

11-24-92
2001

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



SIMULACION DE TORRES DE DESTILACION MULTICOMPONENTE USANDO LA ECUACION DE ESTADO PRSV CON DIFERENTES REGLAS DE MEZCLADO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
LAURA PATRICIA GONZALEZ AYALA

MEXICO, D. F., CIUDAD UNIVERSITARIA

1992

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

INDICE

| | |
|--|--------------|
| INTRODUCCION | ... 1 |
| I. LAS ECUACIONES DE ESTADO: ECUACION PRSV | |
| A. INTRODUCCION | ... 5 |
| B. ECUACION DE ESTADO DE VAN DER WAALS | ... 7 |
| C. ECUACIONES DE ESTADO TIPO VAN DER WAALS | ...10 |
| C.1 ECUACION DE SOAVE | ...10 |
| C.2 ECUACION DE PENG Y ROBINSON | ...11 |
| D. INCLUSION DE LOS PARAMETROS POLARES EN LAS ECUACIONES DE ESTADO | ...12 |
| D.1 PARAMETRO POLAR DE MATHIAS | ...14 |
| D.2 MODIFICACION DE STRYJEK Y VERA | ...15 |
| II. EXTENSION DE LAS ECUACIONES DE ESTADO A MEZCLAS | |
| A. REGLAS DE MEZCLADO | ...17 |
| B. REGLAS DE MEZCLADO CON UN PARAMETRO BINARIO | ...18 |
| C. REGLAS DE MEZCLADO CON DOS PARAMETROS BINARIOS | ...21 |
| D. EVALUACION DE LA REGLA DE MEZCLADO DE SANDOVAL-VERA | ...22 |
| D.1 GRAFICAS P_Txy | ...24 |
| D.2 CURVAS DE EVAPORACION | ...27 |
| E. CONCLUSIONES SOBRE LA REGLA DE MEZCLADO SELECCIONADA | ...32 |

III. LA SIMULACION DE PROCESOS

| | |
|---|-------|
| A. INTRODUCCION | ...33 |
| A.1 ELEMENTOS DE UN SIMULADOR DE PROCESOS | ...34 |
| A.2 NIVELES O TIPOS DE SIMULACION | ...35 |
| B. ESTRATEGIAS PRINCIPALES USADAS EN LA SIMULACION DE PROCESOS | ...36 |
| B.1 SIMULACION SECUENCIAL MODULAR | ...37 |
| B.2 SIMULACION MODULAR SIMULTANEA | ...40 |
| B.3 SIMULACION ORIENTADA A ECUACIONES | ...43 |
| C. ESTRATEGIA SELECCIONADA | ...45 |
| D. EL SIMULADOR DE PROCESOS CHEMCAD | ...46 |
| E. DESARROLLO E IMPLANTACION DE LOS MODULOS ADICIONALES PARA EL CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS SEGUN SE HA PROPUESTO EN ESTE TRABAJO | ...49 |
| E.1 GENERALIDADES | ...49 |
| E.2 MODULOS ADICIONALES | ...50 |
| E.3 EVALUACION DE LOS MODULOS ADICIONALES USANDO EL SIMULADOR MINI-SIM | ...53 |

IV. SIMULACION DE LAS TORRES DE DESTILACION DE LA PLANTA DE ACRILONITRILLO

| | |
|--|-------|
| A. METODOS PARA LA SIMULACION DE TORRES DE DESTILACION | ...58 |
| A.1 INTRODUCCION | ...58 |
| A.2 METODO DE WANG-HENKE | ...59 |
| A.3 MODELO RIGUROSO PARA LA SIMULACION DE OPERACIONES DE SEPARACION (TOWR) | ...62 |
| A.4 MODELO RIGUROSO DE CORRECCION SIMULTANEA (SCDS) | ...64 |

| | |
|---|-------|
| B. PROCESO PARA LA PRODUCCION DE ACRILONITRILO | ...65 |
| B.1 SECCION DE REACCION | ...67 |
| B.2 SECCION DE RECUPERACION | ...68 |
| B.3 SECCION DE PURIFICACION | ...69 |
| B.4 TORRES DE DESTILACION SELECCIONADAS PARA LA SIMULACION | ...71 |
| C. TORRES SIMULADAS | ...71 |
| C.1 TORRE DE PRODUCTO (ADA-107) | ...71 |
| C.2 COLUMNA DE CABEZAS (ADA-106) | ...73 |
| C.3 FRACCIONADORA DE ACETONITRILO (ADA-105) | ...74 |
| C.4 TORRE DE RECUPERACION (ADA-104) | ...75 |
| | |
| V. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS | |
| | |
| A. PRUEBAS PREELIMINARES EN EL CHEMCAD | ...80 |
| B. COMPARACION ENTRE LOS RESULTADOS OBTENIDOS USANDO ECUACIONES MRSK, PR Y PRSV: SIMULACION DE LA TORRE DE PRODUCTO (ADA-107) | ...87 |
| B.1 COMPARACION DE RESULTADOS | ...89 |
| B.2 ANALISIS DEL FUNCIONAMIENTO DE LA TORRE | ...95 |
| C. TORRE DE CABEZAS (ADA-106) | ..103 |
| D. FRACCIONADORA DE ACETONITRILO (ADA-105) | ..112 |
| E. TORRE DE RECUPERACION (ADA-104) | ..119 |
| | |
| VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | ..128 |
| | |
| APENDICE A: ECUACIONES DE ESTADO SOAVE-REDLICH-KWONG- MATHIAS (SRKM) Y PENG-ROBINSON-SANDOVAL-VERA (PRSV). | ..132 |

| | |
|--|---------------|
| APENDICE B: CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS USANDO LA ECUACION DE ESTADO PRSV | .. 135 |
| APENDICE C: CALCULO DEL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD (Z) | .. 139 |
| APENDICE D: COMPOSICIONES DE LAS MEZCLAS TIPO UTILIZADAS EN ESTE TRABAJO | .. 169 |
| BIBLIOGRAFIA | .. 170 |

INTRODUCCION

La importancia de la simulación de procesos es cada vez mayor en el diseño, operación y optimización de los procesos de ingeniería química. Es por ello que han surgido un gran número de modelos termodinámicos y ecuaciones de estado que intentan reproducir el comportamiento de los procesos fisicoquímicos.

Entre estas ecuaciones de estado se encuentran principalmente las ecuaciones tipo Van der Waals. Durante el desarrollo de este trabajo se usará una ecuación de este tipo propuesta por Peng-Robinson, a la que Stryjek y Vera añadieron un parámetro que la hace extensiva a componentes polares, y es conocida como la ecuación de estado PRSV.

Para aplicar esta ecuación a mezclas es necesario utilizar reglas de mezclado. Se han propuesto diversas reglas que se basan en la inclusión de la composición como variable adicional. Además, se detectó la necesidad de desarrollar reglas de mezclado que utilicen parámetros binarios que permitan describir mejor la interacción entre moléculas de compuestos diferentes. Las más comunes, especialmente en los simuladores desarrollados comercialmente, son las reglas de un parámetro binario. Sin embargo, para mezclas altamente no ideales, estas reglas no alcanzan a describir adecuadamente el comportamiento.

Por ello, en este trabajo se plantea la necesidad de utilizar reglas de dos parámetros, y su incorporación a las aplicaciones en simuladores comerciales. Se propone añadir una regla de dos parámetros a un simulador comercial y usarla en el análisis de varias torres de destilación multicomponente de una planta de acrilonitrilo.

Existen en la bibliografía dos tesis profesionales que constituyen un antecedente importante:

- "Análisis termodinámico del proceso para la obtención de acrilonitrilo"¹², donde se lleva a cabo un análisis de este proceso, especialmente de la sección de reacción, y se simula también algunas de las torres de destilación, usando la ecuación SRK y la regla de mezclado de un solo parametro binario.
- "Equilibrio líquido-vapor para el sistema acrilonitrilo-agua-ácido cianhídrico-acetonitrilo con la ecuación de estado PRSV"⁸, donde se calculan los parámetros de interacción binaria k_{ij} y k_{ji} y el parámetro polar q utilizados en este trabajo.

Así, los objetivos de la presente tesis son:

1. Adaptar el modelo propuesto a un simulador comercial, y analizar su comportamiento.
2. Probar el efecto de la regla de mezclado seleccionada usando para ello una mezcla altamente no ideal (una mezcla polar, que presenta la formación de dos azeótropos y inmiscibilidad líquido-líquido).
3. Probar el efecto del cálculo de propiedades usando estos modelos en el cálculo de equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido en torres de destilación multicomponente.
4. Utilizar los resultados obtenidos como factor de análisis del funcionamiento de las torres.

El trabajo escrito se desarrolló de la siguiente manera:

En los CAPITULO I y II, se da una semblanza de la historia de las ecuaciones de estados y las reglas de mezclado. También se presenta la justificación de la elección de la ecuación PRSV y la regla de mezclado de Sandoval-Vera, que trabaja con dos parámetros de interacción binaria.

En el CAPITULO III, se da una pequeña introducción a la simulación de procesos, mostrando cuales son sus elementos principales, los tipos más comunes de simulación, y las estrategias utilizadas para resolver los diferentes tipos, así como la justificación de la estrategia seleccionada. Después se explican algunas de las características del simulador comercial elegido (CHEMCAD). Finalmente, se presentan los programas creados (módulos adicionales) usando las ecuaciones propuestas, y la adición de estos módulos al CHEMCAD. También se incluyen los resultados de las pruebas preliminares realizadas para verificar el comportamiento apropiado de los mismos.

En el CAPITULO IV se estudia someramente el proceso para la obtención de acrilonitrilo, y un poco más detalladamente las características de cada una de las torres que se van a simular. Se mencionan algunos de los métodos para simulación de torres de destilación, y se justifica el método elegido.

En el CAPITULO V, se muestran los resultados obtenidos de la simulación de las torres de destilación junto con un análisis del funcionamiento de las mismas basado en estos resultados.

Posteriormente, se presentan las CONCLUSIONES y RECOMENDACIONES, junto con algunas observaciones sobre el trabajo realizado.

Por último, se consideró conveniente incluir cuatro apéndices en los que se explica:

- A: las ecuaciones de estado SRKM y PRSV en sus formas generales,
- B: la forma explícita de la ecuación PRSV para cálculo de propiedades termodinámicas,
- C: el cálculo del factor de compresibilidad (Z) utilizando la ecuación PRSV, necesario para el cálculo de las propiedades termodinámicas,
- D: y las composiciones de las mezclas utilizadas en los diferentes ejemplos y simulaciones que se llevaron a cabo durante el trabajo.

CAPITULO I

LAS ECUACIONES DE ESTADO: ECUACION PRSV

A. INTRODUCCION

Las ecuaciones de estado son modelos que intentan reproducir el comportamiento de diferentes fluidos. Se han usado largamente en ingeniería química como herramientas para predecir propiedades termodinámicas y equilibrio de fases de diferentes compuestos y mezclas. Desgraciadamente, no existe una ecuación universal que aplique a todos los casos, sino para cada sistema con un determinado rango de temperaturas y presiones, es necesario escoger el modelo más conveniente.

Es por eso que existen cada día más modelos y correlaciones, entre los que tenemos principalmente:

- a) métodos duales: se usa un modelo de energía libre de Gibbs para calcular las propiedades del líquido, y una ecuación de estado para las propiedades del vapor.
- b) métodos en los que se utiliza una sola ecuación de estado para calcular las propiedades de las fases líquida y vapor.

Atendiendo a Bazúa,² las ventajas que tiene el segundo modelo son las siguientes:

- a) se usa un sólo procedimiento para el cálculo de propiedades de las

- fases líquido y vapor, ya sea para componentes puros ó mezclas;
- b) no es necesario un estado de referencia para calcular fugacidades fase líquida ó vapor;
 - c) para calcular entalpías y entropías solamente se requiere conocer las capacidades caloríficas a presión constante de los componentes puros como gases ideales (C_p°);
 - d) la ecuación de estado contiene implícitamente (con ayuda del C_p°) la información del C_p de gases reales ó líquidos y calores de mezclado;
 - e) para incluir los casos de cálculos en reactores químicos, basta añadir la información de entalpías y entropías de formación estandar.

Se debe tener en cuenta que una ecuación de estado tiene que reunir además las características de:

- EXACTITUD: debe representar el comportamiento termodinámico del sistema dentro del intervalo de exactitud requerido;
- SENCILLEZ: debe ser lo mas sencilla posible, ya que se emplea muchas veces en un solo cálculo;
- GENERALIDAD: los parámetros de la ecuación se deben calcular de manera sencilla a partir de propiedades macroscópicas, T, P y V_c , para facilitar su uso en una gran variedad de substancias.

Teniendo en cuenta las características anteriores, se consideró conveniente usar en este trabajo una ecuación de estado cúbica de las llamadas tipo Van der Waals, donde:

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

(el volumen esta en forma cúbica y no se puede despejar).

B. ECUACION DE ESTADO DE VAN DER WAALS

En un intento por tratar de describir el comportamiento de las sustancias, se propone en 1811 la ley de los gases ideales:

$$PV = RT \quad (1.1)$$

Su mayor importancia reside en su generalidad: todos los fluidos siguen esta tendencia cuando su presión tiende a cero. Sin embargo, tiene dos grandísimas limitantes:

- a) Supone que todas las moléculas son puntuales,
- b) Supone la inexistencia de fuerzas de atracción intermoleculares.

Desde entonces, se han propuesto infinidad de ecuaciones de estado que tratan de predecir más exactamente el comportamiento de los fluidos. En 1873, Van der Waals propone su ecuación, que es la primera cúbica en el volumen.

La ecuación tiene la forma:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (1.2)$$

donde el parámetro b cuantifica el volumen molecular y contribuye al aumento de presión debido a las fuerzas de repulsión entre las moléculas; y el parámetro a cuantifica la disminución de la presión debido a las fuerzas de atracción intermoleculares. Estos parámetros son constantes que se evalúan para cada componente a través de las condiciones críticas. Y es gracias a ellos, que la ecuación nos permite describir, al menos cualitativamente, el comportamiento P-T-V-x de los estados líquido y vapor.

La ecuación de Van der Waals tiene una característica que se desea resaltar. Esta ecuación produce isoterms como las que observamos en la figura 1.1. Notamos que a temperaturas menores a la crítica, para un solo valor de presión (P_1) tenemos 3 valores de volumen (V_1 , V_2 , y V_3), siendo que experimentalmente sólo existen dos valores para el volumen: los correspondientes al volumen de la fase líquida (V_L) y al volumen de la fase vapor (V_V). De lo que se deduce que la ecuación tiene una zona de no validez (donde se encuentra el valor de V_2). Esta zona corresponde a aquella en la que la pendiente se hace positiva, ya que implica que $\delta P / \delta V > 0$, o sea que la presión aumenta al aumentar el volumen, lo cual es físicamente imposible.

Esta es una limitante que presentan todas las ecuaciones de estado cúbicas en el volumen, por lo que hay que ser cuidadosos al manejar los resultados obtenidos. Como se explica detalladamente en el apéndice C, al obtener tres valores para el volumen es necesario seleccionar los valores apropiados para V_L y V_V .

Las ecuaciones cúbicas en el volumen tipo Van der Waals (Soave, Peng-Robinson, etc.,) son en la actualidad las de mayor aplicación en la industria. Han surgido en general como correcciones empíricas a la ecuación de Van der Waals en un intento de mejorar su capacidad predictiva, como se verá a continuación.

ISOTERMAS TIPO VAN DER WAALS

ECUACIONES CUBICAS DE ESTADO

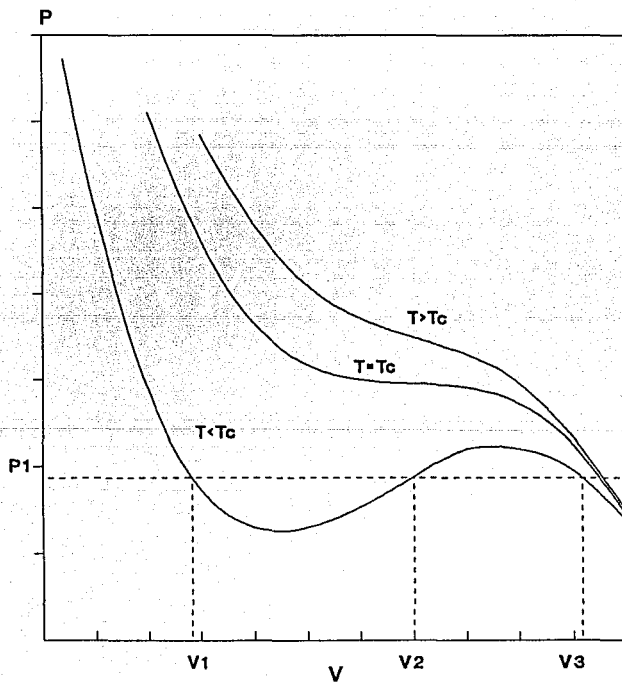


FIGURA 1.1

C. ECUACIONES DE ESTADO TIPO VAN DER WAALS

C.1 ECUACION DE SOAVE

Redlich y Kwong propusieron en 1949 una modificación a la ecuación de Van der Waals que mejoró notablemente su calidad predictiva. Proponen una dependencia con la temperatura en el término atractivo; quedando la ecuación de la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V(V+b)T^{0.5}} \quad (1.3)$$

Durante muchos años, ésta fue la ecuación mas usada en los cálculos de ingeniería.

En 1972, Soave²⁵ propone una ecuación en la que introduce la dependencia del parámetro a con la temperatura. Preserva la misma forma de la dependencia del término atractivo en el volumen introduciendo la hipótesis de que el parámetro a depende de la temperatura a través de una función α que incluye el término $T^{0.5}$ de Redlich- Kwong. La ecuación queda así:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (1.4)$$

Esta ecuación se conoce como la Soave-Redlich-Kwong (SRK). En ella, la dependencia de a con respecto a T es a través de un factor α , que es a su vez función de T_r (temperatura reducida: $T_r=T/T_c$). Se define $\alpha=1$ cuando $T_r=1$. Así, tenemos que:

$$a = a_c \alpha(T_r) \quad (1.5)$$

La forma original de la ecuación para α propuesta por Soave es:

$$\alpha^{0.5} = [1 + m (1 - T_r^{0.5})] \quad (1.6)$$

donde "m" es la pendiente característica para cada sustancia, la cual se correlacionó con el factor acéntrico de la siguiente manera:

$$m = c_1 + c_2\omega + c_3\omega^2 \quad (1.7)$$

Mas tarde, Grabosky y Daubert⁷ propusieron diferentes valores para las constantes c_1 , c_2 y c_3 con el fin de ampliar la validez de la ecuación a un mayor número de sustancias y mejorar su calidad predictiva. Sin embargo, las limitantes de la ecuación de Soave se hacen patentes cuando se intenta utilizarla para calcular densidades de líquidos.

C.2 ECUACION DE PENG Y ROBINSON

En 1976, Peng y Robinson, en un intento por mejorar la calidad predictiva de la ecuación de Soave en el equilibrio líquido-vapor, proponen otro cambio en el término atractivo:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (1.8)$$

Conservan la dependencia de a con la temperatura sugerida por Soave. Sin embargo, se modifica la dependencia con respecto al volumen. Adicionalmente, calculan nuevos valores para las constantes c_1 , c_2 y c_3 , correlacionando un mayor número de sustancias a fin de ampliar el uso de la ecuación de estado.

El resumen de ecuaciones usadas en los modelos de SRK y PR (Peng-Ronbinson), junto con los valores de sus constantes, puede consultarse en el apéndice A.

D. INCLUSION DE LOS PARAMETROS POLARES EN LAS ECUACIONES DE ESTADO

Hasta este momento, a pesar de los avances conseguidos en la predicción del equilibrio entre fases por medio de ecuaciones de estado, su uso estaba limitado a compuestos no polares ó ligeramente polares. Fue entonces cuando empezaron a tener mayor auge los métodos duales, que como ya se había mencionada, utilizan un modelo de solución para estimar las propiedades termodinámicas de la fase líquida y otro modelo, que puede ser una ecuación de estado tipo Van der Waals para estimar las del vapor.

Entre los modelos de solución que actualmente se siguen utilizando se pueden mencionar: NRTL, Wilson, Van Laar, Margules, UNIQUAC, y los modelos de contribución de grupos: ASOG y UNIFAC.

La desventaja de utilizar estos métodos en el cálculo del equilibrio entre fases es que necesariamente se tienen que emplear modelos diferentes para cada fase. Además hay que incluir correcciones empíricas para extender su validez a presiones moderadas, lo que se traduce en una gran cantidad de parámetros empíricos.

Esto motivó a muchos investigadores a buscar modificaciones que permitieran extender la aplicación de las ecuaciones a componentes polares.

INFLUENCIA DEL PARAMETRO POLAR para componente puro

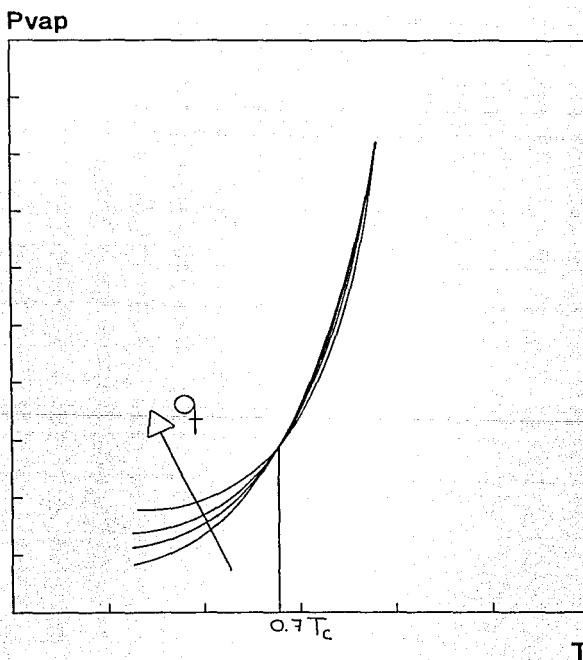


FIGURA 1.2

D.1 PARAMETRO POLAR DE MATHIAS

En 1983, Mathías¹³ modificó la ecuación de Soave al introducir un nuevo parámetro p conocido como parámetro polar de Mathías. Así, redefinió el parámetro α de la siguiente manera:

$$\alpha^{0.5} = 1 + m(1 - Tr^{0.5}) - p(1 - Tr)(0.7 - Tr) \quad (1.9)$$

Se observa que los dos primeros términos corresponden a la ecuación original de Soave, mientras que el tercero se introdujo para ajustar datos de presión de vapor para componentes polares, como agua, cetonas y alcoholes. La modificación conserva la definición del factor acéntrico; para $Tr=0.7$ y $Tr=1$ el tercer término se cancela y recuperamos la ecuación original. También se conservan las condiciones impuestas para el punto crítico, donde $Tr=1$ y por lo tanto $\alpha=1$.

En la figura 1.2 se puede apreciar que p (corresponde a q en la ecuación de Stryjek y Vera) es un parámetro de ajuste para la zona $T < 0.7 T_c$. Es altamente experimental, por lo que no es conveniente extrapolarlo a regiones supercríticas.

Para estas zonas, Boston y Mathías (1980) sugirieron la ecuación:

$$\alpha^{0.5} = \exp [c (1 - Tr^d)] \quad (1.10)$$

donde c y d son función de los parámetros p y m . Las ecuaciones pueden consultarse en el apéndice A.

D.2 MODIFICACION DE STRYJEK Y VERA

En 1986, basados en los trabajos de Mathías y otros, Stryjek y Vera proponen una modificación a la ecuación original de PR. Conservan la funcionalidad de α con Tr propuesta por Soave y más tarde adoptada por PR. Le añaden al cálculo de k un parámetro polar q , similar al de Mathías, y modifican la dependencia funcional de m con ω quedando las ecuaciones de la siguiente manera:

$$\alpha^{0.5} = [1 + k(1-Tr)^{0.5}] \quad (1.11)$$

$$k = m + q(1+Tr^{0.5})(0.7-Tr) \quad (1.12)$$

$$m = c_1 + c_2\omega + c_3\omega^2 + c_4\omega^3 \quad (1.13)$$

Usando estas ecuaciones junto con la PR, correlacionan una gran cantidad de sustancias, obteniendo los valores de q , ω para las mismas y las constantes c_1 , c_2 , c_3 y c_4 .

Notamos que estas ecuaciones son en realidad equivalentes a las propuestas por Mathías, sólo que correlacionadas para la ecuación de Peng-Robinson.

A esta ecuación se le conoce como la PRSV y representa un gran adelanto, en el cálculo de equilibrio líquido-vapor, ya que:

- a) mejora apreciablemente los resultados obtenidos por las ecuaciones de estado a $Tr < 0.7$;
- b) permite el uso con componentes polares como éteres y cetonas, aromáticos, de asociación y algunos inorgánicos;
- c) como se verá en el siguiente capítulo, representa adecuadamente mezclas binarias no polar-no polar usando un solo parámetro

binario, y nos permite discernir en que casos es necesario usar dos parámetros.

En el apéndice A se presentan de forma detallada los modelos de Soave-Redlich-Kwong-Mathias (SRKM) y de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV), junto con los valores para los parámetros.

La ecuación PRSV ha sido seleccionada para este trabajo debido a su sencillez, su versatilidad respecto al rango de presión y temperatura, su aplicación a componentes polares y no polares, y a los excelentes resultados que se obtienen al permitir la inclusión de los parámetros binarios necesarios para predecir propiedades de mezclas altamente no ideales.

CAPITULO II

EXTENSION DE LAS ECUACIONES DE ESTADO A MEZCLAS

A. REGLAS DE MEZCLADO

Para extender la aplicación de las ecuaciones de estado a mezclas se han sugerido diversas modificaciones que generalmente incluyen una variable adicional: la composición. Esencialmente, la inclusión de la composición se traduce en el cálculo de promedios para los parámetros a y b de los componentes puros, con la finalidad de obtener un juego de parámetros que caracterize la mezcla. A estos cálculos, que engloban una gran cantidad de relaciones algebraicas, se les conoce como REGLAS DE MEZCLADO.

Las reglas de mezclado para los parámetros a y b que han tenido una aplicación generalizada en las ecuaciones de estado cúbicas son:

$$b = \sum x_i b_i \quad (2.1)$$

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (2.2)$$

donde $i=1,2,\dots,n$; y $j=1,2,\dots,n$

En la ecuación 2.1, b_i cuantifica el espacio ocupado por las moléculas del componente i ; por lo tanto, b es el promedio ponderado del volumen molecular de todos los componentes de la mezcla.

En la ecuación 2.2, a_{ij} cuantifica las fuerzas de atracción entre las moléculas del componente i y las moléculas del componente j . Para una mezcla binaria formada por los componentes 1 y 2, tendremos

tres parámetros: a_{11} , a_{12} y a_{22} . El parámetro a_{11} se reduce al a_1 , ya que representa las fuerzas de atracción entre las moléculas de un sólo componente, el componente 1; y lo mismo sucede con el parámetro a_{22} .

Para el cálculo del parámetro a_{ij} se propone, como una primera aproximación, la ecuación:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} \quad (2.3)$$

que resulta válida para mezclas de componentes no polares. En ellas, las diferencias de tamaño entre las moléculas de los diferentes componentes son pequeñas, y por lo tanto, las fuerzas de atracción intermoleculares son similares. EJ: mezcla benceno-tolueno.

Así, el parámetro a cuantifica la disminución de la presión debido a las fuerzas de atracción intermoleculares para todas las moléculas de la mezcla.

Las ecuaciones para el cálculo de a_i y b_i así como los valores de las constantes incluidas, se pueden consultar en el apéndice A.

B. REGLAS DE MEZCLADO CON UN PARAMETRO BINARIO

Para mejorar la predicción del comportamiento de mezclas, Prausnitz sugiere adicionar un parámetro de interacción binaria, k_{ij} , a las expresiones de a_{ij} , proponiendo:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (2.4)$$

donde k_{ij} es el parámetro de interacción binaria entre el componente i y el componente j .

Esta expresión es válida para componentes no polares. Los valores de k_{ij} se asumen iguales a cero, y se obtiene un valor de k_{ij} para cada pareja de componentes por medio de la regresión de datos experimentales de mezclas binarias. El resultado obtenido es un ajuste a la curva P-T-x, como se ve en la figura 2.1.

Observamos que este ajuste nos permite acercarnos a la curva experimental. El parámetro k_{ij} no cambia la forma de la curva, solamente la hace más o menos abombada. Es por ello que sólo es válida para componentes no polares. En el caso de componentes polares, se requiere cambiar la forma de la curva, por lo cual son necesarios dos parámetros binarios.

La inclusión del parámetro k_{ij} nos permite una mejor correlación de los datos de equilibrio líquido-vapor para mezclas simples y de hidrocarburos. Pero, cuando hay presencia de sustancias polares o de líquidos, generalmente no es suficiente esta suposición para lograr una buena predicción.

En búsqueda de reglas más eficientes se han propuesto una gran variedad de reglas de dos y tres parámetros, en las que el término cruzado a_{ij} es función de la composición. Entre ellas tenemos las propuestas por Huron-Vidal (1979), Panagiotopoulos-Reid (1985), Stryjek-Vera (1986), Adachi-Sugie (1986) y Sandoval-Vera (1989). Todas ellas tratan de superar el desempeño de la regla clásica que utiliza un solo parámetro de interacción binaria.

INFLUENCIA DEL PARAMETRO BINARIO

sistema de dos componentes

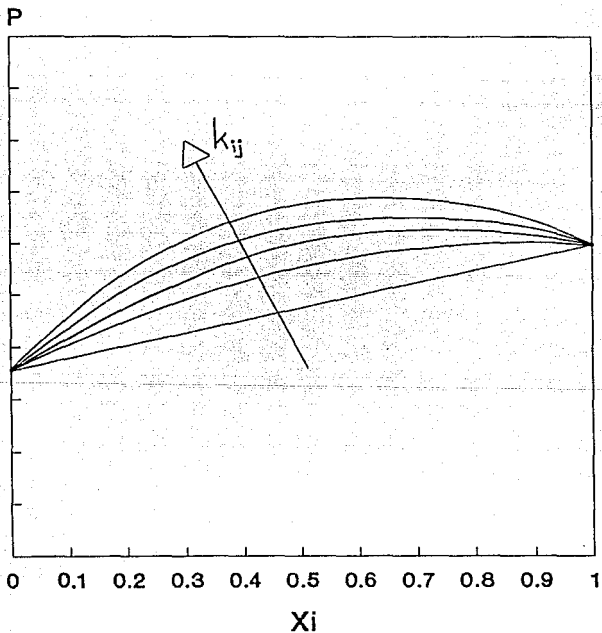


FIGURA 2.1

C. REGLAS DE MEZCLADO CON DOS PARAMETROS BINARIOS

Se puede hacer una generalización de las diferentes reglas de mezclado existentes, por medio de la siguiente ecuación:

$$a = \sum x_i x_j (a_i a_j)^{0.5 (1-\delta_{ij})} \quad (2.5)$$

donde la diferencia entre una y otra regla estriba en la relación definida para el factor δ_{ij} en función de la composición. De ellas, la más sencilla es la de Margules, que propone la expresión:

$$\delta_{ij} = k_{ij} x_i + k_{jix_j} \quad (2.6)$$

donde $\delta_{ij} = \delta_{ji}$.

Existen otras reglas, como la de Adachi-Sugie, y la de Panagiotopoulos y Reid, que proponen $\delta_{ij} < \delta_{ji}$. Sin embargo, para el caso de mezclas binarias, todas estas reglas de mezclado se reducen al mismo caso, que es el señalado por Margules.

Para el caso de mezclas ternarias, las reglas de Panagiotopoulos-Reid y Adachi-Sugie son equivalentes entre ellas y diferentes a la de Margules, que muestra un comportamiento muy pobre con respecto a las anteriores. Por tanto, Sandoval y Vera²³ proponen una extensión a la regla de Margules que permite generalizarla al caso multicomponente, a la que llaman GMR2:

$$\delta_{ij} = k_{ij} x_i + k_{jix_j} + \bar{k}_{ij} (1-x_i-x_j) \quad (2.7)$$

Se observa claramente que el tercer término es el que le da a la ecuación el carácter de multicomponente, ya que en el caso de sistemas binarios, éste se anula y la ecuación recupera la forma original propuesta por Margules.

Sandoval y Vera encontraron en su estudio que la regla GMR2 se comporta satisfactoriamente para propósitos generales, y representa un notable adelanto con respecto a las otras reglas de dos parámetros. Notaron incluso que en algunos sistemas la inclusión de un tercer parámetro binario no representa una ventaja importante a nivel industrial. Sin embargo, mejora la descripción cuando se trabaja con datos de alta calidad.

Es por esto que se decidió usar la regla de mezclado propuesta por Sandoval y Vera, en su forma general, para los fines de este trabajo. Las ecuaciones usadas para la aplicación de esta regla se encuentran en el apéndice A.

D. EVALUACION DE LA REGLA DE MEZCLADO DE SANDOVAL-VERA (GMR2)

Para la aplicación de esta regla de mezclado se requiere del cálculo previo de los parámetros binarios, a partir de los datos experimentales de P-T-x-y para cada una de las parejas. Las principales sustancias que se manejan en las torres de destilación sobre las que estaremos trabajando y, por tanto, las que nos interesan, son:

- acrilonitrilo (C₃H₃N)
- acetonitrilo (C₂H₃N)
- ácido cianhídrico (HCN)
- agua (H₂O)

Los parámetros binarios correspondientes a cada pareja de dichas sustancias, junto con el parámetro polar ρ correspondiente a la modificación de Mathias, fueron calculados en un trabajo previo por Gómez Manzano⁸. Estos parámetros se generaron usando la ecuación PRSV y la regla de mezclado GMR2, y sólo son válidos cuando trabajamos con

**PARAMETRO POLAR DE MATHIAS (q)
PARA LA ECUACION PRSV**

| <u>COMPUESTO</u> | <u>q</u> |
|------------------|----------|
| H2O | 0.0649 |
| HCN | 0.4186 |
| C2H3N | 0.1967 |
| C3H3N | 0.1623 |

TABLA 2.1

PARAMETROS BINARIOS

| | | k12 | | | |
|-----------|----------|----------|----------|----------|--|
| (1) \ (2) | H2O | HCN | C2H3N | C3H3N | |
| H2O | - | -0.21073 | -0.22324 | -0.19196 | |
| HCN | -0.14666 | - | -0.03743 | -0.06739 | |
| C2H3N | -0.07253 | -0.15417 | - | -0.00694 | |
| C3H3N | 0.04450 | -0.01080 | 0.02730 | - | |

TABLA 2.2

C2H3N = Acetonitrilo
C3H3N = Acrilonitrilo

H2O = Agua
HCN = Acido cianhidrico

Ref: Gomez Manzano, Mario Alfredo; "Equilibrio liquido-vapor para el sistema acrilonitrilo-acetonitrilo-agua-acido cianhidrico con la ecuación de estado PRSV", Tesis profesional, FQ, UNAM, 1992

estas mismas dos ecuaciones. Sus valores se pueden consultar en las tablas 2.1 y 2.2, respectivamente.

Antes de utilizar los parámetros, se procedió a hacer algunas pruebas con los mismos, que consistieron en:

1. Graficar los valores P-T-x-y obtenidos y compararlos con los experimentales;
2. Graficar las curvas de evaporación y observar que tendencias que siguen.

A continuación se explican los resultados de estas pruebas.

D.1 GRAFICAS P-T-x-y

En estas gráficas se procedió a comparar:

- a) Los valores experimentales reportados (referencias 1, 19, 20, 21, 26, 27, 31, 32, 33, 34).
- b) Los valores obtenidos usando la ecuación PRSV pero considerando $k_{ij}=k_{ji}=0$,
- c) Los valores obtenidos con la ecuación PRSV usando los parámetros estimados para k_{ij} y k_{ji} y la regla GMR2.¹

Las gráficas obtenidas para dos de las parejas de componentes se pueden observar en las figuras 2.2 y 2.3. En ambas se aprecia que las curvas obtenidas usando la regla GMR2 (línea continua) reproducen los datos experimentales mejor que las curvas generadas considerando $k_{ij}=0$.

¹ Los valores se calcularon por medio del paquete EQFASES, propiedad de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, UNAM.

HCN-H₂O

(P=760mmHg)

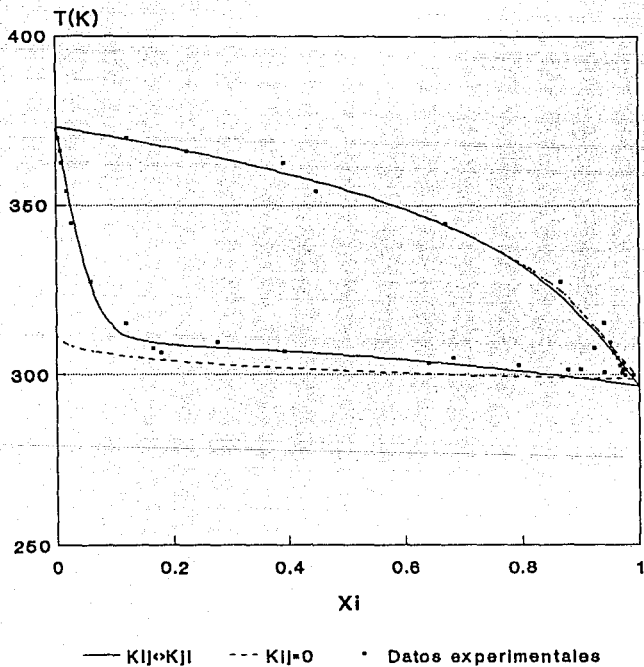


FIGURA 2.2

HCN-ACRILLO

(P=600mmHg)

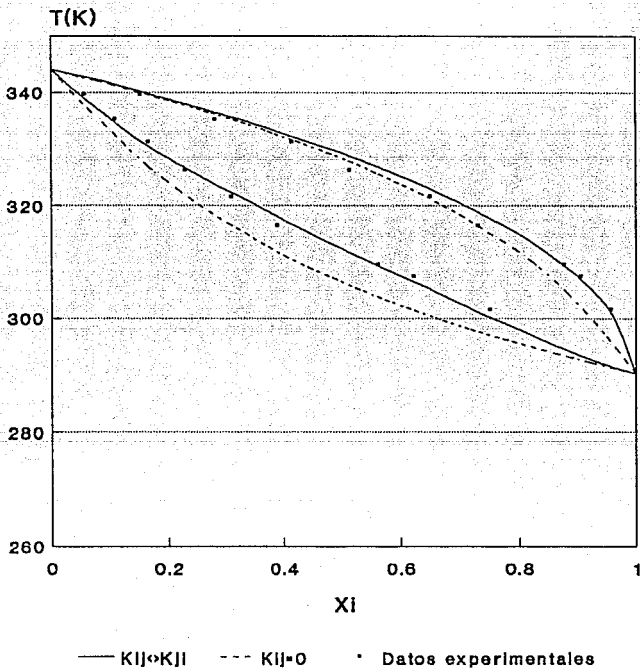


FIGURA 2.3

D.2 CURVAS DE EVAPORACION

Se calcularon las curvas de evaporación de algunas mezclas a diferentes valores de presión. Las mezclas utilizadas tienen composiciones correspondientes a las composiciones de las corrientes de entrada a las torres que se analizan en este trabajo. Se añadió una quinta mezcla con una composición mas balanceada. Las composiciones de estas cinco mezclas pueden consultarse en el apéndice D.

Las curvas se obtuvieron usando dos modelos diferentes:

- a) la ecuación PRSV, considerando $k_j = k_{j1} = 0$, lo que equivale a no usar ninguna regla de mezclado y nos reduce el modelo PRSV al PR,
- b) la ecuación PRSV con la regla GMR2 donde $k_{ij} < k_{j1} < 0$.²

Los resultados obtenidos para las mezclas 1 y 3 se pueden apreciar en las figuras 2.4 y 2.5

Aquí notamos que el rango de temperatura durante la evaporación de las mezclas es muy amplio. Esto se debe a que los componentes tienen poca afinidad entre sí (el agua y los orgánicos son inmiscibles) y, además, algunos de los componentes se encuentran en muy baja proporción. Sin embargo, la tendencia observada en las gráficas al usar los parámetros binarios es la de cerrar estos rangos de temperatura y hacerlos mas pequeños.

Hay también una diferencia notable entre los puntos de burbuja y rocío, especialmente en los de burbuja calculados con cada uno de los modelos (para mayor claridad se muestran en la tablas 2.3 y 2.4).

²Las gráficas se generaron usando un sistema instalado en la HP-9000 que forma parte de los recursos de la División de Estudios de Posgrado, FQ, UNAM.

El uso de los parámetros binarios es un factor que puede influir grandemente los resultados obtenidos y mejorar la calidad predictiva de las ecuaciones de estado en cálculos de equilibrio líquido-vapor. Por tanto, la necesidad de incluir estos parámetros se ve confirmada.

PUNTOS DE BURBUJA Y DE ROCIO

CALCULADOS CON LA ECUACION PRSV

| MEZCLA 1 | | | | | | |
|-----------|-----------|--------|--------------|--------|--------------|--------|
| | P = 1 atm | | P = 0.70 atm | | P = 0.35 atm | |
| | kij=0 | kij<>0 | kij=0 | kij<>0 | kij=0 | kij<>0 |
| Tb | 328.64 | 340.90 | 316.83 | 329.09 | 298.25 | 310.48 |
| Tr | 344.40 | 347.03 | 332.68 | 335.20 | 314.29 | 316.64 |
| Intervalo | 15.76 | 6.13 | 15.85 | 6.11 | 16.04 | 6.16 |

TABLA 2.3

| MEZCLA 3 | | | | | | |
|-----------|-----------|--------|--------------|--------|--------------|--------|
| | P = 1 atm | | P = 0.73 atm | | P = 0.33 atm | |
| | kij=0 | kij<>0 | kij=0 | kij<>0 | kij=0 | kij<>0 |
| Tb | 327.81 | 335.76 | 318.54 | 326.86 | 297.31 | 305.50 |
| Tr | 342.16 | - | 332.91 | 332.83 | 311.83 | 311.72 |
| Intervalo | 14.35 | - | 14.37 | 5.97 | 14.52 | 6.22 |

TABLA 2.4

CURVAS DE EVAPORACION

MEZCLA 1

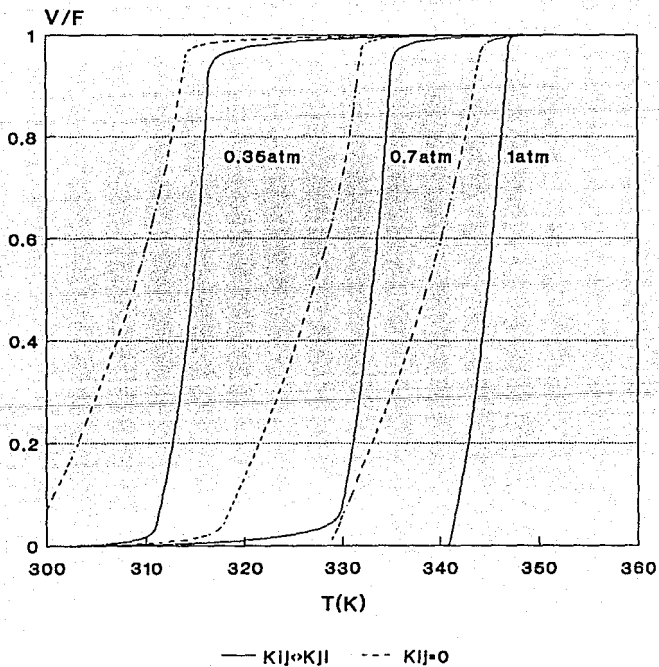


FIGURA 2.4

CURVAS DE EVAPORACION

MEZCLA 3

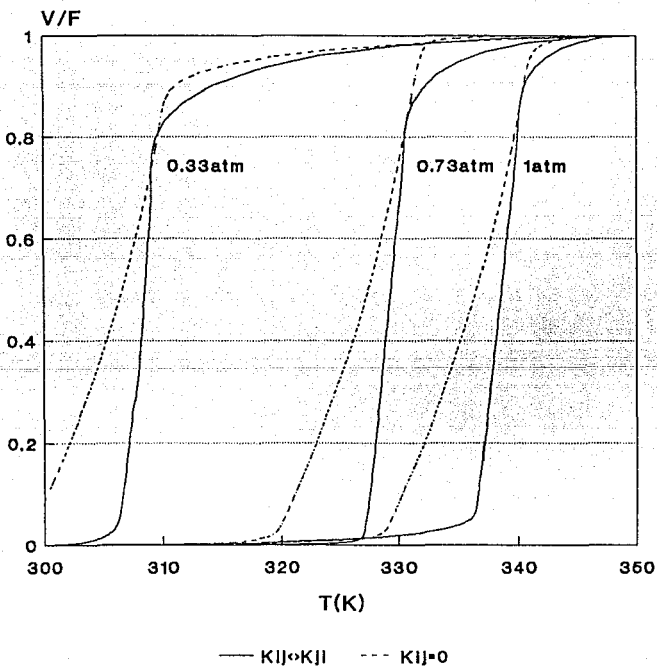


FIGURA 2.5

E. SELECCION DE LA REGLA DE MEZCLADO

En base a:

(a) los resultados obtenidos por Sandoval y Vera, que nos muestran que la regla de mezclado GMR2 es la mas eficiente de las reglas de dos parámetros, y además, es capaz de modelar satisfactoriamente diversos sistemas altamente no ideales (como aquellos formados por mezclas de componentes polares, de asociación, sistemas agua-alcohol, etc.); y

(b) a los resultados de los cálculos realizados a manera de prueba y explicados en este capítulo (gráficas P-T-x-y y curvas de evaporación);

se ha seleccionado la regla de mezclado GMR2 con la seguridad de que el beneficio que provee el uso de los parámetros binarios en las mezclas particulares que manejamos es de suma importancia para alcanzar los resultados deseados.

Así, en adelante, cada vez que nos refiramos a la ecuacion PRSV estaremos hablando de la ecuacion tal cual se describe en el apéndice A, usando la regla de mezclado GMR2 con los parámetros binarios antes especificados.

Por otra parte, cuando nos refiramos a la ecuación PR estaremos hablando de la misma ecuación pero considerando $k_{ij}=0$ y $q=0$, lo que, como habiamos visto, reduce la ecuación PRSV a la original de Peng-Robinson.

Es importante mantener en mente las diferencias entre la ecuación PR y la PRSV, ya que durante la simulación de las torres compararemos los resultados obtenidos con ambas.

CAPITULO III

LA SIMULACION DE PROCESOS

A. INTRODUCCION

La simulación de procesos es la representación de un proceso químico por medio de un modelo matemático. Este modelo matemático generalmente es un programa de computadora, por lo tanto, se puede aplicar la definición de Evans⁶ que dice que un simulador de procesos es: "cualquier sistema de programas en computadora que acepta información sobre un proceso químico a nivel del diagrama de flujo de proceso y realiza análisis que son útiles en el desarrollo, diseño y operación del proceso" (Evans⁶).

Existen dos casos posibles en los programas de simulación: la simulación en estado estacionario y la simulación dinámica. La primera trata del comportamiento de un proceso a régimen permanente y la segunda se enfoca a condiciones especiales que varían con el tiempo, como el arranque y el paro. Al ser la condición de estado estacionario la más común, será la que se desarrollará en este trabajo y a ella nos referiremos en adelante al hablar de simulación.

A.1 ELEMENTOS DE UN SIMULADOR DE PROCESOS

Los elementos de un simulador de procesos son esencialmente cuatro:

1. Modelos: constituyen la base para el análisis; consisten en todas aquellas relaciones matemáticas derivadas de los balances de materia y energía, conversión de la reacción, propiedades fisicoquímicas, conexiones entre equipos, y restricciones de diseño y control. Estos modelos constituyen la base para el análisis, y por lo tanto deben cumplir con los requisitos de precisión, validez, y generalidad, además de alcanzar el nivel de detalle deseado.

2. Algoritmos: resuelven los problemas matemáticos generados por los modelos. El algoritmo usado dependerá del tipo de problema matemático planteado, pudiendo usarse un algoritmo diferente para cada uno de los modelos. En general se requerirá de métodos de solución de ecuaciones, ya sea algebraicas, diferenciales, y en algunos casos, no lineales. Los algoritmos deben ser robustos, eficientes, y lo más generales posible. Más adelante se discutirán las tres principales estrategias ó algoritmos generales que se usan actualmente en la simulación de procesos.

3. Software: con este término se incluye todos aquellos elementos necesarios para implementar los algoritmos en un sistema computacional que utiliza un sistema operativo dado. Se requiere que sea fácil de entender, fácil de mantener y modificar, y también, fácil de transportar.

4. Interfase al usuario: la interfase se refiere al lenguaje por medio del cual el usuario especifica su problema al sistema, y a su vez, éste le proporciona reportes de resultados, explicaciones sobre el uso del sistema, mensajes de error, etc. Su cualidad más deseable es que

acepte la información y presente los resultados de la manera más natural posible; es decir, debe de ser "amigable" con el usuario.

A.2 NIVELES O TIPOS DE SIMULACION

Es costumbre dividir la simulación de un proceso químico básicamente en tres niveles ó tipos de problemas que pueden estudiarse:

1. Simulación: es el tipo de problema más sencillo. Consiste en la obtención de las características de todas las corrientes de proceso, dada la información completa de todas las corrientes de alimentación y los parámetros necesarios de los equipos. Toda esta información de entrada esta compuesta por las llamadas variables independientes, siendo las variables dependientes los valores de las corrientes de salida.

En el caso de la simulación, se tiene un proceso químico con un diseño dado, y únicamente se desea, por medio de modelos matemáticos, simular su comportamiento.

En caso de que existan corrientes de recirculación, éstas le añaden complejidad al sistema, ya que entonces deja de ser conocido el valor de todas las corrientes de entrada para todos los equipos. Aparecen los ciclos, y el sistema no puede ser resuelto por simulación simple, sino que debe de hacerse en forma iterativa. Para ello, se suponen las características de una ó más corrientes del ciclo (denominadas corrientes de corte), con estos valores se calculan todos los equipos comprendidos en el ciclo, y así se obtienen nuevos valores para las corrientes de corte. El problema iterativo se resuelve cuando los valores generados y los supuestos son los mismos ó muy cercanos.

2. Simulación controlada: es cuando se tienen una ó varias restricciones que cumplir; implica la búsqueda de las condiciones de operación (variables libres) que permitan satisfacer algunas restricciones en los parámetros de los equipos ó en los valores deseados en las corrientes de salida.

Por ejemplo, si se quiere fijar la temperatura de la corriente de salida de un cambiador de calor, será necesario calcular la temperatura de las corrientes de entrada ó algunos de los parámetros del equipo, como el área de intercambio de calor.

Es por ello que también se les llama problemas de diseño, ya que permiten diseñar el equipo ó proceso de tal manera que alcancemos ciertos objetivos.

3. Optimización: en este nivel se establecen una ó varias funciones objetivo, cuya maximización ó minimización logrará hacer el proceso químico más rentable. Sin embargo, este caso no ha sido tan desarrollado como los dos anteriores, ya que requiere de métodos de solución más complejos, resulta computacionalmente más costoso y, además, existe todavía cierta resistencia por parte de la industria a invertir tiempo y dinero en la modificación de un proceso que ha demostrado trabajar satisfactoriamente, aunque la modificación signifique un proceso más rentable.

B. ESTRATEGIAS PRINCIPALES USADAS EN LA SIMULACION DE PROCESOS

El problema de la simulación de procesos se reduce fundamentalmente a la resolución de un sistema de ecuaciones no lineales. Las diferentes estrategias seguidas dependen básicamente del método usado para

resolverlo. Este conjunto está formado generalmente por cinco tipos de ecuaciones:

- ecuaciones de los modelos, que incluyen los modelos de las operaciones unitarias y de cálculo de propiedades termodinámicas;
- ecuaciones referentes a las conexiones existentes entre los equipos;
- especificaciones simples de los equipos;
- especificaciones de diseño ó de control;
- función objetivo (a maximizar ó minimizar).

A continuación pasaremos a explicar las tres principales estrategias implementadas para la simulación, junto con sus ventajas y desventajas.

B.1 SIMULACION SECUENCIAL MODULAR

En esta estrategia las ecuaciones se manejan por medio de módulos ó subrutinas. Se entiende por módulo un equipo de proceso (cambiator de calor, torre de destilación, etc.) ó una operación sencilla, como unión ó división de corrientes. Así, tendremos un módulo por cada operación unitaria que usemos. Tiene tres características principales:

i) Dados los valores de las corrientes de entrada y los parámetros de una unidad, calcula los valores de las corrientes de salida de dicha unidad. También calcula otra serie de variables, que se denominan internas, que a pesar de que no se reportan como variables de salida, se guardan en la memoria y pueden ser consultadas, como por ejemplo, el perfil de temperatura de una torre de destilación. En caso de que la unidad calculada forme parte de un ciclo iterativo, las variables internas resultado de un cálculo se guardan en la memoria y se utilizan como valores iniciales para la siguiente iteración.

ii) El usuario debe especificar todas las corrientes de entrada al proceso.

iii) Las corrientes de recirculacion se calculan por medio de un ciclo iterativo. El usuario debe de identificar las corrientes de corte, y suponer los valores iniciales para las mismas. Entonces se van calculando secuencialmente los equipos (normalmente en la dirección que sigue el flujo de materia ó energía) hasta llegar al punto donde se encuentra la(s) corriente(s) de recirculación. Si los valores calculados son los mismos a los supuestos, el sistema ha convergido. Si no, se calculan nuevos valores para las corrientes de corte y se vuelven a calcular los equipos.

Se ve entonces que estamos hablando de dos niveles de cálculo:

- el nivel modular, en el que se resuelve cada uno de los módulos,
- y el nivel proceso, que es la parte del sistema que va llamando los módulos uno por uno, transfiere los resultados de un equipo al siguiente por medio de las ecuaciones de conexión, y va así resolviendo el proceso secuencialmente. Cuando existen recirculaciones a nivel proceso, se emplean métodos de convergencia para la estimación de nuevos valores en el sistema iterativo. Entre los más comunes están los de solución de ecuaciones no acelerados (Substitución Directa), de aceleración lineal (Método de Wegstein), y aceleración multivariable (como el método de Broyden).

Al trabajar con el sistema de simulación modular, se presentan complicaciones cuando el problema es de simulación controlada, ya que en estos casos existen ciertas especificaciones, llamadas de diseño, que no pueden ser alimentadas naturalmente a los módulos, como por

ejemplo, la temperatura de alguna de las corrientes de salida. Entonces se crea un tercer nivel de cálculo, en él que el proceso completo se simula iterativamente una y otra vez hasta alcanzar las especificaciones de diseño.

El problema de la optimización se trata en esta estrategia como un cuarto nivel de cálculo. Es decir, se crea un nuevo ciclo iterativo para el que habrá nuevas variables de convergencia. Sin embargo, al existir ya tantos ciclos anidados en el sistema el llegar a la solución puede resultar computacionalmente demasiado costoso y tardado, por lo que su uso no se ha generalizado.

Las principales ventajas de la estrategia modular secuencial son:

1. A nivel modular, se pueden usar algoritmos especializados adecuados a cada caso, por lo que estos cálculos resultan muy eficientes y robustos.
2. A nivel proceso, los métodos de convergencia son generalmente muy confiables aunque en ocasiones todavía resultan lentos.
3. Existe una gran cantidad de paquetería (módulos) utilizable.
4. El flujo de información está altamente estructurado, lo que permite al ingeniero usuario entender fácilmente el programa y detectar los posibles errores.

Estas importantes ventajas la convierten en la estrategia más usada hoy en día, especialmente en la industria. Las principales desventajas, como ya lo habíamos señalado, son:

1. La dificultad para manejar especificaciones de diseño,

2. La posible presencia de demasiados ciclos anidados, problema que crece al aumentar la complejidad del sistema y llega a hacer excesivamente costoso el encontrar la solución.

3. La dificultad e ineficiencia para manejar los problemas de optimización.

B.2 SIMULACION MODULAR SIMULTANEA

Requiere que las ecuaciones para las unidades se escriban por módulos. Como en el caso anterior, estos módulos reciben los valores de las corrientes de entrada y los parámetros de los equipos, y calculan los valores de las variables de salida. Lo que se hace entonces es relacionar cada variable de salida de manera lineal con los valores de las variables de entrada. Así, se crea para cada unidad un modelo lineal aproximado de la forma:

$$y_{ij} = \sum_{k=1}^i a_{ijk} x_{ik} \quad (3.1)$$

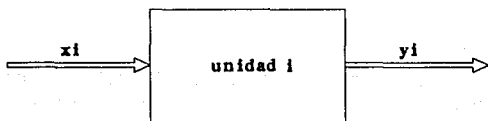
donde k_i es el número de corrientes de entrada a la unidad i
 x_{ik} es la corriente de entrada k a la unidad i
 y_{ij} es la corriente de salida j a la unidad i
 a_{ijk} es un parámetro que relaciona cada salida j con cada entrada k para la unidad i

(ver figura 3.1)

Estas ecuaciones, junto con las ecuaciones de conexión:

$$x_{pq} = y_{st} \quad (3.2)$$

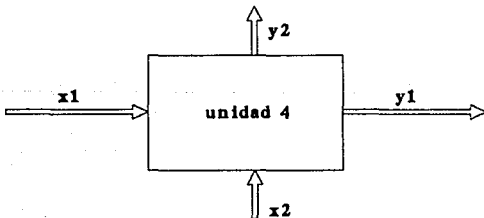
MODELO SIMPLIFICADO



$$y_{ij} = \sum_{k=1}^{k_i} a_{ijk} x_{ik}$$

k_i = # de corrientes de entrada a la unidad i
 x_{ik} = entrada k a la unidad i
 y_{ij} = salida j de la unidad i
 a_{ijk} = parámetro para la unidad que relaciona la salida j con las entradas k

EJEMPLO:



$$\begin{aligned}
 y_{41} &= a_{411} x_{41} + a_{412} x_{42} \\
 y_{42} &= a_{421} x_{41} + a_{422} x_{42}
 \end{aligned}$$

FIGURA 3.1

forman un sistema de ecuaciones lineales, que se resuelve con relativa facilidad. Esta estrategia tiene la ventaja de que permite añadir las especificaciones de diseño al sistema en forma de ecuaciones lineales sin que esto represente alguna complejidad adicional.

Dependiendo de la existencia de corrientes de recirculación, se pueden formar uno ó varios bloques de ecuaciones que se resolverán uno por uno.

Así, se cuenta con dos niveles:

- el nivel modular; en él se resuelven los módulos para cada unidad,
- y el nivel proceso; una vez realizadas 2 o más corridas a nivel modular, se utiliza la información obtenida para generar las ecuaciones de los modelos simplificados, es decir, se calculan los parámetros a_{ijk} de las ecuaciones 3.1. Estas, junto con las ecuaciones de conexión (del tipo de la ec. 3.2) forman un sólo sistema de ecuaciones. Este se resuelve por medio de un Jacobiano, que permite obtener los valores de todas las variables de cada bloque en forma simultánea.

Aunque en este método siguen existiendo ciclos anidados que se trabajan por medio de iteraciones, las ventajas en cuanto a rapidez y facilidad para manejar las especificaciones de diseño son importantes. Sus principal desventaja es que al requerir de un método general de solución de ecuaciones no lineales, baja la confiabilidad de la estrategia. Es necesario proporcionar buenas suposiciones de inicialización y usar un buen método de convergencia. Entre más elaborado es este método, más tardaremos en llegar a la solución. Sin embargo, se debe evitar la tentación de usar aproximaciones simples que disminuirían la confiabilidad.

A pesar de sus desventajas, este método es una buena alternativa al secuencial modular, que nos permite usar la paquetería de módulos existente y manejar con mayor facilidad y rapidez las especificaciones de diseño, tomando en cuenta sus limitaciones.

Al igual que en el caso anterior, el problema de optimización sigue siendo demasiado complejo. Aunque favorece la disminución del número de ciclos anidados, la confiabilidad del método de convergencia puede ocasionarnos mayores problemas al tratar de maximizar ó minimizar una función.

B.3 SIMULACION ORIENTADA A ECUACIONES

En esta estrategia se eliminan los módulos y se crea una librería con diferentes conjuntos de ecuaciones. Para simular un proceso, se toman los conjuntos correspondientes a los módulos del proceso que se está simulando, las ecuaciones de conexión y las especificaciones, y se forma con todas las ecuaciones un sólo sistema de ecuaciones no lineales que debe ser resuelto simultáneamente. Entonces, el problema a resolver consiste en implementar el método matemático apropiado para solucionar el sistema de ecuaciones.

Las ventajas de este método son evidentes: al resolver todas las ecuaciones simultáneamente, no hay necesidad de ciclos iterativos; las especificaciones de diseño se convierten en una ecuación más dentro del sistema; existe además un gran potencial para su uso en la optimización.

En general, este método nos proporciona una mayor velocidad y flexibilidad, especialmente cuando se manejan procesos complejos ó

problemas de simulación controlada. Sin embargo, las desventajas que presenta son importantes:

a) Requiere de buenas suposiciones iniciales para llegar a la convergencia.

b) Se considera que en ocasiones puede ser poco confiable, ya que usa un sólo método general para resolver ecuaciones, en lugar de los métodos especializados de que se disponen para cada módulo en las estrategias anteriores.

c) Debido al tamaño del conjunto de ecuaciones y de la complejidad de las rutinas que maneja, requiere de una gran capacidad de memoria por parte de la máquina.

d) Aunque su flexibilidad es una ventaja, también facilita el hacer especificaciones inconsistentes, y la búsqueda de errores es muy difícil.

e) Existe ya, a nivel industrial, una gran inversión en paquetería modular, por lo que es poco probable que a un corto plazo se asuma el riesgo y el gasto que implica adaptar un sistema nuevo.

A pesar de estas limitaciones, la tendencia actual es usar cada vez mas el método basado en ecuaciones. Se espera que en un futuro cercano se desarrollen métodos matemáticos cada vez más confiables, y medios que permitan al usuario interaccionar más amigablemente con el sistema.

C. ESTRATEGIA SELECCIONADA

Para realizar la simulación de las torres de destilación se eligió un simulador del tipo modular secuencial, que presenta las siguientes ventajas:

- Uno de los objetivos de la tesis es probar como funciona el injerto de la ecuación propuesta en un simulador comercial. El simulador que se eligió, como se explica más adelante, es el ChemCAD II, que trabaja con el método secuencial modular.
- Permite añadir, en forma de módulo, las ecuaciones propuestas para el cálculo de propiedades termodinámicas, como son la constante de equilibrio (K) y el incremento de entalpía con respecto al gas ideal (ΔH).
- Favorece la simulación torre por torre, lo que permite apreciar el comportamiento de cada torre y utilizar diferentes estrategias de convergencia para cada una.

D. EL SIMULADOR DE PROCESOS CHEMCAD

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó el simulador comercial CHEMCAD II versión 2.4. La Facultad de Química adquirió este sistema en 1990 y se encuentra actualmente funcionando en las instalaciones de la Unidad de Estudios de Posgrado de la misma, sitio donde se desarrolló la tesis.

Las características que interesan principalmente en este simulador son las siguientes:

a) El simulador trabaja por medio de módulos ó bloques. Tiene un módulo para cada operación unitaria, otro para cada uno de los métodos de cálculo de propiedades termodinámicas, etc. Esta característica permite agregar a la paquetería la ecuación de estado propuesta en forma de módulos para el cálculo de la entalpía (H) y de la constante de equilibrio ó coeficiente de distribución (K_{eq}).

b) CHEMCAD cuenta con un programa, llamado TALK, que permite que la interacción con el usuario sea clara y amigable. Por medio de éste se puede alimentar información de proceso, correr el problema, revisar los resultados, y editar las especificaciones y volver a correr el problema en caso de que sea necesario.

c) Cuenta con una paquetería extensa, donde se encuentran además de las operaciones unitarias, diferentes métodos para el cálculo de la constante de equilibrio, la entalpía, la densidad de líquido, densidad de vapor, presión de vapor, entropía, viscosidad, conductividad térmica y tensión superficial. En la tabla 3.1 se pueden apreciar los métodos disponibles para cálculo de K_{eq} y H.

d) El banco de datos contiene propiedades termodinámicas para 996 componentes, entre los que se encuentran aquellos que constituyen el problema de estudio de esta tesis.

El simulador CHEMCAD utiliza dos estrategias de solución:

1. SECUENCIAL MODULAR: en ella se deben definir las corrientes de alimentación y los parámetros para cada equipo. El programa calcula cada operación unitaria siguiendo un orden estricto empezando por los equipos más cercanos a las corrientes de alimentación y continuando secuencialmente hasta que todas las corrientes estén resueltas. Si hay un ciclo, itera sobre él hasta alcanzar la convergencia.

2. AUTOCALC: ésta es una estrategia alternativa, que usando el sistema modular, analiza la hoja de cálculo, y la resuelve no necesariamente en orden sino que, partiendo de la información de la que dispone, hace todos los cálculos posibles. Esta estrategia es útil en algunos problemas de diseño.

Como ya se había explicado anteriormente, la estrategia elegida fue la SECUENCIAL MODULAR.

CALCULO DE PROPIEDADES

Paquete de Termodinámica y Propiedades de Transporte

Resumen de métodos para generar valores de Keq y entalpía
Simulador ChemCAD II

Keq

- * Ecuaciones de estado
Soave-Redlich-Kwong
Grayson-Streed/Chao-Seader
Peng-Robinson
API Soave-Redlich-Kwong
Modified SRK (4-parameter)
Extended SRK (TSRK)
- * Empríricos
ESSO (Maxwell-Bonnell)
Presión de vapor
Ley de los gases de Henry
- * Coeficiente de actividad
UNIQAC UNIFAC
Wilson
Van Laar
Margules
- * Sistemas especiales
Solubilidad hidrocarburos-agua
Aminas
- * Proporcionados por el usuario
Valores de K polinomiales
Valores de K tabulares
P parciales de mezclas acuosas
Subrutina del usuario

Entalpía

- * Ecuaciones de estado
Redlich-Kwong
Soave-Redlich-Kwong
Peng-Robinson
API Soave-Redlich-Kwong
Lee-Kesler
- * Químicos
Calor Latente
- * Sistemas especiales
Tabla de vapor
Sin entalpía
(sólo balance de materia)
- * Proporcionados por el usuario
Modelo polinomial de entalpía
H's tabuladas
Datos de calor de solución
Subrutina del usuario

TABLA 3.1

E. DESARROLLO E IMPLANTACION DE LOS MODULOS PARA CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS SEGUN SE HA PROPUESTO EN ESTE TRABAJO

E.1 GENERALIDADES

Como se explicó en los capítulos 1 y 2, la ecuación que mejor se ajusta a las necesidades del presente trabajo es la PRSV, junto con la regla de mezclado de Sandoval-Vera.

En la tabla 3.1 se pueden apreciar las opciones con las que cuenta el simulador CHEMCAD para el cálculo de K_{eq} y H . Entre las ecuaciones de estado, se encuentran la PR, la SRK y la MSRK. Las ecuaciones PR y SRK son las mismas que se explicaron en los capítulos 1 y 2. La ecuación aquí llamada MSRK (Modified SRK) presenta una modificación en el término $\alpha=f(T_r)$: se agrega a éste un nuevo parámetro para representar más apropiadamente compuestos polares, así, la expresión cuenta con dos parámetros característicos de cada componente (m y n). Como se ve, esta modificación es una forma de la propuesta por Mathias; el banco de datos cuenta con valores para m y n para 200 compuestos.

Las tres ecuaciones, PR, SRK y MSRK usan la misma regla de mezclado, que es aquella en la que se utiliza un sólo parámetro binario, K_{ij} .

Así, se ve que la mejor ecuación disponible para los cálculos que deseamos efectuar es la MSRK. Sin embargo, como lo que se pretende evaluar es la importancia de la regla de mezclado con dos parámetros binarios, fue necesario hacer una modificación al sistema de banco de datos del programa.

Esta adición consistió en dos módulos: uno para el cálculo de K_{eq} y el otro para el cálculo de H . En ambos se usa la ecuación PRSV y la regla

de mezclado de dos parámetros. Los resultados obtenidos con esta ecuación se compararán con los arrojados por las ecuaciones convenientes disponibles en el CHEMCAD: la PR y la MSRK.

E.2 MODULOS ADICIONALES

El simulador CHEMCAD tiene una opción que permite injertar en el programa algunos de los siguientes módulos opcionales programados por el usuario:

- un módulo para el cálculo de la constante de equilibrio,
- un módulo para el cálculo de la entalpía,
- y un módulo para el cálculo de alguna operación unitaria.

En este trabajo se crearon los módulos para el cálculo de H y K_{eq} . Estos fueron programados en FORTRAN y compilados en lenguaje C junto con toda la paquetería ya disponible. De esta manera pasaron a ser parte del sistema de banco de datos del programa. El método para hacer el implantación de los módulos requiere de los paquetes Microsoft FORTRAN versión 5.0 y la librería Microsoft C, cuidando de instalar la compatibilidad de FORTRAN y C. La manera de hacerlo se ilustra en el Suplemento 1, Manual del Usuario del CHEMCAD.¹³

Esta adición supuso un trabajo exhaustivo en cuanto a búsqueda de errores, depuración y limpieza del programa. Un programa mal organizado puede multiplicar varias veces el espacio que ocupa en la memoria de la máquina cuando se compila, provocando así dificultades.

Por ello, se siguieron algunas reglas de programación estructurada para crear el programa. Algunas de éstas son: disminuir al máximo el número de subrutinas, declarar juntas todas las variables del mismo

tipo (reales, enteras, etc.), especificar todos los parámetros al principio del programa, etc. De esta manera se compilaron los módulos correctamente y se integraron a los archivos del CHEMCAD. Se encuentran disponibles para su uso en algunas de las computadoras pertenecientes al Centro de Computo Académico de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química.

Cabe mencionar que por el momento estos módulos solo pueden ser utilizados para simular sistemas formados por los cuatro componentes antes mencionados (agua, acrilonitrilo, acetonitrilo y ácido cianhídrico, en ese orden). Esto es debido a que se incluyeron en los programas los valores de los parámetros de interacción binaria. Si se quisiera ampliar su uso a un mayor número de componentes, habría que modificar el programa de tal manera que pudiera leer los valores de k_{ij} y k_{ji} , ya sea de un banco de datos ó directamente de la pantalla.

A continuación se explicará en que consistió cada uno de los módulos.

1. Modulo para calculo del coeficiente de distribución (K_{eq})

Consta de dos subrutinas: PRSV y ADDK.

a) Subrutina PRSV

En la subrutina PRSV se resuelve la ecuación de estado como se explica en el apéndice B: a partir de los valores de T, P, x_1 , y las propiedades de cada componente T_c , P_c , ω , q, k_{ij} y k_{ji} , se calcula Z, A, B, B_1 , A_1' y da/dT .

b) Subrutina ADDK

Esta subrutina se encarga de calcular la constante de equilibrio, K_{eq} . Para ello:

(1) llama la subrutina PRSV considerando fase líquida y calcula para cada componente el coeficiente de fugacidad,

$$\phi_i^l = f(Z, A, B, B_1, A_1')$$

(2) llama la subrutina PRSV considerando fase vapor y calcula para cada componente el coeficiente de fugacidad,

$$\phi_i^v = f(Z, A, B, B_1, A_1')$$

(3) calcula para cada componente la constante de equilibrio por medio de la ecuación:

$$K_{ieq} = \phi_i^l / \phi_i^v \quad (3.3)$$

2. Módulo para el cálculo de la entalpía

a) Subrutina ADDH

(1) calcula la entalpía de gas ideal de mezcla (HIDEAL) por medio de los valores de T, P, x_i , y los C_{p_i} de gas ideal de cada componente;

(2) llama a la subrutina PRSV y con los valores proporcionados por ésta calcula el incremento de entalpía,

$$(\Delta H) = f(Z, A, B, da/dT)$$

(3) calcula la entalpía real de mezcla por medio de la fórmula propuesta en el apéndice C.

$$H_M = HIDEAL + RT\Delta H \quad (B.14)$$

En este módulo se hace uso de una de las subrutinas del módulo anterior. Esto es posible gracias al sistema de módulos que integra el ChemCAD. Los dos módulos adicionales creados pasaron a ser parte de una gran biblioteca, donde es posible que los módulos componentes se llamen unos a otros indistintamente. Así, el módulo ó subrutina ADDH puede llamar a la subrutina PRSV, y evita tener que reprogramar la solución de la ecuación de estado.

E.3 EVALUACION DE LOS MODULOS ADICIONALES USANDO EL PROGRAMA MINI-SIM

El MINI-SIM (mini-simulador) es un simulador desarrollado y compilado en FORTRAN; fue desarrollado en la Escuela Nacional de Estudios Profesionales (ENEP). Comprende:

- a) un banco de datos de 65 componentes, que puede ser expandido,
- b) diferentes módulos ó subrutinas que llevan a cabo once diferentes algoritmos de cálculo, entre los que encontramos puntos de burbuja y rocío, y cálculo de flash simple, múltiple, con diferentes variables, etc., (ver tabla 3.2).
- c) y subrutinas que nos dan: 3 opciones diferentes en el cálculo de la densidad de líquido, 6 para el cálculo de K_{eq} , y 6 para cálculo de entalpía de vapor y entalpía de líquido (ver tabla 3.3). De éstas, las que nos interesan son el cálculo de K_{eq} , H_V y H_L , usando la ecuación de SRK. Esto es debido a que, como se explicó anteriormente, ésta es una ecuación de estado de tipo Van der Waals parecida a la PRSV, en la que también se acostumbra el uso de parámetros polares y reglas de mezclado.

La evaluación de los módulos propuestos para cálculo de K_{eq} y H usando la ecuación PRSV consistió en adaptarlos al simulador MINI-SIM y hacer varias corridas. Los resultados de estas corridas se compararon con los obtenidos al hacer corridas usando las ecuaciones PR y SRK en el mismo simulador.

Los principales objetivos de esta prueba son:

- 1) Probar el funcionamiento eficiente de los módulos y modificar los programas en caso de que fuera necesario.
- 2) Familiarizarse con las variables de entrada y salida de subrutinas

2) Familiarizarse con las variables de entrada y salida de subrutinas en FORTRAN, con el uso de los archivos comunes, y con los posibles errores al adaptar los módulos al simulador, usando para ello un simulador más sencillo que el ChemCAD. El MINI-SIM tiene además la ventaja de que al no estar protegido existe la posibilidad de imprimir un listado del programa y hacer modificaciones en caso necesario. Así, permite al usuario interactuar fuertemente con el programa.

3) Agregar una séptima opción para el cálculo de K_{eq} y H al MINI-SIM, que es la ecuación PRSV, que permite manejar mezclas polares al incluir el parámetro de Mathias. En el banco de datos hay espacio disponible para agregar el valor de estos parámetros para cada componente.

Se hicieron diferentes corridas para un flash usando la mezcla 1 a diferentes condiciones (la composición de la mezcla se puede consultar en el apéndice D). En la tabla 3.4 se observan los resultados obtenidos para el cálculo de un flash a $P=1$ atm y $T=155^{\circ}\text{F}$. Además, en la figura 3.2 se presentan los valores de K_{eq} para cada componente calculados con cada ecuación, facilitando así una comparación visual de los valores generados por las diferentes ecuaciones.

No se cuenta con datos experimentales con los cuales comparar los resultados obtenidos con el simulador. Sin embargo, es importante hacer hincapié en que los resultados usando la ecuación SRK y la PRSV con $k_{ij}=k_{ji}=0$ (que se reduce a la PR) son similares entre sí, y presentan una diferencia notoria con los obtenidos por medio de la ecuación PRSV con $k_{ij}>k_{ji}$. Esto hace pensar que la influencia de los parámetros binarios en este tipo de mezclas es mayor a la que pudiera tener el cambio en el término atractivo que encontramos entre las ecuaciones SRK y PR.

SIMULADOR MINISIM

| SUBROUTINAS QUE MANEJA | | | |
|------------------------|------------------|-----------------|-------------|
| 1 | PUNTO DE BURBUJA | T variable | P fija |
| 2 | PUNTO DE BURBUJA | P variable | T fija |
| 3 | PUNTO DE ROCIO | T variable | P fija |
| 4 | PUNTO DE ROCIO | P variable | T fija |
| 5 | FLASH SENCILLO | L/F variable | T, P fija |
| 6 | FLASH MULTIPLE | L/F, T variable | P fija |
| 7 | FLASH MULTIPLE | L/F, P variable | T fija |
| 8 | FLASH SENCILLO | T variable | L/F, P fija |
| 9 | FLASH SENCILLO | P variable | L/F, T fija |
| 10 | FLASH SENCILLO | T variable | P fija |
| 11 | FLASH SENCILLO | P variable | T fija |

TABLA 3.2

| MODELOS PARA CALCULO DE K_{eq} Y ENTALPIA | | |
|--|--|--|
| K _{eq} | ENTALPIA | |
| | LIQUIDO | VAPOR |
| CHAO-SEADER GRAYSON-STREED LEE-EDMISTER ROBINSON-CHAO STARLING BWR SOAVE-RK | EDMISTER-PERSYN-ERBAR(CS) EDMISTER-PERSYN-ERBAR(GS) LEE-EDMISTER DERIVED ROBINSON-CHAO STARLIN BWR SOAVE-RK | REDLICH-KWONG LEE-EDMISTER RK MODIFICADO STARLING BWR SOAVE-RK |

TABLA 3.3

SIMULACION DE UN FLASH
DATOS OBTENIDOS USANDO EL MINI-SIM

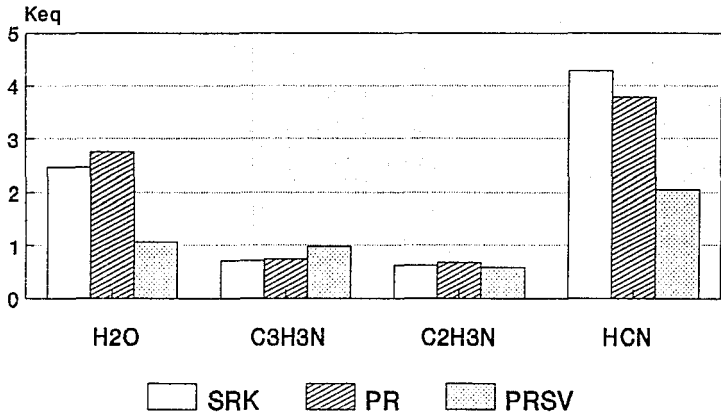
T=155 F
P=1 atm

| COMPONENTE | ALIMENTACION | MODELO SRK | | | MODELO PR | | | MODELO PRSV | | |
|----------------|--------------|------------------|------------------|------------|------------------|------------------|------------|------------------|------------------|------------|
| | | <u>LIQ</u> xi | <u>VAP</u> yi | <u>Keg</u> | <u>LIQ</u> xi | <u>VAP</u> yi | <u>Keg</u> | <u>LIQ</u> xi | <u>VAP</u> yi | <u>Keg</u> |
| Agua | 0.1667 | 0.083 | 0.204 | 2.457 | 0.068 | 0.187 | 2.751 | 0.164 | 0.176 | 1.073 |
| Acilonitrilo | 0.3333 | 0.416 | 0.296 | 0.711 | 0.425 | 0.315 | 0.740 | 0.335 | 0.326 | 0.973 |
| Acetonitrilo | 0.3333 | 0.450 | 0.281 | 0.624 | 0.457 | 0.308 | 0.675 | 0.361 | 0.212 | 0.588 |
| HNC | 0.3333 | 0.051 | 0.219 | 4.280 | 0.050 | 0.190 | 3.789 | 0.139 | 0.285 | 2.048 |
| FRACCION TOTAL | | 0.311 | 0.689 | | 0.169 | 0.831 | | 0.813 | 0.187 | |
| L / V | | | 0.452 | | | 0.168 | | | 4.341 | |

TABLA 3.4

COMPARACION DE LOS VALORES DE K_{eq} RESULTADOS OBTENIDOS CON EL MINI-SIM

57



FLASH A T=155F Y P=1atm

FIGURA 3.2

CAPITULO IV

SIMULACION DE LAS TORRES DE DESTILACION DE LA PLANTA DE ACRILONITRILIO

A. METODOS PARA LA SIMULACION DE TORRES DE DESTILACION MULTICOMPONENTE

A.1 INTRODUCCION

La destilación es un método para separar los componentes de una solución; depende de la distribución de las sustancias entre una fase gaseosa y una líquida. Se aplica a casos en que todos los componentes están presentes en las dos fases.

El CHEMCAD cuenta con dos métodos generales de simulación de torres de destilación multicomponente, además de un método especializado para simular torres en las que se llevan a cabo separaciones de crudo (no nos ocuparemos de este último). Estos dos métodos reciben los nombres de TOWR y SCDS, respectivamente. El primero es una modificación al método de Wang-Henke, y con él se trabaja principalmente. El segundo es una adaptación del método de Naphtali-Sanholm, que utiliza una diferente estrategia de convergencia. Como en este caso se ocupará principalmente el método de TOWR, a continuación se explica a grandes rasgos el método de Wang-Henke antes de referirse a las características particulares de TOWR y SCDS.

A.2 METODO DE WANG-HENKE

Cuando Wang y Henke dieron a conocer su algoritmo de cálculo riguroso de torres de separación³⁵, los métodos computarizados existentes se dividían en dos:

- los procedimientos de cálculo plato por plato,
- los procedimientos de solución simultánea de sistemas de ecuaciones.

Wang y Henke utilizan un procedimiento del segundo tipo, y lo mejoran usando un método de convergencia que no había sido empleado anteriormente, con lo que logran una mayor eficiencia.

La estrategia de Wang-Henke se basa en la solución simultánea de un sistema de ecuaciones. Este sistema se forma por las ecuaciones conocidas como MESH, que se generan a partir de los balances de materia y energía, así como de las ecuaciones de equilibrio, de cada etapa. En la figura 4.1 se puede observar el esquema de una etapa de equilibrio, junto con la notación usada para generar las ecuaciones. Estas son, para cada etapa:

Ecuaciones de balance de materia (M) (1)

$$L_{j-1}x_{1,j-1} - (V_j+W_j)y_{1j} - (L_j+U_j)x_{1j} + V_{j+1}y_{1,j+1} + F_{j21} = 0$$

Ecuaciones de equilibrio (E) (2)

$$y_{1j} - K_{1j}x_{1j} = 0$$

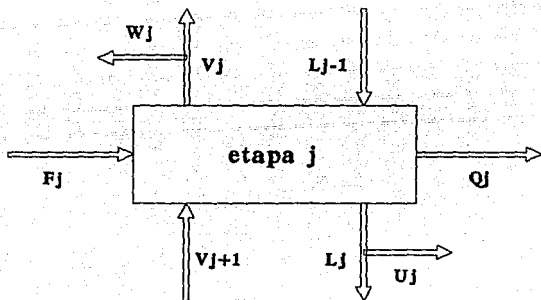
Sumatorias de las fracciones de los componentes (S) (3)

$$\sum y_{1j} - 1.0 = 0$$

$$\sum x_{1j} - 1.0 = 0$$

6

ETAPA IDEAL DE EQUILIBRIO



L_{j-1} = entrada líquido a la etapa j

V_{j+1} = entrada vapor a la etapa j

F_j = alimentación a la etapa j

(V_j+W_j) = salida vapor de la etapa j

(L_j+U_j) = salida líquido de la etapa j

Q_j = intercambio de calor a la etapa j

FIGURA 4.1

Ecuaciones de balance de energía (H)

(4)

$$L_{j-1}h_{j-1} - (V_j + W_j)H_j - (L_j + U_j)h_j + V_{j+1}H_{j+1} + F_j H_{Fj} - Q_j = 0$$

Estas son las ecuaciones que deben resolverse en un cálculo riguroso de equilibrio líquido-vapor. En cada una de las etapas de las que se componga la torre se tiene un conjunto de estas ecuaciones.

Combinando las ecuaciones (1) y (2), se obtiene una matriz tridiagonal de $n \times n$ (n es el número de etapas), donde las variables dependientes son las x_{ij} (composición de cada componente en cada etapa), y las independientes son V_j y K_{ij} (flujo de vapor en cada etapa y K_{eq} del componente i en la etapa j , respectivamente). Esta matriz se puede resolver fácilmente por el método de eliminación Gaussiana (algoritmo de Thomas), obteniendo así los valores de x_{ij} .

El método de Wang-Henke se basa en este principio. El algoritmo que plantean se puede resumir de la siguiente manera:

1) Se estima un perfil inicial de flujo de vapor suponiendo flujo constante, y un perfil lineal de temperatura.

2) Se calculan las K_{ij} en función del perfil estimado de temperatura por medio de alguna correlación del tipo:

$$K_{ij} = a_{1j} + a_{2j}T_j + a_{3j}T_j^2 + a_{4j}T_j^3$$

También se puede usar para el cálculo de K la ecuación de estado (en la primera iteración se puede usar el método simplificado).

3) Con los valores de V_j y K_{ij} se resuelven las ecuaciones de balance de materia y energía por medio de la matriz tridiagonal que se forma con las mismas.

4) Con los valores de x_{ij} calculados, resolvemos las sumatorias (ecuaciones 3): iteramos la temperatura por medio del método de Muller, hasta que las K_{ij} alcanzan los valores apropiados para satisfacer estas ecuaciones y llegar a la convergencia. Estos valores de temperatura serán los nuevos valores que se usarán en la próxima iteración.

5) Se calculan los valores de entalpia para las corrientes líquido y vapor utilizando los valores obtenidos de x_{ij} y y_{ij} , y algún modelo del tipo:

$$H_L = f(x_i, T) \quad \text{y} \quad H_V = f(y_i, T)$$

6) Se resuelven las ecuaciones de balance de energía (4) para encontrar un nuevo juego de valores de V_j .

7) Se regresa al paso 2, con los nuevos valores de T_j y V_j . El proceso iterativo se repite hasta que se que la diferencia entre los valores calculados de temperatura y los valores obtenidos en la iteración anterior es menor a la tolerancia permitida.

Este método ha sido altamente difundido gracias a su simplicidad y eficiencia. Actualmente, existen numerosas variaciones y modificaciones al método de Wang-Henke, que constituyen los modelos más usados en simulación de torres de destilación.

A.3 MODELO RIGUROSO PARA LA SIMULACION DE OPERACIONES DE SEPARACION (TOWER)

Este modelo simula cualquier columna sencilla, ya sea columnas de destilación, absorbedores, absorbedores con rehervidor y removedores,

tomando en cuenta también posibles corrientes laterales, y calentadores y enfriadores adicionales.

Una de las principales características de TOWER es que permite una variedad de opciones en la especificación del equipo, lo que lo hace muy flexible. Se pueden especificar las condiciones en el condensador, el rehervidor, ó en cualquiera de los platos. También es posible especificar condiciones como flujo molar total, calor transferido, reflujo, temperatura, fracción molar, flujo de un componente, V/L, flujo volumétrico, flujo másico, % en peso, proporción entre el flujo de dos componentes, densidad y peso molecular de los productos.

La convergencia usando TOWER es mucho más rápida que usando el otro algoritmo (SCDS), ya que el modelo es mucho más sencillo. Por lo tanto, se usará TOWER a menos que:

- a) La columna tenga más de 100 platos,
- b) la eficiencia de plato no sea 1,
- c) se vaya modelar un sistema con aminas, y la convergencia sea lenta,
- d) TOWER no alcance la convergencia.

TOWER trabaja con una adaptación del método de Boston-Sullivan, que es una modificación al algoritmo de Wang-Henke; se le conoce como inside-out. Básicamente, se compone de dos niveles ó ciclos, donde el ciclo externo define valores simples de K_{ij} y la entalpía (H) que se usan en los cálculos del ciclo interno. En el ciclo interno se resuelven las ecuaciones MESH usando estos valores de K y H, y se itera hasta cumplir con las especificaciones.

Entonces se regresa al ciclo externo, donde recalcula los valores de K y H usando el modelo riguroso (en este caso, usa la ecuación de estado elegida, la PRSV). Cuando éstos coinciden con el modelo simple a la

tolerancia permitida, se ha alcanzado la convergencia del ciclo externo. De lo contrario, se genera un nuevo modelo simple para cálculo de K y H, se calculan valores nuevos de K y H, y se repiten los cálculos del ciclo interno. El algoritmo se repite hasta que se alcanza la convergencia de los dos ciclos.

A. 4 MODELO RIGUROSO DE CORRECCION SIMULTANEA (SCDS)

SCDS es un modelo para cálculo riguroso del equilibrio líquido-vapor multietapas. Al igual que TOWER, puede simular torres de destilación, absorbedores, etc., y cuenta también con una gran variedad de opciones en las especificaciones. Sus principales características adicionales son:

- se puede especificar también la eficiencia de plato de Murphree,
- maneja columnas hasta de 300 etapas.

Además, SCDS está diseñado para simular sistemas con valores de K no ideales. Usa un método de convergencia de Newton-Raphson y calcula rigurosamente la derivada de cada ecuación, incluyendo la derivada de K con respecto a la composición (dK/dx).

Como se vé, el modelo SCDS introduce la dependencia de K con respecto a la composición al modelo termodinámico, lo que lo hace de vital importancia en el caso de sistemas no ideales en los que K es altamente dependiente de la composición.

B. PROCESO PARA LA PRODUCCION DE ACRILONITRILLO

Considerando su pronta difusión y éxito económico a nivel mundial, la importancia del proceso SOHIO para la obtención de acrilonitrilo vía amoxidación del propileno es enorme. Aún más importante resulta si se toma en cuenta que la mayor parte del acrilonitrilo producido en México se obtiene a través de él. Petroleos Mexicanos cuenta actualmente con tres plantas que operan con el proceso SOHIO, una en Tula, Hidalgo, otra en San Martín Texmelucan, Puebla y la tercera en Morelos.

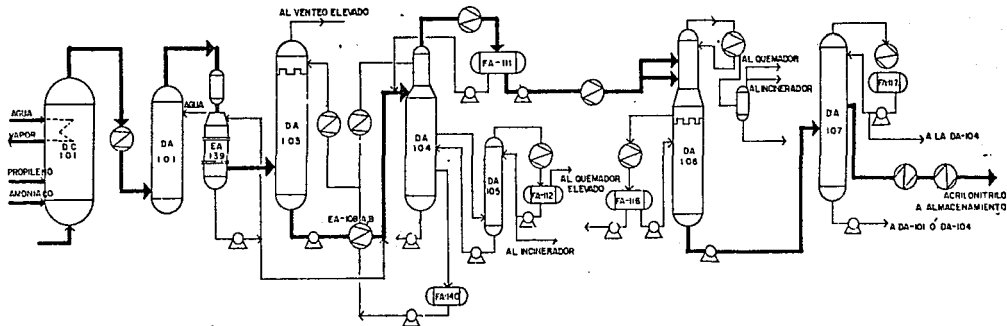
El proceso para la obtención de acrilonitrilo con el que trabaja PEMEX es una adaptación hecha por la compañía japonesa Niigata Engineering Co., del proceso desarrollado por SOHIO (Standard Oil Company of Ohio). En lo referente al esquema de reacción, se trata de una amoxidación de propileno (oxidación de propileno en presencia de amoniaco) en un reactor catalítico heterogeneo gas-sólido de lecho fluidizado.

La planta de acrilonitrilo de PEMEX en San Martín Texmelucan, que es a la que nos referiremos durante este trabajo, está diseñada para producir 50,000 toneladas métricas de acrilonitrilo por año calendario a partir de propileno, amoniaco y aire. El proceso se encuentra dividido en tres partes,

- sección de reacción,
- sección de recuperación,
- y sección de purificación,

además de un sección de tratamiento de desperdicios. En la figura 4.2 se presenta el diagrama de flujo de la planta. A continuación se describirá someramente cada una de las tres secciones mencionadas.

PLANTA DE ACRILONITRILO COMPLEJO PETROQUIMICO INDEPENDENCIA



CAPACIDAD: 80,000 TON/AÑO DE ACRILONITRILO

REACCION: $C_3H_6 + N H_3 + 3/2 O_2 \xrightarrow[Mo]{Fe Co} C_3H_3N + 3 H_2O$
 PROPILENO AMONIACO ORIGENO ACRILONITRILO AGUA

USOS: SUSTITUTOS DE LA LANA: ACRILAN, ORLON, CRESLAN, ZEFRAF.
HULE SINTETICO:
 PINTURAS ACRILICAS.
 ACRILAMIDA: PLASTICOS, ADHESIVOS.
 HULE NITRILO: MAHGUERAS, SUELA DE ZAPATOS.
 ACRILATOS: ACABADOS TEXTILES, FIBRAS ACRILICAS.
 RESINA AIC: LUCITE, MATERIAL DENTAL.

DIAGRAMA DE FLUJO
FIGURA 4.2

B.1 SECCION DE REACCION

El propileno, el amoniaco y el aire reaccionan en presencia del catalizador en un reactor de cama fluidizada, para formar acrilonitrilo y otros productos secundarios. El reactor está diseñado para dar una conversión que va de 72.2% mol a 75% mol de propileno a acrilonitrilo dependiendo del tipo de catalizador.

Antes de alimentar el propileno y el amoniaco al reactor es necesario vaporizarlos y sobrecalentarlos. El aire se toma de la atmosfera, se filtra, y también se sobrecalienta. Estos gases se alimentan a la parte inferior del reactor, donde se mezclan.

El catalizador es un sólido finamente dividido que actuará en gran parte como un líquido (fluido) cuando los gases pasen a través de él; por lo tanto se le llama catalizador fluidizado. Los gases que reaccionan pasan ascendiendo a través de la cama del catalizador, y no solamente hacen que la cama suba y se expanda, sino también que fluya y se agite en el reactor en forma similar a la de el agua hirviendo vigorosamente en una cacerola.

La reacción que se lleva a cabo es altamente exotérmica y ocurre a altas temperaturas. El calor generado se usa para mantener la reacción y para generar vapor de alta presión por medio de un sistema asociado agua-vapor, que circula a través de serpentines. Por medio de estos serpentines se regula la temperatura, que debe mantenerse entre 430 y 440°C.

Los productos de reacción y los gases que no reaccionaron salen del reactor a través de ciclones en los que se arrastra la mayor parte del catalizador; este se regresa a la cama. El efluente del reactor contiene amoniaco sin reaccionar, propileno, oxígeno, nitrógeno,

acrilonitrilo, acetonitrilo, cianuro de hidrógeno (ácido cianhídrico), bióxido de carbono, monóxido de carbono y pequeñas cantidades de otros materiales.

B.2 SECCION DE RECUPERACION

Los gases del efluente del reactor se enfrían adiabáticamente en la torre de apagado. El amoniaco que no reaccionó se elimina de los gases del efluente en este punto, por medio de una reacción con ácido sulfúrico (éste se agrega al agua de circulación de la torre de apagado).

Los gases del efluente de la torre de apagado se enfrían todavía más en el post-enfriador de apagado. Después entran al absorbedor, donde una corriente de agua descendente en contracorriente absorbe los productos solubles del reactor.

La corriente de gas no absorbido contiene: hidrocarburos y oxígeno que no reaccionaron, nitrógeno, monóxido de carbono, bióxido de carbono, agua y una cantidad pequeñísima de acrilonitrilo. Esta corriente se envía a la atmósfera por la chimenea de desfogue del absorbedor.

La corriente líquida del fondo del absorbedor (que es una solución acuosa diluida de acrilonitrilo, acetonitrilo y ácido cianhídrico con pequeñas cantidades de polímeros, trazas de varios orgánicos e inertes) se manda a la torre de recuperación, después de haber sido previamente calentada.

En la torre de recuperación (ADA-104), una destilación extractiva que usa agua como solvente separa el acrilonitrilo del acetonitrilo saliendo por el domo el acrilonitrilo como azeótropo con agua. Este

producto del domo se condensa y decanta. La capa orgánica, que contiene acrilonitrilo, ácido cianhídrico y agua, se bombea a la columna de cabezas. La capa acuosa se regresa a la torre de recuperación.

El acetonitrilo se agota en la sección inferior de la torre de recuperación y se saca como una corriente lateral de vapores a la fraccionadora de acetonitrilo (ADA-105). En la fraccionadora, el acetonitrilo se saca por el domo como un azeótropo para después condensarse. Parte de este condensado se recircula, y el resto se manda a incineración.

La corriente del fondo de la fraccionadora, que se compone de agua casi en su totalidad, se regresa a la torre de recuperación.

B.3. SECCION DE PURIFICACION

El producto orgánico del decantador de la torre de recuperación, compuesto de agua, acrilonitrilo y ácido cianhídrico, se bombea a la columna de cabezas (ADA-106).

En la sección superior de la columna se elimina el ácido cianhídrico del acrilonitrilo y en la sección inferior se elimina agua.

El ácido cianhídrico sale del domo de la torre en forma gaseosa, y se incinera.

El azeótropo acrilonitrilo-agua se saca por una extracción líquida lateral del plato 38 de la columna. Esta corriente pasa por un enfriador separándose en dos fases líquidas que se alimentan a un decantador donde tiene lugar una separación de fases: la fase acuosa

(agua en su mayor parte) se bombea a la torre de apagado para la recuperación de orgánicos; y la fase orgánica, que se compone de acrilonitrilo en un 93.9% en peso, se regresa al plato # 39 de la columna.

La corriente del fondo de la torre, que se compone de acrilonitrilo al 99.9% de pureza, se envía a la torre de producto final para completar el proceso de purificación.

En la torre de producto (ADA-107) se obtiene acrilonitrilo con un 100% de pureza, que se extrae por una corriente lateral. Luego se enfría y se bombea a los tanques de almacenamiento. La corriente del domo de la torre, que contiene acrilonitrilo y trazas de orgánicos más ligeros, se recircula como carga a la torre de recuperación.

La corriente del fondo de la torre de producto, compuesta de acrilonitrilo y polímeros pesados, se bombea a la torre de apagado. Ahí el acrilonitrilo forma nuevamente un azeótropo con agua y se recupera, y los polímeros se descartan al sistema de tratamiento de desecho.

B.4 TORRES DE DESTILACION SELECCIONADAS PARA LA SIMULACION

Analizando el proceso de la planta, se observa que las secciones de recuperación y purificación forman en conjunto un tren de separación de los productos de reacción. Este tren está formado por varias torres de destilación multicomponente, entre las cuales se eligieron las cuatro principales para llevar a cabo la simulación. Estas son:

en la sección de recuperación,

- torre de recuperación (ADA-104)
- fraccionadora de acetonitrilo (ADA-105)

y en la sección de purificación,

- columna de cabezas (ADA-106)
- torre de producto (ADA-107)

A continuación se explican las características de cada una de las torres así como las estrategias utilizadas para su simulación. Los diagramas de cada una de las torres se presentan en el capítulo V.

C. TORRES SIMULADAS

C.1 TORRE DE PRODUCTO (ADA-107)

(figura 5.4)

Esta es una torre al vacío de 50 platos perforados que separa los compuestos pesados y los ligeros del acrilonitrilo; está equipada con un condensador del domo y a la salida de éste un condensador de desfogue para eliminar los no condensables.

Las temperaturas en la torre son importantes pero no se pueden utilizar para propósitos de control. Para determinar la efectividad de

separación de la torre son necesarios los análisis de las corrientes de producto y de fondo.

La temperatura del fondo depende de la cantidad y tipo de impurezas en la sección del fondo. Esta temperatura será aproximadamente de 64°C a 480 mmHg, y se controla cambiando el flujo de vapor al rehervidor, ó regulando la cantidad de material retirado del fondo de la torre. La temperatura del domo depende de la presión en la torre.

Los productos pesados de la reacción y cualquier polimero formado en el sistema de purificación se eliminan a través de la corriente del fondo de la torre de producto. El flujo de esta corriente se debe trabajar inicialmente a la relación de diseño. La experiencia en la operación puede dictar un cambio de esta relación.

El acrilonitrilo producido se extrae puro como una corriente lateral del plato 12 (alternativamente del plato 8), y las impurezas de bajo punto de ebullición salen por la corriente del domo. La mayor parte de esta corriente se refluja al domo de la torre después de haber eliminado de ella los no condensables por medio del condensador de desfogue.

El inhibidor MEHQ se bombea a la línea de vapores del domo para controlar la polimerización. El inhibidor sale con el producto final, por lo que es muy importante un control estricto de la adición del mismo.

La operación de la torre se controla ajustando el flujo de vapor al rehervidor. Se opera al vacío para reducir las temperaturas de operación, aportando así dos importantes ventajas que son: primero, una reducción en la cantidad de pesados formados y, segundo, una estabilización del cianuro que está en la carga de la torre.

C.2 COLUMNA DE CABEZAS (ADA-106)

(figura 5.13)

Esta es una torre de 62 platos perforados. El propósito de esta torre es eliminar el ácido cianhídrico y el agua del acrilonitrilo. Además, está diseñada para producir ácido cianhídrico de alta pureza para futura recuperación. La carga a esta torre es el acrilonitrilo crudo que viene del decantador de la torre de recuperación.

La corriente del domo de la torre, que es ácido cianhídrico prácticamente puro con menos de 500 ppm de acrilonitrilo y algo de agua, se manda al incinerador para eliminarla. Alternativamente se puede considerar la posibilidad de comercializar este ácido. El ácido cianhídrico debe removerse del acrilonitrilo en esta columna para satisfacer las especificaciones del producto final.

La temperatura de diseño para el domo de la torre de cabezas es de 32°C a $0.33\text{ Kg/cm}^2\text{man}$. Esta temperatura se mantiene con un controlador que mide la temperatura del plato 2 (que es el plato a donde ingresa la corriente de reflujo) y regula el flujo de salmuera al condensador. Así se controla la cantidad de vapores del domo que se condensan, y por lo tanto, la cantidad de reflujo al plato del domo.

Un incremento de temperatura a presión constante indica un incremento de pérdida de acrilonitrilo y la reducción consecuente de la pureza del ácido cianhídrico. Una temperatura del domo ligeramente más baja es tolerable, si no tiene lugar ningún cambio en el perfil de temperatura en el resto de la torre. Si la temperatura en el plato 2o. empieza a bajar, esto indica que no se está sacando el ácido cianhídrico, sino que se está reflujoando y baja por la torre. Esto puede resultar en un exceso de ácido cianhídrico en el fondo de la torre.

El vapor al rehervidor normalmente se mantiene con un flujo constante que se ha fijado a manera de obtener la relación correcta de vapores a líquidos en la torre.

Con el objeto de eliminar agua, se toma una extracción total de líquido del plato 38o. y se subenfria (a 40°C), formando dos fases líquidas. Entonces se manda al decantador de la torre donde tiene lugar la separación de fases. La fase orgánica tiene cerca de 90% acrilonitrilo, siendo el resto agua y pequeñas cantidades de ácido cianhídrico y pesados. La fase acuosa tiene cerca de un 90% agua, siendo el resto acrilonitrilo y ácido cianhídrico. La fase orgánica se regresa al plato 39o. de la torre de cabezas. La fase acuosa se manda a la torre de absorción para recuperar el acrilonitrilo, eliminando así el agua de la torre de cabezas.

En la sección del fondo de la torre, el agua, pequeñas cantidades de ácido cianhídrico y acetona se eliminan del acrilonitrilo, saliendo el acrilonitrilo practicamente puro del fondo de la torre. De ahí se manda a la torre 107.

C.3 FRACCIONADORA DE ACETONITRILLO (ADA-105)

(figura 5.19)

Es una torre de 15 platos perforados diseñada conservadoramente para producir acetonitrilo crudo en una concentración de 50%. La pureza del acetonitrilo se puede aumentar a más de 70% con el ajuste de flujo de extracción. Reduciendo el flujo de extracción manteniendo el flujo de carga constante resulta en un incremento de reflujo, y con esta relación, por lo tanto, mayor pureza de acetonitrilo. Sin embargo, se debe tener cuidado de asegurar que el flujo de extracción sea suficiente para eliminar el acetonitrilo del sistema. Una relación muy baja de extracción puede ocasionar el regreso de un exceso de

acetonitrilo a la torre de recuperación, provocando que el acrilonitrilo quede fuera de especificación por acetonitrilo.

La conversión del reactor a acetonitrilo y la experiencia de operación determinan el flujo de extracción deseada y la pureza del acetonitrilo. Se debe cuidar que no haya un exceso de HCN en el domo para reducir al mínimo la incrustación en el condensador a la salida de éste.

C.4 TORRE DE RECUPERACION (ADA-104)

(figura 5.24)

La torre de recuperación de acrilonitrilo es una torre de 90 platos (89 perforados y 1 tipo válvula), que separa el acetonitrilo del acrilonitrilo por destilación extractiva.

La destilación extractiva se usa para separar dos componentes que tienen puntos de ebullición tan cercanos que las simples técnicas de destilación se vuelven imprácticas. Por ello, se agrega un tercer componente, un solvente, que aumenta la volatilidad relativa de uno de los componentes principales, y ayuda así a la separación.

En el caso de la torre de recuperación, se usa el agua como solvente en la separación de acetonitrilo del acrilonitrilo. El acrilonitrilo se va por el domo preferentemente como un azeótropo con agua, aunque a veces lleva más agua de la necesaria para el azeótropo. El acetonitrilo se agota en la sección del fondo de la torre y se saca por una corriente lateral como vapor.

El ácido cianhídrico que había en la carga se divide: la mayor parte sale por el domo con el acrilonitrilo y algo sale con la extracción lateral de acetonitrilo a la fraccionadora de acetonitrilo.

La corriente del domo tiene que condensar y sub-enfriar a cerca de 40°C para tener separación de fases en el decantador. Se separa la fase rica en acrilonitrilo (cerca del 83% en peso) de la fase rica en agua (88% en peso). La fase acuosa se recircula al domo de la torre de recuperación donde la pequeña cantidad de orgánicos se recupera por la circulación a la torre.

Las variables que afectan la operación de la torre son:

1. Perfil de temperatura de la torre:

El esquema de la figura 4.3 muestra un perfil típico de temperatura de la torre de recuperación. La línea sólida es el perfil deseado. Las líneas punteadas muestran las variaciones que se estudian a continuación.

La temperatura del fondo de la torre de recuperación permanece constante a cerca de 118°C cuando la presión del fondo es aproximadamente $0.85 \text{ Kg/cm}^2 \text{ man.}$ porque el líquido del fondo es más de 92% agua. Cualquier reducción en esta temperatura y en las otras temperaturas en la torre indica que el acetonitrilo, y tal vez también el acrilonitrilo están bajando por la torre. Esta situación se corrige agregando más calor a los rehedidores de la torre, que calentarán la torre entera. Para evitar calentar la torre entre los puntos "A" y "B" en el esquema del perfil de temperatura, la relación de extracción lateral de vapores a la fraccionadora de acetonitrilo también se puede incrementar simultáneamente. Así, tenemos un incremento de agotamiento en el fondo de la torre sin calentar el centro de la misma.

La temperatura el fondo de la torre no es importante desde el punto de vista de contaminación, ya que es la misma para pequeñas variaciones de concentración de acetonitrilo. Sin embargo, estas variaciones en

PERFIL TIPOICO DE TEMPERATURA TORRE ADA-104

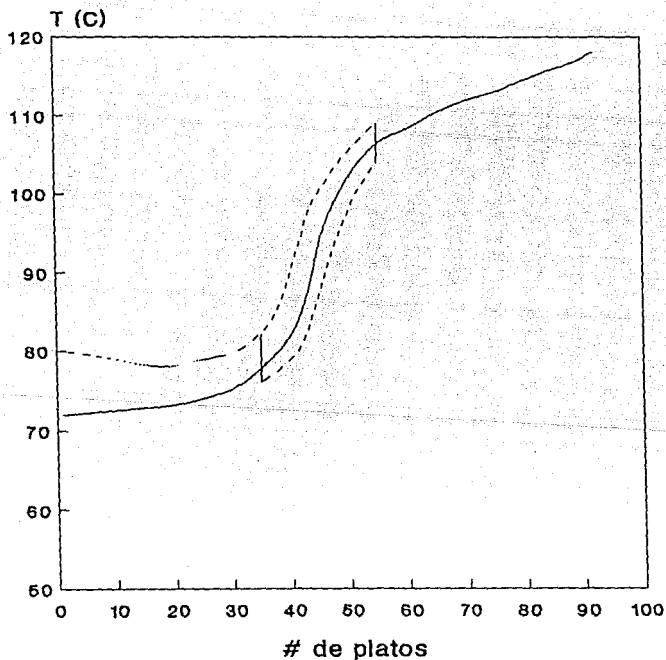


FIGURA 4.3

composición pueden afectar la pureza de acrilonitrilo en el domo, por lo que es importante mantener un control de la concentración de acetónitrilo en el fondo.

2. Presión

Variaciones menores de presión tienen un efecto insignificante en la separación.

3. Flujo de agua solvente

Muy poca agua solvente dará por resultado una mala separación acetónitrilo-acrilonitrilo, mientras que demasiada agua causará un desperdicio innecesario de vapor y de capacidad de enfriamiento de la torre. La relación de diseño de agua solvente, sin embargo, es conservadora: a menores temperaturas de agua, se necesita menos agua.

4. Flujo de carga

El flujo de carga sólo debe cambiar cuando una corriente de recirculación se aumenta ó retira de la carga. Estos cambios se deben hacer cuidadosa y gradualmente.

5. Entrada de calor por los vapores del rehervidor.

El flujo de vapor a los rehervidores es la variable que se ajusta con mayor frecuencia para controlar la torre. Esto debe hacerse con cuidado mientras se vigila estrictamente el perfil de temperatura. Aunque es una reacción natural agregar más vapor si se está perdiendo demasiado acrilonitrilo hacia la fraccionadora, y disminuir si hay mucho acetónitrilo en el domo, éstas pueden no ser las reacciones correctas.

6. Entrada de calor a través del solvente y la corriente de carga.

Es importante mantener constante las temperaturas de estas dos corrientes. En caso de que las experiencias de operación demuestren la conveniencia de una variación, ésta se deberá hacer lentamente.

7. Concentración de acetonitrilo en la corriente de extracción agua-solvente.

Debe conservarse arriba de 50 ppm, ya que afecta la pureza del acrilonitrilo en el domo.

ESTA UNIDAD NO DEBE
SALIR DE LA UNIDAD

CAPITULO V

RESULTADOS

A. PRUEBAS PREELIMINARES EN EL CHEMCAD

Antes de proceder a la simulación de las torres, se hicieron 2 pruebas preelminares usando los módulos adicionales ya instalados en el CHEMCAD:

1. Se simuló un flash usando la misma mezcla y las mismas condiciones utilizadas en la prueba efectuada con el MINI-SIM. El objetivo de esta prueba es comparar los resultados obtenidos en el simulador CHEMCAD con los obtenidos anteriormente en el MINI-SIM, usando el mismo módulo adicional en ambos simuladores y verificar así su comportamiento. Además, se efectuó una simulación adicional usando la ecuación SRK para tener un parámetro de comparación.

Así, para esta prueba se llevaron a cabo dos simulaciones:

- una empleando la ecuación SRK, en el CHEMCAD, para comparar los resultados con lo obtenidos previamente en el MINI-SIM,
- y otra usando los módulos programados con la ecuación PRSV e implantados en el CHEMCAD, para comparar los resultados con los obtenidos previamente usando el mismo injerto en el MINI-SIM.

Los resultados obtenidos con el CHEMCAD se muestran en la tabla 5.1 y,

SIMULACION DE UN FLASH
DATOS OBTENIDOS USANDO EL ChemCAD

T=155 F
P=1 atm

| COMPONENTE | ALIMENTACION | MODELO SRK | | | MODELO PRSV | | |
|--------------------|--------------|------------------------|------------------------|------------|------------------------|------------------------|------------|
| | | <u>LIQ</u> lbmol/hr | <u>VAP</u> lbmol/hr | <u>Keg</u> | <u>LIQ</u> lbmol/hr | <u>VAP</u> lbmol/hr | <u>Keg</u> |
| Agua | 100.000 | 21.134 | 78.867 | 2.2303 | 86.070 | 0.176 | 0.9974 |
| Acilonitrilo | 200.000 | 92.039 | 107.962 | 0.7010 | 172.631 | 27.369 | 0.9771 |
| Acetonitrilo | 200.000 | 98.360 | 101.640 | 0.6176 | 182.685 | 17.315 | 0.5841 |
| HNC | 100.000 | 12.913 | 87.087 | 4.0304 | 74.848 | 25.152 | 2.0709 |
| FLUJO TOTAL | | 224.445 | 375.555 | | 516.234 | 83.767 | |
| L/V | | | 0.598 | | | 6.163 | |

TABLA 5.1

para mayor claridad, en la figura 5.1 se presentan los valores de K_{eq} comparados con los generados por el MINI-SIM, para cada componente, para ambas ecuaciones.

Dos puntos saltan a la vista:

- a) Para cada ecuación (SRK y PRSV), los valores de K_{eq} obtenidos por los dos diferentes simuladores son muy parecidos, pudiendo atribuirse las pequeñas diferencias al número de cifras significativas que maneja cada ordenador.
- b) La diferencia entre los valores obtenidos usando la ecuación SRK y los obtenidos usando la PRSV (que incluye los parámetros binarios), al igual que en las comparaciones efectuadas anteriormente, no es despreciable.

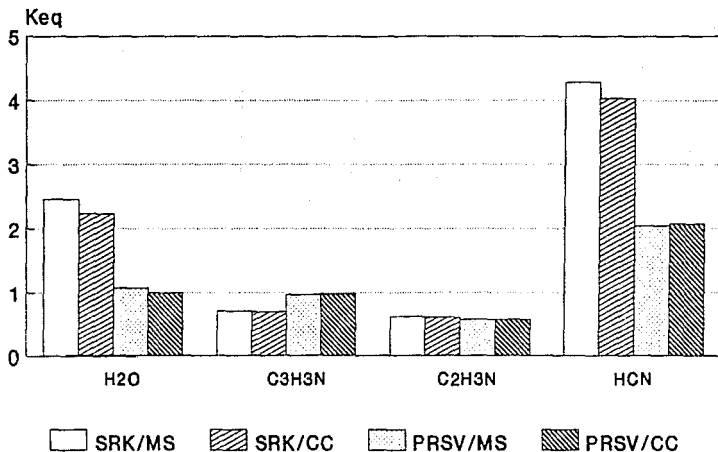
2. Se hizo una segunda prueba con el objetivo de determinar la influencia de los parámetros binarios en el incremento de entalpía de mezcla (ΔH_M) que resulta de aumentar la temperatura, y pasar de líquido saturado a vapor saturado. Para ello, se simuló la evaporación de la mezcla 1 a presión constante. Los resultados se aprecian en las figuras 5.2, y 5.3. De ellas, se observa lo siguiente:

- a) En la figura 5.2 aparecen graficadas las curvas de evaporación obtenidas usando la ecuación PR del CHEMCAD, y la PRSV propuesta. Como se aprecia, el valor final de incremento de entalpía ΔH una vez llevada a cabo la evaporación (punto de rocío) es prácticamente igual para las dos ecuaciones. Comprobamos así que el módulo creado ADDH está trabajando adecuadamente.
- b) En la figura 5.3 se hallan las curvas correspondientes a las ecuaciones SRK, PR y PRSV. Es claro que aunque los valores para los

puntos de burbuja y rocío son muy similares (para el caso de PR y PRSV son iguales), los valores intermedios (aproximadamente para $0.05 < L/V < 0.95$) difieren notablemente. De hecho, se observa que mientras los modelos SRK y PR dan resultados similares, el modelo PRSV describe curvas de vaporización notablemente diferentes.

Se concluye entonces que el funcionamiento de los módulos adicionales es el adecuado; y que la diferencia en los resultados obtenidos debida a la inclusión de los parámetros binarios es importante. Por tanto, se prosigue a evaluar la misma en la simulación de las torres de destilación.

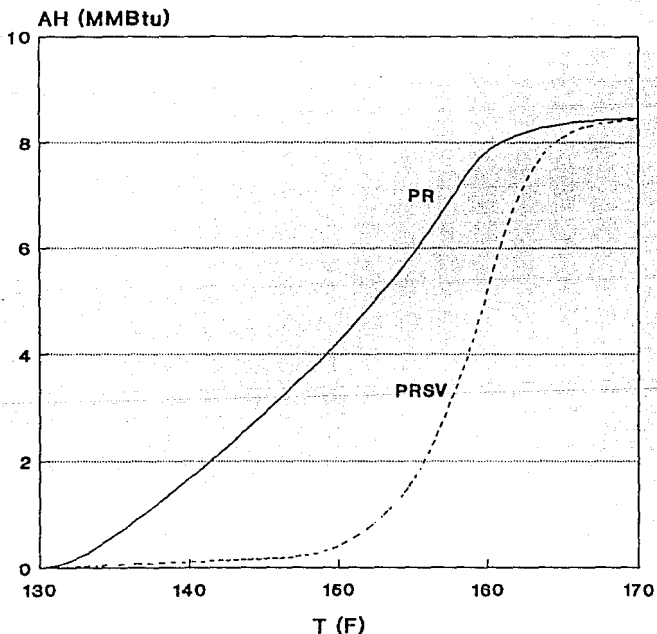
COMPARACION DE LOS VALORES DE K_{eq} MINI-SIM (MS) Y ChemCAD (CC)



FLASH A T=155F Y P=1atm

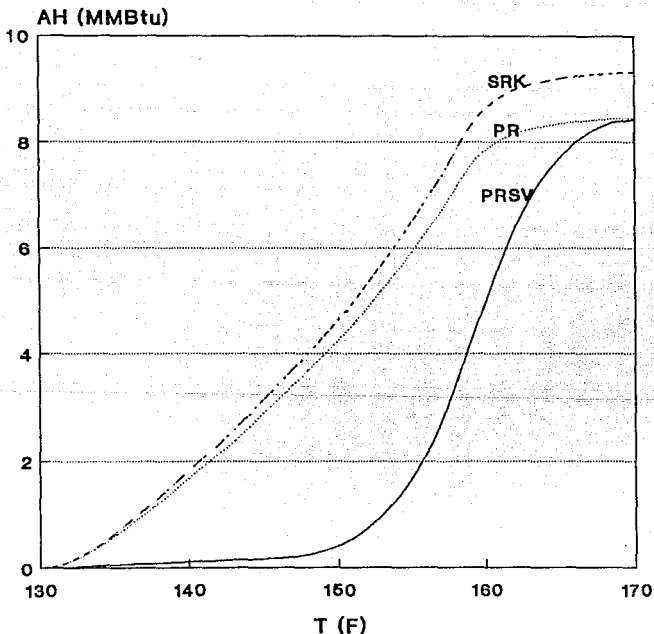
FIGURA 5.1

INCREMENTO DE ENTALPIA MEZCLA 1



COMPARACION ENTRE PR/CHEMCAD
Y ADDH CON Kijoo (PRSV)
FIGURA 5.2

INCREMENTO DE ENTALPIA MEZCLA 1



COMPARACION ENTRE LAS TRES ECUACIONES

FIGURA 5.3

B. COMPARACION ENTRE LOS RESULTADOS OBTENIDOS USANDO LAS ECUACIONES MRSK, PR, Y PRSV: SIMULACION DE LA TORRE DE PRODUCTO (ADA-107)

(figura 5.4)

Siendo uno de los principales objetivos de esta tesis el llevar a cabo una simulación usando diferentes reglas de mezclado, se procedió a simular una de las torres del tren de separación de la planta de acrilonitrilo usando 3 diferentes modelos termodinámicos:

a) Ecuación MRSK (Modified Soave-Redlich-Kwong).

Esta es la ecuación de SRK a la que se le añadió un parámetro polar similar al de Mathías. Usa la regla de mezclado de un sólo parámetro binario, $k_{ij}=k_{ji}<0$. Es una de las opciones del CHEMCAD.

b) Ecuación PR (original de Peng-Robinson)

Usa la regla de mezclado con un sólo parámetro binario $k_{ij}=k_{ji}<0$. Es una de las opciones del CHEMCAD.

c) Ecuación PRSV (modelo propuesto en este trabajo)

Módulos adicionales ADDK y ADDH Injertados en el sistema del CHEMCAD. Usa la regla de mezclado CMR2 con dos parámetros binarios $k_{ij}<k_{ji}<0$.

Así, la torre se simuló con los tres diferentes modelos, pero utilizando idénticos datos y especificaciones. Los datos alimentados son los de diseño de la planta y se pueden consultar en la tabla 5.2.

Las especificaciones elegidas fueron, de acuerdo al diseño:

- Reflujo en el condensador: 32.9
- Flujo molar de la corriente del fondo: 8.264 kmol/hr
- Flujo molar de la extracción lateral líquida: 117.92 kmol/hr

TORRE DE PRODUCTO ADA-107

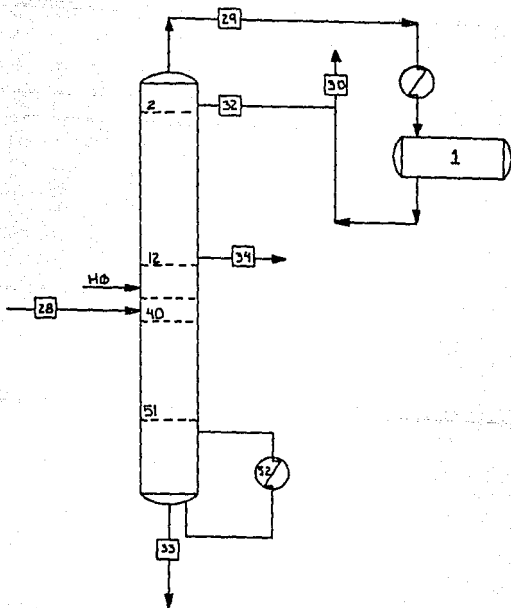


FIGURA 5.4

Cabe notar que esta torre trabaja casi exclusivamente con acrilonitrilo; la corriente de entrada contiene prácticamente 99.9% peso de acrilonitrilo, con pequeñísimas cantidades de agua y polímeros pesados. Esta condición, como se verá más adelante, le confiere características especiales a la torre. La función de la torre es separar los compuestos que se encuentran en menor proporción, produciendo acrilonitrilo puro que se extrae por una corriente lateral.

Los resultados de la simulación para los 3 modelos muestran en la tabla 5.2 junto con los parámetros de diseño.

B.1 COMPARACION DE RESULTADOS

Para llevar a cabo la comparación entre los resultados obtenidos por los diferentes modelos, se analizaron varios puntos:

1. La composición de las corrientes de salida.

Se observa que los valores obtenidos para las composiciones son prácticamente iguales a los de diseño. Además, las variaciones entre las composiciones obtenidas por cada modelo son muy pequeñas, en vista de lo cual no se puede usar la composición como parámetro de comparación.

2. Temperatura en las corrientes de salida y perfiles de temperatura.

- Se aprecia que los valores obtenidos de temperatura por los modelos PR y MRSK son muy parecidos entre sí.

- Estos valores (PR y MSRK), difieren un poco de los obtenidos por la

ADA-107
TORRE DE PRODUCTOS
 TABLA 5.2

| | Modelo 1 Peng-Robinson | Modelo 2 MSRK | Modelo 3 PRSV | Modelo 4 DISEÑO |
|------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|
| <u>ESPECIFICACIONES</u> | | | | |
| Modelo Keq | PR | MSRK | PRSV | |
| Modelo H | PR | SRK | PRSV | |
| Especificación condensador | R/D 32.9 | R/D 32.9 | R/D 32.9 | |
| Especificación rehervidor | flujo fondo 8.264 | flujo fondo 8.264 | flujo fondo 8.264 | |
| Especificación salida lateral | extrac líquida 117.923 | extrac líquida 117.923 | extrac líquida 117.923 | |
| <u>RESULTADOS</u> | | | | |
| Q condensador (kcal/hr) | -1.712E6 | -1.744E6 | -1.592E6 | -1.650E6 |
| Q rehervidor (kcal/hr) | 1.580E6 | 1.607E6 | 1.449E6 | 1.499E6 |
| <u>CORRIENTES DE SALIDA</u> | | | | |
| 30: DOMO | | | | |
| T (C) | 45.4 | 45.8 | 41.7 | 43.0 |
| FLUJO (kg/hr) | | | | |
| TOTAL | 306.030 | 306.479 | 306.144 | 304.000 |
| Agua | 6.004 | 6.031 | 6.328 | 7.000 |
| Acrlonitrilo | 300.026 | 300.448 | 299.816 | 297.000 |
| 33: FONDOS | | | | |
| T (C) | 65.8 | 66.1 | 64.2 | 64.0 |
| FLUJO (kg/hr) | | | | |
| TOTAL | 438.796 | 438.406 | 438.434 | 438.000 |
| Agua | 0.53E-8 | 0.44E-8 | 0.50E-8 | - |
| Acrlonitrilo | 438.796 | 438.406 | 438.434 | 438.000 |
| 34: LATERAL | | | | |
| T (C) | 54.8 | 55.3 | 52.8 | 50.0 |
| FLUJO (kg/hr) | | | | |
| TOTAL | 6255.84 | 6255.79 | 6253.10 | 6250.00 |
| Agua | 1.01 | 0.98 | 0.68 | - |
| Acrlonitrilo | 6254.84 | 6254.81 | 6255.42 | 6250.00 |

ecuación PRSV. Estos últimos se acercan más a los datos de diseño.

- Si se analiza el perfil de temperatura (figura 5.5) de la torre, se ve que la curva generada por la ecuación PRSV, comparada con la generada por la PR, se acerca sensiblemente más a la de diseño.

3. Flujos de las corrientes de salida, y perfiles de flujo.

Los flujos de las corrientes de salida son:

| | <u>PR</u> | <u>PRSV</u> | <u>DISEÑO</u> |
|---------------------------------|-----------|-------------|---------------|
| Plato 1 (destilado líquido) | 5.987 | 6.005 | 5.603 |
| Plato 12 (extrac. lateral liq.) | 117.930 | 117.920 | 117.920 |
| Plato 51 (salida liq. fondo) | 8.269 | 8.263 | 8.264 |

- Se observa que los flujos que se dieron como especificaciones son iguales entre sí, e iguales al de diseño.
- El flujo de la otra corriente, la de destilado, tiene un valor similar para los dos modelos de simulación, que es ligeramente superior al de diseño.
- En cuanto a los perfiles de flujo (figuras 5.6 y 5.7), a pesar de que las dos curvas generadas tienen la misma forma, la correspondiente a la ecuación PRSV tiene valores menores a la curva PR. No se cuenta con datos de diseño para comparar.

Se concluye, por tanto,

1. Que los modelos usados reproducen muy cercanamente los datos de diseño.
2. La simulación efectuada usando el modelo PRSV reproduce los datos de diseño mejor que los otros dos modelos.

PERFIL DE TEMPERATURA TORRE ADA-107

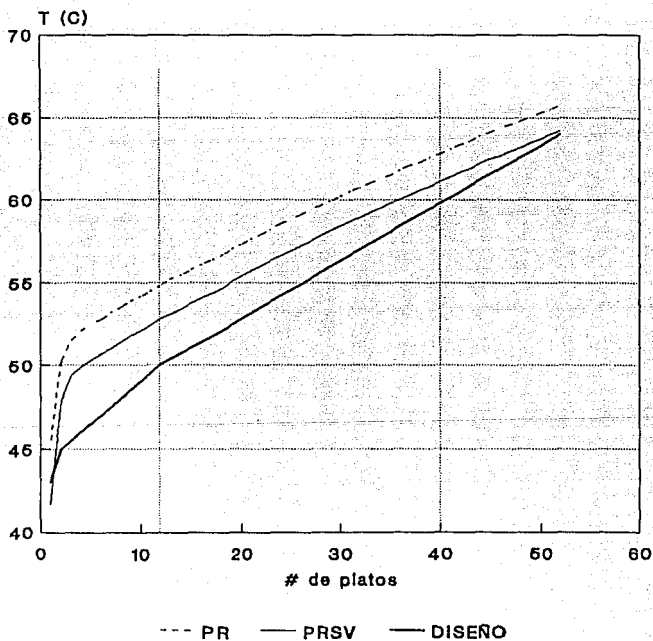


FIGURA 5.5

FLUJO DE VAPOR TORRE ADA-107

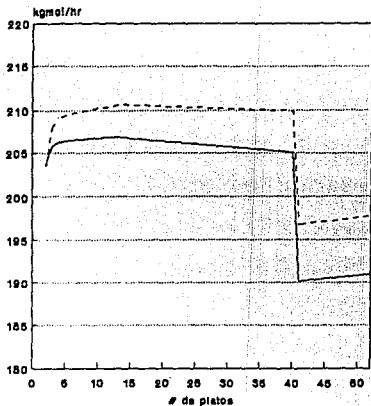


FIGURA 5.6

FLUJO DE LIQUIDO TORRE ADA-107

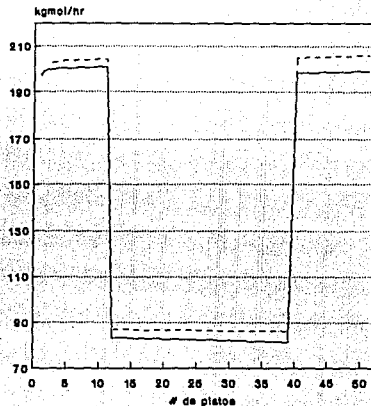


FIGURA 5.7

ecuación PRSV. Estos últimos se acercan más a los datos de diseño.

- Si se analiza el perfil de temperatura (figura 5.5) de la torre, se ve que la curva generada por la ecuación PRSV, comparada con la generada por la PR, se acerca sensiblemente más a la de diseño.

3. Flujos de las corrientes de salida, y perfiles de flujo.

Los flujos de las corrientes de salida son:

| | <u>PR</u> | <u>PRSV</u> | <u>DISENO</u> |
|---------------------------------|-----------|-------------|---------------|
| Plato 1 (destilado líquido) | 5.987 | 6.005 | 5.603 |
| Plato 12 (extrac. lateral liq.) | 117.930 | 117.920 | 117.920 |
| Plato 51 (salida liq. fondo) | 8.269 | 8.263 | 8.264 |

- Se observa que los flujos que se dieron como especificaciones son iguales entre sí, e iguales al de diseño.
- El flujo de la otra corriente, la de destilado, tiene un valor similar para los dos modelos de simulación, que es ligeramente superior al de diseño.
- En cuanto a los perfiles de flujo (figuras 5.6 y 5.7), a pesar de que las dos curvas generadas tienen la misma forma, la correspondiente a la ecuación PRSV tiene valores menores a la curva PR. No se cuenta con datos de diseño para comparar.

Se concluye, por tanto,

1. Que los modelos usados reproducen muy cercanamente los datos de diseño.
2. La simulación efectuada usando el modelo PRSV reproduce los datos de diseño mejor que los otros dos modelos.

B.2 ANALISIS DEL FUNCIONAMIENTO DE LA TORRE

A partir de la información obtenida durante la simulación, y de la información termodinámica de los compuestos que se encuentran en la torre, se puede hacer un análisis más concluyente del funcionamiento de la misma, así como de sus parámetros de diseño. Este análisis se efectuó tomando en cuenta solamente la información obtenida usando el modelo PRSV.

Para llevar a cabo este análisis se estudió:

1. Perfil de temperatura (figura 5.5)

Se observa un perfil lineal, ya que la variación en temperatura se debe únicamente al perfil de presiones de la torre que también es lineal.

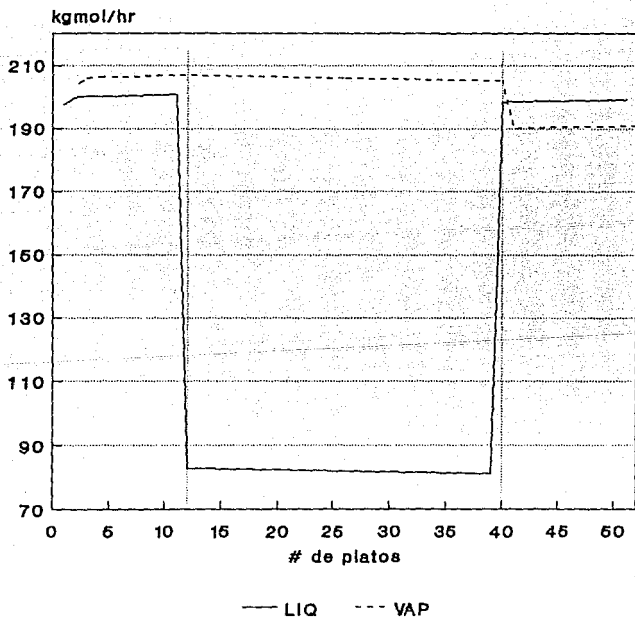
2. Perfil de flujos de líquido y vapor (figura 5.8)

Se observa un perfil lineal para líquido, donde los únicos cambios son a la salida de producto líquido (plato 12) y entrada de alimentación líquida (plato 40). Estos cambios en el flujo de líquido no afectan el perfil de temperatura. En cuanto al perfil de vapor, también se obtiene una tendencia lineal. El único cambio lo produce la corriente líquida de alimentación, ya que al entrar a la torre (plato 40), parte de ella se evapora y sube hacia el domo de la torre.

3. Perfiles de flujo por componente (figuras 5.9 y 5.10)

Se aprecia que el agua sólo está presente, tanto en la fase líquida como en la fase vapor, en la parte superior de la torre (platos 1 al 5). El resto de la torre se encuentra libre de agua.

PERFIL DE FLUJOS TORRE ADA-107



MODELO PRSV

FIGURA 5.8

FLUJO DE VAPOR TORRE ADA-107

Flujo (kgmol/hr)

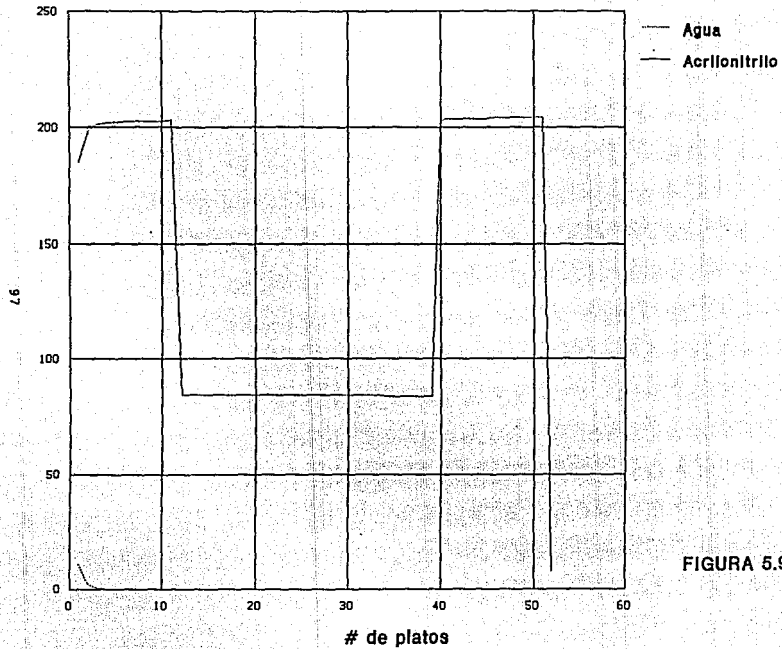


FIGURA 5.9

FLUJO DE LIQUIDO TORRE ADA-107

Flujo (kgmol/hr)

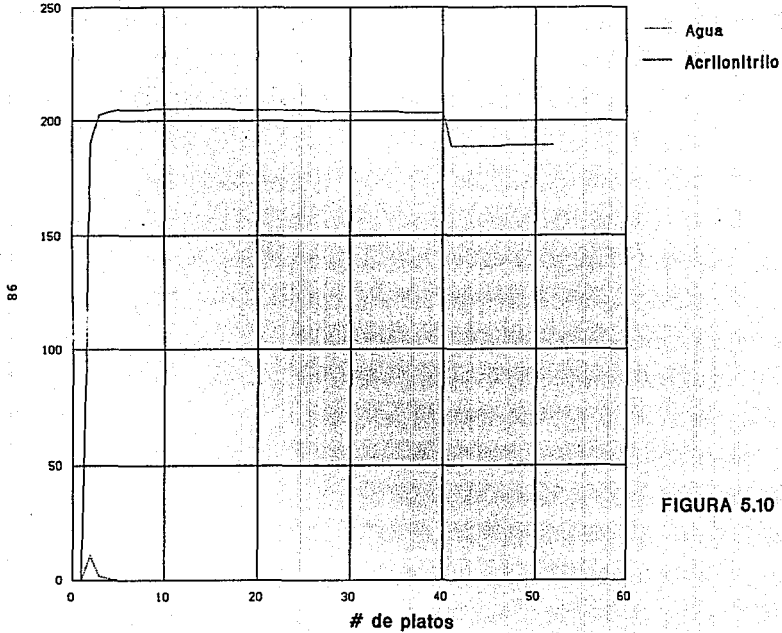


FIGURA 5.10

4. Perfil de composición del agua (figura 5.11).

En esta figura se observa la composición (fracción molar) tanto en fase líquida como en fase vapor del componente en menor proporción, el agua, junto con el perfil de temperatura de la torre. Se observa que en la parte inferior de la torre (platos 40 al 52) la composición del agua es prácticamente cero. En la parte media (platos 5 al 40), observamos que esta composición se conserva constante para vapor (alrededor de 0.002) y es igual a cero para líquido. Y en la parte superior (platos del 1 al 5), se encuentra la mayor concentración de agua, que será eliminada por la corriente del domo.

Por tanto, se puede concluir que el agua que entra por el plato de alimentación se evapora, sube al domo de la torre donde se concentra, y se extrae.

Sin embargo, para comprender por que el agua, siendo un líquido menos volátil que el acrilonitrilo, se elimina por la parte superior de la torre, es necesario analizar un cuarto elemento.

5. Diagrama de fase acrilonitrilo-agua (figura 5.12) a la presión del domo de la torre.

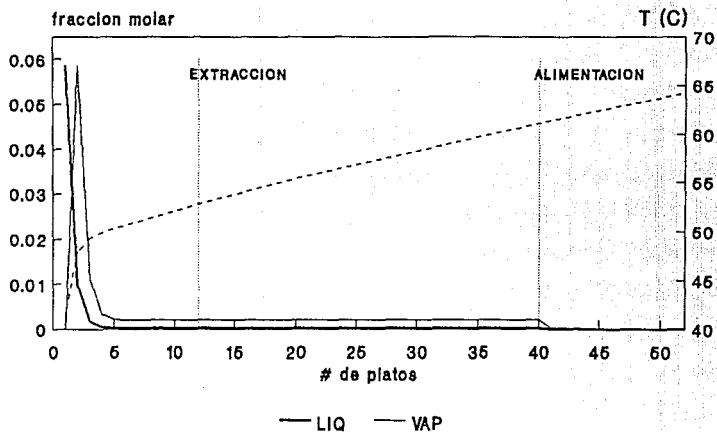
Este diagrama nos muestra que el sistema acrilonitrilo-agua forma un azeótropo en el que, a altas concentraciones de acrilonitrilo, se invierte la volatilidad de los componentes. Así, siendo la composición de la corriente de entrada:

$$Z_{\text{acrilonitrilo}} = 0.997$$

$$Z_{\text{agua}} = 0.003$$

esta corriente se encuentra en la zona del diagrama en la que la volatilidad del agua es superior a la del acrilonitrilo. A estas

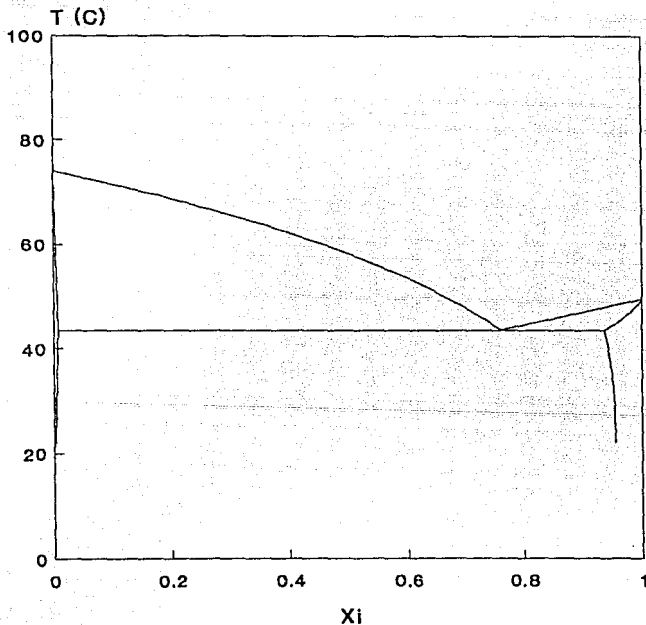
FLUJO DE AGUA Y PERFIL DE TEMPERATURA TORRE ADA-107



MODELO PRSV

FIGURA 5.11

DIAGRAMA DE FASE ACRILONITRILLO-AGUA



TORRE 107
 $P=0.3684$ atm

FIGURA 5.12

concentraciones tan pequeñas de agua, el equilibrio de fases nos dice que la fracción líquida será aproximadamente cero, mientras que la fracción vapor será menor a 0.1.

Se observa también que para que se lleve a cabo esta separación a la presión del domo de la torre (0.3684 atm), la temperatura debe de estar aproximadamente entre los 45 y los 50°C, que según nuestro perfil de temperatura son precisamente las temperaturas que se manejan en esta zona.

Faltaría explicar por que si la separación agua-acrilonitrilo se efectúa en los primeros cinco platos de la torre, la torre es tan larga (52 etapas incluyendo condensador y rehervidor). La respuesta es probablemente un elemento que no se ha tomado en cuenta en esta simulación: la presencia de compuestos pesados. Originalmente, a la torre entran agua, acrilonitrilo y polímeros pesados. Estos últimos deben de separarse y salir por el fondo de la torre. Es verosímil pensar que el motivo del número de platos sea la necesidad de separar estos componentes.

Por último, se observa también que la extracción lateral de producto puro se lleva a cabo en la parte superior de la torre (plato 12). Esta etapa está probablemente lo suficientemente alejada del domo para asegurar que el producto se mantenga dentro de especificaciones a pesar de posibles pequeñas variaciones de temperatura y, al encontrarse tan alejado del fondo, se asegura de la ausencia de pesados. Además, el producto sale a la menor temperatura posible, ahorrando así energía al enfriarlo posteriormente.

C. TORRE DE CABEZAS (ADA-106)

(figura 5.13)

La función de esta torre es separar el ácido cianhídrico y el agua de la corriente de acrilonitrilo. La corriente de entrada está compuesta por acrilonitrilo en un 83.1% en peso, HCN en un 9.4% peso y agua 7.5% peso.

El ácido cianhídrico, siendo el componente más volátil, sale prácticamente puro por el domo de la torre. La mayor parte del agua se separa por medio de una extracción lateral que lleva la corriente a un decantador, donde se separan la fase acuosa de la orgánica, y ésta última se regresa a la torre. El acrilonitrilo sale como producto al 99.9% en peso de pureza por el fondo de la torre.

Esta torre se simuló utilizando unicamente la ecuación PRSV. Los resultados, junto con los parámetros de diseño, se pueden apreciar en la tabla 5.3.

En esta ocasión, se especificaron:

- flujo de HCN en la corriente del domo,
- flujo de acrilonitrilo en la extracción lateral,
- y flujo de acrilonitrilo en la corriente del fondo.

De la información obtenida de la simulación de a torre se pueden analizar varios puntos que son:

1. Tabla de resultados (5.3)

Se observa que las composiciones de las corrientes de salida son muy similares a las de diseño. Sin embargo, el valor obtenido para R/D

TORRE DE CABEZAS

ADA-106

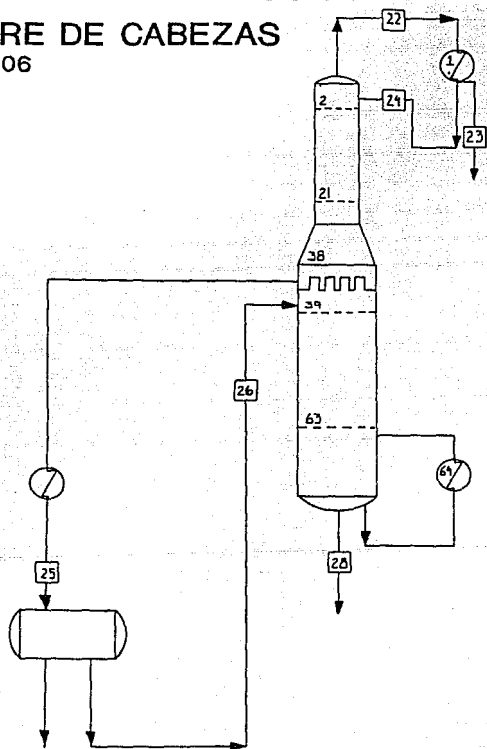


FIGURA 5.13

ADA-106
TORRE DE CABEZAS
TABLA 5.3

| | MODELO PRSV | DATOS DE DISEÑO |
|---|--|-----------------|
| ESPECIFICACIONES | | |
| Modelo Keq | PRSV | |
| Modelo H | PRSV | |
| Especificación condensador (kmol/hr) | Flujo destilado HCN 29.370 | |
| Especificación rehervidor (kmol/hr) | Flujo fondo acrilonitrilo 131.789 | |
| Especificación salida lateral (kmol/hr) | Extrac. líquida acrilonitrilo 320.038 | |
| RESULTADOS | | |
| Q condensador (kcal/hr) | -1.726E6 | -1.389E6 |
| Q rehervidor (kcal/hr) | 2.210E6 | 0.695E6 |
| R/D | 8.3630 | 3.8019 |
| CORRIENTES DE SALIDA | | |
| 23: DOMO | | |
| T (C) | 28.4 | 29.0 |
| FLUJO TOTAL (kg/hr) | 793.744 | 796.000 |
| Agua | 0.345E-11 | 3.000 |
| Acrilonitrilo | 0.000 | 0.000 |
| Acido cianhídrico | 793.744 | 793.000 |
| 28: FONDOS | | |
| T (C) | 91.8 | 90.0 |
| FLUJO TOTAL (kg/hr) | 6993.12 | 6995.00 |
| Agua | 0.797E-11 | 7.000 |
| Acrilonitrilo | 6993.12 | 6985.00 |
| Acido cianhídrico | 0.132E-11 | 0.000 |
| 25: LATERAL | | |
| T (C) | 76.9 | 80.0 |
| FLUJO TOTAL (kg/hr) | 18723.1 | 18691.0 |
| Agua | 1555.71 | 1544.0 |
| Acrilonitrilo | 16982.2 | 16962.0 |
| Acido cianhídrico | 185.205 | 185.0 |

(8.36) es muy diferente al de diseño. Esto se debe, probablemente, a los parámetros utilizados para especificar la torre.

A diferencia del caso anterior, se especificó no el flujo total del domo, sino el flujo de un componente. Así, al exigir una determinada cantidad de flujo de ácido cianhídrico en el domo, se forzó el resultado, obteniendo un incremento notorio en el valor de R/D y, consecuentemente, también el gasto de energía térmica.

2. Temperatura de las corrientes de salida y perfil de temperatura.

- En la tabla 5.3 se observa que los valores calculados de temperatura para las corrientes de salida (domo, lateral y fondos), son muy aproximadas a las de diseño.

- En cuanto al perfil de temperatura (figura 5.14), es notoria la influencia que tiene sobre el mismo la entrada y salida de corrientes. El perfil se mantiene lineal en la parte inferior de la torre (platos 62 al 40). En los platos 38 y 39 existe una salida de corriente líquida a 80°C y la entrada de una corriente lateral a 40°C, respectivamente. Juntas bajan sensiblemente la temperatura de la columna. Después, el perfil se mantiene lineal hasta la etapa 21, donde entra la corriente líquida de alimentación a 60°C, bajando drásticamente la temperatura de la columna. En la parte superior (platos 1 al 15), el perfil se mantiene nuevamente lineal.

3. Perfil de flujo de líquido y vapor (figura 5.15)

Se observa que el perfil de líquido tiene dos grandes variaciones que se deben únicamente a la entrada y salida de corrientes:

- A la entrada de la corriente de alimentación aumenta notablemente,
- En el plato donde se efectúa la extracción lateral (plato 38)

PERFIL DE TEMPERATURA TORRE ADA-106

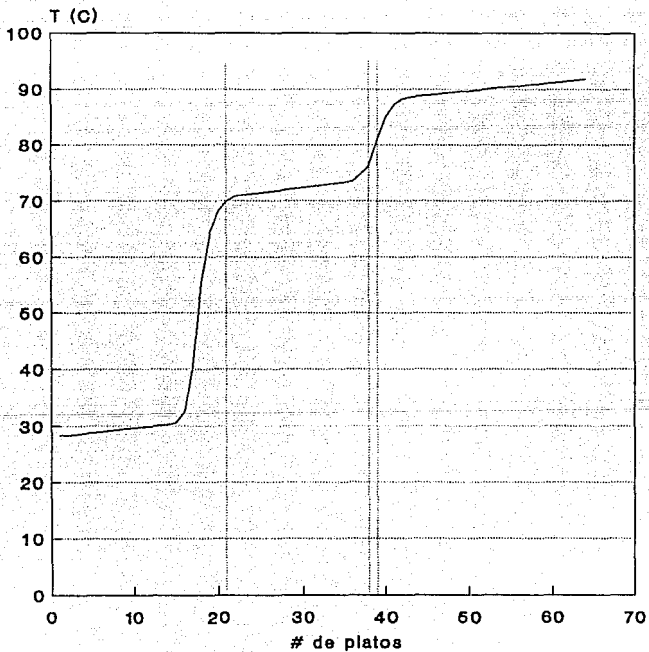
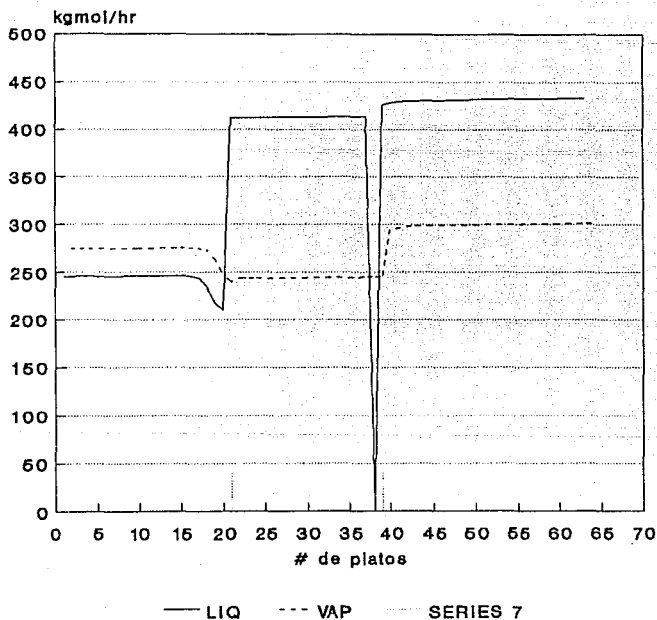


FIGURA 5.14

PERFIL DE FLUJOS TORRE ADA-106



MODELO PRSV

FIGURA 5.15

disminuye practicamente a cero, para volver a aumentar a la entrada de la corriente lateral proveniente del decantador (plato 39).

En cuanto al perfil de vapor, éste es lineal en la parte inferior de la torre, descendiendo a la altura de los platos 38-39, posiblemente debido a la disminución en temperatura. El perfil continúa lineal hasta el plato 21, donde nuevamente aumenta, ya que parte de la corriente de alimentación se evapora.

4. Diagramas de fase de los componentes.

En las figuras 5.16 y 5.17 se muestran los diagramas de fase acrilonitrilo-HCN y agua-HCN generados a la presión de domo de la torre. En ambos observamos que el HCN es el componente más volátil. Por lo tanto, se concentra en el domo de la torre, de donde se extrae practicamente puro en forma de vapor a la temperatura de 32°C (su punto de ebullición es de 26°C a $P=1$ atm).

Al eliminar todo el HCN por la parte superior de la torre, queda una mezcla acrilonitrilo-agua, compuesta aproximadamente por un 92% en peso de acrilonitrilo. Según el diagrama de fases correspondiente (figura 5.18), la mezcla se encuentra del lado derecho del diagrama, en la zona donde se invierte el azeótropo y cambia la volatilidad de los componentes. Así, siendo el agua más volátil que el acrilonitrilo, ésta se concentra en la parte media de la torre, de donde se elimina por medio de una extracción lateral al decantador. Del decantador, se recupera la fase orgánica que contiene acrilonitrilo en su mayor parte y se regresa a la torre, de donde será extraído casi puro por la corriente del fondo.

DIAGRAMA DE FASES
ACRILONITRILLO-HCN

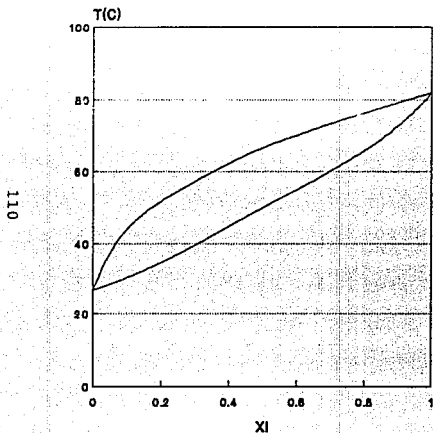


FIGURA 5.16

TORRE 106
P=1.13

DIAGRAMA DE FASES
H2O-HCN

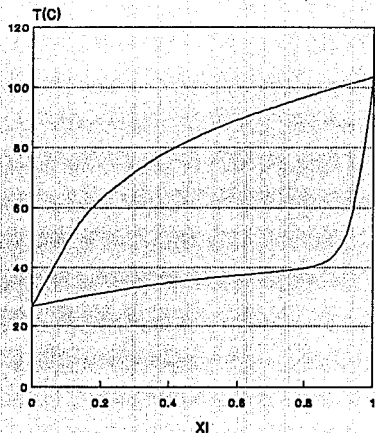
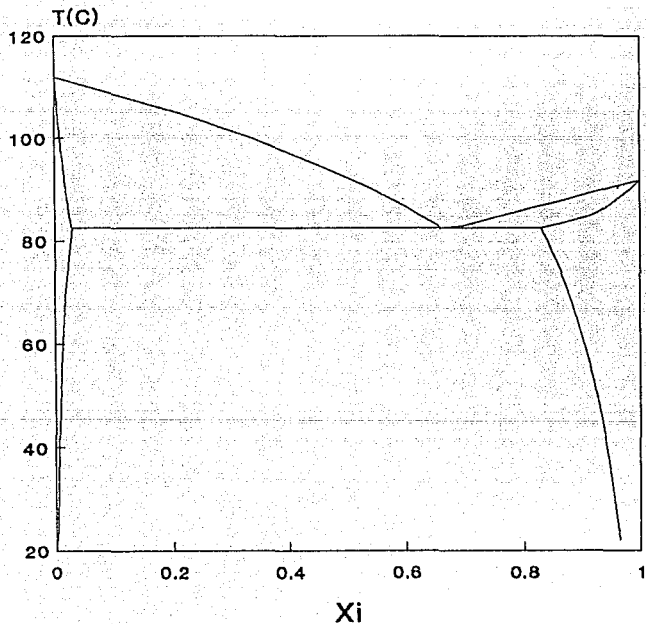


FIGURA 5.17

TORRE 106
P=1.13 atm

DIAGRAMA DE FASES ACRILONITRILO-AGUA



TORRE 106
P=1.52 atm

FIGURA 5.18

D. FRACCIONADORA DE ACETONITRILLO (ADA-105)

(figura 5.19)

Esta es una torre muy sencilla, cuyo objetivo es separar el acetonitrilo, junto con el HCN que pudiera haber en la corriente, del agua. Esta última se recircula a la torre de recuperación.

La alimentación es una corriente de vapor que se inyecta en la parte inferior de la torre (a 107°C), y que sirve para calentar la misma, ya que no tiene rehervidor. La composición de la corriente de entrada es:

| | fracción molar | % en peso |
|--------------|----------------|-----------|
| agua | 0.9494 | 89.3 |
| acetonitrilo | 0.0473 | 10.2 |
| HCN | 0.0033 | 0.5 |

Los parámetros especificados fueron:

- Flujo total de destilado: 20.525 kmol/hr
- No hay rehervidor

Los resultados de la simulación se presentan en la tabla 5.4.

Para estudiar el funcionamiento de esta torre, se analizaron:

1. Perfil de temperatura (figura 5.20)

Se mantiene lineal a todo lo largo de la torre, excepto en los cuatro primeros platos, en los que la temperatura cae aproximadamente 20°C.

FRACCIONADORA DE ACETONITRILO ADA-105

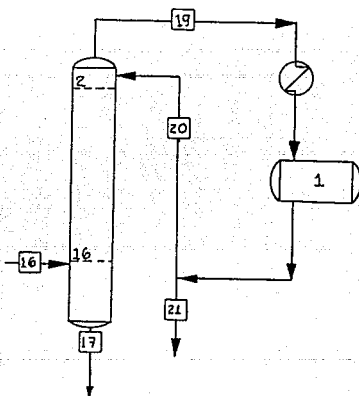


FIGURA 5.19

ADA-105
FRACCIONADORA DE ACETONITRILLO
TABLA 5.4

| | MODELO PRSV | DATOS DE DISEÑO |
|-------------------------------|--------------------------|-----------------|
| ESPECIFICACIONES | | |
| Modelo Keq | PRSV | |
| Modelo H | PRSV | |
| Especificación condensador | Flujo total destilado | |
| Especificación rehevador | No hay rehevador | |
| Especificación salida lateral | No hay salidas laterales | |
| RESULTADOS | | |
| Q condensador (kcal/hr) | -1.401E6 | -1.457E6 |
| Q rehevador (kcal/hr) | - | - |
| R/D | 7.015 | 6.002 |
| CORRIENTES DE SALIDA | | |
| 21: DOMO | | |
| T (C) | 78.1 | 94.0 |
| FLUJO TOTAL (kg/hr) | 520.728 | 520.000 |
| Agua | 243.633 | 247.000 |
| Acetonitrilo | 261.309 | 261.000 |
| Acido cianhídrico | 12.7864 | 12.00 |
| 17: FONDOS | | |
| T (C) | 103.8 | 107.0 |
| FLUJO TOTAL (kg/hr) | 2270.32 | 2268.00 |
| Agua | 2248.04 | 2245.00 |
| Acetonitrilo | 22.054 | 22.00 |
| Acido cianhídrico | 0.224 | 1.00 |

PERFIL DE TEMPERATURA TORRE ADA-105

T (C)

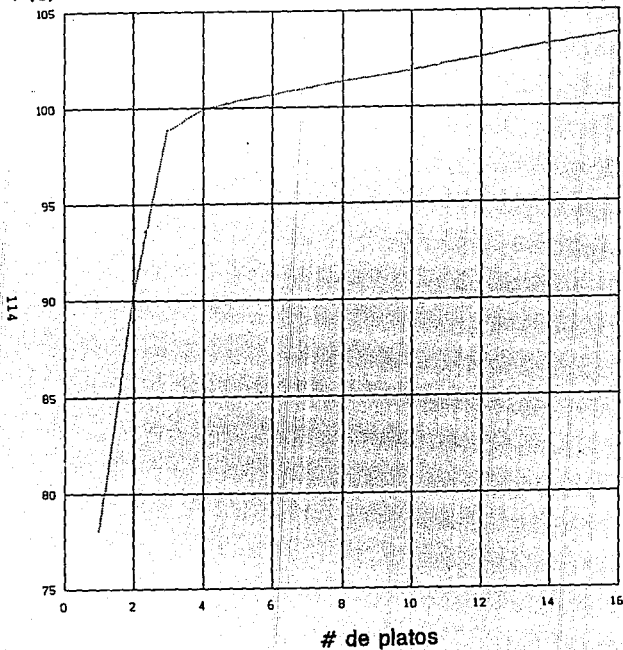


FIGURA 5.20

2. Perfiles de flujo de líquido y vapor (figura 5.21)

Son lineales a todo lo largo de la torre (el de líquido va por arriba del de vapor), mostrando sólo un pequeño incremento en la parte superior de la torre (platos 1 al 3).

3. Perfil de flujo por componente (figura 5.22)

Muestra que tanto el acetonitrilo como el ácido cianhídrico se concentran en la parte superior de la torre (platos 1-4), zona donde al mismo tiempo baja la concentración de agua.

Al analizar este perfil, podría dar la impresión de que la torre está sobrediseñada, puesto la separación se lleva a cabo en los primeros 5 torres. Sin embargo, si se estudian las características de la torre se llega a la conclusión de que es una torre muy flexible, diseñada para usos múltiples, como por ejemplo podría producir un acetonitrilo al 70% en peso de pureza (ver capítulo IV, punto B.3)

4. Diagrama de fase acetonitrilo-agua (figura 5.23)

Se observa que el sistema acetonitrilo-agua forma un azeótropo similar al del sistema acrilonitrilo-agua. Sólo que en este caso, el sistema es más rico en agua que en acetonitrilo, por lo que se encuentra en la zona del diagrama en que éste es más volátil que el agua.

Por lo tanto, el acetonitrilo se concentra en la parte superior de la torre, por donde se elimina. Así, entra a la parte inferior de la torre en una concentración al 10.2% en peso y sale por el domo en una concentración 50.2% en peso. Mientras, la corriente líquida del fondo, que se recircula a la torre de recuperación, sólo tiene un 1% en peso de acetonitrilo.

PERFIL DE FLUJOS TORRE ADA-105

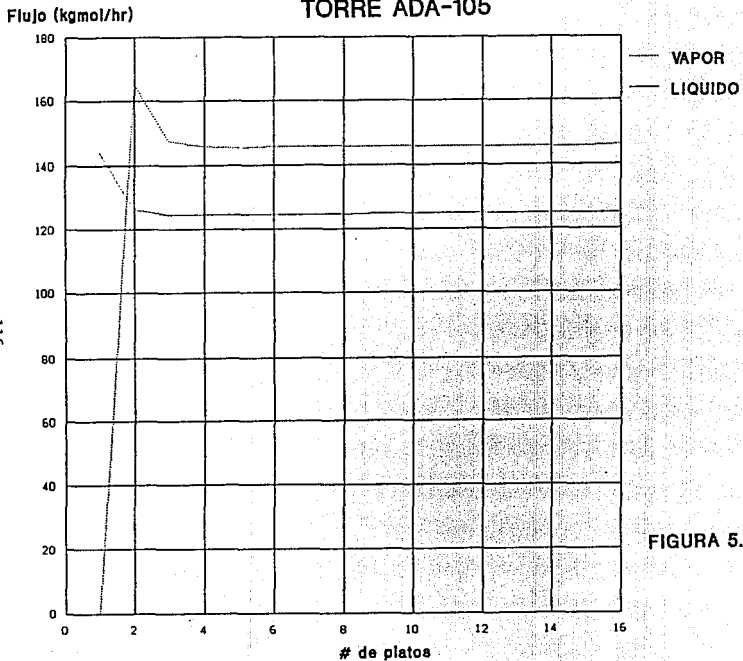


FIGURA 5.21

FLUJO POR COMPONENTE TORRE ADA-105

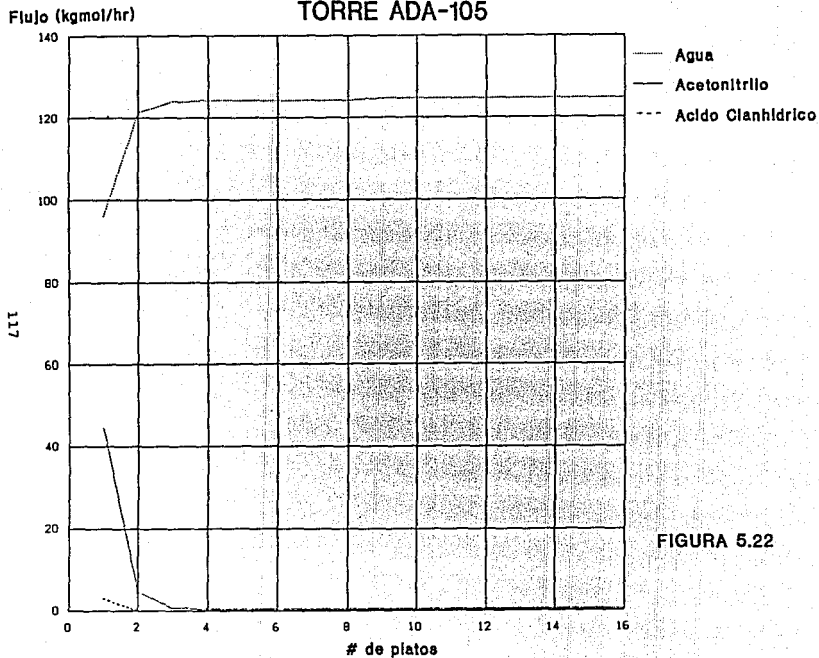
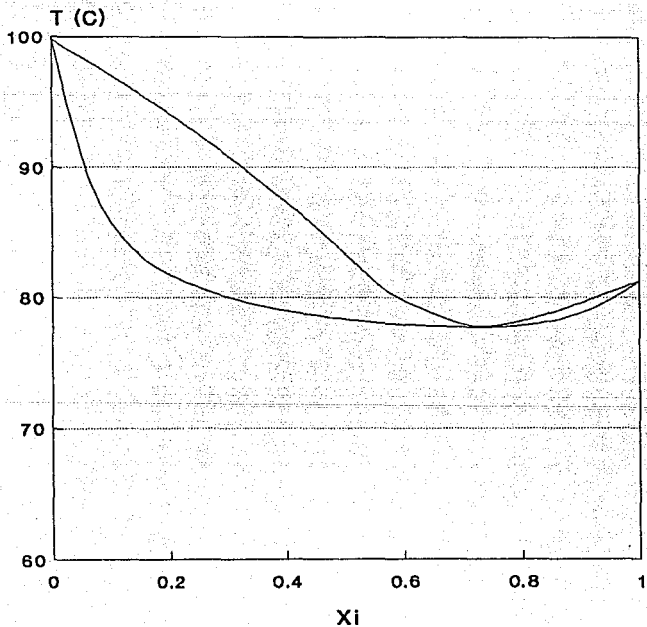


FIGURA 5.22

DIAGRAMA DE FASE ACETONITRILO-AGUA



TORRE 105
P=1 atm

FIGURA 5.23

E. TORRE DE RECUPERACION (ADA-104) (figura 5.24)

Esta es una torre bastante más compleja que las anteriores. La alimentación (plato 32) esta compuesta por la unión de dos corrientes provenientes de la torre de apagado y del absorbedor. Esta corriente de entrada está compuesta por un 93.4% en peso de agua, 5.7% acrilonitrilo, 0.7% acetonitrilo y 0.2% HCN. Se le unen otras pequeñas corrientes provenientes de la torre de producto y de la columna de cabezas, compuestas también por agua y pequeñas cantidades de orgánicos, que se pretende recuperar.

Por la parte alta de la torre se separan el acrilonitrilo y el HCN, junto con algo de agua. Por la parte media, sale el acetonitrilo hacia el fraccionador, y por la parte inferior, el agua y los componentes pesados.

Desgraciadamente, al presentar tantas complicaciones, los resultados de esta simulación no fueron tan favorables como los obtenidos en las torres anteriores. En la tabla 5.5 se puede observar que los valores de temperatura y composición de las corrientes de salida no son tan cercanos a los de diseño como en los otros casos. De esta manera, el perfil obtenido de temperatura (figura 5.25), resulta solamente aproximado y no es de demasiada utilidad en el análisis del funcionamiento de la torre. Así es que éste se estudiará con base al diagrama de flujo de proceso y los diagramas de fase.

Al observar los puntos de ebullición de los compuestos que maneja la torre:

| | |
|-------------------|-----------|
| ácido cianhídrico | 26°C |
| acrilonitrilo | 78-79°C |
| acetonitrilo | 81.6-82°C |
| agua | 100°C |

TORRE DE RECUPERACION

ADA-104

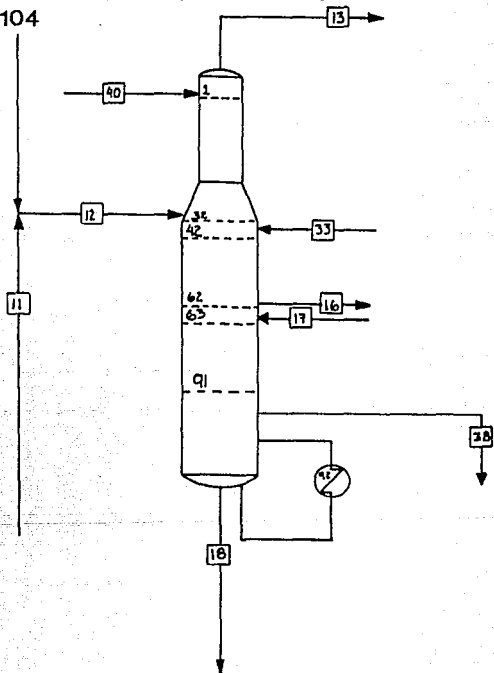


FIGURA 5.24

ADA-104
TORRE DE RECUPERACION
TABLA 5.5

| ESPECIFICACIONES | MODELO PRSV | DATOS DE DISEÑO |
|---|--------------------------------|------------------------|
| Modelo Keq | PRSV | |
| Modelo H | PRSV | |
| Especificación condensador | - | |
| Especificación rehervidor | Temperatura: 118 C | 118 C |
| Especificación salida lateral 1 (kmol/hr) | Extracción líquida 145.829 | 145.829 |
| Especificación salida lateral 2 (kmol/hr) | Extracción líquida 10,277.9 | 10,277.9 |
| RESULTADOS | | |
| Q rehervidor (kcal/hr) | 2.210E6 | 0.695E6 |
| CORRIENTES DE SALIDA | | |
| 13: DOMO | | |
| T (C) | 55.52 | 75.00 |
| FLUJO TOTAL (kg/hr) | 112.12 | 244.968 |
| Agua | 19.50 | 79.278 |
| Acrilonitrilo | 102.97 | 135.528 |
| Acetonitrilo | - | - |
| Acido cianhídrico | 5.52 | 31.407 |
| 18: FONDO | | |
| T (C) | 118.0 | 118.0 |
| FLUJO TOTAL (kg/hr) | 915.711 | 800.55 |
| Agua | 915.42 | 800.55 |
| Acrilonitrilo | 0.20 | - |
| Acetonitrilo | 0.20 | - |
| Acido cianhídrico | 0.19 | - |
| 18: LATERAL | | |
| T (C) | 75.8 | 107 |
| FLUJO TOTAL (kg/hr) | 145.83 | 145.83 |
| Agua | 141.99 | 0.48 |
| Acrilonitrilo | 3.87 | - |
| Acetonitrilo | 0.11 | 6.902 |
| Acido cianhídrico | 0.83 | 138.44 |
| 38: LATERAL | | |
| T (C) | 109.3 | 118.0 |
| FLUJO TOTAL (kg/hr) | 8243.0 | 8243.11 |
| Agua | 8180.0 | 8243.11 |
| Acrilonitrilo | 30.82 | - |
| Acetonitrilo | 6.58 | - |
| Acido cianhídrico | 25.35 | - |

PERFIL DE TEMPERATURA TORRE ADA-104

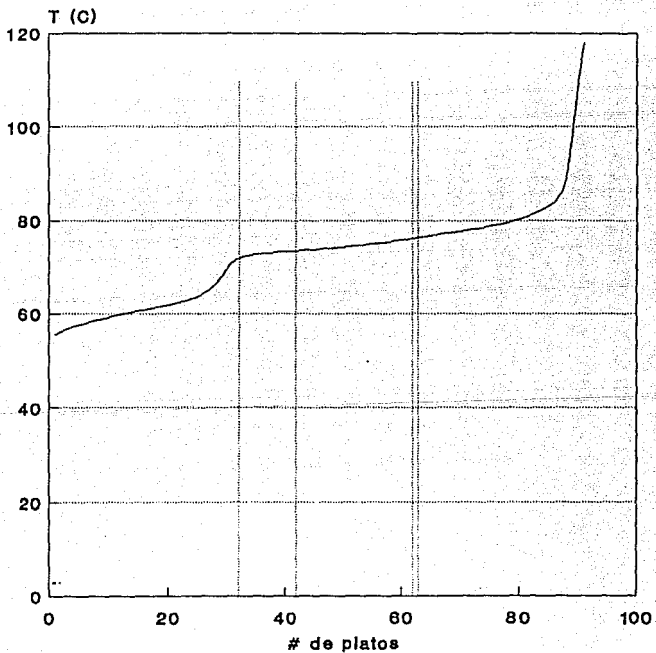


FIGURA 5.25

se ve que el componente más volátil es el HCN. Por lo tanto, éste se evaporará en su totalidad y saldrá junto con el producto del domo. Queda por resolver la separación de los otros tres componentes.

Los diagramas de fase acrilonitrilo-agua y acetónitrilo-agua a la presión de la etapa de alimentación (aproximadamente 1.3 atm) se muestran en las figuras 5.26 y 5.27, respectivamente. En ellos también se señala la temperatura aproximada de la etapa de alimentación (80.06 °C). Así, permiten hacer un análisis somero de la separación.

A condiciones de: (a) altas concentraciones de agua, que es el caso del sistema que se analiza (lado izquierdo de los diagramas), y (b) a la temperatura de la corriente de alimentación, pasan dos cosas:

- En el sistema acrilonitrilo-agua se presenta la evaporación del azeótropo,

- y en el sistema acetónitrilo-agua no hay evaporación, sólo existe la fase líquida.

Por lo tanto, en un sistema acrilonitrilo-acetónitrilo-agua a estas condiciones, existirán dos fases:

1era: la fase líquida, compuesta por acrilonitrilo, acetónitrilo y agua,

2da: la fase vapor, compuesta por acrilonitrilo y agua, exclusivamente.

De esta manera, se logra la separación acetónitrilo-acrilonitrilo. Se observa además que, al llegar el acrilonitrilo al domo de la torre, se ha logrado una muy buena separación no solo con respecto al

DIAGRAMA DE FASE
ACRILONITRILO-AGUA

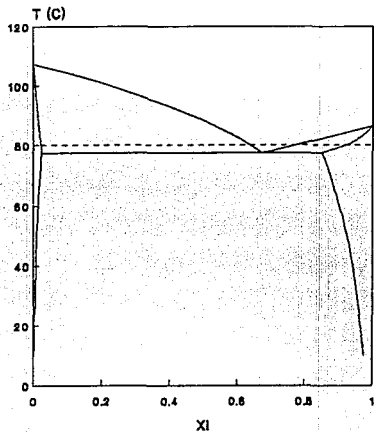


FIGURA 5.26

TORRE 104
P=1.3 atm

DIAGRAMA DE FASE
ACETONITRILO-AGUA

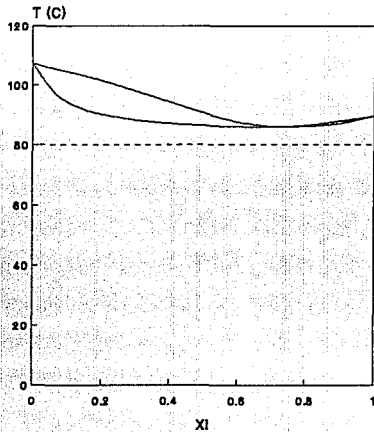


FIGURA 5.27

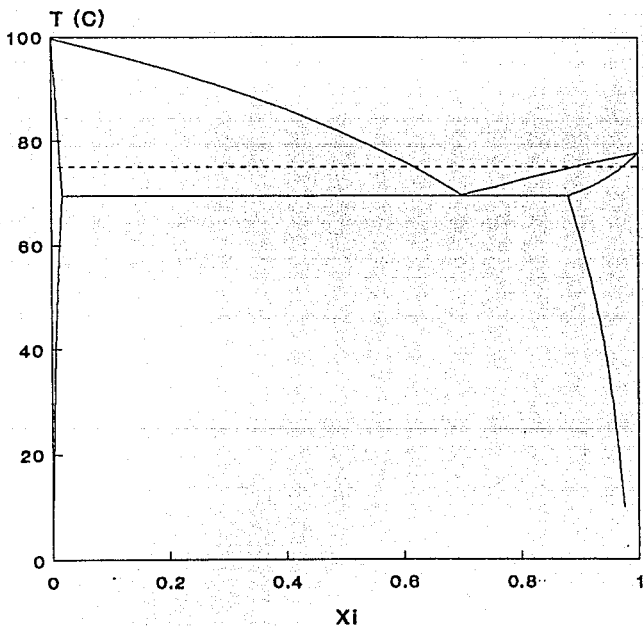
TORRE 104
P=1.3 atm

acetonitrilo, sino también respecto al agua. La corriente que sale por el domo en forma de vapor a la temperatura de 75°C está compuesta por acrilonitrilo en su mayor parte (figura 5.28).

Por otra parte, la corriente líquida conteniendo acetonitrilo, acrilonitrilo y agua ha ido bajando por la torre empobreciéndose en acrilonitrilo. A la altura del plato de extracción lateral, la corriente ya no contiene acrilonitrilo, la temperatura ha alcanzado 107°C y la presión aproximadamente 1.5 atm. En estas condiciones, la fase vapor de la mezcla acetonitrilo-agua, que se retira por la corriente lateral, contiene la mayor fracción posible de acetonitrilo a pesar de la baja proporción del acetonitrilo en la mezcla, según observamos en el diagrama (figura 5.29).

Una vez eliminados el ácido cianhídrico, el acrilonitrilo y el acetonitrilo, el agua sale por el fondo de la torre junto con los componentes pesados.

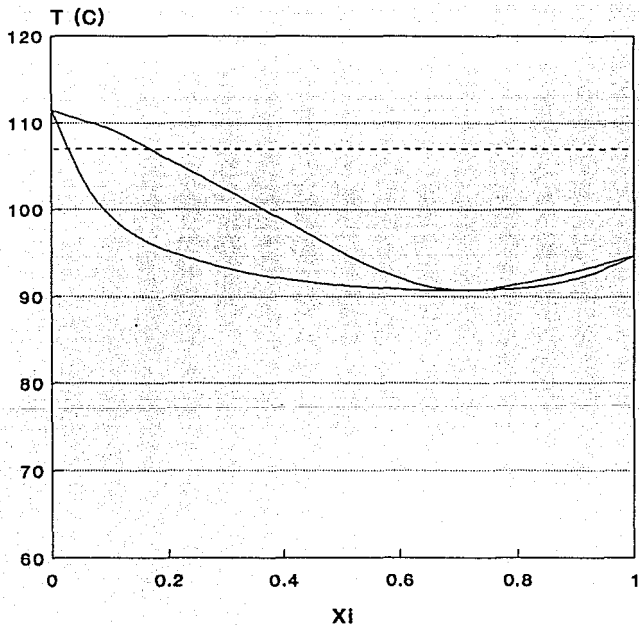
DIAGRAMA DE FASE ACRILONITRILO-AGUA



TORRE 104
P=1 atm

FIGURA 5.28

DIAGRAMA DE FASE ACETONITRILO-AGUA



TORRE 104
P=1.5 atm

FIGURA 5.29

VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este trabajo se planteó la necesidad de tener un mayor conocimiento termodinámico de los procesos químicos que se manejan en la industria. Para ello, es necesario contar con modelos apropiados que nos permitan reproducir las condiciones de operación adecuadamente. En este caso, el modelo a utilizar son las ecuaciones de estado.

Al trabajar con mezclas altamente no lineales la calidad predictiva de la ecuación de estado no resulta suficiente, por tanto surge la necesidad de manejar parámetros de interacción binaria que ayuden a reproducir más adecuadamente el comportamiento de estas mezclas.

El modelo que se propuso en esta tesis es la ecuación PRSV con la regla de mezclado de Sandoval-Vera de dos parámetros binarios. Este se planteó como una opción más apropiada que los modelos de un parámetro, y se estudió su efecto bajo diversas condiciones.

Durante el desarrollo del trabajo se llegó a una serie de resultados y conclusiones que es importante retomar:

1. La ecuación que incluye los parámetros de interacción binaria (PRSV) reproduce adecuadamente los datos experimentales P-T-x₁ (figuras 2.2 y 2.3).
2. El uso de estos parámetros en las ecuaciones de estado altera la forma de las curvas de evaporación de las mezclas ejemplificadas. Además, para los casos específicos que se manejan, se hacen más pequeños los rangos de temperatura en las que se lleva a cabo la

evaporación (tabla 2.3 y 2.4 y figuras 2.4 y 2.5).

3. La implantación de los módulos adicionales programados con la ecuación PRSV fue satisfactoria, ya que fue posible adaptarlos a los dos simuladores usados (MIN-SIM y CHEMCAD), y obtener resultados satisfactorios al trabajar con ellos (ver tabla 5.1).

4. Se comprobó la influencia del uso de los parámetros binarios simulando un flash a condiciones preestablecidas. Se observa que:

a) Las diferencias obtenidas entre los tres modelos (SRK, PR y PRSV) utilizados son importantes. Resulta especialmente contrastante que mientras para los modelos SRK y PR el valor de L/V es menor que uno, el valor para el modelo PRSV es mucho mayor que uno: 4.341 (ver tabla 3.4).

b) Los valores de K_{eq} para los cuatro compuestos son muy similares para los modelos SRK y PR, y sensiblemente diferentes de los obtenidos con el modelo PRSV (figura 3.2 y figura 5.1).

De donde se puede concluir que el uso de los parámetros binarios afecta notablemente no sólo los valores de K_{eq} obtenidos, sino que en determinadas circunstancias también las composiciones y la proporción líquido-vapor en la mezcla.

5. También es notoria la influencia de los parámetros binarios en el incremento de entalpía que resulta de aumentar la temperatura y pasar de líquido saturado a vapor saturado. Se observa que aunque las curvas obtenidas con los modelos SRK y PR son muy similares, el modelo PRSV describe curvas de vaporización con notables diferencias (ver figuras 5.2 y 5.3).

6. De la comparación de los resultados de la simulación de las torres usando diferentes modelos (tabla 5.2 y figuras 5.5 y 5.6), se concluye que:

- a) los modelos usados reproducen satisfactoriamente los datos de diseño,
- b) la simulación efectuada usando el modelo PRSV reproduce los datos de diseño mejor que los otros dos modelos.

7. Se llega a la conclusión de que, en mezclas de este tipo, el uso de dos parámetros binarios (ecuación PRSV) tiene una influencia mayor sobre los resultados obtenidos que la que pudiera tener el cambio en el término atractivo que existe entre los modelos SRK y PR. Resalta la gran importancia de contar no solo con una ecuación de estado, sino de elegir la regla de mezclado adecuada para que juntas conformen el modelo termodinámico más apropiado a las necesidades del sistema.

8. Por último, usando toda la información termodinámica generada y los resultados de la simulación de las torres, se procedió a estudiar el funcionamiento de las mismas (capítulo V). A través del análisis de información como perfiles de temperatura, de presión, de flujo de líquido y vapor, de composición; y las variables de las corrientes de salida, se estudiaron las características de las torres, como por ejemplo:

- el número de etapas de la torre,
- los rangos de temperaturas y presiones que maneja,
- la ubicación de etapas de entrada y salida,
- el orden de separación de componentes.
- como se lleva a cabo la separación de los mismos

Se concluye que este tipo de estudios es indispensable para el entendimiento de un proceso. Es necesario dejar de operar los equipos "a ciegas", sin comprender realmente lo que está pasando, para pasar a tener un conocimiento más profundo de los fenómenos que ocurren.

El siguiente paso es, usando este conocimiento junto con las herramientas que se han manejado (simuladores, modelos termodinámicos, etc.), hacer una análisis de sensibilidad del proceso.

Este análisis de sensibilidad permitirá:

- entender mejor el proceso, al verificar qué pasa cuando se alteran ciertas variables.
- resolver los problemas que se presenten, "jugando" con las variables en los simuladores y observando cual es el efecto.
- y llevar a cabo el primer paso hacia la optimización del proceso.

Por lo tanto, es necesario que el ingeniero responsable de un proceso lo estudie a profundidad, para entender su funcionamiento y poder no sólo operarlo correctamente, sino también enfrentarse a las dificultades que aparezcan, e inclusive, optimizarlo. Y para ello, cabe recalcar que cuenta con herramientas tan valiosas como son la termodinámica y los modelos de simulación de procesos.

APENDICE A

ECUACIONES DE ESTADO SOAVE-REDLICH-KWONG-MATHIAS (SRKM) Y PENG-ROBINSON-STRYJEK-VERA (PRSV)

De acuerdo con Schmidt y Wenzel¹⁷, las ecuaciones SRK y PR pueden representarse de la forma:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + uV + w b^2} \quad (\text{A.1})$$

que en función de la densidad molar ($\rho=1/V$) puede escribirse como:

$$P = \frac{\rho RT}{1-\rho b} - \frac{a(T)}{1 + u\rho b + w\rho^2 b^2} \quad (\text{A.2})$$

Los parámetros a y b para la mezcla se calculan mediante las siguientes reglas de mezclado:

$$b = \sum x_i b_i \quad (\text{A.3})$$

$$b_i = \Omega_b RT_{c,i}/P_{c,i} \quad (\text{A.4})$$

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (\text{A.5})$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - \delta_{ij}) \quad (\text{A.6})$$

$$a_i = \Omega_a (RT_{c,i}/P_{c,i}) \alpha_i \quad (\text{A.7})$$

donde b_i y a_i son las constantes características del componente i puro.

APENDICE A

ECUACIONES DE ESTADO SOAVE-REDLICH-KWONG-MATHIAS (SRKM) Y PENG-ROBINSON-STRYJEK-VERA (PRSV)

De acuerdo con Schmidt y Wenzel¹⁷, las ecuaciones SRK y PR pueden representarse de la forma:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + ubV + wb^2} \quad (\text{A.1})$$

que en función de la densidad molar ($\rho=1/V$) puede escribirse como:

$$P = \frac{\rho RT}{1-\rho b} - \frac{a(T)}{1 + u\rho b + w\rho^2 b^2} \quad (\text{A.2})$$

Los parámetros a y b para la mezcla se calculan mediante las siguientes reglas de mezclado:

$$b = \sum x_i b_i \quad (\text{A.3})$$

$$b_i = \Omega_b RT_{c,i}/P_{c,i} \quad (\text{A.4})$$

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (\text{A.5})$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - \delta_{ij}) \quad (\text{A.6})$$

$$a_i = \Omega_a (RT_{c,i}/P_{c,i}) \alpha_i \quad (\text{A.7})$$

donde b_i y a_i son las constantes características del componente i puro.

Usando la regla de mezclado GMR2 según Sandoval-Vera²³, las ecuaciones para el cálculo de δ_{ij} son:

$$\delta_{ij} = \bar{k}_{ij} + x_i \Delta k_{ij} + x_j \Delta k_{ji} \quad (\text{A. 8})$$

$$\bar{k}_{ij} = 0.5 (k_{ij} + k_{ji}) \quad (\text{A. 9})$$

$$\Delta k_{ij} = 0.5 (k_{ij} - k_{ji}) \quad (\text{A. 10})$$

Por último, tomando en cuenta las modificaciones sugeridas por Mathias y Stryjek-Vera, las ecuaciones para el cálculo de α , en función de la temperatura reducida $T_r = T/T_c$, son:

para $T_r \leq 1$:

$$\alpha_1 = [1 + m_1(1-T_r)^{0.5} - q_1(1-T_r)(0.7-T_r)]^{0.5} \quad (\text{A. 11})$$

para $T_r > 1$:

$$\alpha_1 = \exp [(2c_1 - 1)/c_1 (1 - T_r^{c_1})]^2 \quad (\text{A. 12})$$

$$c_1 = 1 + 0.5m_1 + 0.3q_1 \quad (\text{A. 13})$$

$$m_1 = c_1 + c_2\omega_1 + c_3\omega_1^2 + c_4\omega_1^3 \quad (\text{A. 14})$$

Estas son las ecuaciones completas para los modelos de SRKM y PRSV; en la tabla A.1 se presentan los valores de sus constantes.

T A B L A A . 1

CONSTANTES PARA LA ECUACION
DE ESTADO CUBICA

| | RKSM | PRSV |
|------------|------------|-------------|
| u | 1 | 2 |
| w | 0 | -1 |
| Ω_a | 0.42748023 | 0.45723553 |
| Ω_b | 0.08664035 | 0.077796074 |
| c1 | 0.48508 | 0.378893 |
| c2 | 1.55171 | 1.4897153 |
| c3 | -0.15613 | -0.17131848 |
| c4 | 0 | 0.0196554 |
| A0 | 4.93396 | 5.87736 |
| A2 | 4.663721 | 5.549465 |
| po | 0.259921 | 0.2530766 |

Propiedades para cada componente:

$T_{ci}, P_{ci}, w_i, q_i;$

$i = 1, 2, \dots, n_c$

Parámetros binarios para cada pareja i-j

k_{ij}, k_{ji}

$(k_{ii}=0)$

$i=1,2,\dots,n_c; j=1,2,\dots,n_c$

Referencia: Bazúa Rueda, Enrique "Notas del Curso Propiedades Termodinámicas"
Facultad de Química, UNAM, 1990.

APENDICE B

CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS USANDO
LA ECUACION DE ESTADO PRSV

B.1. FORMA ADIMENSIONAL DE LA ECUACION DE ESTADO

Si se retoma la ecuación A.2, explicita en la densidad molar:

$$P = \frac{\rho RT}{1 - \rho b} - \frac{a(T)\rho^2}{1 + u\rho b + w\rho^2 b^2} \quad (\text{A.2})$$

y se emplean variables adimensionales, definidas como:

$$Z = PV/(RT) \quad (\text{B.1})$$

$$A_1 = a_1 P / (RT)^2 = \Omega_a (P/P_{c1}) (T_c/T)^2 \alpha_1 \quad (\text{B.2})$$

$$A_{1j} = a_{1j} P / (RT)^2 = (A_1 A_j)^{0.5} (1 - \delta_{1j}) \quad (\text{B.3})$$

$$B_1 = b_1 P / (RT) = \Omega_b (P/P_{c1}) (T/T_{c1}) \quad (\text{B.4})$$

$$A = a P / (RT)^2 = \sum \sum x_i x_j A_{ij} \quad (\text{B.5})$$

$$B = b P / (RT) = \sum x_i B_i \quad (\text{B.6})$$

$$\rho = b/V = B/Z \quad (\text{B.7})$$

la ecuación puede reescribirse en la siguiente forma:

$$B = \frac{Pb}{RT} = \frac{\rho}{1 - \rho} - \frac{(A/B)\rho^2}{1 + u\rho + w\rho^2} \quad (\text{B.8})$$

Se observa que todas las variables han quedado en forma adimensional, lo que facilita su manejo. Esto es especialmente importante en el caso de la densidad reducida; aunque no se use ningún subíndice para designarla, en adelante se trabajará con la ρ reducida adimensional

como la define la ecuación B.7.

La ecuación B.8 puede reorganizarse en función del factor de compresibilidad (sustituyendo B.7 en B.8) llegando a la ecuación cúbica en Z:

$$Z^3 - (1+B-uB)Z^2 + (A-uB-uB^2+wB^2)Z - (AB+wB^2+wB^3) = 0 \quad (B.9)$$

y para el caso particular de la ecuación PRSV se obtiene:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (B.10)$$

Esta es la forma de la ecuación PRSV con la que estaremos trabajando, ya que tiene la ventaja de ser adimensional.

B.2. EXPRESIONES PARA EL CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS

Partimos de las ecuaciones generales para el cálculo de propiedades, explícitas en la presión.

$$\Delta H = H - H^{\#} = \int_{\infty}^V [T \frac{\partial P}{\partial t} - P] dV + PV - RT \quad (B.11)$$

$$\Delta S = S - S^{\#} = \int_{\infty}^V [\frac{\partial P}{\partial T} - R/V] dV + R \ln Z \quad (B.12)$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_{\infty}^V [1/V - RT(\frac{\partial P}{\partial N_i})] dV - \ln Z \quad (B.13)$$

Estas ecuaciones se obtienen de las derivadas de las propiedades con respecto al volumen, a temperatura constante (Relaciones de Maxwell). Una explicación más detallada la presenta Bazúa en "Propiedades Termodinámicas, Notas del Curso"².

Las integrales que aparecen en las ecuaciones B.11 a B.13 son relaciones que nos permiten conocer las desviaciones de las propiedades respecto al comportamiento ideal. Pueden ser evaluadas empleando la ecuación de estado de la forma B.1. Evaluando de esta manera, con las variables adimensionales definidas, las ecuaciones de cálculo de entalpía, entropía y fugacidad para el caso de mezclas, quedan de la siguiente forma:

$$\Delta H = RT [Z - 1 \{ (A' - A)/B \} \mathcal{L}] \quad (B.14)$$

$$\Delta S = R [\ln(Z-B) + A'/B \mathcal{L}] \quad (B.15)$$

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln(Z-B) + (Z-1)B_i/B + A/B(B_i/B - \bar{A}_i/A) \mathcal{L} \quad (B.16)$$

donde definimos los parámetros \mathcal{L} , A' , y \bar{A}_i , de la siguiente manera:
el parámetro \mathcal{L} :

$$\mathcal{L} = 1/(2 \cdot 2^{0.5}) \ln [\{Z+B(1+2^{0.5})\} / \{Z+B(1-2^{0.5})\}] \quad (B.17)$$

el parámetro A' :

$$A' = 0.5 \sum \sum x_i x_j A_{ij} (T/a_i^* da_i/dT + T/a_j^* da_j/dT) \quad (B.18)$$

en esta ecuación las parciales se calculan expresando a en términos de α según se explicó en el apéndice A, resultando en las expresiones:

para $T \leq T_r$:

$$T/a_i^* da_i/dT = \{1/\alpha_j^{0.5}\} [-m_i T_r^{0.5} + q_i \{3.4 T_r - 4 T_r^2\}] \quad (B.19)$$

y para $T > T_r$:

$$T/a_i^* da_i/dT = -2(c_i - 1)(T_r)^{c_i} \quad (B.20)$$

donde la ecuación para el cálculo de c_i es la misma que ya se había especificado en la A.13.

Con estas ecuaciones podemos calcular la entalpía, la entropía y la fugacidad de mezclas multicomponentes tanto para líquido como para vapor.

El factor de compresibilidad (Z) se calcula resolviendo la ecuación B.10 ya sea analíticamente o por un método numérico. La solución de esta ecuación se trata en forma detallada en el apéndice C.

Un esquema sencillo del cálculo de propiedades de mezclas puede plantearse el siguiente manera:

A partir de: $T_{ci}, P_{ci}, \omega_i, k_{ij}, C_{pi}$ de cada componente
 T, P

obtener: $A^L(T, P, x), A^V(T, P, y), B^L(T, P, x), B^V(T, P, y)$

calcular: $Z^L(A^L, B^L)$ y $Z^V(A^V, B^V)$

y determinar: $H^L, S^L, \phi_i^L, H^V, S^V,$ y ϕ_i^V

Es claro que el cálculo de propiedades termodinámicas, usando este tipo de ecuaciones de estado, requiere del uso de una computadora debido a la gran cantidad de operaciones que es necesario efectuar; sin embargo, las ventajas que representa justifican sobradamente este requisito.

APENDICE C

CALCULO DEL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD (2)

1. GENERALIDADES

Las propiedades de estado que requieren los algoritmos usados en simulación de procesos son la entalpia, la entropía y los coeficientes de fugacidad, principalmente. El cálculo de estas propiedades se efectúa a un primer nivel de la simulación, se realiza innumerables veces y de él dependen muchas de las operaciones realizadas posteriormente. Es por ello que se requiere de un metodo robusto y eficiente para la determinación de estas propiedades.

Muchos de los algoritmos, desde los usados en un flash hasta los usados en una destilación multicomponente, operan iterativamente. Por lo tanto, a veces incurren en regiones inexistentes para los valores de T-P-x₁ dados. Sin embargo, es necesario obtener un valor para las propiedades termodinámicas en estas regiones de manera que se siga adelante con el proceso iterativo. De lo contrario, se puede caer en la solución trivial del cálculo de equilibrio ó en la no convergencia.

Se han propuesto varias soluciones para este problema (Huron et al, 1978; Asselineau et al; 1978, Polling et al, 1981; etc.). En este trabajo se adopta la estrategia propuesta por Mathias, Boston y Watanasari¹⁶, MIT, 1984., a la que se le introduce una modificación en el algoritmo según lo propuesto por Bazúa.²

A lo largo de este apéndice se explicará el problema de la solución trivial en la ecuación de estado, algunas de las soluciones que se le

han dado, y el método implementado en este trabajo para resolverlo.

En la tabla C.1 se presenta la solución numérica de la ecuación de estado, en la tabla C.2 el algoritmo para probar la validez de la solución hallada, y en la tabla C.3 las ecuaciones usadas para, en caso de haber llegado a la solución trivial, realizar una extrapolación.

Las gráficas que se utilizan en este apéndice para fines ilustrativos se generaron con la siguiente mezcla multicomponente:

| COMPONENTE | COMPOSICION |
|---------------------------------|-------------|
| H ₂ O | 0.2 |
| HCN | 0.4 |
| C ₂ H ₃ N | 0.4 |

Los parámetros A y B se estiman según se explicó en el apéndice A, usando los valores para q , k_{ij} y k_{ji} dados en las tablas 2.1 y 2.2.

2. EL PROBLEMA DE LA SOLUCION TRIVIAL

Como se mencionó en el capítulo I, dado que las ecuaciones de estado son explícitas en presión y cúbicas en densidad, hay regiones del espacio temperatura-presión-composición en las que existen 3

raíces

para la densidad. En este caso, se debe seleccionar la raíz adecuada para la fase existente.

En la fase vapor, la raíz menor es la solución buscada; la mayor corresponde a un líquido de la misma composición que el vapor pero no en equilibrio con él (y se desecha), y la intermedia no tiene significado físico (la variación de la presión con respecto al volumen

no puede ser positiva). En cuanto a la fase líquida, la raíz mayor es la solución y se descartan las otras dos, siguiendo el mismo criterio seguido para el vapor.

En la zona en la que existe una sola raíz, ésta puede o no corresponder a la densidad de la fase considerada. Es necesario entonces determinar si la raíz encontrada es válida o no. Si existe físicamente a las condiciones T - P - x_1 dadas entonces es válida; de lo contrario, la solución carece de significado y llegamos a la solución trivial de la ecuación de estado.

El problema de la solución trivial puede darse durante el cálculo de puntos de rocío y burbuja o de separación instantánea, debido principalmente a:

- a) una mala inicialización de la composición de la fase buscada;
- b) estimación de presión ó temperatura alejada de la solución en cálculos de presiones ó temperaturas de rocío y burbuja;
- c) mala estimación inicial de la relación de fases en una separación isotérmica;
- d) cálculos de equilibrio en la cercanía del punto crítico.

Por tanto, la solución trivial no es resultado de la incapacidad de la ecuación de estado para predecir las densidades correctas sino que, congruente con lo que ocurre físicamente, indica que solamente existe una fase.

Si durante el cálculo iterativo del equilibrio se encuentra que antes de llegar a la convergencia una de las fases no existe a la temperatura y presión del sistema, entonces es necesario generar una pseudodensidad que nos evite caer en la solución trivial, y así proseguir hacia la solución correcta en el equilibrio.

De lo contrario, se calcularán densidades que serán muy parecidas a las de las otras fases presentes (sólo diferirán entre sí en la medida en que las composiciones de dichas fases sean diferentes); en consecuencia los coeficientes de fugacidad tenderán a igualarse, y las composiciones también. Al continuar el algoritmo se caerá en la solución trivial en el cálculo de las constantes de equilibrio, en la cual los valores de estas constantes se hacen prácticamente iguales a la unidad para todos los componentes.

Tomando en cuenta que la solución trivial en el cálculo de las constantes de equilibrio es consecuencia de la solución trivial de la ecuación de estado, nos referiremos en lo posterior como solución trivial a esta última.

Como ejemplo para ilustrar el problema por medio de gráficas se procedió a resolver la ecuación B.10 según se explicó en el apéndice B. Se observa que al expresar la ecuación en términos del factor de compresibilidad (Z), ésta mantiene su forma cúbica. Por lo tanto existirán también tres raíces para el valor de Z , y los criterios aplicados a la elección de la raíz de densidad serán válidos para la elección de la raíz de Z de la ecuación B.10.

Una vez obtenido el valor de Z por medio de la ecuación B.10, se calcula el valor de la densidad reducida de la mezcla ($\rho=B/Z$) según se explica en la tabla C.3. De esta manera, se obtienen las gráficas P vs ρ reducida que se utilizan en este apéndice.

NOTA: En adelante nos referiremos a ρ reducida únicamente como ρ .

En la figura C.1 se muestra la solución de la ecuación de estado a $T=490^\circ\text{K}$ para la mezcla antes mencionada. Se observa que $P=P_1$ existe un

P vs ρ_0 EXTRAPOLACION

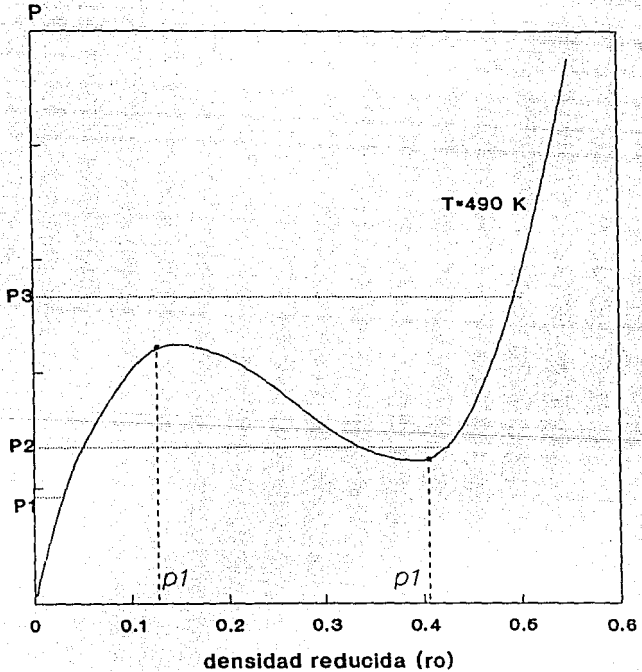


FIGURA C.1

sólo valor de densidad, a $P=P_2$ existen tres raíces y a $P=P_3$ hay una sólo raíz. El valor encontrado a P_1 corresponde a una densidad de vapor, el encontrado a P_3 a una densidad de líquido, y a P_2 la densidad menor corresponde a un vapor, la mayor a un líquido, y la intermedia se desecha.

Por ejemplo, si se quisiera encontrar la ρ^L a $P=P_1$, la raíz encontrada corresponde a un vapor, y de usar este valor para líquido se caería en la solución trivial, situación que se desea evitar.

3. ALTERNATIVAS PROPUESTAS PARA EVITAR LA SOLUCION TRIVIAL

De acuerdo con Jovanovic y Paunovic¹⁷, dentro de los métodos propuestos por diferentes autores hay dos enfoques para resolver el problema de la solución trivial:

El primero se basa en asegurar buenas estimaciones iniciales de las variables desconocidas mediante extrapolaciones lineales o cúbicas a partir de soluciones obtenidas previamente. Tiene el inconveniente de que resulta excesivamente tardado para incorporarlo a un simulador de procesos.

El segundo enfoque consiste en generar valores satisfactorios para la raíz de densidad cuando la raíz apropiada no existe. En estas circunstancias el problema puede resolverse ya sea: (1) en el algoritmo de alto nivel, alterando las condiciones T-P-x₁ del sistema para hacer que aparezca la fase que no existe; ó (2) forzando a la ecuación de estado a obtener valores artificiales del factor de compresibilidad para la fase buscada.

Mathias, Boston y Watanasari¹⁶ proponen un nuevo criterio dentro este segundo enfoque. Ellos consideran inapropiado manejar el problema de la solución trivial por medio del algoritmo de alto nivel, ya que las modificaciones requeridas tienden a resultar demasiado complejas e interrumpen el progreso ordenado hacia la solución. Proponen una estrategia que permite obtener las propiedades eficientemente en la zona en la que existen y, en la zona donde no existen, obtener por medio de una extrapolación, pseudopropiedades apropiadas que sean continuas a lo largo de toda la función y promuevan la convergencia.

Este método no es demasiado complejo ni computacionalmente costoso, lo que resulta una ventaja adicional. Se ha probado eficientemente en el simulador ASPEN (Advanced System for Process Engineering), desarrollado en el Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT).

A continuación explicaremos la mecánica del método, los criterios que éste sigue, y la modificación utilizada.

4. ALGORITMO DE MATHIAS, BOSTON Y WATANASARI

Basan su estrategia en el análisis del equilibrio del sistema multicomponente, como se expone a continuación.

Existen dos criterios de estabilidad para un componente puro:

- i) estabilidad térmica, dado por $C_p > 0$;
- ii) estabilidad mecánica, dado por $(\partial P/\partial V)_T < 0$ ó $(\partial P/\partial p)_T > 0$.

Además, en el caso de una mezcla multicomponente, existe un tercer criterio que es:

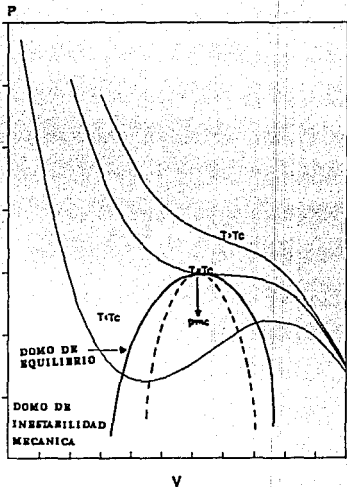
iii) equilibrio de fases, medido en términos de la fugacidad, y que se puede expresar para una mezcla binaria como: $(\partial^2 G / \partial x_1^2) > 0$ ó $(\partial \ln f_1 / \partial x_1) = 0$.

Para un componente puro el límite de estabilidad está dado por el domo de inestabilidad mecánica incipiente, formado por la unión de puntos donde la parcial de la presión con respecto a la densidad es igual a cero (ver figura C.2). Para el caso de mezclas, la región de inestabilidad es más amplia. Se presenta un domo espinodal que se encuentra siempre por fuera del domo de inestabilidad mecánica y dentro del domo de equilibrio, encontrándose tangencialmente con éste en el punto crítico p_c .

Entre el domo de equilibrio y el domo espinodal se encuentra la región metaestable (aunque puede existir la mezcla en una sola fase, no se encuentra en su estado de mayor entropía y tenderá eventualmente a separarse en dos fases), y en la zona dentro del domo espinodal se encuentra la zona inestable, indicando que siempre se separará en dos fases.

Debido a que puntos en la zona dentro del domo espinodal no corresponden a condiciones de equilibrio, es necesario calcular para estos puntos pseudodensidades que permitan la continuidad del método. Sin embargo, el límite de esta zona es computacionalmente costoso de evaluar; además se ha encontrado que en los alrededores de este límite se presentan ciertas discontinuidades. Es por ello que los autores proponen la heurística $F(\rho) = (\partial P / \partial \rho) = 0.1$ para determinar la zona donde es necesario generar las pseudopropiedades. Esta heurística se adopta en este trabajo.

COMPONENTE PURO



MEZCLA MULTICOMPONENTE

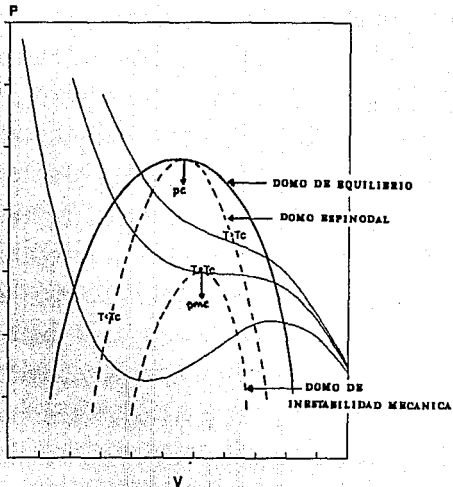


FIGURA C.2

Diferencia entre el método de Mathías, Boston y Watanasari y la estrategia propuesta en este trabajo.

En su trabajo, Mathías et. al. diseñan un proceso iterativo para encontrar la raíz de densidad adecuada para la fase existente. Consiste en ir calculando la raíz de la ecuación y evaluando el límite de la región no permitida en forma simultánea por medio de un método de Newton. Tiene la ventaja de que en caso de que sea necesario calcular pseudopropiedades, ya se conoce el límite de la región permitida y el cálculo de la extrapolación resulta mucho más sencillo.

Sin embargo, en otros trabajos (Molina-Romero¹⁷) se encontró que cuando se utilizan ecuaciones de estado cúbicas resulta más eficiente resolver analíticamente la ecuación y después determinar la validez de la solución encontrada. Así, el límite de la región no permitida se evalúa únicamente cuando es necesario obtener pseudopropiedades y, tomando en cuenta que cuando el proceso simulatorio está adecuadamente inicializado este caso no es muy frecuente, el ahorro de cálculos innecesarios es considerable.

Por tanto, el método propuesto consiste en:

- (1) resolver analíticamente la ecuación de estado,
- (2) determinar la validez de la densidad obtenida, y
- (3) en caso de que no resulte adecuada, obtener un valor de pseudodensidad por medio de una extrapolación.

5. METODOLOGIA PROPUESTA

SOLUCION DE LA ECUACION DE ESTADO

Como se explica en el apéndice B, para resolver la ecuación de estado se parte de los valores de T_{01} , P_{01} , ω_1 , q_1 y k_{11} , y los datos de T-P. Con esta información, y usando las ecuaciones B.2 a B.6 se calculan los parámetros A y B. A partir de A y B se resuelve la ecuación B.10 por un método analítico según se explica a continuación (ver tabla C.1):

- 1) Se resuelven las ecuaciones C.1 a C.6, obteniendo un valor de Q
- 2) Se aplica a Q la condición 1 para determinar si la solución tiene una ó tres raíces.
- 3) En caso de tener sólo una, éste es nuestro valor solución a evaluar (sin importar de que fase se trate). Si hay tres, se considera la mayor si la fase es líquida, la menor si se trata de vapor, y la intermedia siempre se desecha.
- 4) Se obtiene el valor de densidad a partir del valor de Z (ec. C.10).
- 5) Se evalúa la validez de la densidad obtenida como se explica en la tabla C.2.
- 6) Si la solución no resulta apropiada, se procederá a:
 - evaluar el límite de la región permitida (aplicando el criterio de Mathias de $F(\rho)=0.1$) y
 - generar una función de extrapolación a partir de este límite que permita obtener una pseudodensidad adecuada.

Las isothermas generadas al resolver la ecuación B.10 se observan en la figura C.3. Se aprecia claramente que la forma de la curva varía con la temperatura, por lo cual se consideró adecuado clasificarlas según este criterio. La forma de la ecuación usada para generar las isothermas se muestra en la tabla C.3.

P v s r o
ISOTERMAS GENERADAS POR LA
ECUACION CUBICA DE ESTADO

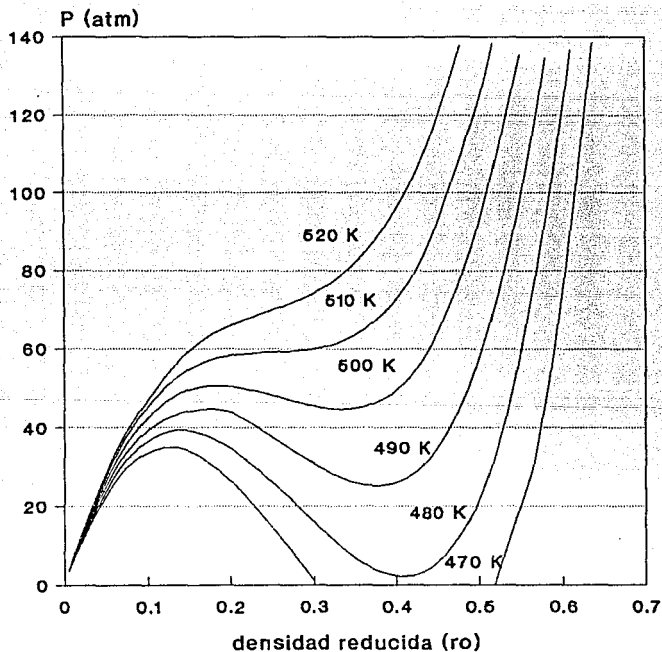


FIGURA C.3

CLASIFICACION DE LAS ISOTERMAS

Para evaluar los casos en los que es necesario extrapolar, y en cuales es apropiada la solución simple (solución analítica de la ecuación de estado) se han clasificado las isotermas según su temperatura sea mayor ó menor a la mecánica crítica.

El punto mecánico crítico (p_{cm}) será aquel para el cuál se cumpla que la primera y la segunda derivadas de la presión con respecto a la densidad son iguales a cero (ver figura C.4). (Si fuera un compuesto puro, éste sería su punto crítico real, pero al existir una mezcla sólo es posible referirse a su p_{cm}). La isoterma que lo contiene será la isoterma mecánica crítica, la temperatura correspondiente, la temperatura mecánica crítica (T_{cm}) y la densidad, la densidad mecánica crítica (ρ_0).

Para establecer cual es la isoterma mecánica crítica se sabe que:

$$A/B = \frac{a}{bRT} = \frac{\Omega_a \cdot (RT_c)^2 / P_c \cdot \alpha}{\Omega_b \cdot (RT_c / P_c) \cdot RT \cdot \Omega_b} = \frac{\Omega_a \cdot (T_c/T) \cdot \alpha}{\Omega_b}$$

y en la isoterma mecánica crítica se cumple que $T=T_c$ y $\alpha=1$, por lo tanto:

$$A/B = \Omega_a / \Omega_b$$

y se define este valor como A_0 . La isoterma mecánica crítica será aquella para la cual se cumpla que:

$$A/B = A_0.$$

donde para PRSV, $A_0=5.877359948$ (ver tabla A.1).

ISOTERMA MECANICA CRITICA (P vs ρ_0)

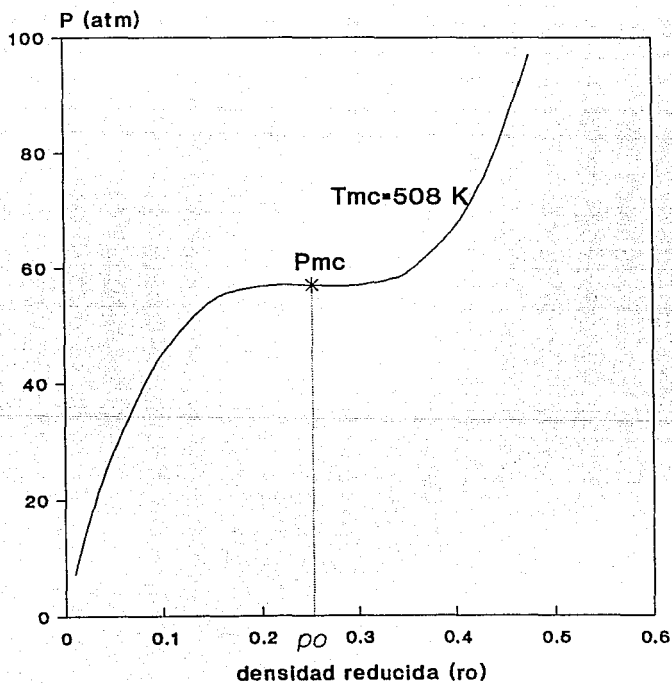


FIGURA C.4

i). Para $T > T_{cm}$

(isotermas para las cuales $A/B < A_0$)

Para este tipo de isotermas, a cada valor de presión tenemos sólo un valor de densidad a todo lo largo de la función (como ejemplo se tiene la isoterma $T=510K$ en la figura C.3). Se puede hablar de dos diferentes estrategias a seguir, según la fase existente.

a) VAPOR (cálculo de la ρ_v). A temperaturas mayores que la crítica se ha encontrado (experimentalmente), que los valores generados por la solución simple resultan adecuados a lo largo de todo el intervalos de presiones. No es necesario extrapolar (fig. C.5).

b) LIQUIDO (cálculo de ρ_L). A diferencia del vapor, los valores de ρ_L generados por la ecuación no resultan adecuados a lo largo de todo el intervalo de presiones. Para valores de ρ menores a ρ_0 el valor calculado de ρ_L puede conducir a la solución trivial ó a la no convergencia. Por tanto, para valores de presión para los cuales $\rho < \rho_0$, extrapolamos para obtener un valor de ρ_L tal que $\rho_L > \rho_v$ (fig.C.6).

ii). Para $T < T_{cc}$

(Isotermas para las cuales $A/B > A_0$)

En estos casos, encontramos que la ecuación cúbica nos origina en ciertas zonas 3 raíces para la densidad a cada valor de presión (como ejemplo tenemos la isoterma $T=490K$ en la figura C.3).

a) VAPOR: (cálculo de ρ_v). A bajas presiones, tenemos sólo un valor para la raíz de densidad. En este caso, al ser menor a la densidad crítica, resulta apropiada para la fase vapor (punto a de la figura C.7). En la zona intermedia, donde existen tres raíces, resolvemos la ecuación cúbica, y tomamos para ρ_v la raíz de menor valor (punto b). Para presiones altas, tenemos nuevamente una sola raíz. Al ser esta

VAPOR

($T > T_{cm}$)

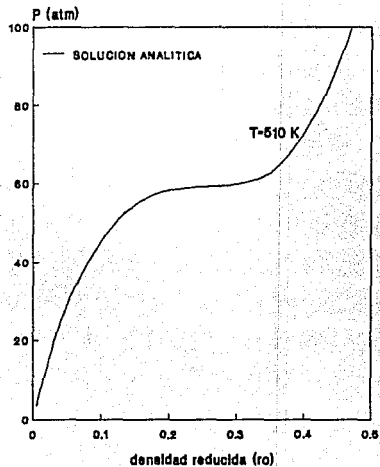


FIGURA C.5

LIQUIDO

($T > T_{cm}$)

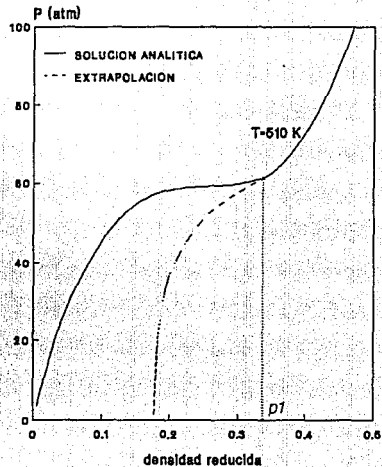


FIGURA C.6

densidad mayor a la densidad crítica, entonces es necesario crear la función de extrapolación para esta zona (punto c). De lo contrario, la p_v sería similar a la p_L , y se llegaría a la solución trivial.

b) LIQUIDO (cálculo de p_L). A diferencia del vapor, la raíz adecuada para el líquido es mayor a la crítica. De lo contrario, los valores obtenidos serían demasiado bajos y similares a los del vapor, y conducirían a la solución trivial. Así, en la zona de altas presiones la raíz será la adecuada, en la región intermedia se seleccionará la raíz de mayor valor, y en la zona de bajas presiones será necesario extrapolar (puntos a, b, y c de la figura C.8, respectivamente).

iii). Para $T = T_{cm}$

(Isoterma para la cual $A/B = A_0$)

Al contener el punto crítico mecánico, esta isoterma cuenta con una pequeña zona donde la pendiente se hace menor a 0.1. En esta zona, la solución es inapropiada según los criterios de extrapolación usados, y se trabaja en forma similar a la isoterma $T < T_{cm}$ (ver figura C.9).

El resumen de los criterios para la extrapolación se encuentra en la tabla C.2.

METODO PARA LA EXTRAPOLACION

El objetivo de la extrapolación es crear funciones continuas que generen valores para p_L y p_v en las zonas donde éstas no existen. Se puede dividir en varios pasos:

(a) Definir el punto donde se inicia la extrapolación.

VAPOR

($T < T_{cm}$)

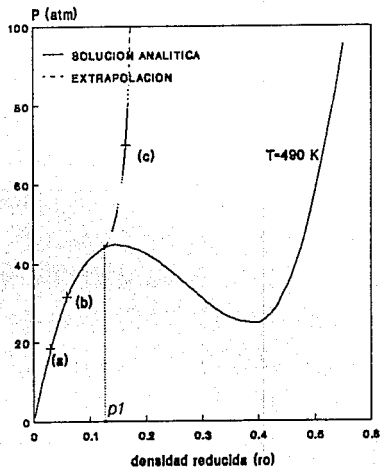


FIGURA C.7

LIQUIDO

($T < T_{cm}$)

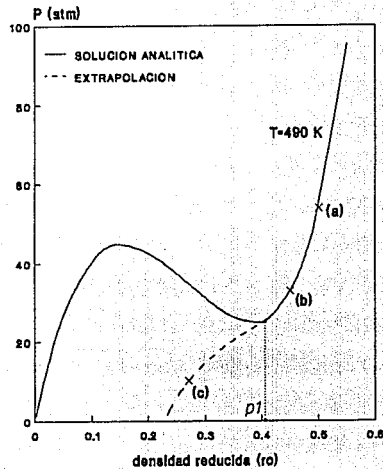


FIGURA C.8

ISOTERMA CRITICA ($T = T_{cm}$)

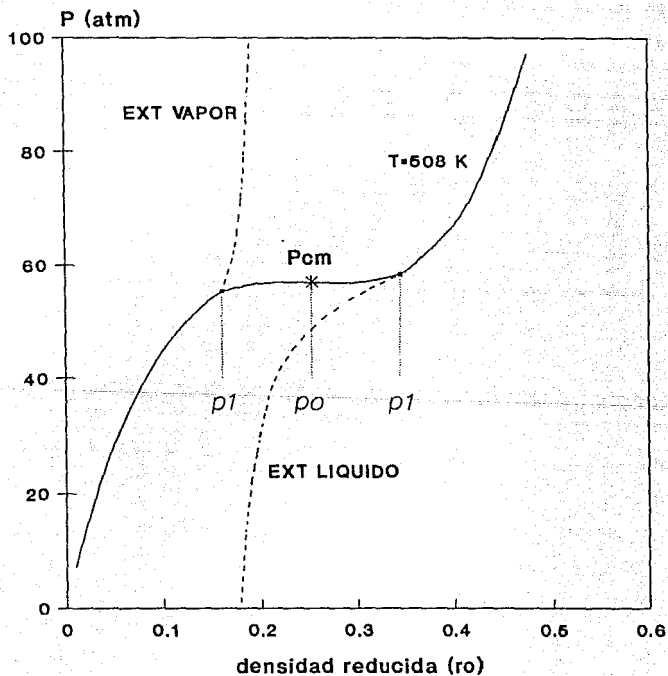


FIGURA C.9

La extrapolación comienza a partir del primer punto donde ya no se cumplen los criterios de la solución apropiada, que según la heurística considerada, es aquel donde la primera derivada de presión con respecto a la densidad reducida vale 0.1 ($F(\rho)=\partial P/\partial \rho=0.1$). A este valor de densidad se le llama ρ_1 . Por lo tanto, se busca el punto ρ_1 tal que $F(\rho_1)=0.1$.

Para encontrarlo, se puede emplear el método de Newton-Raphson comenzando con $\rho_1=0.1$ para vapor y $\rho_1=0.8$ para el líquido.

NOTA: En el caso de del líquido hay algunas isothermas para las cuales los valores de ρ_1 calculados son menores que ρ_0 (figura C.10). Para evitar caer en la solución trivial al obtener valores demasiado bajos de ρ_1 , se aplica la siguiente regla heurística:

Como el valor mínimo posible para ρ_1 es ρ_0 , se busca aquella isoterma para la cual se cumple que $\rho_0=\rho_1$. Se calcula el valor de A/B en esta isoterma y se define como:

$$A/B = A_2$$

donde para PRSV, $A_2=5.549465$ (tabla A.1).

La regla es: para todas aquellas isothermas donde A/B sea menor ó igual a A_2 la extrapolación comienza en el punto $\rho_1=\rho_0$.

(b) Cálculo del valor de densidad extrapolado

Una vez obtenido el valor de ρ_1 , se calcula la nueva ρ extrapolada usando funciones diferentes según la fase existente. Para líquido, se propone una ecuación logarítmica (según el algoritmo de Mathías et

PUNTO INICIAL PARA LA EXTRAPOLACION DEL LIQUIDO

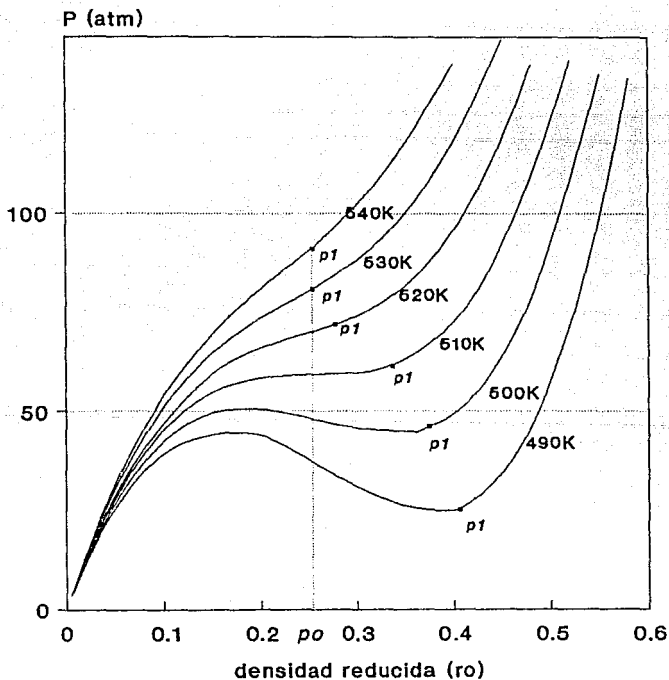


FIGURA C.10

al¹⁶) de la siguiente forma:

$$P = C_0 + C_1 \ln(\rho - 0.7\rho_0)$$

Y para vapor se recomienda:

$$1/P = C_2 + C_3\rho + C_4\rho^2$$

Estas ecuaciones en su forma adimensional, una vez evaluadas las constantes, se encuentran en la tabla C.3. Se usan para calcular ρ a partir de A , B y ρ_0 ; el valor obtenido es la pseudodensidad buscada.

El resultado de la extrapolación es una función continua para líquido y otra para vapor a lo largo de todo el intervalo de presiones. (figura C.11).

(c) Cálculo de propiedades de estado termodinámicas

Con la densidad obtenida se calculan las propiedades de estado reales de la mezcla ó, en su defecto, las pseudopropiedades correspondientes. Hay que recalcar que el uso de estas pseudopropiedades es válido en tanto que son sólo valores intermedios en los procesos iterativos.

En la figuras C.12 y C.13 se muestran las funciones residuales para entalpía ($-\Delta H/RT$) y entropía ($-\Delta S/R$) que se obtienen usando los datos generados tanto por la ecuación cúbica de estado como por la función de extrapolación. Se observa que son continuas tanto para líquido como para vapor a todo lo largo del intervalo de presiones.

Al calcular el coeficiente de fugacidad de líquido y vapor (ϕ_L y ϕ_V), se observa que si se grafica la fugacidad del líquido obtenida a partir de los valores extrapolados, ésta cae demasiado rápidamente con la presión (figura C.14). Para evitar este problema se ha propuesto corregir los valores de la siguiente forma:

P v s ρ_0 EXTRAPOLACION

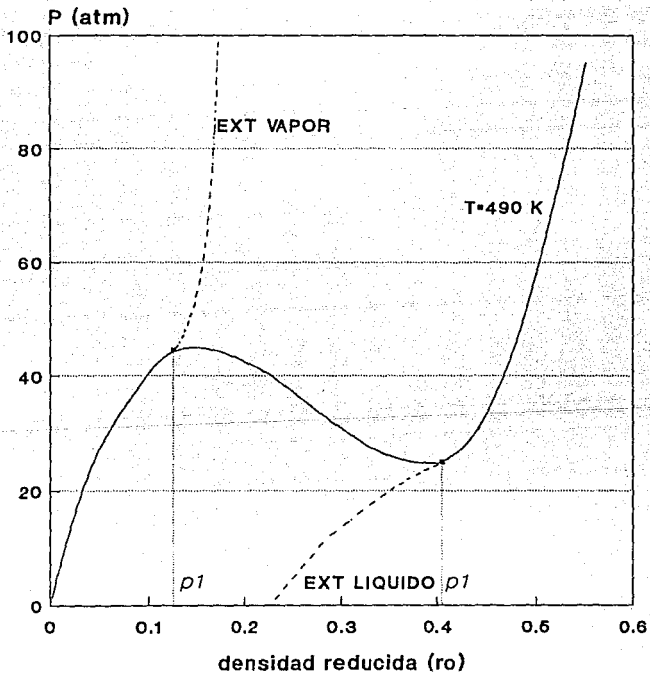


FIGURA C.11

DH vs P

EXTRAPOLACION

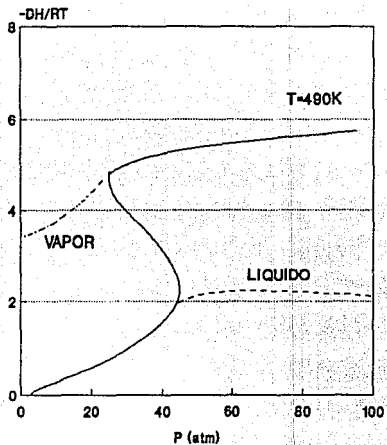


FIGURA C.12

DS vs P

EXTRAPOLACION

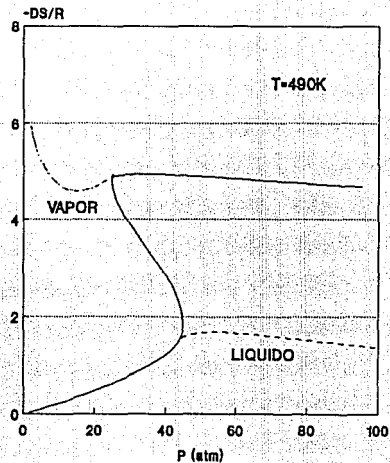


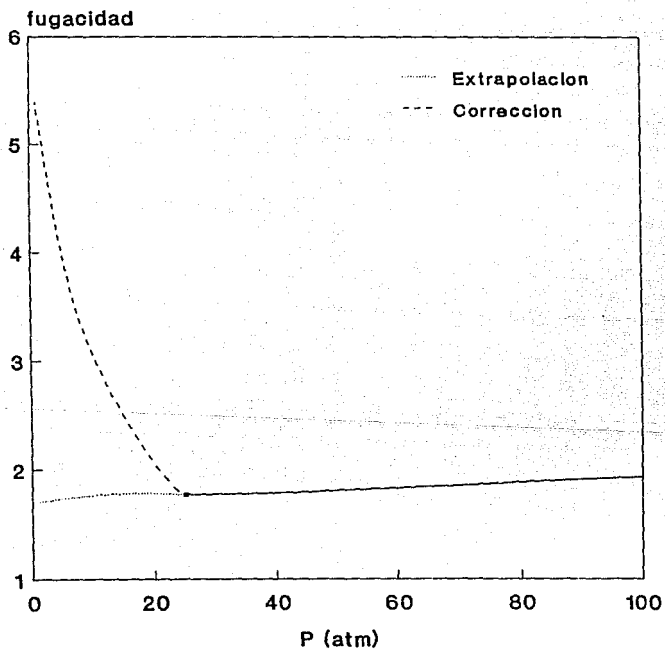
FIGURA C.13

$$\phi_L = \frac{\phi_{L\text{CALC}} * P_{\text{CALCULADA}}}{P_{\text{ESPECIFICADA}}}$$

En la grafica de la figura C.15 se presentan las funciones obtenidas para los coeficientes de fugacidad de liquido y de vapor (ϕ_L y ϕ_V). El valor de ϕ_L lleva incluida la corrección explicada.

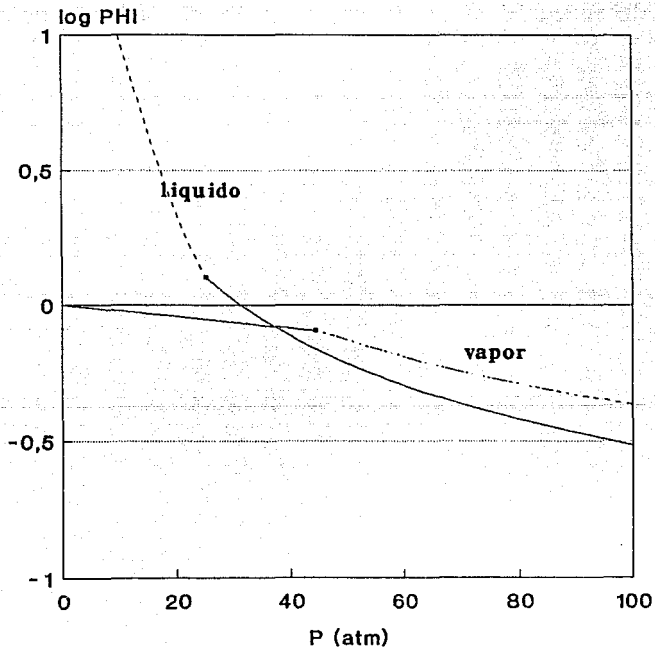
A partir de estos valores de ϕ_L y ϕ_V se obtendrá el coeficiente de distribución (K_{eq}), necesario para los cálculos posteriores en la simulación.

FUGACIDAD vs P COMPONENTE 3



CORRECCION PARA LIQUIDO
FIGURA C.14

LOG PHI vs P COMPONENTE 1



EXTRAPOLACION
FIGURA C.15

T A B L A C . 1

SOLUCION DE LA ECUACION CUBICA DE ESTADO

Ecuación cúbica de estado en función de Z:

$$Z^3 - [1-(u-1)B] Z^2 + [A-uB-uB^2+wB^2]Z - [AB+wB^3+wB^3] = 0 \quad (B.9)$$

Definiciones:

$$\begin{aligned} \alpha &= 1 - (u-1)B \\ \beta &= A - uB - uB^2 + wB^2 \\ \gamma &= AB + wB^2 + wB^3 \\ C &= 3\beta - \alpha^2 \\ D &= -\alpha + 4.5\alpha\beta - 13.5\gamma \\ Q &= C^3 + D^2 \end{aligned}$$

Condición 1:

si $Q > 0$, corresponde a la zona de una raíz

$$Z = 1/3 * [\alpha + (-D + Q^{0.5})^{1/3} + (-D - Q^{0.5})^{1/3}]$$

Condición 2:

si $Q \leq 0$, corresponde a la zona de tres raíces;

$$\theta = \arcsin [-D/(-C^3)^{0.5}]$$

$$\text{vapor: } Z_v = 1/3 * [\alpha + 2(-C)^{0.5} \cos(\theta/3)]$$

$$\text{líquido: } Z_L = 1/3 * [\alpha + 2(-C)^{0.5} \cos(\theta/3 + 120^\circ)]$$

NOTA: si $Z_L < B$, entonces $Z_L = Z_v$

Cálculo de ρ :

$$\rho = B / Z$$

Cálculo de $F(\rho)$:

$$F = \frac{\partial P}{\partial \rho} = \frac{1}{(1-\rho)^2} - \frac{(A/B) \rho (2+u\rho)}{(1+u\rho+w\rho^2)^2}$$

T A B L A C . 2

ALGORITMO PARA PROBAR LA VALIDEZ DE LA RAIZ DE DENSIDAD ENCONTRADA

V A P O R

L I Q U I D O

PARA $A/B < 0$

La solución siempre es apropiada

Probar criterios

PARA $A/B \geq 0$

Probar criterios

Probar criterios

CRITERIOS

La solución es apropiada si:

$\rho < \rho_0$ y $F > 0.1RT$

$\rho > \rho_0$ y $F > 0.1RT$

$$F(\rho) = \delta P / \delta \rho$$

De no cumplirse los criterios, entonces es necesario

E X T R A P O L A R

Punto inicial para la extrapolación:

ρ_1 TAL QUE $F(\rho_1) = 0.1$

CALCULO DE ρ_1

Si $A/B < A_2$, entonces $\rho_1 = \rho_0$

utilizar método de Newton comenzando con:

$\rho_1 = 0.1$

$\rho_1 = 0.8$

T A B L A C . 3

E X T R A P O L A C I O N

Definición de F_1 en función de ρ_1 ; según la ecuación B.8:

$$F_1 = B = \frac{Pb}{RT} = \frac{\rho_1}{1-\rho_1} - \frac{(A/B) \rho_1^2}{1 + u\rho_1 + w\rho_1^2}$$

Extrapolación VAPOR:

$$F_2 = [F((\rho_0 - \rho_1)/2) - F_1] / [F_1^2((\rho_0 - \rho_1)/2)]$$

$$F_3 = 2 F_2 \rho_1 + F/F_1^2$$

$$F_0 = 1/F_1 + F_3 \rho_1 - F_2 \rho_1^2$$

$$\rho = [F_3 - (F_3^2 - 4F_2(F_0 - 1/B)^{0.5})] / (2F_2)$$

$$Z = B / \rho$$

Extrapolación LIQUIDO:

$$F_2 = (\rho_1 - 0.7\rho_0) F$$

$$F_0 = F_1 - F_2 \ln(\rho_1 - 0.7\rho_0)$$

$$\rho = \exp \{ (B - F_0) / 2 \} + 0.7\rho_0$$

$$Z = B / \rho$$

Corrección de las fugacidades liquido: multiplicar por (B_0/B)

$$B_0 = \rho / (1-\rho) - A/B \rho^2 / (1 + u\rho + w\rho^2)$$

Ecuación $P = f(\rho)$

De la ecuación B.8 se despeja P:

$$P = F_1 RT/b$$

esta ecuación permite calcular la presión en función de ρ y A/B (cociente en el que se elimina la presión); se usó para generar las isothermas mostradas en este apéndice.

APENDICE D

COMPOSICIONES DE LAS MEZCLAS TIPO UTILIZADAS EN ESTE TRABAJO

| COMPONENTE | COMPOSICION (fracción mol) | | | | |
|-------------------|-------------------------------|---|--|---------------------------------|---|
| | <u>Mezcla 1</u> | CORRIENTES DE ALIMENTACION | | | |
| | | <u>Mezcla 2</u> torre de producto | <u>Mezcla 3</u> torre de cabezas | <u>Mezcla 4</u> fraccionador | <u>Mezcla 5</u> torre de recuperación |
| Agua | 0.1666 | 0.0000 | 0.1785 | 0.9490 | 0.9741 |
| Acilonitrilo | 0.3330 | 0.9980 | 0.6716 | 0.0000 | 0.0199 |
| Acetonitrilo | 0.3330 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0470 | 0.1040 |
| Acido Cianhídrico | 0.1666 | 0.1970 | 0.1499 | 0.0010 | 0.4992 |

BIBLIOGRAFIA

1. Blackford D.S., York R., J. Chem. Eng. Data 10,313(1965).
2. Bazúa Rueda, Enrique, "Notas del Curso Propiedades Termodinámicas", Facultad de Química, UNAM, 1990.
3. Chen, H.S. y M.A. Stadtherr, "A Simultaneous-Modular Approach to Process Flowsheeting and Optimization. Part I: Theory and Implementation", AIChE Journal, Nov. 1985, Vol. 31, No. 11, 1843-1856.
4. Chen, H.S. and M.A. Stadtherr, "A Simultaneous-Modular Approach to Process Flowsheeting and Optimization. Part II: Performance on Simulation Problems", AIChE Journal, Nov. 1985, Vol. 31, No. 11, 1857-1867.
5. Chen, H.S. and M.A. Stadtherr, "A Simultaneous-Modular Approach to Process Flowsheeting and Optimization. Part III: Performance on Optimization Problems", AIChE Journal, Nov. 1985, Vol. 31, No. 11, 1868-1881.
6. Evans, L.B. "Advanced in Process Flowsheeting", Foundations of Computer-Aided Chemical Process Design, Vol. 1, R.S.H. Mah and W.D. Seider, Eds. Engineering Foundation, New York 1981, 425-469.
7. Graboski, M.J. y T.F. Daubert, Ind. Chem. Process Des. Dev., 1978, 17, 443.
8. Gomez Manzano, Mario A., "Equilibrio líquido-vapor para el sistema acrilonitrilo-agua-ácido cianhídrico-acetonitrilo con la ecuación de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera", tesis profesional, Facultad de Química, UNAM, 1992.
9. Guadarrama Acosta, J.C. y A. Morones Lara, "Desarrollo de un simulador modular simultáneo, a partir de un simulador modular secuencial", tesis profesional, Facultad de Química, UNAM, 1987.
10. Guadarrama Acosta, J.J. "Reglas de combinación asimétricas aplicadas a la ecuación de estado de Peng-Robinson", tesis profesional, Facultad de Química, UNAM, 1991.

11. Henley, Ernest J. and J.D. Seader, "Equilibrium Stage Separations Operations in Chemical Engineering", John Wiley & Sons, 1981, USA, cap. 15, 556-613.
12. Hidalgo Anguiano, Manuel A. y Gabriel Ortega Ayala, "Análisis termodinámico del proceso para la obtención de acrilonitrilo", tesis profesional, Facultad de Química, UNAM, 1987.
13. "Manual del Usuario del Simulador ChemCAD II", version 2.40, Process Simulation Software, CHEMSTATIONS INC., USA, 1990.
14. "Manual de Arranque y Operación de la Planta de Acrilonitrilo del Complejo Independencia, San Martín Texmelucan, Puebla. Proceso Sohio", Petroleos Mexicanos, México 1988.
15. Mathias, Paul M., "A Versatile Phase Equilibrium Equation of State", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1983, 22, 355-391.
16. Mathias, P.M., J.F. Boston and S. Watanasari, "Effective Utilization of Equations of State for Thermodynamic Properties in Process Simulation", AIChE Journal, Vol 30, No 2, Marzo 1984, 182-186.
17. Molina Ortiz Monasterio, F. y A.A. Romero Martínez del Sobral, "Cálculo de equilibrio líquido-líquido-vapor para sistemas multicomponentes utilizando ecuaciones de estado cúbicas", tesis profesional, Facultad de Química, UNAM, 1987.
18. Motard, Shacham and Rosen, "Steady State Chemical Process Simulation", AIChE Journal, Mayo 1975, Vol 21, No 3, 417-433.
19. Nigro L.S., Zatta A., Ind Chím Petrolifera 6,67 (1978).
20. Opkhtina M.A., Trost O.T., Zh. Obshch. Khim. 6,1778 (1936).
21. Othmer D.F., Josefowitz S., Ind. Eng. Chem. 39,1175 (1947).
22. Reid, R.C., T.K. Sherwood, y J.M. Prausnitz, "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill, 1977, USA.
23. Sandoval, R., g. Wilczek-Vera y J.H. Vera, "Prediction of Ternary Vapor-Liquid Equilibria with the PRSV Equation of State", Fluid Phase Equilibria, 52, 1989, 119-125.
24. Smith, J.M. y H.C. Van Ness, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", McGraw-Hill Kogakusha, 3ra ed., Tokio 1975.
25. Soave G. "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", Chem. Eng. Science, 1972, 27, (1197-1203).

26. Sokolov N.M., Sevryugova N.M. Zhavoronkov N.M., Khim., Prom-St. (Moscow) 43, 776 (1967).
27. Sokolov N.M., Sevryugova N.M. Zhavoronkov N.M., Russ. J. of Phys. Chem., 46, 5(1969).
28. Stryjek, R. y J.H. Vera, "PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compound and Mixtures", The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol 64, April 1986, 323-333.
29. Stryjek, R. y J.H. Vera, "PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Nonideal Mixtures", The Can. Journal of Chem. Eng., Vol 64, April 1986, 334-340.
30. Stryjek, R. y J.H. Vera, "PRSV2: A Cubic Equation for Accuarate Vapor-Liquid Equilibria Calculations", The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol 64, octubre 1986, 820-826.
31. Sugl H., Katamaya T., J. Chem. Eng. Jpn. 11,167 (1978).
32. Taramasso M., De Malde M. Chim. Ind. (Milan) 49,820 (1967).
33. Vierk A.L., Z. Anorg. Allg. Chem. 261,283 (1950).
34. Volpicelli G., Chim. Ind. (Milan) 49,720 (1967).
35. Wang, J.C. y G.E. Henke, "Tridiagonal Matrix for Distillation", Hydrocarbon Processing, 1956, 155-163.
36. Westerberg, A.W. et. al., "Process Flowsheeting" Cambridge Univ. Press, Cambridge 1979, caps. 2 y 3, pgs. 9-41.