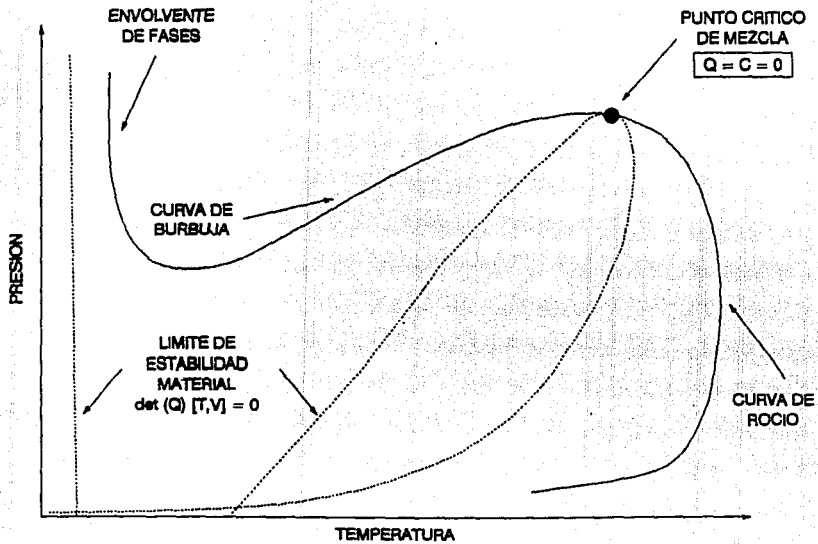


FIGURA 3.4 PROYECCION PRESION - TEMPERATURA PARA UNA MEZCLA MULTICOMPONENTE QUE MUESTRA EL LIMITE DE ESTABILIDAD Y LA ENVOLVENTE DE FASES

$$Q = \int_{I_i}^{\infty} \int_{I_j}^{\infty} \frac{\partial^2 A}{\eta_0 F(I_i) \eta_0 F(I_j)} dn_i dn_j = 0 \quad (3.33)$$

y

$$C = \int_{I_i}^{\infty} \int_{I_j}^{\infty} \int_{I_k}^{\infty} \frac{\partial^3 A}{\eta_0 F(I_i) \eta_0 F(I_j) \eta_0 F(I_k)} dn_i dn_j dn_k = 0 \quad (3.34)$$

Debido a que en el punto crítico de sistemas multicomponentes, las Ecs.(3.29) y (3.30) deben valer cero. Heidemann y Khalil proponen iterar sobre las variables T y V en forma anidada. Esto es, basándose en un estimado inicial de V_{em} ($= 4b$), se itera la temperatura en un ciclo interno hasta que el determinante de la matriz Q es cero; y de esta forma se busca que la forma cúbica también valga cero. En caso de que la forma cúbica sea cero a partir de las variables encontradas del límite de estabilidad ($\text{Det}(Q)=0$), este punto de T y V corresponderán al punto crítico del sistema. La presión crítica se encuentra de manera directa a partir de la ecuación de estado.

La Figura 3.4, muestra la localización del límite de estabilidad (o curva espinodal) para el caso de una mezcla multicomponente.

Este algoritmo se utilizó en el presente trabajo usando cuadratura generalizada numérica para resolver las ecuaciones integro-algebraicas mostradas anteriormente y determinar los puntos críticos de los sistemas de interés estudiados en este trabajo.

3.6 CALCULOS DE EQUILIBRIO A CONDICIONES SUPERCRITICAS UTILIZANDO EL METODO DE CUADRATURA DE TERMODINAMICA CONTINUA.

Los procesos de extracción a condiciones supercríticas son, tecnologías basadas en el fenómeno retrógrado de equilibrio de fases que ocurre a condiciones de temperatura y presión superiores a las críticas de la mezcla.

En la extracción supercrítica de residuos pesados de petróleo, el fluido supercrítico extrae los compuestos ligeros más valiosos en la fase vapor, los cuales son separados del disolvente en una segunda etapa de vaporización instantánea, mediante un incremento de temperatura o una reducción de presión, recuperando al mismo tiempo al disolvente con una pureza aceptable para ser reciclado al proceso directamente.

En esta sección, se estudia la aplicación de la estructura de la termodinámica continua combinada con una ecuación de estado, para el cálculo del equilibrio entre fases multicomponentes en las condiciones de temperatura y presión de la región retrógrada de la mezcla, en donde la recuperación del disolvente se favorece.

La extracción de aceite ligero de residuos pesados de petróleo con fluidos supercríticos, normalmente es modelada como una vaporización instantánea isotérmica. En este trabajo estamos interesados en conocer el comportamiento del equilibrio entre fases líquida y vapor.

En los procesos de extracción supercrítica de fracciones pesadas del petróleo, se especifica una relación disolvente a aceite controlada, pero la composición del aceite está indefinida ya que es una mezcla compleja.

Si consideramos que el aceite esta constituido por un número infinito de componentes, entonces la composición de la mezcla compleja puede describirse a través de una función de

distribución continua de alguna propiedad caracterizante, es decir, como a una mezcla continua. En tanto que la porción restante de la mezcla total, el disolvente, se puede considerar como una fracción discreta. En esta forma, la mezcla disolvente-aceite que se debe separar, la podemos tratar como una mezcla semicontinua.

La Figura 3.2 muestra esquemáticamente una separación mediante una vaporización instantánea para una mezcla semicontinua con un componente discreto y una fracción continua. En este caso, la corriente de alimentación se encuentra totalmente especificada conociéndose su composición, temperatura y presión pretendiéndose calcular las composiciones y condiciones de las corrientes líquida y de vapor de salida.

Las corrientes de alimentación y de salida están relacionadas a través de los balances de materia y se supone que se encuentran en equilibrio termodinámico.

Definiendo a la fracción vaporizada ϵ como la relación de moles de vapor a moles de alimentación; el balance de materia para todo componente discreto es:

$$z_i = \epsilon y_i + (1 - \epsilon) x_i \quad (3.35)$$

en donde y_i , x_i y z_i son las fracciones mol del componente i en el vapor, el líquido y la alimentación, respectivamente.

Para toda fracción continua, se plantea un balance modificado por la introducción de una función de distribución $F_j(I)$ que describe a la composición y por una fracción molar η_j que considera el contenido de esa fracción continua en cada fase, de la siguiente forma:

$$\eta_j^F F_j^F(I) = \epsilon \eta_j^V F_j^V(I) + (1 - \epsilon) \eta_j^L F_j^L(I) \quad (3.36)$$

En donde los superíndices F, V y L designan a la alimentación, al vapor y al líquido, respectivamente.

Puesto que las corrientes de salida deben estar en equilibrio, se debe establecer la igualdad del potencial químico de cada componente en cada corriente. Teniéndose para cada componente discreto i que

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad (3.37)$$

y para toda fracción continua j , la igualdad de potenciales químicos se establece para todo el intervalo del índice I

$$\mu_j^V(I) = \mu_j^L(I) \quad (3.38)$$

Las Ecs. 3.16 a 3.19 conforman un conjunto de ecuaciones integro-algebráicas no-lineales. Considerando la forma de la función de distribución $F(I)$ seleccionada en este caso, se puede inferir que no es posible resolver las ecuaciones para el cálculo de vaporizaciones instantáneas, analíticamente. Como se discutió previamente, el procedimiento para resolver las ecuaciones de vaporizaciones instantáneas de mezclas semicontinuas introduce integración numérica, la cual puede realizarse empleando el método de cuadratura Gaussiana.

Para el cálculo de la fracción vaporizada en la separación, se definieron coeficientes de reparto (K) de los compuestos del sistema como:

Para un componente discreto l ,

$$K_l = y_l / x_l \quad (3.39)$$

y para cada fracción continua,

$$K(I) = (\eta_{nc}^{sc} / \eta^L) (F^{sc}(I) / F^L(I)) \quad (3.40)$$

3.6.1 METODO DE CUADRATURA EN EL CALCULO DE VAPORIZACIONES INSTANTANEAS

Para resolver las ecuaciones de la separación, se requiere del uso de métodos numéricos de integración; aquí utilizamos el método de integración numérica con cuadratura Gaussiana.^(6,9) Este es un método que integra una función mediante la suma de un número finito de evaluaciones ponderadas de la función en valores especificados de la variable de integración. La característica que distingue a este método es que para cada uno de los puntos seleccionados, los balances de materia y el equilibrio de fases se satisfacen de manera exacta.

Los puntos de cuadratura y los factores de ponderación no son arbitrarios, sino que se determinan a partir de polinomios ortogonales específicos los cuales integran exactamente un polinomio de grado $2s - 1$ para s puntos de cuadratura. Esto implica que los s compuestos seleccionados a partir de cuadratura gaussiana son aproximadamente equivalentes a $2s - 1$ pseudocomponentes elegidos equidistantemente.

Para una mezcla semicontinua con n componentes discretos y m fracciones continuas (o series homologas), la condición de normalización para la corriente líquida es

$$\sum_i x_i + \sum_{cn} \eta_{cn}^L \sum_p \omega_{cn}(I_p) F_{cn}^L(I_p) = 1 \quad (3.41)$$

Ecuaciones similares son encontradas para las corrientes de vapor y de alimentación. Los puntos de cuadratura I_p y los factores de ponderación $\omega_{cn}(I_p)$ son los mismos en todas las corrientes.

El criterio de equilibrio de fases se debe satisfacer en cada punto de cuadratura para cada fracción continua en

$$\mu_{cn}^V(I_p) = \mu_{cn}^L(I_p) \quad (3.42)$$

Para especificar los puntos de cuadratura y factores de ponderación seleccionamos el tipo de cuadratura gaussiana (determinado por el rango de la variable I) y el número de puntos de cuadratura. Elegimos un método de integración semi-infinito, cuadratura de Gauss-Laguerre, para el cual $\gamma \leq I < \infty$. Este método de integración trabaja bien cuando la "cola" de la función disminuye exponencialmente.

Para funciones de distribución suaves, se ha encontrado que seis a diez puntos de cuadratura son suficientes normalmente para cálculos de vaporizaciones instantáneas.

La cuadratura generalizada de Gauss-Lagerre, aproxima una integral semi-infinita de una función $f(u)$ arbitraria, mediante una suma ponderada.

La fórmula de cuadratura en n -puntos de una función $f(u)$, con una

función ponderante $u^{(\alpha-1)} e^{-u}$ se puede expresar como:

$$\int_0^{\infty} f(u) du = \sum_{i=1}^n \omega_i u_i^{(\alpha-1)} e^{-u_i} f(u_i) \quad (3.43)$$

en donde ω_i son los factores ponderantes o factores peso y u_i son los puntos de cuadratura.

Los puntos de cuadratura son los ceros de los polinomios generalizados de Laguerre $\mathcal{L}_n^{(\alpha-1)}(u)$; estos polinomios son determinados para cualesquiera valores de α y n , a través de la siguiente relación de recursión

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_n^{(\alpha-1)}(u) &= (u - (\alpha - 2n - 2)) \mathcal{L}_{n-1}^{(\alpha-1)}(u) \\ &\quad - (n-1)(\alpha + n - 2) \mathcal{L}_{n-2}^{(\alpha-1)}(u) \end{aligned} \quad (3.44)$$

en donde: $\mathcal{L}_0^{(\alpha-1)}(u) = 1$ y $\mathcal{L}_1^{(\alpha-1)}(u) = u - \alpha$

Los puntos de cuadratura calculados u_i están relacionados a los valores correspondientes de la variable distribuida I a través de la transformación:

$$u_i = \frac{I_i - \gamma}{\beta} \quad (3.45)$$

Mediante el empleo de la relación de recursión de la Ec. (3.44), los factores peso ω_i quedan calculados en cada punto de cuadratura por la siguiente expresión:

$$\omega_i = \frac{n! \Gamma(n + \alpha) u_i}{\left[\int_{n+1}^{(\alpha-1)} (u_i) \right]^2} \quad (3.46)$$

Usando la ecuación de normalización para la distribución de la alimentación $F(I)$, se define una fracción mol efectiva z_i en cada punto de cuadratura

$$z_i = \eta \beta \left[\omega_i u_i^{1-\alpha} \exp u_i \right] F(I_i) \quad (3.47)$$

donde η es la fracción mol total de la porción continua de la alimentación y u_i es el punto de cuadratura adimensional, el cual se relaciona con la variable distribuida I a través de la Ec. (3.45).

Finalmente, con la Ec. (3.47) es posible definir completamente la composición, a través de fracciones mol efectivas, de la fracción continua de cualquiera de las corrientes asociadas a una etapa de vaporización instantánea, de una mezcla semicontinua. La efectividad de las ecuaciones encontradas en esta sección se mostrara en el siguiente capítulo, en donde se realizan cálculos con las mismas.

CAPITULO 4

EXTRACCION SUPERCRITICA DE FRACCIONES PESADAS DE PETROLEO USANDO
PROPANO Y BIOXIDO DE CARBONO

En este capítulo, se presentan cálculos de equilibrio entre fases para fracciones pesadas de hidrocarburos. Para este tipo de mezclas debido al gran número de compuestos presentes, resulta difícil conocer la composición en términos de concentraciones discretas efectivas. Convencionalmente la composición se ha considerado como concentraciones discretas de un grupo finito, arbitrario y generalmente grande de pseudocomponentes.

El procedimiento empleado en este trabajo para describir la composición, consiste en considerar que la mezcla contiene un número casi infinito de compuestos, los cuales están representados a través de una función de distribución Gama con el Peso Molecular como variable independiente, es decir, como una mezcla continua.

Las propiedades de equilibrio de la mezcla continua se determinan con el procedimiento de Termodinámica Continua combinada con la ecuación de estado propuesta Ec. (2.16), descrito en la sección anterior. Para el cálculo de vaporizaciones se ha empleado el Método de Cuadratura, con integración gaussiana, el cual proporciona soluciones exactas en el balance de materia en los valores seleccionados de la variable de distribución.

Se realizaron cálculos de vaporizaciones instantáneas para mezclas de fluidos compuestos por hidrocarburos de una y dos series homólogas, prestando una atención particular a los equilibrios entre fases en la región retrógrada en donde el rendimiento en la separación se favorece.

Los resultados calculados usando el método de cuadratura son comparados con datos publicados en la literatura^{18, p. 201}.

4.1 CALCULOS DE VAPORIZACION INSTANTANEA PARA UNA FRACCION PESADA.

Con el propósito de comprobar la validez de aplicación del procedimiento tratado en este trabajo y de la Ec. (2.16), modificada para sistemas semicontinuos en la sección 3.4, para el cálculo de equilibrio entre fases; se realizaron cálculos de puntos de burbuja, de rocío y vaporizaciones instantáneas para varios sistemas.

Al aplicar la Teoría de Termodinámica Continua acoplada con la Ec. (2.16), se obtuvieron resultados muy aproximados con aquellos que se encontraron al repetir los cálculos empleando los métodos tradicionales en ingeniería y la ecuación original de Peng-Robinson. En esta sección presentamos un ejemplo de los cálculos realizados.

Para una mezcla de 14 componentes, se efectuó el cálculo de la vaporización instantánea a 394.4 K y 1.013 bar empleando, en primer lugar, el formalismo multicomponente discreto para expresar la composición de la mezcla, es decir, expresando la composición en términos de fracciones mol efectivas y utilizando para el cálculo de las fugacidades la ecuación original de Peng-Robinson.

Después de esto, la misma mezcla fue interpretada como una mezcla semicontinua cuya composición se aproximó mediante una función de distribución continua Gama empleando como variable distribuida el peso molecular. Con la composición así estimada, se procedió a resolver el equilibrio entre fases utilizando la Ec. (2.16) para el cálculo de las fugacidades de los "pseudocomponentes", definidos con cuadratura gaussiana.

La caracterización de la mezcla ejemplo expresada como fracciones molares discretas, se muestra en la Tabla 4.1.

Para transformar la composición de una mezcla discreta expresada por fracciones mol efectivas a la formulación de una mezcla

Tabla 4.1 Composición de la mezcla—ejemplo expresada como fracción molar

Componente	Fracción mol
n-Heptano	0.50000
n-Octano	0.03710
n-Nonano	0.13992
n-Decano	0.14483
n-Undecano	0.09396
n-Dodecano	0.04836
n-Tridecano	0.02167
n-Tetradecano	0.00886
n-Pentadecano	0.00340
n-Hexadecano	0.00124
n-Heptadecano	0.00044
n-Octadecano	0.00015
n-Nonadecano	0.00050
n-Eicosano	0.00020
Total	1.00000

semicontinua expresada por una función estadística con sus parámetros propios, se han empleado las siguientes expresiones, para estimar los términos estadísticos que representan a la distribución de la parte continua.

La media estadística (μ)^{ca} de pesos moleculares (I_i), está representada por:

$$\mu = \sum_{i=1}^n x_i I_i$$

y la varianza de pesos moleculares $(\sigma^2)^{[6]}$, queda expresada como:

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^n x_i (1 - \mu)^2$$

en donde x_i es la fracción mol discreta del componente i en la mezcla.

La distribución de la concentración de los componentes de la mezcla ejemplo está representada estadísticamente por una media de 145.0 y una varianza de 398.28. Con lo que los parámetros de distribución α y β de la Función Gama son 3.657 y 10.436, respectivamente; iniciando la distribución de pesos moleculares desde un valor de 107.11.

En la Figura 4.1 se muestra la composición de la mezcla alimentada. Para el primer cálculo, se tiene la composición expresada como barras para los 14 componentes y para el segundo cálculo, en donde se considera una mezcla semicontinua, la composición de la parte continua esta representada por la curva determinada con cuadratura Gaussiana.

En la Tabla 4.2 se presentan las composiciones de las corrientes de alimentación, vapor y líquido en equilibrio a 394.4 K y 1.013 bar; expresadas como fracciones mol y como puntos de cuadratura. También se indican las fracciones de vapor obtenidas con ambos métodos de cálculo.

Usando la ecuación (2.16) y el Método de Cuadratura, la fracción de vapor calculada es de 0.06496, a las condiciones referidas. Este valor se aproxima en mucho al obtenido con el cálculo efectuado empleando 14 fracciones mol efectivas y la ecuación de Peng-Robinson original. La aproximación de los resultados de estos cálculos, muestran la capacidad de la Teoría de Termodinámica Continua para realizar cálculos de equilibrio entre fases de mezclas de hidrocarburos.

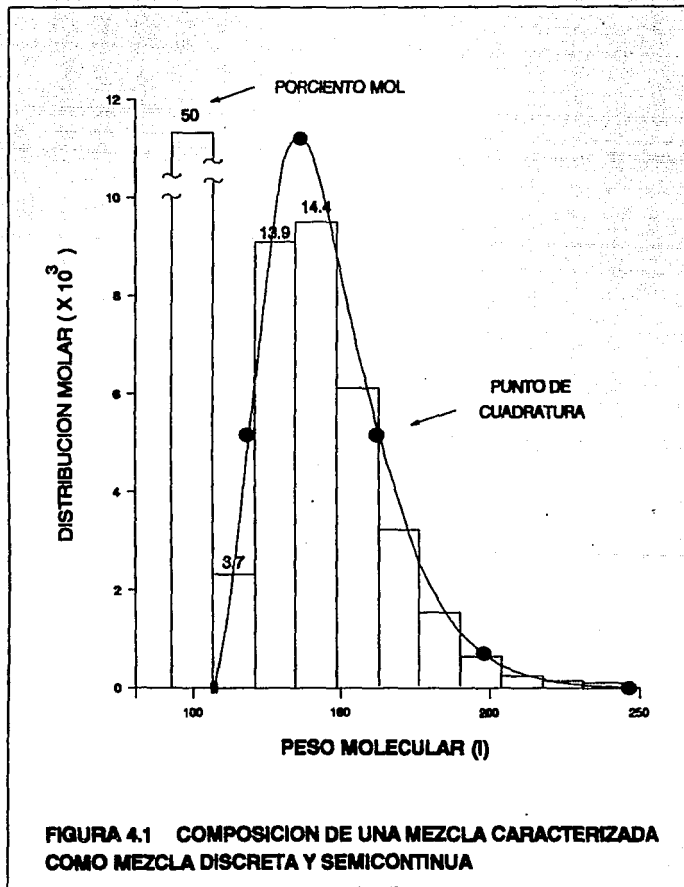


Tabla 4.2 Resultados comparativos de la vaporización instantánea de una mezcla caracterizada como discreta y como continua.

a) Mezcla discreta		Penq - Robinson		
Componente	Fracción mol			
	Alimentación	Líquido	Vapor	
n-Heptano	0.50000	0.47371	0.85242	
n-Octano	0.03710	0.03736	0.03322	
n-Nonano	0.13992	0.14537	0.04463	
n-Decano	0.14483	0.15287	0.03434	
n-Undecano	0.09396	0.09997	0.01143	
n-Dodecano	0.04836	0.05166	0.00306	
n-Tridecano	0.02167	0.02320	0.00071	
n-Tetradecano	0.00886	0.00950	0.00015	
n-Pentadecano	0.00340	0.00365	0.00003	
n-Hexadecano	0.00124	0.00133	0.00001	
n-Heptadecano	0.00044	0.00047	0.00000	
n-Octadecano	0.00015	0.00016	0.00000	
n-Nonadecano	0.00050	0.00054	0.00000	
n-Eicosano	0.00020	0.00021	0.00000	
Fracción mol vaporizada :			0.06359	

b) Mezcla Semicontinua		Ecuación (2.16)		
Componente	Fracción mol			
	Alimentación	Líquido	Vapor	
n-Heptano	0.50000	0.47532	0.85522	
Fracción Continua (Parafínica)				
Punto de Cuadratura (Peso Molecular I)				
119.139	0.07901	0.08048	0.05785	
137.008	0.24484	0.25669	0.07426	
162.981	0.15043	0.16003	0.01233	
198.784	0.02474	0.02644	0.00033	
247.828	0.00098	0.00104	0.00000	
318.987	0.00000	0.00001	0.00000	
Fracción mol vaporizada :			0.06496	

Además de resolver de manera eficaz tanto el equilibrio entre fases como los balances de materia, en los cálculos de vaporizaciones instantáneas, el procedimiento de cálculo con Termodinámica Continua y Cuadratura Gaussiana ofrece varias ventajas; como son: la capacidad de ejecutar cálculos de equilibrio de mezclas de composición indefinida interpretando su composición a partir de una función de distribución estadística; la determinación matemática de puntos de cuadratura "pseudocomponentes" a partir de polinomios ortogonales y no de una selección arbitraria de pseudocompuestos.

La ventaja principal sobre otros procedimientos convencionales, empleados para realizar cálculos de vaporizaciones (como el Método de Pseudocomponentes), es la de requerir menos tiempo en la ejecución de los cálculos, para obtener resultados de vaporización similares a los encontrados con métodos que realizan cálculos más complejos y en mayor tiempo.

En este ejemplo en particular, se consumieron 75 segundos de CPU para predecir la vaporización cuando se empleó el formulismo discreto; mientras que, al emplear el método de Termodinámica Continua, utilizando seis puntos de cuadratura, se consumieron sólo 9 segundos de CPU.

4.2 EXTRACCIÓN DE COMPONENTES INTERMEDIOS DE FRACCIONES PESADAS DE HIDROCARBUROS, USANDO BIXIDO DE CARBONO COMO DISOLVENTE.

Los cálculos de extracción de componentes intermedios a partir de fracciones pesadas de hidrocarburos, se hicieron primeramente con una mezcla semicontinua de 40% mol de CO_2 y 60% mol de hidrocarburos, a una presión de 10 bar y 422 K. Los parámetros de la función de distribución gamma para la mezcla considerada son los siguientes:

Peso Molecular Mínimo (γ)	50.0
Peso Molecular Promedio (θ)	100.0
Varianza (σ^2)	800.0
Parámetro α	3.1
Parámetro β	16.0

En la Tabla 4.3 se muestra la distribución de la composición de la corriente de entrada y del líquido y vapor en equilibrio. El número de puntos de cuadratura utilizados se fue incrementando hasta que la fracción vaporizada resultó constante dentro de límites aceptables; para más de cuatro puntos la variación se hizo mínima. A partir de estos resultados concluimos que para este sistema seis puntos de cuadratura son suficientes para mantener la precisión en los cálculos efectuados. Los resultados se muestran en la Figura 4.2 a.

Como se planteó en el capítulo anterior, el balance de materia se satisface en cada punto de cuadratura, esto es:

$$\eta_c^F F(I)^F = \eta_c^V F(I)^V \zeta + \eta_c^L F(I)^L (1 - \zeta)$$

4.2 EXTRACCION DE COMPONENTES INTERMEDIOS DE FRACCIONES PESADAS DE HIDROCARBUROS, USANDO BIOXIDO DE CARBONO COMO DISOLVENTE.

Los cálculos de extracción de componentes intermedios a partir de fracciones pesadas de hidrocarburos, se hicieron primeramente con una mezcla semicontinua de 40% mol de CO_2 y 60% mol de hidrocarburos, a una presión de 10 bar y 422 K. Los parámetros de la función de distribución gamma para la mezcla considerada son los siguientes:

Peso Molecular Mínimo (γ)	50.0
Peso Molecular Promedio (θ)	100.0
Varianza (σ^2)	800.0
Parámetro α	3.1
Parámetro β	16.0

En la Tabla 4.3 se muestra la distribución de la composición de la corriente de entrada y del líquido y vapor en equilibrio. El número de puntos de cuadratura utilizados se fue incrementando hasta que la fracción vaporizada resultó constante dentro de límites aceptables; para más de cuatro puntos la variación se hizo mínima. A partir de estos resultados concluimos que para este sistema seis puntos de cuadratura son suficientes para mantener la precisión en los cálculos efectuados. Los resultados se muestran en la Figura 4.2 a.

Como se planteó en el capítulo anterior, el balance de materia se satisface en cada punto de cuadratura, esto es:

$$\eta_c^F F(I)^F = \eta_c^V F(I)^V \xi + \eta_c^L F(I)^L (1 - \xi)$$

TABLA 4.3 RESULTADOS DEL CALCULO DE VAPORIZACION INSTANTANEA PARA UNA MEZCLA SEMICONTINUA USANDO EL METODO DE CUADRATURA

Punto de Cuadratura (Peso Molecular I)	COMPOSICION (% MOL)		
	ALIMENTACION	LIQUIDO	VAPOR
65.017	0.11083	0.06932	0.12850
90.233	0.29837	0.38807	0.26020
128.045	0.16488	0.41126	0.06003
181.018	0.02498	0.08047	0.00136
254.309	0.00092	0.00308	0.00000
361.379	0.00000	0.00002	0.00000
	(η_c^F)	(η_c^L)	(η_c^V)
TOTAL	0.60000	0.95222	0.45009
	FUNCION DE DISTRIBUCION F(I)		
Punto de Cuadratura (Peso Molecular I)	ALIMENTACION	LIQUIDO	VAPOR
65.017	0.00949	0.00311	0.01468
90.233	0.01594	0.01387	0.01867
128.045	0.00613	0.00929	0.00288
181.018	0.00067	0.00140	0.00007
254.309	0.00002	0.00004	0.00000
361.379	0.00000	0.00000	0.00000

Los resultados obtenidos en el cálculo de la vaporización a 422 K y 10 bar muestran que, a estas condiciones la recuperación de compuestos ligeros es preferencial en la fase vapor, en la cual además se obtiene la mayor cantidad del disolvente (96.4% mol). En tanto que los compuestos de mayor peso molecular permanecen en la fase líquida. Esto se puede observar en la Figura 4.2-a, en donde la fase vapor contiene compuestos de peso molecular hasta aproximadamente de 180. Por otra parte, el líquido abarca compuestos de peso molecular hasta 250.

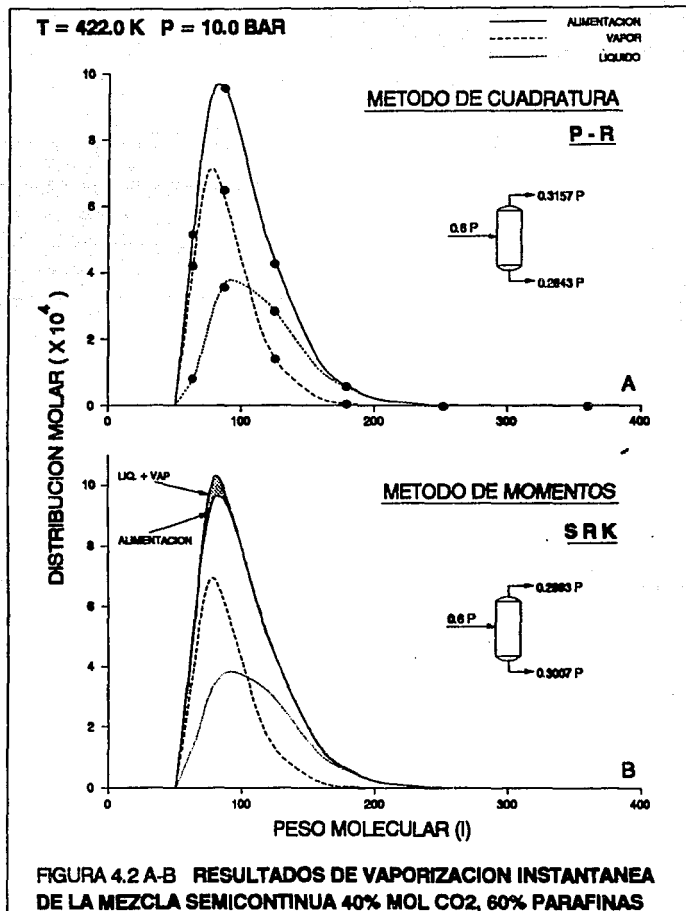
Cotterman y Prausnitz⁽⁹⁾ realizaron cálculos de vaporización para el mismo sistema utilizando el método de momentos y una

modificación al modelo termodinámico de SRK para mezclas semicontinuas. Los resultados obtenidos para la vaporización se comparan en la Tabla 4.4 y en la Figura 4.2 b.

TABLA 4.4 RESULTADOS DEL CALCULO DE VAPORIZACION INSTANTANEA PARA UNA MEZCLA SEMICONTINUA DE 40% MOL CO₂ Y 60% MOL HIDROCARBUROS.

ECUACION	FRACCION VAPORIZADA (ξ)	LIQUIDO			VAPOR		
		X _{CO₂}	MEDIA	VARIANZA	Y _{CO₂}	MEDIA	VARIANZA
P-R	0.7415	0.0478	112.9	933.5	0.5499	88.4	393.6
S-R-K	0.6880	0.0360	111.8	954.0	0.5650	88.1	363.0

De las gráficas para las fases líquida y vapor de las Figuras 4.2 a y b, se observa que, la distribución de compuestos parafínicos en el líquido y el vapor determinada con el método de cuadratura es muy semejante a la predicha mediante el método de momentos. Sin embargo, como se muestra para el método de momentos, éste presenta cierta incertidumbre en la resolución del balance de materia ya que se resuelve de manera aproximada. En la Figura 4.2 b, la zona sombreada indica este error. Por su parte, en el método de cuadratura, los balances de materia son resueltos de manera exacta en cada punto de cuadratura



4.3 EQUILIBRIO ENTRE FASES A ALTA PRESION PARA PROCESOS DE SEPARACION CON FLUIDOS SUPERCRITICOS

El equilibrio entre fases a alta presión es esencial para el diseño y simulación de procesos de separación con fluidos supercríticos. Un caso es la recuperación de componentes valiosos a partir de residuos pesados del petróleo.

Para ilustrar la aplicación de la Termodinámica Continua a un proceso de este tipo, se llevaron a cabo cálculos para determinar el efecto de las variables de operación (temperatura y presión) sobre la extracción supercrítica de una mezcla semicontinua, constituida por dos series homólogas (parafinas y aromáticos).

En la Figura 4.3 se muestra esquemáticamente un proceso de desasfaltización de un residuo pesado (semejante al proceso ROSE), en donde se separan de los asfaltos, compuestos parafínicos y aromáticos. A continuación se hace una breve descripción del proceso y se indica que etapa del mismo es la considerada en este trabajo para ejemplificar los cálculos de equilibrio.

En la primera etapa del proceso, el residuo pesado se pone en contacto con el propano en una columna de extracción multietapa líquido-líquido. En esta etapa, los asfaltos que son la fracción de peso molecular más alto en la alimentación, se separan por el fondo de la columna. Esta separación es generalmente llevada a cabo a temperaturas por abajo de la temperatura crítica del solvente, a presiones moderadas y con altas relaciones de solvente/alimentación.

La corriente de domos que sale de la primera etapa, contiene la fracción de la alimentación con pesos moleculares bajos e intermedios, que vienen a ser las parafinas y aromáticos. La función de la segunda etapa es separar a estas dos especies. Si en esta última etapa se mantiene una presión demasiado baja o una temperatura alta, tanto las parafinas como los aromáticos se

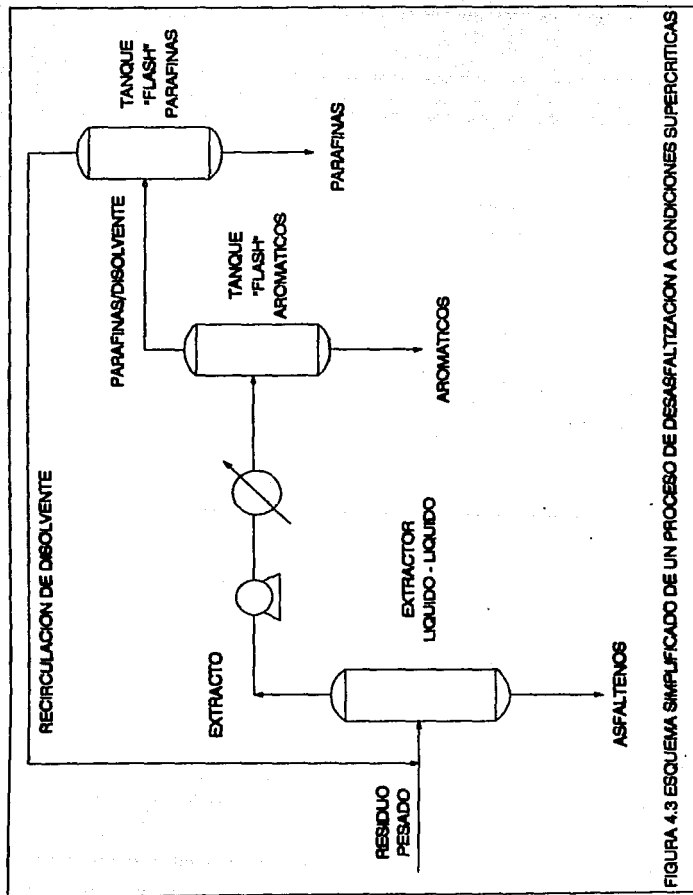


FIGURA 4.3 ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UN PROCESO DE DESASFALTIZACION A CONDICIONES SUPERCRITICAS

separan del disolvente, pero no una de otra. Por otra parte, si la presión es muy alta o la temperatura demasiado baja, no habrá separación significativa de disolvente o de parafinas de los aromáticos.

Para evitar tener temperaturas altas en el proceso, es adecuado operar la segunda etapa en la región retrógrada de la mezcla, donde el disolvente es supercrítico y donde ocurren grandes cambios en la solubilidad con cambios pequeños en la temperatura y/o presión. Para llevar a la corriente de domos que sale de la primera etapa hasta la región retrógrada, es necesario someterla a condiciones supercríticas de presión y temperatura, tales que ocurra una vaporización instantánea con separación máxima de parafinas y de aromáticos. La corriente líquida que sale de la segunda etapa es rica en aromáticos, mientras que la corriente de vapor contiene la mayor parte de las parafinas. En la tercera etapa, la presión se reduce y las parafinas se separan como un líquido, mientras que el disolvente se remueve como vapor con una pureza aceptable para comprimirse y recircularse al proceso directamente.

Para la corriente de domos del extractor líquido-líquido de la primera etapa del proceso, se realizaron cálculos para analizar el comportamiento entre fases en la región retrógrada de la mezcla (disolvente-parafinas-aromáticos).

Para la mezcla de interés suponemos una fracción de hidrocarburos pesados integrada por compuestos parafínicos y aromáticos en relación de 3 a 1, y una composición de 90% mol de propano.

La composición de la alimentación está descrita por la función de distribución gama, mediante los siguientes parámetros estadísticos correspondientes a cada una de las dos series homólogas:

	Parafinas	Aromáticos
Peso Molecular Mínimo (γ)	150.0	170.0
Peso Molecular Promedio (θ)	200.0	225.0
Varianza (σ^2)	1000.0	1600.0
Parámetro α	2.5	1.9
Parámetro β	20.0	29.1

Para describir la composición de cada serie homóloga fueron suficientes seis puntos de cuadratura.

El límite de fases (envolvente de fases) líquido y vapor de esta mezcla (Figura 4.4) fue calculado utilizando las técnicas descritas en la literatura^{18, 23}, evaluando el límite de estabilidad material (ver sección 3.5) y considerando los puntos calculados sobre el límite de estabilidad como estimado inicial para el cálculo de presiones de rocío y de burbuja.

La literatura⁽⁸⁾ reporta que este sistema de propano-parafinas-aromáticos, presenta una línea crítica continua descrita en todo el intervalo entre los puntos críticos del propano y el de la fracción pesada al 100%.

Esta particularidad en el comportamiento crítico del sistema nos permite considerarlo como un sistema del tipo I de la clasificación de Scott y Van Konynenburg⁽³²⁾ mencionado en la sección 2.1. El hecho de que sistemas de este tipo presenten miscibilidad total de las fases líquidas en todo el intervalo de temperatura, implica que los equilibrios factibles sean únicamente entre fases líquido y vapor.

La envolvente de fases calculada con la Ec. (2.16) se comparó con la envolvente determinada por Prausnitz y Dimitrelis con el modelo de SRK (línea punteada de la Figura 4.5). En la figura se

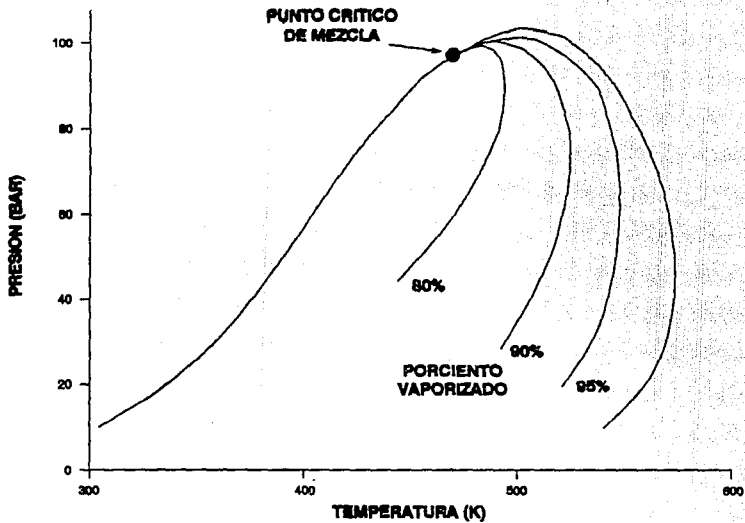
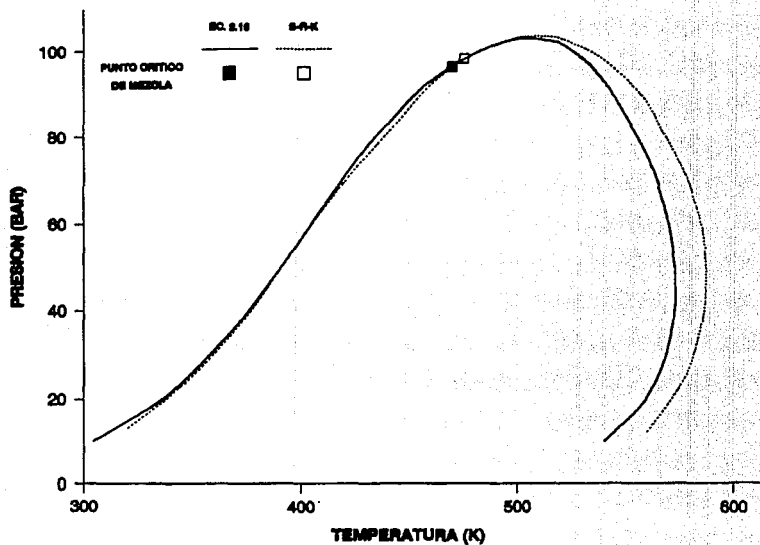


FIGURA 4.4 LINEAS DE VAPORIZACION CONSTANTE PARA LA MEZCLA SEMICONTINUA 90% MOL C3, 7.5% P, 2.5% A, CALCULADA USANDO LA EC. DE ESTADO PROPUESTA



**FIGURA 4.5 DIAGRAMA PRESION - TEMPERATURA PARA UNA MEZCLA SEMICONTINUA
 90% MOL PROPANO, 7.5% PARAFINAS Y 2.5% AROMATICOS**

aprecia una concordancia en las líneas de presión de burbuja hasta la vecindad con el punto crítico. La semejanza en las presiones de burbuja obtenidas nos lleva a comprobar que las predicciones de la ecuación planteada (Ec. 2.16) aproximan las condiciones de equilibrio con un grado de confiabilidad aceptable.

El punto crítico predicho con la modificación a la ecuación de Peng-Robinson (Ec. 2.16) se localiza a presión y temperatura menores (63 bar y 509 K) que las determinadas con el modelo de SRK (66 bar y 515 K).

La variación en la determinación del punto crítico con los dos modelos, es consecuencia de la capacidad de predicción de ambos. Sin embargo, de acuerdo con el estudio de Palenchar, et. al.⁶ al comparar las predicciones en la región crítica de la mezcla con diferentes ecuaciones cúbicas de estado, el modelo de estado de P-R tiene mejores predicciones del volumen crítico que la ecuación de SRK, y por lo tanto, se puede decir que, el punto crítico calculado con la Ec. (2.16) es más confiable que el determinado con el modelo de SRK.

Por otra parte, se aprecia en la Figura 4.5 que las presiones de rocío determinadas con la Ec. (2.16) se localizan a menores temperaturas que la calculada con SRK, sin embargo, para comprobar cual de los dos modelos ajusta mejor las presiones de rocío sería necesario contar con datos experimentales del sistema estudiado.

En los procesos de extracción supercrítica, un aspecto importante para análisis es conocer la capacidad que puede poseer el disolvente para extraer compuestos de la mezcla que ha de ser separada.

Con el propósito de observar el comportamiento de una separación con fluido supercrítico ante la variación en las condiciones de operación, se realizaron cálculos de equilibrio para la mezcla en

cuestión.

En primer lugar, se analizó el efecto de la presión sobre la recuperación de compuestos parafínicos en la fase supercrítica. Para esto se calcularon las vaporizaciones instantáneas de la mezcla a 520 K para las presiones de 6 y 10 atm.

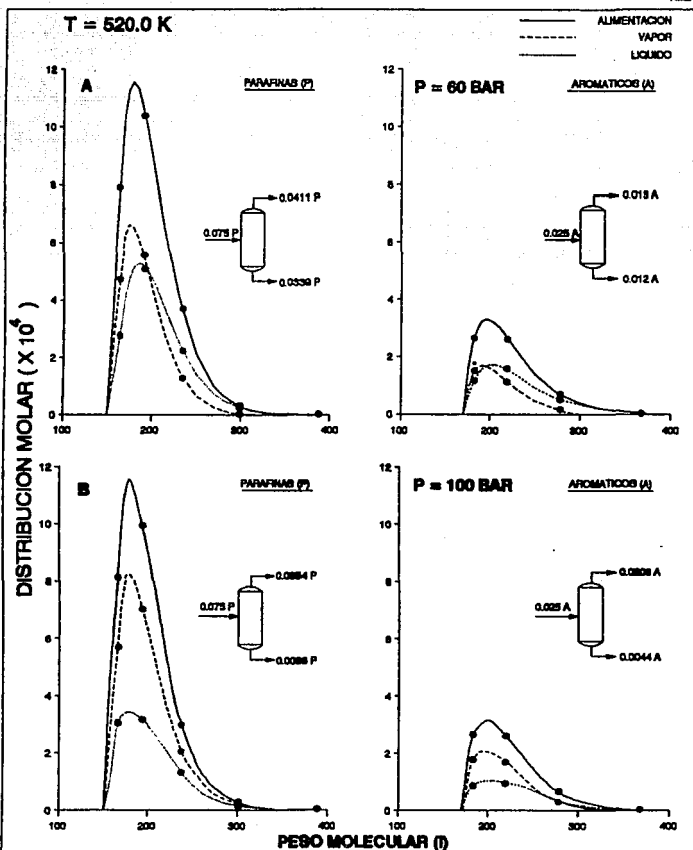
En la Figura 4.6 a-b, se muestran las distribuciones molares para los compuestos parafínicos y aromáticos en la alimentación (especificada) y en las fases líquida y vapor (calculadas).

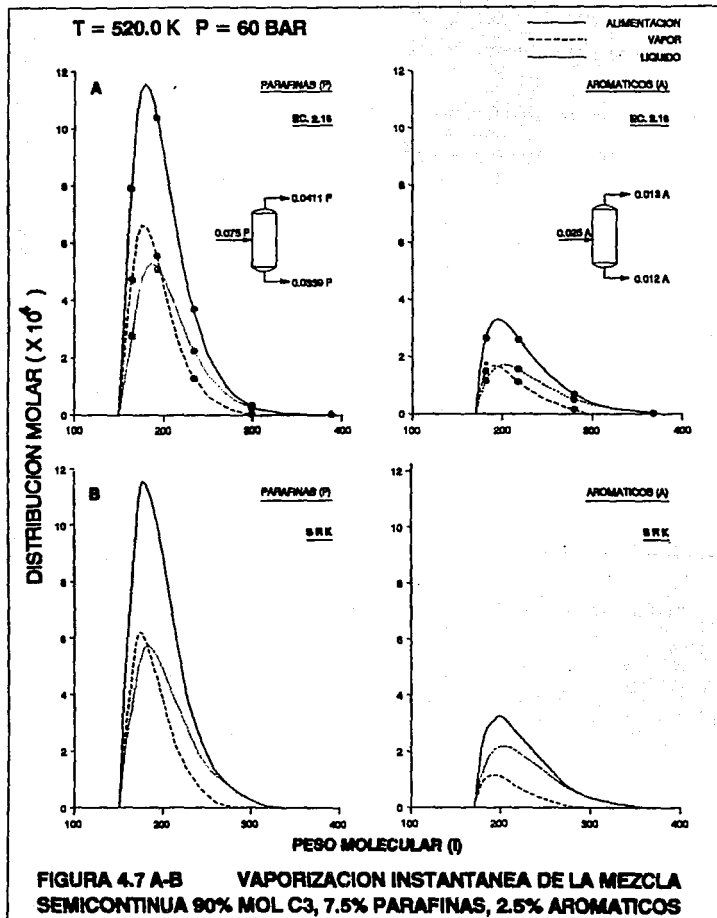
Se observa en esta misma figura que los picos de la curva de la fase vapor de las dos series muestran que con el incremento de la presión hay un aumento en la capacidad del disolvente, la cual está definida como la fracción mol de pesados (parafinas y aromáticos) en la fase supercrítica. Asimismo, la extracción de hidrocarburos de peso molecular intermedio parafinas o aromáticos se ve favorecida; para el caso de 6 bar la función de distribución indica que los hidrocarburos extraídos tienen pesos moleculares hasta de 300, mientras que para el caso de 10 bar se recuperan hidrocarburos con pesos moleculares hasta de 340.

Las distribuciones molares calculadas para esta mezcla en una vaporización a 520 K y 60 bar se muestran en la Figura 4.7 a-b. En esta figura se observa que, entre la solubilidad de hidrocarburos intermedios en el disolvente, de la fase vapor que se calcula con la Ec.(2.16) (figura a) y con el modelo de SRK (figura b) existe cierta diferencia. Obteniéndose una fracción vaporizada de 0.8944 con el primer modelo y 0.881 con SRK.

Con el primer modelo se obtiene una distribución molar para parafinas y aromáticos, en la fase vapor, con pesos moleculares hasta de 300; la cual resulta más amplia que la determinada con SRK que es hasta 280.

En tanto que la capacidad del disolvente es una variable de diseño importante, resulta de mayor importancia establecer las





condiciones de presión y temperatura a las cuales, se obtiene la mayor recuperación tanto de compuestos parafínicos en la fase vapor como de compuestos aromáticos en la fase líquida, en la segunda etapa de vaporización del proceso de extracción supercrítica. Estas condiciones de operación se establecen dentro de la región retrógrada del sistema.

Como se mencionó en los capítulos anteriores, en un proceso con disolvente supercrítico la solubilidad de las moléculas pesadas se ve aumentada. No obstante, en un sistema de este tipo, el cambio en la concentración de soluto con respecto a los cambios en la presión aumenta cuando el sistema se encuentra cerca de la temperatura crítica del disolvente; esta temperatura se encuentra más próxima para aquellos sistemas que contienen exceso de disolvente.

Por el contrario, los procesos que operan substancialmente por arriba de la temperatura crítica del disolvente, requieren presiones mucho más altas para alcanzar niveles comparables de extracción.

El aumento en la capacidad de solubilidad del disolvente, cerca de su temperatura crítica y por arriba de su presión crítica; teóricamente es debida a que a estas condiciones, el potencial químico del soluto cambia muy poco con respecto a los cambios en la concentración del mismo en la fase rica en disolvente.

Por otra parte, cuando un sistema tiene una alta relación disolvente/pesados su punto crítico se aproxima al del disolvente puro; dando lugar así a una región retrógrada más grande limitada por intervalos más amplios de temperatura y presión, los cuales permitirán mantener un mejor control de la separación.

Debido a lo anterior, para determinar las recuperaciones máximas de parafinas y aromáticos en la fase vapor y líquida, respectivamente, es conveniente analizar el comportamiento del equilibrio entre fases en la región retrógrada del sistema.

cuando este mantiene una alta relación disolvente/pesados.

Para determinar las condiciones más convenientes de temperatura y presión en que se obtenga el rendimiento máximo de parafinas y aromáticos en la segunda etapa de vaporización; se efectuaron cálculos de equilibrio entre fases para una mezcla con una concentración de 96% mol de propano y 4% mol de la fracción de parafinas y aromáticos del ejemplo anterior.

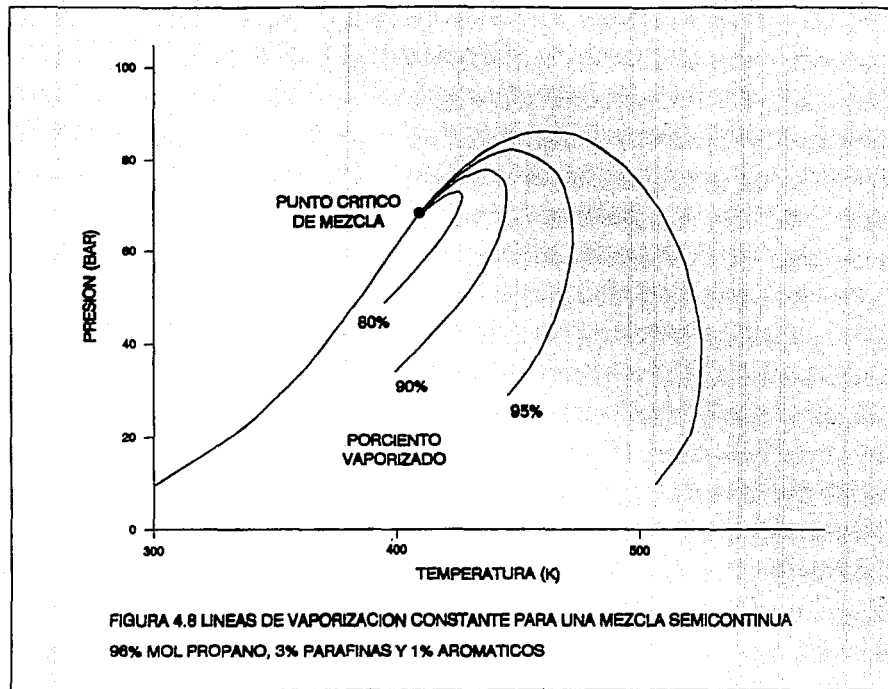
En la Figura 4.8 se muestra la envolvente de fases para este sistema, incluyendo curvas de vaporización constante y el punto crítico de la mezcla. La región retrógrada en este caso es más amplia que aquella correspondiente a la mezcla de 90% mol de propano; esto se aprecia en la Figura 4.9, en donde se comparan las envolventes de fases para ambos sistemas.

En la Figura 4.10 se muestran los rendimientos de parafinas y aromáticos en las corrientes de salida para las presiones de 70 y 75 bar. El rendimiento para cada serie homóloga k está definido por:

$$R_k = \frac{\text{MASA DE } k \text{ EN LA CORRIENTE DE SALIDA}}{\text{MASA DE } k \text{ EN LA CORRIENTE DE ALIMENTACION}}$$

En la parte superior de la figura, se muestran las curvas de rendimiento de parafinas en el vapor y de aromáticos en el líquido. Para el caso de 70 bar, el rendimiento de parafinas en el vapor es la unidad en el punto de rocío de la mezcla y decrece cuando se eleva la temperatura dentro de la región retrógrada. A temperaturas mayores se observa que el rendimiento tiende a incrementarse y nuevamente llegará a la unidad a temperaturas muy altas, alcanzándose nuevamente un punto de rocío.

Por su parte, el rendimiento de aromáticos en el líquido, incrementa desde cero en el punto de rocío y llega hasta un



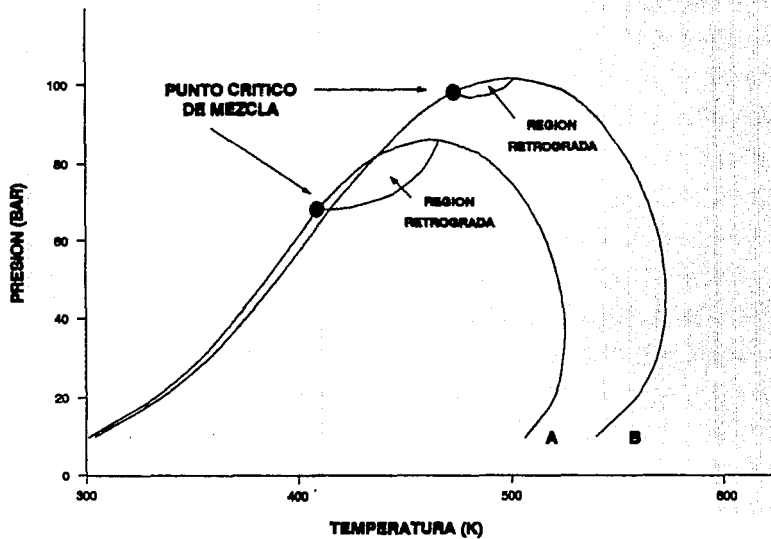


FIGURA 4.9 DIAGRAMA PRESION - TEMPERATURA PARA MEZCLAS SEMICONTINUAS
A) 95% MOL PROPANO, 3% PARAFINAS Y 1% AROMATICOS
B) 80% MOL PROPANO, 7.5% PARAFINAS Y 2.5% AROMATICOS

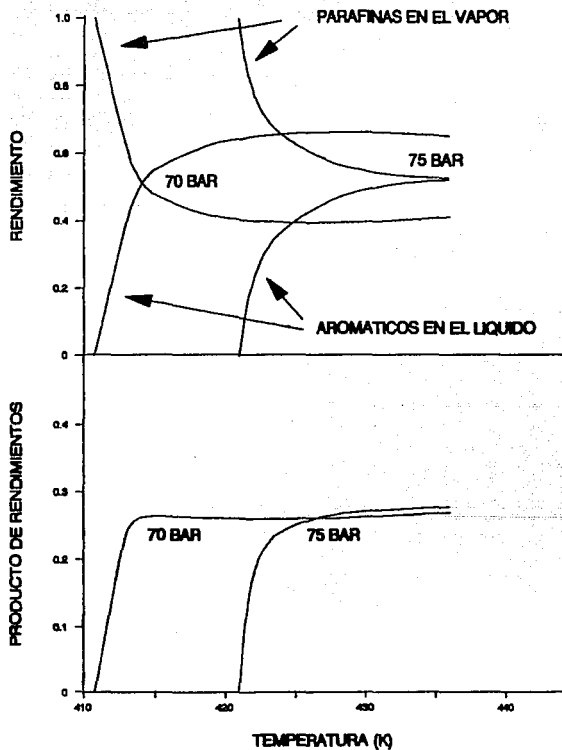


FIGURA 4.10 RENDIMIENTOS DE PARAFINAS Y AROMATICOS EN LAS CORRIENTES DE SALIDA DE LA SEGUNDA ETAPA (TANQUE "FLASH" DE AROMATICOS)

máximo. Este rendimiento continuará decreciendo hasta cero cuando se alcance una temperatura de rocío mayor a la presión de 70 bar.

A 75 bar el comportamiento de la recuperación es semejante, como se observa en la misma figura.

En la parte inferior de la Figura 4.10 se muestra la gráfica del producto de rendimientos a 70 y 75 bar. Este producto de rendimientos es una funcionalidad que estima un valor máximo a la temperatura y presión a las que se presentan los rendimientos más altos en las corrientes de salida.

De acuerdo al análisis del producto de rendimientos de parafinas en el vapor y aromáticos en el líquido, las condiciones de operación para alcanzar máximos rendimientos en la separación, son 414 K y 70 bar. A estas condiciones, la Tabla 4.4 muestra las composiciones de las corrientes de salida y la fracción vaporizada calculadas.

Rendimientos similares se pueden obtener a 75 bar, sólo que a esta presión para obtener rendimientos equivalentes, será necesario, además de mantener una mayor presión, realizar la separación a una temperatura mayor que la correspondiente a 70 bar.

Para la determinación de la operación de separación óptima de compuestos intermedios en una fracción pesada de hidrocarburos; es conveniente efectuar cálculos de rendimiento no sólo con un tipo de disolvente, sino con varios de estos. Por ejemplo, además del propano, el bióxido de carbono es un disolvente bastante popular en los procesos de extracción supercrítica. Sin embargo, al comparar los rendimientos obtenidos con este disolvente, se ha observado que si bien mejora la recuperación en ciertos sistemas, esta mejora no compensa las altas presiones de operación que implican las mezclas con este disolvente.

CONCLUSIONES

- 1.- Los cálculos de vaporización instantánea para fracciones pesadas del petróleo pueden llevarse a cabo con la infraestructura termodinámica presentada. Esta teoría se sustenta en bases matemáticas rigurosas, evitando la selección arbitraria de pseudocomponentes, resolviendo así los balances de materia y equilibrio termodinámico exactamente. Con la ventaja adicional de que el tiempo de cálculo es menor que el requerido por el método convencional de pseudocomponentes.
- 2.- Se confirmó que las ecuaciones cúbicas de estado son capaces de predecir propiedades termodinámicas de mezclas de hidrocarburos con pesos moleculares relativamente altos, mediante el ajuste de sus parámetros. Asimismo, cuando se realizan cálculos cerca del punto crítico de la mezcla se requiere de un buen estimado inicial y de un gran número de iteraciones para resolver el equilibrio. En este trabajo, el intervalo de aplicación de la ecuación de estado es para compuestos parafínicos y aromáticos con pesos moleculares de 58 a 563 y de 78 a 400, respectivamente.
- 3.- La metodología planteada para el cálculo de propiedades termodinámicas, empleando el método de cuadratura para la integración de las funciones de distribución molar, también es efectiva para sistemas de alto peso molecular cuando se utilizan otros modelos termodinámicos.
- 4.- En la extracción supercrítica cuando se mantiene una relación solvente/alimentación alta, se obtiene una región retrógrada más amplia; esto permite una mayor flexibilidad

para el ajuste de temperatura y presión de la operación óptima.

- 5.- De acuerdo con los resultados obtenidos de rendimiento a distintas condiciones de operación, se intuye que para propósitos de una extracción de alto rendimiento, el cálculo de las condiciones óptimas para la separación debe ser bastante preciso, debido a que una ligera variación en las condiciones del proceso pueden ocasionar un cambio muy grande en la calidad o pureza de los productos obtenidos.
- 6.- Los procesos tecnológicos que en la actualidad se utilizan en las industrias maduras, tienden a ser revisados con respecto a las alternativas que ofrecen los procesos de extracción supercrítica. Analizando entre otros aspectos, la recuperación fácil y eficiente del disolvente de extracción, la pureza de los productos obtenidos, selectividad, ahorro de energía y la posibilidad de incorporar operaciones a condiciones supercríticas en el diseño de nuevos procesos los cuales no son factibles con las operaciones convencionales.
- 7.- Desde el punto de vista termodinámico, debido a que el estudio de los procesos supercríticos es nuevo, a que la mayoría de la información es propiedad industrial y por tanto no está disponible y a la dificultad de determinar propiedades, los modelos existentes reproducen parcialmente sólo algunos aspectos cuantitativos del equilibrio entre fases de mezclas multicomponentes. Esta falta de información dificulta el establecimiento de modelos que describan satisfactoriamente el equilibrio entre fases.

- 8.- Finalmente, cabe destacar que este trabajo contribuye con un modelo de estado expresado para el tratamiento de mezclas continuas y semicontinuas, el cual es una modificación al modelo original de Peng-Robinson, y que es capaz de generar datos del equilibrio entre fases en la región supercrítica de diversas mezclas proporcionando información termodinámica necesaria para el análisis detallado de procesos de extracción supercrítica de fracciones pesadas de hidrocarburos, en la determinación de las condiciones óptimas de operación del mismo.

BIBLIOGRAFIA

1. Baker, L.E.; Pierce, A.C.; Luks, K.D. "Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria", Soc. Petrol. Eng. J., 1982, 22, 731-742.
2. Bergman, D.F.; Tek, M.R.; Katz, D.L. "Retrograde Condensation in NG Pipelines", AGA Project 26, 69, 1975.
3. Brennecke, J.F.; Eckert, C.A. "Phase Equilibria For Supercritical Fluid Process Design", AIChE Journal, Sept. 1989, 35, 9, 1409-1422.
4. Brulé, M.R.; Corbett, R.W. "What Makes Critical-Solvent Process Work", Hydrocarbon Proc., Jun. 1984, 73-77.
5. Brulé, M.R.; Rhodes, D.E.; Starling K.E. "Development of a Standardized Method to Characterize Fossil Fluids for Process Design", FUEL, 1981, Vol. 60, June.
6. Carnahan, B.; Luther, A.H.; Wilkes, O.J. "Applied Numerical Methods", John Wiley & Sons, USA, 1969.
7. Cotterman, R.L.; Bender, R.; Prausnitz, J.M.; Ind. Chem. Process Des. Dev., 1985, 24, 194.
8. Cotterman, R.L.; Dimitrelis, D.; Prausnitz, J.M. "Phase Equilibria in Supercritical Propane Systems for Sep. of Continuous Oil Mixtures" Ind. Eng. Chem. Res., 1987, 26, 731-737.
9. Cotterman, R.L.; Prausnitz, J.M. "Flash Calculations for Continuous or Semic. Mixt. Using an EOS", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 1985, 24, 434-443.
10. Cotterman, R.L.; Prausnitz, J.M. "Phase Equilibria in Supercritical Propane Systems for Separation of Continuous Mixtures", Ind. Eng. Chem. Res., 1987, 26, 731-737.

- 11 Economou, I.G.; Donohue, M.D. "Mean Field Calculations of Thermodynamic Properties of Supercritical Fluids", AIChE Journal, December 1990, Vol. 36, No. 12.
- 12 Daubert, E.T. "Chemical Engineering Thermodynamics", McGraw Hill, Singapore, 1985.
- 13 Debenedetti P.G.; Kumar, S.K. "The Molecular Basis of Temperature Effects in Supercritical Extraction", AIChE Journal, April 1988, Vol. 34, No. 4.
- 14 Gearhart, J.A.; Garwing, L. "Resid-Extraction Process Offers Flexibility", Oil & Gas J., Ju. 1976, 63-66.
- 15 Gibbs, J.W. "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. Part I", Transactions of the Connecticutt Academy, 3, 108, (1876) The Scientifics Papers of J. Willard Gibbs, Vol. I, Dover N. Y. (1961).
- 16 Gualtieri, J.A.; Kindcard J.M.; Morrison G.J., Chem Phys., 1982, 77, 521.
- 17 Gussow, S.; Kramer, R. "Asphalt Removal Treating Process in Existing Refineries", IMP 25th Anniversary, Technical Seminar, Mexico City, May 21-22, 1990.
- 18 Heidemann, R.A.; Khalil, A.M. "The Calculation of Critical Points", AIChE Journal, September 1980. Vol. 26, No. 5.
- 19 Lira, G.C. "Una Aproximación Termodinámica Estadística de Moléculas Asimétricas con Aplicación a Extracción Supercrítica", Tesis de Maestría, ESIQIE-IPN, México, 1990.
- 20 Lira, G.C.; Blanco, N.A.; Ponce, R.L. "Asymptotic Effects Using Semicontinuous Vis-a'-Vis Discrete Descriptions in Phase Equilibrium Calculations", Amer. Chem. Soc., Nov. 1991.

21. Lira, G.C. Tesis de Licenciatura en Ing. Química Petrolera, ESIOIE-IPN, México, 1986.
22. Lira, G.C.; Ponce, R.L.; García, S.F. "A Molecular Thermodynamics Approach to the Prediction of Phase Equilibria in Reservoir Simulation" Journal of Chemical Engineering, 1992.
23. Maddox, R.N.; Erbar, J.H. "Improve P-V-T Predictions", Hy. Proc., Ja. 1984, 119-121.
24. Mannan, M.; Watanasiri, S.; et.al. "Characterization Methods for Systems Containing Many Components for Use in Phase Equilibrium and Thermophysical Properties Calculations", Pa. AIChE 1984, Win. Nat. Me. Atlanta, Georgia, March 11-14.
25. Mansoori, G.A.; Savidge, J.L. "Predicting Retrograde Phenom. and Misc. Using EOS", SPE paper # 19809, 64th Annual Tech. Conf. and Exh. of SPE San Antonio, TX., Oct. 8-11, 1989.
26. Nelson, W.L. "Petroleum Refinery Engineering" Mc. Graw Hill; Kogakusha, LTD., 4a. ed.; 1958.
27. Newman, A.S. "Correlation Evaluated for Coal-Tar Liquids", Hy. Proc., De. 1981, 133-142.
28. Peng, D.; Robinson, D.B. "A New Two-Constant Equation of State", Ind. Eng. Chem. Fund., 15, 1, 1976, 59-63.
29. Ponce, R.L.; Izcapa, T.C. "Avances y Perspectivas de los Procesos de Extracción Supercrítica", Dctos. PUE-UNAM, 1989.
30. Ratzsch, M.T.; Kehlen, H. Fluid Phase Equilibria. 1983. 14, 225.
31. Robinson Jr., L.R.; Chao, C.K. "Equation of State Theories and Applications", Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1986.

32. Rowlinson, J.S.; Swinton, F.L. "Liquids and Liquids Mixtures" Butterworth, London 3a. ed., 1982.
33. Ruiz C.J. Tesis de Maestría, ESIQIE, IPN (en trámite).
34. Smith, M.J.; Van Ness, C.H. "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química", McGraw-Hill, México, 1980.
35. Stroud, A.H.; Secrest, D. "Gaussian Quadrature Formulas", Prentice-Hall; Englewood Cliffs, N.J., 1966
36. Swaan, A.J. "Fascinating Phenomena in the Critical Region of Mixture", Fluid Ph. Eq., 1989, 52, 319-336.
37. Salacuse, J.J.; Stell, G.J. Chem. Phys., 1982, 77, 3714.
38. Willman, B.T.; Teja, A.S. "Continuous Thermodynamics of Phase Equilibria Using a Multivariate Distribution Function and an Equation of State", AIChE J., De. 1986, 32, 12, 2067-2076.
39. Zwolinsky, B.J.; Wilhoit, R.C. "Handbook of Vapor Pressures and Heats of Vaporization of Hydrocarbons and Related Compounds", API Res. Proj. 44, Tex. A&M University, College Station, Tex., 1971.

APENDICE I

CUADRATURA GENERALIZADA NUMERICA

Una técnica alternativa para evaluar la integral definida de una función analítica $f(x)$, de la cual sólo se conocen unos cuantos valores en distintos puntos base del intervalo de la variable x , ($i = 0, 1, \dots, n$), es aproximar a la función $f(x)$ mediante una función $g(x)$, la cual proporcione una buena aproximación y sea simple para su integración formal. Se puede establecer que

$$\int_a^b f(x) dx \equiv \int_a^b g(x) dx$$

Las propiedades requeridas por la función de aproximación $g(x)$ las puede cubrir un polinomio de interpolación $P_n(x)$, los cuales comúnmente producen aproximaciones adecuadas y presentan simplicidad para su integración.

A este procedimiento de aproximación se le ha llamado Cuadratura o Cuadratura Mecánica. Debido a la variabilidad con que pueden ser seleccionados el espaciamiento de los puntos base y de la localización de los mismos, estos métodos de integración se pueden clasificar en dos grupos: uno conocido como fórmulas de Cotas de Newton, que emplea valores funcionales en puntos igualmente espaciados y otro que son los métodos de fórmulas de Cuadratura Gaussiana, que emplean puntos base con espaciamiento no-uniforme (puntos de cuadratura) determinados por las propiedades de ciertos polinomios ortogonales.

CUADRATURA GAUSSIANA

Cuando un polinomio de interpolación es sustituido como aproximación de la función $f(x)$, el error total en la integración deberá ser despreciable y la integral definida de la función queda evaluada mediante la suma ponderada de los valores de la función en los puntos base, esto es:

$$\int f(x) dx \cong \sum \omega_i f(x_i) \quad (1)$$

con $\omega_i = 1, 2, \dots, (n+1)$, para $(n+1)$ valores de $f(x_i)$.

Si los valores de x_i no están fijos ni son igualmente espaciados, existirán $(2n+2)$ parámetros indeterminados (ω_i y x_i) que aparentemente deben bastar para definir a un polinomio de grado $(2n+1)$, esto implica que se debe hacer una selección de los puntos base para la integración.

La cuadratura Gaussiana involucra una suma ponderada de los $(n+1)$ valores funcionales y los valores de x_i no son igualmente espaciados; estos valores son determinados de tal modo que la suma de los $(n+1)$ valores funcionales en la Ec. (1) proporcione la integral exacta cuando $f(x)$ es un polinomio de grado $(2n+1)$ o menor.

Sea la función evaluada en la siguiente forma

$$\int_a^b f(x) dx = \int_a^b P_n(x) dx + \int_a^b R_n(x) dx$$

en donde $P_n(x)$ es el polinomio de interpolación de grado n y $R_n(x)$ es el error para el polinomio de interpolación de grado n .

Como los valores de x_i no están igualmente espaciados, la forma lagrangiana del polinomio interpolante con su término de error,

la cual permite puntos base arbitrariamente espaciados, se puede emplear. Esta es

$$f(x) = P_n(x) + R_n(x) = \sum_{l=0}^n L_l(x) f(x_l) +$$

$$\left[\prod_{i=0}^n (x-x_i) \right] \frac{f^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!}, \quad a < \xi < b$$

... (2)

donde:

$$L_l(x) = \prod_{\substack{i=0 \\ i \neq l}}^n \left(\frac{x-x_i}{x_l-x_i} \right)$$

Para simplificar el desarrollo, se hace un cambio en el valor del intervalo de integración de $[a,b]$ a $[-1,1]$ mediante una transformación de variable.

Considerando que todos los puntos base están en el intervalo de integración y designando a z como la nueva variable con un intervalo de integración $[-1,1]$

$$z = \frac{2x - (a + b)}{b - a} \quad (3)$$

se puede definir una nueva función $F(z)$ de modo que,

$$F(z) = f(x) = f\left[\frac{(b-a)z + (a+b)}{2}\right]$$

Con esta transformación de variable, la Ec. (2) se puede transformar en

$$F(z) = \sum_{l=0}^n L_l(z) F(z_l) + \left[\prod_{l=0}^n (z - z_l) \right] \frac{F^{(n+1)}(c)}{(n+1)!} \dots (4)$$

en donde

$$L_l(z) = \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq l}}^n \left(\frac{z - z_j}{z_l - z_j} \right) ; \quad -1 < c < 1$$

Si a la función $f(x)$ en la Ec. (2) se le considera un polinomio de grado $(2n+1)$, entonces

$$\frac{F^{(n+1)}(c)}{(n+1)!}$$

debe ser un polinomio de grado n ; ya que $\sum_{l=0}^n L_l(z) F(z_l)$ es, a lo sumo, un polinomio de grado n y, $\prod_{l=0}^n (z - z_l)$ es un polinomio de grado $(n+1)$.

Si se considera una función

$$q_n(z) = \frac{F^{(n+1)}(c)}{(n+1)!}$$

en donde $q_n(z)$ es un polinomio de grado n , y se sustituye en la Ec. (4), se obtiene

$$F(z) = \sum_{l=0}^n L_l(z) F(z_l) + \left[\prod_{l=0}^n (z - z_l) \right] q_n(z) \quad (5)$$

Ahora, integrando la Ec. (5) en el intervalo $[-1, 1]$ tenemos,

$$\int_{-1}^1 F(z) dz = \int_{-1}^1 \sum_{l=0}^n L_l(z) F(z_l) dz + \int_{-1}^1 \left[\prod_{l=0}^n (z - z_l) \right] q_n(z) dz$$

... (6)

Debido a que $F(z_l)$ son valores fijos, el operador sumatoria puede tomarse desde fuera del signo de integración.

Si se desprecia el valor de la integral de la derecha de la ecuación anterior, se tiene que

$$\int_{-1}^1 F(z) dz \cong \sum_{l=0}^n F(z_l) \int_{-1}^1 L_l(z) dz \cong \sum_{l=0}^n \omega_l F(z_l) \quad (7)$$

en donde

$$w_i = \int_{-1}^1 \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^n \left(\frac{z - z_j}{z_i - z_j} \right) \quad (8)$$

De esta manera, la Ec. (6) es la forma de integración por cuadratura y la segunda integral de la derecha de la Ec. (6)

$$\int_{-1}^1 \left[\prod_{i=0}^n (z - z_i) \right] q_n(z) dz \quad (9)$$

es el término de error para la fórmula de integración por cuadratura.

El objetivo de este método de integración es seleccionar los valores z_i ; es decir, los puntos de cuadratura, de tal suerte que el término de error, mencionado últimamente, sea nulo. Para determinar tales valores de z_i , la propiedad de ortogonalidad de los polinomios de Gauss-Lagerre, por ejemplo, puede ser utilizada.

Los polinomios de Gauss-Lagerre, $\mathcal{L}_n(x)$, son ortogonales sobre el intervalo $0, -\infty$ con respecto a la función ponderante $w(x) = e^{-x}$, esto es

$$\int_0^{-\infty} e^{-x} \mathcal{L}_n(x) \mathcal{L}_m(x) dx = 0, \quad n \neq m,$$

$$\int_0^{-\infty} e^{-x} \mathcal{L}_n(x) \mathcal{L}_n(x) dx = c(n) \neq 0. \quad (10)$$

La relación general de recursión para estos polinomios es

$$\mathcal{L}_n(x) = (2n-x-1) \mathcal{L}_{n-1}(x) - (n-1)^2 \mathcal{L}_{n-2}(x) \quad (11)$$

La integral semi-infinita de una función $f(u)$ puede evaluarse empleando los polinomios de Gauss-Lagerre para generar una fórmula de cuadratura generalizada que aproxima integrales de la siguiente forma

$$\int_0^{\infty} e^{-z} F(z) dz \cong \sum_{i=0}^n \omega_i F(z_i) \quad (13)$$

Para calcular la integral de la derecha de esta ecuación, podemos multiplicar ambos lados de la Ec. (5) por el término e^{-x} e integrar la expresión, obteniendo:

$$\int_0^{\infty} e^{-z} F(z) dz = \sum_{i=0}^n F(z_i) \int_0^{\infty} e^{-z} L_i(z) dz + \int_0^{\infty} e^{-z} \left[\prod_{i=0}^n (z - z_i) \right] q_n(z) dz \quad (14)$$

La derivación de esta fórmula de integración (Ec. 13) conocida como la Cuadratura de Gauss-Lagerre, parte de la expansión de los dos polinomios $q_n(z)$ y $\prod_{i=0}^n (z - z_i)$, de la Ec. (9), en términos de los polinomios de Gauss-Lagerre, los que están representadas por las siguientes expresiones:

$$\prod_{i=0}^n (z - z_i) = b_0 L_0(z) + b_1 L_1(z) + \dots + b_n L_n(z) + b_{n+1} L_{n+1}(z) = \sum_{i=0}^{n+1} b_i L_i(z) \quad (15)$$

$$q_n(z) = c_0 \mathcal{L}_0(z) + c_1 \mathcal{L}_1(z) + \dots + c_n \mathcal{L}_n(z) = \sum_{l=0}^n c_l \mathcal{L}_l(z) \quad (16)$$

De las Ecs. (15) y (16) el producto $q_n(z) \prod_{l=0}^n (z - z_l)$ es:

$$\sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n b_i c_i \mathcal{L}_i(z) \mathcal{L}_j(z) + b_{n+1} \sum_{l=0}^n c_l \mathcal{L}_l(z) \mathcal{L}_{n+1}(z)$$

Por lo tanto, el término de error de la Ec. (9) puede reescribirse como:

$$\int_0^{\infty} e^{-z} \left[\sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n b_i c_i \mathcal{L}_i(z) \mathcal{L}_j(z) + b_{n+1} \sum_{l=0}^n c_l \mathcal{L}_l(z) \mathcal{L}_{n+1}(z) \right] dz \quad \dots (17)$$

Ahora, por la propiedad de ortogonalidad de los polinomios de Laguerre, el valor de la integral del término de error de la Ec. (13), puede hacerse nulo si $\prod_{l=0}^n (z - z_l)$ es un múltiplo constante del polinomio $\mathcal{L}_{n+1}(z)$ de Laguerre.

Por la definición de ortogonalidad de los polinomios de Laguerre (Ec. 10), todos los términos de la forma

$$b_l c_l \int_0^{\infty} e^{-z} \mathcal{L}_l(z) \mathcal{L}_j(z)$$

con $i \neq j$, serán cero; y entonces el término de error para la fórmula de cuadratura de la Ec. (14), puede escribirse como:

$$\int_0^{\infty} e^{-z} \left[\prod_{i=0}^n (z - z_i) \right] a_n(z) dz = \sum_{i=0}^n b_i c_i \int_0^{\infty} e^{-z} \mathcal{L}_i(z) z^2 dz \quad \dots (18)$$

Una manera de hacer nula esta expresión es especificar que los primeros $(n+1)$ de los coeficientes b_i ($i = 1, \dots, n$) son cero.

De esta manera, el coeficiente b_{n+1} de $\mathcal{L}_{n+1}(z)$ es el único que queda inespecificado y por lo tanto a partir de la Ec. (15), se establece la siguiente igualdad:

$$\prod_{i=0}^n (z - z_i) = b_{n+1} \mathcal{L}_{n+1}(z) \quad (19)$$

Entonces, si $\prod_{i=0}^n (z - z_i)$ es igual a $(-1)^{n+1} \mathcal{L}_{n+1}(z)$, es decir, si b_{n+1} es igual a $(-1)^{n+1}$, la integral del término de error de la Ec. (14) será nula. Con esto, los puntos base z_i , que serán utilizados para definir a los $(n+1) = m$ puntos de cuadratura, son sencillamente, las raíces del polinomio $\mathcal{L}_{n+1}(z)$ de Laguerre de grado $(n+1)$.

En esta forma, los factores peso correspondientes a estos puntos de cuadratura, están dados por los coeficientes de la función $F(z_i)$ de la Ec. (14), esto es:

$$w_i = \int_0^{\infty} e^{-z} \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^n \left[\frac{z - z_j}{z_i - z_j} \right] dz = \int_0^{\infty} e^{-z} \mathcal{L}_i(z) dz \quad (20)$$

ANEXO II

DIAGRAMAS DE FLUJO

PARA EL CALCULO DE PUNTOS DE BURBUJA, PUNTOS DE ROCIO

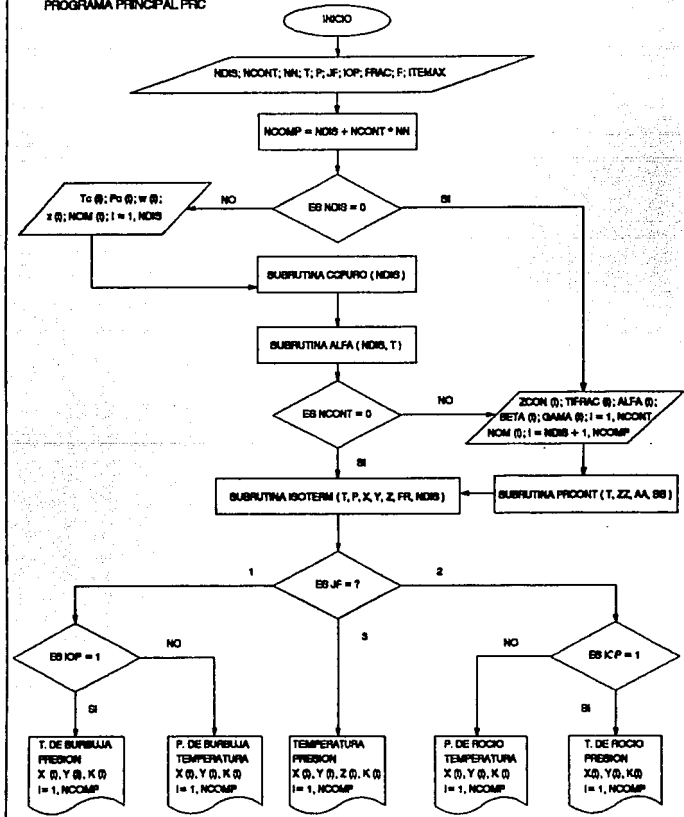
Y VAPORIZACIONES INSTANTANEAS

DE MEZCLAS DISCRETAS, CONTINUAS Y SEMICONTINUAS

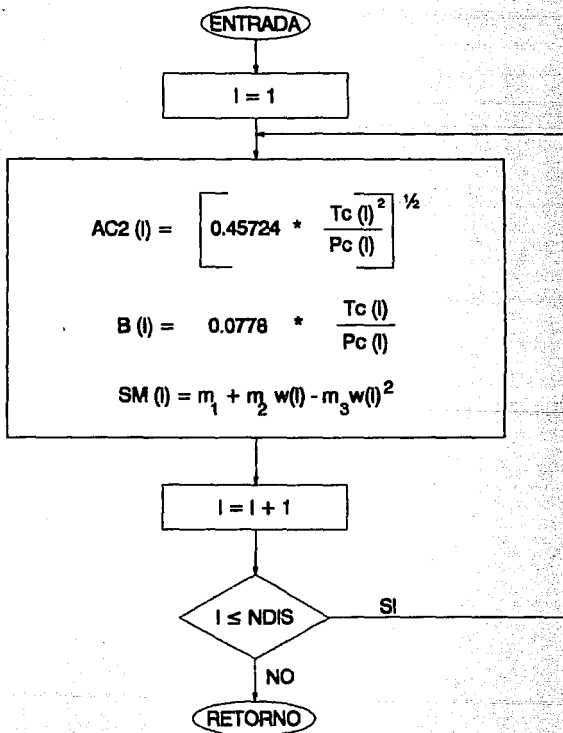
DIAGRAMA DE FLUJO

PARA CALCULO DE PUNTOS DE BURBUJA, PUNTOS DE ROCIO Y VAPORIZACIONES INSTANTANEAS
DE MEZCLAS DISCRETAS, CONTINUAS Y SEMICONTINUAS

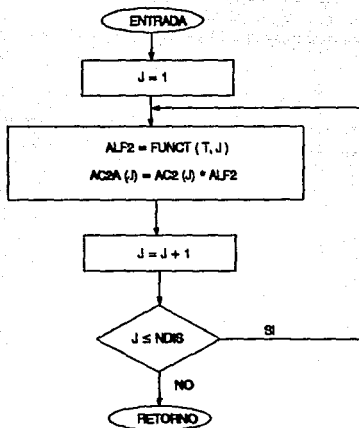
PROGRAMA PRINCIPAL PRIC



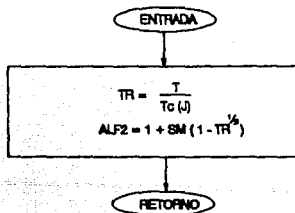
SUBROUTINA CCPURO (NDIS)



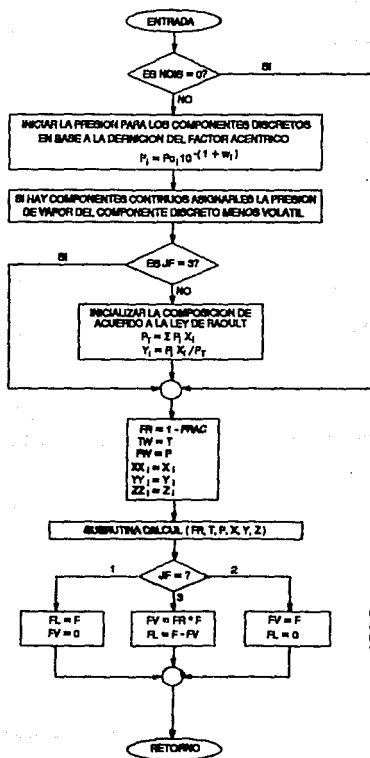
SUBROUTINA ALFA (NDIS, T)



FUNCION FUNCT (T, J)

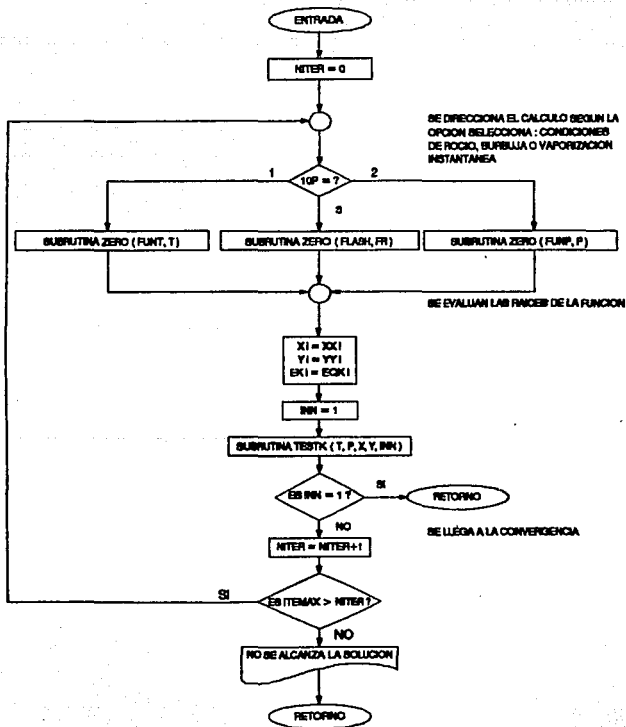


SUBROUTINA ISOTHERM (T, P, X, Y, Z, FR, NDIS)

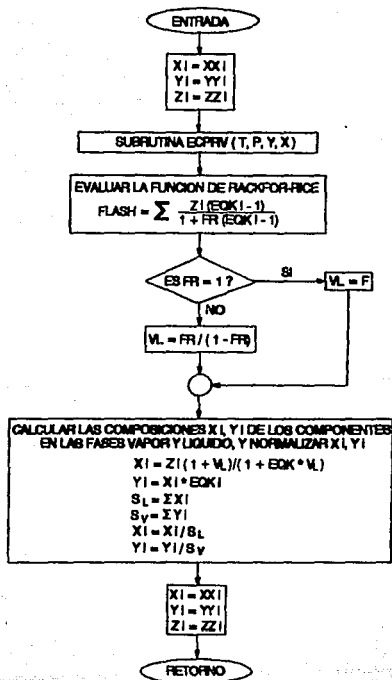


DEPENDIENDO DEL CALCULO
SELECCIONADO ASIGNA EL
FLUJO A LAS FASES VAPOR
Y LIQUIDO

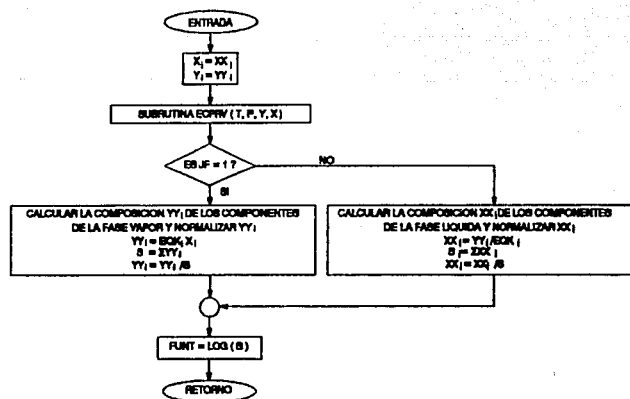
SUBROUTINA CALCUL (FR, T, P, X, Y, Z)



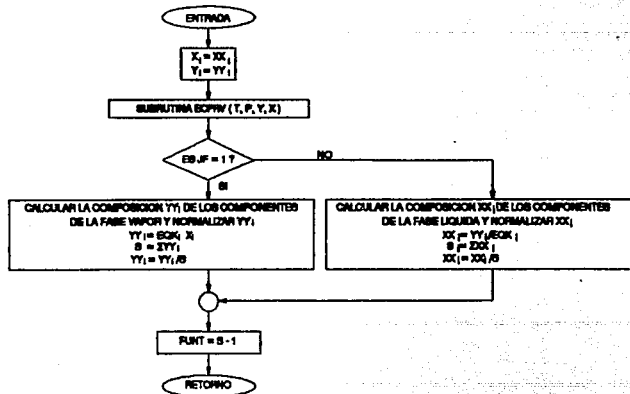
FUNCION FLASH (FR)



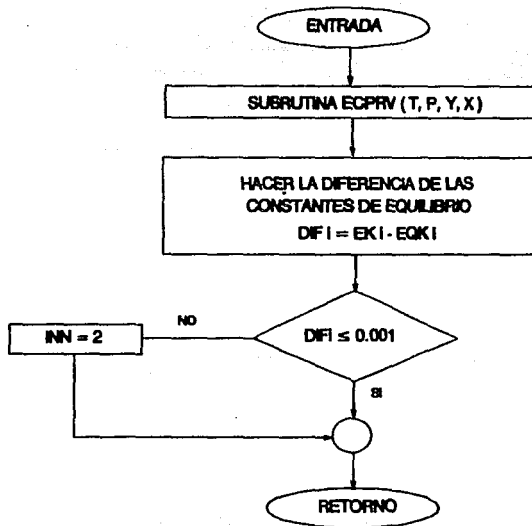
FUNCION FUNT (T)



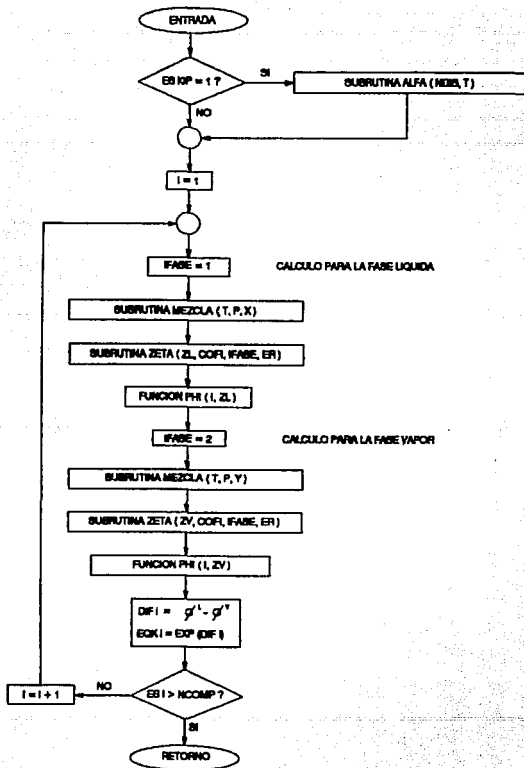
FUNCION FUNP (P)



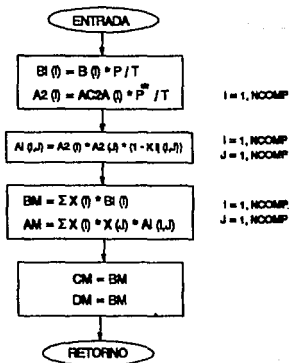
SUBROUTINA TESTK (T, P, X, Y, INN)



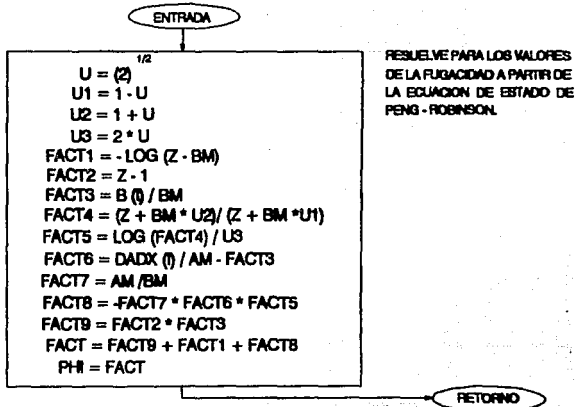
SUBROUTINA ECPRV (T, P, Y, X)



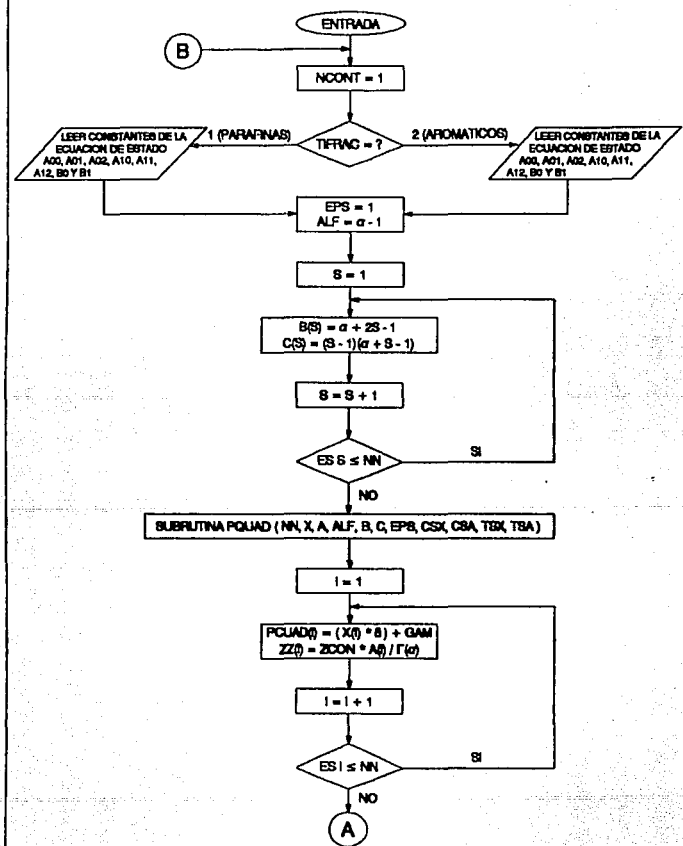
SUBROUTINA MEZCLA (T, P, X)



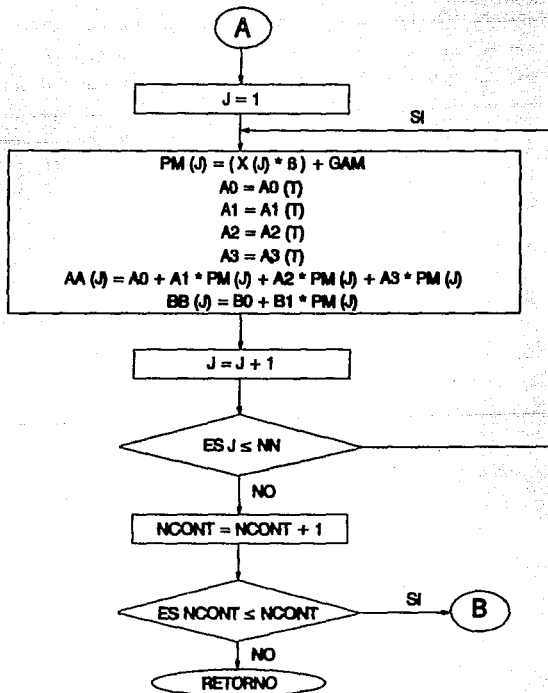
FUNCION PHI (I, Z)



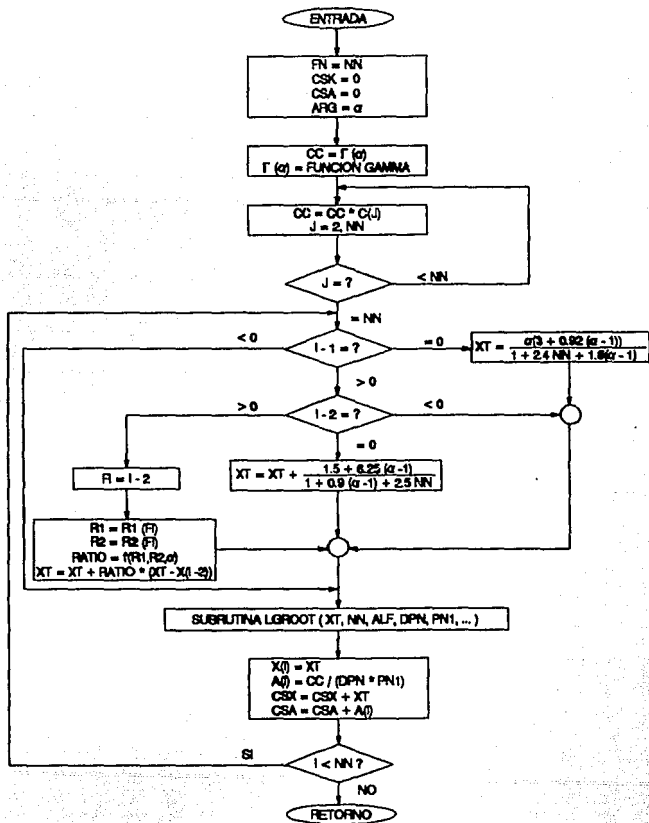
SUBROUTINA PRCONT (T, ZZ, AA, BB)



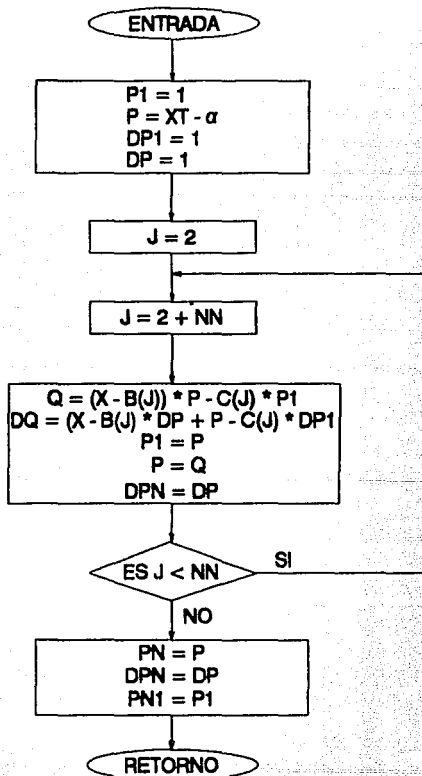
SUBROUTINA PRCONT (T, ZZ, AA, BB)



SUBROUTINA PQUAD (NN, X, A, ALF, B, C, EPS,,CSX, CSA, TSX, TSA)



SUBROUTINA LGRECR (PN, DPN, PN1, X, NN, ALF, B, C)



SUBROUTINA LGROOT (X, NN, ALF, DPN, PN1, B, C, EPS)

