

300618 27  
24



**UNIVERSIDAD LA SALLE**

**ESCUELA DE QUIMICA  
INCORPORADA A LA U.N.A.M.**

**"MODELAMIENTO Y SIMULACION DE UN  
SATURADOR PARA MEZCLAS  
LIQUIDAS IDEALES"**

**TESIS PROFESIONAL  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
ESTEBAN VALVERDE YAREZ**

Director de Tesis: M.C. Armando Quintanilla Pérez Lete

MEXICO, D. F.

1993

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



## **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.

**El único obstáculo para  
no hacer las cosas que  
valen la pena es la  
voluntad propia.**

El trabajo que a continuación se presenta fué posible gracias a las facilidades prestadas por la Gerencia de Catálisis y Materiales del Instituto Mexicano del Petróleo. Todo equipo, material de laboratorio y reactivos, así como tiempo de cómputo necesarios en el desarrollo de este trabajo fueron aportados por dicho Instituto.

## AGRADECIMIENTOS

Al M. en C. Erick David Gamas Castellanos, Asesor Externo de esta Tesis, quién además de aportar las bases y valiosas sugerencias para el desarrollo de la misma, se ha preocupado por mi preparación profesional y ha sabido ser un verdadero amigo.

Al M. en C. Armando Quintanilla Pérez Lete, Director de esta Tesis, por las aportaciones y facilidades otorgadas durante el desarrollo de la misma.

Al Dr. Isaac Schifter Sécora, Gerente de Catálisis y Materiales del Instituto Mexicano del Petróleo, por el apoyo brindado en el desarrollo de este trabajo.

Al Quím. Alberto Vélez Tenorio, por las facilidades prestadas en la sección experimental de esta Tesis.

A los profesores de la Escuela de Química de la Universidad La Salle y a los compañeros de la Gerencia de Catálisis y Materiales del IMP que en más de una ocasión respondieron a mis dudas acerca de diversos conceptos de la ingeniería.

A mis hermanos por su comprensión y de forma muy especial a mis padres, quienes con su dedicación y apoyo desinteresado han logrado mi preparación como profesionista.

A mis amigos, en especial a Mauricio, Pedro y Andrea, quienes en todo momento me han mostrado una gran sinceridad.

## RESUMEN

En este trabajo se analizó un sistema de saturación de gases y se obtuvo un modelo matemático que describe el comportamiento, la variación de la composición y el volumen, de mezclas líquidas ideales. Las ecuaciones de dicho modelo fueron utilizadas para elaborar un simulador del sistema.

Se diseñó un procedimiento experimental para validar el modelo obtenido y se compararon algunos resultados de simulación con los resultados experimentales correspondientes; se observó que la descripción del sistema es adecuada.

Finalmente se analizó el efecto de la variación de algunos parámetros en el cambio de composición de la mezcla y la estructura matemática del modelo. De esta forma se estudiaron los principales factores que influyen en el comportamiento del sistema.

## CONTENIDO

### CAPITULO 1. INTRODUCCION.

- 1.1. GENERALIDADES. . . . . [1]
- 1.2. ALIMENTACION DE MEZCLAS  
MULTICOMPONENTES. . . . . [3]
- 1.3. CAMBIO EN LA COMPOSICION  
DE LA MEZCLA LIQUIDA. . . . . [9]

### CAPITULO 2. MODELAMIENTO DEL SISTEMA DE SATURACION.

- 2.1. METODO DE ESTUDIO Y  
CONSIDERACIONES DEL MODELO. . . . . [11]
- 2.2. DESARROLLO DEL MODELO. . . . . [13]
- 2.3. ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA  
DEL MODELO. . . . . [23]

### CAPITULO 3. PRUEBAS EXPERIMENTALES.

- 3.1. METODOLOGIA DE LA EXPERIMENTACION. . . . . [26]
- 3.2. PRUEBA PARA UN LIQUIDO PURO  
(2-METILBUTANO). . . . . [29]
- 3.3. PRUEBA PARA UNA MEZCLA  
BINARIA (N-HEXANO/BENCENO). . . . . [29]

### CAPITULO 4. COMPARACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES CON LOS OBTENIDOS POR MEDIO DEL MODELO.

- 4.1. SIMULACION. . . . . [35]

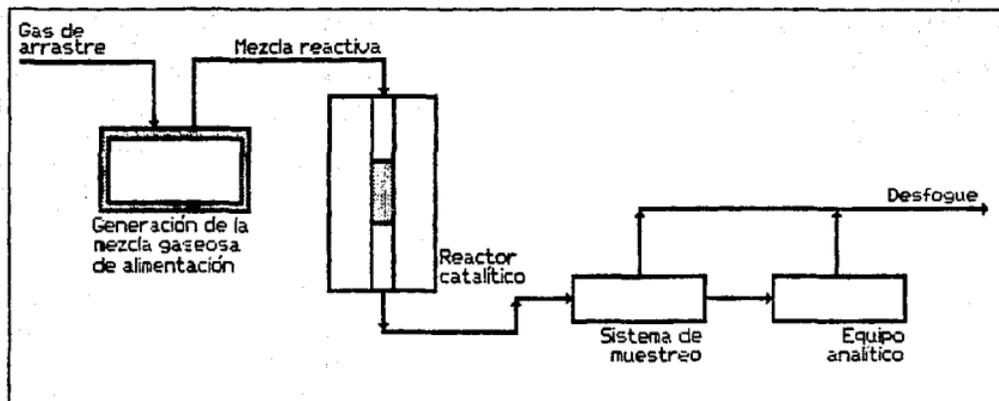
4.2. PRUEBA PARA UN LIQUIDO PURO (2-METILBUTANO) . . . . .	[36]
4.3. PRUEBA PARA UNA MEZCLA BINARIA (N-HEXANO/BENCENO) . . . . .	[40]
CAPITULO 5. VARIACION DE PARAMETROS.	
5.1. VARIABLES CON EFECTOS CONSIDERABLES. . . . .	[44]
5.2. INFLUENCIA DEL FLUJO VOLUMETRICO DE GAS DE ARRASTRE. . . . .	[46]
5.3. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE SATURACION. . . . .	[50]
5.4. ESTABILIDAD DINAMICA DEL SISTEMA. . . . .	[54]
CAPITULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	
6.1. LIMITACIONES DEL MODELO. . . . .	[60]
6.2. LIMITACIONES DEL SIMULADOR. . . . .	[61]
6.3. UTILIDAD DEL TRABAJO Y DESARROLLOS A FUTURO. . . . .	[62]
APENDICE A. LISTA DE VARIABLES. . . . .	[64]
APENDICE B. LISTADO DEL PROGRAMA SATSYSIM.FOR. . . . .	[66]
REFERENCIAS. . . . .	[77]

## CAPITULO 1. INTRODUCCION.

### 1.1. GENERALIDADES.

El estudio de procesos catalíticos heterogéneos es de vital importancia para el desarrollo de la industria química y petroquímica actual. Dicho estudio comienza a nivel laboratorio, en donde los equipos e instrumentación utilizados han ido mejorando continuamente para obtener resultados experimentales cada vez más confiables. En el intento por reproducir los procesos industriales a nivel laboratorio, los equipos de flujo continuo han tenido un gran auge entre los investigadores de catálisis heterogénea [Weitkamp, 1986]; dichos equipos constan principalmente de tres secciones (fig. 1-1): (i) alimentación de reactivos, (ii) reactor catalítico y (iii) equipo de muestreo con análisis de productos.

En la mayoría de los procesos estudiados en catálisis heterogénea a nivel laboratorio, los reactantes son gaseosos a las condiciones de reacción química. Por otro lado, el gasto másico es en algunas ocasiones tan bajo, que los equipos e instrumentación comúnmente usados (bombas, válvulas, etc.) no permiten hacer estudios suficientemente precisos. En tales casos, lo más conveniente es formar la mezcla de reacción mediante un sistema de saturación [Chacón, 1972 y Romero, 1972]; el líquido reactivo se coloca dentro de un recipiente en donde se burbujea gas inerte



**FIG. 1-1. REPRESENTACION ESQUEMATICA DE UN EQUIPO DE FLUJO CONTINUO PARA EVALUACION DE CATALIZADORES A NIVEL LABORATORIO.**

( $N_2$ , He, Ar) o gas reactante (p.ej:  $O_2$  en reacciones de oxidación,  $H_2$  en reacciones de hidrogenación o hidrot ratamiento, etc.), de tal forma que los vapores formados a la temperatura previamente fijada son arrastrados al reactor catalítico. En la fig. 1-2 se puede apreciar el equipo más simple para la generación de una mezcla reactiva A/B mediante la saturación del gas de arrastre A.

Cuando la alimentación consiste únicamente en el gas de arrastre (A) y un reactivo (B), el flujo de reactivo se puede conocer perfectamente a partir de la temperatura del sistema y el flujo de gas de arrastre. El problema se complica cuando se requiere la alimentación de una mezcla gaseosa con más de un reactivo (mezcla A/B/C/D...). Bajo esta situación, los requisitos que debe cumplir un buen sistema de generación de gases son: (i) La composición debe ser estrictamente constante durante la corrida completa, (ii) las presiones parciales de los reactivos (B,C,D,...) en el gas de arrastre (A) deben poder variarse dentro de un amplio rango, y (iii) el equipo debe ser confiable, duradero y barato.

## 1.2. ALIMENTACION DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES.

La figura 1-3 muestra los dos métodos más usados para la generación de mezclas multicomponentes. El método I consiste en dos o  $n$  ( $n$  es el número de compuestos reactivos líquidos) saturadores en paralelo, cada uno conteniendo un componente puro.

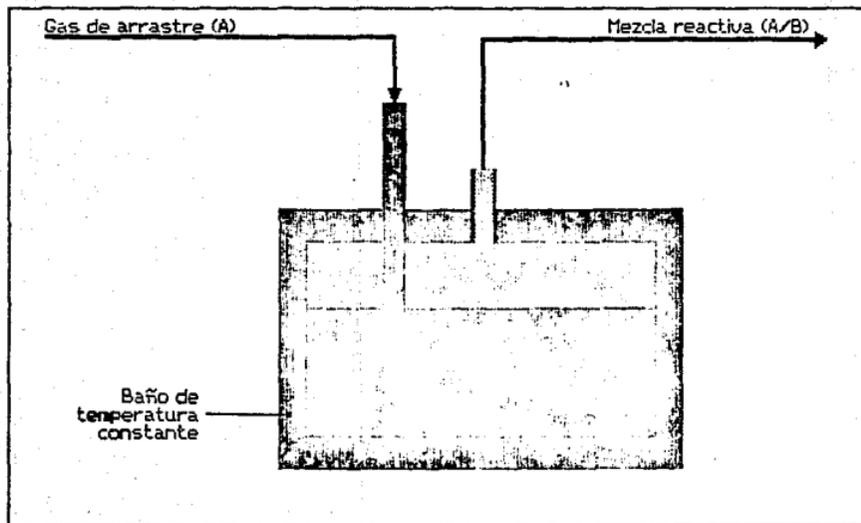


FIG. 1-2. EQUIPO PARA SATURAR UN GAS DE ARRASTRE A CON UN REACTIVO LIQUIDO PURO B.

Las mezclas de gases A/B, A/C, etc. provenientes de dichos saturadores se combinan en una cámara de mezclado para obtener la mezcla A/B/C... deseada en el experimento.

En el método II, el líquido B, C, ... son premezclados en la misma relación deseada en la mezcla A/B/C... final. Es necesario inyectar la mezcla del líquido B/C... al vaporizador, el cual se mantiene a una temperatura suficientemente alta para una vaporización total del líquido.

Se ha demostrado experimentalmente [Weitkamp, 1988] que para el método I puede ocurrir que al ajustar el flujo de un saturador se tenga que ajustar el flujo de los demás saturadores en paralelo. También, cuando se requiere una mezcla multicomponente, el costo es muy alto debido a los numerosos indicadores/controladores de flujo, termostatos/criostatos, etc. requeridos para controlar la operación.

El método II requiere de una bomba muy sofisticada para obtener tasas de alimentación lo suficientemente pequeñas (típicamente del orden de 1 cc/h) y libre de pulsaciones. Dicha bomba puede ser factible comercialmente. El verdadero problema se encuentra asociado al vaporizador debido a que una vaporización homogénea y estrictamente continua sin pulsaciones es muy difícil de obtener. Las pulsaciones de la vaporización pueden aumentar las fluctuaciones en las concentraciones de los componentes B/C/D... en la mezcla reactiva gaseosa. Se han visto fluctuaciones bastante severas, especialmente si el punto de ebullición del líquido es alto o si los puntos de ebullición de los diferentes componentes

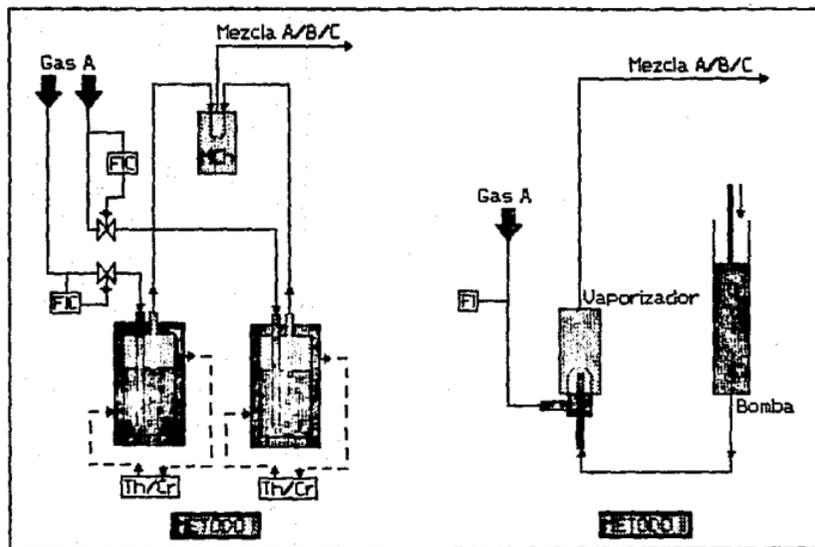


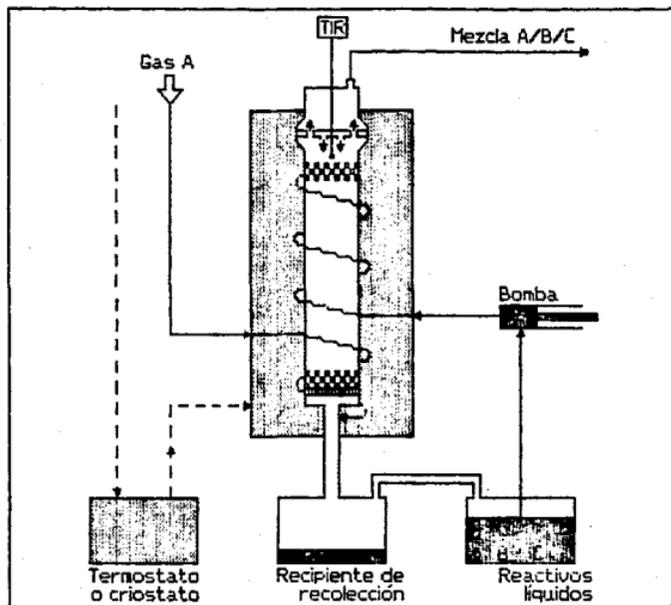
FIG. 1-3. METODOS CONVENCIONALES PARA GENERAR MEZCLAS REACTIVAS MULTICOMPONENTES EN EQUIPOS DE FLUJO CONTINUO.

(Claves: FI-Indicador de flujo, FC-Controlador e indicador de flujo, MCh-Cámara de mezclado, Th/Cr-Termostato o criostato)

difieren mucho entre sí [Weitkamp, 1988].

Recientemente se desarrolló un método nuevo para la generación de mezclas reactivas gaseosas [Weitkamp, 1988] obteniéndose mejores resultados (fig. 1-4). Dicho método es una sofisticación del mostrado en la fig 1-2 para un líquido puro. El líquido reactivo B/C... se encuentra en un recipiente de almacenamiento de donde se inyecta continuamente a una columna empacada con un sólido químicamente inerte. El líquido entra en contacto íntimo con el gas de arrastre a contracorriente. Una transferencia de masa y calor eficiente dentro de la columna asegura que el equilibrio de fases se obtenga. La bomba requerida puede conseguirse a buen precio ya que se pueden tener pulsaciones que no alteran la tasa de alimentación de líquido dentro de un rango razonable con un poco de exceso en la inyección a la columna. Es importante un precalentamiento o pre-enfriamiento del líquido reactivo según el caso, haciéndolo pasar por la chaqueta que envuelve a la columna para obtener una buena eficiencia del saturador. El plato de alimentación debe tener un diseño que asegure una distribución uniforme del líquido en la columna. El líquido no vaporizado se colecta en un recipiente. Después de la corrida o durante ella, el líquido que se encuentra en el recipiente de recolección puede ser usado nuevamente ajustando su composición a la requerida para una alimentación constante de reactivos.

La temperatura del saturador debe ser mantenida preferentemente mediante la circulación de un líquido a través de



**FIG. 1-4. SATURADOR PARA GENERAR MEZCLAS REACTIVAS MULTICOMPONENTES CON FASE LIQUIDA MOVIL.**  
 (Claves: TIR-Regulador e indicador de temperatura)

una chaqueta y controlada externamente mediante un termostato o criostato. También se recomienda que el gas de arrastre sea precalentado (o pre-enfriado) en la chaqueta.

### 1.3. CAMBIO EN LA COMPOSICION DE LA MEZCLA LIQUIDA.

Como se ha visto, los equipos de la figura 1-3, que actualmente son los más usados para generar mezclas reactivas multicomponentes, podrían sustituirse por los equipos mostrados en las figuras 1-2 y 1-4. Estos dos últimos funcionan en forma similar, con la diferencia de que el segundo ofrece una mayor eficiencia. La problemática que se presenta es entonces la determinación de la composición en la mezcla líquida al llevar a cabo la operación. En principio, se esperaría que debido a las diferentes presiones de vapor de los compuestos en la mezcla, los componentes menos volátiles se enriquezcan en la fase líquida mientras los componentes más volátiles desaparecen, con lo que la primera condición para buen sistema de generación de gases no se cumplirá.

En el presente trabajo, se propone un modelo que intenta describir el comportamiento de la composición en una mezcla líquida dentro de un saturador. Por la naturaleza de los reactivos comúnmente usados (hidrocarburos líquidos) se considera a la mezcla líquida como ideal. Los resultados obtenidos al resolver las ecuaciones del modelo son presentados y comparados con

resultados de pruebas experimentales.

## CAPITULO 2. MODELAMIENTO DEL SISTEMA DE SATURACION

### 2.1. METODO DE ESTUDIO Y CONSIDERACIONES DEL MODELO.

La estrategia para conocer el comportamiento de la composición en una mezcla líquida con  $n$  componentes dentro de un saturador fué establecer los balances de materia para el sistema en cuestión. Es necesario para resolver este sistema tener  $n-1$  ecuaciones que estarán dadas por los balances másicos por componentes, la composición restante queda determinada. Además se requiere una ecuación adicional que permita conocer el volumen del líquido sobrante a cada tiempo; esta última ecuación estará dada por el balance másico global.

La fig. 2-1 muestra el sistema en estudio, las principales consideraciones que se hicieron durante el desarrollo del modelo fueron

- 1) Que el saturador se comporta como un plato teórico ideal en donde el equilibrio líquido-vapor se mantiene a cada instante de la operación.
- 2) Que la mezcla de vapores en equilibrio con el líquido se comporta idealmente, es decir, que dicha mezcla se rige por las leyes que describen a los gases ideales.
- 3) Que la mezcla líquida es ideal, o sea, que no hay alteraciones en las propiedades de los componentes líquidos puros.

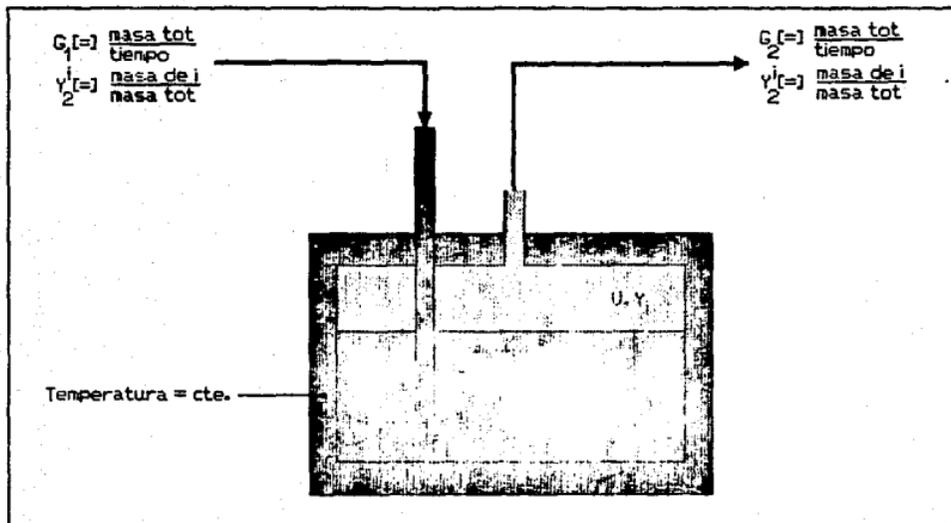


FIG. 2-1. SISTEMA DE SATURACION Y VARIABLES QUE INTERVIENEN EN EL PROCESO.

4) Se considera además la posibilidad de que el gas acarreador pueda traer consigo una fracción másica de uno o más componentes a la entrada del sistema de saturación; de tal forma que se permita analizar sistemas de equipos de saturación en serie.

## 2.2. DESARROLLO DEL MODELO.

De acuerdo con el esquema de la figura 2-1, el balance de materia total para el sistema de saturación es

$$G_1 = G_2 + \frac{dm_T^*}{d\theta} \quad (2-1)$$

La masa del gas de arrastre, suponiendo que se tiene el comportamiento de un gas ideal, se puede expresar como sigue

$$m_{ga} = \frac{PV_1 M_{ga}}{RT_1} \quad (2-2)$$

Por otro lado, la relación másica entre la mezcla de reactivos arrastrada y el gas de arrastre es

$$R_m = \frac{m_l}{m_{ga}} = \frac{n_l M_l}{n_{ga} M_{ga}} \quad (2-3)$$

donde  $M_l = \sum_{i=1}^n M_i x_i$ .

---

\* se incluye una lista de las variables utilizadas en el desarrollo del modelo y de la tesis en general al final de la misma.

También, para la ec. 2-3

$$\frac{n_l}{n_{ga}} = \frac{\frac{n_l}{n_T}}{\frac{n_{ga}}{n_T}} = \frac{y_l}{y_{ga}}$$

De acuerdo a las consideraciones de idealidad mencionadas al principio del capítulo, las presiones parciales ejercidas por el gas de arrastre y el líquido en la fase gas son respectivamente  $P_{ga} = P_T y_{ga}$  y  $P_l = P_T y_l$ . La relación anterior se puede reescribir entonces como

$$\frac{y_l}{y_{ga}} = \frac{\frac{P_l}{P_T}}{\frac{P_{ga}}{P_T}} = \frac{P_l}{P_{ga}} = \frac{P_l}{P_T - P_l} \quad (2-4)$$

A condiciones de saturación  $P_l = P_l^0$ , por lo que al sustituir en la ec. 2-4

$$\frac{n_l}{n_{ga}} = \frac{P_l^0}{P_T - P_l^0} \quad (2-5)$$

donde  $P_l^0 = \sum_{i=1}^n P_i^0 x_i$ .

Ahora, sustituyendo la ec. 2-5 en la ec. 2-3 se obtiene

$$R_m = \left[ \frac{P_l^0}{P_T - P_l^0} \right] \left[ \frac{M_l}{M_{ga}} \right] \quad (2-6)$$

Al combinar las ecs. 2-2 y 2-6 resulta una expresión que permite conocer el flujo másico de la mezcla de reactivos arrastrada

$$F_{\ell} = m_{ga} \left[ \frac{m_{\ell}}{m_{ga}} \right] = \frac{PV_1 M_{\ell}}{RT_1} \left[ \frac{P_{\ell}^{\circ}}{P_T - P_{\ell}^{\circ}} \right] \left[ \frac{M_{\ell}}{M_{ga}} \right],$$

reduciendo términos semejantes,

$$F_{\ell} = \frac{PV_1 M_{\ell}}{RT_1} \left[ \frac{P_{\ell}^{\circ}}{P_T - P_{\ell}^{\circ}} \right]. \quad (2-7)$$

Este flujo másico equivale a la diferencia de materia entre la salida y la entrada del sistema de saturación, es decir  $F_{\ell} = G_2 - G_1$ , por lo que

$$G_1 - G_2 = - \frac{PV_1 M_{\ell}}{RT_1} \left[ \frac{P_{\ell}^{\circ}}{P_T - P_{\ell}^{\circ}} \right]. \quad (2-8)$$

Regresando al balance total másico

$$G_1 - G_2 = \frac{dm_T}{d\theta} \quad (2-1)$$

sabemos que  $dm_T/d\theta$  es la variación total de materia (líquido mas vapor) dentro del saturador, es decir,

$$\frac{dm_T}{d\theta} = \frac{d}{d\theta} (m_{\ell} + m_v) = \frac{d}{d\theta} (\rho_{\ell} V_{\ell} + \rho_v V_v)$$

que al desarrollarse queda

$$\frac{dm_T}{d\theta} = \rho_{\ell} \frac{dV_{\ell}}{d\theta} + V_{\ell} \frac{d\rho_{\ell}}{d\theta} + \rho_v \frac{dV_v}{d\theta} + V_v \frac{d\rho_v}{d\theta}.$$

Observando la expresión anterior, se puede apreciar que es posible hacer las siguientes consideraciones:

- 1) La variación de la masa del vapor con respecto a la del líquido es despreciable, es decir, el producto  $\rho_l v_l$  siempre será mucho mayor que el producto  $\rho_v v_v$  ( $\rho_v$  siempre es una cantidad muy pequeña), aún tomando en cuenta la variación en las densidades y volúmenes respectivos de líquido y vapor al transcurrir el tiempo.
- 2) La variación en el volumen del líquido es representativa del cambio total másico, en cambio, la variación en la densidad del líquido no es significativa, por lo que el producto  $v_l d\rho_l/d\theta$  es despreciable con respecto a  $\rho_l dv_l/d\theta$ .

De lo anterior se obtiene

$$\frac{dm_T}{d\theta} = \rho_l \frac{dv_l}{d\theta}. \quad (2-9)$$

Haciendo las igualaciones respectivas de esta última ecuación con las ecs. 2-1 y 2-8 se obtiene finalmente

$$\rho_l \frac{dv_l}{d\theta} = - \frac{PV_1 M_l}{RT_1} \left[ \frac{P_l^0}{P_T - P_l^0} \right], \quad (2-10)$$

que, al ser integrada con respecto al tiempo

$$\rho_l \int_{v_{l_0}}^{v_l(\theta)} \left[ \frac{dv_l}{d\theta} \right] d\theta = - \frac{PV_1 M_l}{RT_1} \left[ \frac{P_l^0}{P_T - P_l^0} \right] \int_{\theta=0}^{\theta} d\theta$$

da como resultado

$$V_l = V_{l_0} - \frac{PV_1 M_l}{RT_1 \rho_l} \left[ \frac{P_l^0}{P_T - P_l^0} \right] \theta. \quad (2-11)$$

La expresión 2-11 nos permite conocer el volumen de líquido dentro del saturador a cualquier tiempo. Es importante hacer notar que la variación del volumen del líquido no es constante (a menos que el líquido dentro del saturador se encuentre puro) debido a que los términos  $M_l$ ,  $\rho_l$  y  $P_l^0$  implican composiciones dentro del líquido, variables con el tiempo.

Para conocer la composición la mezcla líquida, se requieren  $n-1$  ecuaciones, ya que conociendo  $n-1$  composiciones, la restante se determina mediante la relación  $x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1$ . Considerando lo anterior, al momento de hacer los cálculos se contará con  $n+1$  ecuaciones ( $n-1$  de los balances másicos por componentes, la ecuación  $\sum_{i=1}^n x_i = 1$  y el balance total) y  $n+1$  incógnitas ( $n$  composiciones para la mezcla líquida y el volumen del líquido), de tal forma que el sistema se podrá resolver en forma simultánea y no habrá grados de libertad.

El balance por componentes para el sistema de saturación (fig. 2-1) es el siguiente

$$G_1 Y_1^i = G_2 Y_2^i + \frac{d}{d\theta} [m_T Z_i] \quad (2-12)$$

$$i = 1, 2, \dots, n-1.$$

De acuerdo con la ec. 2-8 la relación

$$- \frac{PV_1 M_l}{RT_1} \left[ \frac{P_l^0}{P_T - P_l^0} \right]$$

representa la variación total de masa dentro del sistema, es decir, la masa de vapor arrastrada. Al multiplicar dicha relación por la fracción mol en fase gas del componente i, se obtiene la masa del componente i acarreada, entonces

$$G_1 Y_1^i - G_2 Y_2^i = - \frac{P V_1 M_\ell}{R T_1} \left[ \frac{P_\ell^0}{P_T - P_\ell^0} \right] (Y_1^i) \quad (2-13)$$

$$i = 1, 2, \dots, n-1.$$

También, para el balance por componentes tenemos

$$\frac{d}{d\theta} [m_T Z_i] = \frac{d}{d\theta} (m_\ell X_i + m_v Y_i) = \frac{d}{d\theta} (\rho_\ell V_\ell X_i + \rho_v V_v Y_i)$$

$$i = 1, 2, \dots, n-1.$$

Por las razones expuestas anteriormente se desprejia la variación de la masa de vapor y la variación de la masa del líquido debida al cambio en la densidad del mismo, entonces

$$\frac{d}{d\theta} [m_T Z_i] = \rho_\ell V_\ell \frac{dX_i}{d\theta} + \rho_\ell X_i \frac{dV_\ell}{d\theta} \quad (2-14)$$

$$i = 1, 2, \dots, n-1.$$

Combinando las ecs. 2-12, 2-13 y 2-14 se obtiene

$$- \frac{P V_1 M_\ell}{R T_1} \left[ \frac{P_\ell^0}{P_T - P_\ell^0} \right] (Y_1^i) = \rho_\ell V_\ell \frac{dX_i}{d\theta} + \rho_\ell X_i \frac{dV_\ell}{d\theta} \quad (2-15)$$

$$i = 1, 2, \dots, n-1.$$

Para poder expresar el balance másico en términos de fracciones mol se desarrollarán algunas relaciones útiles. La fracción masa en función de fracciones mol está dada por

$$x_i = \frac{m_i}{\sum_{j=1}^n m_j} = \frac{n_i M_i}{\sum_{j=1}^n n_j M_j} = \frac{n_i}{n_T} \frac{M_i}{M_t} = \frac{x_i M_i}{\sum_{j=1}^n x_j M_j} \quad (2-16)$$

de la misma forma

$$y_i = \frac{Y_i M_i}{\sum_{j=1}^n Y_j M_j} \quad (2-17)$$

La fracción mol en fase gas a condiciones de saturación para una mezcla líquida ideal también se puede expresar como

$$\frac{P_i^O x_i}{P_T} = y_i = \frac{P_i^O x_i}{\sum_{j=1}^n P_j^O x_j} \quad (2-18)$$

al sustituir la ec. 2-18 en la ec. 2-15 se obtiene

$$y_i = \frac{\frac{P_i^O x_i M_i}{n}}{\sum_{k=1}^n \frac{P_k^O x_k}{n}} = \frac{P_i^O x_i M_i}{\sum_{j=1}^n P_j^O x_j M_j} \quad (2-19)$$

Diferenciando  $x_i$  con respecto al tiempo de la ec. 2-16

$$\frac{dx_i}{d\theta} = \frac{d}{d\theta} \left[ \frac{x_i M_i}{\sum_{j=1}^n x_j M_j} \right]$$

se obtiene al desarrollar

$$\frac{dx_i}{d\theta} = \frac{\left[ \sum_{j=1}^n x_k M_k \right] \left[ M_i \frac{dx_i}{d\theta} \right] - \left[ x_i M_i \right] \left[ \sum_{j=1}^n M_k \frac{dx_k}{d\theta} \right]}{\left[ \sum_{j=1}^n x_k M_k \right]^2} \quad (2-20)$$

Usando la función Delta de Kronecker dada por

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

en la ec. 2-20 llegamos a

$$\frac{dx_i}{d\theta} = \frac{\sum_{j=1}^n \left[ \delta_{ij} \left[ \sum_{k=1}^n x_k M_k \right] - x_i M_i \right] M_j \frac{dx_j}{d\theta}}{\left[ \sum_{k=1}^n x_k M_k \right]^2} \quad (2-21)$$

El balance por componentes (ec. 2-15) al sustituir las ecs. 2-10, 2-16, 2-17 y 2-21 da como resultado la siguiente expresión

$$\begin{aligned}
 & - \frac{PV_1 M_1}{RT_1} \left[ \frac{P_\ell^0}{P_T - P_\ell^0} \right] \left[ \frac{P_1^0 x_1 M_1}{\sum_{j=1}^n P_j^0 x_j M_j} \right] - \\
 & \frac{\rho_\ell V_\ell \sum_{j=1}^n \left[ \delta_{ij} \left[ \sum_{k=1}^n x_k M_k \right] - x_i M_i \right] M_j \frac{dx_j}{d\theta}}{\left[ \sum_{k=1}^n x_k M_k \right]^2} \\
 & + \rho_\ell \left[ \frac{x_i M_i}{\sum_{k=1}^n x_k M_k} \right] \left[ - \frac{PV_1 M_1}{RT_1 \rho_\ell} \right] \left[ \frac{P_\ell^0}{P_T - P_\ell^0} \right] \\
 & \qquad \qquad \qquad i = 1, 2, \dots, n-1,
 \end{aligned}$$

Simplificando esta expresión se obtiene finalmente

$$\begin{aligned}
 & \sum_{j=1}^n \left[ \delta_{ij} \left[ \sum_{k=1}^n x_k M_k \right] - x_i M_i \right] M_j \frac{dx_j}{d\theta} = \\
 & \frac{\left\{ \left[ \frac{PV_1 M_1}{RT_1} \right] \left[ \frac{P_\ell^0}{P_T - P_\ell^0} \right] \left[ \frac{x_i M_i}{\sum_{k=1}^n x_k M_k} - \frac{P_1^0 x_1 M_1}{\sum_{k=1}^n P_k^0 x_k M_k} \right] \right\} \left[ \sum_{k=1}^n x_k M_k \right]^2}{\rho_\ell V_\ell} \\
 & \qquad \qquad \qquad i = 1, 2, \dots, n-1.
 \end{aligned} \tag{2-22}$$

Es importante tener presente que este sistema de ecuaciones se desarrollará para n-1 ecuaciones. La composición restante se

conocerá mediante la relación

$$x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1$$

que en su forma diferencial está dada por

$$\frac{dx_1}{d\theta} + \frac{dx_2}{d\theta} + \dots + \frac{dx_n}{d\theta} = 0. \quad (2-23)$$

Si se definen

$$a_{ij}(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) = \sum_{j=1}^n \left[ \delta_{ij} \left[ \sum_{k=1}^n x_k M_k \right] - x_i M_i \right] M_j,$$

$$b_i(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) =$$

$$\frac{\left\{ \left[ \frac{PV_1 \bar{M}_\ell}{RT_1} \right] \left[ \frac{P_\ell^0}{P_T - P_\ell^0} \right] \left[ \sum_{k=1}^n x_k M_k - \frac{P_\ell^0 x_i M_i}{\sum_{k=1}^n P_k^0 x_k M_k} \right] \right\} \left[ \sum_{k=1}^n x_k M_k \right]^2}{\rho_\ell V_\ell}$$

$$a_{nj} = 1, \text{ y}$$

$$b_n = 0$$

donde:  $i = 1, 2, \dots, n-1,$

$j = 1, 2, \dots, n,$

la ec. 2-22 mas la ec. 2-23 se pueden escribir en forma condensada como

$$a_{ij}(x_1, x_2, \dots, x_n) \frac{dx_j}{d\theta} = b_i(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2-24)$$

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

$j = 1, 2, \dots, n,$

o, en forma matricial

$$A(x) \frac{dx_j}{d\theta} = b(x). \quad (2-25)$$

Definiendo  $C(x) = A^{-1}(x)$ , y multiplicando a ambos lados de la ecuación anterior, se obtiene el modelo dinámico del sistema de saturación, el cual está dado por

$$\boxed{\frac{dx}{d\theta} = C(x)b(x)} \quad (2-26)$$

La estructura matemática resultante es la de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden. Al resolverse simultáneamente las  $n-1$  ecuaciones de balance de materia por componente (ec. 2-22) y la ecuación adicional (2-23) el sistema queda totalmente determinado de tal forma que se puede conocer la composición de cada compuesto a cualquier tiempo de operación. El volumen del líquido ( $V_L$ ) está dado por la ec. 2-11.

### 2.3 ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DEL MODELO.

Observando la estructura matemática del modelo obtenido, ec. 2-26, se puede sugerir un estudio en cuanto a la estabilidad del sistema de saturación mediante el cálculo de los valores propios de la matriz  $C(x)$ .

Los valores propios (también llamados valores característicos o eigenvalores) de una matriz  $C$  de  $n \times n$  componentes reales se obtienen al relacionar directamente esta matriz con un número  $\lambda$

[Liptchutz, 1988 y Grossman, 1983] de tal forma que

$$C x = \lambda x , \quad \begin{array}{l} C \in \mathbb{R}^{n \times n} \\ \lambda \in \mathbb{C} \end{array} \quad x \in \mathbb{R}^n$$

donde  $x$  se denomina vector propio del sistema.

En sistemas de ecuaciones diferenciales lineales de primer orden de  $n \times n$  con coeficientes constantes, es decir, en sistemas de la forma

$$\frac{dx}{d\theta} = C x , \quad C \in \mathbb{R}^{n \times n}$$

resulta de gran utilidad calcular los valores y vectores propios ya que a partir de ellos se puede conocer la solución analítica del sistema de ecuaciones.

En el caso de la ec. 2-26 en donde la matriz  $C(x)$  y el vector  $b(x)$  son dependientes de la composición en la mezcla líquida, se pueden obtener los valores propios al igualar

$$C(x)b(x) = \lambda(x)b(x) , \quad \begin{array}{l} C(x) \in \mathbb{R}^{n \times n} \\ b(x) \in \mathbb{R}^n \\ \lambda(x) \in \mathbb{C}^n \end{array}$$

Es importante recordar que los valores propios que se obtengan de este modelo no son constantes, por lo que se deben calcular para cada intervalo de tiempo en estudio.

El interés por obtener los valores propios no es únicamente de tipo matemático. El comportamiento de dichos valores, es decir, la variación que presenten es una manifestación de la estabilidad del sistema: cuando los valores propios se disparan el sistema en

estudio tiene un comportamiento explosivo, en cambio, cuando disminuyen su valor repentinamente, el sistema sufre un apagado.

## CAPITULO # 3. PRUEBAS EXPERIMENTALES.

### 3.1. METODOLOGIA DE LA EXPERIMENTACION.

Con la finalidad de validar el modelo anteriormente presentado (Cap. 2), se llevó a cabo la experimentación correspondiente en un equipo de reacción típico en estudios de actividad catalítica (fig. 3-1). Los resultados obtenidos en dicha experimentación se compararán posteriormente con resultados provenientes del modelo propuesto para el sistema de saturación. La metodología de las pruebas experimentales fué la siguiente:

1. Colocar la mezcla líquida en el saturador.
2. Estabilizar condiciones de flujo y temperatura.
3. Permitir el paso de gas acarreador a través del saturador para arrastrar el vapor que se encuentre en equilibrio con el líquido.
4. Hacer inyecciones al cromatógrafo para cada intervalo de tiempo de estudio.

Como se observa en la fig. 3-1, el equipo consta básicamente de un saturador, reactor catalítico y cromatógrafo de gases. El saturador permite que el gas de arrastre conduzca los vapores formados al reactor. En este caso el gas de arrastre y la mezcla de vapores fué conducida directamente al sistema de muestreo (sin

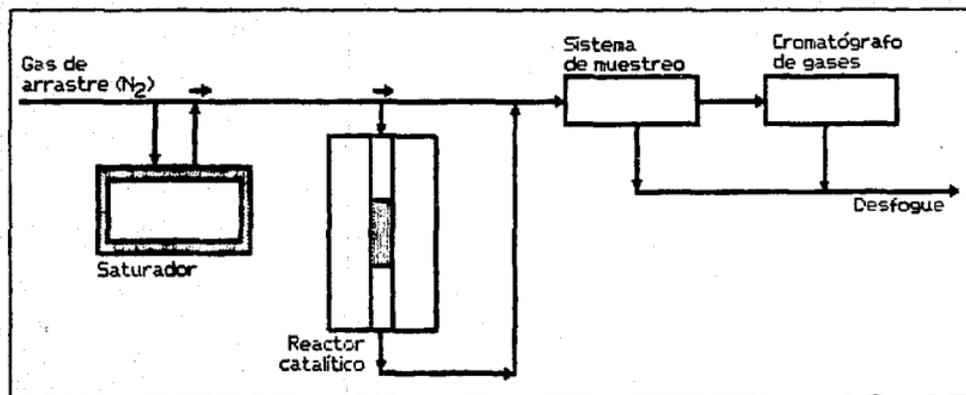


FIG. 3-1. EQUIPO UTILIZADO EN LAS PRUEBAS EXPERIMENTALES.

pasar por el reactor) en donde se determinó su composición a diferentes tiempos. El equipo analítico empleado para determinar la composición de dichos vapores consistió en un cromatógrafo de gases VARIAN modelo 3700, equipado con una columna capilar de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$  de 50 metros de largo en donde se separan los diferentes compuestos. La identificación de los mismos se hizo en un integrador VARIAN 4270 (conectado al cromatógrafo). Dicho integrador reporta directamente un cromatograma en donde se leen en unidades de área las diferentes cantidades de cada compuesto.

El tratamiento de datos fué el siguiente:

1. Las unidades de área se convierten en cantidades equivalentes molares (c.e.m.) de cada compuesto mediante la relación

$$\text{c.e.m.}_i = \frac{\text{unidades de área}_i}{\text{factor de respuesta}_i * \text{peso molecular}_i}$$

2. La fracción mol de cada compuesto en la mezcla gaseosa se puede conocer fácilmente al normalizar las cantidades equivalentes molares obtenidas.
3. Se calcula la composición en la fase líquida a partir de la composición en la fase gas considerando un equilibrio líquido-vapor ideal.

La experimentación se llevó a cabo para dos casos: el primero fué un líquido puro (2-metilbutano) y el segundo fué una mezcla binaria (hexano-benceno), los resultados en ambos casos fueron

satisfactorios.

### 3.2 PRUEBA PARA UN LIQUIDO PURO (2-METILBUTANO).

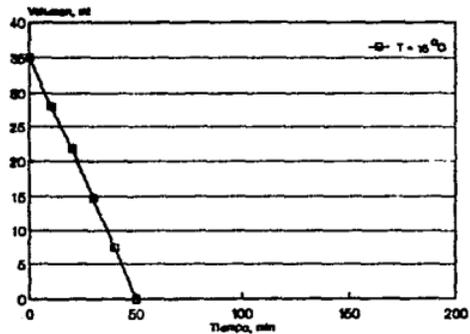
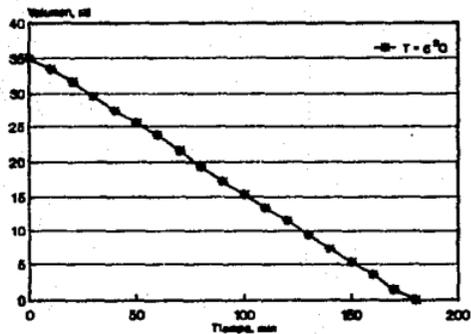
Se realizaron dos pruebas a diferentes temperaturas (5 y 15°C respectivamente), el flujo volumétrico del gas de arrastre fué de 2 lt/hr. En los resultados experimentales sólo se observa la variación del volumen con el tiempo debido a que la composición en este caso es constante e igual a uno (se trata de un líquido puro).

Observando los resultados dados en la fig. 3-2, se nota que la variación en el volumen del líquido con respecto al tiempo parece tener un comportamiento lineal en las dos temperaturas de estudio presentadas. Se ve claramente que al aumentar la temperatura de operación el volumen del líquido disminuye con mayor rapidez; esto se debe a que un incremento en la temperatura del sistema provoca un aumento en la presión de vapor del líquido, ocasionando que la relación  $y_l/y_{ga}$  sea mayor y, por lo tanto, el flujo másico de 2-metilbutano aumente.

### 3.3. PRUEBA PARA UNA MEZCLA BINARIA (N-HEXANO/BENCENO).

En esta prueba se utilizó una mezcla binaria equimolar inicial de n-hexano y benceno, las condiciones de operación

## RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA UN LIQUIDO PURO



FLUJO VOL. DE  $\text{N}_2$  - 33.33 CC/MIN

fueron: Flujo volumétrico de gas acarreador ( $N_2$ ) = 2 lt/hr y Temperatura = 40°C. Los resultados están reportados en la tabla 3-1. Para ejemplificar el tratamiento de datos necesario en la interpretación de los resultados experimentales, se desarrollarán a continuación las operaciones necesarias para obtener la composición del líquido partiendo de los resultados reportados en el cromatograma a las 15:30 hrs.

HORA	N-HEXANO			BENCENO		
	UNIDADES AREA	Y	X	UNIDADES AREA	Y	X
11:30	1582660	0.5919	0.4868	1075360	0.4081	0.5132
12:30	1791517	0.5769	0.4714	1295116	0.4231	0.5286
13:30	1675660	0.5583	0.4525	1306789	0.4417	0.5475
14:30	1513306	0.5352	0.4296	1295436	0.4648	0.5704
15:30	1312427	0.5071	0.4023	1257173	0.4929	0.5977
16:30	1132896	0.4711	0.3681	1253689	0.5289	0.6319
17:30	882486	0.4243	0.3253	1180122	0.5757	0.6747
18:30	666821	0.3643	0.2726	1146829	0.6357	0.7274
19:30	534128	0.2887	0.2098	1296730	0.7113	0.7902

Tabla 3-1. Composición de la mezcla nC6-C6H6 dentro de un saturador. (Resultados experimentales)

Las unidades de área para el n-hexano y benceno son 1312427 y 1257173 respectivamente (15:30 hrs). Para obtener las cantidades equivalentes molares (c.e.m.) de cada compuesto se requieren los factores de respuesta [Dietz, 1967] y los pesos moleculares [Perry, 1984]

	n- Hexano	Benceno
Factor de Respuesta	1.03	1.12
Peso molecular	86.18	78.11

Las c.e.m. son entonces

$$c.e.m._{nC6} = \frac{1312427}{1.03 * 86.18} = 14785.3$$

$$c.e.m._{C6H6} = \frac{1527173}{1.12 * 78.11} = 14370.5$$

y las fracciones mol en la fase gas son

$$Y_{nC6} = \frac{14785.3}{14785.3 + 14370.5} = 0.5071$$

$$Y_{C6H6} = \frac{14370.5}{14785.3 + 14370.5} = 0.4929$$

La bibliografía muestra [Castellan, 1986] que para una mezcla binaria en equilibrio líquido-vapor ideal a una temperatura dada, la composición del líquido se puede obtener a partir de la composición en el gas y las presiones de vapor correspondientes a dicha temperatura, de tal forma que

$$x_{C6H6} = \frac{y_{C6H6} P_{nC6}^0}{P_{C6H6}^0 + (P_{C6H6}^0 - P_{nC6}^0) y_{C6H6}} \quad (3-1)$$

Las presiones de vapor para cada componente se obtienen a partir de las constantes de Antoine respectivas [Dean, 1975] y la temperatura de operación

$$P_{C_6H_6}^o = 10 ( 6.90565 - 1211.033 / ( 220.79 + 40 ) )$$

$$P_{nC_6}^o = 10 ( 6.87776 - 1171.53 / ( 224.368 + 40 ) )$$

Sustituyendo los resultados anteriores en la ec. 3-1 se obtiene

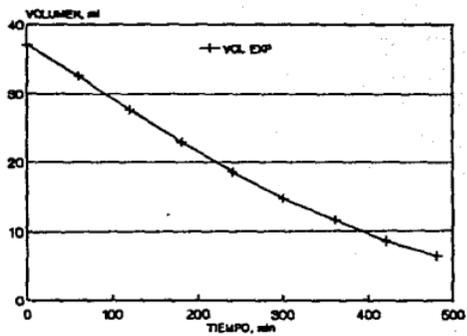
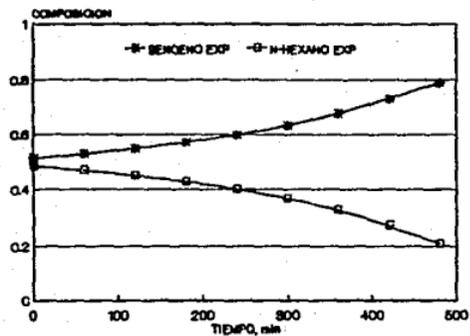
$$x_{C_6H_6} = \frac{0.4929 * 279.46}{182.78 + (279.46 - 182.78)} = 0.5977$$

$$x_{nC_6} = \frac{0.5071 * 182.78}{279.46 + (182.87 - 1279.46)} = 0.4022$$

que son los resultados reportados en la tabla 3-1.

Graficando los resultados experimentales se ve que mientras la composición del benceno aumenta, la composición del n-hexano disminuye en la misma proporción al transcurrir el tiempo (fig. 3-3), comportamiento esperado en un principio por las diferentes presiones de vapor. Por otro lado, la disminución en el volumen del líquido no es constante a través del tiempo (fig. 3-3), es decir, el cambio en el volumen es variable de acuerdo con la presión de vapor cambiante de la mezcla.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA UNA MEZCLA BINARIA



FLUJO DE N<sub>2</sub> = 33.33 CC/MIN

TEMPERATURA = 40 C

## CAPITULO 4: COMPARACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES CON LOS OBTENIDOS POR MEDIO DEL MODELO

### 4.1. SIMULACION.

Como se vió anteriormente, el modelo obtenido para describir el comportamiento de la composición en una mezcla multicomponente ideal dentro de un saturador (Ec. 2-26) consiste en un sistema de  $n$  ecuaciones diferenciales que se resuelven simultáneamente ( $n$  es el número de componentes en la mezcla líquida). Debido a los numerosos cálculos involucrados para resolver este sistema de ecuaciones, se elaboró un simulador que permite realizar dichos cálculos con rapidez y precisión.

El programa SATSYSIM (simulador de un sistema de saturación) está escrito en lenguaje de computación FORTRAN 77. Se utilizó una máquina VAX750 para compilar el programa y hacer las pruebas.

La secuencia de cálculo empleada en dicho simulador es la siguiente:

1. Inicialización de variables.
2. Para cada incremento de tiempo:
  - a) Cálculo de la matriz de coeficientes  $A$  y vector  $b$ .
  - b) Inversión de la matriz  $A$  (matriz  $C$ ).
  - c) Integración con respecto al tiempo de las  $n$  ecuaciones diferenciales en forma simultánea.

d) Cálculo de valores propios y vectores propios.

Los resultados de simulación para los sistemas probados experimentalmente se muestran a continuación y se comparan con los resultados presentados en el capítulo anterior.

#### 4.2. PRUEBA PARA UN COMPONENTE PURO (2-METILBUTANO).

Los datos alimentados al simulador fueron las condiciones de operación de la prueba experimental presentada en la sección 3.2 y las propiedades físicas del 2-metilbutano.

Para un componente puro, el simulador resuelve la ec. 2-26

$$\frac{dx_1}{d\theta} = 0$$

que al ser integrada

$$\int_{x_1=1}^{x_1} dx_1 = 0 \quad \text{ó} \quad x_1 - 1 = 0$$

resulta

$$x_1 = 1 \text{ constante}$$

Por otro lado, de acuerdo con la ec. 2-11

$$V_t = V_{t_0} - \frac{PV_1 M_t}{RT_1 \rho_t} \left[ \frac{P_t^0}{P_T - P_t^0} \right] (\theta)$$

la variación del volumen de cualquier mezcla está en función de

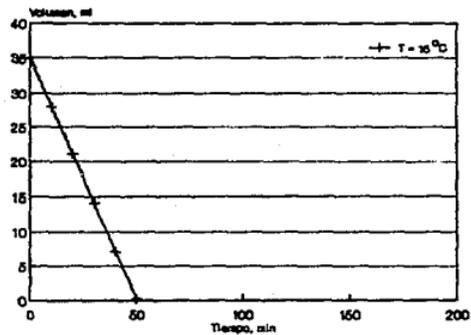
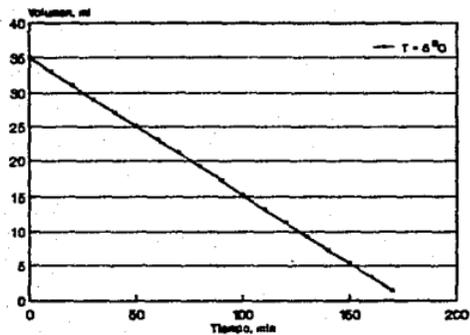
$M_\ell$ ,  $P_\ell^0$ ,  $\rho_\ell$  y tiempo; pero al tratarse de un líquido puro, las primeras tres variables permanecen sin cambio, de manera que

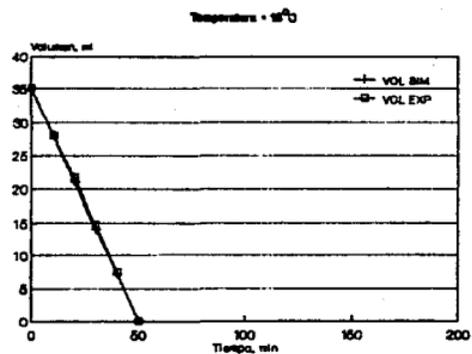
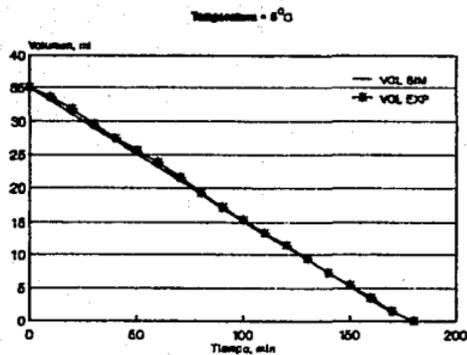
$$V_\ell = V_{\ell_0} - K \theta$$

$$\text{en donde: } K = \frac{FV_1 M_\ell}{RT_1 \rho_\ell} \left[ \frac{P_\ell^0}{P_T - P_\ell^0} \right]$$

Como se puede apreciar en la fig. 4-1, los resultados de simulación muestran que la variación en el volumen del 2-metilbutano es constante a través del tiempo (la gráfica es la de una línea recta). También, al aumentar la temperatura de operación, el volumen sigue teniendo una variación constante, aunque en este caso la disminución del volumen es más rápida. La composición en ambos casos es invariable (igual a uno para el 2-metilbutano).

Al graficar conjuntamente los resultados simulados y experimentales (fig. 4-2) se ve que los resultados de la simulación se aproximan con bastante precisión a los resultados experimentales en las dos temperaturas de estudio presentadas.

**RESULTADOS DE SIMULACION PARA UN LIQUIDO PURO****FLUJO VOLUMETRICO DE  $\text{N}_2$  - 33.33 CC/MIN**

**COMPARACION EXP VS SIM PARA UN LIQUIDO PURO**

FLUJO VOLUMETRICO DE N2 = 88.88 CC/MIN

#### 4.3. PRUEBA PARA UNA MEZCLA LIQUIDA BINARIA (N-HEXANO/BENCENO).

Los datos utilizados en esta prueba fueron los del experimento de la sección 3.3 y las propiedades físicas del n-hexano y benceno. Para una mezcla binaria, en el simulador se trabaja con la siguiente expresión

$$\begin{bmatrix} PM_1 PM_2 x_2 & -PM_1 PM_2 x_1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dx_1/d\theta \\ dx_2/d\theta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \left\{ \frac{\left[ \frac{PV_1 M_l}{RT_1} \right] \left[ \frac{P_l^0}{P_T - P_l} \right] \left[ \frac{x_1 M_1}{2 \sum_{k=1} x_k M_k} - \frac{P_1^0 x_1 M_1}{2 \sum_{k=1} P_k^0 x_k M_k} \right]}{\rho_l V_l} \right\} \left( \sum_{k=1}^2 x_k M_k \right)^2 \\ 0 \end{bmatrix}$$

y

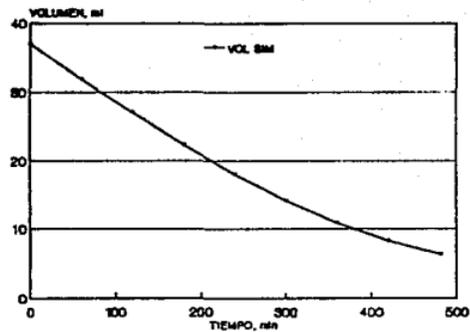
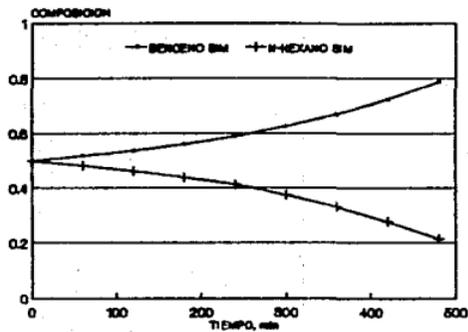
$$V_l = V_{l0} - \frac{PV_1 M_l}{RT_1 \rho_l} \left( \frac{P_l^0}{P_T - P_l} \right) (\theta).$$

Los resultados de la simulación muestran que mientras la composición del benceno aumenta, la composición del n-hexano disminuye de manera análoga (fig. 4-3). Este comportamiento debe observarse en cualquier mezcla binaria debido a que la suma de las fracciones mol siempre deben sumar uno. El modelo presentado asegura esta premisa al introducir la ec. 2-23 en el vector  $a_{nj}$  que forma parte de la función generatriz  $a_{ij}(x_1, x_2, \dots, x_n)$  definida en la sección 2-2.

La variación en el volumen del líquido no es constante a través del tiempo en esta prueba (fig. 4-3). Esto se debe a que las cantidades  $M_L$ ,  $\rho_L$  y  $P_L^O$  son variables que dependen de la composición en la mezcla líquida. Para explicar lo anterior basta observar detenidamente la ec. 2-11 en donde se encuentran relaciones que provocan una disminución no uniforme de líquido:  $(M_L/\rho_L)$  y  $P_L^O/(P_T - P_L^O)$ . En la primera relación,  $\rho_L$  es una variable que no presenta gran cambio en la mayoría de las mezclas de hidrocarburos y  $M_L$  puede cambiar dentro de cierto rango dando como consecuencia que la relación  $M_L/\rho_L$  aumente o disminuya de acuerdo a las propiedades de los componentes en la mezcla. En contraste con lo anterior, la relación  $P_L^O/(P_T - P_L^O)$  siempre disminuirá, ya que para cualquier mezcla líquida dentro de un saturador en operación  $P_L^O$  tenderá a disminuir mientras  $P_T - P_L^O$  aumenta.

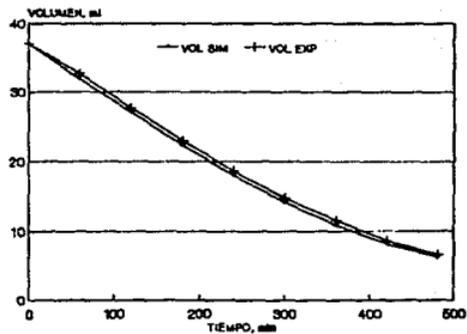
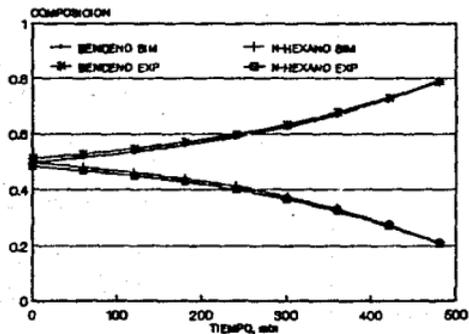
Analizando las propiedades físicas del n-hexano y benceno se puede llegar a la conclusión de que tanto  $M_L/\rho_L$  como  $P_L^O/(P_T - P_L^O)$  para este caso disminuyen conforme pasa el tiempo. Como resultado de ello, el volumen de la mezcla tiene una disminución menor para intervalos de tiempo iguales conforme el tiempo de operación transcurre.

Al comparar los resultados simulados con los experimentales (fig. 4-4) se aprecia que no existen diferencias significativas entre ellos, es decir, el modelo se ajusta a los resultados experimentales tanto en la composición de la mezcla como en el volumen de la misma en cada tiempo de estudio.

**RESULTADOS DE SIMULACION PARA UNA MEZCLA BINARIA**

FLUJO DE M2 - 32.98 CC/MIN      TEMPERATURA - 40 C

### COMPARACION EXP VS SIM PARA UNA MEZCLA BINARIA



FLUJO DE M2 = 33.33 CC/MIN

TEMPERATURA = 40 C

## CAPITULO 5. VARIACION DE PARAMETROS.

### 5.1. VARIABLES CON EFECTOS CONSIDERABLES.

A través del presente estudio se obtuvo un modelo matemático (Cap. 2) que posteriormente fué comparado con algunos resultados experimentales (Caps. 3 y 4). Lo anterior ha permitido visualizar una descripción aceptable de la composición y el volumen para los casos y en las condiciones presentados. También, se han analizado ciertas relaciones (Sec. 4.3) que dependen directamente de la naturaleza física de las mezclas y que sufren cambios conforme la operación se lleva a cabo. En este capítulo se pondrá un interés especial en aquellas variables que pueden ser fácilmente controlables (manual o automáticamente) y que tienen efectos decisivos en la aplicación de saturadores para equipos de flujo a nivel laboratorio. Asimismo, para mostrar la versatilidad que caracteriza a la simulación de procesos, se hará el análisis de las variables mencionadas en mezclas de distintas propiedades y con diferente número de componentes.

Examinando nuevamente las ecuaciones del modelo presentadas en el Cap. 2, se pueden distinguir dos tipos de variables: las que dependen de propiedades físicas de la mezcla ( $M_i$ ,  $\rho_i$  y  $P_i^0$ ) y las que se pueden operar de acuerdo a las necesidades de cada reacción ( $P$ ,  $V_1$ ,  $T_1$ ,  $T_{sat}$ ). Estas últimas requieren un interés especial, ya que nos permiten manejar la alimentación de reactivos con

eficiencia. Sin embargo, tanto  $P$  como  $T_1$  generalmente no pueden variarse tan ampliamente y su influencia en el sistema de saturación tiene menor trascendencia que  $V_1$  y  $T_{sat}$ .

$P$  y  $T_1$  son condiciones del gas de arrastre a la entrada. La presión ( $P$ ) es una condición que no se puede cambiar considerablemente debido a que muchos equipos y aparatos de laboratorio son de vidrio, además el manejo de altas presiones en el presente estudio desviaría el comportamiento ideal asumido en el desarrollo del modelo (ciertamente se pueden hacer algunas correcciones [Reid, 1977]). La temperatura del gas de arrastre a la entrada del saturador ( $T_1$ ) es una variable que generalmente suele igualarse a  $T_{sat}$  (temperatura de saturación) mediante un precalentamiento (o pre-enfriamiento) para aumentar la eficiencia del mismo, o, en su defecto, se mantiene a condiciones ambiente. De cualquier forma, el flujo másico de gas acarreador puede ser controlado eficazmente al aumentar o disminuir el flujo volumétrico ( $V_1$ ) a la entrada del saturador.

La segunda variable importante en la operación del saturador es la temperatura del baño que contiene a la mezcla líquida ( $T_{sat}$ ), ya que a dicha temperatura se mantiene el equilibrio líquido-vapor del cual se arrastra la mezcla de reactivos hacia el reactor catalítico.

## 5.2. INFLUENCIA DEL FLUJO VOLUMETRICO DE GAS DE ARRASTRE.

El flujo volumétrico del gas de arrastre tiene una importancia relevante en el proceso de saturación. Las figuras 5-1 y 5-2 muestran los resultados de una corrida para tres componentes con puntos de ebullición relativamente distintos entre sí (Tabla 5-1); las figuras 5-3 y 5-4 los resultados correspondientes a una corrida para cinco componentes con puntos de ebullición relativamente parecidos.

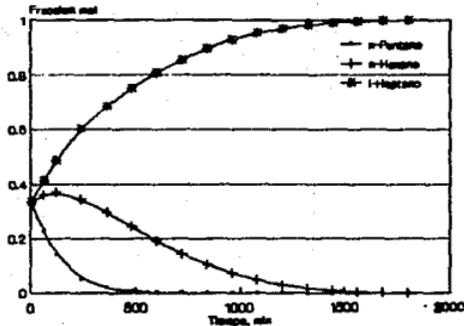
Compuesto	T.Eb. (°C)	Compuesto	T.Eb. (°C)
Benceno	71.84	n-Pentano	28.62
Tolueno	101.67	n-Hexano	60.64
o-Xileno	134.79	i-Heptano	81.48
m-Xileno	129.61	n-Heptano	89.76
p-Xileno	128.83	n-Octano	114.74

Tabla 5-1. Puntos de ebullición de los compuestos usados en las distintas mezclas simuladas en este capítulo. (Obtenidas a partir de sus constantes de Antoine para la presión atmosférica de la Cd. de México)

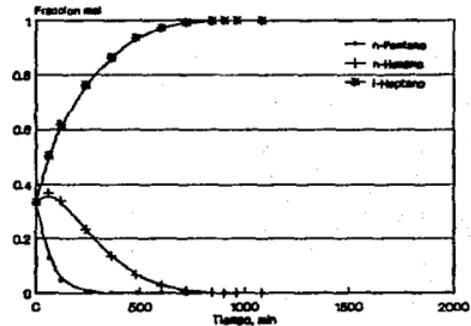
En el primer caso (fig. 5-1) se ve que la composición del i-Heptano aumenta mientras la del n-Hexano y n-Pentano disminuyen haciendolo el n-Pentano en mayor proporción. En el segundo caso (fig. 5-3) la composición del o-Xileno aumenta en todo momento mientras la del m- y p-Xileno aumentan al principio para después disminuir; por su parte las composiciones del Tolueno y Benceno siempre disminuyen. Estos resultados van de acuerdo a la volatilidad de los compuestos presentados y son los resultados que se esperaban antes de plantear el modelo matemático (sec. 1.3).

Al aumentar el flujo volumétrico del gas de arrastre se aceleran los comportamientos anteriormente descritos mientras el volumen de la mezcla dentro del saturador disminuye en menor tiempo (figs. 5-2 y 5-4). Es importante enfatizar que el flujo volumétrico de gas acarreador no se puede aumentar deliberadamente porque habrá un "flujo límite" por encima del cual el equilibrio líquido-vapor no se mantenga. Puesto que en el desarrollo del modelo se hicieron suposiciones de idealidad, no es posible hacer corridas de simulación para obtener el valor de este flujo límite. Dicho flujo límite sólo se puede determinar experimentalmente y va de acuerdo a las propiedades de la mezcla y el equipo utilizado.

Flujo volumétrico de  $\text{H}_2$  - 0,57 l/hr

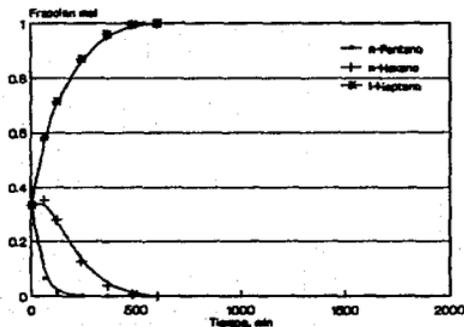


Flujo volumétrico de  $\text{H}_2$  - 20,20 l/hr

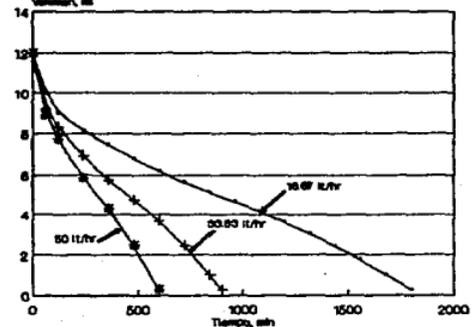


**EFFECTO DEL FLUJO VOLUMETRICO DE GAS ACARREADOR**

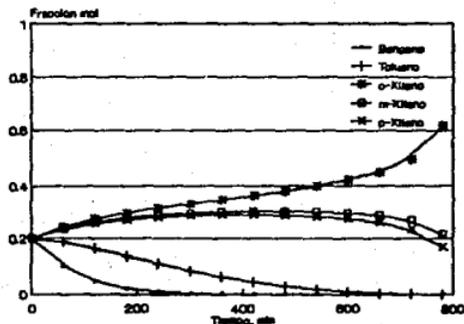
Flujo volumétrico de  $\text{H}_2$  - 20,20 l/hr



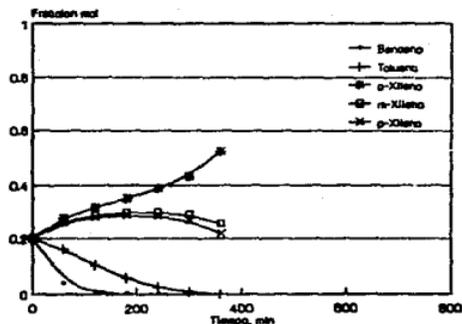
TEMPERATURA - 25 C



Flujo volumétrico de  $H_2$  - 12,57 l/hr

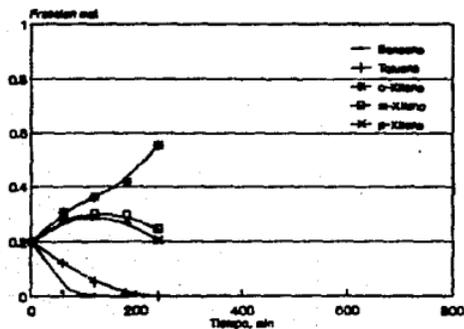


Flujo volumétrico de  $H_2$  - 25,14 l/hr

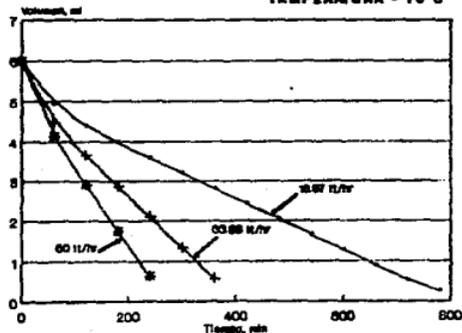


### EFFECTO DEL FLUJO VOLUMETRICO DE GAS ACARREADOR

Flujo volumétrico de  $H_2$  - 25,14 l/hr



TEMPERATURA - 70 C

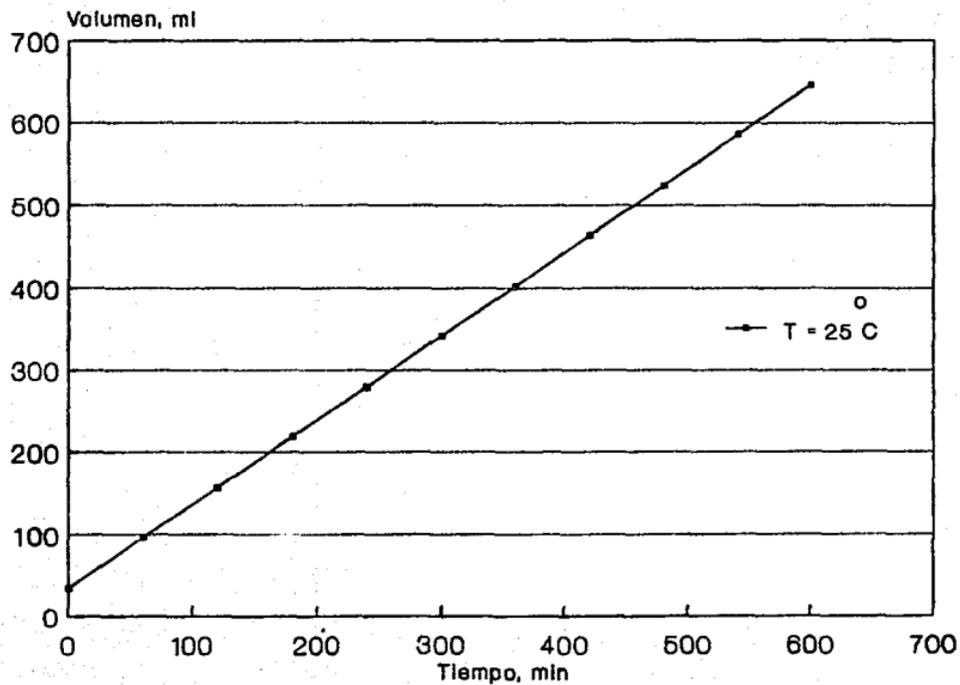


### 5.3. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE SATURACION.

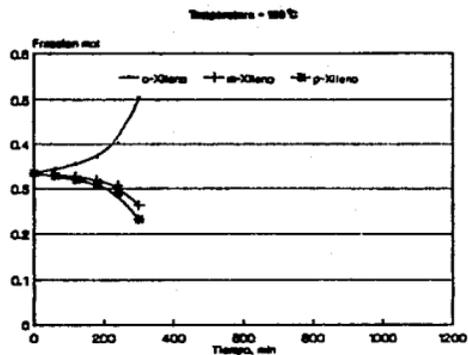
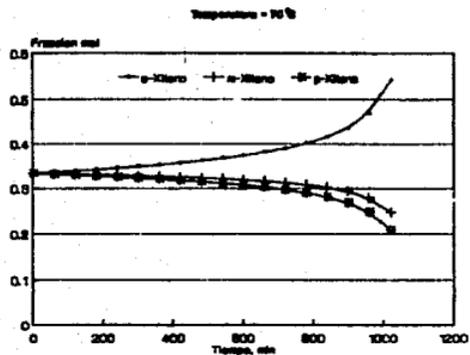
En las secciones 3.2 y 4.2 se vió la influencia de la temperatura en la prueba para un componente puro: al aumentar la temperatura, el volumen de líquido disminuye con mayor rapidez. Sin embargo, existe una restricción que es básica en el desarrollo del modelo: el equilibrio líquido-vapor ideal se rompe al llegar a la temperatura de ebullición. Para mostrar la importancia que tienen las consideraciones y suposiciones en que se basa un modelo, se hizo una corrida para el 2-metilbutano a temperatura de 25 °C, mayor a su punto de ebullición (20.48 °C para la Cd. de México). Los resultados están representados en la fig. 5-5, donde se nota claramente que el volumen aumenta en lugar de disminuir, situación imposible en la realidad; lo mismo ocurrirá al hacer la corrida de cualquier mezcla con una temperatura por encima de su punto de burbuja. En cualquier situación de este tipo, se deben revisar cuidadosamente los conceptos y consideraciones en que se basa el modelamiento matemático del sistema.

En las figs. 5-6, 5-7, 5-8 y 5-9 se ven los resultados de simulación a temperatura variable para una mezcla de tres componentes con puntos de ebullición parecidos y para una mezcla de cinco componentes con puntos de ebullición relativamente distintos respectivamente. El resultado es similar al obtenido mediante la variación del flujo de gas acarreador: al aumentar la temperatura, la variación en la composición de la mezcla ocurre en menor tiempo y el volumen disminuye también con mayor rapidez.

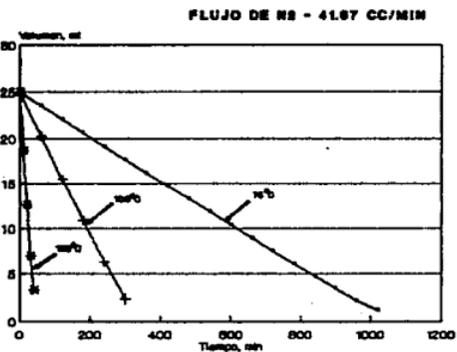
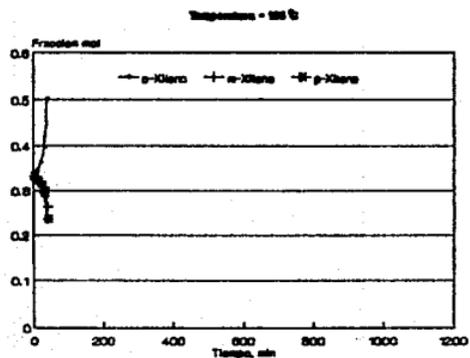
**VARIACION DEL VOLUMEN DE UN LIQUIDO PURO  
A TEMP. MAYOR QUE SU PUNTO DE ENULLICION**

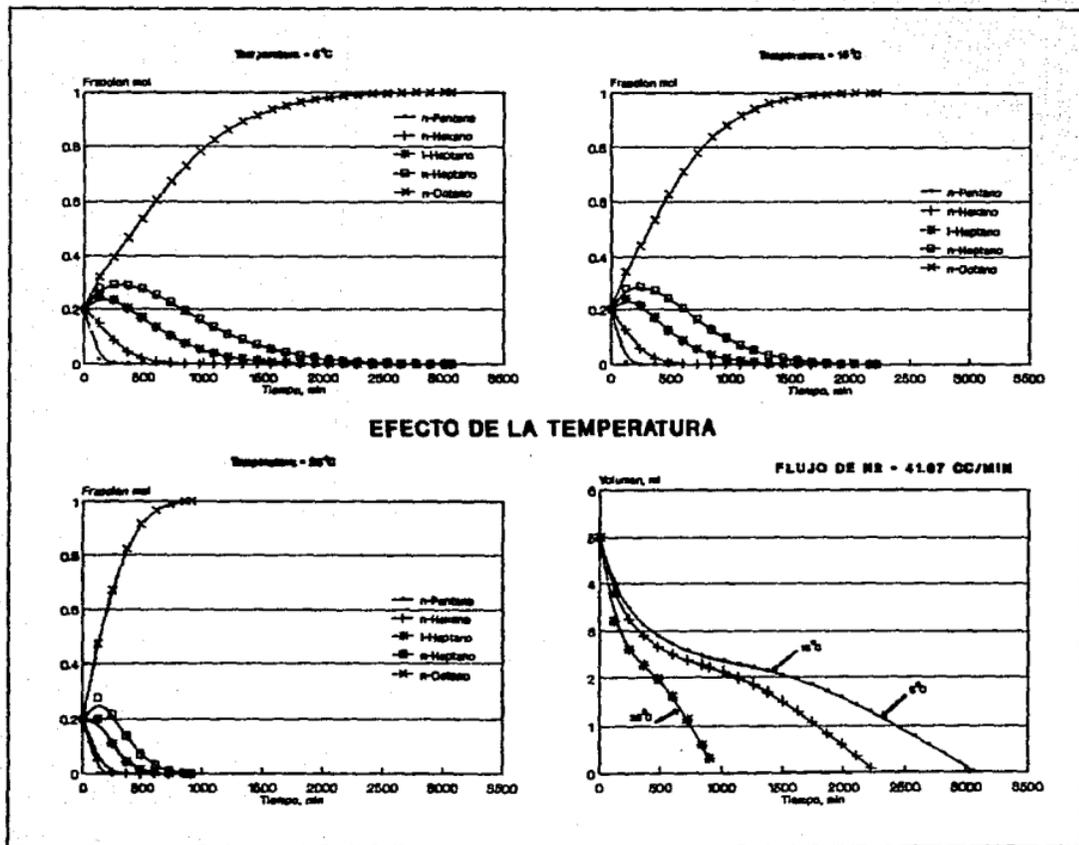


FLUJO DE N<sub>2</sub> = 41.67 CC/MIN



## EFFECTO DE LA TEMPERATURA





#### 5.4. ESTABILIDAD DINAMICA DEL SISTEMA.

En la sección 2.3 se propuso un estudio para observar la estabilidad dinámica del modelo obtenido, mediante el uso de los valores propios calculados a partir de la matriz  $C(x)$  que forma parte del modelo (ec. 2-26). Con este fin se adicionó al simulador una subrutina que calcula dichos valores para cada intervalo de tiempo en estudio.

Los valores de la matriz  $C(x)$  se relacionan directamente con la solución del sistema ecuaciones diferenciales ordinarias de la siguiente forma

$$\frac{dx}{dt} = \alpha e^{\lambda_1 t}$$

Así, al aumentar o disminuir los valores propios del modelo repentinamente, el sistema tiene un comportamiento explosivo o de apagado según sea el caso. Por otro lado, una matriz con valores reales, como en este caso, puede tener valores propios reales o complejos (éstos últimos suelen obtenerse en sistemas cíclicos).

De las distintas pruebas hechas, se observó que los valores propios en todos los casos fueron números reales positivos, es decir, la composición siempre tendrá una tendencia determinada y no habrá interrupciones en su comportamiento. La única excepción a lo anterior ocurrirá al consumirse el volumen de la mezcla, en tal caso, la interrupción ocurrirá para el sistema de saturación completo y no únicamente en la tendencia del cambio de la composición.

La fig. 5-10 muestra los resultados obtenidos para la mezcla binaria (con composición inicial equimolar) de n-hexano y benceno bajo las condiciones de operación indicadas en las secciones 3.3 y 4.3. La primera gráfica (fig.5-10) representa los valores propios ( $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ ) con respecto al tiempo, en ella se ve que  $\lambda_1$  aumenta rápidamente al tiempo que  $\lambda_2$  disminuye aparentemente en menor proporción, pero al observar los órdenes de magnitud y más aún al graficar  $\lambda_2/\lambda_1$ , fig. 5-10, se nota claramente que el valor de  $\lambda_2$  tiene una disminución a un ritmo mucho mayor que el aumento de  $\lambda_1$ . Lo anterior indica una estabilidad del sistema en cuanto al cambio en la composición de la mezcla durante el lapso de tiempo estudiado (tal como se ve en la fig. 4-3).

Para finalizar con este estudio, se muestran en las figuras 5-11 y 5-12 los valores propios para mezclas ternarias al variar el flujo volumétrico de gas de arrastre y la temperatura de saturación. Los datos fueron los mismos que los usados para obtener las gráficas 5-1 y 5-2.

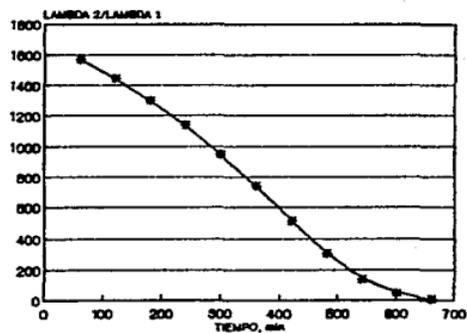
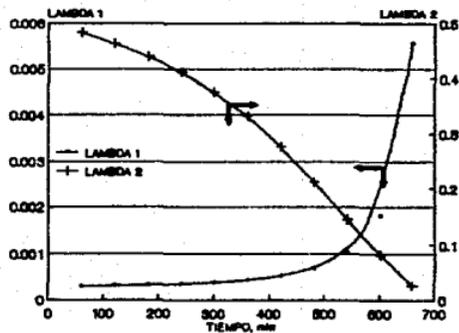
En el primer caso (fig. 5-11)  $\lambda_1$  aumenta rápidamente mientras  $\lambda_2$  disminuye en menor proporción y  $\lambda_3$  permanece constante (obsérvense los órdenes de magnitud); al transcurrir cierto tiempo los tres valores llegan a un valor constante. En el segundo caso (fig. 5-12)  $\lambda_1$  disminuye rápidamente mientras  $\lambda_2$  aumenta en menor proporción y  $\lambda_3$  permanece constante. En el primer caso el flujo volumétrico de gas acarreador es variable para cada gráfica y en el segundo caso la temperatura es variable: el resultado de aumentar cualquiera de estas condiciones ocasiona que los valores

propios cambien en menor tiempo, pero con la misma tendencia (al igual que en el cambio de composición).

Se observa una estabilidad completa del sistema al no observarse variaciones severas de los valores propios. Se nota también una relación directa del cambio en los valores propios con el cambio de composición de cada mezcla: comparando las figs. 5-11 vs 5-1 y 5-12 vs 5-2 se ve que mientras exista un cambio en los valores propios, la composición varía y, por el contrario, al mantenerse los valores propios constantes, la composición tenderá a permanecer sin cambio.

Otra observación importante es que en estos dos últimos casos existe un valor propio que prácticamente permanece constante ( $\lambda_3$  para ambos). Lo anterior se puede relacionar con un "efecto de cancelación" presente en la estructura del modelo que está asociado directamente al último renglón de la matriz (ec. 2-23) y que asegura la condición  $\sum_{i=1}^n x_i = 1$ , es decir, el valor de  $\lambda_3$  tiene un efecto amortiguador que balancea los cambios de  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  para obtener una solución correcta de  $dx_j/d\theta$  para todo  $j$  ( $j = 1, 2, \dots, n$ ).

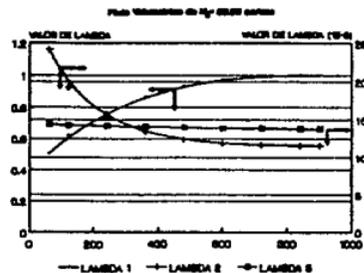
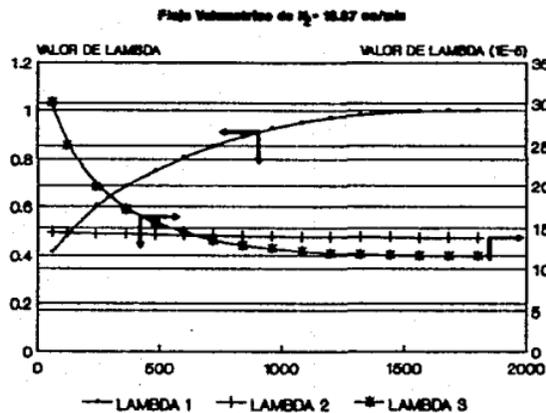
### VALORES PROPIOS PARA UNA MEZCLA BINARIA



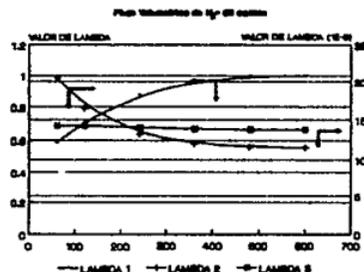
FLUJO DE NS - 88.88 LT/MIN

TEMPERATURA - 46 C

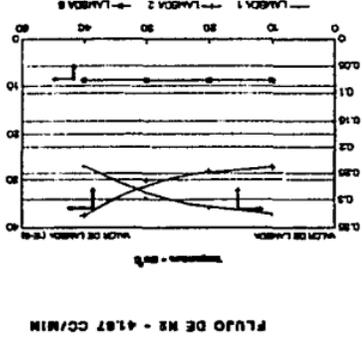
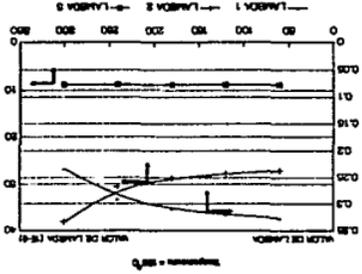
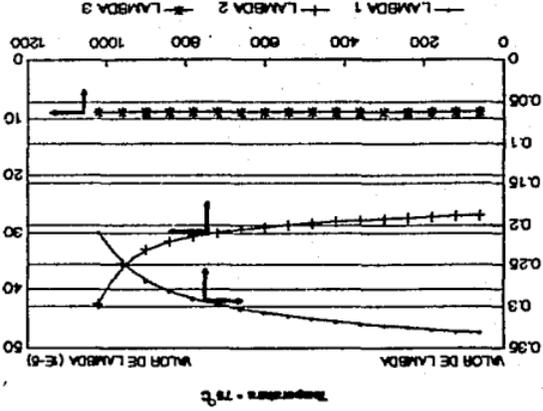
## VALORES PROPIOS PARA UNA MEZCLA TERNARIA EFECTO DEL FLUJO VOL. DE GAS AGARREADOR



TEMPERATURA = 25 C



**VALORES PROPIOS PARA UNA MEZCLA BINARIA  
EFECTO DE LA TEMPERATURA**



## CAPITULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

### 6.1 LIMITACIONES DEL MODELO.

Se ha comprobado que el modelamiento matemático de un proceso físico es factible al tomar en cuenta todas las variables que lo afectan (controlables o no) y que el modelo obtenido puede simplificarse al desprestigiar ciertos términos que no afectan de manera decisiva el proceso.

Se ha mostrado también que todas las consideraciones de idealidad supuestas para hacer más fácil el desarrollo de un modelo deben tenerse presentes al utilizarlo para simular cierto sistema real y evitar así obtener resultados erróneos.

Se hicieron pruebas experimentales para validar el modelo propuesto, con las cuales se comprobó que los líquidos estudiados presentan la idealidad suficiente a las condiciones de operación propuestas para ser descritos con bastante aproximación por medio de las ecuaciones del modelo obtenido en este trabajo. Lo anterior no es suficiente para generalizar dichos resultados en cualquier mezcla de líquidos y bajo cualesquiera condiciones dentro de un saturador; la idealidad de cada mezcla y condiciones de operación necesarias en un sistema de reacción deben ser probadas experimentalmente y comparadas con resultados del modelo para poder afirmar que la descripción de la composición y el volumen son confiables.

## 6.2. LIMITACIONES DE LA SIMULACION.

A lo largo del presente estudio, se ha enfatizado el análisis del modelo obtenido, tal vez sin mostrar gran interés en la descripción del simulador. Esto se debe a que el objetivo de este trabajo se dirige precisamente a encontrar un modelo adecuado para describir el sistema de saturación. De acuerdo con lo anterior, la simulación representa en este caso sólo una herramienta de estudio, gracias a la cual, los cálculos se pueden realizar rápida y eficazmente.

La simulación presenta limitaciones adicionales a las del modelo: La precisión de todo cálculo computacional depende de los métodos numéricos usados (en este caso: resolución de ecuaciones diferenciales, inversión de matrices, cálculo de valores propios), de errores de truncamiento y de otros factores (tamaño de paso en métodos iterativos, etc). Lo recomendable en todos los casos es tratar de obtener el menor error posible aplicando los métodos más adecuados para cada necesidad de cálculo, de tal forma que la simulación sea en todo momento una ayuda mas no un obstáculo en la obtención de resultados.

### 6.3. UTILIDAD DEL TRABAJO PRESENTADO Y DESARROLLOS A FUTURO.

El modelo propuesto en esta tesis y su simulación pueden tener y de hecho ya han tenido aplicación directa [Gamas, 1991] al evaluar la idealidad presentada en equipos de saturación con líquidos puros: la variación en el volumen de dichos líquidos se puede asociar a la eficiencia del saturador mediante la siguiente relación

$$\eta = \frac{V_2(t)^{Exp}}{V_2(t)^{Sim}}$$

Con base en las evaluaciones anteriores se pueden tomar decisiones que tengan como finalidad mejorar la operación del saturador de tal forma que no haya errores en la medición y control de alimentación de reactivos al reactor catalítico o bien el diseño de equipo más eficiente.

Otra aplicación directa del simulador es la medición de la idealidad de mezclas líquidas y condiciones de operación que sean utilizadas en la alimentación de mezclas reactivas utilizando métodos como los de las figs. 1-2 y 1-4, de tal forma que se pueda predecir la composición y el volumen de una mezcla multicomponente a cierto tiempo de operación. Esta predicción podría ser útil para corridas en las cuales se pretenda obtener condiciones variables de composición a la entrada del lecho catalítico.

Finalmente, el presente estudio puede ampliarse y servir como

base en el análisis y diseño de equipo de laboratorio para la alimentación de mezclas reactivas. El modelo propuesto y su simulación podrían ser usados para enlazar un sistema de control para alimentación de reactivos en forma eficiente.

APENDICE A  
LISTA DE VARIABLES

- $F_L$  , Flujo másico de la mezcla líquida arrastrada.  
 $G_1$  , Flujo másico del gas de arrastre a la entrada.  
 $G_2$  , Flujo másico de la mezcla reactiva a la salida.  
 $m_{ga}$  , Masa del gas de arrastre.  
 $M_{ga}$  , Peso molecular del gas de arrastre.  
 $M_i$  , Peso molecular del componente i.  
 $m_L$  , Masa del líquido arrastrado.  
 $M_L$  , Peso molecular promedio del líquido.  
 $m_T$  , Masa total del sistema (liq-vap).  
 $m_V$  , Masa del vapor.  
 $n_{ga}$  , Número de moles del gas de arrastre.  
 $n_i$  , Número de moles del componente i.  
 $n_L$  , Número de moles del líquido.  
 $n_T$  , Número de moles total (liq-vap).  
 $P$  , Presión del gas de arrastre a la entrada.  
 $P_L$  , Presión parcial del líquido arrastrado.  
 $P_L^O$  , Presión de vapor de la mezcla líquida.  
 $P_T$  , Presión del sistema.  
 $R$  , Constante de los gases ideales.  
 $T_1$  , Temperatura del gas acarreador a la entrada.  
 $T_{sat}$  = Temperatura de saturación.  
 $V_1$  , Flujo volumétrico del gas acarreador a la entrada.  
 $V_L$  , Volumen ocupado por el líquido.

- $V_v$  , Volumen ocupado por el vapor.  
 $x_i$  , Fracción mol del reactivo  $i$  en el líquido.  
 $X_i$  , Fracción masa del reactivo  $i$  en el líquido.  
 $y_{ga}$  , Fracción mol del gas de arrastre.  
 $y_i$  , Fracción mol del reactivo  $i$  en el vapor.  
 $Y_L$  , Fracción mol de líquido arrastrado.  
 $Y_i$  , Fracción masa del reactivo  $i$  en el vapor.  
 $Z_i$  , Fracción masa del reactivo  $i$  en el sistema.

**Letras griegas:**

- $\alpha$  , Directamente proporcional a  
 $\delta_{ij}$  , Delta de Kronecker.  
 $\lambda_i$  , Valor propio  $i$ .  
 $\eta$  , Eficiencia del saturador.  
 $\rho_L$  , Densidad de la mezcla líquida.  
 $\rho_v$  , Densidad del vapor.  
 $\theta$  , Tiempo.

APENDICE B  
LISTADO DEL PROGRAMA SATSYSIM.FOR

C\*\*\*\*\*

C

C----- SIMULACION DE UN SATURADOR PARA MEZCLAS

C----- LIQUIDAS IDEALES

C

C\*\*\*\*\*

C

C . . DIMENSIONAMIENTO DE VARIABLES . .

C

INTEGER I,J,K,M,N,NC,IFAIL,IW,IFEIL,IA,IUNIT,NTE,LT,DT,NTEF

INTEGER IFAUL,IE,IVR,IVI,IFEUL,IFEOL,IO

REAL TC,P,VLIR,AA(30),BA(30),CA(30),TEB(30)

REAL YIR(30),DENR(30),PMR(30),VENTR,TIN

REAL XR(100),VLR(100),RES(100,30)

REAL RPIR(100,30),VPIR(100,30,30)

REAL RPRR(100,30),VPRR(100,30,30),DETR(100)

DOUBLE PRECISION RPR(30),RPI(30),VPR(30,30),VPI(30,30)

DOUBLE PRECISION E(30),TITLE(7),DETERM,G(18)

DOUBLE PRECISION TOL,X,XEND,T,W(30,50),Y(30),F(30),A(30,30)

DOUBLE PRECISION UNIT(30,30),WKSPCE(7),S,DELTA

DOUBLE PRECISION R,TK,PT,VL,VLI,DENL,PV(30)

DOUBLE PRECISION YI(30),YENT(30),DEN(30),PM(30),V(30)

DOUBLE PRECISION VENT,PMP,PVP,PMPX

CHARACTER\*15 NOMBRE(30)

EXTERNAL FCN

C

C . . BLOQUE DE DATOS . .

C

COMMON/DATOS/I,J,K,M,N,NC,IFEIL,IA,IUNIT,A,UNIT,WKSPCE,

&S,DELTA,R,TK,PT,VL,VLI,DENL,YI,YENT,DEN,

&PM,PV,V,P,VENT,XEND,PMP,PVP,PMPX

C

```

C      . .  INTRODUCCION DE DATOS  . .
C
      READ(5,*)TC,P,VLI,VENT
      READ(5,*)TIN,LT,DT,NC
C
      DO I=1,NC
      READ(5,*)NOMBRE(I),DEN(I),PM(I),YI(I)
      READ(5,*)AA(I),BA(I),CA(I)
      END DO
C
      VLIR=VLI
      VENTR=VENT
      DO I=1,NC
      YIR(I)=YI(I)
      DENR(I)=DEN(I)
      PMR(I)=PM(I)
      END DO
C
C      . .  CALCULO DE TEMP DE EBULLICION . .
C
      DO I=1,NC
      TEB(I)=(BA(I)/(AA(I)-LOG10(P)))-CA(I)
      END DO
C
C      . .  IMPRESION DE DATOS  . .
C
      WRITE(6,1000)
      WRITE(6,950)TC,P,VLIR,VENTR
      WRITE(6,900)TIN,LT,DT,NC
      WRITE(6,850)
C
      DO I=1,NC
      WRITE(6,*)NOMBRE(I),DENR(I),PMR(I),TEB(I),YIR(I)
      END DO
C
      WRITE(6,800)

```

```

C
DO I=1,NC
WRITE(6,*)NOMBRE(I),AA(I),BA(I),CA(I)
END DO

C
1000 FORMAT(/////,80('*'),/,3X,'SIMULACION DE UN SISTEMA DE
SATURACION
& PARA MEZCLAS IDEALES
MULTICOMPONENTES',/,80('*'),/////,5X,20('-'),
&/,6X,'DATOS DEL SISTEMA:',/,5X,20('-'),///)

C
950 FORMAT(5X,'TEMPERATURA =',F7.2,' Grad C',/,
&5X,'PRESION =',F7.2,' mmHg',/,
&5X,'VOLUMEN INICIAL DE MEZCLA =',F7.2,' cc',/,
&5X,'FLUJO VOLUMETRICICO GAS DE ARRASTRE =',F7.2,' cc/min',/)

C
900 FORMAT(5X,'TIEMPO INICIAL =',F7.2,' min',/,
&5X,'TIEMPO DE ESTUDIO REQUERIDO =',I5,' min',/,
&5X,'INCREMENTO DE TIEMPO =',I5,' min',/,
&5X,'NUMERO DE COMPONENTES',/,
&5X,'EN LA MEZCLA LIQUIDA INICIAL:',I5,' componentes')

C
850 FORMAT(/////,18X,25('-'),/,18X,'DATOS DE CADA
COMPONENTE:',/,
&18X,25('-'),///,1X,'NOMBRE',11X,'DENSIDAD',5X,'PESO
MOLECULAR',
&4X,'T.EB.(C)',6X,'X IN LIQ',/)

C
800 FORMAT(/////,18X,25('-'),/,20X,'CONSTANTES DE
ANTOINE',/,18X,
&25('-'),///,1X,'NOMBRE',16X,'A',14X,'B',14X,'C',/)

C
. . CALCULO DE LA PRESION DE VAPOR E INTERVALOS DE TIEMPO DE
ESTUDIO, INICIALIZACION DE VARIABLES . .

C
DENL=0.

```

```

PMP=0.
PVP=0.
PMPX=0.
DO I=1,NC
  FV(I)=(10**(AA(I)-BA(I)/(CA(I)+TC)))
  DENL=DENL+DEN(I)*YI(I)
  FMP=FMP+PM(I)*YI(I)
  FVP=FVP+PV(I)*YI(I)
  PMPX=PMPX+PM(I)*PV(I)*YI(I)
  Y(I)=YI(I)
END DO
PT=P/760
TK=TC+273.15
R=82.D0
VL=VLI
X=0.D0
XEND=X+DT
NTE=LT/DT
C
C   . . CALCULO DE LA COMPOSICION A CADA TIEMPO . .
C
DO 500 LK=1,NTE
  N=NC
  IW=50.
  TOL=10.D0**(-5)
  IFAIL=1.
  CALL D02EAF(X,XEND,N,Y,TOL,PCN,W,IW,IFAIL)
  IF(IFAIL.EQ.0)GOTO 400
  WRITE(6,350)IFAIL
350 FORMAT (//,'ERROR EN INTEGRACION: IFAIL =',I3)
C
400 CONTINUE
C
C   . . SI EL VOLUMEN SE ACABA . .
C
IF(VL.EQ.0.OR.VL.LT.0)GOTO 550

```

```

C
C   . . VARIABLES DE SALIDA . .
C
XR(LK)=XEND
VLR(LK)=VL
DO I=1,NC
RES(LK,I)=Y(I)
END DO

C
C   . . IMPRESION DE MATRIZ INVERSA + VECTOR. .
C
DO I=1,NC
WRITE(6,*)(UNIT(I,J),J=1,NC)
WRITE(6,*)V(I)
END DO

C
C   . . CALCULO DE VALORES Y VECTORES PROPIOS . .
C
DO I=1,7
TITLE(I)=1
END DO
IE=30
IVR=30
IVI=30
IFEUL=1
CALL F02AGF(UNIT,IE,NC,RPR,RPI,VPR,IVR,VPI,IVI,E,IFEUL)
IF (IFEUL.EQ.0)GOTO 420
WRITE(6,410)IFEUL
410 FORMAT(//,'ERROR EN EL CALCULO DE VALORES PROPIOS:
IFEUL=',I3)
420 DO I=1,NC
DO J=1,NC
VPRR(LK,I,J)=VPR(I,J)
VPIR(LK,I,J)=VPI(I,J)
END DO
RPRR(LK,I)=RPR(I)
RPIR(LK,I)=RPI(I)

```

```

END DO
C
C . . CALCULO DE DETERMINANTE DE LA MATRIZ INVERSA . .
C
DO I=1,7
G(I)=1
END DO
IO=30
IFEOL=1
CALL F03AAF(UNIT, IO, NC, DETERM, G, IFEOL)
IF (IFEOL.EQ.0)GOTO 440
WRITE(6,430)IFEOL
430 FORMAT(//, 'ERROR EN EL CALCULO DEL DETERMINANTE: IFEOL=', I3)
440 DETR(LK)=DETERM
C
X=XEND
XEND=XEND+DT
C
500 CONTINUE
550 CONTINUE
NTEF=LK-1
C
C . . IMPRESION DE RESULTADOS . .
C
IF(NC.GT.3)GOTO 700
WRITE(6,750)
WRITE(6,*)' ', 'TIEMPO', ' ', 'VOL LIQ'
C
WRITE(6,*)' (min) (ml) ',
&' ', (NOMBRE(I), I=1, NC)
WRITE(6,*)
WRITE(6,*)TIN, ' ', VLIR, (' ', YIR(I), I=1, NC)
DO LK=1, NTEF
WRITE(6,*)XR(LK), ' ', VLR(LK), (' ', RES(LK, I), I=1, NC)
END DO
C

```

```

750 FORMAT(/////,80('-'),/,25('*'),' RESULTADO DE LA SIMULACION
& ',25('*'),/,80('-'),//)
C
IF(NC.LT.3.OR.NC.EQ.3)GOTO 600
C
700 CONTINUE
WRITE(6,650)
WRITE(6,*)' ','TIEMPO',' ','VOL LIQ'
C
WRITE(6,*)' (min) (ml) ',
& ' ',(NOMBRE(I),I=1,3)
WRITE(6,*)
WRITE(6,*)TIN,' ',VLIR,(' ',YIR(I),I=1,3)
DO LK=1,NTEF
WRITE(6,*)XR(LK),' ',VLR(LK),(' ',RES(LK,I),I=1,3)
END DO
C
WRITE(6,625)
C
WRITE(6,*)' ','TIEMPO',' ','VOL LIQ'
C
WRITE(6,*)' (min) (ml) ',
& ' ',(NOMBRE(I),I=4,NC)
WRITE(6,*)
WRITE(6,*)TIN,' ',VLIR,(' ',YIR(I),I=4,NC)
DO LK=1,NTEF
WRITE(6,*)XR(LK),' ',VLR(LK),(' ',RES(LK,I),I=4,NC)
END DO
C
650 FORMAT(/////,80('-'),/,25('*'),' RESULTADO DE LA SIMULACION
& ',25('*'),/,80('-'),//)
C
625 FORMAT(///)
C
600 CONTINUE
C

```

```

C      . . VALORES PROPIOS . .
C
      IF(NC.GT.3)GOTO 200
      WRITE(6,250)
      DO LK=1,NTEF
      WRITE(6,*)'      '
      WRITE(6,*)'      TIEMPO=' ,XR(LK)
      WRITE(6,*)'      VALORES PROPIOS:'
      WRITE(6,*)'      '
      WRITE(6,2000)(RPRR(LK,I),RPIR(LK,I),I=1,NC)
      WRITE(6,*)'      '
      WRITE(6,*)'      VECTORES PROPIOS:'
      WRITE(6,*)'      '
      DO I=1,NC
      WRITE(6,2000)((VPRR(LK,I,J),VPIR(LK,I,J),J=1,NC))
      END DO
      WRITE(6,*)'      '
      WRITE(6,3000)DETR(LK)
      END DO
250  FORMAT(///,27X,26('-'),27X,/,27X,'VECTORES Y VALORES
      & PROPIOS',27X,/,27X,26('-'),/)
225  FORMAT(//)
      IF (NC.LT.3.OR.NC.EQ.3)GOTO 100
200  CONTINUE
      WRITE(6,150)
      DO LK=1,NTEF
      WRITE(6,*)'      '
      WRITE(6,*)'      TIEMPO=' ,XR(LK)
      WRITE(6,*)'      VALORES PROPIOS:'
      WRITE(6,*)'      '
      WRITE(6,2000)(RPRR(LK,I),RPIR(LK,I),I=1,3)
      WRITE(6,*)'      '
      WRITE(6,*)'      VECTORES PROPIOS:'
      WRITE(6,*)'      '
      DO I=1,3
      WRITE(6,2000)((VPRR(LK,I,J),VPIR(LK,I,J),J=1,3))

```

```

END DO
WRITE (6,225)
END DO
150 FORMAT(///,27X,26('-',),27X,/,27X,'VECTORES Y VALORES
& PROPIOS',27X,/,27X,26('-',)///)
DO LK=1,NTEF
WRITE(6,*)' '
WRITE(6,*)' TIEMPO=',XR(LK)
WRITE(6,*)' VALORES PROPIOS:'
WRITE(6,*)' '
WRITE(6,2000) (RPRR(LK,I),RPIR(LK,I),I=4,NC)
WRITE(6,*)' '
WRITE(6,*)' VECTORES PROPIOS:'
WRITE(6,*)' '
DO I=4,NC
WRITE(6,2000) ((VPRR(LK,I,J),VPIR(LK,I,J),J=4,NC))
END DO
WRITE(6,*)' '
WRITE (6,3000)DETR(LK)
END DO
2000 FORMAT(1H,5(1H(,F9.7,1H,F9.7,1H),X))
3000 FORMAT(25SHOVALOR DEL DETERMINANTE = , F12.9)
100 STOP
END
C
C . . SUBROUTINA DE CALCULO PARA dx(I)/dt . .
C
SUBROUTINE FCN(T,Y,F)
C
INTEGER I,J,K,N,NC,IFEIL,IA,IUNIT
DOUBLE PRECISION T,Y(30),F(30),A(30,30),UNIT(30,30)
DOUBLE PRECISION WKSPCE(7),S,DELTAK
DOUBLE PRECISION R,TK,PT,VL,VL1,DENL,PV(30)
DOUBLE PRECISION YI(30),YENT(30),DEN(30),FM(30),V(30)
DOUBLE PRECISION VENT,PMP,PVP,PMPX,XEND

```

```

C      . . BLOQUE DE DATOS . .
C
COMMON/DATOS/I,J,K,M,N,NC,IFEIL,IA,IUNIT,A,UNIT,WKSPCE,
&S,DELTAK,R,TK,PT,VL,VLI,DENL,YI,VENT,DEN,
&PM,PV,V,P,VENT,XEND,PMP,PVP,PMPX
C
DO 90 I=1,(NC-1)
DO 85 J=1,NC
IF(J.EQ.I)DELTAK=1.DO
IF(J.NE.I)DELTAK=0.DO
C
C      . . MATRIZ A(I,J) . .
C
A(I,J)=(PMP*DELTAK-Y(I)*PM(I))*PM(J)
C
85 CONTINUE
C
C      . . VECTOR V(I) . .
C
V(I)=(PT*VENT/(R*TK)*PMP*(PVP/(P-PVP)))*
& (Y(I)*PM(I)/PMP-Y(I)*PM(I)*PV(I)/PMPX)*
& (PMP**2/(DENL*VL))
C
90 CONTINUE
C
DO J=1,NC
A(NC,J)=1
END DO
V(NC)=0
C
C      . . MATRIZ INVERSA DE A(I,J) . .
C
M=NC
IA=30.
IUNIT=30.
IFEIL=1.

```

```

CALL F01AAF(A,IA,M,UNIT,IUNIT,WKSPCE,IFEIL)
IF(IFEIL.EQ.0)GOTO 75
WRITE(6,80)IFEIL
80 FORMAT(3X,'ERROR DE INVERSION DE MATRIZ, IFEIL =',I3)
75 CONTINUE

C
C   . . MATRIZ INVERSA POR VECTOR . .
C
DO 50 I=1,NC
S=0.
DO J=1,NC
S=S+UNIT(I,J)*V(J)
END DO
F(I)=S
50 CONTINUE

C
C   . . CALCULO DEL VOLUMEN DE LA MEZCLA . .
C
DENL=0.
PMP=0.
PVP=0.
PMPX=0.
DO I=1,NC
DENL=DENL+DEN(I)*Y(I)
PMP=PMP+PM(I)*Y(I)
PVP=PVP+PV(I)*Y(I)
PMPX=PMPX+PM(I)*PV(I)*Y(I)
END DO

C
VL=VLI-(PT*VENT/(R*TK))*(PMP/DENL)*(PVP/(P-PVP))*XEND)

C
C   . . REGRESO A PROGRAMA PRINCIPAL . .
C
RETURN
END

```

## REFERENCIAS

1. Castellan, G.W. "Fisicoquímica". Fondo Educativo Interamericano. México 1986, pp. 299-310.
2. Chacón, D.G. "Diseño de un Saturador-Condensador de Laboratorio". Revista del Instituto Mexicano del Petróleo. México, 1972. pp 84-86.
3. Dean, J.A. "Lange's Handbook of Chemistry". Mc. Graw-Hill. Eleven edition, U.S.A. 1975, pp. 10-31 a 10-45.
4. Dietz, W.A. "Response Factors for Gas Chromatographic Analyses". Journal of Gas Chromatography. 5, 86-71(1967).
5. Gamas, E.D. y Valverde, E. "Predicción de la composición y el volumen para mezclas líquidas ideales dentro de saturadores de gases operando en equipos de flujo continuo para evaluación de catalizadores a nivel laboratorio". Manual de Programa de Cálculo por Computadora, IMP.
6. Grossman, S.I. "Algebra Lineal". Grupo Editorial Iberoamérica. México 1983, pp. 267-279 y 316-336.

7. Liptchutz, S. "Algebra Lineal" Mc.Graw-Hill. México 1988, pp. 197-216.

8. Perry, R.H. "Perry's Chemical Engineers Handbook". International Student Edition, U.S.A. 1984, pp. 2-7.

9. Reid, R.G. "The Properties of Gases and Liquids". Mc. Graw-Hill. New York 1977, pp. 688.

10. Romero Dominguez, Eduardo. "Estudio de un Sistema de Alimentación para Microrreactores Empleados en Catálisis Heterogénea". Tesis de licenciatura presentada en el Instituto Politécnico Nacional. México, D.F., 1972, pp. 2-3.

11. Weitkamp, Jens. "Critical Evaluation of Catalytic Testing of Zeolites", del libro: "Innovation in Zeolite Material Science". Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, Oxford, New York, 1986, pp. 515-534.

12. Weitkamp, Jens. "Generation of Multicomponent Gas Mixture in Catalytic Flow-Type Units: A Novel High-Pressure Saturator". Applied Catalysis. 38(1988), pp. 167-177.