

223

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**CALCULO DE PROPIEDADES
FISICOQUIMICAS POR MEDIO
DE COMPUTADORAS ELECTRONICAS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO
PRESENTA**

EDUARDO C. RABAGO TOSTADO



FACULTAD DE QUIMICA

MEXICO 1967.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

FACULTAD DE QUIMICA

U. N. A. M.

CALCULO DE PROPIEDADES
FISICOQUIMICAS POR MEDIO
DE COMPUTADORAS ELECTRONICAS.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO PRESENTA:

EDUARDO C. RABAGO TOSTADO.

**"CALCULO DE PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS POR
MEDIO DE COMPUTADORAS ELECTRONICAS"**

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: SR. ING. BENITO BUCAY F.
SECRETARIO: SR. ING. RAUL MEYER STOFFEL.
VOCAL: SR. ING. ENRIQUE VILLAREAL.
1er. SUPLENTE:
2do. SUPLENTE:

SITIO DONDE SE DESARROLLA EL TEMA:

**"OFICINA DE MECANIZACION Y COMPUTACION" de
Petróleos Mexicanos.**

NOMBRE DEL SUSTENTANTE: EDUARDO CESAR RABAGO TOSTADO.
DIRECTOR DEL TEMA: SR. ING. RAUL MEYER STOFFEL.


ING. Q. RAUL MEYER STOFFEL.
Director del Tema.

I N D I C E

	<u>Página</u>
RESUMEN	i
CAPITULO I Generalidades y Antecedentes....	1
CAPITULO II Constantes de Equilibrio Físico.	7
CAPITULO III ... Entalpia.....	59
CAPITULO IV Viscosidad.....	88
Apéndices A y B.....	112
Referencias.....	114

RESUMEN

R.1.- OBJETIVO:

Obtención de programas de computadora electrónica que obtengan el valor de la propiedad física o termodinámica para una sustancia o mezcla de ellas, en función de datos característicos de éstas, que sean de utilidad práctica y fácil acceso literario.

Se desarrollan programas para tres de las propiedades que se estima de mayor utilidad,

- 1).- Constante de equilibrio físico.
- 2).- Entalpía.
- 3).- Viscosidad.

R.2.- MOTIVACION DEL ESTUDIO:

Se han comprobado ya actualmente las ventajas que las computadoras electrónicas proporcionan en el diseño de equipo y operación de procesos, resultados que dependen directamente de la magnitud que representan en las propiedades las sustancias que se manejan. Esta situación ha motivado la elaboración de programas que proporcionen las propiedades con una gran precisión, para prácticamente todas las sustancias, teniendo en cuenta que entre mayor número de programas de propiedades se disponga, mayor cantidad de equipo es susceptible de diseñar u operar.

R.3.- CONCLUSIONES:

- 1.- Se demuestra que es perfectamente posible establecer relaciones entre la propiedad en cuestión y las constantes características de las sustancias, con una aproximación bastante aceptable.
- 2.- Hay propiedades para las cuales no basta con un solo programa, sino que se deberán tener varios, ya sea originado por la fuente de datos disponibles o debido a las sustancias que se manejan.
- 3.- Se deriva de lo anterior, que frecuentemente -- cabe la posibilidad de mejorar o complementar -- un programa por integración de varios.
- 4.- Actividades futuras:

Aún cuando se ha tratado de agotar completamente los temas de las tres propiedades antes enunciadas, en el desarrollo de ellos, van apareciendo nuevas relaciones entre ellas, o con otras propiedades, de manera que este estudio -- deberá continuarse por el camino ya avanzado en paralelo con aquellos, hasta cuando menos completar la Tabla I.

GENERALIDADES Y ANTECEDENTES

Todo profesionista que se desarrolla en las ciencias de la química, física, ingeniería química, ingeniería bioquímica, etc., trata elementalmente con moléculas, y sus actividades podían ser descritas como "Ingeniero Molecular". Su necesidad básica es el conocimiento acerca del comportamiento de las moléculas en forma de datos cuantitativos reales sobre las propiedades químicas, físicas y termodinámicas de las sustancias puras y de las mezclas. Muchos de los datos necesarios existen y la teoría molecular moderna provee sólidas bases para la predicción de algunos números solicitados. Afirma este punto de vista J.C. Slater en su libro - - "Modern Physics", diciendo: "Estamos verdaderamente viviendo las leyes; considerando la física de los átomos, moléculas y sólidos, hemos encontrado las leyes y estamos explorando las deducciones de ellas". Solo que desafortunadamente hay una gran laguna entre el tener las leyes y tener los - - números que el "Ingeniero Molecular" necesita aplicar en sus propósitos ..."

Cuando el Ingeniero Químico maneja sustancias - - químicas, le es imperativo conocer, tan exactamente como sea posible las propiedades físicas y termodinámicas de los - - fluidos que maneja, las cuales determinan:

- 1).- El tamaño del equipo.
- 2).- Los requerimientos de energía.
- 3).- El rendimiento al equilibrio.
- 4).- Relación de separación, etc.

En embargo, debido a la cantidad tan enorme de - - compuestos puros y mezclas posibles, resulta incompleta la literatura existente, así como en cierta forma es casi imposible realizar todas las determinaciones experimentales que serían las teóricamente necesarias.

Esta situación ha guiado al desarrollo de métodos - de cálculo o predicción por medio de correlaciones de informa- ción conocida, realizándose interpolación o extrapolación - - conforme requiera el caso. Las correlaciones son de tres - - tipos:

- 1).- Puramente empíricas.
- 2).- Parcialmente empíricas pero basadas en conceptos teóricos.
- 3).- Puramente teóricas.

La primera es frecuentemente irreal y prácticamente no se presta a una generalización, la tercera no ha sido completamente desarrollada. La mayoría de las correlaciones - - útiles son de la forma sugerida en parte por la teoría, incor- porando expresiones empíricas para uno o más de los términos requeridos. La ecuación de Clapeyron, por ejemplo, es una -- base simple y válida para cálculos del calor latente de vapo- rización a partir del dato de presión de vapor. Esto requie- re, sin embargo, que el incremento de volumen en la vaporiza- ción sea conocido. La incorporación de una expresión empíri- ca para el incremento de volumen dentro de la ecuación teóri- ca de Clapeyron, provee una correlación utilizable de calores latentes de vaporización en términos de la presión de vapor.

Como ilustración, en la Tabla I se muestran las - relaciones que existen entre el diseño de equipo y la opera- ción de procesos en relación con las propiedades físicas y termodinámicas que deben tomarse en consideración.

Como se podrá observar, no se ha mostrado todo el - equipo, ni absolutamente todas las propiedades que intervie- nen en su diseño, pero es suficiente para ofrecer una clara - idea de como el proceso o diseño de equipo depende directamen- te de los valores de ciertas propiedades; en caso de ser posi- ble disponer de éstas a muy diversos niveles, se podrá prede- cir el comportamiento del proceso o diseño del equipo, hasta encontrarse el óptimo satisfactorio, que se apegará a la rea- lidad conforme a la fidelidad de los métodos y datos emplea- dos lo permiten, lo cual tiene una proyección económica - - directa.

Por mediados de 1950, la industria química se empezó a interesar en el empleo de computadoras para el cálculo de procesos, haciéndose notoria la carencia de datos para las propiedades. Para la mayoría de los nuevos productos químicos, no se disponía de datos; y los que existían no estaban en una forma fácilmente adaptable al uso de computadoras.

Lentamente, pero a pasos firmes, se han venido ideando nuevos métodos, desarrollándose mejores sistemas; todo encaminado a lograr una mayor exactitud en los resultados, una razonable simplicidad en la correlación y observándose, al mismo tiempo, el tipo de información necesaria para su empleo.

Ultimamente, en México se han venido introduciendo las computadoras, y más reciente aún, es la aplicación de éstas en los campos de la química. En la Oficina de Mecanización y Computación de Petróleos Mexicanos, se han venido desarrollando métodos de cálculo de propiedades físicas y termodinámicas para emplear como subrutinas en programas del diseño de equipo por medio de computadoras.

El presente trabajo describe la forma como se ha ido logrando resolver el problema, por demás interesante y de aplicación ya actual, de disponer de "programas" de computadora que calculen el valor de las propiedades para la generalidad de las sustancias entre rangos satisfactorios. Las propiedades que se han tomado como ilustración y que además se cree tienen aplicación más frecuente, como se podrá observar en la Tabla I, son los siguientes:

- 1) Constante de equilibrio físico.
- 2) Entalpía.
- 3) Viscosidad.

La tesis muestra, para cada una de las tres propiedades anteriormente enunciadas, los programas de computadora que realizan el cálculo de alguna de esas propiedades a cier

En la tesis se describen varios programas para cada una de las tres propiedades antes enunciadas. En cada programa se hace primeramente una introducción que describe el problema en forma general; en seguida el modelo, o sean los conceptos matemáticos en que se basa; posteriormente una descripción del programa y finalmente se ilustra con una parte del diagrama de flujo, del listado fuente y resultados obtenidos.

CAPITULO II

CONSTANTE DE EQUILIBRIO FISICO

- II.1.- Introducción
- II.2.- Cálculo de la Presión de Convergencia "PRECØN"
- II.3.- Correlación de Constantes de Equilibrio Físico
contra temperatura "AKCØNTAT"
- II.4.- Cálculo de la Constante de Equilibrio por medio
de Datos y Sistema de la N.G.A.A. "SISNGA"
- II.5.- Constante de Equilibrio Físico por Ecuación de
Benedict, Webb y Rubin "KEQUIF"
- II.6.- Cálculo de la Constante de Equilibrio Físico por
medio de los Estados Correspondientes "CALCUK"
- II.7.- Conclusiones.

II.1.- INTRODUCCION:

Las relaciones de equilibrio líquido-vapor son convenientemente definidas en términos de el coeficiente de distribución:

$$K_i = Y_i / X_i \quad (II-1)$$

Si los componentes forman una solución ideal en la fase líquida, y si los vapores saturados de los componentes individuales son gases perfectos, se podrá entonces considerar al sistema como ideal. En estas condiciones, la ley de Raoult y de Dalton se pueden aplicar, quedando la ecuación (II-1) como:

$$K_i = \frac{Y_i}{X_i} = \frac{p_i}{P_s} \quad (II-2)$$

donde:

K_i = Constante de equilibrio físico para el componente i a la presión y temperatura dadas.

Y_i = Fracción mol del componente i en el vapor.

X_i = Fracción mol del componente i en el líquido.

p_i = Presión de vapor del componente i .

P_s = Presión total del sistema.

La ecuación (II-2) no es verídica a partir de medianas presiones, ni para mezclas que no obedecen la ley Raoult. Ni aún para temperaturas arriba del punto crítico de cualquiera de los componentes. Entonces se introduce el concepto de fugacidad como una función de uso más general para cálculos de equilibrio.

$$K_{ideal} = \frac{f_i^L}{f_i^V} \quad (II-3)$$

donde:

f_i^L = Fugacidad del componente i en el estado de líquido puro a la temperatura y presión del sistema.

f_i^V = Fugacidad del componente i en el estado de vapor puro a la temperatura y presión del sistema.

No obstante la K_{ideal} de ecuación (II-3) es una muy buena aproximación para muchas situaciones físicas, resulta insatisfactorio para:

- 1) Altas presiones
- 2) Bajas temperaturas
- 3) Mezclas complejas

De mayor importancia es el efecto de la composición de la mezcla sobre el valor de K para altas presiones.

Supóngase una mezcla de multicomponentes estando ella a su temperatura crítica, ahora supóngase ir aumentando la presión en el sistema, se notará (Figura II-1) que los valores de la constante de equilibrio físico $K_i = Y_i/X_i$ se apartan marcadamente de la $K_{ideal} = f_i^L / f_i^V$ conforme la presión se va aproximando a la crítica " p_c " del sistema, punto en el que la relación Y/X para cada componente así como para toda la mezcla vale 1.

Por lo anterior se ve evidente que, el asumir la relación de equilibrio Y/X como igual a la constante de equilibrio, conduce a error de creciente magnitud conforme la diferencia de volatilidad entre componentes sea mayor.

No hay un método exacto para el cálculo del equilibrio de vaporización cerca del punto crítico, pero se ha atacado el problema desde tres puntos de vista, estos son:

- 1) Presión de Convergencia
- 2) Coeficientes de Actividad para Altas presiones
- 3) Equilibrio según una ecuación de estado.

Cada uno de estos tres métodos se ha estudiado y elaborado un programa de computadora que obtenga el valor de la relación Y/X que se le denominará como "Constante de Equilibrio Físico", en este trabajo.

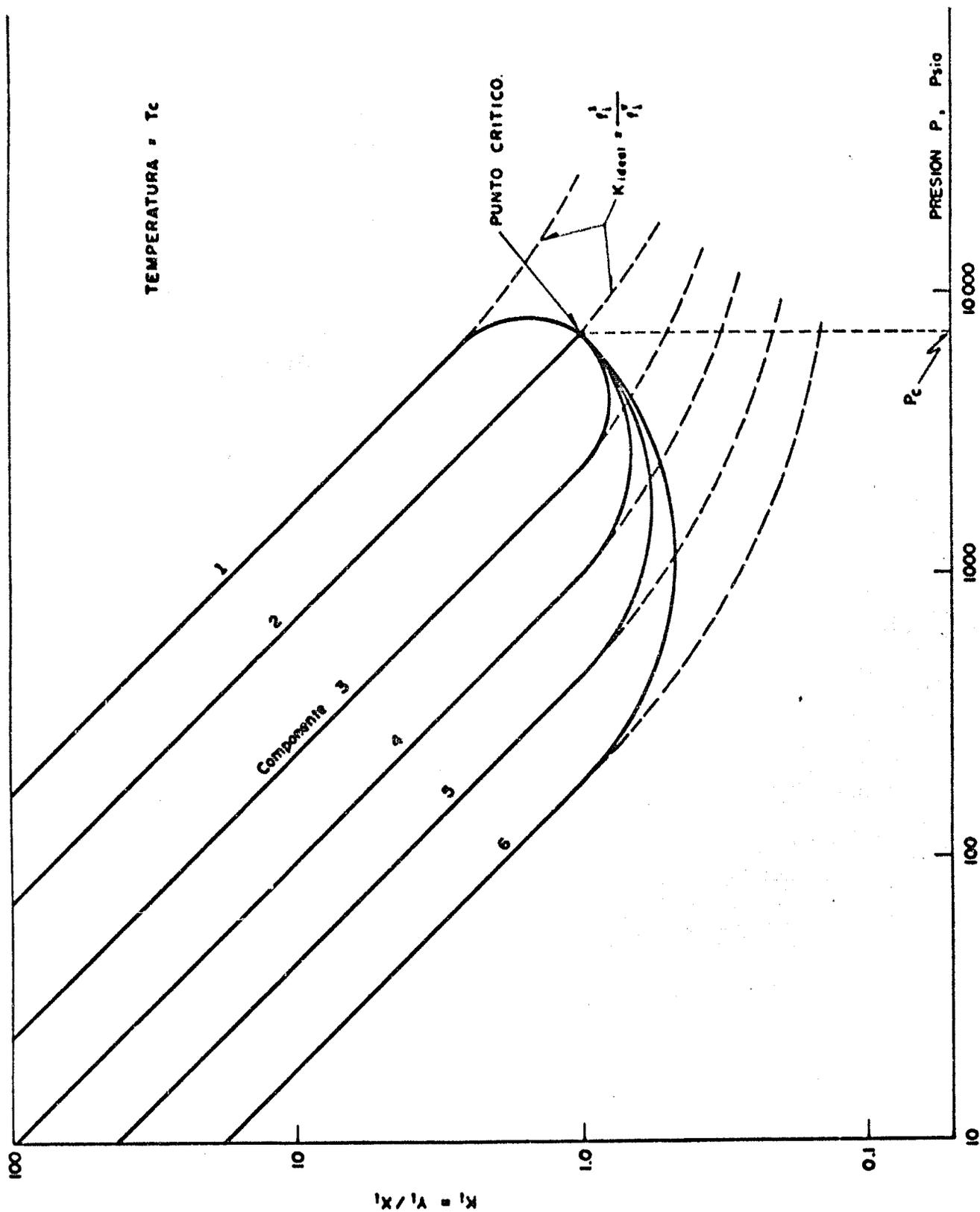


FIG. II.1

A). - Deducción de las Ecuaciones:

Según la regla de Gibbs, para un sistema bifásico se tiene un número de grados de libertad igual al número de componentes. Así en el caso de tratarse de dos componentes, se podrá fijar el sistema dándose:

P_s (presión del sistema)

t_s (temperatura del sistema en °F)

Si se tratara de tres componentes, se tendrá una variable más, la cual deberá ser la composición, y que, si se define como:

$$C_2 = \frac{X_2}{X_2 + X_3}$$

o en fracción masa:

$$M_2 = \frac{m_2}{m_2 + m_3} \quad (1)$$

definiéndose la fracción masa como:

$$\sum_{i=1}^n m_i = 1 \quad (2)$$

(Nota: Las componentes se han ordenado conforme a su volatilidad decreciente)

En la misma forma se puede expresar la temperatura crítica de la mezcla de los tres componentes habiéndose tomado como base el primero:

$$\frac{t_{c_3} - t_{c_2}}{M_2} = \frac{t_{c_3} - t_{c_2}}{1} \quad (3)$$

donde:

t_{c_2} = temperatura crítica de la mezcla de componente 2 y 3 a un valor de M_2 .

t_{c_2}, t_{c_3} = temperatura crítica de componentes 2 y 3.

substituyendo (1) en (3):

$$t_{c\bar{2}} = \frac{m_2 t_{c_2} + m_3 t_{c_3}}{m_2 + m_3} \quad (4)$$

y según la fórmula propuesta por Winn:

$$\frac{P_{\bar{2}} - P_3}{M_2} = \frac{P_2 - P_3}{1} \quad (5)$$

donde:

$P_{\bar{2}} = P_k$ = Presión de Convergencia

P_2, P_3 = Presión de convergencia para la mezcla binaria compuesta por componentes (1,2) y (1,3) respectivamente, a la temperatura del sistema t_s .

substituyendo (1) en (5):

$$P_k = P_{\bar{2}} = \frac{m_2 P_2 + m_3 P_3}{m_2 + m_3} \quad (6)$$

Esta es la presión de convergencia de la mezcla hipotética binaria formada por el componente 1 y el pseudocomponente pesado $\bar{2}$.

B).- Mezcla de Multicomponentes:

Se puede hacer extensivo este procedimiento del "binario equivalente" para una mezcla de multicomponentes, tomando en cuenta que para cada componente - que es añadido a una mezcla, después del segundo, se fija un parámetro de composición, así para una mezcla - cuaternaria, la presión de convergencia se determina fijando la temperatura del sistema " t_s " y los parámetros de composición M_2 y M_3 .

La temperatura crítica de este pseudopesado se tomará determinando primero t_{c_3} en base a los componentes 3 y 4 y luego t_{c_2} en base a 2 y 3, generalizando:

$$M_2 = \frac{m_2}{m_2 + m_3}$$

$$\begin{aligned}
 m_3 &= \frac{m_3}{m_3 + m_4 + \dots + m_n} \\
 &\vdots \\
 &\vdots \\
 &\vdots \\
 M_{n-1} &= \frac{m_{n-1}}{m_{n-1} + m_n}
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

para las temperaturas críticas:

$$\begin{aligned}
 t_{c_{n-1}} &= t_{c_n} - (t_{c_n} - t_{c_{n-1}}) M_{n-1} \\
 t_{c_{n-2}} &= t_{c_{n-1}} - (t_{c_{n-1}} - t_{c_{n-2}}) M_{n-2} \\
 &\vdots \\
 &\vdots \\
 &\vdots \\
 t_{c_2} &= t_{c_3} - (t_{c_3} - t_{c_2}) M_2
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

en la misma, la presión de convergencia:

$$\begin{aligned}
 P_{n-1} &= P_n - (P_n - P_{n-1}) M_{n-1} \\
 P_{n-2} &= P_{n-1} - (P_{n-1} - P_{n-2}) M_{n-2} \\
 &\vdots \\
 &\vdots \\
 &\vdots \\
 P_2 &= P_3 - (P_3 - P_2) M_2
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

La ecuación (8) se puede reducir a:

$$t_{c_2} = \frac{\sum_{i=2}^n m_i T_i}{\sum_{i=2}^n m_i}
 \tag{10}$$

La cual ha sido empleada en correlaciones con mejores resultados aún que con la ec. (9).

La presión de convergencia es determinada por

la especificación de t_s y los valores para $n-2$ parámetros de composición:

$$P_k = P_k(t_s, M_2, M_3, \dots, M_{n-1}) \quad (11)$$

Y especificando P_s , se fija completamente el sistema, así para cada componente i , la constante de equilibrio físico:

$$K_i = K_i(P_s, t_s, M_2, \dots, M_{n-1}) \quad (12)$$

C) .- Análisis del postulado básico de los métodos que usan presión de convergencia como un parámetro:

Se enuncia el postulado como:

"La gráfica de $\log P$ contra $\log K$ para el componente i en cualquier mezcla de multicomponente, depende sólo de la temperatura del sistema y de la presión de convergencia (ó de t_{c_2} por correlación), (fig. II-4)

Demostración:

Supóngase un sistema ternario, en éste la especificación de M_2 determina t_{c_2} (por ecuación (3)), a su vez éste valor de t_{c_2} determina el valor de P_k , según la figura N°II.2

Con la especificación de t_s se determina la gráfica de $\log P$ contra $\log K_i$ y si se fija la presión del sistema a $P = P_s$, se determinará K_i para cada componente:

$$K_i = K_i(P_s, t_s, M_2) = K_i(P_s, t_s, t_{c_2}) = K_i(P_s, t_s, P_k) \quad (13)$$

Según ec. (3), para una t_{c_2} hay sólo una M_2 y entonces sólo hay un valor de $\log P$ contra $\log K$ que existe en la gráfica para cada componente.

En el caso de más de tres componentes, supongase 4, entonces:

$$K_i = K_i(P_s, t_s, M_2, M_3)$$

sistema en el cual t_{c_2} están dada por :

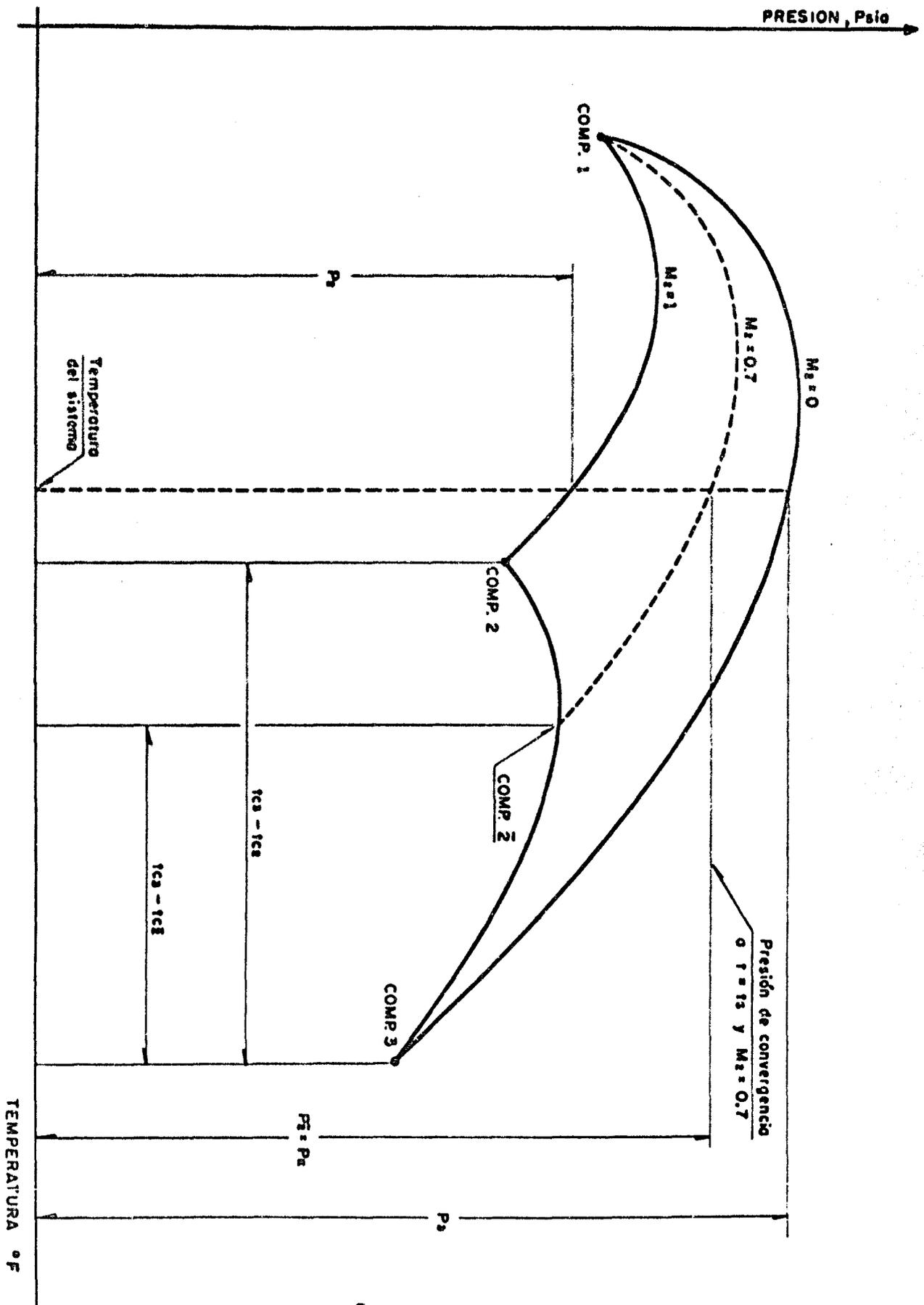


FIG. II . 2

$$t_{c_2} = t_{c_4} - (t_{c_4} - t_{c_3}) M_3 (1 - M_2) \quad (14)$$

y como se obtiene la P_k a partir de t_{c_2} y esta última para un mismo valor puede estar dada por muy diversos valores de M_2, M_3 que satisfacen dichas ecuaciones (14).

Para cada par de valores de (M_2, M_3) que dan el mismo valor de t_{c_2} (P_k), uno y sólo un punto de $\log P$ contra $\log K_i$, existe para cada componente a t_s , entonces se obtiene otra vez la ecuación del postulado básico:

$$K_i = K_i(P_s, t_s, t_{c_2}) = K_i(P_s, t_s, P_k) \quad (13)$$

El análisis presentado para una mezcla cuaternaria se puede generalizar para una mezcla de multicomponentes, obteniéndose la misma ecuación (13).

D). - Descripción de la ecuación empírica empleada:

Basándose en la anterior teoría y en una gráfica de P_k vs t_s (fig. II-3) que representa el lugar geométrico de las curvas obtenidas para un sistema binario de metano diferentes hidrocarburos, esta superficie formada por familias de curvas caracterizadas por su t_{c_2} como parámetro, se le ha hecho

un ajuste matemático obteniéndose una ecuación de la siguiente naturaleza:

$$P_k = g(t_s, t_{c_2}) \quad (15)$$

$$\log P_k = A + Bt_s + Ct_s^2 + E/t_s \quad (16)$$

donde:

$$A = A_0 + A_1 t_{c_2} + A_2 t_{c_2}^2 + A_3 t_{c_2}^3$$

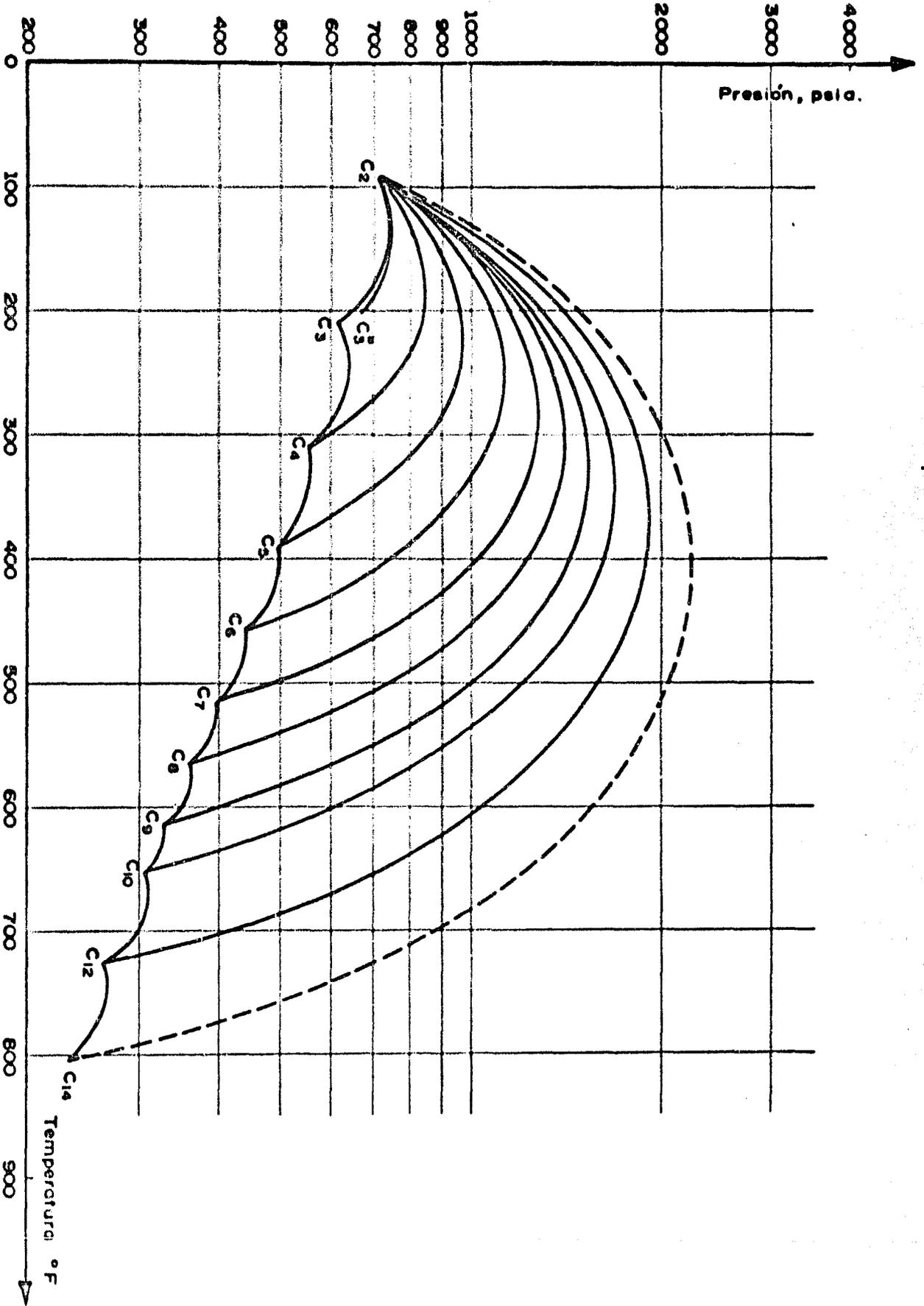


FIG. II. 3

$$B = B_0 + B_1 t_{c_2} + B_2 t_{c_2}^2 + B_3 t_{c_2}^3$$

$$C = C_0 + C_1 t_{c_2} + C_2 t_{c_2}^2 + C_3 t_{c_2}^3$$

$$E = E_0 + E_1 t_{c_2} + E_2 t_{c_2}^2 + E_3 t_{c_2}^3$$

Las constantes $A_0, A_1, A_2, \dots, E_2, E_3$ se definen en el programa y son valores obtenidos mediante un ajuste de regresión polinomial según:

$$A_i = f(t_{c_2}) \quad (17)$$

$$B_i = f'(t_{c_2})$$

$$C_i = f''(t_{c_2})$$

$$E_i = f'''(t_{c_2})$$

Los valores de A_i, B_i, C_i, E_i se obtienen en forma similar según la ecuación (16) y la expresión:

$$P_{k_n} = F(t_{s_n} \mid t_{c_2} = \text{constante}) \quad (18)$$

E) .- DESCRIPCION DEL PROGRAMA:

Primeramente el programa encuentra la temperatura de burbuja y de rocío de la mezcla alimentada, enseguida realiza una expansión súbita a la temperatura del sistema, encontrándose la composición del líquido en equilibrio, que con los datos de pesos moleculares y temperaturas críticas de los componentes se obtiene t_{c_2} por medio de la ecuación (10); t_{c_2}

se substituye en (17), pudiéndose ya encontrar el valor de P_k en (16).

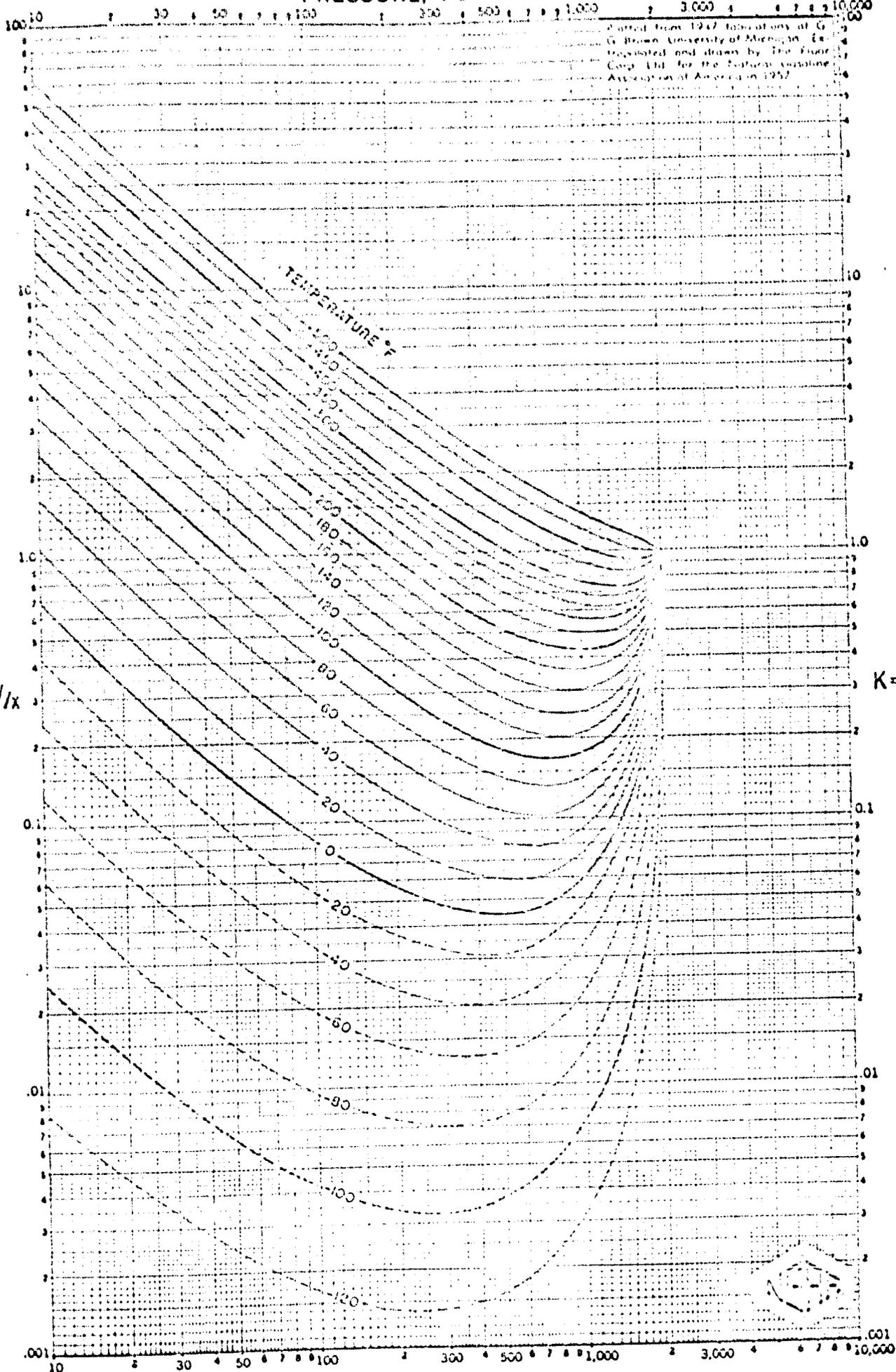
Esto lo hace el programa para cada una de los 10 valores de presión de convergencia, seleccionándose como resultado aquel valor de diferencia mínima entre el valor de presión de convergencia tomado como base y el calculado.

Se anexa enseguida una muestra del diagrama de flujo global de este programa y además una copia del listado de resultados obtenidos de una mezcla de tres hidrocarburos metano, etano y propano.

Ver apéndices A y B.

PRESSURE, PSIA

K-49



Adapted from 1947 tables of G. G. Brown, University of Michigan. Engraved and drawn by The Finner Corp. Ltd. for the National Petroleum Association of America in 1957.

10000
PSIA

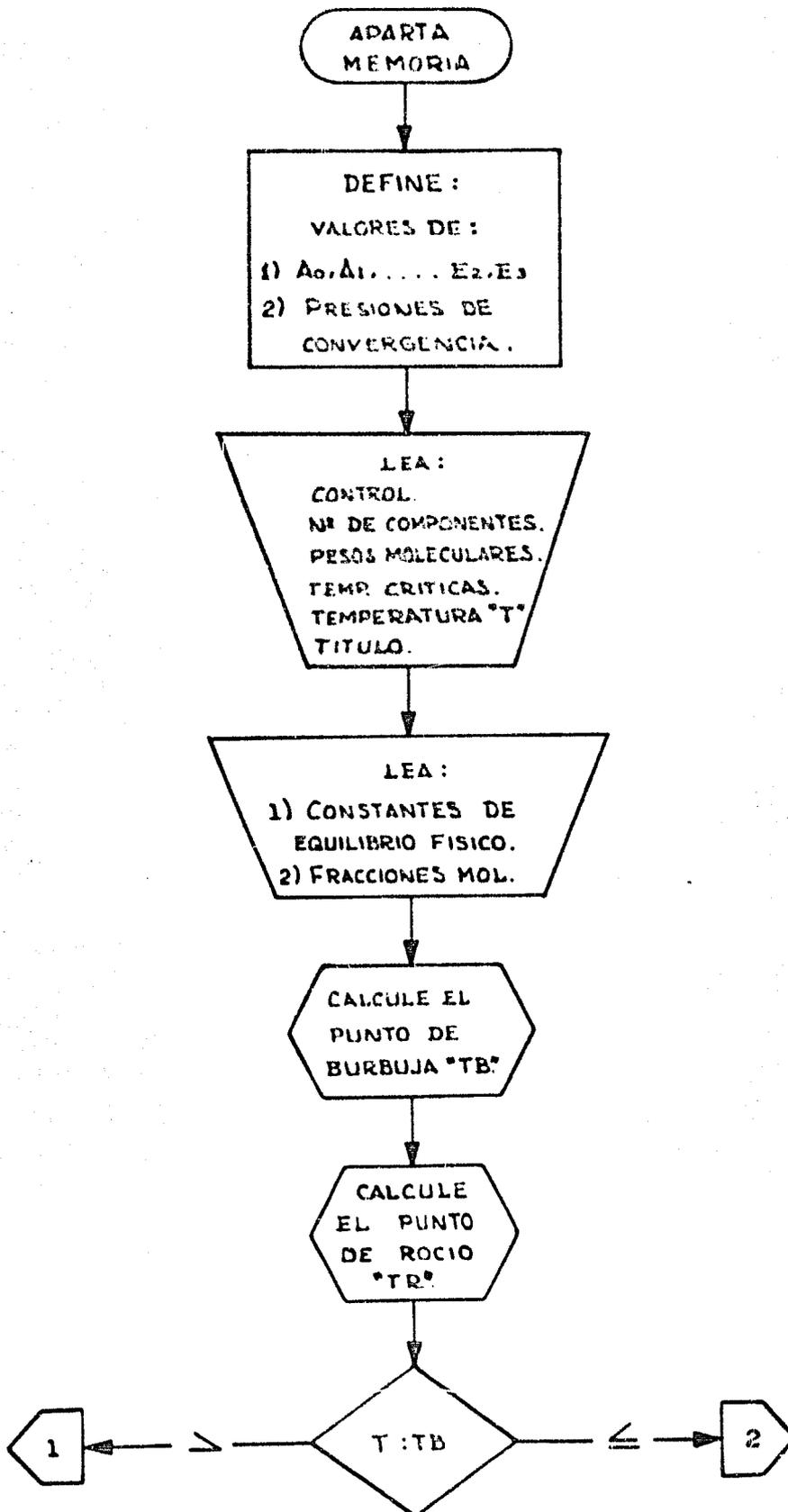
$K=y/x$

$K=y/x$

PRESSURE, PSIA

TEMPERATURE, °F

DIAGRAMA DE FLUJO "PRECON"



FRECCN
LINK LIST
FCRTRAN

00.00.22

DISK OPERATING SYSTEM/360 FCRTRAN 360N-FO-451 10

DOUBLE PRECISION AO,A1,A2,A3,BO,B1,B2,B3,CO,C1,C2,C3,EO,E1,E2,E3,
1PRECCN(10),PESCMO(20),TENCRI(20),PT,PI,INC,A(20,10),B(20,10),
2C(20,10),Z(20),F,T,T1,T2,DIVI,DIV1,SIGMA,SIGMA1,FCTE,PCTE1,FT1,
3FT2,T3,SUMFT,DIV13,FCTE2,SUMFT3,FT3,TL,T12,T4,DIVI4,DIV15,SUMFT0,
4SCN12,TAPA,FCTE4,PCTE5,FTD,FT12,TAP,DIVI6,SUMTAP,PCTE6,FTAP,TB,
5SSUMFT1,SUMFT2,PCTE7,PCTE8,FCTE9,TR,LELIT,AUM,TB8,TR8,TEM,FV1,FV2,
6V1,V2,CIV,ALFA,K(20),V3,FV3,V,L,X(20,10),RELPE,TCM,DLPCV,PCV(10),
7CELL(10),CMIA

DIMENSION AR1(20),AR2(20),AR3(20),AR4(20)

- AC=.1797004001
- A1=.215875470-2
- A2=.161853990-5
- A3=-.118879700-6
- EC=.533171750-2
- E1=.398364050-5
- E2=-.556108740-7
- E3=.450255730-10
- CC=-.526672150-4
- C1=.124465020-6
- C2=-.535789710-10
- C3=-.276264870-13
- EC=.3823445002
- E1=-.5835812400-1
- E2=-.185341640-4
- E3=.325282550-7
- FRECCN(1)=800.0
- PRECCN(2)=800.0
- PRECCN(3)=1000.0
- PRECCN(4)=1500.0
- PRECCN(5)=2000.0
- PRECCN(6)=3000.0
- PRECCN(7)=4000.0
- PRECCN(8)=5000.0
- PRECCN(9)=10000.0
- PRECCN(10)=20000.0

- 99 READ(1,1) KONTR,N
- 100 READ(1,2) (PESCMO(I), I=1,N)
- REAL(1,2) (TENCRI(I), I=1,N)
- READ(1,2) PT
- READ(1,2) (AR1(I),AR2(I),AR3(I),AR4(I), I=1,N)
- CC 101 J=1,10
- 101 READ(1,2) (A(I,J), I=1,N)
- CC 102 J=1,10
- 102 READ(1,2) (B(I,J), I=1,N)
- CC 103 J=1,10
- 103 READ(1,2) (C(I,J), I=1,N)

PRESION DE CONVERGENCIA

TEMPERATURA

BASE	2000.0	PSI	ALIMENTADA	30.0	GRADOS F
CALCULADA	2287.2		REAL	29.1	
			BURBUJA	-84.0	
			ROCIÓ	41.7	

COMPOSICION DE LA MEZCLA

COMPONENTES	ALIMENTADA (FRAC. MCL)	RESIDUAL DE LA VAP. INS. (FRAC)
C	0.522900	0.168942
NC	0.402300	0.579070
	0.074800	0.251988

PRESIONES DE CONVERGENCIA

BASE	CALCULADA
600.0	23591.5
800.0	23591.5
1000.0	5468.4
1500.0	2280.1
2000.0	2287.2
3000.0	2287.2
4000.0	2287.0
5000.0	2287.6
10000.0	2291.6
20000.0	2427.4

II.3.- CORRELACION DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO FISICO CONTRA TEMPERATURA.

"AKØNTAT"

INTRODUCCION

En el diseño de equipo, tal como torres de destilación, de absorción, etc., (tabla I-) se necesita disponer del valor de la constante de equilibrio físico - "K" (ec. II-1, II-2, II-3) a cualquier presión y temperatura para una cierta mezcla de composición dada.

La presión generalmente se supone constante en la mayoría de los equipos; aproximación que en la mayoría de los casos es completamente justificable. Con la composición, y de la forma indicada en la sección anterior se obtiene la presión de convergencia, quedando "K" como función de la temperatura únicamente.

La ecuación de Antoine satisface estas características:

$$\ln K_i = \frac{A}{T_i} + B + CT_i \quad (\text{II-19})$$

Ecuación que se resuelve en el programa AKØNTAT por el método de mínimos cuadrados para obtener el valor de las constantes A, B, y C.

II.3.A.- Modelo Matemático:

La regla de las fases establece que la presión de vapor de un líquido puro es una función simple de la temperatura de saturación. Ecuación de Clapeyron:

$$\frac{d(\ln P_v)}{d(1/T)} = - \frac{H_v}{R Z_v} \quad (\text{II-20})$$

Si se supone H_v/Z_v constante (lo cual es cierto si se considera en un corto rango), ya se podrá expresar la presión de vapor como función de la temperatura solamente:

$$\ln P_v = \frac{A}{T} + B \quad (\text{II-21})$$

Posteriormente se observó que esta ecuación era mejorada notablemente al introducir otra constante C:

$$\ln P_v = \frac{A}{T-C} + B \quad (\text{II-22})$$

Ecuación conocida como de Cox-Antoine, y la de este último, que es la que se tomó en el desarrollo de este programa es la siguiente:

$$\ln P_v = \frac{A}{T} + B + CT \quad (\text{II-23})$$

Con el fin de linearizar esta ecuación se hizo lo siguiente:

$$Y = \ln K$$

$$X_1 = \frac{1}{T}$$

Substituyendo en (II-22)

$$Y = B + AX_1 + CX_2 \quad (\text{II-2})$$

Equivalente a la forma:

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2$$

Ecuación que se resuelve por mínimos cuadrados

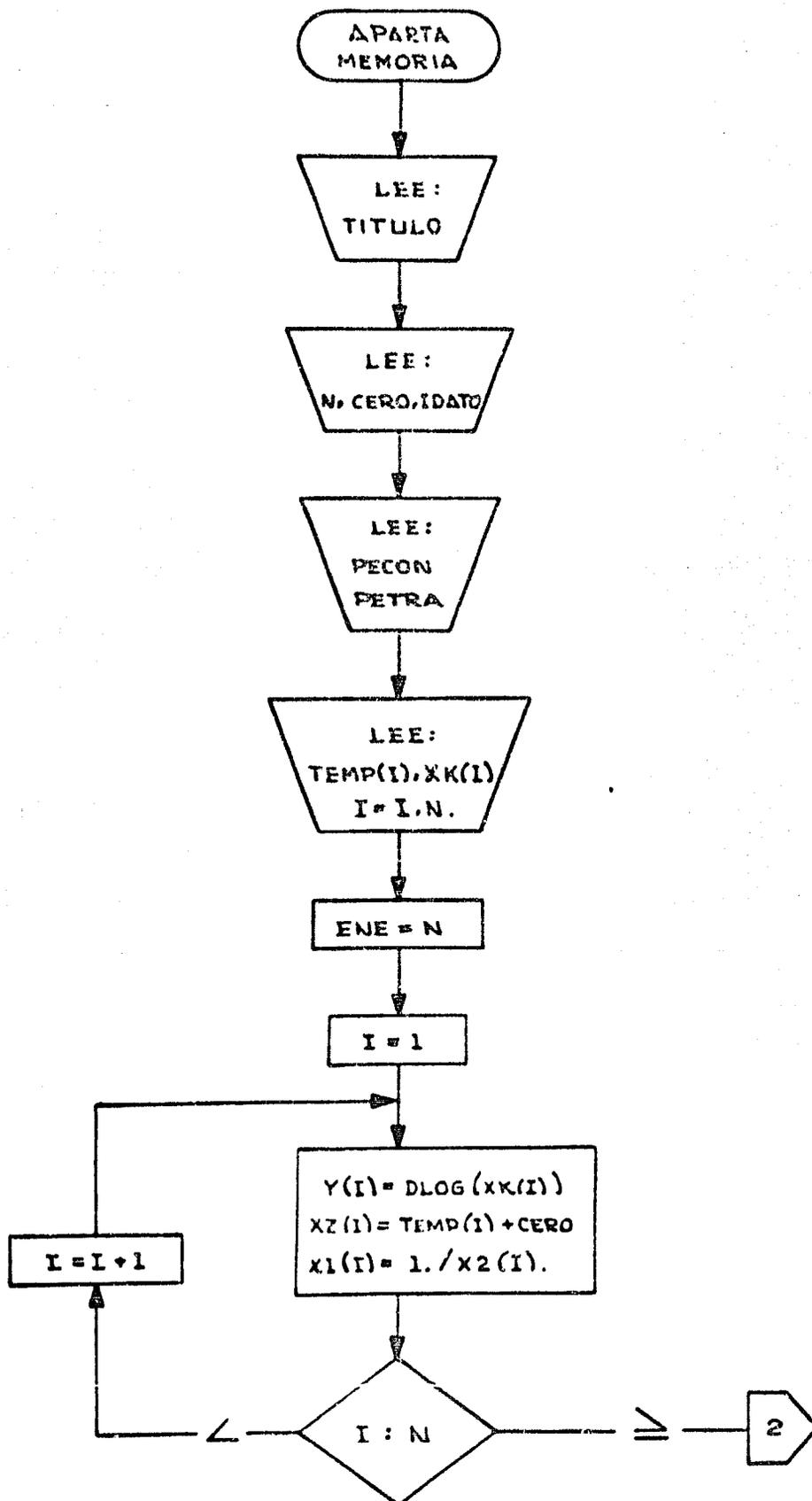
II.3.B.- ILUSTRACIONES DEL PROGRAMA:

Enseguida se anexa la primera parte del diagrama de flujo detallado, en el que se muestran las instrucciones de lectura. Posteriormente el listado de resultados obtenidos para el butano normal a una presión de convergencia de 2000 lb/pulgada cuadrada y presión de trabajo de 100 lb/pulgada cuadrada. Enseguida se lista el valor obtenido para las constantes A, B y C de la ecuación (II-23), como datos complementarios se imprimen los pares de datos alimentados de T_i vs. K_i , columnas llamadas "Temperatura" y "K" "Dato" respectivamente. La siguiente columna "K" "calculada" son valores obtenidos con las constantes logradas en el ajuste, listándose juntamente las desviaciones entre los dos valores de K_i , y finalmente la desviación estándar del ajuste.

En la figura II-4 se muestra con una línea roja precisamente la isóbara que se ilustra en este ejemplo.

Ver apéndices A y B.

DIAGRAMA DE FLUJO "AKCONTAT"



BASIC OPERATING SYSTEM/360 FORTRAN 360B-F0-409 10

AJUSTE DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO CONTRA TEMPERATURA

MC097004

MC097005

MC097006

CCUDE PRECISION TITULO(10),TEMP(20),XK(20),Y(20),X1(20),X2(20),XKMC097007

IC(20),CESV(20),SX1,SX12,SX1X2,SX2,SX22,SY,SX1Y,SX2Y,ALFA,BETA,GAMAMC097008

1,DELTA,A,B,C,SDSZ

MC097009

CIMENSION P(6)

MC097010

13 READ (1,1) TITULO

MC097011

1 FORMAT (10A6)

MC097012

REAL (1,2) N,CERO,IOATO

MC097013

2 FORMAT (12,F10.0,65X,12)

MC097014

REAL (1,9) P

MC097015

9 FORMAT (6A4)

MC097016

HEAD (1,3) (TEMP(I),XK(I),I=1,N)

MC097017

3 FORMAT (2F10.0)

MC097018

ENE=N

MC097019

DO 4 I=1,N

MC097020

Y(I)=ELCG(XK(I))

MC097021

X2(I)=TEMP(I)*CERO

MC097022

4 X1(I)=1./X2(I)

MC097023

SX1=C.

MC097024

SX12=C.

MC097025

SX1X2=0.

MC097026

SX2=C.

MC097027

SX22=0.

MC097028

SY=C.

MC097029

SX1Y=C.

MC097030

SX2Y=C.

MC097031

CALCULO DE SUMAS

MC097032

DO 5 I=1,N

MC097033

SX1=SX1+X1(I)

MC097034

SX12=SX12+X1(I)**2

MC097035

SX1X2=SX1X2+X1(I)*X2(I)

MC097036

SX2=SX2+X2(I)

MC097037

SX22=SX22+X2(I)**2

MC097038

SY=SY+Y(I)

MC097039

SX1Y=SX1Y+X1(I)*Y(I)

MC097040

5 SX2Y=SX2Y+X2(I)*Y(I)

MC097041

CALCULO DE COEFICIENTES

MC097042

ALFA=SY*SX12+SX22+SX1Y*SX1X2+SX2+SX2Y*SX1X2+SX1-SX2Y*SX12+SX2-SX1Y

MC097043

1*SX1+SX22-SY*SX1X2+SX1X2

MC097044

BETA=ENE*SX1Y+SX22+SX1*SX2Y+SX2+SX2*SX1X2+SY-SX2*SX1Y+SX2-SX1*SY+SMC097045

MC097046

MC097047

MC097048

MC097049

NO NORMAL

CON DE CONVERGENCIA = 2000.00 PSIA

PRESION DE TRABAJO = 100.00 PSIA

0.71176092110 04

B = 0.16488608230 02

C = -0.77865986430-02

RATURA	K DATO	K CALC.	DESVIACION
0	0.077229	0.076820	-0.000409
00	0.099383	0.098772	-0.000611
00	0.125039	0.125267	0.000228
00	0.154011	0.156835	0.002824
00	0.193173	0.193998	0.000825
00	0.236986	0.237247	0.000261
00	0.286140	0.287040	0.000900
00	0.346128	0.343784	-0.002344
00	0.411883	0.407827	-0.004056
00	0.484863	0.479444	-0.005419
00	0.560549	0.558834	-0.001715
00	0.643719	0.646109	0.002390
00	0.740626	0.741293	0.000667
00	0.843394	0.844315	0.000921
00	0.950222	0.955010	0.004788
00	1.063082	1.073121	0.010039
00	1.195292	1.198298	0.003006
00	1.334937	1.330106	-0.004831
00	1.475430	1.468029	-0.007401

ACTION STANDARD = 0.003960

II.4.- CALCULO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO POR MEDIO DE DATOS Y SISTEMA DE LA N.G.A.A. "SISNGA".

INTRODUCCION:

Dada la gran importancia de la constante de equilibrio físico "K" en la industria del petróleo, la Natural Gasoline Association of America (N.G.A.A.), ha tomado desde hace 35 años entre sus fines principales el suministrar a Ingenieros y Químicos la última información sobre relaciones de equilibrio, esmerándose en la simplicidad de empleo, así como exactitud. Con este fin ha publicado una serie de gráficas para 12 de los hidrocarburos de mayor empleo (de metano a decano) junto con algunos no-hidrocarburos (N_2 , CO_2 , H_2 , H_2S), para 10 valores de presiones de convergencia que abarca el rango de 600 a 20,000 lb/pulgada cuadrada. Una de estas gráficas se muestra en la figura II-4.

Estas publicaciones coinciden con el momento en que el empleo de las máquinas computadoras en trabajos de ingeniería crecía semejantemente a un hongo, necesitándose que aquellas graficas se transformaran en datos utilizables por la computadora.

Se probaron diversas técnicas tales como:

- 1).- Interpolación Gaussiana con datos alimentados en cinta.
- 2).- Aproximación por medio de funciones simplificadas tales como la de Antoine (sección anterior) alimentándose los datos de la región en que se iba a trabajar.
- 3).- Representación por funciones que cubren el rango entero de los datos disponibles, sugiriéndose el empleo de métodos tales como polinomios ortogonales, series exponenciales, de Fourier, etc.

Por ocupar una gran cantidad de memoria en la máquina se eliminó el método 1 y se prefirió el tercero por brindar una operación más flexible y evitar la pérdida de tiempo que implica el segundo en la lectura y alimentación de datos para cada trabajo a realizar.

Entonces el problema es encontrar la función matemática que exprese la constante K a cualquier presión y temperatura dadas para una substancia a cierta presión de convergencia, o dicho graficamente, expresar la figura II-4 mediante un modelo matemático.

El primer paso necesario fue la reducción de las gráficas a tabulación numérica, tomaron cerca de 70,000 - puntos para cubrir todos los componentes a todas las presiones de convergencia. Se leyó a intervalos de presión constante para cada una de las isotérmicas.

MODELO MATEMATICO

De las experiencias realizadas por la N.G.A.A., además de cierto apoyo técnico, decidieron por el modelo de series potenciales para la temperatura, y logarítmicas para la presión:

$$K = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 \dots \dots A_n T^n \quad (\text{II-25})$$

donde

$$A_0, A_1, A_2, \dots, A_n = f(b_0 + b_1 \ln P + b_2 (\ln P)^2 \dots b_m (\ln P)^m) \quad (\text{II-26})$$

donde

T y P son la temperatura y Presión absolutas.

Como se podrá observar, se ajustan los puntos a presión constante en ecuación II-25 para encontrar los valores de $A_0, A_1, A_2, \dots, A_n$. Dichos coeficientes son a su vez obtenidos por correlación cruzada como funciones de la presión.

Se provó con correlaciones de orden 3 x 3, 3 x 4, 4 x 4, 4 x 7 ... etc. y como variable dependiente a K, log K, T, T log K y T log KP, ésta última que tiene la característica de que cambia la ecuación (II-25) al tipo de:

$$\log K = \frac{A_0}{T} + A_1 + A_2 T + \dots \dots \quad (\text{II-27})$$

que es del tipo de la de Antoine (sección anterior) y el empleo de log KP resulta muy útil en la región cercana a la de la presión de convergencia (figura II-4), región en que se tienen bruscos cambios.

Resultados de las Ecuaciones de Ajuste:

Las ecuaciones que se encontró ser más convenientes son: De tercer orden para el logaritmo de la presión y de sexto orden para la temperatura:

$$\frac{T}{1000} \ln KP = \sum_{i=0}^6 A_i \left(\frac{T}{1000} \right)^i \quad (\text{II-28})$$

$$\Lambda_1 = \sum_{j=0}^3 b_{1j} \left(\frac{\ln p}{10} \right)^j \quad (\text{II-29})$$

Los divisores 1000 y 10 son factores de escala para reducir el término a menor que la unidad.

Así que para representar a cada gráfica se necesitan $4 \times 7 = 28$ coeficientes de ajuste.

Las desviaciones son mayores en la región de temperatura menor de -100 y mayor de 400°F ., regiones en donde puede pasar del 5% la desviación.

FUNCIONAMIENTO DEL PROGRAMA:

De los dos tipos que existen para el empleo de este sistema.

- 1).- Tarjetas con los puntos
- 2).- Tarjetas con los coeficientes

Se prefirió el segundo por significar mucho menor gasto de memoria pues cada grafica emplea 28 coeficientes contra alrededor de 500 datos para el primero.

Cada juego de 28 coeficientes se localiza según datos leídos de:

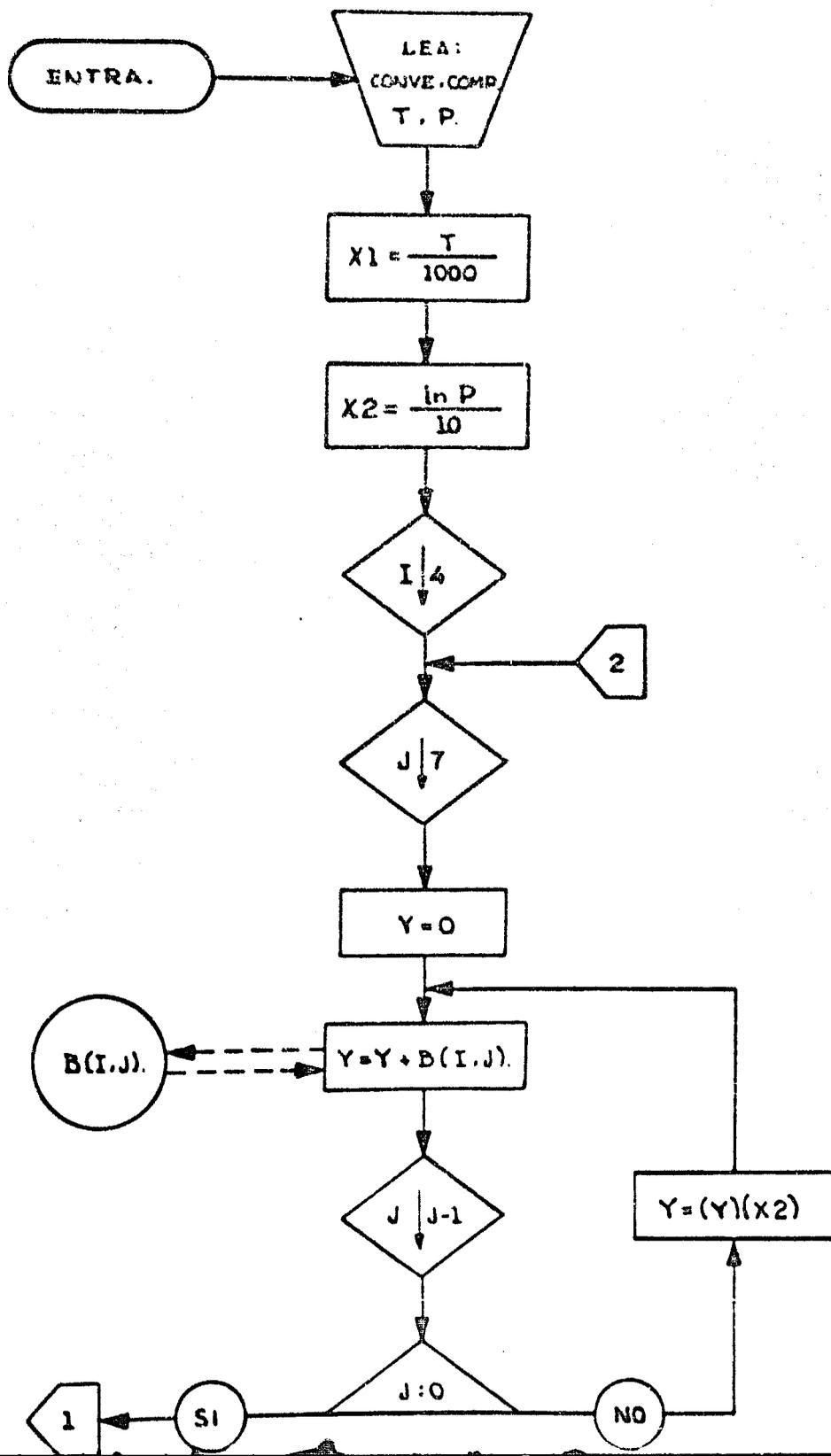
- 1).- Presión de convergencia "CONVE"
- 2).- Substancia (numerados del 01 al 12) "COMP"
(ver diagrama de flujo siguiente hoja).

y se desarrolló substituyendo valores de:

- 3).- Temperatura "T"
- 4).- Presión "P"

Tiene este programa su principal empleo como subrutina en diseño de equipo que trabaja las más de las veces isobáricamente, entonces es suficiente con que se calcule 1 sola vez los coeficientes Λ_1 y que después ya solo substituya con los diferentes valores de temperatura en ec.(II-28), simplifandose grandemente el trabajo rutinario para la computadora.

DIAGRAMA DE FLUJO "SISNGA"



II-5 CONSTANTE DE EQUILIBRIO FISICO POR ECUACION DE
BENEDICT, WEBB Y RUBIN "KEQUIF"

II-5.1 INTRODUCCION

La ecuación de estado de Benedict ,Webb y Rubin (BWR) ha tenido una gran aceptación gracias a que esta ecuación empírica es útil en el cálculo de las siguientes propiedades termodinámicas de hidrocarburos y sus mezclas, en fase líquida y/o gaseosa:

- a) Relaciones: Presión-temperatura-volumen- composición.
- b) Cambios isotérmicos de entálpia y entropia con la presión.
- c) Calores latentes de vaporización y calores de mezcla.
- d) Fugacidades y equilibrio vapor - líquido.

La ecuación de estado, empleada para representar las relaciones de: Presión-temperatura-volumen y composición de mezclas líquidas y gaseosas es:

$$P = RTd + (BoRT - Ao - Co/T^2) d^2 + (bRT-a)d^3 + a\alpha d^6 + (cd^3/T^2) ((1+\gamma d^2) e^{-\gamma d^2}) \quad (II-60)$$

donde: P presión absoluta
T temperatura absoluta
d densidad molar
R constante universal gaseosa

Los ocho parámetros B_0 , A_0 , C_0 , b , a , c , α y γ , son constantes numéricas para cada substancia y funciones de la composición para mezclas. La dependencia de esos parámetros y las fracciones mol X_i se expresan como:

$$B_0 = \left(\sum X_i B_{0i} \right) \quad (\text{II-64})$$

$$A_0 = \left(\sum (X_i A_{0i}^{1/2}) \right)^2$$

$$C_0 = \left(\sum (X_i C_{0i}^{1/2}) \right)^2$$

$$b = \left(\sum (X_i b_i^{1/3}) \right)^3$$

$$a = \left(\sum X_i a_i^{1/3} \right)^3$$

$$c = \left(\sum (X_i c_i^{1/3}) \right)^3$$

$$\alpha = \left(\sum (X_i \alpha_i^{1/3}) \right)^3$$

$$\gamma = \left(\sum (X_i \gamma_i^{1/2}) \right)^2$$

donde i se refiere al i^{a} componente puro.

La forma de la ecuación II-60 es de series de potencia y un término exponencial para la densidad; la razón de emplearse la densidad en lugar de solo la temperatura y presión es que, para una misma presión y temperatura se tiene diferente densidad para la fase líquida y la gaseosa, entonces se deberá obtener la presión en función de la temperatura y densidad, ecuación (II-60) necesariamente a fin de hacerla aplicable en un extenso rango y no necesitar limitarla a singularidades.

MODELO MATEMATICO

Gibbs ha denominado, como Ecuación Fundamental, a cualquier relación entre variables termodinámicas independientes, a partir de las cuales se podrán obtener otras propiedades termodinámicas mediante operaciones matemáticas.

La ecuación de estado (II-60), no es una ecuación fundamental en este sentido, ya que para obtener otras propiedades, tales como entalpía, entropía o fugacidades a partir de ella requiere el conocimiento de constantes de integración no contenidas en la ecuación por si misma.

Cuando las variables independientes son densidad y temperatura, Gibbs ha demostrado que la única función termodinámica que da una ecuación fundamental es el contenido de trabajo A . Esta función es además conocida como la energía libre de Helmholtz o función $- \psi$ de Gibbs, ésta es relacionada a la energía E , y entropía S , por:

$$A = E - TS \quad (II-62)$$

refiriéndose A , E , y S a un mol de mezcla.

La mecánica estadística establece que, una ecuación fundamental para el contenido de trabajo de una mezcla gaseosa debe obtenerse de la ecuación de estado por la relación:

$$A = \sum X_i (RT \ln d_i + E_i^0 - T S_i^0) + \int_0^d P-RT d \ln d$$

El segundo término de esta ecuación representa el contenido de trabajo de una mezcla de gas ideal a la densidad, temperatura y composición de la mezcla real; E°_i , S°_i , son, respectivamente la energía y entropía de una mol del i^{a} componente puro en el estado de gas ideal a presión unitaria. La integral representa la diferencia entre el contenido de trabajo de la mezcla real y el del gas ideal, ésta es conocida como contenido de trabajo residual.

El objeto de esta formulación es segregar el contenido de trabajo en dos partes, una que se obtiene de las propiedades de los componentes puros en el estado del gas ideal y la otra de la ecuación de estado de la mezcla real.

La ecuación fundamental para mezclas gaseas se obtiene de substituir la ecuación de estado (II-60) en (II-63).

$$A = \sum X_i (RT \ln dRTX_i + E^{\circ}_i - T S^{\circ}_i) + (Bo RT - Ao - Co/T^2) d + (bRT - a)d^2/2 + a \alpha d^5/5 + cd^2/T^2 \\ ((1 - \exp(-\gamma d^2))/\gamma d^2 - \exp(-\gamma d^2)/2) \quad (II-64)$$

Con el fin de completar la formulación de las propiedades termodinámicas de gases así como líquidos, se debe asumir la hipótesis que ecuación (II-64) se cumple tam

que para gases ésta hipótesis de

be demostrarse por la comparación entre el equilibrio líquido - vapor predicho para fugacidades evaluadas de ecuación (II-64) y las observadas en mezclas reales.

Demostración de la Hipótesis:

Una fase líquida y una fase gaseosa, conteniendo cada una r componentes, estará en equilibrio sí, y sólo si las siguientes condiciones se satisfacen:

$$p^L = p^V \quad (II-65)$$

$$T^L = T^V \quad (II-66)$$

$$f_i^L = f_i^V \quad (i=1, \dots, r) \quad (II-67)$$

Para demostrar la relación entre la condición de fugacidad y los valores de K_i , multiplíquese la ecuación (II - 1) por la relación de f_i^L a f_i^G las cuales son iguales al equilibrio:

$$K_i = \frac{Y_i}{X_i} = \frac{f_i^L / X_i}{f_i^V / Y_i} \quad (II-68)$$

La relación de la fugacidad a la fracción mol se denomina coeficiente de fugacidad, o sea que los valores de K se obtienen de la relación del coeficiente de fugacidad en la fase líquida al de la fase vapor.

El coeficiente de fugacidad de datos de P - V - T debe evaluarse empleando la ecuación termodinámica (II-63):

$$RT \ln f_i/X_i = RT \ln d + RT + \int_0^d \left(\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{n,V,T} - RT \right) \frac{1}{d} \ln d$$

ec.(II-69)

donde V es el volumen de una mezcla conteniendo n_i moles del componente i.

Si se substituye ecuación II-60 en (II-69) se obtiene una ecuación para el coeficiente de fugacidad:

$$\begin{aligned} RT \ln f_i/X_i = & RT \ln dRT + ((B_0+B_{0i}) RT - 2(A_0 A_{0i})^{1/2} \\ & - 2(C_0 C_{0i})^{1/2}/T^2)d + 3/2 (RT(b^2 b_i)^{1/3} + \\ & \alpha(a^2 a_i)^{1/3}) d^2 + 3/5 (a (\alpha^2 \alpha_i)^{1/3} + \\ & \alpha(a^2 a_i)^{1/3}) d^5 + \frac{3d^2(C_2 C_i)^{1/3}}{T^2} \\ & \left(\frac{1 - \exp(-\gamma d^2)}{\gamma d^2} - \frac{\exp(-\gamma d^2)}{2} \right) \\ & - \frac{2 d^2 c}{T^2} \left(\frac{\gamma_i}{\gamma} \right)^{1/2} \left(\frac{1 - \exp(-\gamma d^2)}{\gamma d^2} \right) \\ & - \exp(-\gamma d^2) - \frac{\gamma d^2 \exp(-\gamma d^2)}{2} \end{aligned}$$

ec. (II-70)

Las ecuaciones (II-69) y (II-70) proporcionan el juego de hipótesis por medio de las cuales viene siendo posible correlacionar los valores de K para mezclas multicomponentes en términos de presión, temperatura, composición en cada fase y las ocho constantes para cada una de las sustancias que integran la mezcla, es todo cuanto se necesita para obtener el valor de la K_i .

II. 6.3 - Descripción del Programa

Este programa ha sido publicado por la Kellogg; así que el único mérito de mi parte ha sido, en este programa, el introducirle dos pequeñas actualizaciones:

1a.) Conforme se han acumulado datos de mezclas, que se consideran mas precisos, se han desarrollado mejores representaciones de los parámetros con relación a la composición, así, se consideró:

$$B_{0m} = \sum Y_i B_{0i} + 3/4 (Y_i B_{0i}^{1/3}) (Y_i B_{0i}^{2/3})$$

que en el trabajo original aparece como:

$$B_{0m} = \sum Y_i B_{0i}$$

2a.) El programa original se concreta a 12 hidrocarburos:

Metano	etileno	etano
propileno	propano	i-butano
i - butileno	n - butano	i-pentano

se recabaron las publicaciones posteriores de los parámetros de otras sustancias de frecuente empleo en la industria del petróleo, ellas son:

n - Decano benceno 3 - metil pentano
2,3 dimetilpentano 2,2,dimetilbutano bióxido de carbono
CO₂ conc.mayor de 0.4 nitrógeno
dióxido de azufre ácido sulfúrico

o sea que se extendió su uso para diez sustancias más

El programa sigue la siguiente secuencia:

- 1) Lectura de datos: Presión, Temperatura y composición de ambas fases.
- 2) Calcula el promedio ponderado de los parámetros de los componentes según la ecuación (II-61).
- 3) Obtiene la presión crítica media y enseguida la presión reducida de ambas fases, con éstos calcula los factores de compresibilidad y finalmente las densidades.
- 4) Por medio de ecuación (II-60) obtiene la presión correspondiente a las densidades obtenidas.
- 5) Determina la diferencia entre la presión real y calculada.

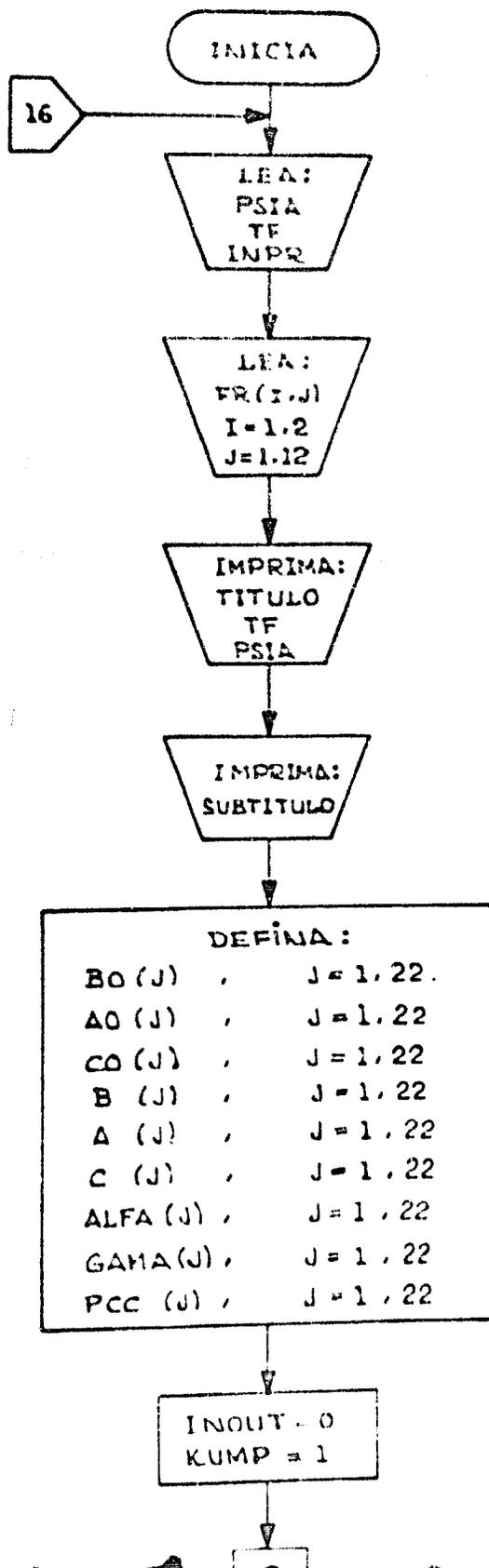
- 6) Si esta diferencia es menor que un límite prefijado, deberá calcular los valores de las constantes de cada componente, las imprime y finaliza, si aún no es así, irá al siguiente paso:
- 7) Le adiciona a la densidad el cociente de la diferencia de las presiones real y calculada entre el valor de la derivada de la presión con respecto a la densidad.
- 8) Si la suma es positiva le adiciona dicho cociente, si es negativa divide la densidad entre dos.
- 9) Se repite el cálculo de la presión especificada en inciso 4 y continúa el cálculo hasta que la diferencia especificada en el inciso 6 sea la deseada.

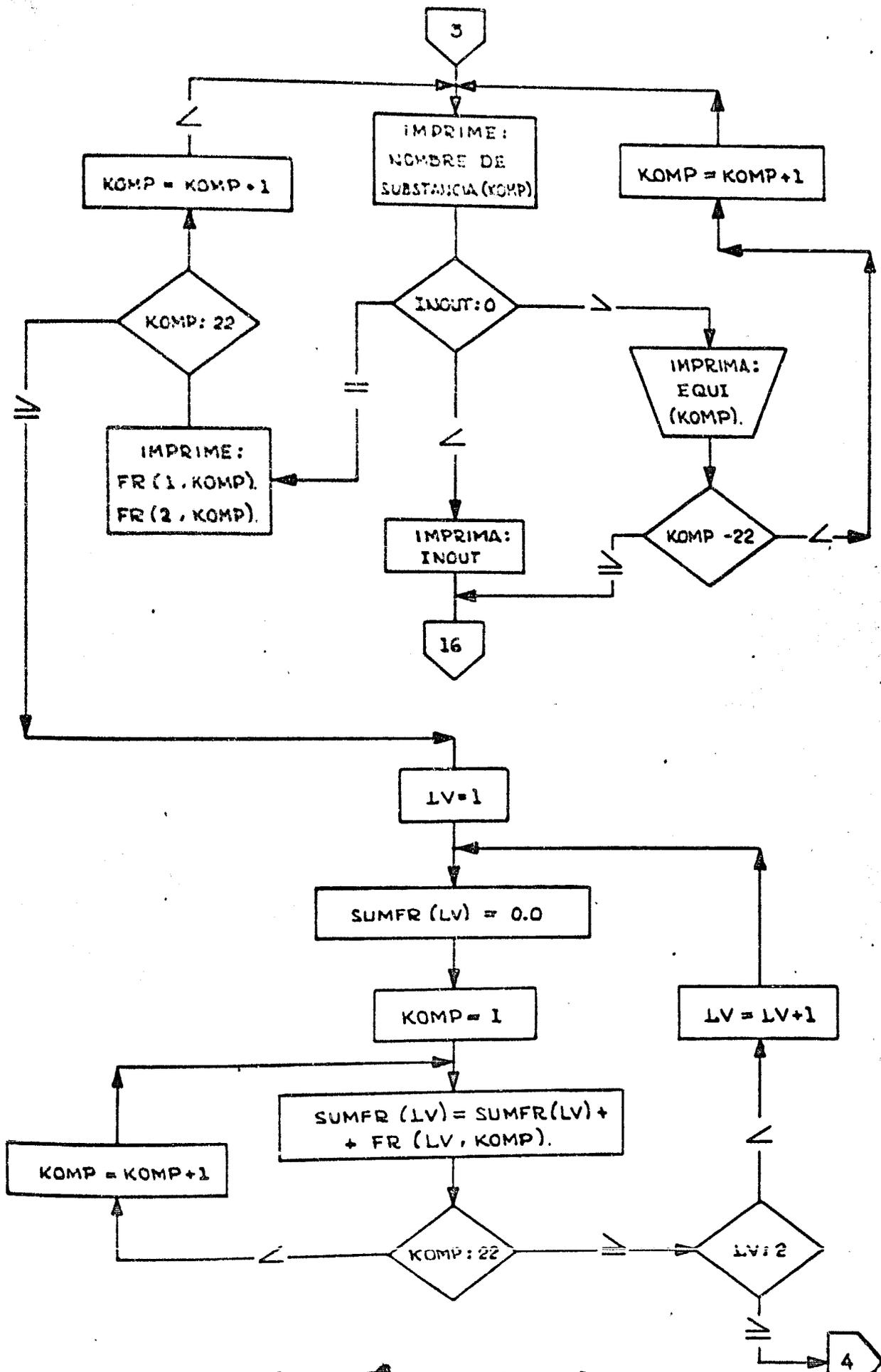
Como ilustración se muestra una parte del diagrama de flujo y del listado del programa, así como los datos de entrada y respuestas obtenidas para un ejemplo ilustrativo.

Ver apéndices A y B.

DIAGRAMA DE FLUJO

"K" DE EQUILIBRIO FISICO DE ECUACION DE BENEDICT, WEBB Y RUBIN.





DISK OPERATING SYSTEM/360 FORTRAN 360N-FC-451 10

C OBTENCION DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO FISICO POR MEDIO DE LA
C ECUACION DE BENFICCI-WERF-FLEIN POR EL METODO DE HELICO
DIMENSIONAL BC(22), AC(22), CC(22), F(22), A(22),
1 C(22), ALFA(22), GAMMA(22), FR(2,22), PM(2),
2 EQU(22), BOM(2), ACM(2), CCM(2), AM(2),
3 CM(2), ALFAM(2), GAMAM(2), DENA(2), FCXY(2,22),
4 C(2), H(2), SLMER(2), PCM(2), FCC(22),
5 BR(2), Z(2), CCEF1(2), CCEF2(2), CCEF3(2), CCEF4(2), CCEF5(2)
C LEE POSICION, TEMPERATURA E INER

1 READ(1,20) PSIA, TF, INER
IF (PSIA) 2,2,2
2 STOP
3 READ(1,20) (FR(1,KCMF), KCMF = 1,22)
READ(1,20) (FR(2,KCMF), KCMF = 1,22)
WRITE (2,15) TF, PSIA
WRITE (2,16)
BC(1) = 0.662401
BC(2) = 0.651580
BC(3) = 1.00554
BC(4) = 1.32262
BC(5) = 1.55684
BC(6) = 2.20329
BC(7) = 1.55659
BC(8) = 1.95211
BC(9) = 2.56386
BC(10) = 2.51056
BC(11) = 2.64875
BC(12) = 3.18782
1 BC(13) = -1.03356E
BC(14) = .6057778
BC(15) = 2.667266
BC(16) = 1.475171
BC(17) = 3.077852
BC(18) = .6429493
BC(19) = .7753582
BC(20) = .7336820
BC(21) = .4194155
BC(22) = 1.072859
AC(1) = 6995.25
AC(2) = 12553.6
AC(3) = 15670.7
AC(4) = 23049.2
AC(5) = 25915.4
AC(6) = 38587.4
AC(7) = 22762.5

donde: a_i = actividad del componente i

γ_i = coeficiente de actividad del componente i

Para cualquier gas o líquido, en términos de coeficiente de actividad:

$$f_i^\circ = \gamma_i p \quad (\text{II-82})$$

El cambio de Energía libre (ΔG) en pasar del estado estándar del vapor al del líquido se expresa mediante:

$$-\Delta G^\circ_i = RT \ln \frac{a_{iv}}{a_{il}} = RT \ln \frac{f_{iL}^\circ}{f_{iv}^\circ} = RT \ln K_i \quad (\text{II-83})$$

la fugacidad se define arbitrariamente según:

$$(dG)_T = (RT d \ln f)_T \quad (\text{II-84})$$

$$\text{y de } dG = -SdT + Vdp \quad (\text{II-85})$$

$$\text{se obtiene: } (dG)_T = (v dp)_T \quad (\text{II-86})$$

Ya que para líquidos, la densidad es aproximadamente independiente de la presión, la fugacidad estándar del estado líquido puede obtenerse por combinación de (II-59) y (II-60), por integración:

$$\left(\ln \frac{f_{iL}^\circ}{f_{is}} \right)_T = \left(\frac{v_{im}(P - P_s)}{RT} \right)_T \quad (\text{II-87})$$

donde el subíndice "s" se refiere a la saturación y "m" al promedio.

$$f_{iL}^\circ = P_{is} \gamma_{is} \exp \left(\frac{v_{im}(P - P_{is})}{RT} \right) \quad (\text{II-88})$$

Las condiciones hipotéticas que se encuentran al extrapolar arbitrariamente para obtener f_i° y γ_i° :

- 1) El estado líquido es hipotético a toda temperatura arriba de la de saturación $T > T_s$
- 2) Lo mismo para temperatura arriba de la crítica: $T > T_c$, $T_r > 1$
- 3) El estado estándar del vapor es hipotético cuando la presión total excede la presión de vapor: $P > P_s$

Gamson y Watson propusieron definiciones generalizadas de las propiedades del estado estándar. Desarrollaron esas definiciones encaminadas a producir un acuerdo substancial con las correlaciones empíricas de K ideal en las regiones donde ellos podían comprobar mediante datos experimentales. Además, las definiciones para permitir extrapolaciones continuas dentro de las regiones de alta temperatura y presión, son las siguientes:

- 1) La presión de vapor se extrapola, arriba de la crítica mediante:

$$\log p_r = - \frac{A (1 - T_r)}{T_r} - 10^{-8.68} (T_r - b)^2 \quad (\text{II-89})$$

donde A y b son función de Z_c .

- 2) El estado estándar del líquido se tomó como un líquido incompresible teniendo la presión de vapor igual a la del líquido real.
- 3) Se extrapola gráficamente el coeficiente de fugacidad para la fase vapor para altas presiones y se corrigió posteriormente.

La introducción del parámetro Z_c en la correlación termodinámica generalizada hizo posible expresar la K ideal como una función general de temperatura y presión reducida.

El volumen molar de el estado estándar del líquido hipotético es representado por:

$$v_{im} = (0.25 + 0.132 T_{ir}) v_{ci} \quad (\text{II-90})$$

$$\text{donde } V_c \text{ es dato, o también: } V_c = \frac{Z_c RT_c}{P_c} \quad (\text{II-91})$$

Combinando ecuaciones (II-81), (II-82), (II-88) y (II-90):

$$K_i = \frac{f_{iL}^*}{f_{iv}} = \frac{V_{iL}^*}{V_{iv}^*} = \frac{P_{irs} V_{is}}{P_{ir} V_{ip}} \exp\left(\frac{Z_c(0.25 + 0.132 T_r)(P_r - T_r)}{T_r}\right)$$

$$\frac{P_{irs}}{P_{ir}} \Big|_i \quad (\text{II-91})$$

o sea que K_i es una función de Z_{ci} , T_{ri} y P_{ri} , entonces se calcularon valores de K_i de ecuación (II-91) y se tabularon como función de P_r , T_r y $Z_c = 0.27$, para valores de Z_c diferentes de 0.27, se vió que $K_{zc}/K_{0.27}$ era prácticamente independiente de la presión pero altamente dependientes de la temperatura. Los valores de esta relación se expresan como:

$$K_{zc}/K_{0.27} = 10^{D(Z_c - 0.27)} \quad (\text{II-92})$$

II.6.3.- DESCRIPCION DEL PROGRAMA

Primeramente el programa lee la tabla que re presenta las ecuaciones (II-91), (II-92). Como aclaración, se prefirió alimentar la tabla por la siguiente razón:

Resultaría complejo introducir todas las ecua ciones, correlaciones y datos necesarios de las sustancias para poder resolver las ecuaciones II-91 y II-92.

El siguiente paso es la lectura de datos de temperatura inicial, incremento y temperatura final, lo mismo para la presión. El nombre de la sustancia, factor de compresibilidad, temperatura y presión críticas.

Enseguida obtiene la presión y temperatura re ducida, con estos dos valores por interpolación lineal entre ambas variables encuentra en la tabla el valor de $K_{0.27}$.

Posteriormente con el valor de T_r encuentra por interpolación lineal a D , lo substituye en ec.(II-92), despeja el valor de K corregida y lo imprime.

En base al incremento de temperatura obtendrá

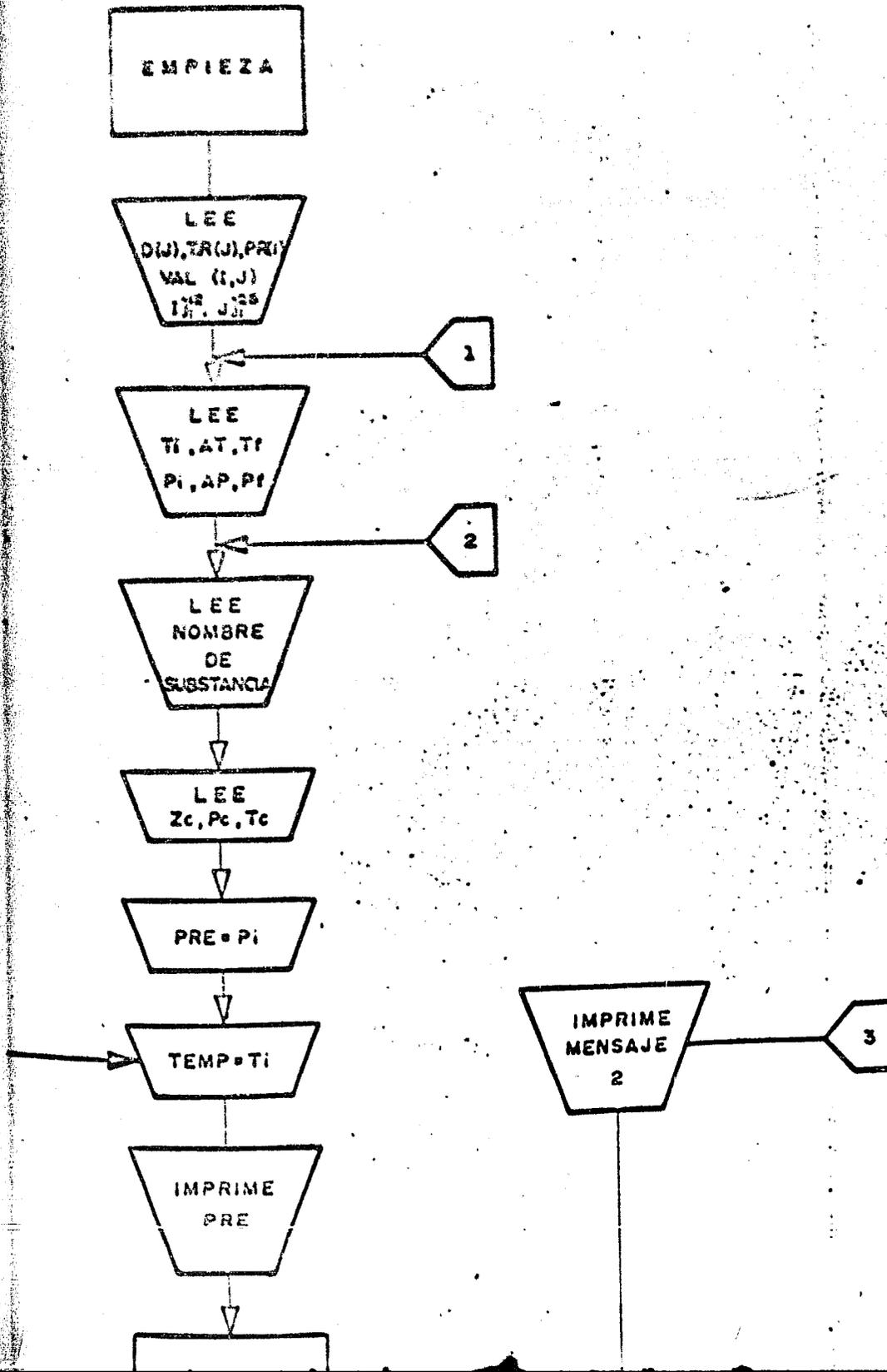
subsiguientes valores de K hasta alcanzar la temperatura final, incrementa la presión y vuelve a calcular en el rango de temperatura los valores de K, así sucesivamente hasta alcanzar el valor de la presión final.

Como ilustración gráfica se encuentra en seguida una parte del diagrama de flujo, del listado y de respuestas para el propano.

Ver apéndices A y B.

DIAGRAMA DE FLUJO DETALLADO

PROGRAMA "CALCUK"



CALCCK

GMC - 078

00.14.50

BASIC OPERATING SYSTEM/360 FORTRAN 360B-FO-409 10

```

DIMENSION TIT(20),VAL(12,25),TR(25),D(25),PR(12)
REAL L,LAMBDA,M,MCA,K
READ (1,1) (TR(I),D(I),I=1,25)
1  FORMAT (2F5.2)
READ (1,4) ((VAL(I,J),I=1,12),J=1,25)
4  FORMAT (8F10.4)
READ (1,200) (PR(I),I=1,12)
200  FORMAT (12F6.3)
1000  READ (1,1500) TI,DELTI,IF,PI,DELP,PF
1500  FORMAT (2F10.4)
1020  READ (1,5) (TIT(I),I=1,20)
5  FORMAT (20A4)
WRITE (3,5000) TIT
5000  FORMAT ('1',40X,20A4/)
ICCN1 = 0
READ (1,6) PC,TC,ZC
6  FORMAT (2F10.4,F10.8)
PRE = PI
1007  TEMP = TI
WRITE (3,1501) PRE
ICCN1 = ICCN1 + 1
1501  FORMAT (40X,4F = ,F10.5)
PROG1 = PRE/PC
15.5  TRCAL = TEMP/TC
      = 1
9  IF (TRCAL - TR(J)) 12,19,10
10  IF (J - 25) 11,1000,1000
11  J = J + 1
      GO TO 9
12  IF (J - 1) 1008,1008,1006
1008  WRITE (3,100) TEMP
100  FORMAT (45X,4F = ,F10.3,2X,37H,TR MENOR AL VALOR MINIMO DE LA TAB
      1LA)
      IF (ICCN1 - 47) 50,50,51
51  WRITE (3,5001)
      ICCN1 = 0
14  ICCN1 = ICCN1 + 1
      GO TO 1002
1006  LAMBDA = TR(J - 1)
      L = TR(J)
      I = 1
13  IF (TRCAL - PR(I)) 16,17,14
14  IF (I - 12) 15,1001,1001
15  I = I + 1
      GO TO 13
16  IF (I - 1) 1009,1009,7000

```

P R O P A N D

P = 100.00000

T	450.000	X	0.347519
T	455.000	X	0.384178
T	460.000	X	0.425982
T	465.000	X	0.467646
T	470.000	X	0.516052
T	475.000	X	0.567194
T	480.000	X	0.618162
T	485.000	X	0.668651
T	490.000	X	0.719014
T	495.000	X	0.774750
T	500.000	X	0.830595
T	505.000	X	0.904292
T	510.000	X	0.970393
T	515.000	X	1.036497
T	520.000	X	1.103546
T	525.000	X	1.171938
T	530.000	X	1.240216
T	535.000	X	1.319384
T	540.000	X	1.416682
T	545.000	X	1.513843
T	550.000	X	1.610866
T	555.000	X	1.707751
T	560.000	X	1.804499
T	565.000	X	1.901110
T	570.000	X	2.005829
T	575.000	X	2.113763
T	580.000	X	2.221572
T	585.000	X	2.329277
T	590.000	X	2.436861
T	595.000	X	2.544329
T	600.000	X	2.652102
T	605.000	X	2.768212
T	610.000	X	2.884276
T	615.000	X	3.000140
T	620.000	X	3.115959
T	625.000	X	3.231683
T	630.000	X	3.347308
T	635.000	X	3.468884
T	640.000	X	3.600071
T	645.000	X	3.731181
T	650.000	X	3.862218
T	655.000	X	3.993176
T	660.000	X	4.124058

P = 514.69995

T	450.000	X	0.143063
T	455.000	X	0.155983
T	460.000	X	0.170228
T	465.000	X	0.184426

II.7 CONCLUSIONES:

En este capítulo se describe con alguna extensión lo referente al modelo matemático del programa "PRECON" debido a que el concepto, de presión de convergencia es básico, tanto en este programa como en los dos siguientes "ACKONTAT" y "SISNGA" que toman como dato inicial para la localización de la gráfica en el primer caso y de los 28 coeficientes en el segundo, para la substancia en cuestión.

El programa "PRECON" significa una gran mejora en exactitud con respecto al método gráfico anteriormente a él utilizado, por otro lado es un paso mas, hacia el diseño mecanizado de procesos completos o sencillos que probasen diferentes condiciones y composiciones.

"ACKONTAT" es un programa de uso muy generalizado por su gran sencillez de la ecuación y para cuyo empleo basta una gráfica de K contra T a la presión de trabajo, o un conjunto de datos, obtenidos de la literatura o mediante programa "CALCOK". Este programa tiene una aproximación inigualable por el resto, para rangos de temperatura menores de los 300 a 500 °F y substancias de preferencia con mayor peso molecular que propano. Para los ligeros (hidrocarburos y no-hidrocarburos) se obtienen regulares desviaciones.

"SISNGA" es un programa de muchos hombres-hora, tanto en la lectura de los datos como en la elección de las ecuaciones mas convenientes, todo esto encaminado a las ventajas de disponer de datos lo mas fiel posible, y utilizables en todas las regiones prácticamente. Las desviaciones que se obtienen en los extremos no quitan el mérito de la gran flexibilidad que brinda este programa de permitir cambiar de presión de operación y/o de convergencia con la máxima facilidad y continuar sin interrupción el diseño del equipo en cuestión.

"REQUIF" se programó por tres razones: 1) Obtiene muy buenos valores de K sobre todo para los ligeros a regulares y elevadas presiones. 2) Se disponía del programa en FORTRAN I, y 3) Por la posibilidad de obtener otras propiedades termodinámicas de la ecuación de B.W.R. tal como se explicó anteriormente.

"CALCOK" es un medio fácil de obtener valores de K para cualquier substancia de la cual se pueda disponer de sus datos de presión, temperatura y compresibilidad críticas, lo cual no es difícil.

Como se podrá observar cada programa tiene sus ventajas y limitaciones complementándose de tal manera que se pueda disponer de datos de K en cualquier caso y circunstancias, teniendo oportunidad de elegir entre ellos al que en esa circunstancia brinde el mas fiel resultado.

CAPITULO III

ENTALPIA

- III. 1.- Introducción
- III. 2.- Cálculo de Entalpía de Mezclas Líquidas y/o Gaseosas en Función de la temperatura "TEMENTAL".
- III. 3.- Obtención de las Constantes de "TEMENTAL" por regresión múltiple "VAREMUL"
- III. 4.- Cálculo de Entalpia por medio de las correlaciones de Alexander y Yen "ENTALEX"
- III. 5.- Conclusiones.

III. 1.- INTRODUCCION.

Como se podrá haber visto en el Capítulo I, la entálpia es imprescindible en el diseño de una gran cantidad de equipo empleado en Ingeniería Química, lo que evidencia la necesidad de disponer de un buen programa de entálpia, utilizable en todas las regiones y que en todas ellas brinde una exactitud aceptable.

La entalpia se puede definir mediante la ecuación:

$$H = \Delta E + PV \quad (\text{III.1})$$

Esta expresión es perfectamente general y puede ser aplicable a cualquier cambio de estado. Sin embargo, ésta puede simplificarse para ciertos procesos específicos.

Considerando un proceso a presión constante:

$$(\Delta H)_P = \Delta E + P V \quad (\text{III} - 2)$$

y si no se realiza cambio de fase:

$$(\Delta H)_P = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (\text{III} - 3)$$

para un proceso a volúmen constante:

$$(\Delta H)_V = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

para un proceso isotérmico en el cual no se efectúa cambio de fase, el cambio en entálpia debe calcularse de la expresión:

$$(dH)_T = (V - T \partial V / \partial T)_P dP \quad (\text{III} - 4)$$

Ecuación (III - 4), muestra que el cambio en entálpia con respecto a un cambio en presión bajo condiciones isotérmicas, para un gas ideal, es cero.

En un proceso isotérmico que involucra cambio de fase, tal como vaporización de un líquido puro, el cambio de entalpia debe ser calculado a partir de la ecuación de Clapeyron:

$$\Delta H_v = (dp/dT) T (V_g - V_l) \quad (\text{III} - 5)$$

Ecuación III - 5 se emplea generalmente para obtener la entalpia del líquido saturado a partir de la entalpia del vapor saturado o viceversa, dependiendo de la curva de ajuste que se disponga.

100

500

300

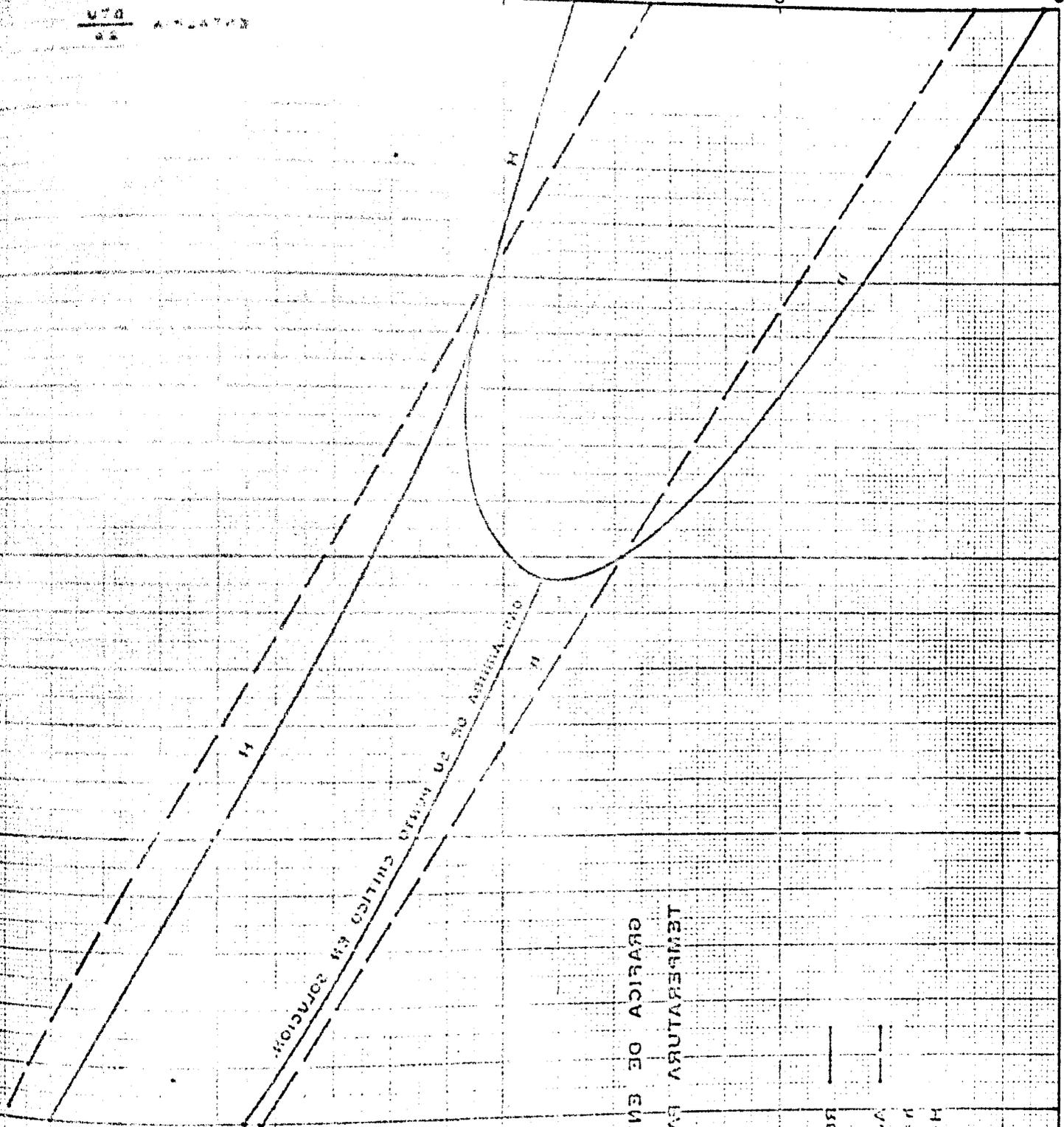
400

TEMP. °F

TEMPERATURA PARA EL BROSINADO
GRAFICA DE ENTALPIA CONTRA

$H = UT + W$
 $H = Kt + r$
 AJUSTE CON EQ :
 REVL

ENTALPIA DE SU ESTADO CRITICO EN SOLUCION



REV. 2

III.2.- CALCULO DE ENTALPIA DE MEZCLAS LIQUIDAS Y/O GASEOSAS EN FUNCION DE LA TEMPERATURA "TEMENTAL"

III. 2.1.- Introducción

Es un programa sumamente sencillo para la computadora, pues solo tiene que substituir en una ecuación lineal para encontrar la entalpia:

$$h = KT + L \quad (\text{III} - 6)$$

$$H = VT + W \quad (\text{III} - 7)$$

donde h = entalpia del líquido
 H = entalpia del vapor
 T = temperatura
 K, L, V y W = constantes.

sólo que, el programa exige la alimentación de los valores de las cuatro constantes antes mencionadas, lo cual se debe hacer a la presión de trabajo y en el rango de temperaturas adecuado.

III. 2.2. MODELO MATEMATICO

En figura III-2, se grafica entalpia contra temperatura y se muestran las rectas que se tratan de ajustar a las curvas en la región del vapor saturado y sobrecalentado, así como para el líquido saturado.

Las ecuaciones se deducen en la misma forma que para una recta:

de fig. III.1 se tiene:

$$\frac{Y_2 - Y_1}{Y - Y_1} = \frac{X_2 - X_1}{X - X_1}$$

despejando Y :

$$Y = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1} X - \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1} X_1 + Y_1$$

$$\begin{aligned} \text{Si } H &= Y \\ T &= X \end{aligned}$$

lo cual nos coloca ya en las líneas punteadas de la fig. (III-2).

y substituyendo para el líquido como:

$$K = (Y_2 - Y_1) / (X_2 - X_1)$$

$$L = Y_1 - KX_1$$

y para el vapor:

$$V = (Y_2' - Y_1') / (X_2' - X_1')$$

$$W = Y_1' - X_1' V$$

substituyendo definiciones se obtienen las ecuaciones (III-6) y (III-7).

III.2.3.- DESCRIPCION DEL PROGRAMA:

El programa lee los datos de las constantes de las ecuaciones III-6 y III-7, las fracciones molares del líquido y del vapor, así como a las diversas temperaturas que se desea calcular la entalpia para la mezcla, la cual se calcula según las siguientes ecuaciones:

$$h_m = \sum_{i=1}^n X_i h_i \quad (\text{III-8})$$

$$H_m = \sum_{i=1}^n Y_i H_i \quad (\text{III-9})$$

donde n = número de componentes.

Como ilustración se adjunta parte del diagrama de flujo, del listado del programa y de resultados.

Ver apéndice A.

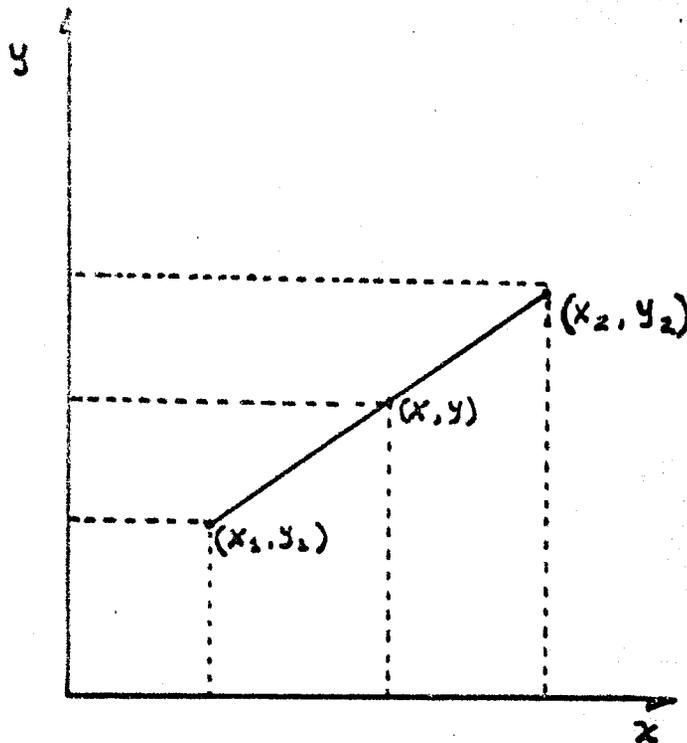
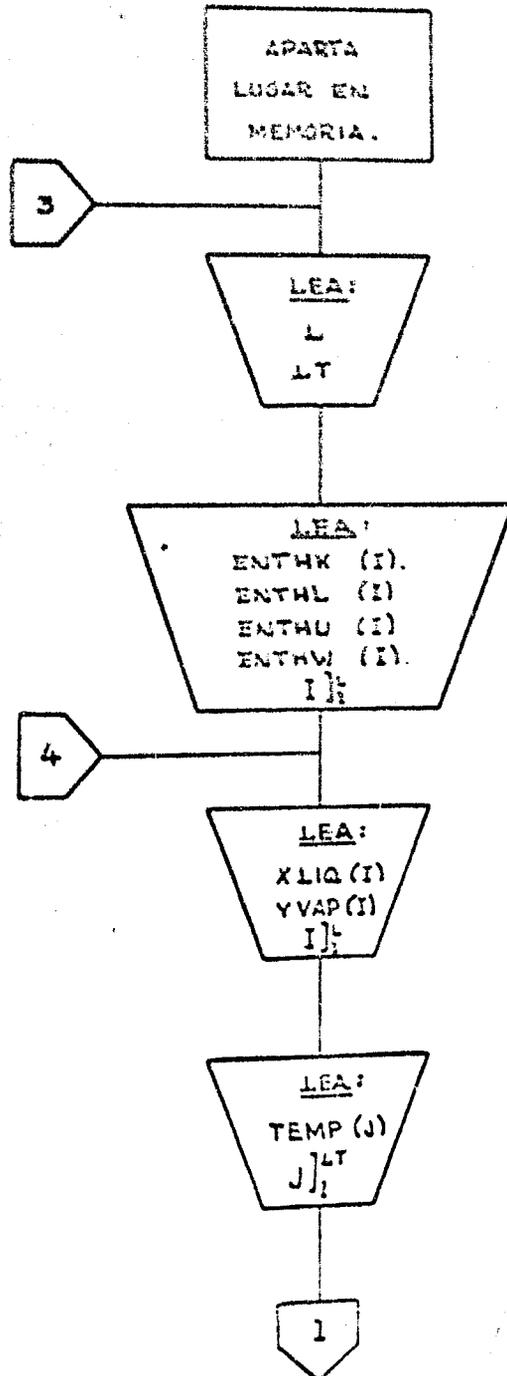


Fig. III-1

DIAGRAMA DE FLUJO

TEMENTAL.



BE 155-2141
PUNCH CHECK LIST
DIC FORTRAN

DISK OPERATING SYSTEM/360 FORTRAN 360N-FO-451 10

```
DIMENSION TEMP(20),ENTHK(20),ENTHL(20),ENTHU(20),ENTHW(20),  
HENT(20),YVAP(20),HLT(20),HVT(20),HLIC(20),HVAP(20)  
THALP(X,Y,1)=X*Y  
11 READ (1,1) I,LT  
1 FORMAT (12I3)  
READ (1,2) (ENTHK(I),I=1,L)  
READ (1,2) (ENTHL(I),I=1,L)  
READ (1,2) (ENTHU(I),I=1,L)  
READ (1,2) (ENTHW(I),I=1,L)  
12 READ (1,2) (ALIC(I),I=1,L)  
READ (1,2) (YVAP(I),I=1,L)  
READ (1,2) (TEMP(J),J=1,LT)  
2 FORMAT (8I10)  
DO 5 J=1,LT  
HVT(J)=0.  
5 HVT(J)=0.  
DO 10 J=1,LT  
DO 10 I=1,L  
HVIC(I)=ALIC(I)*THALP(ENTHK(I),ENTHL(I),TEMP(J))  
HVAP(I)=YVAP(I)*THALP(ENTHU(I),ENTHW(I),TEMP(J))  
HVT(J)=HVT(J)+HVIC(I)  
10 HVT(J)=HVT(J)+HVAP(I)  
WRITE (3,20)  
20 FORMAT (11F1)  
WRITE (3,2)  
3 FORMAT (11CA,11HTEMPERATURE,5X,13HENTHALPIA LIQ.,5X,14HENTHALPIA VAP)  
18)  
DO 5 J=1,LT  
5 WRITE (3,4) TEMP(J),HLT(J),HVT(J)  
4 FORMAT (12X,F8.2,6X,F12.4,6X,F12.4)  
READ (1,6) IC  
6 FORMAT (12)  
IF (IC) 12,11,7  
7 CALL EXIT  
END
```


III.3.- OBTENCION DE LAS CONSTANTES DE "TEMENTAL" POR REGRESION MULTIPLE "VAREMUL"

III.3.1. Introducción.

Este estudio nació y se desarrolló en una forma por demás interesante y sin precedente. Se trataba de un problema de destilación en el que se manejaba una mezcla integrada por componentes desde ligeros hasta dodecano. Las gráficas de entalpía de que se disponía solo contienen figuras para componentes puros hasta heptano y posteriormente 7 gráficas de fracciones desde 200 hasta 800 °F de temperatura de ebullición, para dos niveles de factor de Caracterización "K_{uop}" de 11 y 12.

Como el octano... dodecano, tienen puntos de ebullición "t_{eb}" comprendidos en aquel rango, aunque K_{uop} algo mayor que 12, permitía la razón, obtener aquellos componentes, en base a los datos de las fracciones, así pues, se trazó la figura III-3, dejándose ver buenas posibilidades de obtener un ajuste del tipo:

$$K = f (K_{uop}, t_{eb}) \quad (III-10)$$

donde K = constante de ecuación (III-6) de "TEMENTAL"

III. 3.2.- DESARROLLO:

El siguiente paso fué la realización del ajuste matemático, llevándose a cabo con las dos variables de ecuación (III-10) y otra más el producto de esas dos, lo cual se realizó en la computadora por medio de un programa de biblioteca de regresión polinomial "REGMULT", encontrándose los coeficientes parciales de la ecuación:

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 \quad (III-11)$$

Enseguida se añade una copia para uno de los casos estudiados.

Posteriormente se probó con temperatura absoluta y otras variables que pudieran originar una

desviación estándar menor, tales como peso molecular, temperatura crítica, densidad, etc.,

Al obtener resultados alentadores (desviaciones estándar del orden de 0.0085, 0.00603, y hasta 0.0042) se prosiguió a ejecutar lo mismo para el resto de las constantes de "TEMENTAL", obteniéndose los siguientes resultados funcionales:

$$K = - .32741 + .084592549 (K_{uop}) + .009223865 (T) - .00012537466 (K_{uop})(T) + .00072503423 (PM) \quad (III-12)$$

$$V = 1.71753 + 0.0014378416 (T) - 0.00004423867 (K_{uop})(T) - 1.6334984 (RO) \quad (III-13)$$

$$W = 93.11662 - .10621771 (T) + .0064910356 (K_{uop}) (T) + 312.84107 (RO) - 1.6067171 (PM). \quad (III-14)$$

Donde RO significa densidad y PM peso molecular.

La constante L se obtiene mediante K y la base de entalía empleada.

Las ecuaciones (III-12) a (III-14) son para una presión de 100 atmósferas, para otra presión se obtendrían distintos valores en los coeficientes parciales.

Con el fin de poder obtener los valores de las variables dependientes de ecuación (III-12) a (III-14) para cualquier número de sustancias y para las diversas presiones, se desarrolló el programa "VAREMUL" que se muestra en las páginas siguientes, parte de su diagrama de flujo, del listado del programa, y tabulación de resultados para hidrocarburos saturados del hexano en adelante.

Al mismo tiempo se realizaba el cálculo de una torre de absorción con reherbador "ABSSREE" que emplea como subrutina al programa "TEMENTAL"; comparando los resultados obtenidos con el programa y los de la torre real se encontraba una pequeña diferencia en la separación, originada por las desviaciones que existen entre la recta de la ecuación de entalpia del "TEMENTAL" y la curva real,

FILE REGRESSION.....

SELECTION.....

FILE	DATA	STANDARD DEVIATION	CORRELATION A VS Y	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR OF REG. COEF.	CO T
	11.50000	C.911447	C.49981	0.73588946D-01	0.01676	
	434.71415	C.15233	-C.82228	0.58434296D-03	0.00040	
	5010.71405	2372.24504	-C.77705	-0.67187735D-04	0.00004	
MEAN	C.58407	C.04498				

MEAN	-C.21475
FILE CORRELATION	C.97021
FILE OF ESTIMATE	C.01258

ANALYSIS OF VARIANCE FOR THE REGRESSION

SOURCE OF VARIATION	DEGREES OF FREEDOM	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARES	F VALUE
ATTRIB. TO REGRESSION	3	C.02702	0.00901	53.65753
DIFF. FROM REGRESSION	10	C.00168	0.00017	
TOTAL	13	C.02870		

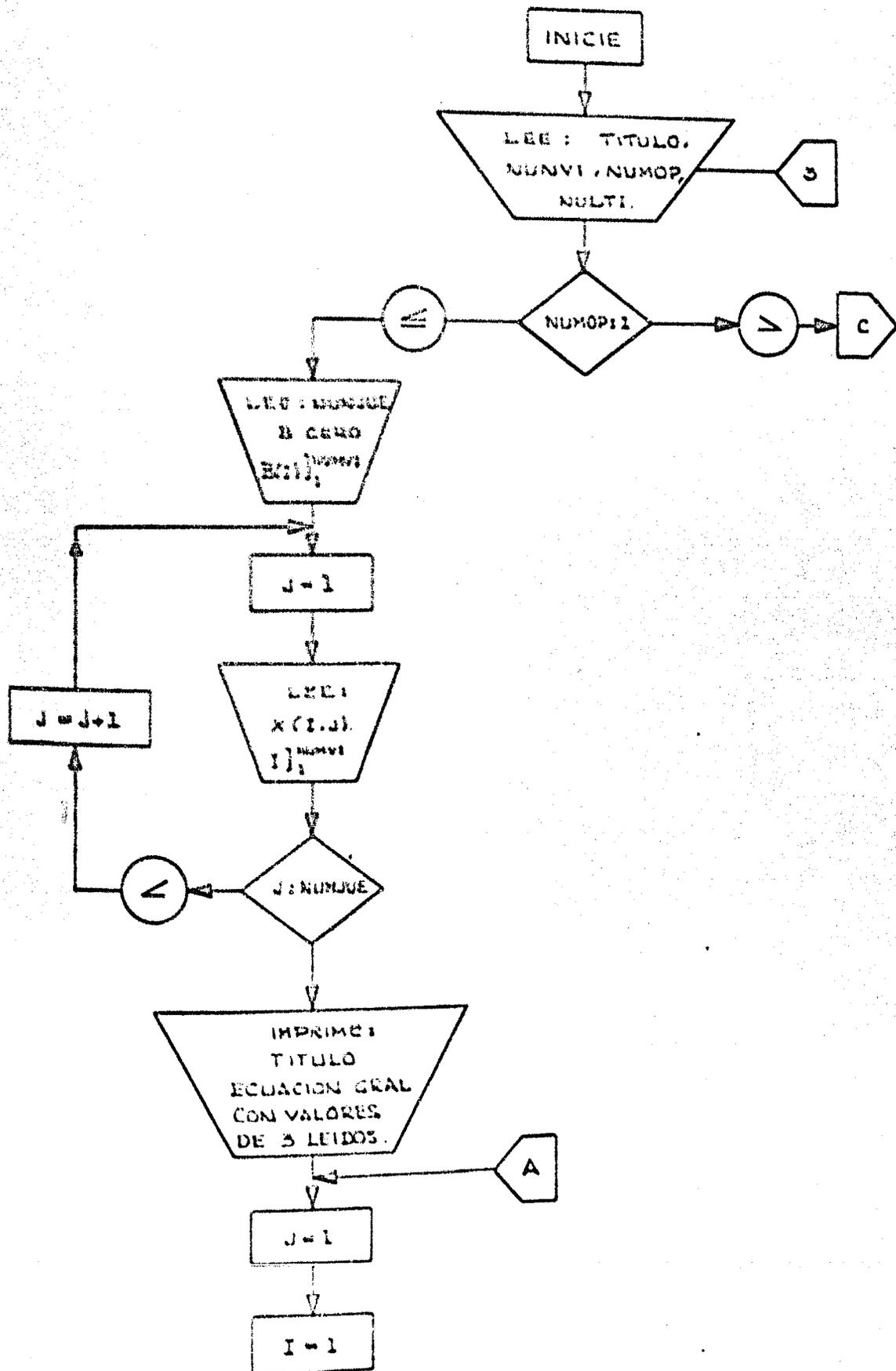
lo cual se demostró mediante la fig. III-2, viéndose la necesidad de buscar un método no lineal pero que realice un ajuste mas real.

Los estudios posteriores que se pensaban realizar en correlación cruzada entre las ecuaciones (III-12) a (III-14), contra la presión, que era el siguiente paso a realizar quedó interrumpido ante las observaciones anteriores y el esplendor del programa "ENTALEX" que satisfacía las necesidades muy superiormente al "TEMENTAL".

Enseguida se muestra del "VAREMUL" una parte del diagrama de flujo, del listado fuente, así como un ejemplo de resultados.

Ver apéndices A y B.

DIAGRAMA DE FLUJO VAREMUL.



LIST, ACDECK
EXEC

DISK OPERATING SYSTEM/360 FORTRAN 360N-FO-451 10

```
DIMENSION B(30),X(30,100),TITULO(20),XI(30),X1(30),DX(30),XF(30),P
1(30)
INTEGER CPCION
100 READ (1,100) TITULO
WRITE (3,107)
110 READ (1,101) NUMVI,NUMCP,NULTI,NUMJUE,CPCION
WRITE (3,104) TITULO
GO TO (2,6),NUMCP
2 READ (1,102) BCERC,(B(I),I=1,NUMVI)
DO 3 J=1,NUMJUE
READ (1,103) (X(I,J),I=1,NUMVI)
3 CONTINUE
WRITE (3,105) BCERC,(B(I),I=1,NUMVI)
IF(CPCION) 61,60,61
61 READ(1,103) (PM(I),I=1,NUMJUE)
60 CONTINUE
DO 5 J=1,NUMJUE
ACUM=BCERC
DO 4 I=1,NUMVI
4 ACUM = B(I)* X(I,J)+ACUM
IF(CPCION) 50,51,50
50 RESP = ACUM *PM(I)
Y = RESP
GO TO 52
51 Y = ACUM
52 WRITE (3,106) Y,(X(I,J),I=1,NUMVI)
5 CONTINUE
GO TO 12
6 READ (1,102) BCERC,(B(I),I=1,NUMVI)
WRITE (3,105) BCERC,(B(I),I=1,NUMVI)
IF(CPCION) 81,80,81
81 READ(1,108) PM1
80 CONTINUE
108 FORMAT (F10.0)
READ (1,103) (XI(J),J=1,NUMVI)
READ (1,103) (DX(J),J=1,NUMVI)
READ (1,103) (XF(J),J=1,NUMVI)
DO 7 J=1,NUMVI
XI(J)= XI(J)
7 CONTINUE
8 SUMA = C.C
DO 9 J=1,NUMVI
9 SUMA = SUMA + XI(J)* B(J)
84 Y = BCERC + SUMA
IF(CPCION) 73,55,73
85 Y = Y * PM1
```

III. 4. CALCULO DE ENTALPIA POR MEDIO DE LAS CORRELACIONES DE ALEXANDER Y YEN

III.4.1. Introducción

El programa se base en las correlaciones de Alexander y Yen, calculándose la entalpia de un componente o de una mezcla como gas ideal y posteriormente se corrige en base al principio de los estados correspondientes.

III.4.2.- División en Zonas.

En la gráfica de entalpia contra temperatura y con parámetro de presión, se divide en cuatro zonas, que son las siguientes:

Zona N° 1 Región de vapor sobrecalentado

Zona N° 2 Línea del vapor saturado

Zona N° 3 Línea del líquido saturado

Zona N° 4 Región del líquido subenfriado

Además según el valor del factor de compresibilidad pseudocrítico, se aplicarán unas ecuaciones si dicho valor es menor de 0.27 y otros si es mayor que dicha cantidad, teniéndose entonces en total ocho juegos de ecuaciones para corregir el gas ideal.

III.4.3.- El Problema de los Límites.

No obstante que las instrucciones para el uso de estas correlaciones vienen limitadas a ciertos valores de presión y temperatura reducidas, no sería lógico pasar un programa de diseño, por que la subrutina de entalpia tuviera sus valores de presión y temperatura limitados a cierto valor, así que se ha realizado aquí una ampliación de los rangos de trabajo aumentando o modificando funciones, de tal manera que se apegue a las gráficas (que en este trabajo se anexan) lo mas posible aún en estas "extrapolaciones", cosa que hasta el momento se ha ido logrando con éxito, y que como vía de comparación se reportarán valores esperados y calculados en estas regiones con más insistencia.

III.4.4. COMPARACION DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos con el programa ENTALEX se han tabulado contra los obtenidos en las gráficas que se anexan, para el n-butano y etano.

Representación en la gráfica:

Se unió el punto de dato con el punto de resultado y como se podrá observar, prácticamente no hay diferencia entre ambos, lo que hace pensar, inclusive que dichas gráficas (publicadas en Technical Data Book - Petroleum Refiner) fueron construidas con las correlaciones de Alexander y Yen.

Se hizo la unión de estos dos puntos con diferente color, según la región.

Región N° 1

Región N° 2

Región N° 3

Región N° 4

Además se iluminaron dos zonas, que corresponden a las ampliadas del informe original, y corresponde la de color:

Ampliación de rango, para la temperatura en Región 1.

Ampliación de rango, para la presión en Región 1.

PROGRAMA ENTALEX

<u>Substancia</u>	<u>Región de Trabajo</u>	<u>Temperatura °F</u>	<u>Presión Psia.</u>	<u>Entalpia BTU/lb Valor Obtenido</u>	<u>Entalpia BTU/lb Valor Esperado</u>
n-Butano	1	2000	500	1852.2	1851
"	"	1100	2000	955	953
"	"	1100	4000	942.1	940
"	"	900	500	800.5	800
"	"	900	1500	785.7	783
"	"	900	4000	761.8	759
"	"	700	1000	632	630
"	"	700	2000	611.5	608
"	"	600	500	571.7	571
"	"	600	1500	540.7	538
"	"	600	4000	511.1	508
"	"	500	1000	477.9	476
"	"	500	2000	445.6	441
"	"	400	500	432.6	428
"	"	400	1500	371.4	366
"	"	400	4000	356.8	354
"	"	350	1000	343.1	340
"	"	350	2000	322.3	320
"	"	300	500	353.8	353
"	"	300	1500	282.9	284
"	"	300	4000	280.2	282
"	"	250	100	369	368
"	"	250	300	344.5	348
"	"	200	100	341	341
"	"	180	100	326.9	332
"	"	140	30	320.3	319
"	2	295	500	345.8	347
"	"	304	550	330.8	328
"	"	270	400	348.7	348
"	"	242	300	345.2	344
"	"	205	200	335.9	334
"	"	150	100	318.4	318
"	3	260	340	262.7	259
"	"	240	300	248.6	243
"	"	220	230	231.9	235
"	"	195	150	212.3	213
"	"	160	100	191.1	190
"	"	120	50	167.9	166
"	"	80	8	145.7	141

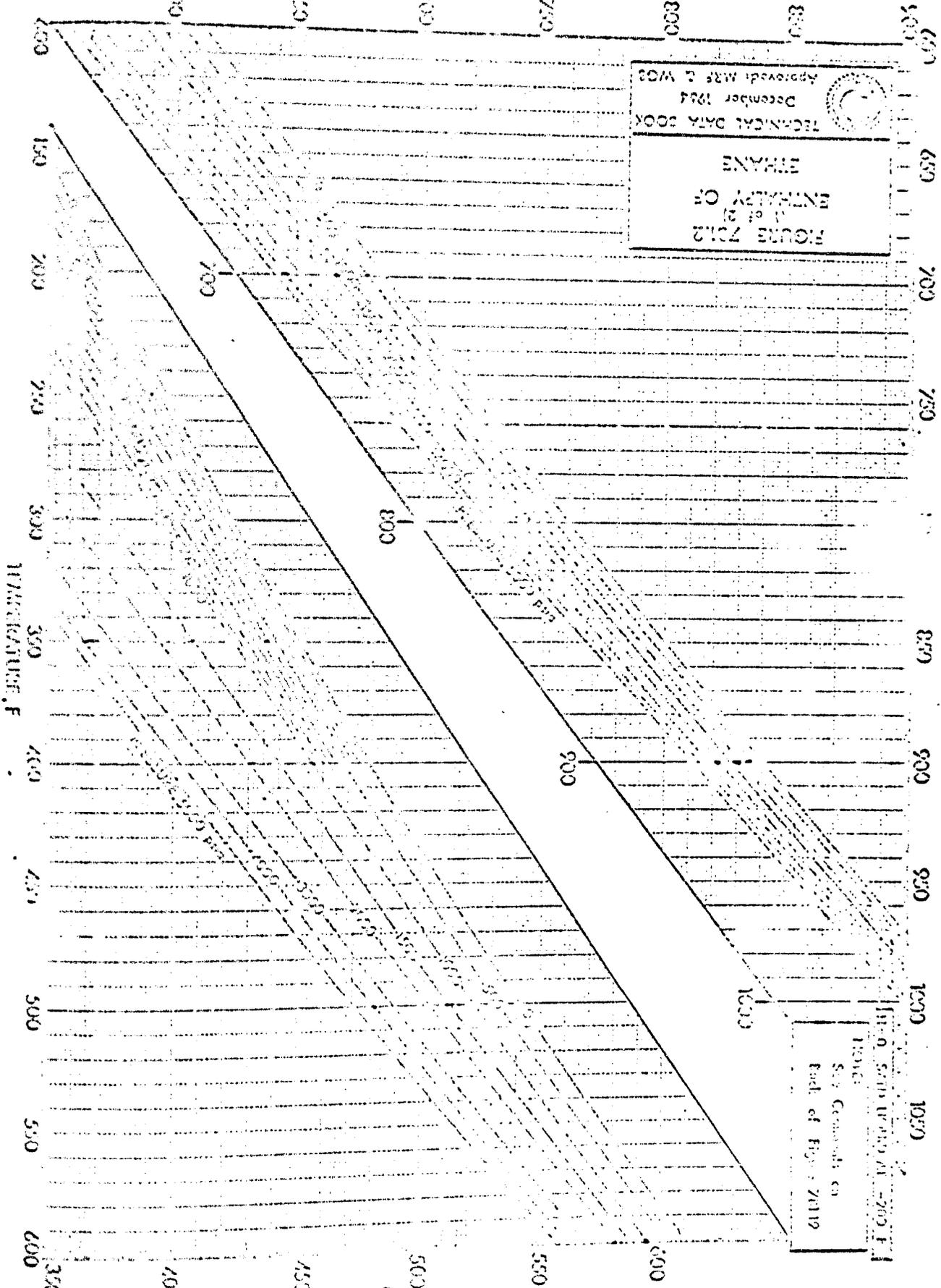
<u>Substancia</u>	<u>Región de trabajo</u>	<u>Temperatura °F</u>	<u>Presión Psia,</u>	<u>Entalpia BTU/lb Valor Obtenido</u>	<u>Entalpia BTU/lb Valor Esperado</u>
n-butano	4	280	600	275.1	275
"	"	280	800	272.4	273
"	"	280	1000	270.5	270
"	"	280	2000	166.4	268
"	"	30	1000	103.4	103

Ejemplo para factor de Compresibilidad Critico mayor de 0.28 (Etano)

Etano	1	1800	500	1712.0	
"	"	1100	1500	1001.1	
"	"	1100	1000	1004.6	
"	"	900	1000	829.6	832
"	"	900	2000	821	822
"	"	700	500	675.9	676
"	"	700	1500	662.9	663
"	"	700	4000	640.5	643
"	"	600	1000	594.8	593
"	"	600	2000	580.3	581
"	"	500	500	533.6	532
"	"	500	1500	514.9	513
"	"	500	4000	480.4	482
"	"	400	1000	456.9	556
"	"	400	2000	433.4	431
"	"	350	500	438.1	438
"	"	350	1500	405.8	407
"	"	350	4000	371.0	365.
"	"	350	4000	371.0	365
"	"	300	1000	391.5	392
"	"	300	2000	258.6	357
"	"	250	200	389.7	390
"	"	100	900	211.2	211
"	"	- 46	100	259.3	257
"	"	- 54	75	259.8	258
"	2	46	400	267.8	262
"	"	- 46	100	260.1	257
"	"	- 54	75	259.6	258
"	3	77	600	179.4	172
"	"	45	400	148.2	138
"	"	- 6	200	113.0	105
"	"	- 57	100	85.5	79
"	4	-110	1	34.5	35
"	"	80	800	177.3	178
"	"	80	1000	172.9	183

<u>Substancia</u>	<u>Región de Trabajo</u>	<u>Temperatura °F</u>	<u>Presión Psia.</u>	<u>Entalpia BTU/lb Valor Obtenido</u>	<u>Entalpia BTU/lb Valor Esperado</u>
Etano	4	80	1500	165.4	165
"	"	80	2000	160.7	161
"	"	80	4000	152.8	153
"	"	60	4000	138.3	139
"	"	30	4000	118.4	119
"	"	0	4000	100.7	100
"	"	-50	4000	75.9	76.
Isobutano	1	400	100	446.7	445
"	"	300	100	389.6	388
"	2	269	500	326.8	324
"	"	244	400	330.6	330
"	"	179	200	317.2	317
"	"	126	100	300.4	300
"	3	269	500	291.9	292
"	"	244	400	266.7	267
"	"	179	200	219.8	220
"	4	126	2000	179.5	180
Metano	1	300	100	419.4	420
"	1	500	500	552.6	554
"	2	-133	500	154.6	155
"	"	-160	300	172.9	175
"	"	-178	200	179.6	180
"	3	-133	500	43.5	54
"	3	-145	400	29.8	39
"	"	-160	300	16.7	26
"	"	-178	200	2.9	12.9
"	4	-122	3000	25	25
"	"	-133	2000	20.5	21
"	"	-145	2000	9.7	10

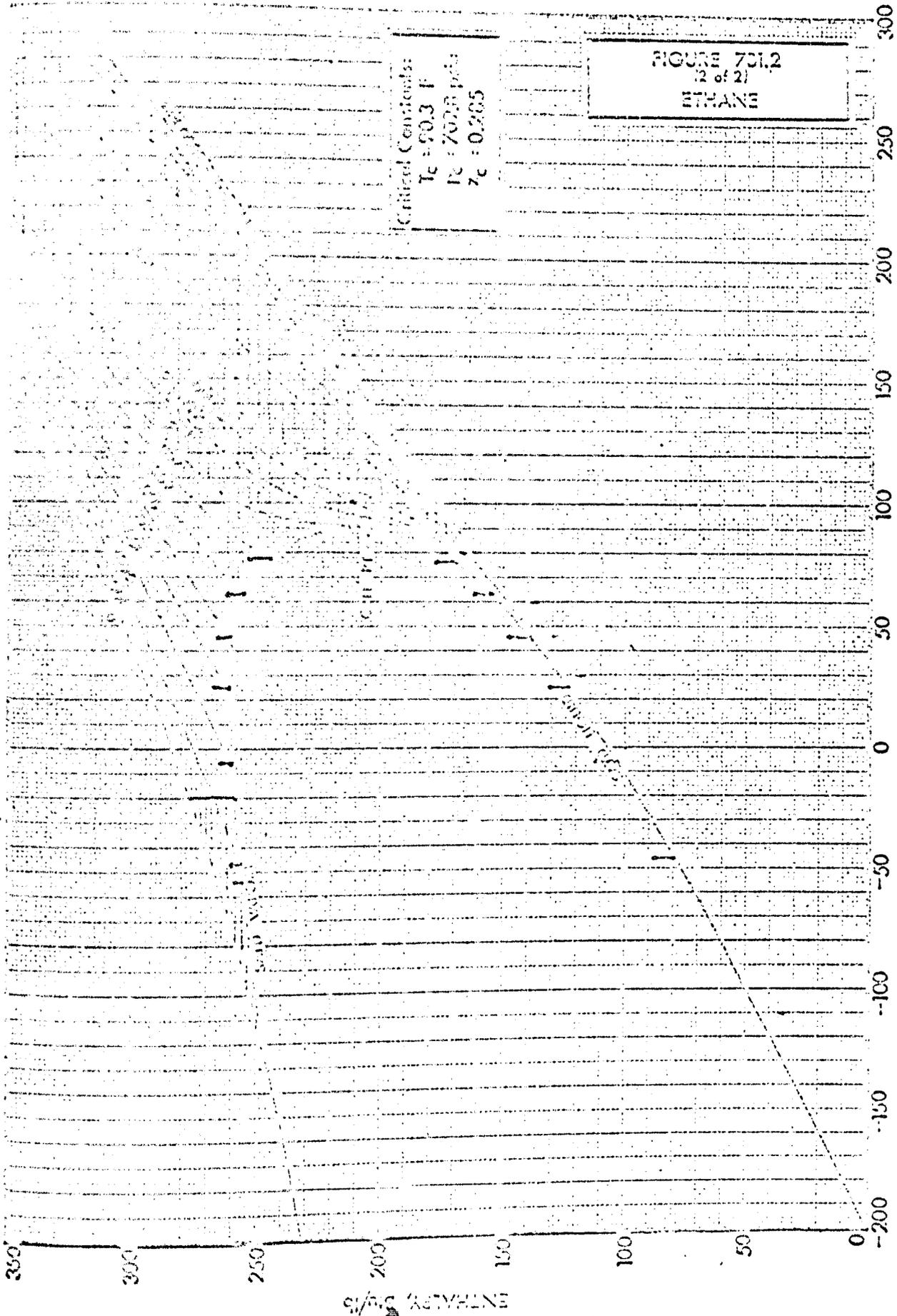
ENTHALPY, Btu/lb




 TECHNICAL DATA BOOK
 December 1954
 Approved by ASME & WQC

FIGURE 2012
 1 of 2
 ETHANE
 50 ENTHALPY OF

See General Note
 at End of Figure 2019



Critical Constants:
 $T_c = 90.3 \text{ F}$
 $P_c = 702.8 \text{ psia}$
 $Z_c = 0.285$

FIGURE 731.2
 (2 of 2)
 ETHANE

Error in Bond No 1
 " " " 2
 " " " 3
 " " " 4

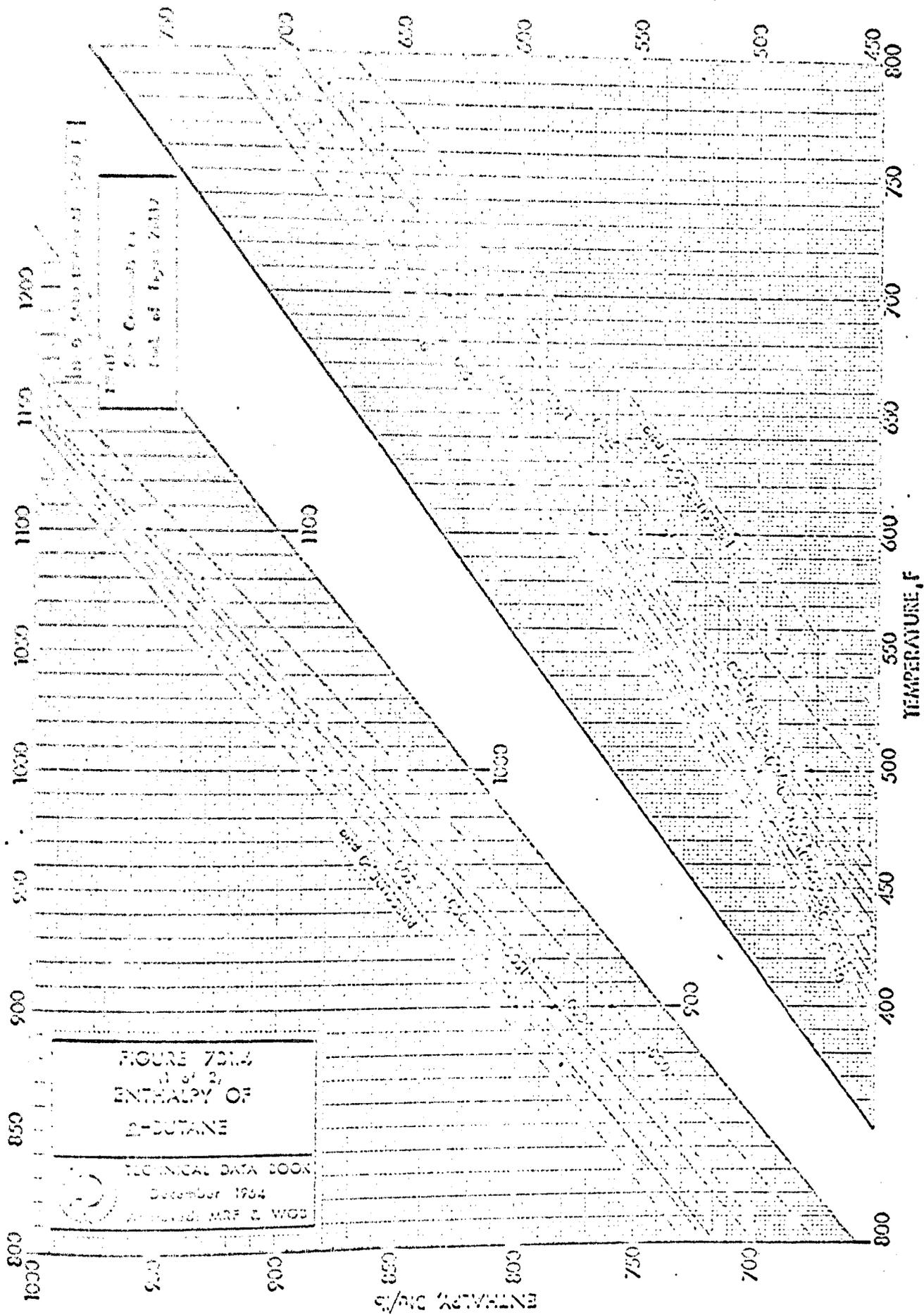
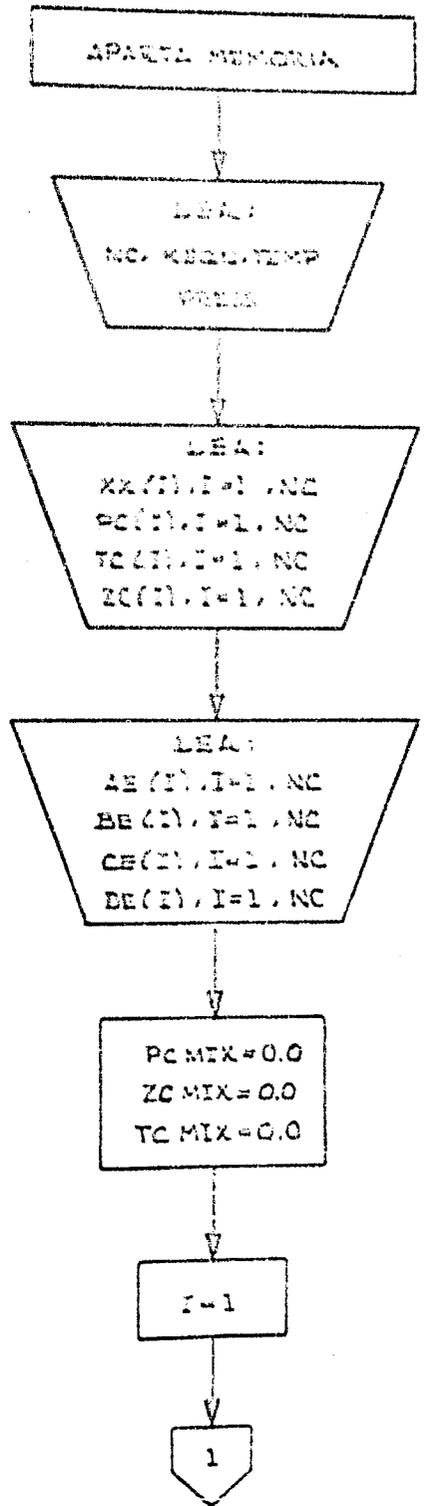
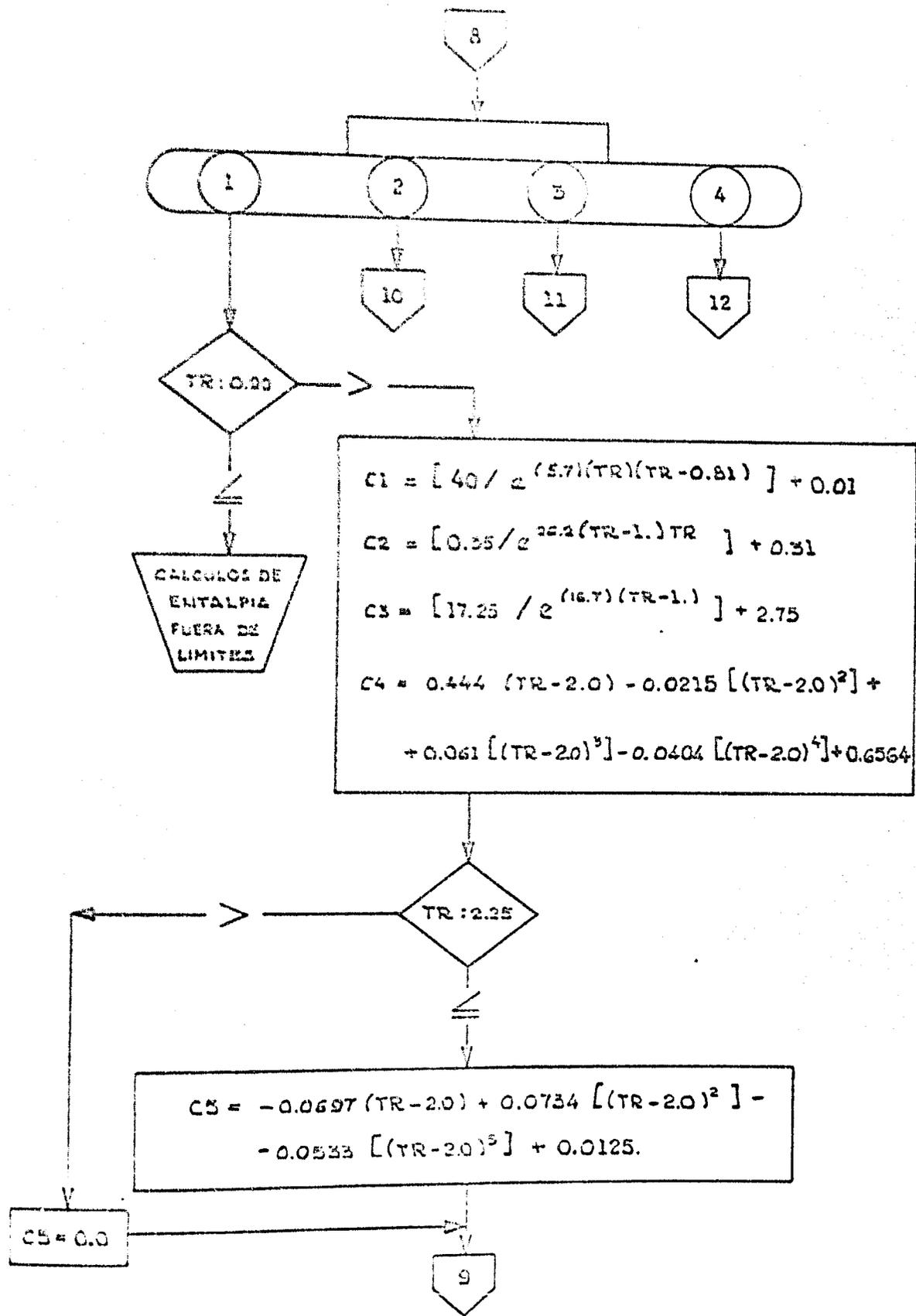


FIGURE 731.4
 1 of 2
 ENTHALPY OF
 n-BUTANE
 TECHNICAL DATA BOOK
 December 1964
 APPROVED: MRF & WGS

DIAGRAMA DE FLUJO ENTALEX.





$$\begin{aligned}
 C1 &= [40 / e^{(5.7)(TR)(TR-0.81)}] + 0.01 \\
 C2 &= [0.35 / e^{22.2(TR-1.)TR}] + 0.31 \\
 C3 &= [17.25 / e^{(16.7)(TR-1.)}] + 2.75 \\
 C4 &= 0.444 (TR-2.0) - 0.0215 [(TR-2.0)^2] + \\
 &\quad + 0.061 [(TR-2.0)^3] - 0.0404 [(TR-2.0)^4] + 0.6564
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C5 &= -0.0697 (TR-2.0) + 0.0734 [(TR-2.0)^2] - \\
 &\quad - 0.0533 [(TR-2.0)^3] + 0.0125.
 \end{aligned}$$

C5 = 0.0

PROF. NUM. 2

TEMPERATURA = -84.00 GRADES F
207528

801858

707111 * 801858

LELH = 229.36

ENTALPIA = 259.02800 BTU/LIBRA

III. 5. CONCLUSIONES

El programa "TEMENTAL", como una aproximación es bueno, y de una sencillez de resolución para la computadora, inigualable, pero ya para cálculos serios y de altura, deja mucho que desear, además de quitar mucho tiempo la obtención de las 4 constantes para cada componente, a cada presión de trabajo. Por lo tanto este programa conviene mas bien para computadoras pequeñas.

Los estudios realizados para las fracciones, y alcanos pesados en los que se llegó a ecuaciones de regresión múltiple, cuya resolución final se desarrollaba mediante el programa "VAREMUL", aún cuando su resultado final, la obtención de las constantes de "TEMENTAL" resulta de poco peso por las razones antes enunciadas para dicho programa, los resultados intermedios arrojan luz sobre las relaciones funcionales que existen entre la temperatura de ebullición, densidad, temperatura crítica, etc., para los hidrocarburos pesados, así como la posibilidad de una ecuación directa de entalpia como función múltiple de variables del estilo de las estudiadas.

"ENTALEX" es un programa completo, cuyas desviaciones son, para los trabajos actuales, bastante aceptables, además no es difícil su manejo para la computadora, (no requiere almacenaje de datos ni manejo de subrutinas) ni para el analista pues solo requiere los datos críticos y las constantes de la ecuación de entalpia del gas ideal.

IV.- VISCOSIDAD

IV.1 Introducción.

IV.2 Viscosidad de gases a baja presión
"VISGABA".

IV.3 Viscosidad de gases en alta presión
"VISGALP".

IV.4 Viscosidad de líquidos.

A) Viscosidad con tres parámetros
"VISPA".

B) Correlaciones empleando cinco diferentes
tipos de ecuaciones matemáticas.
"FABLES".

IV.1.- INTRODUCCION

Viscosidad es una medida de la capacidad de un flujo de resistir al corte.

Considere un fluido contenido entre dos laminillas extensas y paralelas de area "A", las cuales se encuentran separadas por una muy pequeña distancia Y (figura IV.2), supón gase poner en movimiento la laminilla inferior, una vez que se alcanza el equilibrio (transcurrido un largo tiempo t) se obtendrá una distribución uniforme de velocidad sobre el eje x conforme a la ordenada y. Conforme ésto se define como "Fluido Newtoniano" aquel para el cuál la fuerza cortante en un elemento diferencial de volumen del fluido, es proporcional al gradiente de velocidad en la dirección perpendicular al flujo. Expresado matemáticamente:

$$\frac{F}{A} = \mu \frac{V}{Y} \quad (IV.1)$$

donde μ es la viscosidad absoluta, que despejando de (IV.1)

$$\mu = (F/A) / (V/Y) \quad (IV.2)$$

o sea que : "la viscosidad absoluta en un punto, es la fuerza cortante entre el gradiente velocidad en ese punto", que en unidades del sistema c.g.s. se expresa como (gr/cm.seg) denominado poise.

La viscosidad para fluidos Newtonianos se puede expresar como una función de la temperatura, presión y especie molecular. Las nonewtonianos, son además función de la velocidad local, o sea que no siguen la ec. (IV.1).

La gran mayoría de gases y líquidos se comportan como Newtonianos, y para estos son los programas que se mostrarán a éste capítulo.

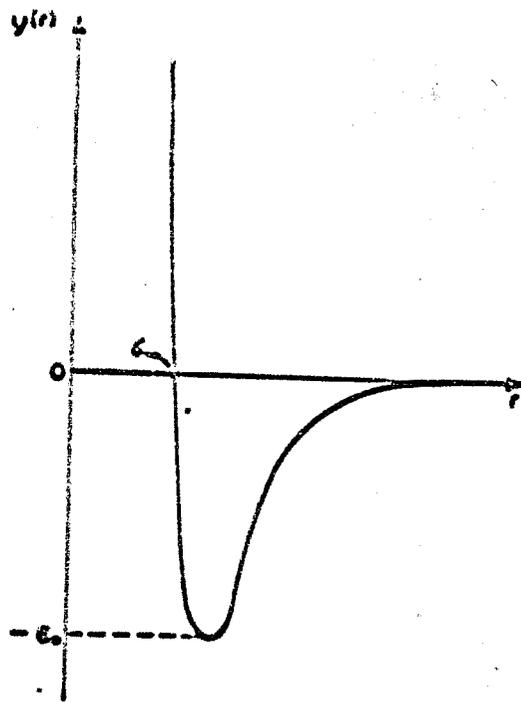


FIG. IV - 1

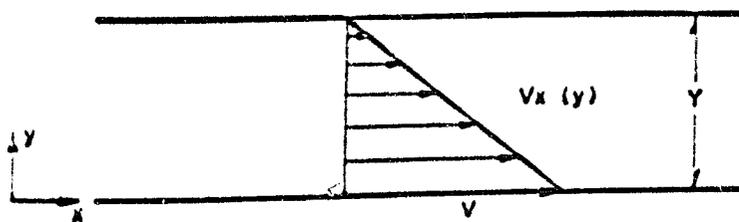


FIG. IV · 2

IV.2 VISCOSIDAD DE GASES A BAJA PRESION "VISGABA"

IV.2.1 INTRODUCCION

El cálculo de la viscosidad para los gases se ha dividido en dos partes, una que concierne al gas en baja presión y otra para altas presiones. Las ecuaciones para el gas en baja presión tiene en gran parte una derivación teórica a partir de la teoría cinética, también se llega a resultados similares por medio de la Distribución Maxwelliana de la velocidad.

IV.2.2 MODELO MATEMATICO

Un modelo elemental para los gases supone todas las moléculas libres, esferas rígidas de diámetro σ (ver Fig. IV.1), moviéndose al azar con velocidad v . La densidad es "n" - - moléculas en la unidad de volúmen. Las - - - moléculas se mueven en el gas; durante las colisiones se transfiere momento el cual es proporcional al gradiente de energía:

$$\text{Flujo } \propto (-d\rho'/dz) \quad (\text{IV.3})$$

donde la densidad ρ' y decrece en la dirección +z y ρ' es la densidad de momento nmv_y . El coeficiente de proporcionalidad para el flujo está dado por la teoría cinética como $vL/3$ donde "L" es la trayectoria libre - - media.

La ec. IV.3 se puede emplear para expresar el coeficiente de transporte de la viscosidad:

Momento de flujo =

$$-\mu (dv_y/dz) = \frac{(-vL)}{3} m n \frac{dv_y}{dz} \quad (\text{IV.4})$$

Si "v" es proporcional a $(RT/M)^{1/2}$ y "L" a $1/n \sigma^2$, entonces:

$$\mu = m \rho vL/3 = \text{const.} (T^{1/2} M^{1/2} \sigma^{-2}) \quad (\text{IV.5})$$

de ecuación (IV.5) se puede ver que la viscosidad solo depende de T, P, M y σ . Si se substituye el valor de la constante:

$$\mu = 0.002669 \sqrt{MT} / \sigma^2 \quad (\text{IV.6})$$

Chapman y Enskog considerando en detalle las interacciones entre moléculas, tomando en cuenta las desviaciones provocadas por la forma de instruccionar, que se aparta a la de una molécula rígida, introdujeron una corrección basándose en el potencial de energía $\psi(r)$ Fig. (IV.1), ésta es "La integral de colisión", quedando la ec. IV.6:

$$= 0.002669 \sqrt{MT} / \Omega^2 \quad (\text{IV.7})$$

IV.2.3

DESARROLLO DEL PROGRAMA

El programa VISGABA aplica la ecuación (IV.7) para calcular la viscosidad del componente i a las condiciones deseadas.

Para componentes no polares, la integral de colisión se expresa mediante la siguiente relación:

$$\frac{1}{\Omega} = 0.697 \left(1 + \frac{0.323 \ln \frac{kT}{E_0}}{E_0} \right) \quad (\text{IV.8})$$

donde k = constante de Boltzman.
 E = Potencial de Lenard-Jones definido según la siguiente expresión.
 (Ver. Fig. IV.1)

$$\psi(r) = 4 E_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{IV.9})$$

o sea que para no polares la viscosidad se obtiene en función de: M , T , σ y E_0

Para el caso de moléculas polares se aplica el potencial de Stockmager, el cual contiene un término adicional definido como:

$$\delta = \mu_p^2 / 2E_0 \sigma^3 \quad (\text{IV.10})$$

donde μ_p expresa el momento dipolar

Generalizando para n componentes, la viscosidad de la mezcla, deducida de la teoría cinética y despreciando efectos de segundo orden:

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \mu_i / \left(1 + \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^n \phi_{ij} (y_j / y_i) \right) \quad (\text{IV-11})$$

donde ϕ_{ij} se tomó en el programa como:

$$\phi_{ij} = \left(1 + \left(\mu_i / \mu_j \right)^{1/2} \left(M_j / M_i \right)^{1/4} \right)^2 / \left(\sqrt{3} \left(1 + \left(M_i / M_j \right)^{1/2} \right) \right) \quad (\text{IV-12})$$

éste es un método estimativo de Wilke que -- simplifica notoriamente las expresiones que realmente se obtienen junto con ecuación (IV.11); esta simplificación no introduce -- desviaciones mayores que el 2%, lo cual lo hace bastante aceptable.

El programa se adapta a la disponibilidad de datos para cada substancia en forma individual ya que el cálculo de la viscosidad para una mezcla lo realiza inicialmente en forma particular para cada componente. En seguida se muestra en orden ascendente la preferencia en aceptación de el caso en poder entre esos cuatro casos:

DISPONIBILIDAD DE DATOS

Se dispone de datos de:

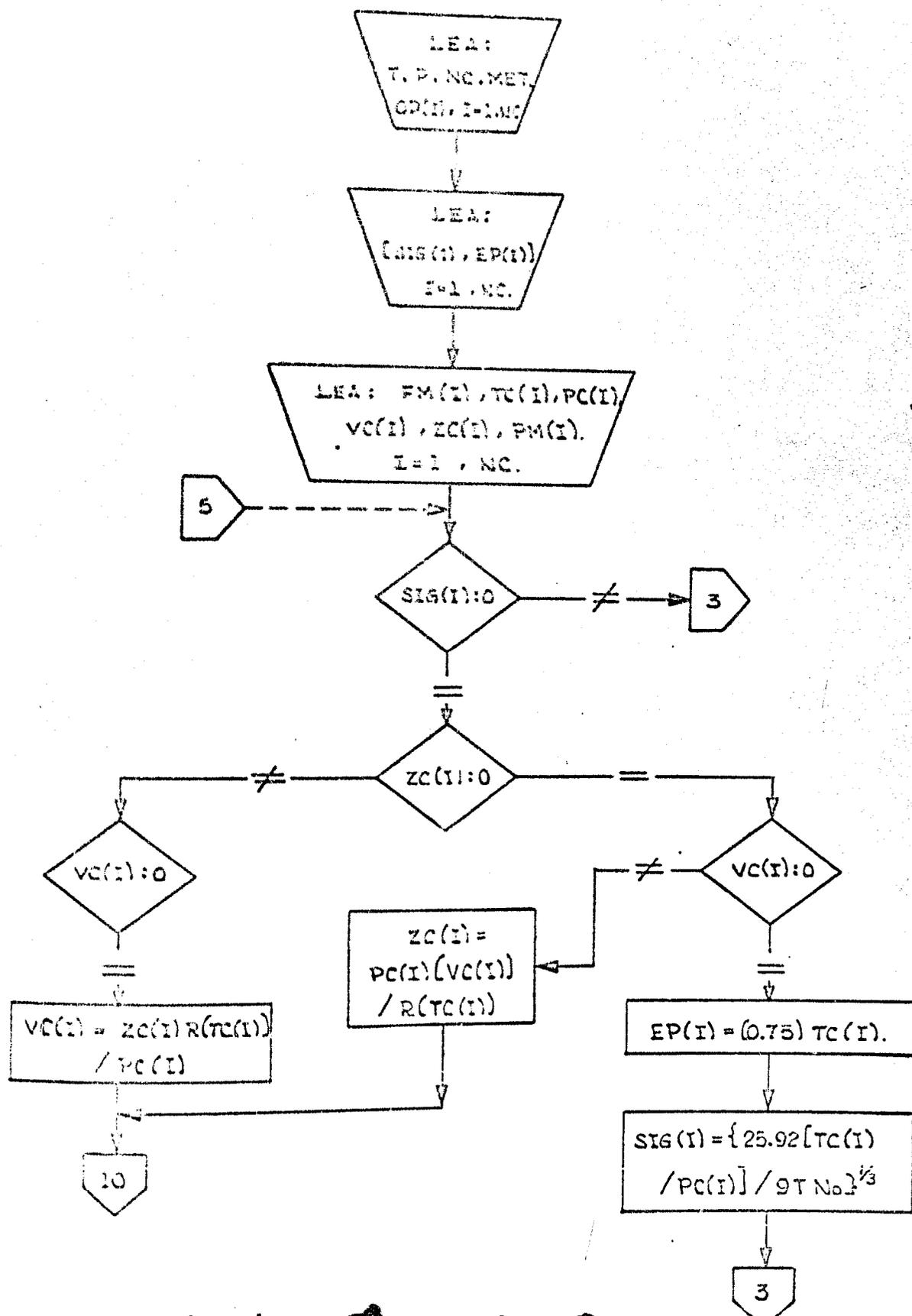
Para la substancia:

1°	Tc, Pc	I
2°	Tc, Pc, Zc	I
3°	Tc, Pc, Zc, Vc	I
4°	σ , E_0/k	I

Como ilustración del programa se adjunta parte del diagrama de flujo.

Ver apéndice A.

DIAGRAMA DE FLUJO "VISGABA"



IV.3 VISCOSIDAD DE GASES EN ALTA PRESION "VISGALP"

IV.3.1 INTRODUCCION

La viscosidad para gases en alta presión es -
mucho mejor correlacionada conforme a la densi-
dad que a la presión de vapor explícitamente.
Prácticamente, la totalidad de los métodos - -
existentes emplean la densidad correlacionándo
la con la diferencia o la relación entre la --
viscosidad a baja y alta presión.

IV.3.2 MODELO MATEMATICO

Conforme lo expuesto anteriormente y por resul-
tados prácticos se ha adoptado como el mejor
modelo:

$$(\mu_m - \mu_m^0) \xi_m = f(\rho_{r_m}) \quad (\text{IV.13})$$

En particular. Dean y Stiel expresan la ecua-
ción IV.13 más explícitamente como:

$$(\mu_m - \mu_m^0) \xi_m = (10.8)(10^{-5}) \\ (e^{1.439 \rho_{r_m}}) - e^{(-1.111 \rho_{r_m})^{1.858}} \quad (\text{IV.14})$$

$$\text{donde: } \xi_m = T_{c_m}^{1/6} / M_m^{1/2} P_{c_m}^{2/3}$$

ρ_{r_m} = Densidad pseudoreducida de la
mezcla.

μ_m^0 = Viscosidad de la mezcla a baja
presión.

La ecuación (IV.14) proporciona resultados -
con una desviación, alrededor del 5%.

IV.3.3

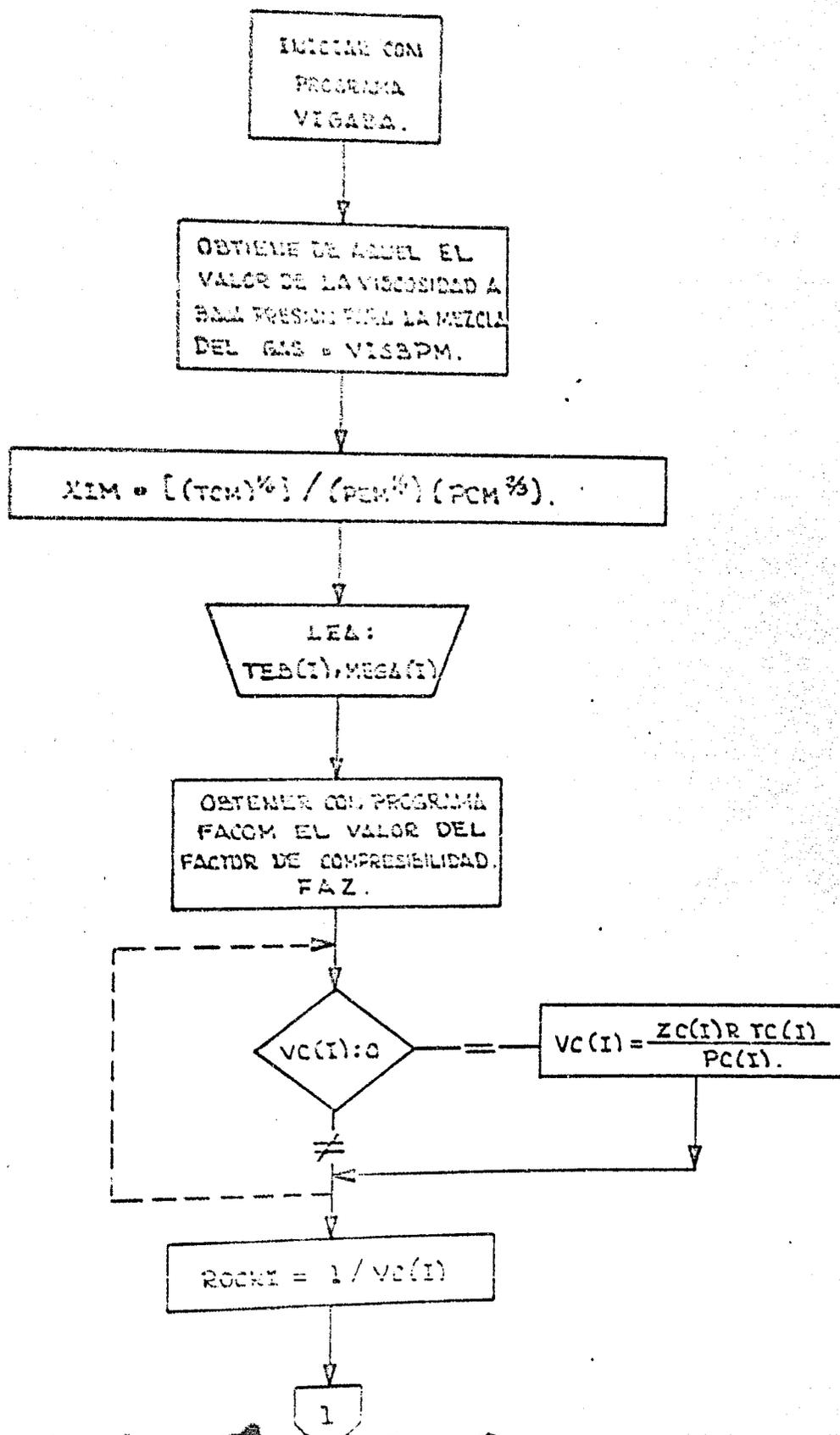
DESARROLLO DEL PROGRAMA

El programa emplea la ec. (IV.14) para obtener el valor de la viscosidad μ , para la cual se necesita disponer de otros dos programas adyacentes, el programa "VISGABA" que proporcione el valor de μ_0 y el programa "FACOM" que calcule el factor de compresibilidad gaseosa para obtener la densidad.

Como ilustración se adjunta una parte del diagrama de flujo.

Ver apéndice A

DIAGRAMA DE FLUJO VISGALP.



IV.4 VISCOSIDAD DE LIQUIDOS:

IV.4.1 La viscosidad de gas a baja presión pudo determinarse mediante técnicas basadas fuertemente en la teoría, pero no hay comparables bases -- técnicas para la estimación de la viscosidad -- de los líquidos. Ciertamente, la viscosidad -- de los líquidos es considerablemente diferente de la de los gases; así se tiene por ejemplo:

- 1) Que presentan un valor numérico mucho mayor.
- 2) Que decrece su valor marcadamente con -- un incremento de la temperatura.

El fenómeno de la viscosidad a bajas presiones es debido primordialmente a la transferencia -- de momento por colisiones individuales entre moléculas moviéndose al azar entre capas de diferente velocidad. Una similar transferencia de momentos puede también existir en líquidos, solo que esta es compensada por los campos de fuerza interacción -- do entre las moléculas empaquetadas del líquido. Las densidades en líquidos son tales que el promedio en la distancia de separación molecular no difiere grandemente del rango efectivo de los campos de tales fuerzas. Este concepto de la viscosidad del líquido es frecuentemente expresado como:

$$\mu_L = \mu_N + \mu_F$$

(IV - 15)

donde μ_N representa la contribución a la viscosidad conforme a la teoría cinética, y μ_F es la parte resultante de la acción de fuerzas intermoleculares.

En la actualidad no se ha logrado un desarrollo satisfactorio de la teoría en la viscosidad de los líquidos, así que se recurrirá en esta sección a técnicas matemáticas que permi

tas, en base a datos de la literatura correlacionar para la substancia en cuestión la viscosidad en función de la temperatura.

IV. 4 . A - VISCOSIDAD CON TRES PARAMETROS "VISPA"

IV.4.A1 DESCRIPCION GENERAL:

La finalidad de este programa es la determinación de los parámetros b_0 , b_1 , y b_2 mediante cuatro observaciones, aplicadas al modelo:

$$\mu_T = 10^{b_0 T^{b_1} + b_2}$$

(IV-16)

ecuación que expresa la viscosidad (μ) en SSU en función de la temperatura absoluta (T) en grados Rankine.

IV.4.A2 METODO DE CALCULO:

Se obtienen primeramente los valores:

$$\Delta_1 \mu = \mu_1 - \mu_2 \quad (IV-17)$$

$$\Delta_3 \mu = \mu_3 - \mu_4$$

donde

$$\Delta_1 \mu = 10^{b_0 T_1^{b_1} + b_2} - 10^{b_0 T_2^{b_1} + b_2}$$

$$\Delta_3 \mu = 10^{b_0 T_3^{b_1} + b_2} - 10^{b_0 T_4^{b_1} + b_2} \quad (IV-18)$$

En este paso se elimina b_2 .

Posteriormente se calcula un valor inicial de b_1 (que posteriormente será determinado en interacciones consecutivas) mediante algunas suposiciones y despejes matemáticos, obteniéndose finalmente:

$$b_1 = - \frac{\log \frac{\log \Delta_2 / \mu}{\log \Delta_3 / \mu}}{\log (T_4 / T_2)} < 0 \quad (\text{IV-19})$$

con el valor calculado de b_1 , se determina un valor inicial de b_0 , utilizando la ecuación:

$$b_0 = \frac{\log \Delta_3 / \mu}{T_4^{b_1}} \quad (\text{IV-20})$$

posteriormente se substituyen estos valores en:

$$\Delta_2' / \mu = 10^{b_0 T_1^{b_1}} - 10^{b_0 T_2^{b_1}}$$

se compara si $|\Delta_2' / \mu - \Delta_2 / \mu| \geq \epsilon$

si es así, se realiza una serie de correcciones y derivaciones en forma iterativa hasta que los errores obtenidos sean menores que los fijados a priori.

IV.4.A3 DESARROLLO DEL PROGRAMA:

Primeramente se leen cuatro observaciones de viscosidad con sus respectivas temperaturas, así como -- controles del programa. En seguida imprime algunos mensajes de los resultados parciales obtenidos en las operaciones, al terminar la serie de cálculos mencionados en la sección anterior, imprime -- los valores obtenidos para: b_0 , b_1 , b_2 .

Como ilustración se anexa una muestra del listado fuente y problemas ejemplo.

Ver apéndice A y B.

RECIBO DE PAGAMENTO
N.º 1011. 10/11/1971

INCREMENTOS DE VISCOSIDAD 20.0000 22.0000

TOLERANCIA DE DESVIACION 0.291

PARAMETROS

- P01 = 0.00000000 C3
- P11 = 0.00000000 C0
- P21 = 0.00000000 C1

INCREMENTOS DE VISCOSIDAD 500.0000 28.0000

TOLERANCIA DE DESVIACION 0.285

PARAMETROS

- P01 = 0.00000000 C3
- P11 = 0.00000000 C0
- P21 = 0.00000000 C1

INCREMENTOS DE VISCOSIDAD 210.0000 19.0000

TOLERANCIA DE DESVIACION 0.180

PARAMETROS

- P01 = 0.40000000 C3
- P11 = 0.00000000 C0
- P21 = 0.00000000 C1

INCREMENTOS DE VISCOSIDAD 52.0000 20.0000

TOLERANCIA DE DESVIACION 0.200

PARAMETROS

- P01 = 0.00000000 C3
- P11 = 0.00000000 C0
- P21 = 0.00000000 C1

IV.4.B CORRELACIONES EMPLEANDO CINCO DIFERENTES TIPOS DE ECUACIONES MATEMATICAS. "FABLES"

IV.4.B1 DESCRIPCION GENERAL:

Con el fin de encontrar que tipo de relación matemática expresa la viscosidad de hidrocarburos - - líquidos en función de la temperatura con mayor - aproximación, se sometieron a prueba cinco modelos matemáticos:

- | | | |
|----------------|---------------------|---------|
| 1) Lineal | $Y = A + BX$ | (IV-21) |
| 2) Cuadrática | $Y = A + BX + CX^2$ | (IV-22) |
| 3) Exponencial | $Y = A^{BX}$ | (IV-23) |
| 4) Logarítmica | $Y = A + B \ln X$ | (IV-24) |
| 5) Potencial | $Y = AX^B$ | (IV-25) |

IV.4.B2 DESARROLLO:

Se alimentaron datos de viscosidad contra temperatura para doce hidrocarburos:

Etano
Propano
Pentano-n
Decano-n
Pentadecano
eicosano
i-pentano
n-Pentil ciclo pentano
Etileno
Octeno
Benceno
n-hexil benceno

Se substituyó en ecuaciones (IV-21) a (IV-25), tomándose a Y como la viscosidad y X como la temperatura en un caso y a 1/X en otro. Se resuelve por mínimos cuadrados y se imprimen los valores calculados con cada una de las cinco ecuaciones, así como su error estandar en cada caso. Para mejor ilustración se anexan: Hojas de lista de fuente y de resultados para el caso del - - etileno.

IV.4.B3 RESULTADOS OBTENIDOS:

Se obtuvo en promedio una desviación estandar -- mucho menor para el tipo Cuadrático (IV-22), tanto para $X = T$ como para $X = 1/T$. Le sigue el - tipo Potencial (IV-25) y ya en tercer lugar el - Exponencial (IV-23).

La literatura señala como predilecta la ecuación Exponencial, con la recíproca de la variable - - (Andrade)

$$\mu_L = A e^{B/T} \quad (IV-26)$$

Sin embargo, en los estudios realizados aquí, se encontró ser superior para los hidrocarburos líquidos el tipo Potencial (IV-25) que al igual -- que aquello contiene solo dos constantes. Superior a ellos resultó la Cuadrática, solo que ésta contiene tres constantes contra dos para aquellas.

Ver apéndices A y B.

ETILFAC

EDC.LIGUIDO

27

LINEAL	$Y = 0.10144022E C2 + (-0.3402222CE-C1) * X$	ERROR =
CUADRATICA	$Y = 0.45942856E C2 + (-0.34762499E C1) * X + (0.62408438E-C3) * X**2$	ERROR =
EXPOENCIAL	$Y = 0.10920583E C3 * EXP(-0.18821025E-C1 * X)$	ERROR =
LOGARITMICA	$Y = 0.48698608E C2 + (-0.85686902E C1) * LOGN(X)$	ERROR =
POTENCIAL	$Y = 0.88491885E C1 * X ** (-0.45889473E C1)$	ERROR =

X	Y	YCL	YCC	YCE	YCLN	YCN
0.220000E 03	0.245000E C0	0.74312E 00	0.86911E 00	0.26461E 00	0.72810E 00	0.2824
0.251500E 03	0.500000E C0	0.22652E C0	0.31947E 00	0.45244E 00	0.71182E-C1	0.4330
0.228000E 03	0.800000E C0	0.23849E C1	0.72274E 00	0.14645E C1	0.21745E C1	0.1220
0.220000E 03	0.135000E C1	0.26591E C1	0.12110E 01	0.17378E C1	0.24825E C1	0.1570
0.204000E 03	0.200000E C1	0.32035E C1	0.24273E C1	0.22484E C1	0.31295E C1	0.2220
0.185000E 03	0.210000E C1	0.38499E C1	0.42865E 01	0.33580E C1	0.39672E C1	0.2490
0.180000E 03	0.480000E 01	0.40200E 01	0.48507E 01	0.26894E C1	0.42020E C1	0.2990
0.172000E 03	0.700000E C1	0.42922E 01	0.58193E 01	0.42589E C1	0.45915E 01	0.4870
0.303000E 03		0.42674E-C1	0.77042E 01	0.23559E 00	0.10500E 00	0.2700
0.250000E 03		0.16384E C1	0.20811E 00	0.58805E 00	0.13871E C1	0.8700

IV.4 CONCLUSIONES

El programa "VISGABA" es típico de computadora, tiene sus bases teóricas con modificaciones empíricas, no es aconsejable realizar sin computadora, pero al mismo tiempo no es laborioso para ésta; además, proporciona resultados bastante aceptables para los gases a baja presión.

"VISGALP" calcula la viscosidad para cualquier gas en alta presión, se basa en correlaciones con la densidad, proporciona una desviación de alrededor de 5% que no es demasiado buena, sin embargo es el mejor ajuste logrado en la actualidad, y para la mayoría de aplicaciones resulta aceptable.

VISCOSIDAD EN LIQUIDOS

Los resultados obtenidos para ecuaciones con dos parámetros resultó superior la potencial (IV.25) a la exponencial (IV.23) que fué propuesta por Guzmán y Andrade.

Con tres parámetros, calculado al igual que las anteriores, con técnicas de mínimos cuadrados, resultó -- dar mejores ajustes la cuadrática (IV.22). Aún superior a ésta, y también con tres parámetros, resulta ser la -- ecuación descrita en el programa VISPA, se anexa hoja de resultados obtenidos por este método y como vía de compa tación se imprimen bajo la columna titulada "Valor Espera do" los datos originales. Como se podrá observar, resulta bastante satisfactorio el método empleado en el programa "VISPA".

VALOR ESPERADO

EDC.LICLIC

VISCOSIDAD

VISCOSIDAD

TEMPERATURA

.22	0.22777	543.00000
.255	0.25465	510.00000
.3	0.29856	475.00000
.4	0.35561	432.00000
.5	0.50936	400.00000
.7	0.73725	360.00000
.9	0.97458	335.00000
1.5	1.60700	295.00000
2.	2.15970	280.00000
3.	2.07607	261.00000

A P E N D I C E S

APENDICE A

DIAGRAMAS DE FLUJO:

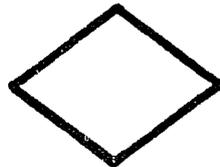
Los diagramas de flujo son un instrumento de gran utilidad para el analista y programador pues ellos expresan en forma gráfica y ordenada la secuencia que debe seguir el desarrollo del programa.

Un diagrama de flujo consiste en una serie de figuras geométricas que en su interior contienen instrucciones expresadas en forma verbal o por medio de ecuaciones. Dichas figuras se entrelazan mediante flechas que indican el sentido que debe seguir el programa.

Según la figura geométrica empleada es el tipo de proceso que debe ejecutarse, así por ejemplo:



Significa que es una instrucción de entrada o sa lida, por ejemplo lectura o impresión.



Significa que deberá tomar en este punto una decisión y que de ella dependerá la ruta de entre dos o tres posibles, continuándose por una de ellas el programa.

Muchas otras figuras más son empleadas, para mayor información recurrir a : Mc Cracken Dorn; "Numerical Methods and Fortran Programming, o cualquier otro instructivo de tipo general para Fortran.

APENDICE B

RESULTADOS DE LOS PROGRAMAS:

la computadora en forma lo más explícito posible.

Una modalidad muy comunmente empleada de expresar los resultados es por medio de exponentes, así por ejemplo, la expresión:

$$A = .26482978 E - 03$$

significa lo mismo que:

$$A = 0.00026482978$$

o sea que E significa el exponente base 10 empleado para - considerar el punto decimal en la primera cifra significativa.

REFERENCES.

1. Dreisbach, R. R., Shrader, S. A., Vapor Pressure-Temperature Data on Some Organic Compounds. Ind. Eng. Chem. 41, pp. 2879-80 (1949).
2. Dreisbach, R. R., "Physical Properties of Chemical Compounds". ACS, Advances in Chemistry Series, No.15, June 1955; - - II-No.22, March 1959; III-No.29, 1961.
3. Egloff, G., "Physical Constants of Hydrocarbons"; Vols. I-V New York, ACS - - Monograph No.78, Reinhold, 1939, 1940, 1946, 1947 and 1953.
4. Forsythe, W. E., "Smithsonian Physical Tables", Washington, D. C., Smithsonian Institution, 1954 (Publication 4169).
5. Gallant, R. W., "Physical Properties of Hydrocarbons", Part 1. Methane-Ethane-Propane-Butane, Petr. Refiner, 44 (7), pp. 95-103 (1965); Part 2 C₂ to C₄ Monoolefins, *ibid*, 44(8), pp. 127-33 (1965); Part 3, C₂ to C₄ Alkynes, *ibid.*, 44(9), pp. 225-31 -- (1965); pp. 127-33 Diolefins, *ibid.*, 44(10), 151-6.
6. "Technical Data Book Petroleum - - Refining", American Petroleum Institute, - New York, N.Y. 10020, 1966.

7. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Vol. 6, System No.3 "Sauerstoff", Germany, Verlag Chemie. GmbH., 1964.
8. Green J. H. S., "Thermodynamic Properties of Organic Compounds", Quart. Revs. - - (London), 15 pp. 125-52 (1961).
9. Hilsenrath, Joseph, others, "Tables of Thermodynamic Properties of Gases", - - National Bureau of Standards Circular 564, Nov. 1, 1955.
10. Hodgman, C. D. (ed.) "Handbook of - - Physics and Chemistry," 35th Ed., Chemical Rubber Publishing Co., Ohio (1953).
11. Jordan, T. E. "Vapor Pressures of Organic Compounds," New York, Interscience, 1954.
12. Kirk, Raymond E., Othmer, Donald F., "Encyclopedia of Chemical Technology", New York, The Interscience Encyclopedia, Inc., First Ed., 1953; Second Ed., 1963.
13. Kobe, K. A., and Lynn, "The Critical Properties of Elements and Compounds", Chem. Rev., 52, pp. 117-236 (1953).
14. Kobe, K. A., A. E. Revicz, and S. P. Vohra, "Critical Properties and Vapor Pressures of Some Ethers and Heterocyclic Compounds", J. Chem. Eng. Data, 1, pp. 50-6 (1956).
15. Markley Klare S., (ed), "Fatty Acids, Their Chemistry Properties, Production and Uses", Part 1, 2nd Ed., New York, Interscience, 1960.
16. Maxwell, J.B., "Data Book on Hydrocarbons", New York, Van Nostrand, Second Printing, Mar. 1951.

17. McCullough, J.P. Messerly, J.F., --
"The Chemical Thermodynamic Properties of --
Hydrocarbons and Related Substances. The Use
of n-Heptane as a Reference Substance for
Low Temperature Calorimetry", Bureau of Mines
Bull., 596. 1961.
18. McCullough, J.P. "Bibliography of --
Bureau of Mines Articles on Thermodynamics --
of Petroleum Constituents and Related Compounds:
Jan 1, 1944 - Dec. 31, 1960". Bureau of Mines
Circular 8034, 1961.
19. Muckleroy, J. A., "Bibliography on --
Hydrocarbons, 1946-1960", Natural Gas Processors
Assn., Ross-Martin Co., Tulsa Oklahoma, 1962.
20. O'Hara, J.B. Fahien, R.W. Latent Heats of
Vaporization of Some (88) Organic Compounds --
(From 1 mm. to the critical pressure), Ind. Eng.
Chem., 43, (12), pp. 2924-5 (1951). Complete --
data in Document 3327, American Documentation
Institute.
21. Rossini, F. D., others, "Selected Values
of Chemical Thermodynamic Properties," Washing-
ton, D. C., National Bureau of Standards Circu-
lar 500, Feb. 1, 1952.
22. Rossini, F. D., others, "Selected Values
of Properties of Hydrocarbons", National Bureau
of Standards Circular C461, 1947.