



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"DESARROLLO DE UN SISTEMA BASADO EN
PLATAFORMA WINDOWS PARA RESOLVER
PROBLEMAS DE EQUILIBRIO DE FASES Y SUS
PRINCIPALES APLICACIONES."

300218

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
ARTURO DAVID MARTINEZ FRANCO



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2001



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.

jurado Asignado:

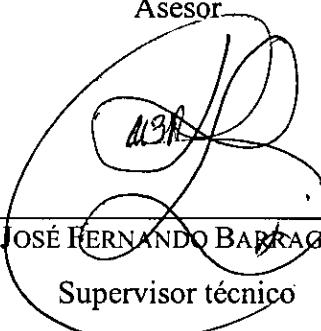
Presidente: Enrique Bazúa Rueda
Vocal: Emilio Arturo Zumaya Pérez
Secretario: Celestino Montiel Maldonado
1^{er} Suplente: Martín Rivera Toledo
2^o Suplente: Ernesto José Calderón Castillo

lugar donde se desarrolló el tema: Facultad de Química, Ciudad Universitaria, D. F.



DR. ENRIQUE BAZÚA RUEDA

Asesor



ABR

M. EN C. JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE

Supervisor técnico



ARTURO DAVID MARTÍNEZ FRANCO

Sustentante

Para la culminación de este trabajo se requirió mucho tiempo, debido a otras tareas que en su momento consideré que eran más importantes. La responsabilidad que siento respecto a la UNAM, me llevó a poner en un primer plano los compromisos con la familia y la institución, y a un segundo término las aspiraciones personales. No me arrepiento de nueve años de dedicación al área de Sistemas de la DGENP, ya que cuento con la satisfacción de que el producto de mis esfuerzos ha culminado en las manos de miles de usuarios (directos e indirectos; académicos, administrativos, y estudiantes) con beneficios apreciables.

Prácticamente nadie sabe –ni le interesa saber– quién analizó, diseño, desarrolló y mantiene los sistemas, pero no me importa, ya que la tarea del ingeniero es buscar la mejoría continua de su entorno y de la calidad de vida en general, de manera totalmente desinteresada y haciendo uso de sus conocimientos e inventiva y, a menudo, de sacrificios.

Por eso, agradezco:

A la UNAM por ser lo que siempre ha sido: nuestra *Alma Mater* (sin paristas).

A todos aquellos que me pusieron piedras en el camino, que me llenaron de problemas y sinsabores, que me quitaron sueños y deseos, les saludo porque sin ellos no podría saber que se aprende más de los errores, porque me enseñaron a luchar y ponerme de pie después de cada tropiezo y a ser mejor cada día.

A los que me quieren, ayudan, alientan, me ofrecen su amistad, les doy las gracias por hacer menos pesada la carga y sobretodo, porque sin ellos estaría perdido y sin lograr nada en la vida, especialmente a los cuates del 64 y por ser siempre como son, para bien, para mal y todo lo contrario.

A mi familia por haber estado siempre ahí, por ponerme en todo tipo de situaciones y por todos aquellos momentos de alegría y también por los que fueron muy difíciles, pero saliendo adelante siempre juntos.

Y con mucho cariño a la persona más importante en mi vida, sin la que nada sería posible: *Gloria*, mi esposa, sin la que estaría sin rumbo, compañía, comprensión, apoyo, ... y amor.

Al Dr. Enrique Bazúa Rueda y al M. en C. José Fernando Barragán Aroche por el apoyo brindado y por la confianza que depositaron en mi; espero no haberlos defraudado en ningún momento y que el fruto de este trabajo genere una buena y generosa cosecha.

Este trabajo esta especialmente dedicado y en honor a la memoria de Daniel, el mejor compañero, amigo... hermano. Le agradezco enormemente su confianza, amistad y sinceridad, ya que él fue el primero que me habló sobre la Ingeniería Química y me convenció de dedicarme a ella, de participar con buenos resultados en la Primera Olimpiada Metropolitana de Química y de la realización de otros proyectos. Siempre te recordaré.

“Estudia como si fueras a vivir para siempre”

“Vive como si fueras a morir mañana”

“El tiempo es el mejor maestro... pero tiene la mala costumbre de matar a sus alumnos”

Es importante tener en cuenta la frase “No hagas lo que no quieras que te hagan a ti”, pero más importante es “Haz lo que quieras que te hagan a ti”, porque “Este mundo no es de los que ven pasar las cosas, sino de los que hacen que pasen”

Índice

Capítulo 1 Introducción.....	1
. Modelado de problemas; objetivo.	1
. El proceso enseñanza-aprendizaje	3
. Importancia de la computación para la enseñanza y resolución de problemas en ingeniería química.	6
. Notación utilizada en este trabajo.	7
. Introducción a la Termodinámica	7
a) La importancia de la termodinámica en la Ingeniería Química	9
b) Estado de equilibrio	10
c) Ecuaciones de estado.	14
d) Fórmula general para el cálculo de propiedades ecuaciones de estado.	15
. Cálculo de propiedades con ecuaciones cúbicas de estado.	19
Capítulo 2 Metodología.....	28
. Antecedentes.	28
. Método de convergencia, inicialización de variables y extrapolación de fases.	28
. Clasificación de los problemas de equilibrio	30
. Cálculo de problemas de equilibrio.	31
a) Puntos incipientes Líquido-Vapor	31
b) Problemas Flash Líquido-Vapor	32
c) Problemas de equilibrio Líquido-Líquido	34
d) Problemas Flash Líquido-Líquido	36
e) Estrategia de solución	36
. Cálculo de equipos básicos en ingeniería química.	40
a) Válvulas.	40
b) Compresores / Bombas / Turbinas.	41
Capítulo 3 La interfase con el usuario en plataforma Windows.....	44
. Lo nuevo respecto a versiones anteriores	44
. ¿Qué es, por qué y para qué sirve una DLL?	50
. Desarrollo de la DLL	52
. Descripción del sistema	56
Capítulo 4 Aplicaciones.....	78
a)so de análisis I	79
a) Análisis del proceso:	80
b) Procedimiento de cálculo utilizando el sistema:	83
c) Cálculos:	86
b)so de análisis II	96
a) Metodología:	97
b) Cálculos:	97
Posibilidad IIA	97
Posibilidad IIB	100
Capítulo 5 Discusión de resultados	102
Capítulo 6 Conclusiones.....	106
Qué falta por hacer?:	107
Bibliografía	109
Referencias generales	109
Referencias específicas	119
Apéndices	111
Artículo obtenido para generar la Biblioteca de Vínculos Dinámicos.	111
Notas sobre la ayuda del sistema.	117
Notas de instalación.	117

Capítulo 1 Introducción

1. **Modelado de problemas; objetivo.**

Una hada le había concedido el don de abrir cualquier diccionario justamente en la página donde se hallaba la palabra buscada.

Julio Torri

El hombre, desde sus inicios, ha sido curioso y desea conocer lo que le rodea y, al tratar de explicarse el por que de lo que observa, establece modelos para tratar de representar, explicar, ejemplificar, esquematizar ya sea un sistema, una realidad compleja, un comportamiento o un fenómeno, de una manera teórica.

A partir del conocimiento científico, la vida ha cambiado notablemente y los modelos son generalmente representados de manera matemática. Una gran cantidad de teorías actuales se basan en modelos tan complejos que incluso, requieren para su resolución del uso de herramientas de supercómputo y proyectos de grandes inversiones.

Pero lo más importante del modelado, por sencillo o complicado que éste sea, es que se obtenga una solución con el menor error posible respecto a la realidad; de nada sirve un modelo que no se ajuste a ésta. “El modelo debe obedecer a la naturaleza; dado que a la naturaleza nunca le han importado los modelos, no los obedecerá”.

Vivimos en la era de la tecnología y la información, en que incluso en unas semanas o días se llegan a apreciar grandes cambios y lo nuevo se hace viejo. Su importancia radica en que permite predecir, simular, evaluar, estudiar y resolver problemas en diversas situaciones, de una manera eficiente y en un tiempo mucho más corto de cuando se construía físicamente la solución con bases empíricas y a base de prueba y error.

En el contexto de la Ingeniería Química una de las tareas fundamentales es el cálculo de propiedades termodinámicas. Esta tarea implica un reto importante si se considera el número de sustancias y el amplio espectro de condiciones que se involucran en los diferentes procesos químicos. Sobre todo si se toma en cuenta que estos procesos deben cumplir con requisitos de calidad, economía y reducción del impacto ecológico.

En las últimas dos décadas, las ecuaciones de estado cúbicas han alcanzado preponderancia como modelo de predicción de equilibrio de fases. La capacidad predictiva de las ecuaciones depende –entre otros factores– del algoritmo de cálculo, por lo que existe la necesidad de rutinas robustas, estructuradas, versátiles y de sencillo mantenimiento para el cálculo de equilibrio líquido-vapor, para cualquier conjunto de datos de composición y propiedades del sistema en estudio.

El objetivo, razón de ser de este trabajo, es contar con rutinas de cálculo y programas de cómputo eficientes, que resuelvan problemas de equilibrio de fases y que estén disponibles para todos los estudiantes de Ingeniería Química del país, así como en otros sectores del campo educativo y profesional procurando que estos programas sean amigables y presenten requerimientos mínimos para su óptimo funcionamiento.

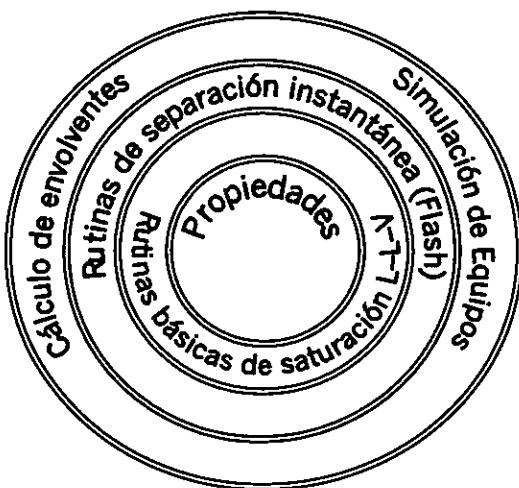


FIG. 1 DIAGRAMA DEL PROYECTO DE DESARROLLO

La información proporcionada por el usuario, su interpretación y los cálculos en sí, se desarrollan en diferentes niveles (fig. 1), lo que resta complejidad al sistema, lo hace amigable y disminuye posibles inconvenientes para el usuario que estudia termodinámica.

Para el desarrollo del presente trabajo se dispuso de una biblioteca de rutinas básicas de cálculos termodinámicos. La contribución de este trabajo consiste en la creación de las rutinas necesarias para construir un sistema computacional que permita el manejo de bases de datos termodinámicos, interfaces gráficas y la administración de las secuencias de cálculos para ciertos equipos de proceso. Todo esto se desarrolló en el lenguaje de Visual Basic V. 5.0 (ver fig. 2).

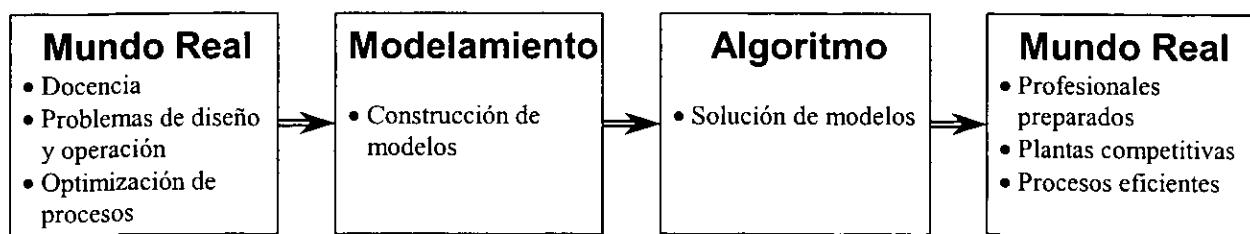


FIG. 2 UBICACIÓN DEL PROBLEMA RESUELTO EN ESTE TRABAJO

2. *El proceso enseñanza-aprendizaje*

A continuación se presenta una serie de cuestiones discutidas por Castañeda²⁹ al respecto de la importancia de los medios en el proceso enseñanza-aprendizaje:

El aprendizaje es un hecho tan cotidiano que nos lleva a pensar que se aprende una nueva habilidad o un nuevo concepto de manera fortuita; sin embargo, si se observan cuidadosamente las situaciones en que se aprende, se apreciará que el aprendizaje no es tan aleatorio como parece:

Variables cognoscitivas del aprendizaje:

- El aprendizaje siempre se obtiene de manera intencional; se aprende lo que interesa lograr o por alcanzar una meta (como manejar un automóvil, comprender un idioma, planear un nuevo sistema de organización). Las actividades que se realizan con un propósito se aprenden mejor (aprendizaje propositivo).
- Se aprende lo que se hace, lo que se practica (porque de otra manera se corre el riesgo de incurrir en el olvido). El aprendizaje y la retención de material desconocido para el alumno varía positivamente con respecto al conocimiento previo de conceptos relacionados con la nueva información.
- Cuando lo que se desea aprender se relaciona con lo que uno ya sabe, es más fácil que esa información se maneje e integre porque resulta familiar. Conocer la relación entre las partes, su organización y su estructura contribuyen a hacer coherente el aprendizaje. Presentar el contenido a aprender, organizado dentro de un contexto, favorece al aprendizaje (aprendizaje jerárquico).
- Aquello que es premiado (por la sociedad, por los maestros, debido a los beneficios que reportará) se aprende más fácilmente.
- Es mejor aprender poco a poco, empezando por lo fácil, para después entender lo difícil.
- Proporcionar al alumno datos acerca de los aciertos o las fallas de su ejecución permite la corrección de errores y favorece el aprendizaje (retroalimentación).

Este conjunto de afirmaciones que surgieron del sentido común, han sido comprobadas experimentalmente por los estudiosos del aprendizaje.

En el proceso de comunicación, el *medio* es el intermediario que transporta los mensajes a través del espacio y el tiempo. Muchos de los aparatos de comunicación al servicio de la distribución comercial han empezado a crear una revolución, pugnando por su desarrollo autónomo para responder a necesidades específicamente educativas. Videocasetes, películas didácticas, televisión educativa, etc., son en la época actual cada vez más comunes en la vida del estudiante.

El creciente interés de los estudiantes por los medios se debe, entre otras razones, a que al llevar al aula experiencias simuladas tan cercanas a la realidad, no sólo vivifican la enseñanza influyendo favorablemente en la motivación, la retención y la comprensión, sino que también, dada su capacidad para vencer las barreras de la comunicación de sucesos que se dan en tiempos y lugares inaccesibles, ahora pueden introducirse elementos que antes no eran disponibles en la enseñanza.

El maestro de hoy puede emplear numerosos lenguajes para trasmisir su mensaje al alumno en dimensiones mayores que la palabra oral o impresa. Esto ha dado lugar a que la transferencia del aprendizaje a la vida real implique mayor sentido y provea al alumno de una considerable variedad de experiencias. El maestro utiliza los medios para apoyar una exposición y/o con el fin de aumentar la motivación.

En fin, los medios son solo un apoyo, ya que complementan los esfuerzos del maestro para abarcar a un mayor número de alumnos dentro y fuera del sistema escolar. Esas ventajas son limitadas, ya que ningún medio puede asegurar que el aprendizaje tendrá lugar si el maestro o los alumnos carecen del interés o las habilidades necesarias para enfrentarse a una materia.

Ventajas del uso de medios:

- Cualquiera que sea la combinación que se use (maquetas y carteles, tutoriales y televisión educativa, pantallas de proyección y material impreso, películas y diapositivas), la aplicación simultánea de distintos lenguajes de comunicación proporciona al alumno la simulación de un ambiente original, que le permite aislarlo del externo.

- Los medios permiten controlar el aprendizaje mediante el uso de principios de enseñanza que cuenten con una planeación o programación.
- La aplicación de medios promueve una exposición más significativa, porque da al alumno mayor número de experiencias que no se limitan a un solo canal y se adaptan más a la naturaleza del objetivo: dan lugar a las comparaciones y al establecimiento de relaciones.
- La presentación de múltiples instancias particulares o ejemplos del tema que se expone y la variedad de las mismas, son propicias para la generalización y discriminación de conceptos.
- Se pueden presentar distintos puntos de vista acerca de un mismo tema, así como un enfoque interdisciplinario del mismo.
- Atiende a las diferencias individuales, dado que permite responder al medio que mejor se adapte a las condiciones y habilidades de cada persona.

Limitaciones del uso de medios:

- El uso de medios no es tan común, debido a que se puede requerir de tecnología, equipo y adaptadores adicionales (sincronizadores de sonido y video, integradores, etc.), así como condiciones especiales de instalación en la sala de exposición.
- La tarea del instructor depende de habilidades más especializadas, como la coordinación precisa y cuidadosa con que se debe llevar a cabo tanto la planificación como la preparación y uso de cada material, que a su vez requieren mayor inversión de tiempo.
- El uso excesivo de medios puede ser desfavorable al aprendizaje cuando lo único que se intenta es llenar el tiempo o evitar dar explicaciones.
- Las características inherentes del equipo que se utilice puede introducir problemas de costo, operación y mantenimiento.
- El principio de operación de cada medio puede ser único y su empleo puede resultar difícil y especializado.

3. Importancia de la computación para la enseñanza y resolución de problemas en ingeniería química.

El término *tecnología educativa*²⁹ ha sido asociado en gran medida con todo tipo de máquinas empleadas para la enseñanza: equipo audiovisual, tipográfico; por ejemplo, algunos creen equivocadamente que adquirir todo un equipo técnico audiovisual para una institución educativa beneficiará por sí solo al aprendizaje, o bien, que la máquina desplazará al ser humano. La tecnología en la enseñanza no es un fin en sí mismo, sino un medio para optimizar el aprendizaje. Pertenece al educador y al educando la libertad de decidir el contenido básico de los temas que se desean abarcar –el *qué* aprender– y la tecnología se dará a la tarea de investigar *cómo* exponerlo mejor.

La tecnología educativa implica el diseño, sistematización, ejecución y evaluación del proceso global de enseñanza-aprendizaje a la luz de las teorías del aprendizaje y la comunicación, valiéndose de recursos humanos y técnicos. La parte medular y humana como elemento intelectual, no debe perderse de vista que se dedica a la tarea de planear, organizar y diseñar el proceso de la enseñanza. Así, no es suficiente contar con todos los recursos materiales para la enseñanza si se adolece de una estrategia de organización pedagógica fundamentada en los conocimientos de la comunicación, la percepción y el aprendizaje.

La computadora es una herramienta poderosa que se puede emplear de muy diversas maneras como apoyo a la enseñanza, además de que permite realizar cálculos de una manera bastante rápida, lo que permite ejemplificar lo que el profesor intenta explicar. Si surgen dudas, se puede modificar el sistema o sus condiciones de operación en un instante, para simular muy diversas situaciones que expongan el comportamiento del sistema en cuestión, además de que permite conocer como interviene cada variable, lo que es casi imposible de hacer en un salón de clases con los medios tradicionales, para cada tema a tratar.

La enseñanza de la termodinámica a menudo se ve limitada a cálculos someros que no permiten la apreciación completa de los fenómenos termodinámicos porque normalmente se resuelven problemas sencillos, introduciendo pocos efectos de comportamiento real.

4. Notación utilizada en este trabajo.

- Literales con minúsculas se utilizan para las propiedades específicas (por unidad de masa) o molares (por mol de mezcla).
- Literales con mayúsculas son para denotar las propiedades totales.
- El símbolo \neq significa que la propiedad corresponde al comportamiento ideal.

TABLA 1.

Literal	Propiedad	Literal	Propiedad	Literal	Propiedad
U, u	energía interna	T	Temperatura absoluta	$M = \{U, H, S, A, G, V\}$	Propiedad total de la mezcla
H, h	Entalpía	p	Presión absoluta	m_i	Propiedad molar del componente i puro
S, s	Entropía	V, v	Volumen	$m = \{u, h, s, a, g, v\}$	Propiedad molar de la mezcla
G, g	Energía libre de Gibbs	μ_i	Potencial químico del componente i en la mezcla	f_i	Fugacidad del componente i en la mezcla
A, a	Energía libre de Helmholtz	μ_i	Potencial químico del componente i puro	f_i	Fugacidad del componente i puro
z_i	Fracción mol global del componente i en la mezcla	x_i	Fracción mol del componente i en la fase líquida	y_i	Fracción mol del componente i en la fase vapor
F	Cantidad total de la mezcla de varias fases	L	Cantidad de la fase líquida	V	Cantidad de la fase vapor
Q	Calor transferido al sistema	W	Trabajo realizado sobre o por el sistema	N	Núm. total de moles en la mezcla

5. Introducción a la Termodinámica

La termodinámica estudia los procesos de transformación del calor en otras formas de energía y viceversa. En el estudio de la termodinámica es importante comprender el sentido preciso de los términos termodinámicos que se emplean. Las siguientes definiciones son breves y claras:³⁰

Sistema, frontera, entorno. Un *sistema* termodinámico es aquella parte del universo físico cuyas propiedades se están investigando.

Un sistema está confinado a un lugar definido en el espacio por la *frontera* que lo separa del resto del universo, el entorno.

Un sistema es *aislado* cuando la frontera evita cualquier interacción con el medio exterior. Un sistema aislado no produce efectos observables sobre el entorno.

Un sistema es *abierto* cuando pasa masa a través de la frontera, *cerrado* cuando no hay paso de masa a través de la frontera.

Propiedades de un sistema. Las propiedades de un sistema son aquellos atributos físicos que se perciben por los sentidos o que pueden hacerse perceptibles mediante ciertos medios experimentales de investigación. Las propiedades se dividen en dos clases: no medibles, como la clase de sustancias que componen un sistema y los estados de agregación de sus partes; y medibles, como presión y volumen, a las cuales se les puede asignar, por comparación directa o indirecta con un patrón, un valor numérico.

Estado de un sistema. Un sistema se encuentra en un estado definido cuando cada una de sus propiedades tiene un valor determinado. Debemos saber, por el estudio experimental del sistema o por la experiencia con sistemas semejantes, qué propiedades deben tenerse en consideración para definir el estado del sistema con precisión suficiente para el propósito buscado.

Propiedad o función de estado, es decir, propiedad del sistema, que tiene un cierto valor definido para cada estado y que es independiente de la manera de cómo se alcanza ese estado. La presión, el volumen y la temperatura son funciones de estado, y existen cinco más, muy importantes para la termodinámica. Las funciones de estado tienen dos propiedades muy importantes: primero, al asignar valores a unas cuantas funciones de estado (dos o tres), se fijan automáticamente los valores de las restantes; segundo, cuando cambia el estado de un sistema, los cambios de las funciones de estado dependen solamente de los estados inicial y final del sistema y no de cómo se logra el cambio.

El *cambio de estado* está completamente definido cuando se especifican los estados inicial y final.

La *trayectoria* del cambio de estado se define especificando el estado inicial, la secuencia de estados intermedios dispuestos en el orden que recorre el sistema y el estado final.

Un *proceso* es el método de operación mediante el cual se realiza un cambio de estado. La descripción de un proceso consiste en establecer todo o parte de lo siguiente: la frontera; el cambio de estado, la trayectoria o los efectos producidos en el sistema durante cada etapa del proceso; y los efectos producidos en el entorno durante cada etapa del proceso.

Supongamos que el sistema sometido a un cambio de estado regresa su estado inicial. La trayectoria de esta transformación cíclica se llama *ciclo* y el proceso mediante el cual se realizó la transformación se llama *proceso cíclico*.

Cuando una transformación tiene lugar sin que gane ni pierda calor, se denomina transformación adiabática; en estas transformaciones adiabáticas, el trabajo realizado sobre el cuerpo se convierte en energía interna, con lo cual un aumento de energía interna va acompañada de un aumento de temperatura. En caso de que el sistema fuera el que produjera trabajo, disminuiría su energía interna en una cantidad numéricamente igual al trabajo, y iría acompañada de una disminución de temperatura.

a) La importancia de la termodinámica en la Ingeniería Química

Es necesario un suministro de energía suficiente y a un costo razonable para el funcionamiento de una sociedad moderna ya que en años recientes se ha observado un marcado interés para tratar de conservar los recursos energéticos (como el petróleo), debido que pueden escasear o volverse exageradamente caros.

Como se menciona al inicio de este capítulo, si se toma en cuenta que los procesos deben cumplir con requisitos de calidad, economía y reducción del impacto ecológico, el estudio de la termodinámica –desde el punto de vista de la ingeniería– permite evaluar la viabilidad de procesos y alternativas para emplear la energía de una forma más eficiente. El propósito es lograr una explicación de gran variedad de observaciones fisicoquímicas a partir de un número relativamente pequeño de teorías y principios generales para comprender y emplear mejor los recursos en todo tipo de procesos y operaciones unitarias.

b) Estado de equilibrio

Un sistema aislado tiende a un estado único, el estado de equilibrio. En este estado, las propiedades del mismo permanecen en un valor único, o sea, no cambian. Un sistema permanece en estado de equilibrio, a menos que una interacción externa con el sistema lo desplace hacia otro estado de equilibrio.

El proceso por el cual el sistema alcanza el estado de equilibrio es un proceso irreversible. El proceso contrario, es decir, que el sistema se aleje del estado de equilibrio es imposible de una manera espontánea.

Las sustancias, sean puras o mezclas, se pueden encontrar en la naturaleza en tres estados de agregación conocidos también como fases. Aquella región en donde las fases tienen su transición, se llama *zona de equilibrio de fases*. En este punto se tiene un equilibrio dinámico, en donde se llevan a cabo dos procesos opuestos con la misma velocidad, al observarlo puede dar la impresión de que no se está llevando a cabo, pero las moléculas pasan continuamente del estado líquido al estado gaseoso y del estado gaseoso al estado líquido. Todos los estados de equilibrio en la materia en diferentes fases poseen este carácter dinámico.

Las condiciones para que las fases estén en equilibrio son las siguientes (Bazúa, 1995):

- La temperatura debe ser la misma. Si esto no sucede se presentaría una transferencia de calor de la fase de mayor temperatura a la de menor temperatura.
- La presión debe ser la misma. Si las fases no están a la misma presión se observa un desplazamiento de la interfase, moviéndose del lado de la fase de mayor presión a la de la fase de menor presión.
- Los potenciales químicos¹⁷ de las especies que se encuentran presentes simultáneamente en las fases en equilibrio debe ser el mismo para cada especie. Si esto no ocurre, el componente presente en una fase con mayor potencial migrará a la fase de menor potencial químico.

Diagramas de fases

El estado físico de una sustancia depende no sólo de las fuerzas de atracción intermolecular inherentes, sino también de la temperatura y la presión. La información, considerando la temperatura y la presión a la cual las diferentes fases de una sustancia pueden existir, se puede resumir en un diagrama de fases. Una forma de diagramas de fases para sustancias puras que presentan tres fases, muestra el comportamiento presión-temperatura (fig. 3).

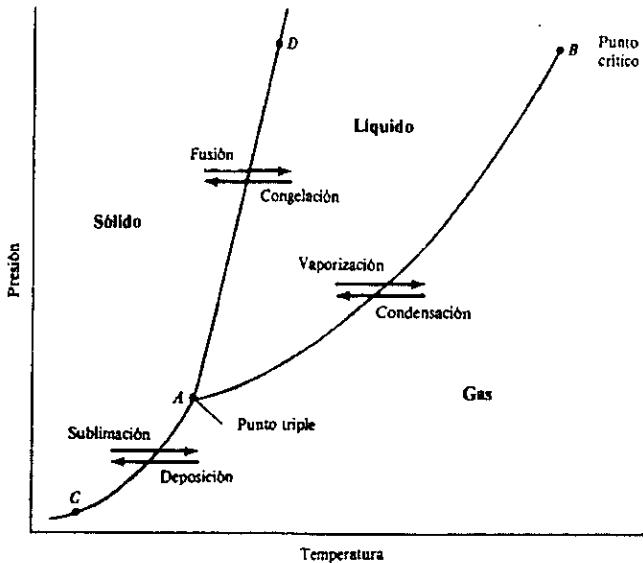


FIG.3 DIAGRAMA DE FASES PARA UN COMPONENTE PURO QUE PRESENTA TRES FASES.

Este diagrama contiene tres curvas importantes, cada una de las cuales representa la condición de temperatura y presión a la cual las diferentes fases pueden coexistir en equilibrio. La temperatura arriba de la cual la sustancia no puede existir como líquido está relacionada con la presión que se le aplique. La línea *AB* es la curva de *presión de vapor* del líquido y representa el equilibrio entre las fases líquida y gaseosa a diferentes temperaturas. Esta curva termina en *B*, el *punto crítico*, que es el último punto de equilibrio donde coexisten las fases líquida y vapor. La temperatura en este punto es la temperatura crítica. A esta temperatura las fases líquidas y gaseosas se vuelven indistinguibles. La presión a temperatura crítica es la *presión crítica*.

Más allá del punto crítico, la sustancia se describe como un líquido supercrítico. Se denomina como *punto de ebullición normal*, donde la presión de vapor en equilibrio es igual a 1 atm; se encuentra en algún punto de la curva *AB*. La línea *AC* representa la variación en la presión de vapor del sólido en función de la temperatura. La línea *AD* representa el cambio en el *punto de fusión* del sólido con el aumento de presión. Para la mayoría de las sustancias, esta línea se inclina ligeramente hacia la derecha a medida que la presión aumenta; la mayoría de los sólidos se expanden por encima de su punto de fusión y aumentando la presión se favorece la formación de la fase sólida más densa. En esta forma se necesitan temperaturas más altas para fundir los sólidos a presiones mayores. El punto de fusión a 1 atm de presión es el *punto de fusión normal*.

El punto *A*, donde se juntan las tres curvas, se conoce como *punto triple*, donde coexisten las tres fases y se encuentran en equilibrio a esta temperatura y presión. Cualquier otro punto en las tres curvas representa un equilibrio entre dos fases. Cualquier punto en el diagrama que no toque otra línea corresponde a la condición en la cual solo está presente una fase. Obsérvese que la fase gaseosa es la fase estable a baja presión y altas temperaturas. Las condiciones en las cuales la fase sólida es estable se extiende a bajas temperaturas y altas presiones.

El comportamiento p-T de mezclas difiere del de componentes puros (fig. 4), donde la línea *AB* de transición líquido-vapor se convierte en una región que se denomina *envolvente de equilibrio*, limitada por dos curvas, la curva de *puntos de burbuja* y la curva de *puntos de rocío*, las cuales se unen en el punto crítico.

La curva de puntos de burbuja, es donde en P un líquido aparece la primera burbuja de vapor en equilibrio, es decir, cuando el líquido empieza a hervir. La curva de puntos de rocío, representa la situación en que un vapor condensa y aparece la primera gota de líquido en equilibrio. A estos puntos también se les conoce como *puntos incipientes de equilibrio*.

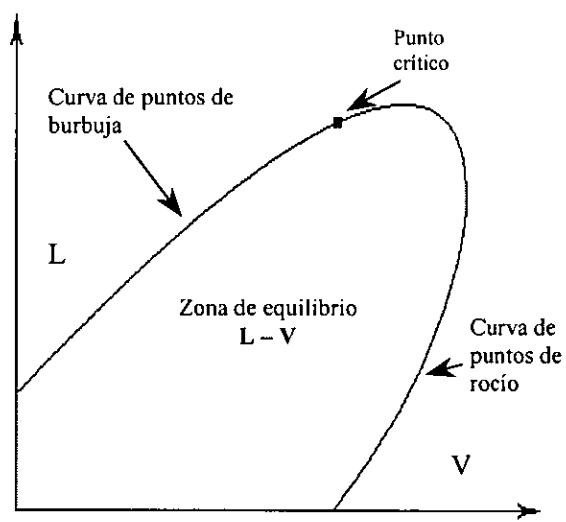


FIG. 4 DIAGRAMA PRESIÓN-TEMPERATURA PARA UNA MEZCLA MULTICOMPONENTE

En el caso de componentes puros, la curva de puntos de burbuja coincide con la curva de puntos de rocío. Para mezclas también se observa que el punto crítico ya no se encuentra necesariamente en el máximo, como ocurre en componentes puros. La localización del punto crítico depende de la mezcla en particular y de su composición.

En las figuras 4 y 5 se ejemplifican los puntos críticos para dos mezclas diferentes. Como el punto crítico no se encuentra en el máximo de la curva líquido-vapor, se presentan *zonas retrógradas*¹⁷. Por ejemplo, habrá zonas retrógradas donde a una misma presión se tienen dos temperaturas de rocío, o donde a una misma temperatura se presentan dos presiones de rocío, o los casos similares con la presencia de dos puntos de burbuja o de rocío (fig. 5). Las zonas retrógradas presentan dificultades para el cálculo de puntos de burbuja o rocío.

Otra zona en donde hay comportamientos difíciles de predecir es la que se halla en las cercanías del punto crítico, debido a que las propiedades son altamente dependientes de la composición y las propiedades del líquido y vapor son muy parecidas.

Presión de vapor

La vaporización y la condensación a T y p constantes son procesos en equilibrio, y la p de p equilibrio se denomina presión de vapor (p^o). Los líquidos varían mucho sus presiones de vapor con la temperatura. La volatilidad aumenta a medida que aumenta la temperatura y también a medida que aumenta la energía cinética promedio de las moléculas en relación con las fuerzas intermoleculares. Se dice que un líquido ebulle cuando el vapor hace burbujas en el interior del líquido; esta condición se presenta cuando la presión de vapor es igual a la presión externa que actúa sobre la superficie del líquido. En consecuencia, el punto de ebullición del líquido depende de la presión.

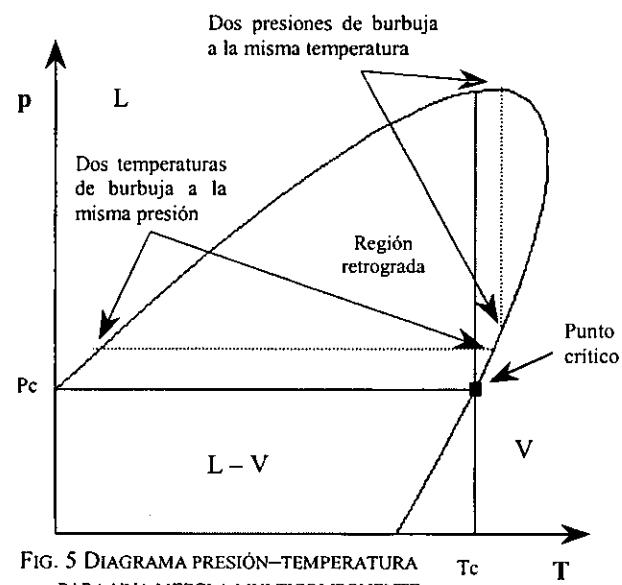


FIG. 5 DIAGRAMA PRESIÓN-TEMPERATURA PARA UNA MEZCLA MULTICOMPONENTE: REGIÓN RETRÓGRADA

Temperatura crítica y presión crítica

A medida que sube la temperatura, la energía cinética de las moléculas aumenta en relación con la atracción intermolecular y el gas se vuelve más difícil de licuar. En consecuencia, la presión necesaria para condensar un gas a líquido aumenta a medida que se tenga una temperatura mayor. La temperatura más alta en la cual una sustancia puede existir como líquido se conoce con el nombre de temperatura crítica. La presión crítica es la presión necesaria para hacer que se produzca la licuefacción a esta temperatura crítica. La temperatura crítica y la presión crítica de las sustancias son de mucha importancia práctica para los ingenieros y otras personas que trabajan con gases. Los valores relativos de estas cantidades entre diferentes sustancias son también un indicador de la magnitud relativa de las fuerzas intermoleculares.

c) Ecuaciones de estado.

Un sistema se encuentra en un estado o condición definidos cuando todas sus propiedades tienen valores definidos, determinados por el estado del sistema, que se describe especificando los valores de algunas o de todas sus propiedades. La cuestión es si se precisa especificar los valores de 50 propiedades diferentes o 20 o 3, para asegurar que el estado está totalmente descrito. Afortunadamente, incluso en experimentos muy depurados, se necesitan solo 4 propiedades: masa, presión, volumen y temperatura.

La ecuación de estado, es la relación matemática que existe entre los valores de la masa, presión, volumen y temperatura de un sistema. Solo se necesitan tres de éstas para describir el estado; la cuarta puede calcularse a partir de la ecuación de estado, que se obtiene al conocer el comportamiento experimental del sistema.

En 1662, Robert Boyle realizó las primeras medidas cuantitativas del comportamiento de los gases en relación con la presión y el volumen. Sus resultados indicaron que el volumen es inversamente proporcional a la presión, solo se aplica a una masa fija de gas a temperatura constante y a presiones bajas (comportamiento de gas ideal).

Posteriormente, numerosos investigadores encontraron muy diversas relaciones, que en un principio fueron empíricas, pasando por las semiempíricas y en la búsqueda de ecuaciones analíticas. Las ecuaciones de estado se continúan estudiando y generando nuevas, de muy diversos grados de complejidad. Cada ecuación, presenta pros y contras, y funciona con diversas condiciones, por lo que en ocasiones es importante decidir que ecuación se utilizará para ciertas condiciones y sustancias con que se esté trabajando.

Una ecuación de estado muy importante es la del *gas ideal*, y considera que las moléculas carecen de volumen y no existe la interacción entre moléculas; además de ser la más sencilla, toda ecuación de estado –por compleja que sea– se simplifica a la ecuación del gas ideal a temperaturas elevadas y presiones bajas, en que se tienden a cumplirse las consideraciones de esta ecuación.

$$pV = nRT \quad (1)$$

donde p = presión (absoluta)

V = volumen

n = número de moles

R = constante universal de los gases

T = temperatura (absoluta)

Aún cuando esta ecuación no proporciona resultados confiables para la mayoría de las condiciones y sustancias, si proporciona una primera estimación que puede funcionar como valores iniciales para comenzar un cálculo iterativo con ecuaciones más sofisticadas.

d) Fórmula general para el cálculo de propiedades ecuaciones de estado.

La primera ley de la termodinámica aplicada a un sistema cerrado de composición constante con el que se interacciona mediante un proceso reversible es:

$$dU = dQ + dW \quad (2)$$

donde U es la energía interna, dQ y dW son las cantidades de calor y trabajo respectivamente, que se proporcionan al sistema desde sus alrededores. La cantidad de trabajo es $dW = -pdV$, pero como el proceso es reversible, las presiones del sistema y de los alrededores son virtualmente iguales. La segunda ley de la termodinámica aplicada al proceso es:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (3)$$

Nuevamente, como el proceso es reversible, las temperaturas del sistema y alrededores son virtualmente iguales, y como el proceso ocurre lentamente, no existe generación de entropía y la ecuación anterior es exacta para este proceso.

Al conjuntar las ecuaciones anteriores, se obtiene la ecuación fundamental de la termodinámica para sistemas cerrados:

$$dU = TdS - pdV \quad (4)$$

donde U =Energía interna

S = Entropía

Desde el punto de vista matemático, las propiedades de un sistema (U , S , T y P) son funciones continuas y diferenciables y por tanto es una ecuación diferencial exacta. A partir de la ecuación anterior, la ecuación fundamental para sistemas abiertos es:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i^{n_c} \mu_i dN_i \quad (5)$$

Utilizando las reglas de cálculo diferencial, las definiciones de las diferentes propiedades termodinámicas y las relaciones de Maxwell, a partir de la ecuación (5) se obtienen las relaciones que se encuentran en la tabla 2 y constituyen la base para el cálculo de propiedades.

Las derivadas de *propiedades molares parciales* que se muestran en la tabla 2 (Bazúa, 1995), parten de la forma general de la ecuación (6), donde $M = \{U, H, S, A, G, \dots\}$

$$M = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} \quad (6)$$

El soporte fundamental del cálculo de propiedades termodinámicas en este trabajo es una *ecuación cúbica de estado*^{1,2}. En otras palabras, es una ecuación explícita en la presión del tipo:

$$p = p(T, V, N_1, N_2, \dots)$$

TABLA 2. DERIVADAS DE LAS FUNCIONES TERMODINÁMICAS

M	$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,N}$	$\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,N}$	$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{V,N}$	$\left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_{T,N}$
U	$C_p - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$	$-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}$	C_v	$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} - P$
H	C_p	$V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$	$Cv + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$	$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N}$
S	$\frac{C_p}{T}$	$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$	$\frac{Cv}{T}$	$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$
G	$-S$	V	$-S + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$	$V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N}$
A	$-S - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$	$-P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}$	$-S$	$-P$
μ_i	$-\bar{S}_i$	\bar{V}_i	$-\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j \neq i}$	$-\left(\frac{\partial P}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j \neq i}$
$\ln \hat{f}_i$	$-\frac{\bar{H}_i - h_i^*}{RT^2}$	$\frac{\bar{V}_i}{RT}$	$-\frac{1}{RT^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j \neq i} - h_i^* \right]$	$-\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j \neq i}$

Para deducir las formas mediante la cual se calculan las propiedades termodinámicas, se parte de las derivadas de **U** y **S** con respecto a **V**, y manteniendo **T** constante, de la tabla 2. Se restan las derivadas correspondientes para un gas real menos las del gas ideal y se integran desde el volumen real del gas hasta un volumen infinito. En el límite de $V \rightarrow \infty$ las propiedades del gas real se aproximan a las del gas ideal. Con el procedimiento descrito, se llega a las expresiones:

$$-(U - U^*) = \int_V^\infty \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} - p \right] dV \quad (7)$$

$$-(S - S^*) = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} - \frac{NR}{V} \right] dV \quad (8)$$

Para obtener la expresión de la entalpía se utiliza su definición $\mathbf{H} = \mathbf{U} + p\mathbf{V}$ llegando a la expresión:

$$(H - H^*) = \int_V^\infty \left[-T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} + p \right] dV + pV - NRT \quad (9)$$

en la expresión presentada para la entropía, se tiene que S^* corresponde a la entropía del gas ideal a la misma T y V del gas real. Pero en la expresión final se desea tener S^* a la misma T y p del gas real. Un gas ideal a la misma T y V que el gas real tendrá una presión.

$$p^* = \frac{NRT}{V} \quad (10)$$

la diferencia de entropía esta dada por:

$$S^*(T, V) - S^*(T, p) = -NR \ln \frac{p^*}{p} = NR \ln \frac{p}{p^*} = NR \ln z \quad (11)$$

donde z es el *factor de compresibilidad*:

$$z = \frac{P_V}{RT} \quad (12)$$

que, por tanto:

$$(S - S^*) = \int_V^\infty \left[\frac{NR}{V} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \right] dV + NR \ln z \quad (13)$$

en las ecuaciones anteriores, tanto \mathbf{H} y \mathbf{S} como \mathbf{H}^* y \mathbf{S}^* están evaluadas a las mismas condiciones de temperatura, presión y composición.

Cálculo de fugacidades.

La *fugacidad*³ \hat{f}_i define al coeficiente de fugacidad ϕ_i mediante la siguiente expresión:

$$\hat{f}_i = p y_i \phi_i \quad (14)$$

Para una ecuación explícita en la presión, la ecuación que define al coeficiente de fugacidad se deduce a partir de derivada del $\ln \hat{f}_i$ con respecto al volumen (mostrada en la tabla 2), al restarle la misma derivada aplicada al gas ideal, y reacomodando términos se obtiene:

$$\ln \phi_i = \int_{\infty}^V \left[\frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \right] dV - \ln z \quad (15)$$

6. Cálculo de propiedades con ecuaciones cúbicas de estado.

La *ecuación cúbica de estado* en el volumen, es el modelo de predicción de propiedades que se emplea en este trabajo. Se utilizan dos tipos, la ecuación de Peng–Robinson–Stryjek–Vera (PRSV)² y la ecuación de Redlich–Kwong–Soave–Mathias (RKSM)¹. Estas ecuaciones pueden ser representadas de la forma semigeneral⁴:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (16)$$

Las constantes **a** y **b** están en función de la composición, y **a** también está en función de la temperatura. Las propiedades extensivas (**H**, **V**, **S**, etc.), pueden manejarse como intensivas al dividirse por cantidad de sustancia (masa o moles). Para calcular la entalpía, la entropía y el coeficiente de fugacidad con las ecuaciones (9), (13) y (15) es necesario evaluar las derivadas:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \quad (17)$$

en integrando se obtiene:

$$\ln \hat{f}_i = -\ln(z - B) + \frac{B_i}{B}(z - 1) + \frac{A}{B} \left(\frac{B_i}{B} - \frac{A_i}{B} \right) \mathfrak{J} \quad (18)$$

$$h = h^* + RT \left[z - 1 + \left(\frac{A' - A}{B} \right) \mathfrak{J} \right] \quad (19)$$

$$s = s^* + R \left[\ln(z - B) + \left(\frac{A'}{B} \right) \mathfrak{J} \right] \quad (20)$$

donde se tienen cantidades adimensionales que se definen a continuación:

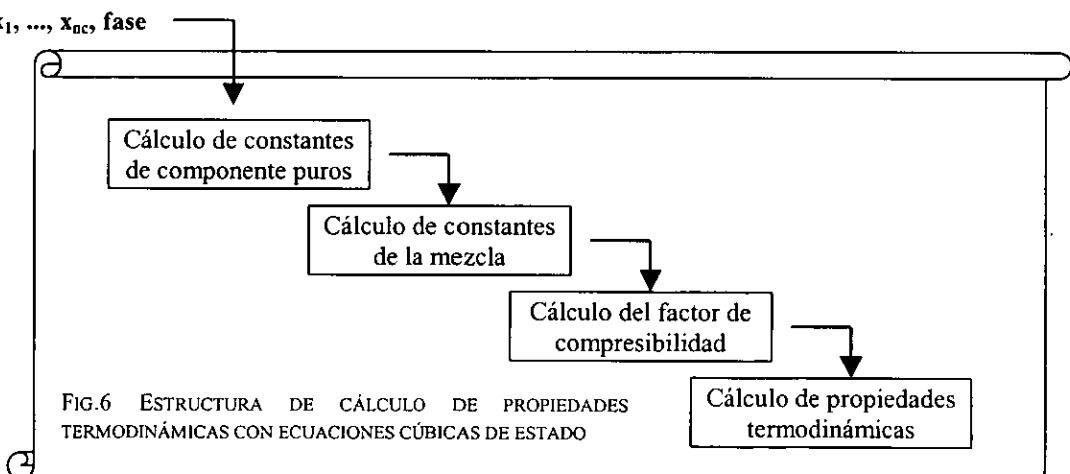
$$A = \frac{aP}{(RT)^2}, \quad B = \frac{bP}{RT}, \quad \mathfrak{I} = \frac{1}{\Delta} \ln \left[\frac{2z + B(u + \Delta)}{2z + B(u - \Delta)} \right], \quad \Delta = \sqrt{u^2 - 4w} \quad (21)$$

Para introducir diferentes formas para las reglas de mezclado y dependencia de la constante **a** con la temperatura, la derivada de las constantes **a** y **b** con respecto a la composición y a la derivada de **a** con respecto a la temperatura, se han dejado implícitas estas derivadas:

$$A' = \left(T \frac{dA}{dT} \right), \quad \bar{A}_i = \left(\frac{1}{N} \frac{\partial AN^2}{\partial N_i} \right), \quad \bar{B}_i = \left(\frac{\partial BN}{\partial N_i} \right) \quad (22)$$

Al cálculo de los parámetros **A** y **B** en una mezcla, se le denomina *cálculo de constantes de componentes puros*, debido a que corresponden a la contribución de todos los componentes y a que es necesario evaluar las contribuciones que vierte individualmente cada componente sobre los parámetros.

Datos: $T, p, x_1, x_2, \dots, x_n, \text{fase}$



La contribución individual se calcula con las expresiones:

$$A_i = \Omega_a (P / P_{ci}) (T_{ci} / T)^2 \alpha_i, \quad B_i = \Omega_b (P / P_{ci}) (T_{ci} / T), \quad (23)$$

donde α_i contiene la dependencia de **a** con la temperatura y usando el modelo de Mathias¹ se tiene:

$$\text{Para } T \leq T_{ci}: \quad \alpha_i = \left[1 + m_i (1 - \sqrt{T / T_{ci}}) - q_i (1 - T / T_{ci}) (0.7 - T / T_{ci}) \right]^2, \quad (24)$$

Para $>T_{ci}$:

$$\alpha_i = \exp \left[\frac{2(C_i - 1)}{C_i} \left\{ 1 - (T / T_{ci})^{c_i} \right\} \right] \quad (25)$$

donde

$$C_i = 1 + 0.5m_i + 0.3q_i \quad (26)$$

q_i es el parámetro de Mathias¹ y m es una función del factor acéntrico ω ¹⁷:

$$m = r_1 + r_2\omega_i + r_3\omega_i^2 + r_4\omega_i^3 \quad (27)$$

Las constantes correspondientes a las ecuaciones anteriores son:

TABLA 3.

Constante	RKSM	PRSV
u	1	2
w	0	-1
Ω_a	0.42748023	0.45723553
Ω_b	0.08664035	0.07779607
r_1	0.48508	0.378893
r_2	1.55171	1.48971
r_3	-0.15613	-0.17131
r_4	0	0.01965

Por último, una vez conocidas las constantes de la mezcla, es necesario poner la ecuación cúbica en términos del factor de compresibilidad, dado que las ecuaciones de cálculo de propiedades están en términos de esta variable, con lo que se obtiene:

$$Z^3 - [1 - (u - 1)B]Z^2 + [A - uB - uB^2 + wB^2]Z - [AB + wB^2 + wB^3] = 0 \quad (28)$$

Esta forma cúbica convencionalmente se resuelve por medio del método de Newton-Raphson, sin embargo, en este trabajo se propone la solución analítica de la ecuación cúbica, ya que resulta más ventajosa debido a que solo se resuelve una vez, sin rastrear todas las posibles raíces y discriminarlas. Con todos los resultados anteriores, las propiedades se calculan con las ecuaciones (18), (19) y (20).

Reglas de mezclado.

Para predecir propiedades termodinámicas de sustancias puras, por medio de ecuaciones cúbicas de estado, se requiere de ciertas propiedades para la sustancia. Esto es temperatura crítica, presión crítica, factor acéntrico¹⁷ y parámetro polar de Mathias, pero existe un problema inherente. ¿Cómo deberán combinarse estas propiedades en una mezcla de varias sustancias?

La forma como se haga incidir en el valor de las constantes a y b de la ecuación cúbica. La manera tradicional que se plantea para dar respuestas a esta interrogante es, promediar las propiedades individuales usando la cantidad de cada especie química como factor de peso.

Tomando en cuenta que en la mezcla las moléculas interaccionan entre sí, y considerando términos que involucren solamente interacciones entre pares de moléculas, la propiedad de la mezcla, ya sea la a o b de la ecuación cúbica de estado, se puede calcular por la siguiente expresión:

$$m = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j m_{ij} \quad (29)$$

donde x_i es la fracción mol del componente i y m_{ij} representa la contribución a la propiedad m por la pareja $i-j$. Esta contribución en la regla clásica de van der Waals⁵ se toma como:

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j), \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (30)$$

dando como resultado:

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i \quad (31)$$

$$a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (32)$$

en donde k_{ij} corresponde a un parámetro de ponderación que modifica el efecto de la media geométrica, especialmente cuando la mezcla se compone de sustancias con ciertas asimetrías. A las ecuaciones (31) y (32) se les conoce como reglas de mezclado. Para el caso de la ecuación (32) se puede demostrar que $k_{ij}=k_{ji}$ y $k_{ii}=k_{jj}=0$ necesariamente.

Esta regla funciona adecuadamente para hidrocarburos, pero se introduce un error mayúsculo cuando la mezcla se forma con sustancias polares. La experiencia parece indicar que el parámetro responsable de las imprecisiones predictivas de las ecuaciones cúbicas es el parámetro a . Por tal motivo la mayoría de los esfuerzos se orientan a generar mejores patrones de mezclado para este.

Una modificación importante en la forma de concebir a las reglas de mezclado ha sido introducida recientemente, mediante reglas que incluyen modelos de energía de Gibbs^{3,5} en exceso (g^E) que al parecer ha sido una innovación que fortalece notablemente el modelo de predicción de ecuaciones cúbicas.

Problemas en las reglas de mezclado.

Los modelos que se han propuesto para las diferentes reglas de mezclado presentan ciertas imprecisiones implícitas en su estructura empírica. Los principales problemas de los que pueden adolecer las reglas de mezclado son: el problema de la no-invariancia, o síndrome de Michelsen-Kistenmacher, y el problema de no predecir un segundo coeficiente virial cuadrático^{6,7,8,9}. En segundo término se puede señalar como características a observar, que la regla no debe tener demasiados parámetros de ajuste, y que pueda predecir con igual precisión mezclas binarias o multicomponentes, tanto en equilibrio líquido-vapor como líquido-líquido.

El problema de la no invariancia.

La *no invariancia* es la predicción anómala o incorrecta de las propiedades termodinámicas debido a la dependencia inapropiada de la composición de la regla de mezclado y esto se ejemplifica con el siguiente ejercicio: cuando un algoritmo de cálculo de una mezcla binaria se divide uno de sus componentes en dos al nombrarlos de manera diferente pero respetando las propiedades y proporciones en la mezcla, si se observa que las propiedades de la mezcla binaria y la hipotética mezcla ternaria no son las mismas, entonces se dice que la mezcla es no-invariante o que padece del *Síndrome de Michelsen-Kistenmacher*⁶. A medida que se dividan en más partes este componente, se observarán propiedades diferentes. Esta situación no es agradable, pues crea desconfianza en las propiedades de mezclas multicomponentes predichas con reglas que presenten este síndrome.

El segundo coeficiente virial cuadrático.

Se sabe que la ecuación virial es teóricamente correcta, inclusive en el cálculo del segundo coeficiente **B** de esta ecuación para mezclas. El segundo coeficiente virial depende en forma cuadrática de la composición. Se puede demostrar que si se arregla la ecuación cúbica de estado se puede llegar a una expresión que equivale al segundo coeficiente virial.

Algunos autores consideran deseable que los parámetros agrupados sean dependientes cuadráticamente de la composición. Esto haría a la ecuación de estado cumplir con una exigencia de legitimidad teórica en este aspecto, que en sentido estricto es cuestionable pues las ecuaciones cúbicas, con excepción de la ecuación de van der Waals, son semiempíricas.

Principales reglas de mezclado.

Se eligieron estas reglas de mezclado en función de los resultados obtenidos por Solórzano⁵, en donde se utilizaron rutinas de puntos incipientes del presente trabajo. Estas reglas son:

Regla de van der Waals o regla clásica⁵

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i, \quad a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}), \quad k_{ij} = k_{ji} \quad (33)$$

Invariancia: Sí.

Segundo coeficiente virial cuadrático: Sí.

Número de parámetros 1 (k_{ij}).

Regla clásica de dos parámetros^{10,5}

$$b = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j b_i (1 - \varepsilon_{ij}), \quad a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}), \quad k_{ij} = k_{ji}, \quad \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} \quad (34)$$

Invariancia: Sí.

Segundo coeficiente virial cuadrático: Sí.

Número de parámetros 2, (k_{ij} , ε_{ij}).

Regla de Panagiotopoulos–Reid^{11,5}

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i, \quad a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + x_i (k_{ij} - k_{ji})], \quad k_{ij} \neq k_{ji} \quad (35)$$

Invariancia: Sí.

Segundo coeficiente virial cuadrático: no.

Número de parámetros- 2 (k_{ij} , k_{ji}).

Regla de Sandoval, Wilczek–Vera, y Vera^{12,5}

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i, \quad a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} - x_i \Delta k_{ij} - x_j \Delta k_{ji} - \varepsilon_{ij} (x_i - x_i^2 + x_j + x_j^2)] \quad (36)$$

$$\bar{k}_{ij} = \frac{k_{ij} + k_{ji}}{2}, \quad \Delta k_{ij} = k_{ij} - \bar{k}_{ij}, \quad \Delta k_{ji} = \bar{k}_{ji} - k_{ji}, \quad k_{ij} \neq k_{ji}, \quad \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} \quad (37)$$

Invariancia: no.

Segundo coeficiente virial cuadrático: no.

Número de parámetros: 3 (k_{ij} , k_{ji} , ε_{ij}).

Regla de Mathias, Klotz y Prausnitz^{7,5}

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i, \quad a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) + \sum_{i=1}^{nc} x_i \left[\sum_{i=1}^{nc} (a_i a_j)^{1/6} (k_{ij} - k_{ji})^{1/3} \right]^3, \quad k_{ij} \neq k_{ji} \quad (38)$$

Invariancia: Sí.

Segundo coeficiente virial cuadrático: no.

Número de parámetros: 2 (k_{ij} , k_{ji}).

Regla de Huron y Vidal^{13,5}

Esta regla emplea una configuración tal que considera que los parámetros de la ecuación de estado son a/b (energía) y b (volumen). Introduce el concepto de energía de Gibbs en exceso.

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i, \quad \frac{a}{b} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g_{\infty}^E}{\Lambda} \quad (39)$$

La constante Λ depende de la ecuación de estado (no confundir con el parámetro de la ecuación de Wilson). Para la ecuación de van der Waals su valor es la unidad. Para la ecuación Redlich–Kwong–Soave–Mathias, $\Lambda = \ln 2$ y para la ecuación Peng–Robinson–Stryjek–Vera,

$$\Lambda = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left(\frac{2 + \sqrt{2}}{2 - \sqrt{2}} \right) \quad (40)$$

El modelo de energía de Gibbs en exceso que se emplee determinará si la regla es invariante, así como el número de parámetros binarios a utilizar.

TABLA 4.

Modelo de g^E	Invariancia	Segundo coeficiente virial cuadrático	Número de parámetros
NRTL	SÍ	NO	2 o 3
Wilson	SÍ	NO	2
UNIQUAC	SÍ	NO	2
Redlich-Kister	NO	NO	2 o 3

Regla de Wong y Sandler^{14,15,5}

Esta regla considera la energía de Helmholtz molar (\tilde{A}_{∞}^E) en exceso como ingrediente. Se pueden emplear las mismas ecuaciones utilizadas para representar a la energía de Gibbs en exceso. El número de parámetros binarios requeridos es igual al del modelo de Gibbs más uno. La regla de mezclado es invariante dependiendo del modelo empleado. Produce siempre un segundo coeficiente virial cuadrático en composición.

Capítulo 2 Metodología.

1. Antecedentes.

Para la realización de este sistema informático, se tomó como base la metodología de cálculo propuesta por Barragán (1995).

Para mayores detalles, se debe consultar la referencia mencionada, dado que en este capítulo se realizará un muy breve resumen de los aspectos empleados en ese trabajo, con la adición de algunas características con los que se obtiene una mayor versatilidad (como con el cálculo de trayectorias), que son independientes de las rutinas básicas a las que se hace referencia.

2. Método de convergencia, inicialización de variables y extrapolación de fases.

Una vez planteadas las funciones a resolver, el problema se reduce a la solución de un sistema de ecuaciones no lineales. Así, se utilizan los métodos Newton–Raphson y de aceleración de Wegstein. En el proceso iterativo, es necesario evaluar derivadas de las funciones objetivo con respecto a la temperatura, presión, etc.

Es necesario contar con una rutina de inicialización¹⁶ para el proceso iterativo. Cada problema de equilibrio requiere una inicialización especial según sus características. De manera general se recurre al modelo ideal que se adapta a las necesidades de cada problema, utilizándose así la ley Raoult¹⁷:

$$K_i^* = \frac{x_i^\nu}{x_i^\gamma} = \frac{p_i^\circ}{p} \quad (43)$$

La presión de vapor p_i° se calcula¹⁸ con:

$$p_i^\circ = p_{c_i} \exp \left[5.3727(1+\omega_i)(1-T_{c_i}/T) \right] \quad (44)$$

Con la expresión (43) se tiene un estimado para la presión total del sistema por medio de:

Puntos de burbuja: $p_{cal} = \sum_i^{nc} p_i^* x_i^L$ (45)

Puntos de rocío: $p_{cal} = \frac{1}{\sum_i^{nc} (x_i^v / p_i^*)}$ (46)

En cada problema de equilibrio se aplican de alguna forma las ecuaciones escritas, aunque para el problema del equilibrio líquido-líquido se introduce una estrategia fundamentada en conceptos más complejos y su explicación detallada se realiza en trabajos previos a este (Barragán 1995).

Las rutinas de inicialización¹⁶ únicamente son utilizadas como estimado inicial del primer punto de equilibrio. Los puntos de equilibrio subsiguientes serán obtenidos aprovechando la estructura secuencial de cálculos de equilibrio con las ecuaciones cúbicas.

Un problema que siempre está presente en la predicción del equilibrio de fases es que, como se trata de un proceso interactivo partiendo de una suposición inicial, es probable que en la secuencia de cálculo se transite en condiciones para las cuales no existe una fase específica, aunque en la solución buscada si exista la fase. Existen fundamentalmente dos regiones: una en donde se encuentran tres posibles raíces para la ecuación cúbica; otra donde solamente existe una raíz, es decir, un líquido o un vapor solamente (fig. 7).

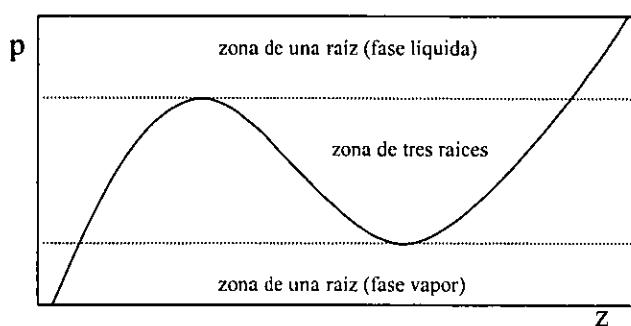


FIGURA 7. DESCRIPCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LA ECUACIÓN CÚBICA

Para evitar que el programa no encuentre la solución, o que converja hacia la *solución trivial* (donde ambas fases tienen la misma composición y las mismas propiedades termodinámicas), existe una función artificial que evita la inexistencia de una fase en una situación dada, que se denomina *extrapolación de Mathías* por ser el nombre del autor que la propuso¹⁹. La extrapolación consiste en construir artificialmente una función que simule la existencia de una pseudofase en las regiones donde existe una fase real.

3. Clasificación de los problemas de equilibrio

Se pueden clasificar los problemas de equilibrio de una manera general, en función de las ecuaciones a las que se recurre²⁰:

- Cálculos donde no es necesario el balance de materia y solamente se emplean las ecuaciones de equilibrio, es decir, que no importa la proporción de las fases. Se conocen como problemas de determinación de *puntos incipientes*.
- Cálculos donde es necesario establecer las ecuaciones del balance de materia además de las ecuaciones de equilibrio, es decir, que importa la proporción de las fases. Se les denomina como *problemas flash*^{21,22}.

TABLA 5. EL SÍMBOLO ¹ INDICA QUE EL TIPO DE CÁLCULO PERMITE OBTENER TRAYECTORIAS
Equilibrio

Tipo de Cálculo	Líquido-Vapor	Líquido-Líquido
Propiedades de una fase	Se especifican temperatura, presión y la fase deseada (líquido o vapor)	
Puntos incipientes	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Temperatura de burbuja ¹ ✓ Presión de burbuja ¹ ✓ Temperatura de rocío ¹ ✓ Presión de rocío ¹ 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Temperatura de segunda fase líquida incipiente
Flash	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Isotérmico a presión dada ¹ ✓ Isobárico a temperatura dada ¹ ✓ Isotérmico a fracción de vapor dada ¹ ✓ Fracción de vapor constante a temperatura dada ¹ ✓ Isobárico a fracción de vapor dada ¹ ✓ Fracción de vapor constante a presión dada ¹ ✓ Isoentálpico a presión dada ¹ ✓ Isobárico a entalpía dada ¹ ✓ Isoentrópico a temperatura dada ¹ ✓ Isotérmico a entropía dada ¹ ✓ Isoentrópico a presión dada ¹ ✓ Isobárico a entropía dada ¹ 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Isotérmico a presión dada ¹ ✓ Isobárico a temperatura dada ¹
Equipos	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Compresor, Turbina o Bomba ✓ Válvula 	
	Involucra más de un cálculo flash, dependiendo del tipo de cálculo a realizar	

En algunos problemas flash se requiere, además, de las ecuaciones del balance de energía o de entropía. Los problemas planteados en este trabajo, se presentan en la tabla 5. Las opciones disponibles de cálculo en los problemas descritos, permiten obtener resultados para cálculos puntuales, y en trayectorias cuando así se indica en la tabla con el símbolo ^t.

4. Cálculo de problemas de equilibrio.

a) Puntos incipientes Líquido–Vapor

En un sistema que consta de dos fases en equilibrio, una líquida y otra vapor, una de las cuales está en proporción tan pequeña que resulta despreciable su contribución al balance de materia, se desea conocer cuales son las variables que intervienen en el fenómeno y cuantas deben ser especificadas para que el sistema este bien planteado.

Para este sistema con un número “n” de componentes (**nc**) se calculan los grados de libertad (Ψ). Si se tiene que el número “n” de fases es igual a 2 (**nf** = 2 líquido y vapor), y aplicamos la regla de las fases:

$$\Psi = nc \quad (47)$$

Es decir, deben especificarse **nc** variables intensivas para que el sistema tenga una solución única. En este caso las variables son **T**, **p**, X_i^L , X_i^V . Donde:

X_i^L = fracción mol de **i** en el líquido; **i** = 1,2, ..., **nc** (**nc-1** variables).

X_i^V = fracción mol de **i** en el vapor; **i** = 1,2, ..., **nc** (**nc-1** variables).

p = presión absoluta (1 variable).

T = temperatura absoluta (1 variable).

Las composiciones se contabilizan como **nc-1** variables puesto que la suma de dichas fracciones mol es igual a la unidad. Luego, el total de variables que se involucran en este cálculo es de **2nc**. Las ecuaciones que en el fenómeno del equilibrio deben cumplirse son:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V ; \quad i = 1,2, \dots, nc \quad (48)$$

El número de ecuaciones es igual a nc y el número de grados de libertad es $2nc - nc = nc$, por lo que se deben especificar nc variables para asegurar el planteamiento adecuado del problema y tenga una solución única. Esto significa especificar la composición de una fase más la temperatura T o la presión p . Las diferentes configuraciones que se estudian en este trabajo para este problema se muestran en la Tabla 6.

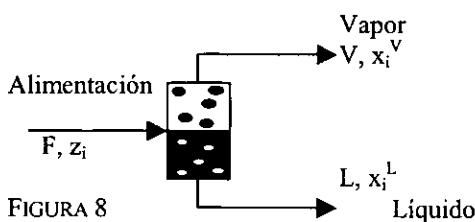
TABLA 6.

CASO	DATOS	INCÓGNITAS
Temperatura de burbuja	$P, x_1, x_2, \dots, x_{nc}$	$T, y_1, y_2, \dots, y_{nc}$
Presión de burbuja	$T, x_1, x_2, \dots, x_{nc}$	$p, y_1, y_2, y_1, \dots, y_{nc}$
Temperatura de rocío	$P, y_1, y_2, y_1, \dots, y_{nc}$	$T, x_1, x_2, \dots, x_{nc}$
Presión de rocío	$T, y_1, y_2, \dots, y_{nc}$	$p, x_1, x_2, \dots, x_{nc}$

En este tipo de problemas, se conoce T o p y la composición de una de las fases. En función de datos, se busca p o T y la composición de la fase incipiente. Por tanto, el número de datos y el número de incógnitas son iguales a nc , lo que indica que el problema está bien planteado.

b) Problemas Flash Líquido–Vapor

Es el caso donde una determinada mezcla de composición conocida se lleva a condiciones de T y p tales que se separa en dos fases en equilibrio, una líquida y otra vapor. La pregunta es ¿Cuáles y cuántas variables intervienen y deben ser especificadas para resolver adecuadamente el problema? Para este tipo de problemas de equilibrio deben tomarse en cuenta los balances de materia ademas de las ecuaciones de equilibrio. Las variables que caracterizan a estos problemas son: T , p , *composición de cada fase* y la *proporción ó cantidad de cada fase (V/F)*, como se muestra en la figura 8.



La fracción vaporizada (V/F) es cero si las condiciones de operación sitúan al proceso a la izquierda de la curva de puntos de burbuja, los cálculos flash a estas condiciones deben reportar que no existe fase vapor. Por otro lado, la fracción vaporizada toma valor de uno si las condiciones de proceso ubican al sistema a la derecha de la línea de puntos de rocío, y el cálculo flash debe reportar que existe una fase vapor exclusivamente.

En la zona de dos fases (dentro de la región que limitan las curvas de rocío y burbuja), los valores de la fracción vaporizada varían en el intervalo $0 \leq (V/F) \leq 1$ (fig. 9).

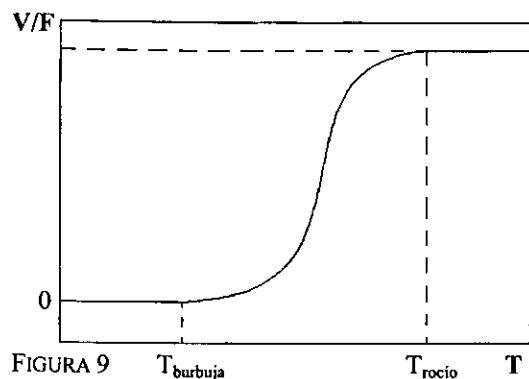


FIGURA 9 T_{burbuja} $T_{\text{rocío}}$ T

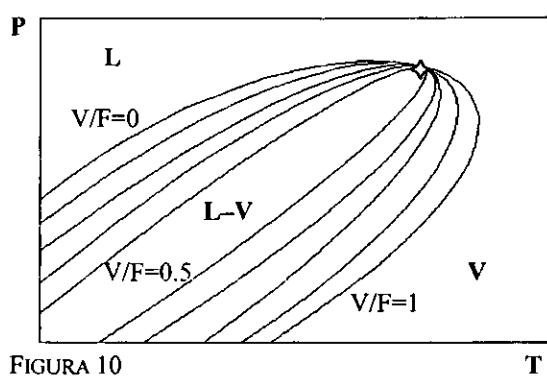


FIGURA 10 P T

La vaporización constante dentro de la región de dos fases se presenta en forma de curvas que tienen comportamiento paralelo a las curvas de rocío y burbuja convergiendo todas en el punto crítico, ver la figura 10. La fracción vaporizada se relaciona con la cantidad de fase líquida presente L por medio de la relación:

$$V/F + L/F = 1 \quad (49)$$

De esta manera se le otorga a la fracción vaporizada la característica de variable adimensional y acotada entre cero y uno.

Planteamiento del problema general del Flash

Para este problema se tienen las siguientes variables: T , p , F , z_i , V , L , x_i^L , x_i^V , donde $i = 1, 2, \dots, nc$. Dando como resultado un total de variables de $3nc + 2$, según Gibbs–Duhem²⁶. Hay nc ecuaciones de equilibrio que deben cumplirse y son:

$$\text{Ecuaciones de equilibrio: } \hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V ; \quad i = 1, 2, \dots, nc \quad (50)$$

Para este tipo de problemas debe recurrirse al balance de materia, tanto el balance de materia total: $F = L + V$ como el balance de materia por componente: $Fz_i = Vx_i^V + Lx_i^L$ donde $i=1,2, \dots, nc$. Al tomar la ecuación de balance de materia total la ecuación correspondiente al componente nc no será linealmente independiente. Por tanto se tienen nc ecuaciones correspondientes al balance de materia. El número total de ecuaciones es $2nc$.

Para que el problema se halle bien planteado el número de variables de dato debe ser $nc+2$ que resulta de la resta de $3nc+2$ menos $2nc$. Con este resultado se puede establecer que el problema flash está bien planteado cuando se especifican $nc+2$ variables.

En problemas de un flash adiabático o isoentrópico^{23,24} se debe cumplir adicionalmente una de las ecuaciones siguientes, dependiendo del problema de que se trate:

$$h = h^L [1-(V/F)] + h^V(V/F) \quad (51)$$

$$s = s^L [1-(V/F)] + s^V(V/F) \quad (52)$$

Donde h y s representan la entalpía y entropía global de la mezcla, respectivamente. Las variables a especificar serán: composición global de la mezcla (z_1, z_2, \dots, z_{nc}), la cantidad global de la mezcla (F) y dos de las siguientes: T, p o V/F .

TABLA 7.

Problema Flash	Variables	Variables especificadas	Incógnitas	Ecuaciones
Isotérmico a p dada.	$T, p, F, z_i, V/F$	T, p, F, z_i	$V/F, L/F, x_i^L, x_i^V$	$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V$
Isotérmico a V/F dada.	$T, p, F, z_i, L/F, x_i^L, x_i^V$	$T, V/F, F, z_i$	$p, L/F, x_i^L, x_i^V$	$F = L + V$
Isobárico a V/F dada.	$T, p, F, z_i, L/F, x_i^L, x_i^V$	$p, V/F, F, z_i$	$T, L/F, x_i^L, x_i^V$	$Fz_i = Lx_i^L + Vx_i^V$
Isoentálpico a p dada.	$T, p, h, F, z_i, V/F, L/F, x_i^L, x_i^V$	h, p, F, z_i	$T, V/F, L/F, x_i^L, x_i^V$	$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V$ $F = L + V$ $Fz_i = Lx_i^L + Vx_i^V$ $h = h^L [1-(V/F)] + h^V(V/F)$
Isoentrópico a T dada.	$T, p, s, F, z_i, V/F, L/F, x_i^L, x_i^V$	s, p, F, z_i	$T, V/F, L/F, x_i^L, x_i^V$	$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V$ $F = L + V$
Isoentrópico a p dada.	$T, p, s, F, z_i, V/F, L/F, x_i^L, x_i^V$	T, s, F, z_i	$p, V/F, L/F, x_i^L, x_i^V$	$Fz_i = Lx_i^L + Vx_i^V$ $s = s^L [1-(V/F)] + s^V(V/F)$

c) Problemas de equilibrio Líquido–Líquido

Este es el caso de sistemas donde se presenta equilibrio entre dos fases líquidas²⁵. Los problemas que se abordan en este trabajo son los siguientes:

- El problema flash líquido–líquido.
- La temperatura incipiente líquido–líquido.

En estos problemas existe una pareja de componentes responsable de la separación de fases, es decir aquella pareja de componentes que son más inmiscibles entre sí, a tal pareja se le denomina *componentes clave*¹⁸.

En la figura 11 se muestra un diagrama de fases para una mezcla ternaria que presenta inmiscibilidad en la fase líquida. En este caso los *componentes clave* son B y C. Si la composición corresponde al punto *a* se tendrá la presencia de una fase líquida solamente. Por el contrario, si la composición corresponde al punto *b* se formarán dos fases líquidas dadas por los puntos *c* y *d*, que corresponden a los extremos de las líneas de unión correspondiente.

FIGURA 11

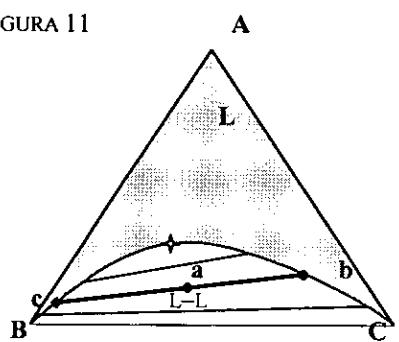
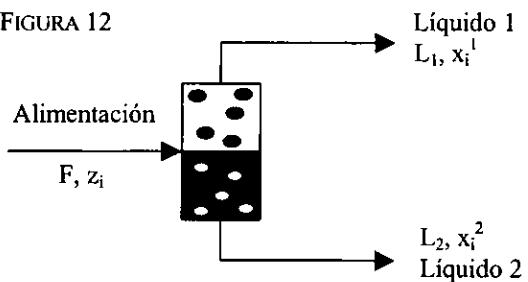


FIGURA 12



En el problema flash líquido–líquido se desea saber si, una mezcla cuya composición está dada por Z_i , se separa o no en dos fases líquidas, como se ilustra en la Figura (11). En el problema de la temperatura incipiente líquido–líquido, se desea averiguar a qué temperatura comenzará a formarse una segunda fase líquida.

Planteamiento del problema de temperatura incipiente líquido–líquido

Este es un caso análogo al problema de puntos incipientes ya desarrollado en el equilibrio líquido–vapor. En este problema la composición global de la mezcla corresponde a la composición del líquido que se halla en proporción mayoritaria y del cual se desprende la fase inmiscible. Al líquido mayoritario se le llamará como el *líquido 1*. A la fase inmiscible, la que apenas empieza a manifestarse y se halla en proporción despreciable, se le denominará como el *líquido 2*.

En este caso las variables que se especifican como dato son: presión, composición del *líquido 1*. Las incógnitas son la temperatura T y la composición de la fase incipiente.

d) Problemas Flash Líquido–Líquido

En este problema se tienen como variables de dato: temperatura, presión, la cantidad global de la mezcla y la composición global de la mezcla. Las incógnitas son las fracciones que corresponden a las fases líquidas (L_1/F y L_2/F), la composición de cada una de las fases líquidas (x_i^{L1} y x_i^{L2}), por lo que se tienen $2nc$ variables como incógnitas.

Las ecuaciones $2nc$ necesarias para que el problema esté bien planteado y que deben cumplirse en este problema de equilibrio son:

$$\text{Ecuaciones de equilibrio: } \hat{f}_i^{L1} = \hat{f}_i^{L2}; \quad i = 1, 2, \dots, nc \quad (53)$$

$$\text{Ecuaciones del balance de materia global: } F = L_1 + L_2 \quad (54)$$

$$\text{Ecuaciones del balance de materia por componente: } Fz_i = L_1 x_i^{L1} + L_2 x_i^{L2} \quad (55)$$

e) Estrategia de solución

Combinando la ecuación de la constante de equilibrio, junto con la del balance de materia o del balance de entropía, según sea el caso, se obtienen las siguientes expresiones:

TABLA 8

Equilibrio	Fase 1	Fase 2	Relación de equilibrio
Líquido–vapor	$x_i^L = \frac{z_i}{1 + (V/F)(K_i^{LV} - 1)}$	$x_i^V = \frac{z_i K_i^{LV}}{1 + (V/F)(K_i^{LV} - 1)}$	$K_i^{LV} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V}$
Líquido–líquido	$x_i^{L1} = \frac{z_i}{1 + (L2/F)(K_i^{LL} - 1)}$	$x_i^{L2} = \frac{z_i K_i^{LL}}{1 + (L2/F)(K_i^{LL} - 1)}$	$K_i^{LL} = \frac{\phi_i^{L1}}{\phi_i^{L2}}$

1. Las incógnitas se agrupan en dos conjuntos:

- Primer conjunto: $T, p, V/F$ o $L2/F$
- Segundo conjunto: composiciones desconocidas de las fases involucradas

2. Para las variables del primer conjunto se escoge una *función error* que debe ser satisfecha cuando se alcanza la convergencia. En los problemas donde se involucra al balance de materia o entropía, se tienen dos incógnitas del primer conjunto de variables. En esos casos se utiliza una estrategia de ciclos anidados para la convergencia. En el ciclo interno se emplea el *Método de Newton–Raphson*, y en consecuencia se resuelve como un problema flash de la tabla (3.1). En el ciclo externo se utiliza el *Método de Régula–Falsi* para encontrar los valores subsecuentes de la variable involucrada. Para cada problema flash de este tipo se construyeron dos rutinas donde se intercambia la variable de los ciclos interno y externo.

El método de Newton–Raphson se resume en la siguiente ecuación:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (56)$$

Pero al aplicarle la derivada por método numérico, queda:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)\Delta x}{f(x_n + \Delta x) - f(x_n)} \quad (57)$$

3. Para las variables del segundo conjunto se emplean las ecuaciones de la tabla (8), según el problema del que se trate. Al calcular las composiciones, se normalizan para satisfacer el requerimiento de que las fracciones mol deben sumar la unidad. Para este conjunto de variables se utiliza el *Método de aceleración de Wegstein*^{26,27,28} que emplea un factor como medio de extrapolación lineal para las composiciones, este factor está en términos de la función error con que se calculan las variables del primer conjunto.

4. La *función objetivo*²⁷ que es aplicada para todos los tipos de problemas de equilibrio que se mencionan en este trabajo es la siguiente:

$$K = \sum_i^{nc} |x_i^L \varphi_i^L - x_i^V \varphi_i^V| \leq \text{tolerancia} \quad (58)$$

Se está utilizando un método de desacoplamiento para el cálculo de las variables desconocidas. Sin embargo, deben estar adecuadamente ordenados pues la convergencia debe ser simultánea para sendos conjuntos de variables. De lo contrario nunca se llega a la convergencia, inclusive con los cálculos más sencillos.

TABLA 9

SUBRUTINA	VARIABLE	FUNCIÓN ERROR
Presión de rocío	p	$\sum_i^{nc} x_i^V / K_i - 1$
Presión de burbuja	1/p	$\sum_i^{nc} x_i^L K_i - 1$
Temperatura de rocío	1/T	$\ln \left(\sum_i^{nc} x_i^V / K_i \right)$
Temperatura de burbuja	1/T	$\ln \left(\sum_i^{nc} x_i^L K_i \right)$
Flash a T y p dadas	V/F	$\sum_i^{nc} \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + (V/F)(K_i - 1)}$
Flash a V/F y T dadas	1/p	$\ln \left(\sum_i^{nc} x_i^V / \sum_i^{nc} x_i^L \right)$
Flash a V/F y p dadas	1/T	
Flash a p y h dadas	Ciclo interno: 1/T	$h^L (1 - V/F) + h^V (V/F) - h$
	Ciclo externo: V/F	$h^L (1 - V/F) + h^V (V/F) - h$
	Ciclo interno: V/F	$\sum_i^{nc} \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + (V/F)(K_i - 1)}$
	Ciclo externo: T	$h^L (1 - V/F) + h^V (V/F) - h$
Flash a p y s dadas	Ciclo interno: 1/T	$\ln \left(\sum_i^{nc} x_i^V / \sum_i^{nc} x_i^L \right)$
	Ciclo externo: V/F	$s^L (1 - V/F) + s^V (V/F) - s$
	Ciclo interno: V/F	$\sum_i^{nc} \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + (V/F)(K_i - 1)}$
	Ciclo externo: T	$s^L (1 - V/F) + s^V (V/F) - s$
Flash a T y s dadas	Ciclo interno: 1/p	$\ln \left(\sum_i^{nc} x_i^V / \sum_i^{nc} x_i^L \right)$
	Ciclo externo: V/F	$s^L (1 - V/F) + s^V (V/F) - s$
	Ciclo interno: V/F	$\sum_i^{nc} \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + (V/F)(K_i - 1)}$
	Ciclo externo: p	$s^L (1 - V/F) + s^V (V/F) - s$

Flash a entalpía y presión dadas

Con objeto de garantizar versatilidad en la solución de estos problemas, se construyeron dos rutinas que se diferencian por la asignación de las variables en los ciclos interno y externo.

- Ciclo externo de cálculo de T y ciclo interno de cálculo de V/F

1. Búsqueda incremental para establecer las cotas superior e inferior de la temperatura.
2. Procedimiento iterativo para encontrar la temperatura.
3. Prueba de convergencia.
4. Redefinición del intervalo.

- Ciclo externo de cálculo de V/F y ciclo interno de cálculo de p

1. Búsqueda incremental para establecer las cotas superior e inferior de la fracción vaporizada.
2. Procedimiento iterativo para encontrar la temperatura.
3. Prueba de convergencia.
4. Redefinición del intervalo.

Flash a entropía y presión dadas

Este problema se resuelve de manera idéntica al problema flash a entalpía y presión dadas, sustituyendo a la entalpía por la entropía.

Flash a entropía y temperatura dadas

Este problema se resuelve de manera idéntica al problema flash a entalpía y presión dadas, con la excepción de que en el caso de la relación que existe entre la presión y la entropía, ésta última disminuye de manera monótona al incrementarse la presión, con lo que hay algunas modificaciones en el ciclo externo del cálculo de p en el primer paso.

Flash a presión y temperatura dadas (líquido–líquido)

La solución de este problema es idéntica al flash con p y T del equilibrio líquido–vapor, con la salvedad de que los valores de inicialización deben corresponder a dos fases líquidas y que el cálculo de los coeficientes de fugacidad son para dos líquidos, y que se deben utilizar las ecuaciones para el equilibrio líquido–líquido de la tabla (A).

Temperatura de segunda fase líquida incipiente (líquido–líquido)

La solución de este problema es idéntica al de temperatura de burbuja, con la diferencia de que ambas fases son líquidas. En este caso se cuenta con una rutina de inicialización específica.

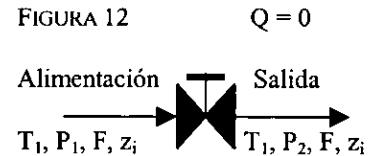
5. Cálculo de equipos básicos en ingeniería química.

a) Válvulas.

Una válvula es un dispositivo empleado para manejar fluidos al oponerse parcial o totalmente al paso de su flujo en una sección de tubería, a la entrada y salida de recipientes, etc. y, por lo tanto, disminuye la presión del mismo, bajo un proceso que puede considerarse adiabático.

Las válvulas son componentes muy empleados, necesarios y existen muchos tipos, tamaños y formas variadas de ellas, pero el cálculo termodinámico de ellas se reduce a los siguientes pasos:

1. Con los datos T_1 , P_1 , F , z_1 , z_2 , ..., z_{nc} se puede calcular un *flash isotérmico* para obtener las condiciones en la alimentación, especialmente la entalpía total (H), que es constante en la válvula.
2. Con los datos H , P_2 , F , z_1 , z_2 , ..., z_{nc} se puede calcular un *flash isoentálpico* para obtener las condiciones en la salida.



b) Compresores / Bombas / Turbinas.

Los compresores y las bombas, son equipos que impulsan fluidos al aumentar la presión de descarga respecto de la presión de entrada, y requieren de la aplicación de un trabajo. Las diferencias entre éstos equipos están dadas por la fase que presenta el fluido que manejan, ya que las bombas impulsarán líquidos y los compresores gases.

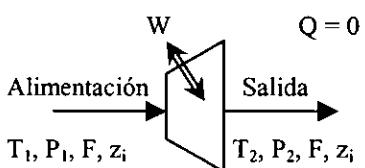
Una turbina es un equipo que disminuye la presión de un fluido en la descarga, respecto a la presión de entrada, y generan un trabajo; pueden manejar gases, pero es más común el uso en líquidos, como en las plantas hidroeléctricas para la generación de electricidad.

En la práctica, si una turbina, una bomba o un compresor comunes presentan en su operación dos fases o la presencia de un cambio de fases en su interior, las partes internas de éstos equipos tenderán a destruirse (burbujas en el interior de una bomba podrían considerarse como balas para los impulsores).

Metodología de cálculo

Para el cálculo de un compresor, una bomba o un expansor, W es la cantidad de trabajo que requiere el compresor o bomba, o que suministra el expansor. Una eficiencia adiabática de uno, quiere decir que el equipo opera reversiblemente, sin pérdidas de energía. Un equipo real tendrá siempre una eficiencia adiabática menor que uno.

FIGURA 13



Para un compresor o bomba: $P_2 > P_1$ y $W > 0$
Para un expansor: $P_2 < P_1$ y $W < 0$
 ϵ es la eficiencia adiabática ($0 < \epsilon < 1$)

Existen dos casos que se pueden presentar:

Caso 1

Cuando los datos que se deben proporcionar, son $T_1, P_1, P_2, \epsilon, F, z_1, z_2, \dots, z_{nc}$ y T_0 ; las incógnitas son: T_2, W, S_{gen} y ¿Presencia de una o dos fases en la alimentación y en la salida?

1. Con T_1 , P_1 , F , z_1 , z_2 , ..., z_{nc} , se debe resolver un *flash isotérmico* para encontrar las condiciones de la alimentación. También se debe calcular la entalpía y la entropía en la alimentación (H_1 y S_1 respectivamente). En caso de que se tenga una mezcla líquida-vapor en la alimentación, $H_1 = (Lh^L + Vh^V)_1$ y $S_1 = (LS^L + VS^V)_1$
2. Cálculo del compresor o expansor reversible-adiabático. Con P_2 , S_2 , F , z_1 , z_2 , ..., z_{nc} se puede resolver un *flash isoentrópico* (del balance de entropía $S_1=S_2$) para encontrar las condiciones de la salida y encontrar el valor de la entalpía reversible a la salida (H_2). Si se tiene una mezcla líquido-vapor, $H_2 = (Lh^L + Vh^V)_2$ y $S_2 = (LS^L + VS^V)_2$
3. Cálculo de la potencia reversible ($W_{rev} = H_2 - H_1$).
4. Cálculo de la potencia real: Para un compresor o bomba: $W_{real} = W_{rev} / \epsilon$ y para un expansor:
$$W_{real} = W_{rev} / \epsilon$$
5. Cálculo de la entalpía real de salida $H_{real} = H_1 + W_{real}$
6. Cálculo de la temperatura real de salida con P_2 , H_{real} , F , z_1 , z_2 , ..., z_{nc} se puede resolver un *flash adiabático* para encontrar las condiciones reales a la salida. Con la información obtenida con éste cálculo, se puede obtener la temperatura, las fases presentes y entropía real a la salida (S_2) se puede calcular la generación de entropía y el trabajo perdido con $S_{gen} = S_2 - S_1$ y $W_p = T_o S_{gen}$, donde T_o es la temperatura ambiente

Caso 2

Cuando los datos proporcionados, son T_1 , P_1 , T_2 , P_2 , F , z_1 , z_2 , ..., z_{nc} , T_o ; las incógnitas son: ϵ , W , S_{gen} y se resuelve si existe la presencia de una o dos fases en la alimentación y en la salida, lo cual es importante, ya que manejar flujos de 2 fases son causa de averías en el equipo.

1. Con T_1 , P_1 , F , z_1 , z_2 , ..., z_{nc} , se debe resolver un *flash isotérmico* para encontrar las condiciones de la alimentación. También se debe calcular la entalpía y la entropía en la alimentación (H_1 y S_1 respectivamente). En caso de que se tenga una mezcla líquida-vapor en la alimentación, $H_1 = (Lh^L + Vh^V)_1$ y $S_1 = (LS^L + VS^V)_1$
2. Cálculo del compresor o expansor reversible-adiabático. Con P_2 , S_2 , F , z_1 , z_2 , ..., z_{nc} se puede resolver un *flash isoentrópico* (del balance de entropía $S_1=S_2$) para encontrar las condiciones de la salida y encontrar el valor de la entalpía reversible a la salida (H_2). Si se tiene una mezcla líquido-vapor, $H_2 = (Lh^L + Vh^V)_2$ y $S_2 = (LS^L + VS^V)_2$.

3. Cálculo de la potencia reversible ($W_{rev} = H_2 - H_1$).
4. Cálculo de la entalpía real de salida con T_2 , P_2 , F , z_1 , z_2 , ..., z_{nc} se puede resolver un *flash isotérmico* para encontrar las condiciones reales a la salida, así como la entalpía y la entropía reales (H_{real} y S_2 , respectivamente).
5. Cálculo de la potencia real: $W_{real} = H_{real} - H_1$
6. Para un compresor o bomba, $\epsilon = W_{rev}/W_{real}$; para un expensor: $\epsilon = W_{real}/W_{rev}$
7. La generación de entropía y el trabajo perdido se calculan con $S_{gen} = S_2 - S_1$ y $W_p = T_o S_{gen}$, donde T_o es la temperatura ambiente.

Capítulo 3 La interfase con el usuario en plataforma Windows

1. *Lo nuevo respecto a versiones anteriores*

Existen algunas características de versiones anteriores que no se incluyeron en este trabajo, como son el cálculo de envolventes P-T, diagramas binarios y-x, además de construcción de diagramas a composición, presión o temperatura constante, debido a que se carece de una rutina que calcule el punto crítico y que existen en el mercado numerosos paquetes y sistemas que permiten el tratamiento y procesamiento avanzado de la información, y que ahora pueden relacionarse fácilmente con este trabajo, porque se cuenta con nuevos y diversos atributos:

- Interfase gráfica multitareas en Windows 9x

Dados los cambios tecnológicos y las nuevas aplicaciones de cómputo, es necesario estar acorde a ellas, cuidando el hecho de que el usuario encuentre el ambiente operativo más común en el mercado. Si bien es cierto que en muchos sistemas convencionales todavía se maneja el DOS y el Windows 3.x, también es cierto que con una pequeña inversión se pueden actualizar los equipos de cómputo y el software, como ocurrió con el problema del año 2000, que representó una oportunidad para renovar equipo y sistemas.

Para la realización del sistema que acompaña este trabajo, se utilizó el lenguaje de programación Visual Basic Profesional versión 5.0, con la actualización del Service Pack 3.0 (SP3), obtenida de Microsoft a través de Internet. Visual Basic 5.0 genera aplicaciones de 32 bits, que sólo trabajan en sistemas operativos de 32 bits como Windows 9x y Windows NT 4.0, además del futuro Windows 2000.

También, la intención fue el generar una interfase gráfica que le sea agradable al usuario, proporcionarle un ambiente de trabajo amigable y una poderosa herramienta de trabajo.

- Archivo DLL que puede ser utilizado por otras aplicaciones Windows

Dentro de las tecnologías actuales, es muy común el trabajar con *bibliotecas de vínculos dinámicos* (DLL: Dynamic Link Library), que proporcionan un formato común al que pueden accesar todo tipo de aplicaciones Windows para obtener cualquier número de funciones y procedimientos (gráficos, de cálculo, manejadores de dispositivos).

Incluso, si se desea generar una nueva interfase grafica con otros lenguajes de programación, sólo es necesario observar las reglas de comunicación y paso de parámetros con la librería, que se encuentran en el Apéndice A.

- Comunicación con otros paquetes (hojas de cálculo, graficadores, procesadores de texto)

En el ambiente Windows se tiene un gran número de aplicaciones, que depende de las necesidades, recursos, condiciones de trabajo y el gusto del usuario. En muchas ocasiones, los cálculos realizados, se les debe dar un formato especial para algún reporte o un cierto tratamiento de presentación gráfica, para ser incluidos en una presentación de diapositivas, en algún plano, etc. Para realizar esta tarea, es mejor utilizar una aplicación específica.

No se incluyeron en este trabajo las rutinas gráficas que contenían las versiones anteriores por la misma razón: existen aplicaciones especialmente dedicadas para generar gráficas con un formato profesional (como Origin) o aplicaciones que cuentan con rutinas poderosas para una graficación (como Excel).

Creemos que es mejor utilizar los recursos existentes y diseñados especialmente para cumplir una cierta tarea (programas de uso específico), para ahorrar tiempo de diseño y trabajo. Este trabajo no pretende gastar recursos en “inventar” algo que ya existe, además de que no llegarían a competir con los sistemas comerciales existentes.

La forma en que se tiene la comunicación con otros programas es la manera más sencilla: con las opciones de COPIAR y PEGAR, que pueden ser manejadas comúnmente al utilizar la combinación de las teclas CONTROL-C (^C) y CONTROL-V (^V), respectivamente.

Basta con seleccionar la información de la aplicación origen, copiarla, pasar a la aplicación destino y pegarla en el lugar deseado.

- **Base de datos con formato “común” (Mdb de Access)**

Ahora se tiene un nuevo formato comercial para el manejo de la base de datos, que proporciona un método más eficiente para realizar búsquedas, modificaciones y añadir nuevos datos en ella. El formato corresponde al proporcionado por Access 97 de Microsoft, y aunque el usuario no cuente con este paquete, el sistema que aquí se presenta, contiene las rutinas suficientes para administrar correctamente la información contenida en la base de datos.

Se obtuvo nueva funcionalidad con el nuevo formato, ocupa menor espacio en disco que la base de datos de componentes utilizada en versiones anteriores y consta de tres tablas en un solo archivo: a) propiedades de componentes; b) propiedades personalizadas de componentes del usuario y c) sistemas de unidades.

- **Tabla de componentes del usuario**

Para evitar los problemas y posibles errores que se presentan al modificar la información de los componentes, se generó una base de datos alterna que contiene la información personalizada del usuario. Con estos se tiene la opción de que si se requiere trabajar con un cierto componente, pero con datos que correspondan a otro rango de temperaturas (como los de calores específicos), o con diferente estado de referencia o que difieran un poco de los que se encuentran en la base preestablecida, se pueden capturar los nuevos datos en la base personalizada del usuario, conservando intactos los datos preestablecidos.

- **Ampliación de los campos de la base de componentes del sistema**

Ahora se cuenta con información adicional en la base de datos, como el peso molecular, la fórmula mínima, el nombre común y el rango en que son válidos los datos de calores específicos. Si en algún momento se desean añadir más campos a las bases de datos, se puede lograr mediante una aplicación externa y sin afectar al sistema, aunque éste último no mostraría los nuevos campos.

- Selección y búsqueda mejorada de componentes

Ahora se pueden realizar búsquedas avanzadas de diversos campos y por diferentes criterios. Se pueden realizar búsquedas para componentes que satisfagan los criterios establecidos, como puede ser el uso de comodines, los operadores mayor, menor o igual, además de la dirección de la búsqueda.

Adicionalmente, se pueden establecer hasta tres restricciones, al especificar por ejemplo que se busquen todos los componentes que empiecen con “Nitr”, pero que tengan una temperatura crítica entre 200 y 250 K y una entalpía estándar de formación negativa (menor de 0).

Cuando se inicia una búsqueda, se realiza en la base preestablecida y en la personalizada del usuario al mismo tiempo. Una vez terminada la búsqueda, se pueden utilizar nuevas opciones de navegación por las bases de datos, siguiendo el criterio de búsqueda establecido.

- Cálculo de trayectorias

Una trayectoria es un cálculo secuencial de puntos individuales, con los que se puede apreciar como varían unas propiedades respecto a otras, lo que se observa mejor al graficar los puntos obtenidos de las propiedades de interés.

Es un módulo útil para conocer el comportamiento de las sustancias, dado que se pueden establecer tres de cuatro parámetros: punto inicial, punto final, incremento y número de puntos, lo que le proporciona al usuario la oportunidad de “jugar” con los valores de acuerdo a sus necesidades.

- Nuevas combinaciones y personalización de unidades

Se puede trabajar ahora con sistemas de unidades totales, específicas (con dependencia de la cantidad de materia) y de flujo (con dependencia del tiempo). Con la adición del peso molecular en la base de datos se puede especificar la cantidad de materia en unidades mol o masa, así, el usuario tiene más flexibilidad al poder definir y personalizar las unidades con que desea trabajar.

- Cálculo de algunos equipos (bombas, compresores, turbinas y válvulas)

De acuerdo al tipo de equipo que se trate, éste se puede calcular según su comportamiento, en diversas etapas con la combinación de diversos cálculos de propiedades y problemas flash.

- Cálculo simultáneo de diversos problemas y la posibilidad de calcular problemas secuenciales o iterativos por módulos

El sistema permite manejar al mismo tiempo diversos documentos de trabajo, con los componentes y condiciones especificados por el usuario, los cuales pueden ser totalmente independientes entre sí. Cada documento abierto maneja independientemente todas sus opciones, como son el sistema de unidades, el estado de referencia, parámetros de convergencia, ecuación de estado utilizada, etc.

Esto permite resolver problemas de muy diversa índole, por ejemplo:

- Permite comparar una trayectoria de los puntos de burbuja y rocío a diversas temperaturas y a diversas presiones.
- Observar que problema flash (P-T; P-S; P-H, etc.) reporta los resultados más convenientes para ciertas condiciones de operación, con los mismos componentes.
- Conocer el comportamiento de una mezcla en sus puntos de burbuja y rocío al variar su composición.
- Se pueden realizar cálculos secuenciales o de simulación, es decir, se pueden calcular las propiedades a las salidas de un equipo flash, y estos resultados se pueden utilizar para los siguientes equipos, que pueden ser bombas, equipos flash, válvulas, etc.
- Comparar el comportamiento de las ecuaciones de estado y/o de las reglas de mezclado.

- Presentación de los resultados deseados en forma de tabla

Para la presentación de resultados del cálculo de trayectorias, es incómodo e impráctico mostrarlos en forma de lista para cada uno de los puntos de dicha trayectoria. Lo más sensato es presentar una tabla ordenada, en donde es muy fácil encontrar e identificar cada resultado.

- Elección de la información a reportar, su formato y su destino.

Es impráctico el presentar todas y cada una de las propiedades calculadas, debido a que por lo general solo se desean conocer ciertos resultados, además de que es muy engoroso el consultar la información generada, si se toma en cuenta que se pueden consultar más de 20 columnas de dicha información, para el caso de solo dos componentes. Por lo anterior, se incluye una rutina en la que el usuario puede especificar que resultados desea ver en la tabla.

A partir de la información que se presenta en la tabla de resultados, se puede generar un reporte, que cuenta con diversas opciones, ya que puede presentarse la información respetando la forma tabular para el cálculo de trayectorias o la forma de lista, utilizada por versiones anteriores para el caso de cálculos puntuales.

El reporte generado se puede modificar, al incluirse notas del usuario, al cambiar el tamaño, color y tipo de letra, etc. La información se puede imprimir y/o guardar en un archivo con formato de texto enriquecido (RTF: Rich Text Format), el cual puede ser interpretado por prácticamente todos los editores y procesadores de texto.

- Ayuda en línea al usuario

Esta es una parte muy importante para el usuario, especialmente para aquellos que utilicen el sistema con fines didácticos. La ayuda en línea no solo pretende ser un manual de usuario para manejar correctamente el sistema, sino el proporcionar una guía acerca de los problemas y casos que se pretenden resolver, además de ilustrar los principios básicos presentes en cada caso, pero teniendo cuidado de que usuario no se pierda al presentársele demasiada información. Ahora es posible que la ayuda en linea cuente adicionalmente con el texto completo de este trabajo (al ser éste un archivo más que acompaña al sistema), para aquellas personas interesadas en ahondar un poco más en el tema. Está desarrollada con el formato HTML (ver Apéndice B)

2. ¿Qué es, por qué y para qué sirve una DLL?

Cuando se requieren de capacidades que vayan más allá del lenguaje y los controles comunes proporcionados por Microsoft Visual Basic 5.0, se puede llamar directamente a los procedimientos incluidos en las bibliotecas de vínculos dinámicos (DLL); al llamarlos, se puede tener acceso a los miles de procedimientos que constituyen la espina dorsal del sistema operativo Microsoft Windows, así como a rutinas creadas en otros lenguajes.

Como su nombre sugiere, las DLL son bibliotecas de procedimientos a las que se pueden vincular las aplicaciones para utilizarlas en tiempo de ejecución, en lugar de vincularse estáticamente en tiempo de compilación. Esto implica que las bibliotecas se pueden actualizar independientemente de la aplicación y muchas aplicaciones pueden compartir una única DLL. El propio entorno Microsoft Windows está formado por bibliotecas DLL y otras aplicaciones llaman a los procedimientos incluidos en estas bibliotecas para mostrar ventanas y gráficos, administrar la memoria o realizar otras tareas. A veces, estos procedimientos reciben el nombre de API de Windows o interfaz de programación de aplicaciones.

Al utilizar una DLL se tiene una forma síncrona de hacer un llamado a las funciones y procedimientos incluidos en ella, es decir, que el llamado a la biblioteca se ejecutará como a una función o procedimiento más del código; lo anterior es muy importante, dado que Windows presenta un ambiente en que se puede trabajar en ambientes en que se pueden ejecutar diversos programas a un mismo tiempo (“multitareas”).

Si en este trabajo se realizara una llamada a una aplicación ejecutable con las funciones en Fortran, las aplicaciones se ejecutarían de una manera independiente (aplicaciones asíncronas), de la interfase, con lo que ésta debería contener una función de retardo para darle el tiempo suficiente a las funciones de terminar su trabajo. Esto ocasionaría pérdida de tiempo y un mayor número de artificios para generar un ciclo de retardo, aunado a que el usuario podría confundirse al apreciar en la pantalla la ejecución de diversas aplicaciones (cada cálculo en Fortran) que se abren y cierran sin que el usuario tenga algún control sobre ellas.

Puesto que los procedimientos de DLL residen en archivos externos a la aplicación de Visual Basic, se debe especificar dónde están ubicados los procedimientos e identificar los argumentos con los que se deben llamar. Una vez declarado un procedimiento de DLL, se puede utilizar en el código como si fuera un procedimiento nativo de Visual Basic.

Al llamar directamente a cualquier DLL desde Visual Basic, se perderán las características de seguridad incorporadas del entorno Visual Basic. Esto significa que aumentará el riesgo de fallos del sistema durante la comprobación o depuración del código. Para minimizar este riesgo, se debe prestar mucha atención a la forma en que se declaran los procedimientos de DLL, se pasan los argumentos y se especifican los tipos. Las llamadas a las DLL ofrecen una eficacia excepcional, pero acusan los errores más que otras tareas de programación.

Se debe recordar que Visual Basic no puede comprobar que está pasando los valores correctos a un procedimiento de DLL. Si se pasan valores que no son correctos, el procedimiento puede fallar, lo que puede hacer que se interrumpa la aplicación de Visual Basic. Si esto ocurre, se debe volver a cargar la aplicación y reiniciarla.

De forma predeterminada, los procedimientos de DLL declarados en módulos estándar son públicos y se pueden llamar desde cualquier parte de la aplicación. Los nombres de los procedimientos distinguen mayúsculas y minúsculas en las versiones de 32 bits de Visual Basic (que es nuestro caso). En las versiones anteriores, de 16 bits, no las distinguían.

Si no especifica una ruta de acceso para el nombre de la biblioteca, Visual Basic buscará el archivo en el orden siguiente:

1. Directorio que contiene el archivo *.exe
2. Directorio actual
3. Directorio del sistema de Windows (a menudo, pero no necesariamente, \Windows\System)
4. Directorio de Windows (no necesariamente \Windows)
5. Variable de entorno de la ruta de acceso

De forma predeterminada, Visual Basic pasa todos los argumentos por referencia. Esto significa que, en lugar de pasar el valor real del argumento, Visual Basic pasa una dirección de 32 bits donde se almacena el valor. Muchos procedimientos de DLL esperan que se pasen los argumentos por valor. Esto implica que esperan el valor real, en lugar de su ubicación en la memoria. Si se pasa un argumento por referencia a un procedimiento que espera un argumento por valor, el procedimiento recibirá datos incorrectos y no funcionará correctamente.

3. Desarrollo de la DLL

La investigación

Fortran es un lenguaje poderoso para realizar cálculos, pero durante el tiempo en que se desarrolló la interfase con el usuario, no existía una herramienta de o en Fortran capaz de generar una interfase amigable, visual, accesible y acorde al sistema operativo gráfico que el usuario de hoy acostumbra utilizar. Por el contrario, se ha promovido la comunicación con otros lenguajes (especialmente Visual Basic) para generar esa interfase.

Por lo anterior, parece que existe mucha documentación sobre el tema, que varía de versión a versión, tanto de Fortran como de Visual Basic. Mucha de esta información se encuentra incompleta y es difícil distinguir cual es la correcta, dado que cada procedimiento debe probarse, puede llegar a ser un tanto complejo y si falla, puede atribuirse a un error tipográfico, por lo que se deben buscar posibles errores en dicho procedimiento. A continuación se relata un poco sobre la búsqueda de información:

Para obtener la información necesaria para construir la biblioteca de vínculos dinámicos (DLL), se tuvo que realizar una investigación en muy diversas fuentes de información, debido a que tanto Fortran PowerStation version 4.0 como Visual Basic 5.0 cuentan con una ayuda (en línea y manuales) que es “necesaria” para construirlas, pero dicha ayuda, junto con los ejemplos proporcionados específicamente para establecer el llamado de uno hacia el otro, son muy pobres o simplemente no funcionan, ya que siempre generan errores.

Por parte de Fortran, se debían averiguar las consideraciones a tomar para una correcta compilación que generara la DLL, tomando en cuenta el formato y tipo de los parámetros a solicitar de la aplicación que la llamaría. Por el lado de la interfase, se tenía que encontrar la manera de realizar un correcto y eficiente llamado a la DLL generada.

Durante todas las pruebas realizadas al buscar diversas variantes de la documentación y de los ejemplos de los manuales y ayuda en línea de los paquetes, siempre se encontraron muy diversos errores, desde los sencillos mensajes de error en pantalla, hasta los que ocasionaban que el equipo ya no respondiera, por lo que requería reinicializarse.

Se evaluaron alternativas, como el llamar un archivo ejecutable con las funciones de cálculo de Fortran, pero al hacerlo se presentaron diversos problemas dado que se tenían dos aplicaciones asíncronas (ver el punto anterior “¿Qué es, por qué y para qué sirve una DLL?” para obtener más detalles).

Se buscó información en manuales diversos de Visual Basic y Fortran, se realizaron búsquedas en Internet (incluyendo artículos de Microsoft sobre el tema), se consultó con diversos profesores que imparten cursos en la DGSCA de ambos lenguajes de programación, sin tener éxito alguno. Otro problema es que el Fortran utilizado fue desarrollado por Microsoft, pero desde algún tiempo atrás esta compañía dejó de producirlo, por lo que ya no dan soporte para este lenguaje.

Otra alternativa fue la de adquirir la última versión de Fortran, con la que se obtendrían las diversas mejoras que los fabricantes prometen, además de conseguir el servicio al usuario directamente del fabricante, pero no fue posible.

Después de adquirirse y registrarse la licencia de Visual Basic 5.0 de Microsoft, se acudió a su servicio de soporte, donde se planteó el problema y nos hicieron llegar un artículo que hablaba sobre el asunto e incluía los pasos, consideraciones y algunos ejemplos para generar y realizar las llamadas a las DLL's desde las versiones de los lenguajes que se utilizaron para este trabajo (ver apéndice A).

Generación y comunicación de la interfaz con la DLL

Para crear una interfaz de Visual Basic para las rutinas de Fortran, se debe generar el código correspondiente en ambos lenguajes, además de la interfaz. Se debe tener en cuenta que el programa principal será el generado en Visual Basic. Es necesario ya contar con una gran parte del código, de otra manera, no se podrá probar el buen funcionamiento de ambos programas.

Es muy importante recalcar que las modificaciones realizadas a las rutinas en Fortran, no pueden ser evaluadas hasta que sean llamadas por Visual Basic, dado que no se compilan y prueban como cualquier programa en Fortran, además de que esta rutina espera ciertos parámetros desde Visual Basic.

Es muy complejo el tratamiento de errores teniendo estas características de programación, dado que en ocasiones el sistema fallaba al grado de cerrar el entorno de trabajo de Visual Basic (sin dar oportunidad de guardar los últimos cambios) o tratar el equipo. Algunos errores son muy difíciles de seguir y localizar, dado que algunos se presentaban hasta el despliegado de resultados en Visual Basic, debiéndose seguir a lo largo de las subrutinas en Fortran, al paso de parámetros desde Visual Basic y al código general del mismo. Lo que reveló el artículo obtenido (ver apéndice A), es la siguiente serie de pasos a seguir:

- El nombre de una procedimiento en Fortran puede y debe tener un “Alias” en Fortran y en Visual Basic. Ejemplo: el procedimiento HolaMundo en Fortran, se declarará como *Subroutine HolaMundo()!MSATTRIBUTES DLLEXPORT, STDCALL::AliasdeHolaMundo*
- Después se debe generar la DLL, ya sea desde el entorno de desarrollo de Fortran o mediante un programa externo, incluyendo un archivo de definiciones (*.DEF) si se desean incluir bibliotecas propias de Fortran, de una de las dos maneras siguientes:

* Desde Fortran el proyecto de trabajo (Project Workspace) se debe especificar como tipo DLL, después se debe abrir o crear un archivo de tipo texto para capturar el código deseado, y después compilarlo desde la opción Build *nomarch.dll* del menú Build.

* Empleando el archivo FL32.exe (se incluye como parte de Fortran):

fl32 /LD nombre_archivo.f90

Contenido de ForDLL32.Def (escrito por Eric Niblack):

```
LIBRARY ForDLL32
CODE PRELOAD MOVEABLE DISCARDABLE
DATA PRELOAD MOVEABLE
; By exporting these functions here, we can remove from the DLL symbol table the @n
; added to the Fortran symbol. Notice that unlike the C DEF file we need to specify
; the object module symbol name explicitly since Fortran is a case insensitive language
EXPORTS
  PassStrToFortran=_passstrtofortran@4
  PassStrArrToFortran=_passstrarrtofortran@4
  PassStr2DArrToFortran=_passstr2darrtofortran@4
```

- Al crear la DLL se genera el alias `_HolaMundo`, al que se debe hacer referencia en Visual Basic como sigue:

Declare Sub HolaMundo() Lib "ForDLL32.Dll" Alias "AliasdeHolaMundo@n" ()

- Realizar el llamado al procedimiento `HolaMundo()` desde Visual Basic:

HolaMundo parámetro1, parámetro2, ... o Call HolaMundo(parámetro1, parámetro2, ...)

Consideraciones: Entre paréntesis se debe incluir el paso de parámetros correspondiente, que deben ser del mismo tipo en ambos lenguajes. Se debe sustituir “HolaMundo” por el nombre real del procedimiento. El alias puede ser diferente o igual que el nombre del procedimiento, pero debe incluirse. “ForDLL32.Dll” es solamente el nombre de archivo de la DLL generada, no un parámetro ni parte de la sintaxis de Visual Basic. “@n” se refiere al número de parámetros de que constan los procedimientos, en múltiplos de cuatro, es decir, si se tiene un solo parámetro, después del nombre del alias del procedimiento se debe incluir “@4”, si se tienen ocho parámetros, se incluiría “@32”.

4. Descripción del sistema

El entorno de programación

En un mundo ideal, los usuarios de sus aplicaciones dispondrían de un equipo con el procesador más rápido posible, gran cantidad de memoria, espacio de disco ilimitado y una conexión de red extremadamente rápida. La realidad indica que para la mayoría de los usuarios, el rendimiento real de una aplicación está condicionado por uno o varios de los factores anteriores. A medida que se crean aplicaciones mayores y más sofisticadas, la cantidad de memoria que consumen las aplicaciones y la velocidad con la que se ejecutan se hacen mayores. Es posible que decida optimizar su aplicación haciéndola más pequeña y acelerando los cálculos y las presentaciones.

Por lo anterior, persisten en este trabajo diferentes filosofías de programación, algunas encaminadas a reportar resultados en el menor tiempo posible como en la realización de cálculos y tratamiento de resultados, a ahorrar memoria al trabajar con las propiedades de los objetos en Visual Basic en lugar de utilizar un gran número de variables y a ahorrar espacio en disco duro al tener un código compacto y al guardar los documentos de trabajo con formatos simples de texto.

No importa el cuidado que se ponga al crear el código: los errores pueden (y probablemente lo harán) aparecer. De manera ideal, los procedimientos de programación no necesitarían el tratamiento de errores en absoluto. Por desgracia, algunas veces los archivos se eliminan por error, las unidades de disco se quedan sin espacio o las unidades de red se desconectan inesperadamente. Estas posibilidades pueden causar errores en tiempo de ejecución en su código. Para tratar estos errores, necesita agregar código de tratamiento de errores a sus procedimientos.

Algunos errores se pueden también producir dentro del código; este tipo de error se conoce comúnmente como fallo. Los fallos sin importancia, como un cursor que no se comporta como se espera, pueden ser frustrantes o incómodos. Los fallos más serios pueden hacer que la aplicación deje de responder a los comandos y probablemente requieran que el usuario reinicie la aplicación, perdiendo todo el trabajo que no hubiera guardado.

Hablando de licencias y cuestiones legales, se puede distribuir libremente cualquier aplicación o componente creado con Visual Basic y Fortran. Además de un archivo ejecutable (*.exe), puede que la aplicación requiera otros archivos, como bibliotecas DLL, controles ActiveX (*.ocx) o mapas de bits (*.bmp). Microsoft no ofrece ninguna garantía, de forma expresa ni implícita, respecto a la comercialidad o la capacidad de estas aplicaciones, ni asume ninguna obligación ni responsabilidad por su uso.

¿Por qué Fortran PowerStation 4.0?

FORTRAN es el acrónimo de FORmula TRANslation (traducción de fórmulas). El primer lenguaje de programación de alto nivel para computadoras, desarrollado de 1954 a 1958 por Jim Backus, y el padre de muchos de los conceptos fundamentales de alto nivel, como variables, expresiones, instrucciones, instrucciones condicionales y repetitivas, subrutinas compiladas de forma independiente y entrada y salida con formato. El FORTRAN es un lenguaje compilado y estructurado que se utiliza también en los campos de la ciencia y la ingeniería. El lenguaje se ha extendido y mejorado mucho durante los últimos 35 años, convirtiéndose en un lenguaje útil en cualquier campo.

Es un lenguaje que ha sobrevivido y sobresalido debido a su evolución y a sus características para generar un código de programación que cuenta con grandes capacidades de cálculo. Por lo anterior, es común encontrar que la gran mayoría de los programas generados por el Departamento de Termodinámica Aplicada, están en lenguaje Fortran, cuyas rutinas de cálculo fueron retomadas para la realización de este trabajo.

Fortran PowerStation 4.0 es la versión del lenguaje Fortran con que cuenta la Facultad de Química, que se trató de actualizar pero no fue posible (ver la sección anterior “3. Desarrollo de la DLL”, en el punto “La investigación”).

¿Por qué Visual Basic?

¿Qué es Visual Basic? La palabra "Visual" hace referencia al método que se utiliza para crear la interfaz gráfica de usuario (GUI). En lugar de escribir numerosas líneas de código para describir la apariencia y la ubicación de los elementos de la interfaz, simplemente puede arrastrar y colocar objetos prefabricados en su lugar dentro de la pantalla.

La palabra "Basic" hace referencia al lenguaje BASIC (Beginners All-Purpose Symbolic Instruction Code), un lenguaje utilizado por más programadores que ningún otro lenguaje en la historia de la informática o computación. Visual Basic ha evolucionado a partir del lenguaje BASIC original y ahora contiene centenares de instrucciones, funciones y palabras clave, muchas de las cuales están directamente relacionadas con la interfaz gráfica de Windows. Los principiantes pueden crear aplicaciones útiles con sólo aprender unas pocas palabras clave, pero, al mismo tiempo, la eficacia del lenguaje permite a los profesionales acometer cualquier objetivo que pueda alcanzarse mediante cualquier otro lenguaje de programación de Windows.

El lenguaje de programación Visual Basic no es exclusivo de Visual Basic. La Edición para aplicaciones del sistema de programación de Visual Basic, incluida en Microsoft Excel, Microsoft Access y muchas otras aplicaciones Windows, utilizan el mismo lenguaje. El sistema de programación de Visual Basic, Scripting Edition (VBScript) para programar en Internet es un subconjunto del lenguaje Visual Basic. La inversión realizada en el aprendizaje de Visual Basic le ayudará a abarcar estas otras áreas. La aplicación terminada es un auténtico archivo *.exe que utiliza una biblioteca de vínculos dinámicos (DLL) de tiempo de ejecución que puede distribuir con toda libertad.

Programación orientada a objetos

Puesto que una aplicación de Visual Basic se basa en objetos, la estructura de su código se aproxima mucho a su representación física en pantalla. Por definición, los objetos contienen datos y código. El formulario que ve en la pantalla es una representación de las propiedades que definen su apariencia y su comportamiento intrínseco. Por cada formulario de una aplicación hay un módulo de formulario relacionado (con la extensión de nombre de archivo *.frm) que contiene su código.

La estructura de la programación orientada a objetos (POO), es diferente a la programación estructurada empleada amplia y tradicionalmente, antes de la aparición de la interfaz GUI de ambientes operativos como Windows. En la programación estructurada, el programador tenía todo el control acerca de lo que el usuario podía hacer y el lenguaje seguía un cierto orden definido por el usuario, así, el usuario seguía un camino previsto por el programador. En la POO se utiliza la programación estructurada solo como pequeños módulos que pertenecen a cada evento de cada objeto, que bien pueden ser totalmente independientes entre sí. En este caso es el usuario el que tiene el control de lo que desea hacer al tener una serie de ventanas, aplicaciones, menús, botones, opciones, teclas de “métodos abreviados”, etc., disponibles a un mismo tiempo; el usuario decide si decide utilizarlos y como hacerlo, solo basta conocer el ambiente de trabajo de Excel, Word, etc. en el ambiente que proporciona Windows para darse cuenta de esto.

El sistema

Se compone de diversas “plantillas”, que en su conjunto forman la interfaz con el usuario. La primera pantalla que se le presenta al usuario es la principal, en la que tiene un menú con diversas opciones, y un documento de trabajo en blanco (fig. 14). El menú es el siguiente:

Archivo: donde el usuario puede administrar los documentos con las opciones de abrir, guardar, imprimir y una lista de los archivos utilizados recientemente. También presenta la opción para salir del sistema.

Edición: con las opciones que permiten tener comunicación con otros documentos y aplicaciones existentes: copiar y pegar.

Ver: presenta las opciones que permiten visualizar o no la barra de estado, el cuadro de unidades y componentes, y el formato (estándar, científico o con solo dos decimales) de las cantidades presentadas en el documento.

Sistema: donde el usuario puede tener acceso a las plantillas: realizar consultas, búsquedas y selección de componentes; establecer parámetros de convergencia; escoger el tipo de cálculo a realizar; seleccionar la ecuación de estado, la regla de mezclado y parámetros de iteración binaria; el estado de referencia a utilizar; las unidades que se desean emplear.

Ventana: permite que se seleccionen y ordenen los diversos documentos de trabajo que se encuentren en uso, con las opciones de minimizarlos, restaurarlos y maximizarlos, además de ordenarlos horizontal y verticalmente.

Ayuda: a través de este menú, se tiene acceso a la ayuda en línea, por contenido y búsqueda por temas, además de que puede presentar la información acerca del sistema. También se presentan diversos botones debajo del menú principal en una barra, para tener acceso con el *mouse* a las opciones utilizadas con mayor frecuencia, además de una barra de estado que informa sobre algunas características del sistema, respetándose así el ambiente común de otras aplicaciones en este tipo de ambientes.

En las plantillas y cuadros de diálogo emergentes, se presentan botones con la leyenda “Aceptar” y/o “Cancelar”, con las cuales se aceptan y/u omiten –respectivamente– los cambios realizados en cada una de ellas, lo que puede afectar solo al documento de trabajo que se encuentre activo. A continuación se presentan las diversas pantallas de que se conforma el sistema:

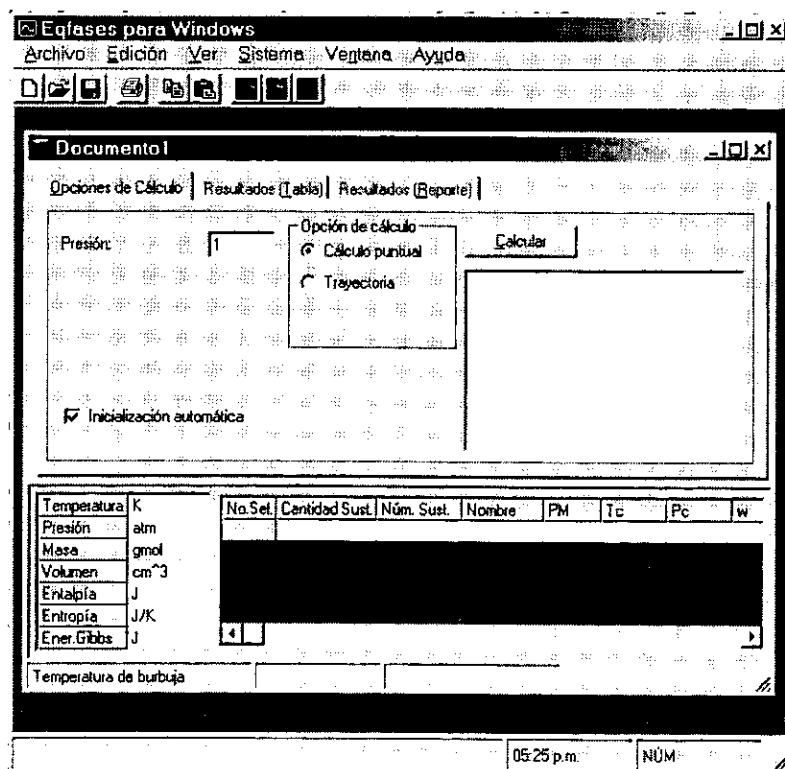


FIGURA 14

- **Búsqueda, consulta y selección de componentes**

Los elementos generales que contiene esta pantalla, son una serie de fichas que muestran información diversa; una barra de navegación (debajo del fichero) que proporciona el nombre del componente que se está consultando, que se puede utilizar para navegar en la tabla al primer, anterior, siguiente y último componente de la base de datos; en la parte inferior de la plantilla, se encuentra una tabla en la que aparecerán los componentes que se hayan decidido seleccionar, junto con botones que permiten añadirlos y eliminarlos de dicha tabla (también se puede hacer “doble click” sobre el componente que se desee añadir o eliminar de la tabla correspondiente); y por último, se muestra una barra informativa en la que aparecen las unidades en que se presenta la información.

Si al navegar en la base de datos, el usuario se posiciona sobre algún componente seleccionado, la barra de navegación aparecerá en otro color y con el nombre del componente seguido de la leyenda “Seleccionado”. Al hacer click en “Aceptar”, la información contenida en la tabla de componentes seleccionados se copiará al documento activo de trabajo. Si se selecciona un componente de la base preestablecida, pero cuyo nombre de componente coincide con otro de la base de usuario, aparecerá un mensaje que pregunta: “Se encontró un componente de igual nombre en la base personalizada ¿Prefiere dicho componente?”, debe responderse “Si” o “No”; si el usuario responde afirmativamente, se seleccionará el componente de la base personalizada, en caso contrario, el componente seleccionado será el de la base preestablecida.

Los componentes seleccionados presentarán la identificación “per” seguida de su número de identificación si provienen de la base personalizada y los correspondientes a la base preestablecida mostrarán únicamente su número de identificación correspondiente.

Las pestañas o fichas son:

Propiedades (tabla): Presentación de la base de componentes del sistema, en forma de tabla, semejante a una hoja de cálculo de Excel. Contiene barras de desplazamiento que permiten la navegación horizontal y vertical a través de ella (fig. 15).

Propiedades (individual): En ella se visualiza la totalidad de la información del componente que se encuentre activo en ese momento, en forma desglosada. Esta pestaña se incluye para consultar en una sola pantalla los datos del componente deseado, evitando lo engorroso que puede ocasionarse al hacer uso excesivo de las barras de desplazamiento (fig. 16).

Propiedades (tabla) | Propiedades (individual) | Búsquedas de componentes | Base personalizada

Nº Sust.	Fórmula mínima	Nombre común	Nombre
1	H2	Hidrógeno	Hidrógeno
2	CH4	Gas natural	Metano
3	C2H6		Etilano
4	C3H8		Propano
5	C4H10		1-Butano
6	C4H10		N-Butano
7	C5H12		Pentano
8	C5H12		N-Pentano
9	C5H12		Neo-Pentano
10	C6H14		N-Hexano
11	C7H16		N-Heptano
12			N-Octano
13			N-Nonano
14			N-Decano
15			N-Hidrocarburo

Resultado de búsqueda: <<Primero>> <<Anterior>> <<siguiente>> <<Último>>

Hidrógeno | Siguiente | Aceptar | Cancelar

Sustancias seleccionadas:

Nº Sust.	Nom. Sust.	Nombre	PM	Tc	Pc	w	Gform	pp6KS

Unidades: Temperatura = [K], Presión = [atm], Energía = [J], Cp = [J/K/mol], La entalpía (H) y la energía libre de Gibbs (G), corresponden al estado estándar de formación (T=25°C y P=1 atm).

Limpiar todo | Eliminar todos | Eliminar selec.

Propiedades (tabla) | Propiedades (individual) | Búsquedas de componentes | Base personalizada

Peso molecular	Cp	Tc	Presión crítica	Tc*	Pc*	Factor acéntrico	Gad. de formación	Gad. de formación*	Parámetro PRSM	Parámetro PRSV
1	25.455	0.0185605	33.27	12.79	0.0000032209	0.22	0	6.4930E-14	0	0

Unidades: Temperatura = [K], Presión = [atm], Energía = [J], Cp = [J/K/mol], La entalpía (H) y la energía libre de Gibbs (G), corresponden al estado estándar de formación (T=25°C y P=1 atm).

Hidrógeno | Siguiente | Aceptar | Cancelar

Sustancias seleccionadas:

Nº Sust.	Nom. Sust.	Nombre	PM	Tc	Pc	w	Gform	pp6KS

Unidades: Temperatura = [K], Presión = [atm], Energía = [J], Cp = [J/K/mol], La entalpía (H) y la energía libre de Gibbs (G), corresponden al estado estándar de formación (T=25°C y P=1 atm).

FIGURA 15

FIGURA 16

Búsquedas de componentes: en ella se presentan diversos criterios y opciones de búsqueda. Se debe especificar la cadena o valor a buscar, o parte de éste al hacer uso de ciertos caracteres comodines y según el operador que se desee utilizar.

Se puede especificar el campo de la base en que se desea buscar: Nombre, Peso molecular (PM), Temperatura crítica (Tc), Presión crítica (Pc), Factor acéntrico (w), Entalpía estándar de formación (H_{form}), Energía libre de Gibbs estándar de formación (G_{form}); el operador: =, <, >, ≤, ≥ y like (con el que se pueden utilizar comodines. Ej. nitr* buscará todos los componentes cuyo nombre empiece con nitr); y la dirección de la base en que se desea buscar: arriba o abajo del registro actual o en toda la base (si se utiliza la opción “arriba del registro actual”, la búsqueda se realizará omitiendo todos los componentes que se encuentren después del componente activo). Además se pueden realizar búsquedas más específicas, al añadir hasta tres criterios adicionales, en los que se pueden establecer campos y operadores diferentes.

Al finalizar la captura de las cadenas o valores a buscar, los criterios y operadores, se puede presionar el botón “Buscar ahora” para comenzar la búsqueda. La búsqueda se realiza en las bases de datos del usuario y la predeterminada del sistema al mismo tiempo. Si no se localiza algún componente en cualquiera de estas dos bases, aparecerá un mensaje describiendo esta situación. La base del usuario se considera como la más importante, por lo que si se encuentra un componente que cumpla con los criterios deseados en esta base, se mostrará la plantilla “Base personalizada” descrita a continuación, en caso contrario, se presentará la plantilla “Propiedades (tabla)”; en ambos casos.

FIGURA 17

N.º Sust	Fórmula mínima	Nombre común	Nombre
1	H2	Hidrógeno	Hidrógeno
2	CH4	Metano	Metano
3	C2H6	Etilano	Etilano
4	C3H8	Propano	Propano
5	C4H10	1-Butano	1-Butano
6	C4H10	N-Butano	N-Butano
7	C5H12	1-Pentano	1-Pentano
8	C5H12	N-Pentano	N-Pentano
9	C5H12	Neo-Pentano	Neo-Pentano
10	C6H14	N-Hexano	N-Hexano
11	C7H16	N-Heptano	N-Heptano
12		N-Octano	N-Octano
13		N-Nonano	N-Nonano
14		N-Decano	N-Decano

N.º Set	N.º Sust	Nombre	P.M.	T.c.	P.c.	w	ppRKs
1	8	N-Pentano	72	487	33.2496	0.25143	
2	2	Metano	16	190.555	45.3491	0.01045	
3	Perx1	Hidrógeno	1	7	8	9	
4	Perx2	Propano	0				

FIGURA 18

Base personalizada: en esencia presenta la misma información que la plantilla “Propiedades (tabla)”, pero con la diferencia de que el usuario puede modificar a placer la información contenida en la tabla mostrada, además de poder añadir registros (renglones).

En las plantillas “Propiedades (tabla)”, “Propiedades (individual)” y “Base personalizada” se presentan cuatro botones que se habilitan cuando se realizan búsquedas, con ellos, se puede realizar una navegación teniendo en cuenta solamente a los componentes que cumplan con el criterio de búsqueda establecido; esta navegación es totalmente independiente de las otras barras de desplazamiento que presenta la tabla.

- **Estado de referencia**

En ésta pantalla (fig. 19), se presentan tres opciones para establecer el estado de referencia a utilizar en los cálculos. La primera se refiere al estado estándar (298.15 K y 1 atm), es la seleccionada por defecto y la más comúnmente utilizada. En la segunda opción, puede definirse por el usuario, apareciendo la petición de los datos al hacer click en el botón aceptar (fig. 20). Por último, la tercera opción permite que se especifiquen como referencia las energías de formación.

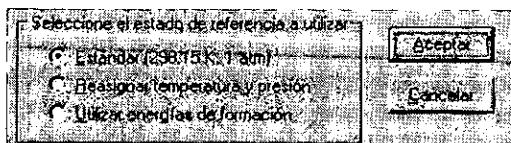


FIGURA 19

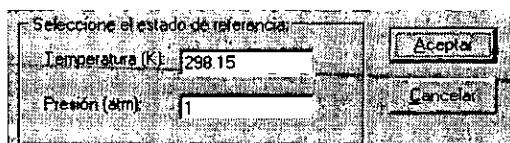


FIGURA 20

- **Unidades**

Se utiliza por defecto el sistema métrico decimal, y se pueden establecer las siguientes unidades de las magnitudes mostradas a continuación (la unidad subrayada, corresponde a la seleccionada por defecto):

Temperatura: Kelvin (K), Rankine (R), Centígrado (°C) y Farenheit (°F)

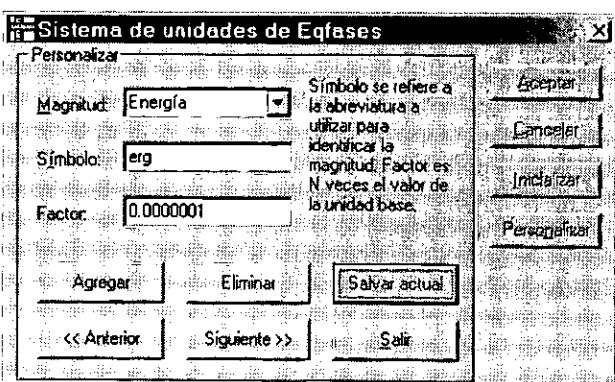
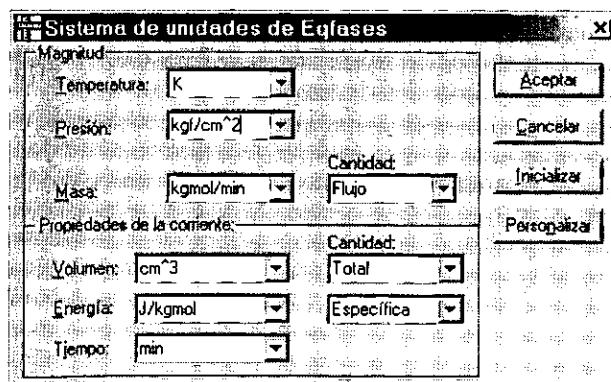


FIGURA 21

FIGURA 22

Presión: atmósferas (atm), bares (bar), kilo pascales (kPa), milímetros de mercurio (mm Hg), libras fuerza por pulgada cuadrada (psia) y kilogramos fuerza por centímetro cuadrado (kg/cm^2).

Masa: kilogramo-mol (kgmol), gramo-mol (gmol), libra-mol (lb), kilogramos (kg), gramos (g) y libras (lb).

Volumen: centímetros cúbicos o mililitros (cm³), decímetros cúbicos o litros (dm³), metros cúbicos (m³) y pies cúbicos (ft³).

Energía: Joules (J), kilo Joules (kJ), calorías (cal) y Unidad Térmica Británica (BTU).

Tiempo: segundos (s), minutos (min), horas (h) y días (días).

Se incluyen además opciones adicionales que permiten tener un manejo más amplio que las cantidades específicas, (que dependen de la cantidad de masa, lo que fue utilizado como única opción en trabajos anteriores), como son el uso de cantidades totales y de flujo, que permiten establecer corrientes de proceso. Dado que la unidad principal es la cantidad de materia, cuando ésta se especifica como un flujo o una cantidad total, cambian de la misma forma las unidades de energía y volumen.

Una aportación de este trabajo es que el usuario puede añadir unidades a las ya existentes, que se guardarán a la base de datos personalizada del usuario. Por ejemplo, si al usuario le piden que reporte los resultados con las unidades de energía en ergios, se puede hacer click en el botón “Personalizar”, y aparecerá una pantalla en donde se muestra la bases de datos del usuario, se debe hacer click en el botón “Aregar” y llenar los campos solicitados:

Magnitud, que puede ser Masa, Presión, Volumen, Energía o Tiempo.

Símbolo, se utiliza para hacer referencia a la unidad a agregar, por ejemplo, kg, erg, min.

Factor, es el N número de veces por el que hay que multiplicar la unidad base para obtener la conversión. Por ejemplo, para convertir de ergios a Joules, el factor es $1(10)^{-7}$. ($1 \text{ erg} = 1(10)^{-7} \text{ J}$).

Al personalizar las unidades del usuario, se tienen en pantalla los botones de navegación “Anterior” y “Siguiente”, que permiten consultar la base de datos. Para modificar algún campo existente, ya sea la magnitud, el símbolo y/o el factor; se debe seleccionar el registro deseado con los botones de navegación, realizar las modificaciones pertinentes y presionar el botón “Salvar actual”.

Si ya no se desea continuar utilizando una unidad definida por el usuario, solo basta posicionarse sobre el registro deseado y hacer click en el botón “Eliminar”. Para regresar a la pantalla de selección de unidades, se debe presionar el botón “Salir”. Para agregar unidades personalizadas en moles, se debe añadir la palabra “mol” al final del *símbolo*, ej.: Tonmol.

• Ecuación de Estado

En esta plantilla se puede especificar la ecuación de estado, la regla de mezclado y –si se desea o requiere– especificar los parámetros de iteracción binaria con que se desea trabajar. Las opciones predeterminadas de trabajo son, ecuación de estado “Redlich–Kwong–Soave–Mathias” y la regla de mezclado “van der Waals, 1 parámetro” (fig. 23).

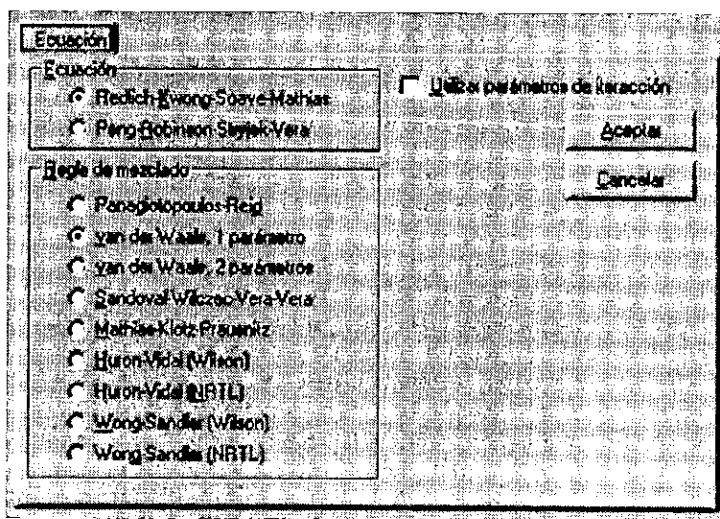


FIGURA 23

Si desea o requiere capturar los parámetros de iteracción binaria, solo basta marcar el cuadro correspondiente, y aparecerán una serie de fichas que presentarán los parámetros que corresponden a la regla de mezclado seleccionada (fig. 24). Los parámetros se muestran en una tabla y para capturar algún valor, basta con posicionarse sobre la celda correspondiente a los componentes deseados y capturar el valor. Debe seguir las reglas de captura de cada parámetro, que se muestran en pantalla, arriba de la tabla. Por ejemplo, en la fig. 25 Se muestra como la captura del parámetro alfa debe cumplir a la regla $a_{ij}=a_{ji}$ y $a_{ii}=a_{jj}=0$ por lo que el sistema copiará todo valor capturado de la tridiagonal inferior a la superior y viceversa, además de que no permitirá capturar valor alguno de la diagonal principal, puesto que estos valores deben ser iguales a cero. Si el puntero del *mouse* se queda estático por un instante sobre alguna celda, aparecerá un recuadro bajo el puntero, indicando las coordenadas de la celda en cuestión.

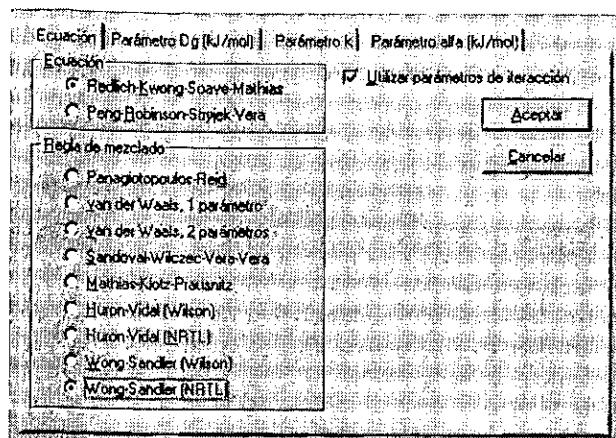


FIGURA 24

Ecuación Parámetro Dg [kJ/mol] Parámetro k Parámetro alfa [kJ/mol]					
Ecuación Parámetro Dg [kJ/mol] Parámetro k Parámetro alfa [kJ/mol]					
defecto: alfa=0. Sólo debe capturar la tridiagonal superior.					
Nitrogen TriI	0		485		
Propano		0		254	
1-Butano	485		0		
N-Butano		254		0	
Neo-Pentano					
Ni-Hexano					
Ni-Heptano					

FIGURA 25

• Parámetros de Convergencia

En esta opción, el usuario puede cambiar los parámetros de convergencia, con lo que se obtendrán un cambio en el tiempo de proceso que el equipo requerirá para encontrar una solución.

El criterio de convergencia se refiere a la exactitud que el usuario requiere para dar por hecho que se encontró la solución o, si se prefiere, es el máximo error que se desea obtener en el resultado. Un valor mayor proporcionará soluciones sin tanta exactitud, pero utilizará un menor tiempo de proceso y menor número de iteraciones; un valor menor tomará mayor tiempo, con más iteraciones, pero con mayor exactitud. El valor preestablecido es 0.00005.

Las iteraciones máximas es el mayor número de veces que se llevará a cabo el ciclo de cálculo para encontrar la solución. El valor establecido por defecto es de 30 iteraciones, y se piensa que es suficiente para establecer que si no se encuentra una solución después de éstas, la solución no existe, el criterio de convergencia no permite encontrar la solución o se trata de un sistema para el cual no responden las ecuaciones de estado, la regla de mezclado o los parámetros de iteración (como es el caso de electrolitos en solución).

El número que especifica la frecuencia de Wegstein especifica cada cuantas iteraciones se debe aplicar este método de aceleración (por defecto: 3). Los límites superior e inferior (-0.6 y 5 respectivamente), se refieren al factor de amortiguamiento del método de Wegstein. Los valores preestablecidos se basaron en experiencias de cálculo y trabajos anteriores.

Parámetros	
Criterio de convergencia	1e-5
Iteraciones máximas	30
Frecuencia de Wegstein	3
Límite inferior	-0.6
Límite superior	5

FIGURA 26

• Tipo de Cálculo

En ésta plantilla se debe seleccionar el tipo de cálculo que se desea realizar. Existen cinco opciones:

Equilibrio Líquido-Vapor: esta opción incluye el tipo de cálculos más utilizados: presión y temperatura de burbuja y de rocío, así como las diferentes formas de calcular problemas del tipo flash.

Equilibrio Líquido-Líquido: presenta dos opciones: cálculo de temperatura incipiente y cálculo de problemas líquido-líquido.

Propiedades de una fase: en este caso, se calculan las propiedades que presenta un fluido y se tiene la opción de que el usuario pueda elegir la fase: Líquido o Vapor.

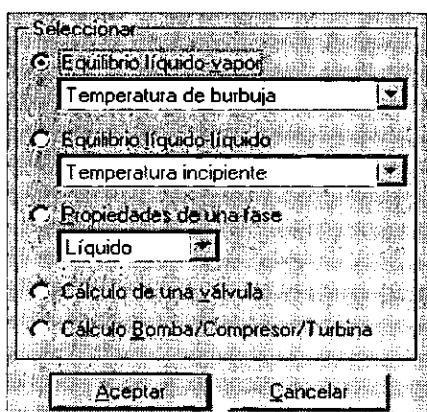


FIGURA 27

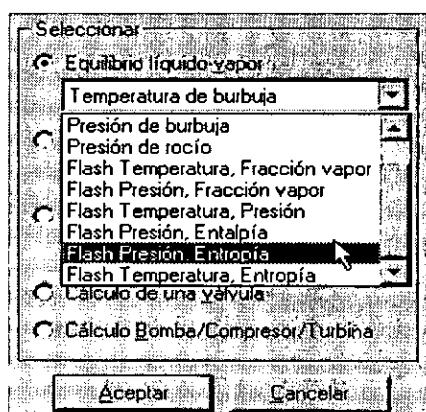


FIGURA 28

Cálculo de una válvula: opción para calcular válvulas. No presenta opción alguna.

Cálculo Bomba / Compresor / Turbina: permite realizar el cálculo de estos equipos. No presentan opciones.

Los datos, condiciones de cálculo, y las opciones específicas de cada problema, se establecen en el documento activo de trabajo, como se muestra a continuación.

- **Documento de trabajo**

Es la pantalla que aparece al iniciar el sistema, y en donde el usuario puede decidir los parámetros, opciones, cantidad de materia de cada componente, etc. para realizar un determinado tipo de cálculo, además de que cuando existen resultados presentes, se habilitan nuevas opciones, para decidir como se deben presentar, guardar o imprimir la información.

Puede existir más de un documento de trabajo a un mismo tiempo, mediante la opción Nuevo del menú Abrir, hasta un límite que depende de las características del equipo en que esté instalado el sistema, tales como la memoria en disco y RAM, etc. Es necesario que exista un documento abierto para que se pueda tener acceso a las otras plantillas y todas las opciones con que cuenta el sistema.

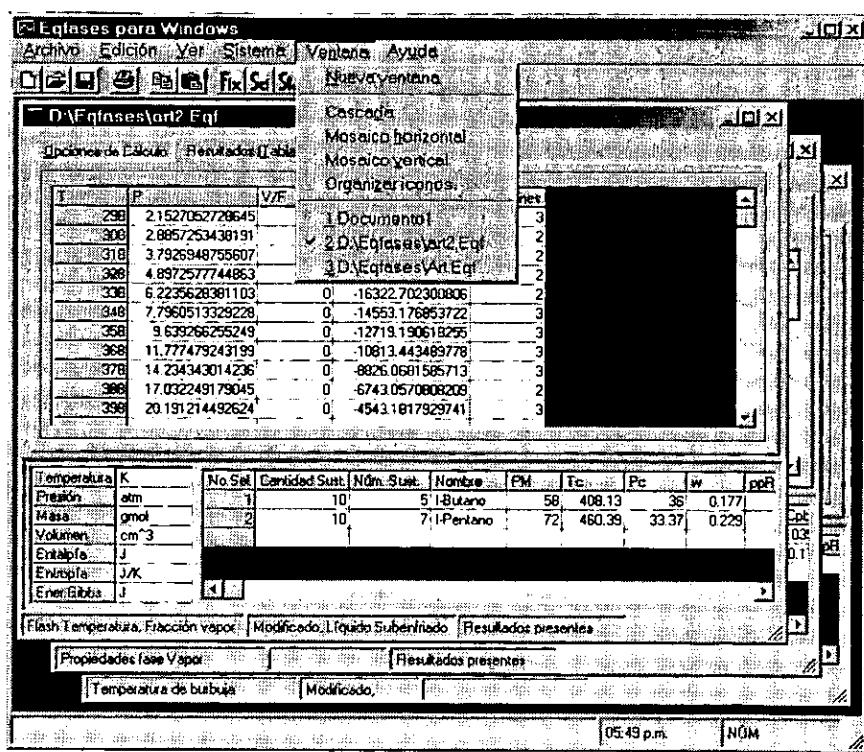


FIGURA 29

En la parte inferior de la ventana, existe una barra de estado, dividida en tres secciones; la primera muestra el tipo de cálculo seleccionado por omisión, establecido a “Temperatura de burbuja”; en segundo lugar, se pueden mostrar diversos avisos que dependen de las condiciones de cada cálculo, como “Vapor Sobrecalentado”, etc. así como “Modificado”, que aparece cuando

el usuario realiza algún cambio a las condiciones de cálculo (unidades, cantidad de materia, componentes, etc.), es decir, que los resultados presentes no corresponden ya a los parámetros de cálculo; la tercera, presenta un letrero que informa sobre el estado de la información de cada documento, como “Calculando...”, “Resultados presentes”.

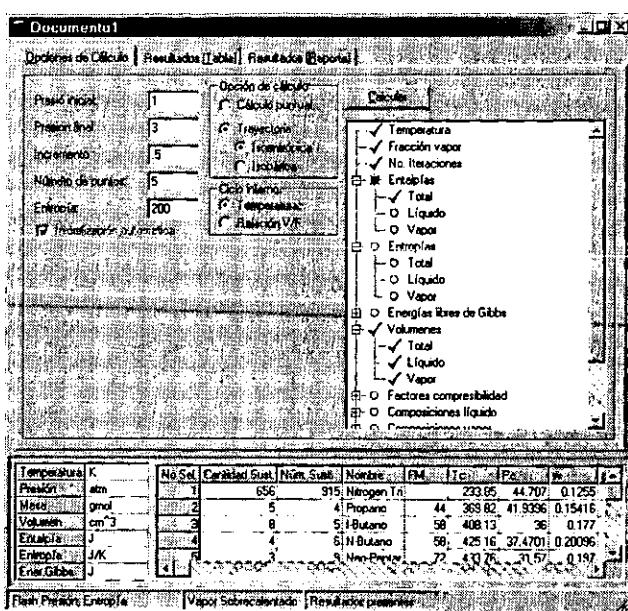
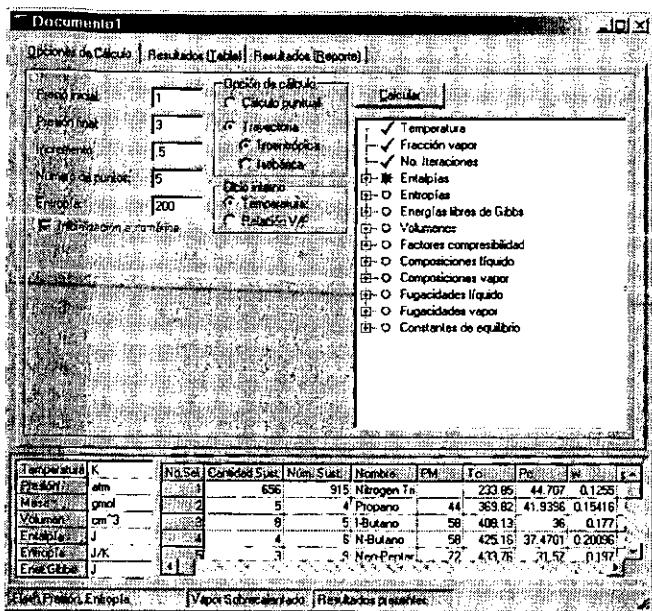
En la parte media-inferior de la ventana de trabajo aparecen dos tablas, la primera contiene las unidades predeterminadas del sistema y la segunda, la selección de componentes del usuario, con una columna en donde se debe capturar la cantidad de materia. La mayor parte de la pantalla es ocupada por diversas fichas, que clasifican la información para que sea sencillo y cómodo al usuario el observar y modificar la información:

“Opciones de Cálculo” es la única ficha que aparece habilitada cuando se inicia el sistema y al abrirse nuevos documentos; es donde el usuario puede establecer los parámetros de cálculo y seleccionar la información que se desea visualizar. En ésta, el usuario establecerá los parámetros y opciones de cálculo, que dependen del tipo de cálculo seleccionado. Cuando se desea realizar el cálculo de trayectorias, se deben especificar tres de cuatro parámetros: punto inicial, final, incremento y/o número de puntos; el cuarto se establecerá automáticamente; los valores que se pueden establecer dependerán de la magnitud o propiedad de que se trate. El botón “Calcular” se debe presionar para verificar que los datos sean válidos (proceso de validación) y realizar el cálculo. Con resultados presentes, se puede escoger que información se mostrará en el árbol que contiene todas las magnitudes y propiedades calculadas, al hacer doble click sobre ellas; la simbología empleada para saber que propiedad está seleccionada para ser visualizada, es la siguiente:

- El elemento se encuentra seleccionado
- El elemento no está seleccionado
- La ramificación se encuentra seleccionada parcialmente

Si se trata de una ramificación, el árbol se expande y contrae al hacer un click sobre el símbolo +, - respectivamente; al hacer doble click en una magnitud ramificada, se invertirá la selección de ésta, por ejemplo, si en la figura 30 se hiciera doble click sobre la ramificación “Entropías”, se seleccionarían las propiedades “Total”, “Líquido” y “Vapor” y su apariencia sería semejante a la mostrada para la ramificación de “Volúmenes”; por otra parte, si se hiciera doble click en la ramificación “Entalpías”, se seleccionarían “Líquido” y “Vapor”, deseleccionándose “Total”.

La ficha “Resultados (Tabla)” presenta la información en forma tabular. Por omisión, siempre se presentan cinco columnas, que por lo general son: variable dependiente, variable independiente, la relación V/F, la entalpía total y el número de iteraciones.



“Resultados (Reporte)” presenta la totalidad de los resultados de cálculos puntuales, con un formato similar al de versiones anteriores a esta. Si se trata de trayectorias, los resultados se despliegan en forma tabular. Existen diversas opciones en esta ficha para modificar el formato de los resultados:

- Tipo de resultados a desplegar: es una lista desplegable precedida por la literal de la variable independiente. Si se calculó una trayectoria, se desplegarán todos los puntos de la variable independiente y la palabra “Trayectoria” que es el elemento seleccionado por omisión y, si el usuario selecciona algún otro elemento de la lista, se generará el reporte para ese cálculo puntual en particular.
- Color, Tipo Tamaño de letra: para utilizar estas opciones, es necesario seleccionar el texto deseado y hacer uso de estas opciones. Los colores que se pueden utilizar son negro, rojo, azul y verde. Los tipos de letra que se pueden emplear, son los mismos que utiliza Windows y dependerá de cada equipo. El tamaño de letra oscila entre los valores 8 y 40.
- Guardar: el archivo se puede guardar con el nombre y en el lugar especificado por el usuario en un cuadro de diálogo de Windows, con formato RTF (texto enriquecido).

- Imprimir: se abre el cuadro de diálogo de configuración de la impresora, donde el usuario especificará como desea la impresión.
- Con las opciones “Cortar” y “Pegar”, se puede tener comunicación con otros paquetes, incluyendo la inserción de texto e imágenes en el reporte.

En este trabajo no se ha pretendido nunca el generar un reporte de una manera profesional (como podría hacerse en procesadores de texto, diseñadores de diapositivas, etc.), pero sí el poseer las herramientas mínimas para manipular la información, acorde a una primera necesidad del usuario. Se debe tener cuidado con la alineación del texto, ya que dependiendo de la fuente empleada, cada letra puede presentar diferentes anchos, es decir, “i” es menos ancho que “w”.

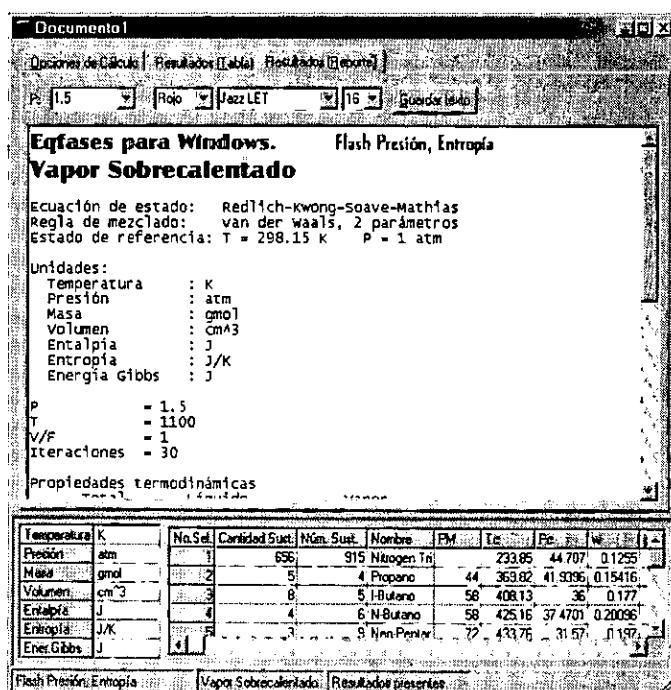
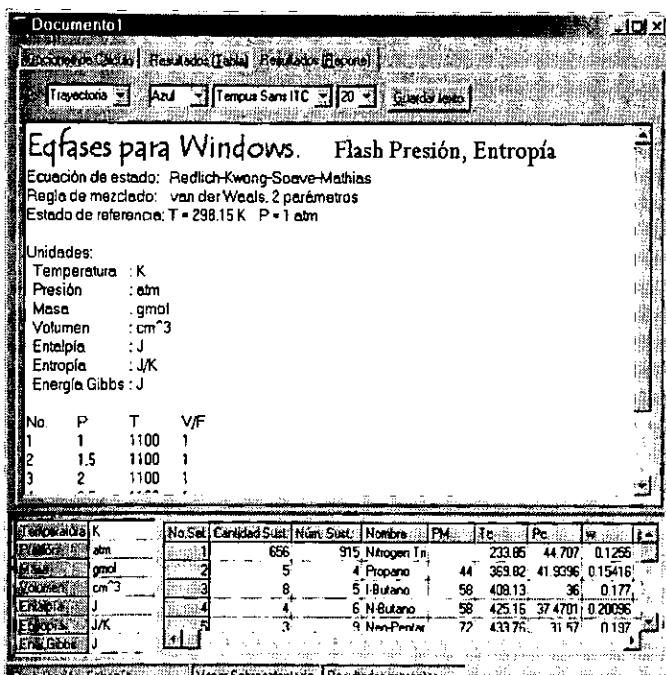


FIGURA 32

FIGURA 33

• Inicialización

Si el usuario desea establecer sus propios valores de inicialización, y no utilizar el método empleado y proporcionado por el sistema, lo puede hacer al marcar el cuadro con el texto “Inicialización automática” en la ficha “Opciones de cálculo” del documento activo de trabajo, y aparecerá un cuadro (figs. 34 y 35) en el que se deben capturar los valores de inicialización del usuario. Hay algunos tipos de cálculo que no cuentan con esta opción.

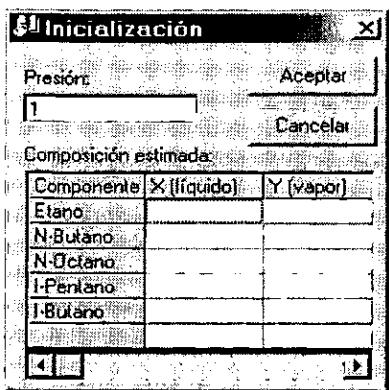


FIGURA 34



FIGURA 35

- **Equilibrio (DLL)**

El código fuente utilizado para generar la DLL, se encuentra en formato de Fortran 77, ya que se tomaron como base la programación de las rutinas de cálculo de propiedades de trabajos anteriores, para manejar un estándar de programación.

Los parámetros que recibe la DLL desde Visual Basic presentan diversos problemas en: ejecución anormal en el paso de matrices y arreglos; no acepta matrices ni arreglos dinámicos; no devuelve los parámetros correctamente (regresa basura). Dichos problemas se resolvieron al utilizar unas cuantas variables en el paso de parámetros, siendo de tipo real y entero; las propiedades, composiciones, etc. de los componentes, las opciones de cálculo, factores de conversión de unidades, etc. se pasan a la DLL mediante un archivo temporal de intercambio.

La DLL puede ser llamada desde cualquier programa que pueda hacerlo y que respete los tipos de variables, el orden y el formato que se describen a continuación. Esto es muy importante, ya que se puede generar otra interfaz, que calcule otro tipo de situaciones específicas y/o particulares con las rutinas de cálculo existentes en la DLL.

Los datos que se pasan de Visual Basic a Fortran se encuentran en una sola columna, es decir, que a cada dato le sigue un "ENTER". Los datos que se pasan de Fortran a Visual Basic se encuentran en forma de tabla: los datos se separan por un determinado número de espacios, y cada renglón (o registro) se termina con una "A". Esto se debe a que el formato respectivo es más sencillo de procesar en el lenguaje que recibe la información. Por simplicidad y para evitar confusiones, los tipos de datos mostrados a continuación, corresponden a los utilizados en Visual Basic.

Los parámetros que Visual Basic pasa directamente a Fortran son:

TABLA 10

Número de parámetro	Tipo	Descripción
1	Integer	Número de componentes: 1 a 20
2	Integer	Ecuación a utilizar: 1 = RKSM, 2 = PRSV
3	Integer	Regla de mezclado: 2 = van der Waals clásica de un parámetro 3 = van der Waals clásica de dos parámetros 4 = Panagiotopoulos-Reid 5 = Sandoval-Wilczek-Vera-Vera 6 = Mathias-Klotz-Praunitz 7 = Huron-Vidal (Wilson) 8 = Huron-Vidal (NRTL) 9 = Wong-Sandler (Wilson) 10 = Wong-Sandler (NRTL)
4	Double	Valor de la variable independiente
5	Double	Valor inicial de la variable dependiente
6	Double	Valor final de la variable dependiente
7	Double	Tamaño de paso
8	Integer	Número máximo de iteraciones
9	Integer	Frecuencia del Wegstein
10	Double	Límite inferior del Wegstein
11	Double	Límite superior del Wegstein
12	Double	Criterio de convergencia
13	Double	Temperatura de referencia
14	Double	Presión de referencia
15	Integer	Tipo de cálculo: 1 = Líq.-Vap. Tburb 2 = Líq.-Vap. Trocio 3 = Líq.-Vap. Pburb 4 = Líq.-Vap. Procio 5 = Flash T V/F, isotérmico 51 = Flash T V/F, Vaporización constante 6 = Flash P V/F, Vaporización constante 61 = Flash P V/F, Isobárico 7 = Flash T P, isotérmico 71 = Flash T P, isobárico 8 = Flash P H, ciclo interno T, isobárico 81 = Flash P H, ciclo interno T, Isoentálpico 9 = Flash P H, ciclo interno es V/F, isobárico 91 = Flash P H, ciclo interno es V/F, isoentálpico 10 = Flash P S, ciclo interno es T, isobárico 101 = Flash P S, ciclo interno es T, isoentrópico 11 = Flash P S, ciclo interno es V/F, isobárico 111 = Flash P S, ciclo interno es V/F, isoentrópico 12 = Flash T S, ciclo interno es P, isotérmico 121 = Flash T S, ciclo interno es P, isoentrópico 13 = Flash T S, ciclo interno es V/F, isotérmico 131 = Flash T S, ciclo interno es V/F, isoentrópico 14 = Temperatura incipiente de líquido 15 = Flash Líq.-Líq. Isotérmico 151 = Flash Líq.-Líq. Isobárico 20 = Propiedades de la fase líquida 21 = Propiedades de la fase vapor
16	Integer	Inizialización automática: 0 = No, 1 = Si

Los archivos de intercambio de Visual Basic a Fortran, son:

Datos de iteracción binaria para el uso de la regla de mezclado (PAR.TXT): tres matrices de datos, de dimensiones (nc, nc): KO, KP, y KQ. Inicialización (INIC.TXT) con un(os) vector(es) de composición Y(nc) y/o X(nc). Archivo que contiene los factores de conversión y los datos sobre los componentes (DATOS.TXT):

TABLA 11

Tipo	Descripción
Double	Flujo total
Double	Factor de conversión para la Temperatura
Double	Factor de conversión para la Presión
Double	Factor de conversión Masa para el Volumen
Double	Factor de conversión Masa para la Energía
Double	Factor de conversión para el Volumen
Double	Factor de conversión para la Energía
Double	Factor de conversión para el Flujo (energía) = 1 si es específico.
Double	Factor de conversión para el Flujo (volumen) = 1 si es específico.
Datos de los componentes (en un ciclo de $i = 1, 2, \dots, nc$)	
Double	Temperatura crítica (i)
Double	Presión crítica (i)
Double	Composición (i)
Double	Peso Molecular (i)
Double	Entalpía de referencia (i)
Double	Energía libre de Gibbs de referencia (i)
Double	Factor acéntrico (i)
Double	Valor del parámetro polar de Mathias (i)
Double	Constante A del calor específico (i)
Double	Constante B del calor específico (i)
Double	Constante C del calor específico (i)
Double	Constante D del calor específico (i)
Double	Constante E del calor específico (i)
Double	Constante F del calor específico (i)

Los archivos con los resultados de cálculo (RESULT.TXT Y COMP.TXT) son:

TABLA 12 (RESULT.TXT)

Tipo	Descripción
Double	Variable dependiente A
Double	Variable dependiente C
Double	Entalpía total
Double	Entropía total
Double	Energía libre de Gibbs total
Double	Volumen total
Double	Factor de compresión total
Double	Entalpía del líquido
Double	Entropía del líquido
Double	Energía libre de Gibbs del líquido
Double	Volumen del líquido
Double	Factor de compresión del líquido
Double	Entalpía del vapor o líquido 2
Double	Entropía del vapor o líquido 2
Double	Energía libre de Gibbs del vapor o líquido 2
Double	Volumen del vapor o líquido 2
Double	Factor de compresión del vapor o líquido 2
Integer(5)	Número de iteraciones
String(2)	'A' para delimitar el final de cada registro (renglón) de datos

Cantidad de materia, coeficientes de fugacidad y constante de equilibrio $i = 1, 2, \dots, nc$

TABLA 13 (COMP.TXT)

Tipo	Descripción
Double	Cantidad de materia del vapor (i) o líquido 2 (i)
Double	Coeficiente de fugacidad del vapor (i) o líquido 2 (i)
Double	Cantidad de materia del líquido (i)
Double	Coeficiente de fugacidad del líquido (i)
Double	Constante de equilibrio
String(2)	'A' para delimitar el final de cada registro (renglón) de datos

Es posible que aparezcan los siguientes archivos si es que se utilizó la extrapolación

EXTRALIQ.TXT: con el texto "Se utilizó extrapolación para el líquido"

EXTRAVAP.TXT: con el texto "Se utilizó extrapolación para el vapor"

- **Acerca de**

Al arrancar el sistema, aparece una pequeña pantalla como introducción al sistema, así como de su realización y se mantiene durante el tiempo en que el sistema lee los tipos de letra y se carga el sistema según las características del equipo; con la opción "Acerca de..." en el menú "Ayuda", se puede tener acceso a los créditos de la realización del sistema así como a la información general del sistema.

- **Ayuda en línea**

Está realizada en lenguaje HTML, por razones que se detallan en el Apéndice B y tiene por objetivo el brindar una referencia rápida sobre cómo utilizar el sistema de forma correcta y así obtener los mejores resultados con un el mínimo de esfuerzo.

Dada la influencia y extensión que tiene Internet en nuestros días, que el sistema presentado solo puede ser ejecutado en plataformas de 32 bits (Windows 9x, NT 4.0, 2000, Me), el equipo es prácticamente seguro que cuente mínimo con algún paquete que pueda interpretar los códigos HTML y desplegarlos, como el Explorador de Windows, Netscape Navigator, etc.

La ayuda en línea se compone principalmente de este capítulo 3, aunque también incluye cierta información de otros capítulos y apéndices que pueden servir de referencia al usuario.

Procedimiento para llevar a cabo un cálculo

1. Elegir por lo menos un componente en la opción “Seleccionar compuestos” del menú “Sistema”
2. Proporcionar la cantidad de materia de cada compuesto en la tabla de componentes que se encuentra en la parte inferior del documento activo.
3. En caso necesario, ajustar las unidades, parámetros y opciones de cálculo deseadas desde el menú “Sistema” (descritas anteriormente)
4. Verificar las opciones que aparecen en el documento (cálculo puntual o trayectoria, inicialización automática, etc.), y proporcionar los datos que se piden
5. Hacer un “click” en el botón Calcular.

Capítulo 4 Aplicaciones

Cualquier sistema de cómputo es inútil si no responde a una necesidad o a la resolución de un problema. Una de las principales razones del sistema que se presenta junto con este trabajo, es el apoyar la educación que, a mi particular punto de vista, es favorecida enormemente si los conocimientos se adquieren a través de ejemplos y problemas que involucren situaciones reales, tangibles y no meramente abstractas en los que uno puede ni siquiera saber que está haciendo, además de perder el objetivo que se estaba persiguiendo desde el principio.

Por otra parte, es común que en el campo profesional exista una falta de información sobre las propiedades de las sustancias y sus interrelaciones, además de que se deben realizar cálculos que pueden llegar a ser muy complicados pero, sobretodo, bastante laboriosos y en los que el más pequeño descuido puede producir un gran error. Por lo anterior, este sistema está diseñado para resolver problemas de equilibrio de fases, con el enfoque de ingeniería, es decir, que el fin es la aplicación de los conceptos en la solución de problemas.

Un simulador de procesos es un sistema comercial robusto, que ofrece muy diversas características, pero que por lo mismo requiere para su operación de capacidades de cómputo y monetarias que están al alcance de una algunas de empresas y escuelas de educación superior. Por otro lado, al ser sistemas de uso específico, requieren que la persona responsable de su manejo tenga un conocimiento avanzado sobre el sistema, sus procedimientos, además de que debe ser capaz de interpretar con precisión cada dato, valor, opción y secuencia que el sistema presente.

Este sistema no es ni pretende ser un simulador –aunque propone una manera de calcular diversos equipos y condiciones de proceso de manera secuencial– pero si el proporcionarle al usuario un sistema de bajos requerimientos y accesible a toda persona que pueda contar con una PC con Windows 9x (ver requerimientos del sistema en el Apéndice).

En los ejemplos siguientes, se espera mostrar las diferentes bondades que ofrece este sistema, así como su versatilidad.

Consiste en conocer las propiedades de las corrientes de un proceso de la Planta criogénica, además de realizar un análisis de lo que pasa en cada etapa del proceso, cuya finalidad es la de obtener a la salida metano con un alto grado de pureza, respecto a la alimentación de una corriente de gas natural consistente principalmente de metano, seguido de etano y en menor proporción de propano, n-butano y n-pentano.

Las condiciones de las corrientes y el diagrama del proceso son los siguientes:

TABLA 14: CONDICIONES DE LAS CORRIENTES

Corriente	T (K)	P (bar)	Fase
1	340	75.2	Gas
2		58.6	Gas
3	290	57.9	
4	261.7	57.4	
5	250	56.8	
6	236.1	56.3	
7	221.1	55.7	
8	211.1	55.2	
9	211.1	55.2	Vapor
10		28.6	
11	211.1	55.2	Líquido
12		29.7	
13		29.7	Vapor
14		29.7	Líquido
15		29.0	

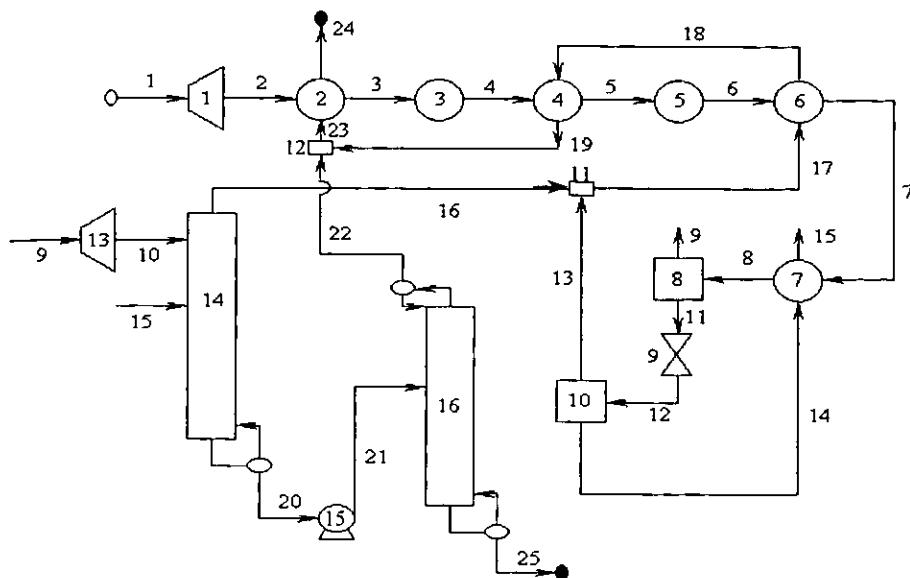


Figura 36. DIAGRAMA DE PROCESO Y CLAVES DEL EQUIPO

No.	Clave equipo
1	GC201
2	EA203
3	EA204
4	EA205
5	EA206
6	EA207
7	EA208
8	FA205
10	FA206
13	GC202
14	DA201
15	GA201/R
16	DA202

TABLA 15: ALIMENTACIÓN DEL PROCESO (CORRIENTE 1)

Componente	Flujo (kgmol/h)	Composición (z_i)
CH ₄	7620	0.8649
C ₂ H ₆	687	0.0780
C ₃ H ₈	300	0.0341
nC ₄ H ₁₀	158	0.0179
nC ₅ H ₁₂	45	0.0051
Total	8810	1.0

a) Análisis del proceso:

Un problema como el que se plantea en este momento, se debe comenzar con un análisis de los datos (tablas 14 y 15) y de las incógnitas. Se debe recordar que un problema bien planteado, está resuelto en gran medida. En primer lugar, se debe observar el diagrama, que 36 presenta un reto muy laborioso para resolverlo manualmente, además de que se desea utilizar un método rigorista para obtener los resultados.

La inspección detallada del proceso revela que las corrientes que retornan y afectan a otras anteriores (recirculaciones), solo lo hacen desde el punto de vista energético. Por lo anterior, podemos decir que se trata de un proceso lineal en cuanto al flujo, ya que la alimentación se dirige y divide siempre hacia una de las corrientes de salida del proceso a través de los equipos. Las recirculaciones de flujo que presenta el proceso, se manejan para que funcionen las torres de separación, más no afectan ninguna corriente anterior a ellas, además de que consideran como parte de estos equipo.

Existe cierta integración térmica en el proceso debida al flujo en los intercambiadores de calor, por lo que se requeriría para su cálculo de un método secuencial para encontrar sus condiciones de operación, pero la información que suministra el proceso elimina la necesidad de hacerlo, como se discute más adelante y en el capítulo 2.

Se puede construir una matriz de incidencia (tabla 16) para mostrar en una tabla las relaciones que existen entre los equipos y las corrientes, al escribir el número de equipo del lado izquierdo de la tabla para representar los renglones o filas, y en la parte superior el número de corriente para las columnas. Esta matriz se construye al identificar cada corriente (columna) con un 1 para las corrientes que entran a un equipo (filas) y con un -1 para representar las corrientes que salen de estos.

Por ejemplo, la turbina GC201 (equipo 1) presenta una entrada (“1” en las coordenadas 1, 1) y una salida (“-1” en las coordenadas 1, 2). Para efectos de la construcción de la matriz, el equipo 9 es la válvula, además de que se toma como equipo 11 la unión de las corrientes 13 y 16, y equipo 12 la unión de las 19 y 22.

La tabla 16 muestra como de los equipos 1 a 8 hay un comportamiento lineal del avance de la corriente de alimentación, mismo que se mantiene si se observa que el número de la corriente de entrada es precedida inmediatamente del número de la corriente de salida para todos los equipos del proceso (se resalta en la tabla con \ \); esta tabla se complementa con el diagrama del proceso, por lo que deben analizarse en conjunto. Los intercambiadores de calor tienen dos entradas y dos salidas, y aunque hay un intercambio energético entre ellas, no presentan ninguna posibilidad de mezclar las corrientes; además de que reflejan la misma tendencia en la tabla de que la segunda corriente de alimentación es inmediatamente precedida de la segunda corriente de salida (/ /).

TABLA 16. MATRIZ DE INCIDENCIA

Equipos	Corrientes																										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25		
1	1	-1																									
2		1	-1																							1	-1
3			1	-1																							
4				1	-1																						
5					1	-1																					
6						1	-1																				
7							1	-1																			
8								1	-1																		
9									-1																		
10										1	-1																
11											1	-1															
12												1	-1														
13												1	-1														
14													1														
15														1													
16															1												-1

En el capítulo 2 se discute el planteamiento teórico de resolución de los problemas de equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido, mismo que en este momento podemos retomar para conocer la mejor manera de comenzar a resolver el problema.

Podemos conocer las condiciones de una corriente, mediante la resolución de un problema flash líquido-vapor y como se estableció en el Capítulo 2 que las variables que se deben especificar para resolver este tipo de problemas, son las composiciones (o flujos) de la alimentación, más dos propiedades de dicha corriente, esto es T, P; T, V/F; P, H; P, S; etc.

Se debe recordar que el sentido natural de los procesos es hacia el equilibrio, por lo que al someter una sustancia a una separación flash, esta tenderá a modificar sus propiedades de acuerdo a las condiciones, para alcanzar un equilibrio, por lo que al aplicar un cálculo flash líquido-vapor a una corriente, se puede conocer el número de fases presentes, así como sus proporciones, composiciones y demás propiedades, considerando que dicha corriente presenta un equilibrio.

En el caso del problema planteado, las corrientes 1 a 8 presentan los mismos flujos individuales y composición de la tabla 14, debido a que no existe ningún equipo o accesorio que las modifique; para las corrientes que cuentan con ambos datos de T y P, debemos encontrar sus condiciones, con un cálculo flash P-T, con la sencillez que ofrece el sistema.

Para el caso de las turbinas y la bomba, se desarrollaron rutinas para resolver estos equipos, ya que éstas requieren precisamente los datos que el problema proporciona. Para las turbinas: flujos (o composiciones) de la alimentación, la temperatura y presión de entrada al equipo, la presión de salida y, la eficiencia del equipo o la temperatura de salida (ver capítulo 2). En el caso de la válvula, basta especificar los flujos (o composiciones) de la alimentación, la temperatura y presión de entrada, además de la presión de salida (ver capítulo 2).

Las torres DA201 y DA202 no se resolverán, ya que su resolución escapa a los objetivos planteados para este trabajo. Aunque en cada plato de una torre de destilación se llega a un estado de equilibrio que involucra un problema flash individual, se deben conocer un gran número de variables que afectan a la torre en su conjunto, como el tipo de torre, los platos de alimentación, el número y tipo de platos, la altura de las torres, el grado de recirculación de los recalentadores, el condensador parcial de la torre DA202, etc. Al desconocerse la situación de las torres, también se desconocen las corrientes subsiguientes (16 a 25) y lo necesario para calcular la bomba GA201/R.

Por lo que cabe al procedimiento de cálculo y basándose en la información anterior, optamos por la resolución secuencial del proceso, iniciando por la turbina GC201, hasta llegar a las corrientes 10, 13 y 15. En cuanto a la entrada de datos y operación del sistema, en esta sección solo se mencionarán los pasos básicos y mínimos, pensando en que para este punto, el usuario ya tiene una ligera idea de cómo utilizarlo, además de que cuenta con el sistema y la descripción del capítulo anterior.

b) Procedimiento de cálculo utilizando el sistema:

El primer paso, es discutir y establecer la manera en la que se capturen los datos y se reporten los resultados en el sistema; los procesos en nuestro país cuentan con tecnologías de diversas regiones del mundo, y es común tener una mezcla de diversos sistemas de unidades, así, más conveniente es realizar una homogenización de las unidades que se obtienen del proceso para contar con información clara y congruente, tanto en los datos, como en los reportes de resultados. Así, se establecerá el sistema de unidades con la opción UNIDADES del menú SISTEMA de acuerdo al problema (como se muestra en la figura 37).

El segundo paso es establecer la ecuación de estado, los parámetros de cálculo y el estado de referencia que se utilizarán para el cálculo de propiedades termodinámicas. La ecuación de estado recomendada es Peng–Robinson–Stryjek–Vera, con los parámetros de interacción binaria de la regla de mezclado van der Waals, 1 parámetro. Se utilizarán los parámetros de cálculo predefinidos del sistema y el estado referencia serán $T = 298.15\text{K}$ y $P = 1\text{atm}$:

Temperatura	K
Presión	bar
Masa	kgmol/h
Volumen	cm ³ /h
Entalpía	J/h
Entropía	J/hK
Ener.Gibbs	J/h

FIGURA 37

Utilizando la opción ECUACIÓN DE ESTADO del menú SISTEMA, elegir la ecuación de estado Peng–Robinson–Stryjek–Vera; la regla de mezclado van der Waals de 1 parámetro debe estar seleccionada y se debe activar el recuadro UTILIZAR PARÁMETROS DE INTERACCIÓN, con lo que aparecerá la lengüeta donde se deben capturar los parámetros (figura 38).

Metano	Ethan	Propano	N-Butano	N-Pentano
Metano	0.0026	0	.014	.0133
Ethan	.0026	0	.0011	.0096
Propano	.014	.0011	0	.0033
N-Butano	.0133	.0096	.0033	0
N-Pentano	.023	.0076	.0267	.0174

FIGURA 38

La regla de mezclado establece que $k_{ij} = k_{ji}$, $k_{ii} = k_{jj} = 0$, donde k es el parámetro de interacción binaria. Solo se puede capturar la tridiagonal superior aunque para efectos del sistema, éste despliega la otra tridiagonal. Debe notarse también que la diagonal principal no se puede modificar, y sus valores están igualados a cero. Los parámetros utilizados son:

TABLA 16

	Metano	Etano	Propano	n-Butano	n-Pentano
Metano	0	-0.0026	0.014	0.0133	0.023
Etano		0	0.0011	0.0096	0.0078
Propano			0	0.0033	0.0267
n-Butano				0	0.0174
n-Pentano					0

Verificar los valores de las opciones ESTADO DE REFERENCIA y los PARÁMETROS DE CONVERGENCIA del menú SISTEMA.

Como tercer y último paso se deben establecer los componentes con los que se trabajará, empleando la opción SELECCIONAR COMPONENTES del menú SISTEMA. Después se deben capturar los flujos de alimentación de cada componente en la columna Cantidad Sust. de la tabla de componentes del documento activo (ubicado en la parte inferior del documento –figura 39–):

No.Sel	Cantidad Sust.	Nº Sust.	Nombre	FM	Tc	Pc	w	
1	7620	2	Metano	16	190.555	45.3491	0.01045	
2	687	3	Etano	30	305.43	48.1595	0.09781	
3	300	4	Propano	44	369.82	41.9396	0.15416	
4	158	6	N-Butano	58	425.16	37.4701	0.20096	
5	45	8	N-Pentano	72	469.7	33.2496	0.25143	

FIGURA 39. TABLA DE LA CANTIDAD DE SUSTANCIA Y PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES SELECCIONADOS.

Por el lado del proceso, se puede observar en la tabla 14 que las corrientes que carecen de datos de temperatura, son las salidas de algún equipo (turbinas GC201 y GC202, los separadores flash FA205 y FA206, la válvula 9 y el intercambiador de calor EA208). Para el cálculo de las turbinas, los separadores flash y la válvula, se cuenta con rutinas especialmente diseñadas para este fin y con los datos que suministra el problema. Para el intercambiador de calor EA208, se debe pensar en una solución que requiere de un balance de energía. Los detalles de cada cálculo, se comentarán más adelante, en la secuencia de cálculo.

Para encontrar las condiciones de las corrientes 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 11, basta realizar un cálculo flash T-P, dado que éstas son las variables proporcionadas como datos. El cálculo del flash permite conocer el número de fases, proporción, composición y propiedades de las mismas.

Para tener una mejor comprensión y llevar un seguimiento de lo que le ocurre a la corriente conforme avanza en el proceso, es conveniente –y además ilustrativo– utilizar un método gráfico que nos ubique rápidamente. Esto se logra al generar las curvas Presión–Temperatura (P–T) y Presión–Entalpía (P–H), para lo que se pueden utilizar las rutinas de Temperatura y Presión de burbuja y de rocío, en la modalidad de generación de Trayectorias (dado que las rutinas reportan también la entalpía total, es válido para ambas curvas). Es muy importante recalcar que estas curvas solo son válidas a una composición constante, por lo que solo podrán guiarnos desde la entrada del proceso (corriente 1), hasta la entrada del tanque FA205 (corriente 8), que se separa en dos fases –líquida y vapor– con un cambio en la composición. Es muy interesante ver como varían las propiedades de la mezcla a medida que avanza por los equipos, tanto en el nivel energético, como en las fases y proporciones.

Los pasos que se siguieron para llevar a cabo la construcción de los diagramas P–T y P–H a través del sistema, comenzando por la curva de burbuja (aunque los cálculos descritos solo involucran a la temperatura y la presión como parámetros, reportan la entalpía total, la del líquido y la del vapor, por lo que este método puede generar los dos diagramas), se resumen a continuación:

1. Primero se debe pensar un poco en los puntos iniciales de cálculo, y que existen límites mínimos de temperatura y presión que, en escalas absolutas se trata del cero. Pero también se debe pensar en términos reales, basados principalmente en una naturaleza estimada de la mezcla, es decir, basándose en información previa, como puede ser un promedio de los puntos de ebullición de los componentes de la mezcla de que trate. Pero la presión es una variable más manejable que la temperatura, en el sentido de que se pueden manejar presiones al alto vacío con facilidad, respecto a trabajar en condiciones criogénicas.
2. Por lo anterior, se sugiere iniciar el diagrama con un cálculo de temperatura de burbuja, debido a que se obtendría la parte del diagrama en que se representan las condiciones mínimas de presión y temperatura a las que se comienza a presentar una región líquido–vapor. La menor presión que se maneja en este proceso es de 28.6bar, pero para efectos de construir un diagrama más completo, podemos utilizar como presión inicial 0.5bar.

3. A partir del conocimiento de la temperatura de burbuja, se puede comenzar el cálculo de una trayectoria de presión de burbuja, observando que las variaciones establecidas de temperatura sean que los de la presión y, cuando así suceda, se debe utilizar otro tipo de cálculo (siguiente punto) para controlar la variable que presente mayores variaciones.
4. Trayectoria de cálculo de temperatura de burbuja (correspondiente al punto en que la presión presentaba cambios importantes) hasta obtener variaciones de temperatura más significativos. El ciclo de cálculo de los puntos de burbuja termina hasta llegar a un punto en las cercanías del punto crítico en que el sistema requiere de un número de iteraciones cada vez más elevado.

Construcción de la curva de rocío:

5. El método es idéntico al descrito para la curva de burbuja, excepto que se utilizarán las rutinas de cálculo de trayectoria de temperatura y presión de rocío, hasta llegar a las proximidades del punto crítico.

Los diagramas generados, se muestran en las figuras 38 y 39, después de los cálculos de las corrientes 1 a 8, para incluir en ellas las condiciones de estas corrientes.

c) Cálculos:

El primer equipo del proceso es una turbina, y se debe recordar que se emplean con el propósito de obtener energía a partir de la corriente. Dado que el fin del proceso es obtener un alto grado de pureza del metano, y que todos los componentes son gases a condiciones ambientales, se debe disminuir gradualmente la temperatura y la presión de la corriente de alimentación (340K y 75.2bar), hasta que se obtengan dos fases que permitan la separación, que es el fin de la turbina y el tren de intercambiadores de calor que la siguen; debe notarse que el EA204 y el EA206 emplean refrigerante como medio de enfriamiento.

Los cálculos y resultados emitidos por el sistema se resumen a continuación, haciendo uso de una combinación de los reportes que presenta el sistema.

GC 201 (Turbina 1)

Unidades: T en K, P en bar, V en cm^3/h , H en J/h, S en $\text{J}/\text{h}\cdot\text{K}$, Trabajo en J/h

Datos del equipo:

Presión inicial	: 75.2
Temperatura inicial	: 340
Presión final	: 58.6
Eficiencia adiabática	: 0.8
Temp. Ambiente	: 298

Los resultados son:

Trabajo reversible (Wrev: Diferencia de entalpías a la entrada y salida)	: -5.283E+09
Trabajo real (Trabajo reversible * eficiencia)	: -4.226E+09
Trabajo perdido (Temperatura ambiente * Entropía generada)	: 9.795E+08
Entropía generada (entropía real de salida menos la entropía de la entrada)	: 3.287E+06

El reporte resumido en forma de tabla que presenta el sistema es el siguiente:

*** Primer Flash: *** (condiciones de la corriente 1)

T	P	V/F	H Tot	Iteraciones	V Tot
340	75.20	1	9.96E+08	4	2.95E+06

*** Segundo Flash: ***

P	T	V/F	H Tot	Iteraciones	V Tot
58.6	320.18	1	-4.29E+09	5	3.54E+06

*** Tercer Flash: *** (condiciones de la corriente 2)

P	T	V/F	H Tot	Iteraciones	V Tot
58.6	322.73	1	-3.23E+09	4	3.59E+06

Opciones de Cálculo		Resultados (Tabla)		Resultados (Reporte)	
T	P	V/F	H Tot	Iteraciones	V Tot
340	75.20	1	9.96E+08	4	2.95E+06
P	T	V/F	H Tot	Iteraciones	V Tot
58.6	320.18	1	-4.29E+09	5	3.54E+06
P	T	V/F	H Tot	Iteraciones	V Tot
58.6	322.73	1	-3.23E+09	4	3.59E+06

FIGURA 40. APARIENCIA DEL REPORTE EN FORMA DE TABLA PARA LA TURBINA GC201

A partir de los resultados, puede observarse que la temperatura y la presión descendieron en 17.3K y 16.6bar, respectivamente y que se tiene un vapor sobrecalentado ($V/F = 1$). Si bien el cambio de temperatura no es muy significativo, si lo es el cambio en la presión, por lo que el volumen de la corriente se incrementó. En esta etapa se calculan las propiedades de las corrientes

1 y 2 (resultados del primer y tercer flash, respectivamente). El trabajo real es la cantidad de energía que generó la turbina y que puede utilizarse para otro proceso o equipo, que es un ejemplo claro de cogeneración de energía. Debido a que no existe ningún cambio de fase, las composiciones se mantienen sin cambio hasta el momento.

Para las corrientes siguientes, hasta el intercambiador EA208, se debe recordar que los flujos no cambian, y se deben calcular sus propiedades a partir de un flash T, P en su modalidad de cálculo puntual, como se muestra a continuación de manera resumida:

Condiciones corriente 3:

Flash Temperatura, Presión *Vapor Sobrecaleñadado.*
 Unidades: T en K, P en bar, H en J/h, S en J/h· K

Datos:

Temperatura : 290
 Presión : 57.9

T	P	V/F	H Tot	Iteraciones
290	57.9	1	-1.70E+10	4

Composiciones mol: Sin cambio respecto a la alimentación (todo es vapor: V/F = 1)

Corriente 4:

Flash Temperatura, Presión
 Unidades: T en K, P en bar, H en J/h, S en J/h· K

Datos:

Temperatura : 261.7
 Presión : 57.4

T	P	V/F	H Tot	Iteraciones
261.7	57.4	0.98	-3.17E+10	10

Composiciones mol:

x(metano)	x(etano)	x(propano)	x(n-butano)	x(n-pentano)	y(metano)	y(etano)	y(propano)	y(n-butano)	y(n-pentano)
0.360	0.143	0.167	0.216	0.114	0.875	0.077	0.031	0.014	0.003

Corriente 5:

Flash Temperatura, Presión
 Unidades: T en K, P en bar, H en J/h, S en J/h· K

Datos:

Temperatura : 250
 Presión : 56.8

T	P	V/F	H Tot	Iteraciones
250	56.8	0.95	-3.94E+10	11

Composiciones mol:

x(metano)	x(etano)	x(propano)	x(n-butano)	x(n-pentano)	y(metano)	y(etano)	y(propano)	y(n-butano)	y(n-pentano)
0.409	0.162	0.175	0.181	0.073	0.890	0.073	0.026	0.009	0.001

Corriente 6:

Flash Temperatura, Presión

Unidades: T en K, P en bar, H en J/h, S en J/h·K

Datos:

Temperatura : 236.1

Presión : 56.3

T	P	V/F	H Tot	Iteraciones
236.1	56.3	0.89	-4.95E+10	13

Composiciones mol:

x(metano)	x(etano)	x(propano)	x(n-butano)	x(n-pentano)	y(metano)	y(etano)	y(propano)	y(n-butano)	y(n-pentano)
0.492	0.178	0.160	0.127	0.043	0.910	0.066	0.019	0.005	0.001

Corriente 7:

Flash Temperatura, Presión

Unidades: T en K, P en bar, H en J/h, S en J/h·K

Datos:

Temperatura : 221.1

Presión : 55.7

T	P	V/F	H Tot	Iteraciones
221.1	55.7	0.77	-6.29E+10	17

Composiciones mol:

x(metano)	x(etano)	x(propano)	x(n-butano)	x(n-pentano)	y(metano)	y(etano)	y(propano)	y(n-butano)	y(n-pentano)
0.630	0.167	0.111	0.071	0.022	0.934	0.052	0.011	0.002	2.8E-04

Corriente 8:

Flash Temperatura, Presión

Unidades: T en K, P en bar, H en J/h, S en J/h·K

Datos:

Temperatura : 211.1

Presión : 55.2

T	P	V/F	H Tot	Iteraciones
211.1	55.2	0.52	-7.67E+10	23

Composiciones mol:

x(metano)	x(etano)	x(propano)	x(n-butano)	x(n-pentano)	y(metano)	y(etano)	y(propano)	y(n-butano)	y(n-pentano)
0.772	0.120	0.062	0.035	0.010	0.952	0.039	7.7E-03	1.7E-03	2.1E-04

Hasta este punto, la corriente ha disminuido la temperatura hasta 221.1K y la presión hasta 55.7bar, lo que significa en términos energéticos un intercambio de calor total de 5.97E+10J desde la corriente 2 hasta la 8. En este momento, podemos ilustrar con diversos diagramas el comportamiento del sistema: para generar los diagramas P-T y P-H, se calcularon 246 puntos, empleando el procedimiento descrito anteriormente en este capítulo. Se añadieron los puntos correspondientes a las corrientes, y se encuentran señalados por el número de corriente.

En las figuras 41 y 42, debido a la acción de la turbina, puede apreciarse el cambio pronunciado de la presión, y en la figura 43 el aumento de volumen. También se aprecia con claridad como la mezcla penetra en la zona de dos fases en la transición de la corriente 3 a la 4 (en el EA204). Se debe observar que la relación V/F es de 0.52 para la corriente 8, a pesar de encontrarse este punto muy próximo a la curva de puntos de burbuja (ver figura 41).

Una pregunta que puede hacerse es ¿Porqué no trabaja el proceso a presiones cercanas a la atmosférica? Y la respuesta es que conforme la presión disminuye, la temperatura para lograr una mejor separación también debe ser menor (más cercana a la curva de puntos de burbuja), lo cual se traduce en un mayor costo de operación por la dificultad de trabajar a temperaturas tan bajas.

La figura 43 muestra una curva de condensación, es decir, como el volumen total de la corriente disminuye a su paso por los intercambiadores, aunque existe una expansión en la turbina GC201. La figura 44 nos muestra el cambio energético que sufre la corriente a través de los intercambiadores, y la diferencia de entalpías entre dos puntos es igual a la carga térmica del intercambiador en cuestión. En las figuras 43 y 44 se observa que los puntos prácticamente forman una línea recta (a excepción del primer punto de la figura 43), lo que nos dice que el diseño proceso pretende alcanzar las condiciones de separación de una manera gradual y no abrupta, ya que esto último podría requerir equipos demasiado grandes, costosos y peligrosos por el tipo de condiciones más severas. La primera etapa de separación del proceso es la siguiente, y se calculará con la rutina flash a T-P; el vapor corresponderá a la corriente 9 y el líquido a la corriente 11. Debe considerarse que a partir de esta etapa, la composición de las corrientes subsiguientes ya no son las mismas, por lo que en el sistema se deberá abrir uno o más documentos de trabajo o tener cuidado de capturar correctamente los flujos para las siguientes etapas.

Diagrama P-T

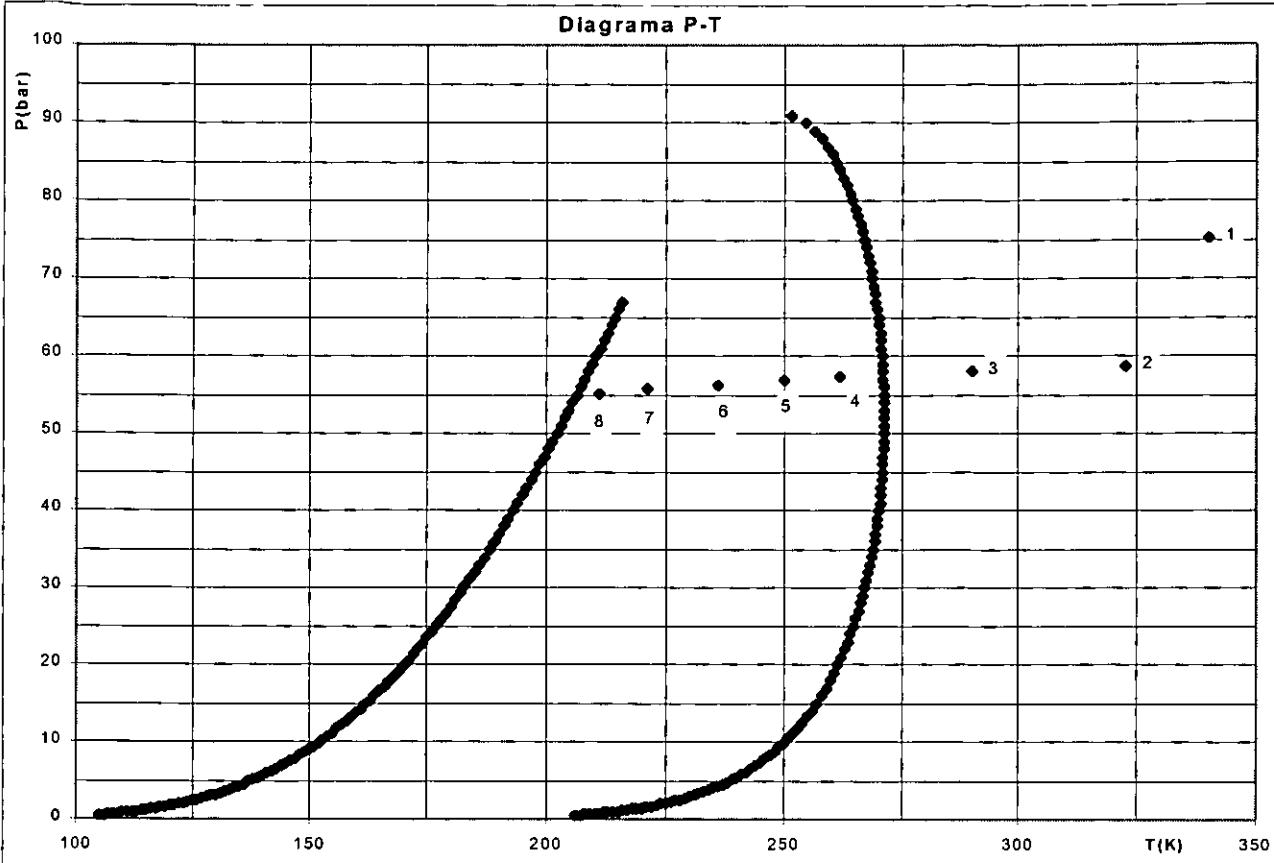
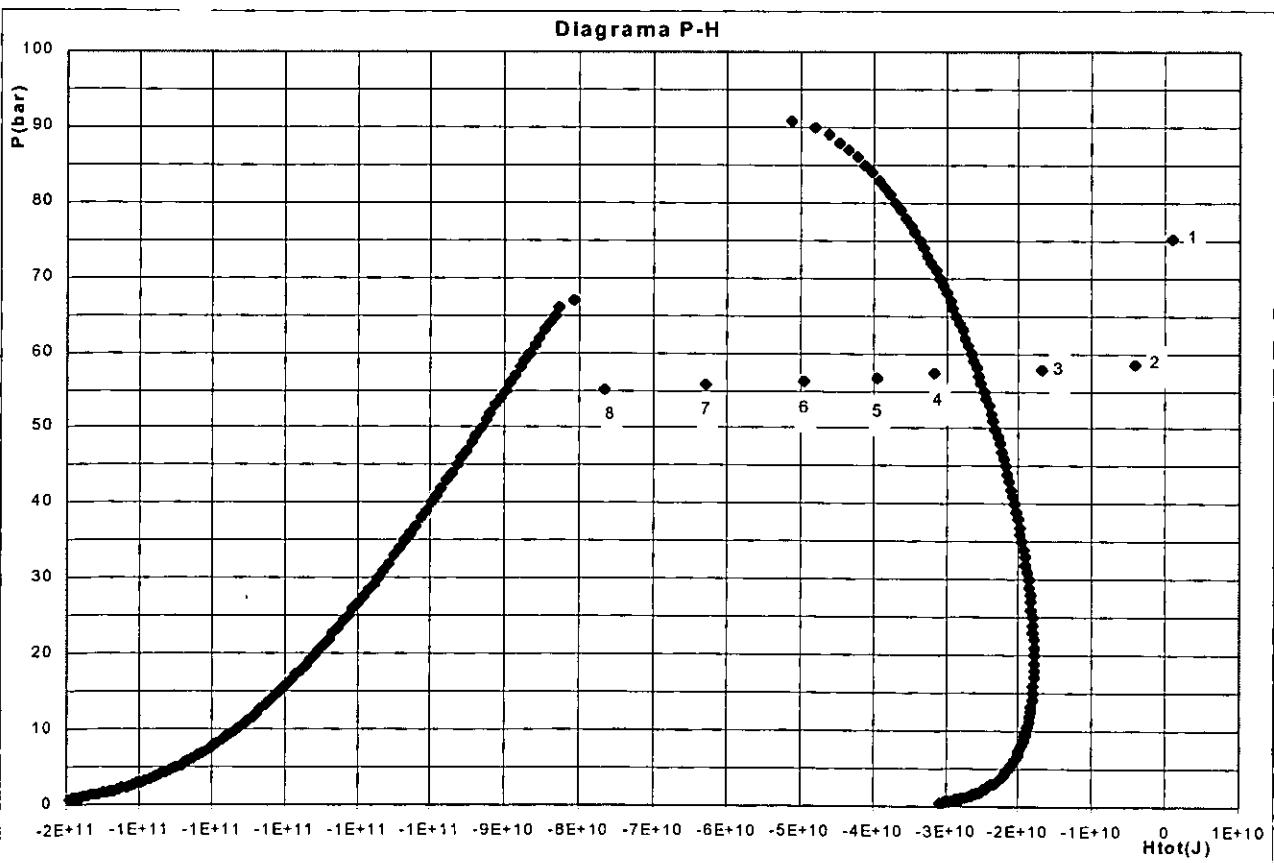
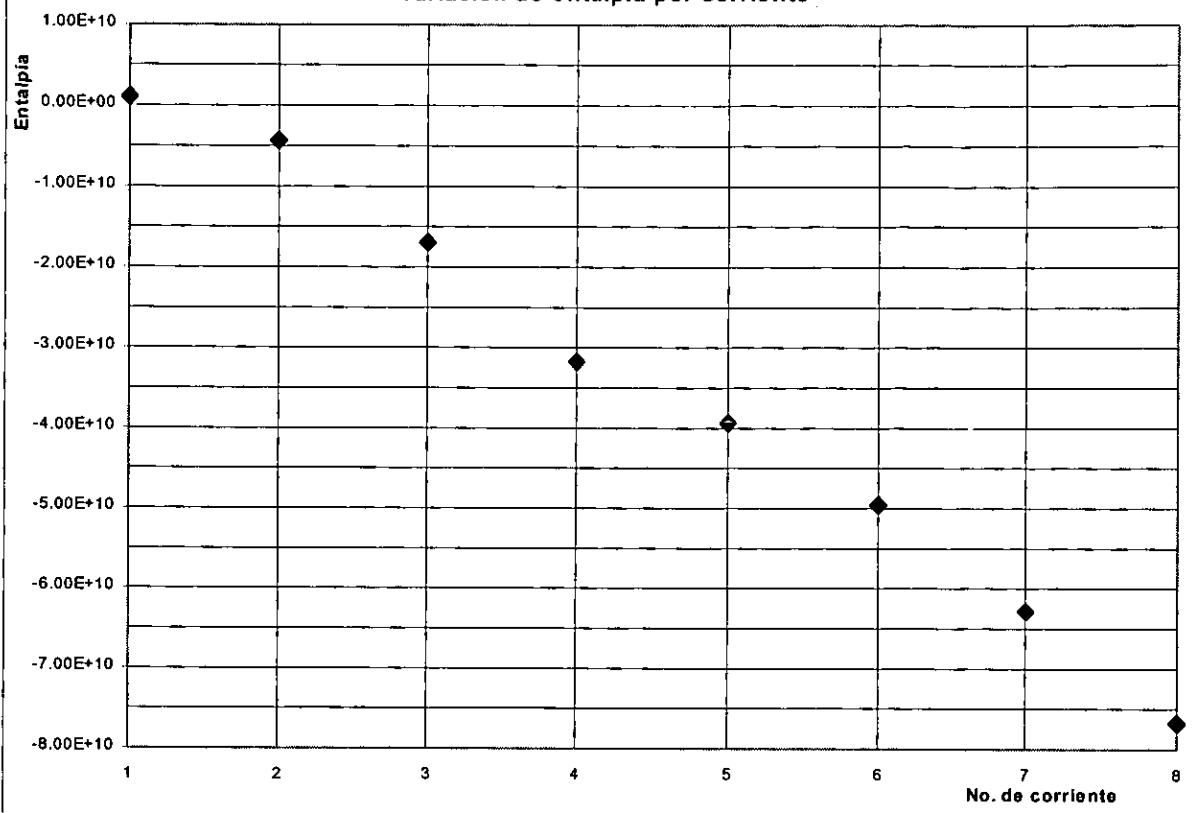


Diagrama P-H

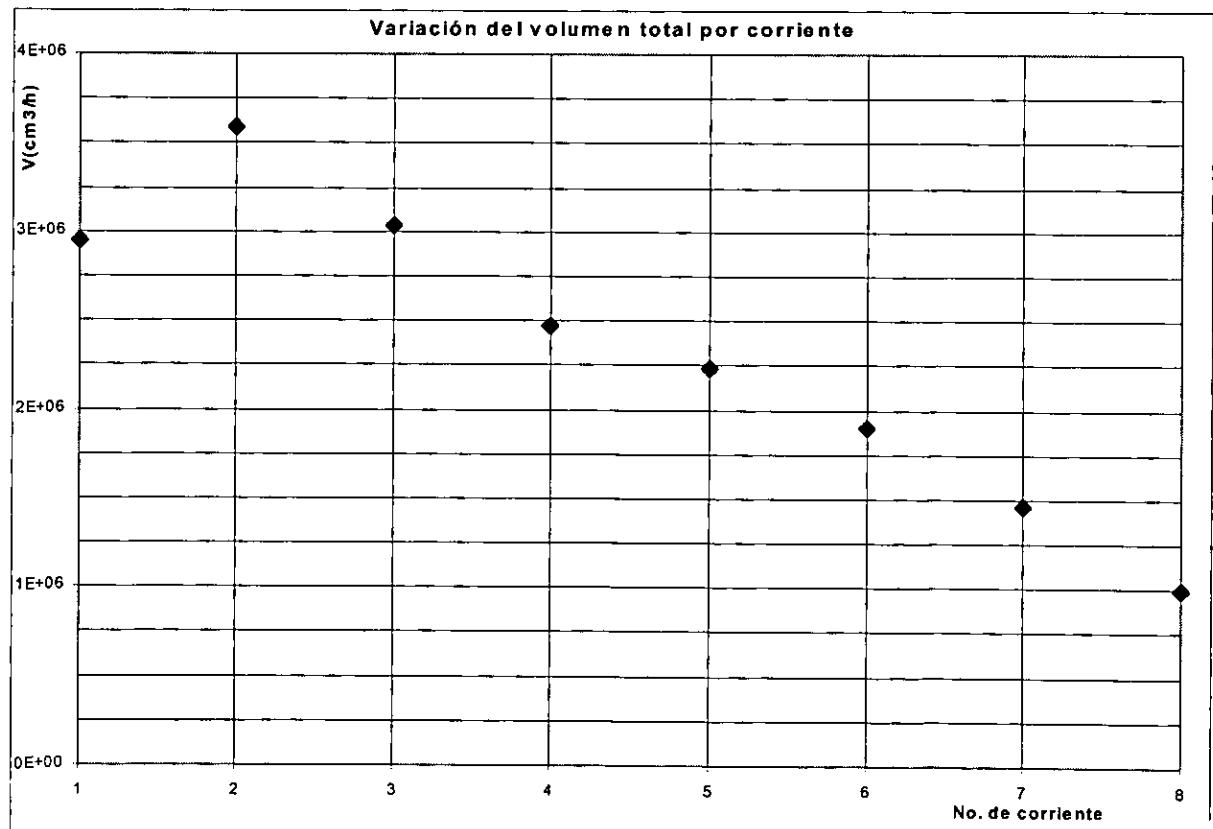


FIGURAS 41 Y 42

Variación de entalpía por corriente



Variación del volumen total por corriente



FIGURAS 43 Y 44 (CONDENSACIÓN DEL GAS Y CALOR REMOVIDO A LO LARGO DEL PROCESO)

FA 205 Separador 8

Flash Temperatura, Presión

Unidades:

T en K, P en bar, H en J/h, S en J/h· K

Datos:

Temperatura : 211.1

Presión : 55.2

T	P	V/F	H Tot	Iteraciones
211.1	55.2	0.52	-7.67E+10	23

Flujos (kgmol/h):

Sustancia	Alimentación	Líquido	% líquido	Vapor	% vapor
Metano	7620	3286.60	77.20	4333.40	95.18
Etano	687	511.33	12.01	175.67	3.86
Propano	300	264.84	6.22	35.16	0.77
N-Butano	158	150.41	3.53	7.59	0.17
N-Pentano	45	44.06	1.03	0.94	0.02
Totales:	8810	4257.24	100.00	4552.76	100.00

Para efectos prácticos, en las tablas de resultados siguientes solo se presentarán las composiciones metano (componente clave) y el etano (impureza más significativa). La corriente 9 (vapor) desemboca en la turbina GC202. En esta línea del proceso, la turbina es el último equipo que se puede calcular, ya que no se cuenta con la información para calcular la torre DA201, por lo que ahora procedemos con la Turbina GC202.

GC 202 Turbina 13:

Unidades:

T en K, P en bar, V en cm³/h, H en J/h, S en J/h· K, Trabajo en J/h

Resultados Turbina

Datos del equipo:

Presión inicial : 55.2

Temperatura inicial : 211.1

Presión final : 28.6

Eficiencia adiabática : 0.8

Temp. Ambiente : 298

Los resultados son:

Trabajo reversible (Wrev: Diferencia de entalpías a la entrada y salida) : -2.65E+9

Trabajo real (Trabajo reversible * eficiencia) : -2.12E+9

Trabajo perdido (Temperatura ambiente * Entropía generada) : 8.55E+8

Entropía generada (Diferencia de entropías de la entrada y la real de salida) : 2.87E+6

*** Primer Flash: *** (condiciones de la corriente 9)

T	P	V/F	H Tot	Iteraciones	V Tot	x(Metano)	x(Etano)	y(Metano)	y(Etano)
211.1	55.2	1	-2.702E+10	4	7.463E+05	0.000	0.000	0.952	0.039

***** Segundo Flash: *****

P	T	V/F	H Tot	Iteraciones	V Tot	x(Metano)	x(Etano)	y(Metano)	y(Etano)
28.6	184.71	0.844	-2.967E+10	10	1.438E+06	0.790	0.153	0.982	0.017

***** Tercer Flash: *** (condiciones de la corriente 10)**

P	T	V/F	H Tot	Iteraciones	V Tot	x(Metano)	x(Etano)	y(Metano)	y(Etano)
28.6	185.32	0.860	-2.914E+10	14	1.473E+06	0.776	0.162	0.981	0.018

Este equipo no cambia el flujo total de la corriente, pero se muestran las composiciones mol del metano y el etano, debido a que son las más significativas y muestran que en esta parte del proceso, la corriente ha logrado ya un 98.1% de pureza en el vapor, misma que se espera incrementar en la torre DA201. Debe notarse que debido a la acción de la turbina, la presión sufrió nuevamente un descenso pronunciado de 26.6bar para quedar finalmente en 28.6bar. La temperatura disminuyó 25.78K al entrar en la torre a 185.3K

Válvula 9:

Unidades:

T en K, P en bar, H en J/h, S en J/h· K

Resultados Válvula

Datos del equipo:

Presión inicial : 55.2
 Temperatura inicial : 211.1
 Presión final : 29.7

***** Primer Flash: *** (condiciones de la corriente 11)**

T	P	V/F	H Tot	Iteraciones
211.1	55.20	0.0	-4.97E+10	21

***** Segundo Flash: *** (condiciones de la corriente 12)**

P	T	V/F	H Tot	Iteraciones
29.7	190.72	0.34	-4.97E+10	7

La presión presenta una caída drástica de 25.5bar para quedar finalmente en 29.7bar, mientras que la temperatura descendió casi 20.4K. La diferencia que existe de utilizar una válvula a una turbina, es que en la segunda se genera un trabajo o energía que puede ser utilizada para otros propósitos, mientras que en la válvula no se recupera la energía que trae consigo la corriente. Por otro lado, esta corriente contiene poco más de la mitad de la alimentación original del proceso, y se pretende obtener nuevas condiciones al disminuir la presión y la temperatura de la misma, para pasar a una nueva etapa de separación flash:

FA206 Separador 10:

Flash Temperatura, Presión

Unidades:

T en K, P en bar, H en J/h, S en J/h·K

Datos:

Temperatura : 190.72

Presión : 29.7

T	P	V/F	H Tot	H liq	Iteraciones	y(Metano)	y(Etano)	x(Metano)	x(Etano)
190.7218	29.7	0.34	-4.97E+10	-4.23E+10	11	0.98	0.02	0.67	0.17

Flujos (kgmol/h):

Sustancia	Alimentación	Líquido	% líquido	Vapor	% vapor
Metano	3286.60	1875.70	66.66	1410.91	97.74
Etano	511.33	481.72	17.12	29.61	2.05
Propano	264.84	262.14	9.32	2.71	0.19
n-Butano	150.41	150.16	5.34	0.26	0.02
n-Pentano	44.06	44.05	1.57	0.02	0.0
Totales:	4257.24	2813.75	100.	1443.49	100.

A la salida de este separador, se aprecia que la pureza de la corriente vapor, respecto al metano es del 97.7% (representa casi el 34% de la alimentación al separador), y se mezclará con la corriente que sale de la torre DA201 y se dirige hacia la salida del proceso, no sin antes mezclarse con la corriente 22. La corriente líquida se calentará en el intercambiador EA208 antes de pasar a una alimentación de la torre DA201. La impureza que se encuentra en mayor proporción es el etano con poco más del 2% del flujo.

Para calcular la corriente 15, se puede utilizar un flash P–H (con los flujos de la corriente líquida 14), debido a que la presión de 15 es un dato del problema y que la segunda pieza de información se obtiene con el balance de energía, que establece que el calor que gana una corriente es igual al que pierde la otra corriente (pensando en que las pérdidas de calor son despreciables), de tal manera que el calor que gana la corriente 14 es igual al que se le retira a la corriente 7; el calor de intercambio es la diferencia de entalpías entre las corrientes 7 y 8, que ya conocemos de cálculos anteriores. Entonces:

$$Q = H_7 - H_8 = H_{15} - H_{14} ; \quad H_{15} = Q + H_{14}$$

$$H_{15} = (H_7 - H_8) + H_{14}.$$

$$H_{15} = [-6.29E+10 \text{ J/h} - (-7.67E+10 \text{ J/h})] + (-4.23E+10 \text{ J/h}) = -2.85E+10 \text{ J/h}$$

EA208 Corriente 15

Unidades:

T en K, P en bar, H en J/h, S en J/h·K

Flash Presión, Entalpía

Datos:

Entalpía : -2.85E+10

Presión : 29

P	T	V/F	H Tot	Iteraciones	x(metano)	x(etano)	y(metano)	y(etano)
29	218.78	0.57	-2.85E+10	8	0.34	0.29	0.91	0.08

En esta corriente, se tiene una pureza en el vapor del 91% y en el líquido del 34% para el metano, que entrará a la torre DA201 para continuar con el proceso de separación.

En la figura 45 se observa el acercamiento que existe entre las temperaturas de las corrientes del intercambiador EA208, siendo el menor de 2.32K entre las temperaturas de las corrientes 7 y 15. Entre más pequeño es el acercamiento, se requiere de una mayor área de contacto (mayor longitud de tubos).

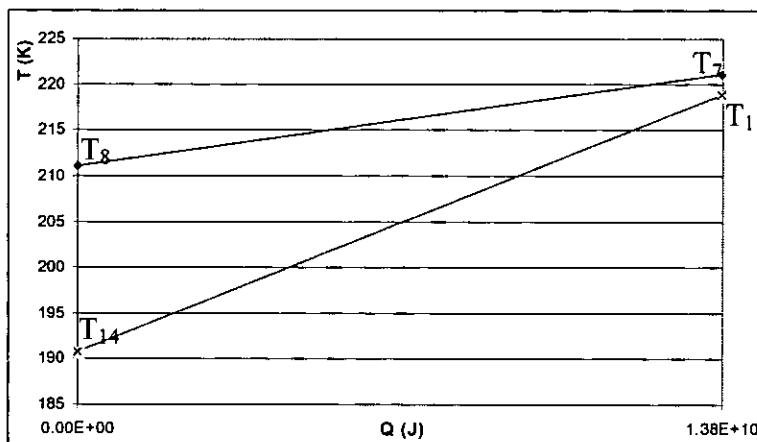


FIGURA 45.

Caso de análisis II

A partir del caso de análisis anterior, se puede contemplar la forma de obtener un mejor rendimiento del proceso, es decir, obtener una mayor pureza de metano en las corrientes 10, 13 y 15, sin modificar la estructura del proceso. Para lograr esto, se deben identificar las variables que se pueden modificar, que pueden ser las condiciones de los intercambiadores EA204 y EA206 debido a que utilizan un refrigerante como medio de enfriamiento, lo que permite variar con un cierto grado de libertad las condiciones del proceso.

Consideremos ahora que se hará lo necesario para que no presenten variación las características del equipo EA208, al mantenerse la misma caída de presión (10bar) y el intercambio de calor ($Q = 1.38E+10$ J).

Consideraremos también que el mínimo acercamiento permisible para el EA208 es de 2.32K, obtenido en el caso anterior. A través de los resultados y la curva P-T obtenidos anteriormente, podemos ver que a menor temperatura y presión se puede alcanzar un mejor rendimiento en el proceso, siempre y cuando nos encontremos dentro de la zona de equilibrio líquido-vapor, por lo que descartaremos trabajar con temperaturas de operación superiores para cualquier equipo del proceso. Analizaremos ahora dos posibilidades al aplicar diferentes cantidades de refrigerante en los equipos EA204 y EA206, de tal manera que la temperatura de la corriente 7 sea igual a :

- A. 216.1, el equivalente a 5K por debajo de la temperatura normal de la corriente 7.
- B. 211.1, 10K por debajo de la temperatura normal de la corriente 7.

a) Metodología:

1. Obtener las propiedades de la corriente 7 (obtener H_7)
2. Obtener las propiedades de la corriente 8, al realizar un flash P, H_8 ($Q = H_7 - H_8$)
3. Cálculo de los equipos y corrientes siguientes, siguiendo la metodología del caso de análisis anterior.

b) Cálculos:

Posibilidad IIA

Corriente 7:

Flash Temperatura, Presión

Unidades:

T en K, P en bar, H en J/h, S en J/h· K

Datos:

Temperatura : 216.1

Presión : 55.7

T	P	V/F	H Tot	Iteraciones
216.1	55.7	0.68	-6.90E+10	19

Composiciones mol:

x(metano)	x(etano)	x(propano)	x(n-butano)	x(n-pentano)	y(metano)	y(etano)	y(propano)	y(n-butano)	y(n-pentano)
0.70	0.15	0.09	0.05	0.02	0.94	0.05	9.48E-03	1.99E-03	2.34E-04

$$H_8 = H_7 - Q = -6.90E+10 - (1.38E+10) = -8.28E+10$$

FA 205 Separador 8

Unidades:

T en K, P en bar, H en J/h, S en J/h·K

Flash Presión, Entalpía

Datos:

Entalpía : -8.28E+10

Presión : 55.2

P	T	V/F	H Tot	Iteraciones
55.2	208.48	0.32	-8.28E+10	5

Flujos (kgmol/h):

Sustancia	Alimentación	Líquido	% líquido	Vapor	% vapor
Metano	7620	4926.21	82.18	2693.79	95.68
Etano	687	590.05	9.84	96.95	3.44
Propano	300	280.31	4.68	19.69	0.7
N-Butano	158	153.49	2.56	4.51	0.16
N-Pentano	45	44.40	0.74	0.60	0.02
Totales:	8810	5994.46	100	2815.54	100

GC 202 Turbina 13:

Unidades:

T en K, P en bar, H en J/h, S en J/h·K, Trabajo en J/h

Resultados Turbina

Datos del equipo:

Presión inicial: 55.2

Temperatura inicial: 208.48

Presión final: 28.6

Eficiencia adiabática: 0.8

Temp. ambiente: 298

Los resultados son:

Trab. reversible (Diferencia de entalpías a la entrada y salida) : -1.54E+09

Trab. real (Trabajo reversible * eficiencia): -1.23E+09

Trab. perdido (Temperatura ambiente * Entropía generada): 5.00E+08

Entropía generada (Entropía real de salida menos la entropía de entrada): 1.68E+06

*** Primer Flash: *** (condiciones de la corriente 9)

T	P	V/F	H Tot	Iteraciones	x(metano)	x(etano)	y(metano)	y(etano)
208.48	55.2	1	-1.74E+10	4	0.000	0.000	0.957	0.034

*** Segundo Flash: ***

P	T	V/F	H Tot	Iteraciones	x(metano)	x(etano)	y(metano)	y(etano)
28.6	182.91	0.81	-1.90E+10	10	0.833	0.123	0.985	0.014

*** Tercer Flash: *** (condiciones de la corriente 10)

P	T	V/F	H Tot	Iteraciones	x(metano)	x(etano)	y(metano)	y(etano)
28.6	183.35	0.83	-1.87E+10	14	0.822	0.130	0.984	0.015

Válvula 9

Unidades:

T en K, P en bar, H en J/h, S en J/h·K

Datos del equipo:

Presión inicial: 55.2

Temperatura inicial: 208.48

Presión final: 29.7

*** Primer Flash: *** (condiciones de la corriente 11)

T	P	V/F	H Tot	Iteraciones
208.48	55.2	4.90E-05	-6.54E+10	24

*** Segundo Flash: *** (condiciones de la corriente 12)

P	T	V/F	H Tot	Iteraciones
29.7	187.75	0.36	-6.54E+10	7

FA206 Separador 10:

Unidades:

T en K, P en bar, H en J/h, S en J/h·K

Flash Temperatura, Presión

Datos:

Temperatura : 187.75

Presión : 29.7

T	P	V/F	H Tot	H liq	Iteraciones	x(metano)	x(etano)	y(metano)	y(etano)
187.75	29.7	0.36	-6.54E+10	-5.39E+10	12	0.73	0.14	0.98	0.02

Flujos (kgmol/h):

Sustancia	Alimentación	Líquido	% líquido	Vapor	% vapor
Metano	4926.21	2794.52	73.09	2131.69	98.19
Etano	590.05	554.21	14.49	35.84	1.65
Propano	280.31	277.21	7.25	3.10	.14
n-Butano	153.49	153.20	4.01	0.29	.01
n-Pentano	44.40	44.38	1.16	0.02	.0
Totales:	5994.46	3823.53	100.	2170.92	100.

$$H_{15} = Q + H_{14} = 1.38E+10 + (-5.39E+10) = -4.01E+10$$

EA208 Corriente 15

Unidades:

T en K, P en bar, H en J/h, S en J/h·K

Flash Presión, Entalpía

Datos:

Entalpía : -4.01E+10

Presión : 29

P	T	V/F	H Tot	Iteraciones	x(metano)	x(etano)	y(metano)	y(etano)
29	202.34	0.53	-4.01E+10	7	0.48	0.26	0.95	0.04

Posibilidad IIB

Corriente 7:

Unidades:

T en K, P en bar, H en J/h, S en J/h·K

Flash Temperatura, Presión

Datos:

Temperatura : 211.1

Presión : 55.7

T	P	V/F	H Tot	Iteraciones
211.1	55.7	0.495534196	-7.73E+10	23

Composiciones mol:

x(metano)	x(etano)	x(propano)	x(n-butano)	x(n-pentano)	y(metano)	y(etano)	y(propano)	y(n-butano)	y(n-pentano)
0.78	0.12	0.06	0.03	9.91E-03	0.95	0.04	7.83E-03	1.73E-03	2.19E-04

$$H_8 = H_7 - Q = -7.73E+10 - (1.38E+10) = -9.11E+10$$

FA 205 Separador 8 Líquido Subenfriado.

Flash Presión, Entalpía

Unidades:

T en K, P en bar, H en J/h, S en J/h·K

Datos:

Entalpía : -9.11E+10

Presión : 55.2

P	T	V/F	H Tot	Iteraciones
55.2	204.97	0	-9.11E+10	16

Flujos (kgmol/h):

Sustancia	Alimentación	Líquido	% líquido	Vapor	% vapor
Metano	7620	7620	86.49	0	0.00
Etano	687	687	7.80	0	0.00
Propano	300	300	3.41	0	0.00
N-Butano	158	158	1.79	0	0.00
N-Pentano	45	45	0.51	0	0.00
Totales:	8810	8810	100.	0	0.00

Dado que se trata de un líquido subenfriado, no existen las corrientes 9 ni 10 (no hay vapor), la turbina GC202 no puede ni debe trabajar. Además, este separador no cumple con ninguna función, debido a que no existe separación alguna, ya que todo el flujo de entrada se dirige hacia la válvula.

Válvula 9

Unidades:

T en K, P en bar, H en J/h, S en J/h· K

Datos del equipo:

Presión inicial: 55.2

Temperatura inicial: 204.97

Presión final: 29.7

*** Primer Flash: *** (condiciones de la corriente 11)

T	P	V/F	H Tot	Iteraciones
204.97	55.2	0	-9.11E+10	13

*** Segundo Flash: *** (condiciones de la corriente 12)

P	T	V/F	H Tot	Iteraciones
29.7	185.13	0.36	-9.11E+10	10

FA206 Separador 10:

Flash Temperatura, Presión

Unidades:

T en K, P en bar, H en J/h, S en J/h· K

Datos:

Temperatura : 185.13

Presión : 29.7

T	P	V/F	H Tot	H liq	Iteraciones	x(metano)	x(etano)	y(metano)	y(etano)
185.13	29.7	0.36	-9.11E+10	-7.37E+10	13	7.96E-01	1.15E-01	9.86E-01	1.29E-02

Flujos (kgmol/h):

Sustancia	Alimentación	Líquido	% líquido	Vapor	% vapor
Metano	7620	4452.98	79.5503	3167.02	98.5901
Etano	687	645.49	11.5314	41.51	1.2922
Propano	300	296.55	5.2977	3.45	0.1074
n-Butano	158	157.68	2.8169	0.32	0.01
n-Pentano	45	44.98	0.8035	0.02	0.0006
Totales:	8810	5597.69	100	3212.31	100

$$H_{15} = Q + H_{14} = 1.38E+10 + (-7.37E+10) = -6.00E+10$$

EA208 Corriente 15

Flash Presión, Entalpía

Unidades:

T en K, P en bar, H en J/h, S en J/h· K

Datos:

Entalpía : -6.00E+10

Presión : 29

P	T	V/F	H Tot	Iteraciones	x(metano)	x(etano)	y(metano)	y(etano)
29	190.55	0.43	-6.00E+10	7	0.657	0.187	0.976	0.022

Capítulo 5 Discusión de resultados

La corriente de análisis más importante es la que alimenta al separador FA205 (corriente 8), debido a que a partir de éste se definen las propiedades y proporciones de las corrientes siguientes. Comparando los rendimientos obtenidos del proceso en operación normal y de las condiciones propuestas en los casos IIA y IIB en este separador, encontramos que conforme se tiene una temperatura de operación menor, se obtiene una mejor separación del metano respecto a los demás componentes.

El acercamiento de temperaturas del EA208, entre las corrientes 8 y 14 se mantiene casi constante y cercano a 20K, mientras que el de las corrientes 7 y 15 crece conforme se disminuye la temperatura de 7, pasando de 2.32 (operación normal del proceso) a 13.76 (caso IIA), hasta llegar a 20.55K (caso IIB).

TABLA 17. FLUJOS EN KGMOL/H Y %_{MOL} DE LAS CORRIENTES DEL SEPARADOR FA205

Sustancia	Alimentación	Líquido	Vapor	% líquido	% vapor
Condiciones Caso I: (T=211.1K, P=55.2bar)					
Metano	7620	3286.60	4333.40	77.20	95.18
Etano	687	511.33	175.67	12.01	3.86
Propano	300	264.84	35.16	6.22	0.77
N-Butano	158	150.41	7.59	3.53	0.17
N-Pentano	45	44.06	0.94	1.03	0.02
Totales:	8810	4257.24	4552.76	100.00	100.00
Condiciones Caso IIA: (T=208.48K, P=55.2bar)					
Metano	7620	4926.21	2693.79	82.18	95.68
Etano	687	590.05	96.95	9.84	3.44
Propano	300	280.31	19.69	4.68	0.70
N-Butano	158	153.49	4.51	2.56	0.16
N-Pentano	45	44.40	0.60	0.74	0.02
Totales:	8810	5994.46	2815.54	100.00	100.00
Condiciones Caso IIB: (T=204.97K, P=55.2bar)					
Metano	7620	7620	0	86.49	0.00
Etano	687	687	0	7.80	0.00
Propano	300	300	0	3.41	0.00
N-Butano	158	158	0	1.79	0.00
N-Pentano	45	45	0	0.51	0.00
Totales:	8810	8810	0	100.00	0.00

La diferencia es que la relación V/F se reduce a medida que lo hace la temperatura. En el caso de la posibilidad B no existe vapor, lo cual elimina la necesidad del separador FA205 y la turbina GC202. Al aumentar la cantidad de líquido conforme desciende la temperatura en la corriente 8, aumenta el flujo de la corriente 14, y esto hace que el acercamiento de temperaturas del equipo EA208 se incremente (ver tabla 17); esto se debe al balance de calor, en que $Q_{EA208} =$

Capítulo 6 Conclusiones

Se considera que este trabajo ha alcanzado los objetivos que se plantearon, que son contar con un sistema:

1. Que cuente con rutinas de cálculo eficientes que resuelvan problemas de equilibrio de fases y sus principales aplicaciones:

Las rutinas con que se trabaja se consideran confiables, ya que fueron retomadas, analizadas y discutidas en diversos trabajos anteriores a este (Barragán, 1995). Aunque se realizaron diversas adaptaciones en Fortran para que el sistema fuera capaz de trabajar con un sistema personalizado de unidades, incluyendo básicas y flujos, además de incluir las opciones de trayectorias, nunca se modificó la librería de funciones que realiza los cálculos de equilibrio.

El tiempo requerido de proceso es inferior a los 10 segundos, aún para trayectorias con más de 30 puntos de cálculo.

2. Con disponibilidad:

Se pueden manejar diferentes esquemas de distribución del mismo, ya que presenta un tamaño de información de 5.24Mb, que representa 5 discos de 3½", cada uno ocupando un tamaño máximo de 1.2Mb. Si se desea poseer la información completa del sistema, incluyendo este trabajo escrito, se tiene un CD-ROM que presenta diversas ventajas, como manejo más confiable, cada vez más común, barato y durable. Por el tamaño del programa de instalación, también es factible su disponibilidad en poco tiempo máquina a través de Internet.

3. Adaptable a las necesidades del usuario:

Representa una buena opción la de presentar los resultados obtenidos en dos formatos disponibles: en forma de tabla y de reporte, además de que se pueden escoger las propiedades que aparecerán en ellos.

Bibliografía

Referencias generales

Barragán A., J. F. *Desarrollo de programas de cálculo de equilibrio de fases en sistemas multicomponentes* Tesis de maestría, Facultad de Química, UNAM 1995

Bazúa R., E. *Notas del curso Equilibrio Físico* Facultad de Química, UNAM 1995

Castellan, G. W. *Fisicoquímica* 2^a edición en español, Addison-Wesley Iberoamericana

Guzmán R., A. A. *Construcción de diagramas termodinámicos líquido-vapor a partir de ecuaciones de estado cúbicas* Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM 1994

Brown, T. L.; Lemay, H. E. *Química, La Ciencia Central* 3^a edición Prentice-Hall

Microsoft Corporation. Manual del programador

Páginas en Internet: Microsoft

Referencias específicas

- [1] Mathias, P. M.; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.; 22, 385–391, (1983)
- [2] Stryjek, R.; Vera, J. H.; The Canad. J. of Chem. Eng.; 64, Abril, 34–40, (1986)
- [3] Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Gómez de Acevedo, E.; “Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria”; 2^a Edición. Prentice-Hall (1986)
- [4] Schdmidt, G.; Wenzel, H.; Chem. Eng. Sci., 35(7/8), 1503–1512, (1980)
- [5] Solórzano, Z. M.; “Estudio comparativo de algunas reglas de mezclado para ecuaciones de estado cúbicas en la predicción de equilibrio líquido-vapor multicomponente”, Tesis, Facultad de Química, UNAM, (1993)
- [6] Michelsen, M.; Kistenmacher, H.; Fluid Phase Equilib., 58, 229–290, (1991)
- [7] Mathias, P. M.; Klotz, H. C.; Prausnitz, J. M.; Fluid Phase Equilib., 67, 31–44, (1991)
- [8] Schuartzentruber, J.; Renon, H.; Fluid Phase Equilib., 67, 99–110, (1991)
- [9] McLaughlin; Comp. Chem. Eng.; 17(10), 971–983, (1993)
- [10] Schibata, S.; Sandler, S. I.; Ind. Eng. Chem. Res., 28, 1893–1898, (1989)
- [11] Panagiotopoulos, A. Z.; Reid, R. C.; Fluid Phase Equilib., 29, 525–534, (1986)
- [12] Sandoval, R.; Wilczek-Vera, G.; Vera, J. H.; Fluid Phase Equilib., 52, 119–126, (1989)

- [13] Huron, M. J.; Vidal, J.; *Fluid Phase Equilib.*, 3, 255–271, (1979)
- [14] Wong, D. S.; Sandler, S. I.; *AIChE J.*, 38(5), Mayo, 671–680, (1992)
- [15] Wong, D. S.; Orbey, H.; Sandler, S. I.; *Ind. Chem. Eng. Res.*, 31, 2033–2039, (1992)
- [16] Gundersen, T.; *Comp. Chem. Eng.*; 6(3), 245–255, (1982)
- [17] Smith, J. N.; Van Ness, H. C.; “Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química”, 2^a edición en español, McGraw Hill, (1989)
- [18] Molina, F.; Romero, A.; “Cálculo de equilibrio líquido–líquido–vapor para sistemas multicomponentes utilizando ecuaciones cúbicas de estado”; Tesis, Facultad de Química, UNAM, (1987)
- [19] Mathias, P. M.; Boston, J. F.; Watanasiri, S.; *AIChE J.*, 30, marzo, 182–186, (1984)
- [20] Elliot, J. R.; Daubert, T. E.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*; 24, 743–748, (1985)
- [21] Michelsen, M.; *Fluid Phase Equilib.*, 9, 1–19, (1982)
- [22] Swank, D. I.; Mullins, J. C.; *Fluid Phase Equilib.*, 30, 101–110, (1986)
- [23] Holland, C. D.; “Fundamentos de destilación de mezclas multicomponentes”; 1^a edición versión española, editorial Limusa, (1988)
- [24] Michelsen, M.; *Fluid Phase Equilib.*, 33, 13–27, (1987)
- [25] Gani, R.; Fredenslund, A.; *Trans. Y. Chem. E.*, 70, part A, septiembre, 439–447, (1992)
- [26] Prausnitz, J. M.; Eckert, C. A.; O’Connell, J. P.; “Computer calculations for multicomponent vapor–liquid equilibria”, Prentice Hall, (1967)
- [27] Gupta, A. K.; Bishnoi, P. R.; Kalogerakis, N.; *The Canad. J. of Chem. Eng.*, 66, abril, 291–296, (1998)
- [28] Xu, D. H.; Danesh, A.; Todd, A. C.; *Fluid Phase Equilib.*, 72, 15–24, (1992)
- [29] Castañeda Y., M. *Los medios de la comunicación y la tecnología educativa* 2^a edición Trillas
- [30] Castellan, G. W. *Fisicoquímica* 2^a edición en español, Addison–Wesley Iberoamericana, Cap. 7, con referencias a: J. A. Beattie, *Lectures on Elementary Chemical Thermodynamics*.

Apéndices.

A. Artículo obtenido para generar la Biblioteca de Vínculos Dinámicos.

A través de Internet se obtuvo VBSTRING.EXE un archivo generado y escrito por Eric Niblack, de la Librería Software de Microsoft que incluye los siguientes archivos con información relevante sobre la creación y comunicación de DLL's, entre Visual Basic y Fortran:

VBSTRING.EXE:

BUILDDLL.BAT *	FORDLL32.F90 *
CLEANUP.BAT	FORDLL.FOR
CDLL.C	VBSTRING.FRM
CDLL.DEF	VBSTRING.VBP
FORDLL32.DEF *	

A continuación se muestra el código de los archivos marcados con un (*) y la apariencia de la interfaz en Visual Basic junto con la llamada a la DLL, por ser lo más relevante:

BUILDDLL.BAT (Archivo de procesamiento por lotes para compilar y generar de manera correcta la DLL):

```

@echo off
Rem Written by Eric Niblack
If (%1)==(c) goto BuildC
If (%1)==(C) goto BuildC
If (%1)==(fortran) goto BuildFortran
If (%1)==(Fortran) goto BuildFortran
If (%1)==(FORTRAN) goto BuildFortran
Goto Menu
:BuildC
    CL CDLL.C CDLL.DEF /LD /FoCDLL32
    goto End
:BuildFortran
    FL32 ForDLL32.f90 ForDLL32.DEF /LD
    goto End
:Menu
    echo Syntax BUILDDLL lang where 'lang' is C or FORTRAN
    echo Don't forget to run the batch file
    echo to set up the environment before running
    echo this.
    echo.
    echo C Products:
    echo Product : Batch File : Default Directory
    echo -----
    echo VC 2.x 32bit : VCVARS32.BAT : \MSVC20\BIN

```

```
echo VC 4.x 32bit : VCVARS32.BAT : \MSDEV\BIN
echo.
echo Fortran Products:
echo Product      : Batch File      : Default Directory
echo -----
echo PS 1.0 NT 32bit* : FPSVARS.BAT : \FPSNT\BIN
echo PS 4.0 NT 32bit  : FPSVARS.BAT : \MSDEV\BIN
echo * The supplied file will not build in FPS 1.0 NT.
echo See the notes in ForDLL32.f90 for details.
:End
```

FORDLL32.DEF (archivo de definiciones empleado durante la compilación de la DLL):

```
; Written by Eric Niblack
LIBRARY EQF
LIBRARY ForDLL32
CODE PRELOAD MOVEABLE DISCARDABLE
DATA PRELOAD MOVEABLE

; By exporting these functions here, we can remove from
; the DLL symbol table the @n added to the Fortran symbol.
; Notice that unlike the C DEF file we need to specify
; the object module symbol name explicitly since Fortran
; is a case insensitive language
EXPORTS
  PassStrToFortran=_passstrtofortran@4
  PassStrArrToFortran=_passstrarrtofortran@4
  PassStr2DArrToFortran=_passstr2darrtofortran@4
```

FORDLL32.F90 (Ejemplo en Fortran 90 para generar la DLL correspondiente):

This demonstrates passing various type to Fortran DLL functions. More importantly, it shows how to pass fixed length ANSI strings, which is the only way older Fortran DLL code could do it. To operate on variable length strings, you must use the OLE Automation APIs as described in VB4DLL.TXT using C language. The VB4DLL.TXT file ships with the VB 4.0 product. Due to an architecture change in VB 4.0 32/16, it is different than VB 3.0 in that strings are stored in OLE BSTR and Safe Array formats. The most dramatic change is in the conversion done in Basic before and after the function call into the DLL passing arrays of strings.

See below the code for more helpful information. See notes for Powerstation 1.0 NT users below.

Also demonstrated are the three general methods of exporting the functions so that VB can call them. Notice that the 3 string functions are seen in the ForDLL32.DEF file. Second, the long and real array functions are resolved using an "Alias" part in the "Declare" statements on the VB side. Finally, the mixed type function is resolved using a local Fortran ALIAS attribute. You may use the "DUMPBIN /EXPORTS FORTDLL32.DLL" command line utility to see the resulting symbols. The DEF file or Fortran ALIAS are the preferred methods.

```

Subroutine PassLongArrToFortran(Arr)
!MS$ ATTRIBUTES DLLEXPORT,STDCALL:: PassLongArrToFortran
    Integer(4) Arr(3,7)
    Integer i, j
    Do i = 1,3
        Do j = 1,7
            Arr(i,j) = 25*i+j
        End do
    End do
End subroutine

```

```

Subroutine PassDblArrToFortran(Arr)
!MS$ ATTRIBUTES DLLEXPORT,STDCALL:: PassDblArrToFortran
    Real(8) Arr(3,7)
    Integer i, j
    Do i = 1,3
        Do j = 1,7
            Arr(i,j) = 20.0D00*i + 0.1D00*j
        End do
    End do
End subroutine

```

```

Subroutine PassStrToFortran(Str)
!MS$ ATTRIBUTES DLLEXPORT,STDCALL :: PassStrToFortran
!MS$ ATTRIBUTES REFERENCE :: Str
    Character(24) Str
    !      0      1      2
    !      123456789 123456789 123"
    Str="012345678901234567890123"
End subroutine

```

```

Subroutine PassStrArrToFortran(Str)
!MS$ ATTRIBUTES DLLEXPORT,STDCALL :: PassStrArrToFortran
!MS$ ATTRIBUTES REFERENCE :: Str
    Character(24) Str(5)
    Str = "012345678901234567890123"
End subroutine

```

```

Subroutine PassStr2DArrToFortran(Str)
!MS$ ATTRIBUTES DLLEXPORT,STDCALL :: PassStr2DArrToFortran
!MS$ ATTRIBUTES REFERENCE :: Str
    Character(24) Str(5,2)
    Str = "012345678901234567890123"
End subroutine

```

```

Subroutine PassEachArrToFortran(LongArr,RealArr,Str)
!MS$ ATTRIBUTES DLLEXPORT,STDCALL:: PassEachArrToFortran
!MS$ ATTRIBUTES ALIAS:'_PassEachArrToFortran':: PassEachArrToFortran
!MS$ ATTRIBUTES REFERENCE :: Str
    Integer(4) LongArr(5)
    Real(8) RealArr(5)
    Character(24) Str(5)
    Integer i
    Do i = 1,5
        LongArr(i) = 20*i
        RealArr(i) = 25.1D00*i
    End do
    Str = "012345678901234567890123"
End subroutine

```

MORE INFORMATION. The numeric data types here are designed to the largest sizes. If you need a different size, choose accordingly:

Integers:

Data Type		
Bit	VB	Fortran
16	Integer	INTEGER(2)
16	Long	INTEGER(4)
32	Integer	INTEGER(2)
32	Long	INTEGER(4)

Real:

Data Type		
Bit	VB	Fortran
16	Single	REAL(4)
16	Double	REAL(8)
32	Single	REAL(4)
32	Double	REAL(8)

STDCALL is not needed for all of these. The default calling convention in Fortran is very similar. For consistency, it is always used. Note that the string routines are only for use with fixed length strings. If you need to operate on variable length strings, you will need to use C language. See Chapter 22 in Programmer's Guide Notes for Powerstation 1.0 NT users: Why is this written in Fortran 90? It is more portable than Fortran 77 with MS specific keywords. Luckily, converting isn't a big deal. Look at the ForDLL16.for source file, since it is using the correct syntax except without any of the attributes.

Given this subroutine:

```
Subroutine PassStrArrToFortran(Str)
!M$ ATTRIBUTES DLLEXPORT,STDCALL :: PassStrArrToFortran
!M$ ATTRIBUTES REFERENCE :: Str
    Character(24) Str(5)
    Str = "012345678901234567890123"
End subroutine
```

! becomes:

```
Subroutine PassStrArrToFortran[DLLEXPORT,STDCALL](Str)
    Character*24 Str[REFERENCE](5)
    Str = "012345678901234567890123"
End
```

Some guidelines for converting 90 to 77 format are:

- 1) Indent so the code begins in column 7
- 2) Move the information to the right of ATTRIBUTES to square braces AFTER the routine name and BEFORE the open parentheses for the parameter list.
- 3) Move the parameter variable attributes, if any, to square braces immediately AFTER the variable name and BEFORE any dimension list.

- 4) Note that in PS 1.0, all STDCALL routines pass non-string parameters by VALUE, which is not the case in PS 4.0. As such, all data to be passed by reference must be marked as REFERENCE similar to the above example.
- 5) Use the older Fortran sizing syntax using '*' and not parentheses.
- 6) End the subroutine/function with END only without SUBROUTINE, etc.
- 7) Save in a .FOR file

Some other minor syntax changes may be required.

VBSTRING.VBP (Plantilla realizada en Visual Basic; solo se muestra un ejemplo de la declaración y llamada a un procedimiento de la DLL)

' Notice the string and mixed functions have no Alias part. See ForDLL32.f90 for details

```
Private Declare Sub PassLongArrToFortran Lib "fordll32.dll" Alias "_passlongarrtofortran@4" (X As Long)
...
...
```

```
Private Sub CallPassLongArr_Click()
  Dim i As Integer, j As Integer
  For i = 1 To 3
    For j = 1 To 7
      MyLongArr(i, j) = 10 * i + j
    Next j
  Next i
  InputData.Text = ""
  OutputData.Text = ""
  For i = 1 To 3
    InputData.Text = InputData.Text + "(" + Str(i) + "): "
    For j = 1 To 7
      InputData.Text = InputData.Text + Str(MyLongArr(i, j))
    Next j
    InputData.Text = InputData.Text + Chr$(13) + Chr$(10)
  Next i

  If CallCDLL.Value = True Then
    Call PassLongArrToC(MyLongArr(1, 1))
  Else
    Call PassLongArrToFortran(MyLongArr(1, 1))
  End If

  For i = 1 To 3
    OutputData.Text = OutputData.Text + "(" + Str(i) + "): "
    For j = 1 To 7
      OutputData.Text = OutputData.Text + Str(MyLongArr(i, j))
    Next j
    OutputData.Text = OutputData.Text + Chr$(13) + Chr$(10)
  Next i
End Sub
```

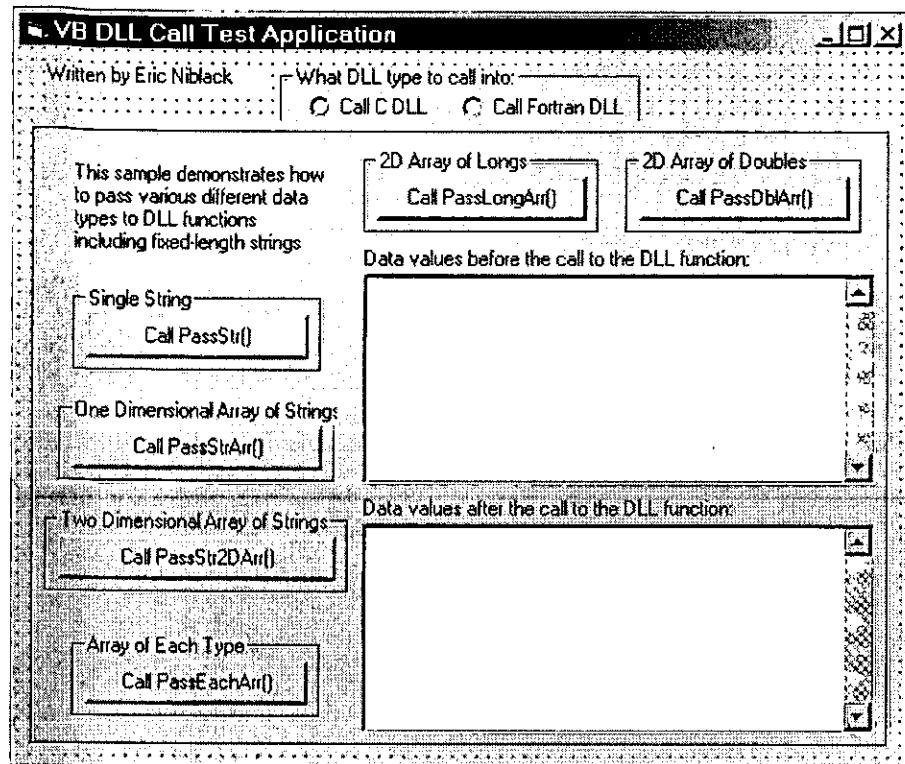


FIG. 47. LA PLANTILLA QUE ACOMPAÑA AL ARTÍCULO.

B. Notas sobre la ayuda del sistema.

Se utilizó el lenguaje HTML (lenguaje de marcas de hipertexto) para generar la ayuda en línea por diversas razones:

- Con cada nueva versión de Windows, han cambiado las formas, reglas y aplicaciones para generar archivos de ayuda específica que cumplan con los estándares de Windows, por lo que para generar la ayuda del sistema que se está presentando junto con este trabajo, sería necesario aprender a utilizar la “última” aplicación para diseñar, programar y crearla, lo que llevaría mucho tiempo y se escapa de los objetivos y temas planteados originalmente.
- Se ha generalizado el uso de aplicaciones que utilizan el formato HTML, aunado a la creciente aceptación que está ganando Internet en nuestros días en todo tipo de actividades.
- Debido a su gran difusión por todo tipo de medios de comunicación (radio, televisión, medios impresos, etc.) le es familiar prácticamente a toda persona, independientemente de que utilice o no el manejo de la computadora.
- HTML es muy sencillo de aprender y manejar, ya que su uso es intuitivo.
- Este lenguaje se ha desarrollado tanto, que ya es posible generarlos desde diversos procesadores de texto y aplicaciones específicas, sin tener la necesidad de aprender el lenguaje y manejar el código directamente (aunque a veces es conveniente hacerlo).
- Se puede trabajar con diversos tipos y tamaños de letra, colores, incluir gráficos, imágenes, tablas, notas, audio y hasta video, además, se pueden incluir características de programación Java, ActiveX (que pueden ser generados por Visual Basic), ASP, etc., para generar exámenes y prácticas interactivas.
- Dado que es una serie de archivos independientes de la aplicación generada, puede ser modificada o totalmente reemplazada, de acuerdo al uso o necesidades del usuario que utilice el sistema, es decir, que la información de ayuda puede ser específica para un estudiante, profesor o profesional. Esto es importante, ya que si el sistema se emplea como un medio didáctico, cada profesor puede modificar y/o crear temas, animaciones, programas, etc. de acuerdo a su propio estilo y criterio, para que el estudiante reafirme sus conocimientos.
- Para consultar los archivos de ayuda generados, no es necesario contar con la aplicación generada en este trabajo si se cuenta con navegadores y/o editores HTML y viceversa.

C. Notas de instalación.

Para instalar el sistema, se debe ejecutar el archivo SETUP.EXE, y seguir las instrucciones que aparecen en pantalla.

Los archivos de ayuda se deben instalar por separado; es necesario contar con un programa de compresión de archivos (como Winzip®, programa shareware incluido en el CD y que también es posible obtenerlo en Internet) debido a que en el archivo AYUDA.ZIP se encuentran compactados los archivos de ayuda.

El archivo se debe descomprimir en la misma ruta donde se instaló EQFASES.EXE, que por defecto es C:\ARCHIVOS DE PROGRAMAS\EQFASES\