

005791

10
5ej+

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)

T E S I S

SIMULACION Y ANALISIS DEL TRABAJO PERDIDO

PLANTA DE PRODUCCION DE ACRILONITRILO

SN. MARTIN TEXMELUCAN, PUEBLA

260932

Presenta: Oscar Sánchez Daza

Asesor: Dr. Enrique Bazúa Rueda

Mayo de 1998



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.

ESTA TOME NO DEBE
SALIR L. BIBLIOTECA

CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCION	<i>iv</i>
NOMENCLATURA	<i>vi</i>
Capítulo 1: MODELOS DE SIMULACION DE PROCESOS	
1.1 Definición del Problema	1
1.2 Modelo del Equilibrio de Fases	2
1.3 Modelo de Separación Multietapa (De Equilibrio)	7
1.3.1 Modalidades del Problema	10
1.3.2 Ilustración I: Método Sum-Rates	11
1.3.3 Ilustración II: Procedimiento Naphtali-Sandholm	12
1.3.4 Creación de Bloques para la Convergencia	14
1.4 Modelo General de Simulación	15
1.4.1 Ecuaciones del Modelo General	16
1.4.2 Simulación Dinámica vs Estado Estacionario	17
1.4.3 Modelo de No-Equilibrio (Generalidades)	17
1.5 Estrategia para la Simulación de una Planta Real	20
Capítulo 2: CARACTERIZACION DEL PROBLEMA ESPECIFICO	
2.1 Análisis del Diagrama de Flujo del Proceso	23
2.1.1 Balance de Materia	25
2.1.2 Condiciones del Proceso	32
2.2 Peculiaridades de la Planta	33
2.3 Definición de Límites y Alcances de la Simulación	34
Capítulo 3: ADECUACION DE LOS MODELOS TERMODINAMICOS	
3.1 Caracterización de la Mezcla a Separar	35
3.2 Elección de los Modelos Termodinámicos	37
3.3 Adecuación de los Parámetros de Interacción Binaria	38
3.4 Especificaciones Discrepantes	43
3.5 Significado de la Adecuación de Parámetros	45
Capítulo 4: ESTRATEGIAS DE CONVERGENCIA	
4.1 Integración Gradual de la Simulación	57
4.2 Algoritmo de Convergencia Escalonada	58
4.3 Otras Características de la Simulación	59
4.4 Balance Total de Materia	59

Capítulo 5:	ANÁLISIS DEL TRABAJO PERDIDO EN LA PLANTA	
5.1	Antecedentes del Concepto	62
5.2	Las Leyes de la Termodinámica y el Trabajo Perdido	65
5.2.1	Nociones de Equilibrio y Reversibilidad	65
5.2.2	Entropía e Irreversibilidad	65
5.2.3	La Entropía en Sistemas Abiertos	68
5.2.4	Determinación del Trabajo Perdido (Edo. Estacionario)	68
5.3	Algoritmo y Condiciones para el Cálculo	73
5.4	Síntesis de Resultados	76
	CONCLUSIONES	78
	BIBLIOGRAFIA	80
Apéndice I)	Diagrama de Flujo del Proceso. Información de Diseño	
	I.A Sección de Reacción	
	I.B Sección de Recuperación (Hoja 1/2)	
	I.C Sección de Recuperación (Hoja 2/2)	
	I.D Sección de Purificación	
Apéndice II)	Diagrama de Flujo de la Simulación	
	II.A Columna de Apagado y Posenfriador	
	II.B Absorbedora y Vaporizadores de Amoníaco y Propileno	
	II.C Columnas de Recuperación y Rectificadora	
	II.D Columnas de Despunte/Secadora y de Producto	
Apéndice III)	Parámetros de Interacción Binaria Empleados	
	III.A Modelo NRTL-1	
	III.B Modelo NRTL-2	
	III.C Modelo de Wilson	
Apéndice IV)	Resultados de la Simulación	
	IV.A Corrientes Principales del Proceso	
	IV.B Perfil de Temperatura en cada Columna	
	IV.C Perfil de Flujo en cada Columna	
Apéndice V)	Evaluación del Trabajo Perdido en cada Equipo	

Apéndice VI) Modelo Termodinámico y Parámetros

- VI.1 Ecuaciones de Estado
 - VI.1.1 Ecuaciones de Estado para Componente Puro
 - VI.1.2 Reglas de Mezclado
- VI.2 Modelos para Coeficiente de Actividad
 - VI.2.1 Solución Regular
 - VI.2.2 Modelo de Solución de Wilson
 - VI.2.3 Modelo de Renon-Prausnitz (NRTL)
- VI.3 Relevancia de los Parámetros de Modelo y Termodinámicos
 - VI.3.1 Selección del Modelo Termodinámico Adecuado
 - VI.3.2 Validación de las Propiedades Termodinámicas
 - VI.3.3 Ausencia de Componentes en los Bancos de Datos
 - VI.3.4 Localización y Uso de Datos Termodinámicos
 - VI.3.5 Estimación de Parámetros Faltantes

INTRODUCCION

El permanente desarrollo de los sistemas de cómputo propone horizontes cada día más amplios prácticamente a todas las disciplinas científicas propiciando a la vez, la solución de muchos problemas complejos con relativa precisión y rapidez.

Ante un objetivo particular, la computadora puede ser una herramienta muy poderosa, a condición de que los resultados que arroje sean, coherentes, razonables y confiables, pero satisfacer estas exigencias depende del hombre, no de la máquina.

En el ámbito de la investigación científica y tecnológica, la representación o la predicción por medio de computadora de eventos y comportamientos naturales o inducidos, es una actividad que consume el tiempo y el interés de muchos investigadores en una gran cantidad de áreas. La simulación por computadora es hoy una actividad generalizada.

En la Industria Química, la simulación mediante computadora de las transformaciones que en ella ocurren, es en la actualidad un apoyo muy importante para actividades tales como: Síntesis, Diseño, Análisis y Optimización de Procesos, Dimensionamiento de Equipo o Análisis de Sensibilidad.

A este avance han contribuido la aparición de poderosas computadoras pero de manera muy importante además:

- La investigación de algoritmos numéricos eficientes para solucionar extensos sistemas de ecuaciones no lineales y
- El desarrollo de Métodos de Cálculo Termodinámicos (Modelos Termodinámicos) capaces de representar una amplia variedad de propiedades físicas, en particular el equilibrio de fases.

Existen métodos de solución de ecuaciones que son muy eficientes para algunos problemas pero que resultan ineficientes o fallan completamente para otros problemas. Afortunadamente, a menudo es posible con base en argumentos físicos, poner límites a los valores de las incógnitas y a continuación hacer estimados iniciales.

Acercarse a la solución de forma iterativa avanzando de un punto base a otro punto base, es la estrategia general que se emplea para solucionar conjuntos de ecuaciones no lineales.

Puede considerarse en cambio, que los Métodos de Cálculo Termodinámico (Modelos Termodinámicos) constituyen la parte crítica en la simulación de un proceso en la medida en que su eficiencia depende, esencialmente, de la profundidad a la cual se han investigado las propiedades fisicoquímicas de una operación unitaria particular.

De este modo, no puede pensarse que el uso de un simulador de procesos resulte automáticamente en la solución correcta de todos los problemas.

Poner de manifiesto algunas de las causas más frecuentes de tal falibilidad, hacer evidentes las dificultades que un trabajo de simulación conlleva y, encontrar las explicaciones y las posibles respuestas ante tal problemática, son los objetivos en el presente trabajo, a través de la simulación de una planta que podemos considerar no convencional, por sus características operacionales y por la naturaleza fisicoquímica de los materiales que en ella se procesan.

Reconocer las limitaciones que los simuladores comerciales actuales tienen, nos plantea la necesidad de considerarlos no como una caja negra, sino como un conjunto lógico, estructurado y jerarquizado de rutinas matemáticas, cuyo sustento teórico se encuentra, principalmente, en los logros de la Física Molecular, la Química y la Termodinámica. Su utilización por consiguiente, exige una actitud planeada, sistemática y previsoras por parte del usuario. Puede considerarse esta la temática del Capítulo 1 y del Apéndice VI.

En los Capítulos 2, 3 y 4 el lector encontrará descrita paso a paso la aplicación de una estrategia desarrollada para simular una planta de producción de Acrilonitrilo

La relevancia de la *Termodinámica* queda de manifiesto a lo largo del trabajo y se remarca cuando su versión *clásica* se rescata, en el Capítulo 5, para analizar los usos energéticos de la planta en cuestión, empleando los resultados de la simulación.

Se espera que la estructura y redacción de esta tesis pueda ser útil a los interesados en esta área.

NOMENCLATURA

- a, b, c, d, e, f* constantes en funciones de temperatura de parámetros binarios
a actividad
a área en una interfase
a parámetro de energía en una ecuación de estado
b parámetro de volumen en una ecuación cúbica de estado
A, B, C, D constantes en método Sum-Rates
c densidad de energía cohesiva

C número total de componentes en una mezcla
E relación de equilibrio
E energía
 \mathcal{E} flujo de energía a través de una interfase
e_p flux de energía que cruza una interfase

f fugacidad
f flujo de materia de algún componente en una corriente de alimentación

F flujo de materia en alimentación
g energía de Gibbs
g gravedad
g constante para los términos de energía cinética y potencial
G parámetro binario en el modelo NRTL
h entalpía molar o específica en una corriente líquida
H entalpía molar o específica en una corriente vapor
H entalpía de una reacción
H relación del balance de entalpía
h coeficiente de transferencia de calor
k coeficiente de transferencia de masa
k constante de velocidad de una reacción
K constante de equilibrio de fases
l flujo de materia de algún componente en una corriente líquida
L flujo de materia en estado líquido
m parámetro en las funciones Alpha de las ecuaciones cúbicas de estado
M relación del balance de materia
n número de moles
N número total de etapas
 \mathcal{N} flujo de materia a través de la interfase
N flux molar a través de una interfase
p parámetro polar
P presión
q parámetro binario en una ecuación cúbica de estado

- Q flujo de energía en forma de calor
 r velocidad de una reacción química
 R constante universal de los gases
 R relación de reflujo
 s parámetro de dimensionamiento de equipo
 s entropía molar o específica
 S suma
 S flujo de materia en una corriente lateral
 S entropía total
 T temperatura
 u energía interna molar o específica
 v volumen molar o específico
 v flujo de materia de algún componente en una corriente vapor
 V volumen
 V flujo de materia en estado vapor
 W parámetros binarios en la teoría cuasiquímica de Guggenheim
 W trabajo
 x composición en fase líquida
 X vector de todas las composiciones de la fase líquida
 y composición en fase vapor
 Y vector de todas las composiciones de la fase vapor
 z composición en alimentación
 z número de coordinación
 z altura
 Z factor de compresibilidad

LETRAS GRIEGAS

- α coeficiente estequiométrico
 α función Alpha en las ecuaciones de estado cúbicas
 α parámetro de no aleatoriedad en el Modelo NRTL
 γ coeficiente de actividad
 δ parámetro binario en ecuaciones cúbicas de estado
 δ parámetro de solubilidad
 ζ eficiencia de Carnot
 θ ecuación para el cálculo de diversas propiedades
 κ parámetro dependiente de temperatura en ecuaciones cúbicas de estado
 λ parámetro binario de energía en la ecuación de Wilson
 Λ parámetro binario de Wilson dependiente de temperatura
 μ potencial químico
 v velocidad lineal de un fluido
 ξ fracción volumen local

- π ecuación para cálculos hidráulicos en un plato
 τ parámetro dependiente de temperatura en ecuaciones cúbicas de estado
 τ parámetro dependiente de temperatura en el modelo NRTL
 φ coeficiente de fugacidad
 Φ fracción volumen
 ψ ecuación para el cálculo de variables definidas
 ω factor acéntrico
 Ω constante en las ecuaciones de estado cúbicas

SUBINDICES

- A atracción
 A, B estados inicial y final de un proceso
 c estado crítico
 D destilado
 e entrada a algún equipo
 i, j, k número de componente

 m, p número de etapa
 r propiedad reducida
 R repulsión
 s salida desde algún equipo
 x relativo a las composiciones de la fase líquida
 y relativo a las composiciones de la fase vapor
 θ referido al medio ambiente

SUPERINDICES

- E propiedad de exceso
 f relativo a una corriente de alimentación
 I interfase
 k número de iteración
 L fase líquida

 o estado de referencia
 T transpuesta de una matriz
 V fase vapor
 S estado de saturación

CAPITULO 1

MODELOS DE SIMULACION DE PROCESOS

1.1 DEFINICION DEL PROBLEMA

El propósito de la Simulación de Procesos (SimPro) es reflejar lo más fielmente posible la realidad de una planta o de cualquier proceso físico y/o químico particular propio de la Industria Química.⁴

Se trata de una tarea compleja e inacabada en la medida en que los procesos en cuestión involucran fenómenos diversos que por lo general ocurren simultáneamente y, en condiciones y combinaciones materiales también distintas, por consecuencia, el modelamiento matemático riguroso de ellos plantea exigencias teóricas y experimentales que, en ocasiones, no cuentan con respuestas satisfactorias.

Los fenómenos que comúnmente ocurren en los procesos de Ingeniería Química son, la transferencia de masa, la transferencia de energía y/o de momentum así como las reacciones químicas.

Entre los procesos usuales tenemos, el transporte de un fluido a través de una tubería, el mezclado de dos o más corrientes de un proceso, el enfriamiento/calentamiento o la evaporación/condensación de fluidos, la compresión/expansión de una corriente gas, la separación de una corriente en dos o más fases (proceso flash), la recuperación y/o purificación de productos (columnas de fraccionamiento, rectificación, agotamiento, absorción etc.), procesos de separación de productos con reacción química y procesos con múltiples reacciones químicas en una o más fases.

Si bien la operación y el control de estos procesos se realiza mediante la regulación de variables de proceso como presión, temperatura, flujos de materia y de energía etc., los factores que originan y gobiernan esos procesos se explican en dos niveles: el macroscópico y el molecular. En términos macroscópicos, la Termodinámica Clásica y más específicamente, la Termodinámica del Equilibrio de Fases (y/o del Equilibrio Químico) contienen los elementos indispensables de la fundamentación. En el plano molecular, el sustento teórico se encuentra en los avances alcanzados por la Física Molecular y se expresa a través de la Termodinámica Molecular y la teoría actual sobre los mecanismos de transporte de materia y energía.

En la Termodinámica del Equilibrio Químico y de Fases también se encuentran desarrollados los conceptos y los elementos teórico-prácticos que permiten cuantificar los cambios que ocurren en procesos como los referidos arriba. No obstante, los resultados de este tipo de determinaciones, en muchos casos no coinciden plenamente con la realidad pues, entre otras razones, conceptos como el de *equilibrio* no existen sino eventualmente y solo desde un punto de vista macroscópico.

Dicho de otra manera, reflejar de manera precisa las transformaciones que la materia sufre durante un proceso como los descritos antes, implica por una parte, considerar el tiempo como una variable adicional, y por otra, no solo comprender sino además, poder evaluar algunos aspectos del comportamiento molecular de la materia. En este último asunto es en donde se presentan las mayores limitaciones en la actualidad.

Así pues, aún cuando la SimPro ha avanzado notablemente sobre todo en los últimos 25 años, estimulada por la aparición de computadoras cada vez más poderosas, se encuentra en pleno desarrollo pues junto a los retos no superados, surgen necesidades que envuelven materiales con nuevas estructuras^{3,9} por ejemplo, polímeros y biomoléculas, así como procesos más complejos^{2,9} por ejemplo, destilación reactiva, extracción reactiva, reacción química con separación a través de membrana, etc.

Por supuesto, cuando la SimPro verdaderamente reproduce el mundo real, es un importante auxiliar en el diseño y para el análisis de procesos.

La mayoría de los simuladores comerciales existentes⁶ han sido desarrollados bajo el enfoque del equilibrio termodinámico y sin cambios en el tiempo (régimen estacionario) y con ellos es posible, en principio, simular la totalidad de los procesos mencionados antes. Acerca de la calidad de las simulaciones obtenidas, se trata en el presente trabajo.

En la última década, en esos simuladores se han introducido algunos avances que investigadores de todo el mundo han logrado en este campo. Bajo el enfoque de no-equilibrio, por ejemplo, apareció el modelo RATEFRAC de ASPEN PLUS para simular columnas de destilación considerando las velocidades de transferencia inherentes.

También en los últimos años, ASPEN PLUS y HYSIM han introducido al mercado, versiones de simuladores dinámicos (procesos a régimen no estacionario).

Al respecto del enfoque de no-equilibrio, algunos de esos investigadores consideran que el desarrollo de este, está supeditado en gran medida a la información experimental y/o de campo con que se cuente.¹⁵

Con el fin de describir, al final del presente capítulo, un modelo general de simulación que incluye todos los enfoques señalados así como, una estrategia para simular una planta real, a continuación se abordan los aspectos esenciales del modelo de simulación basado en el equilibrio termodinámico para procesos ocurriendo en estado estacionario.

1.2 MODELO DEL EQUILIBRIO DE FASES

Cuando dos fases (por ejemplo líquido y vapor) se ponen en contacto, las sustancias que contienen tienden a emigrar de una a otra fase, hasta que la composición de ambas alcanza un valor (presuntamente) constante. Una vez que se llega a este estado hipotético, se dice que las fases se encuentran en equilibrio.

⁶ Para el presente trabajo se empleó ASPEN PLUS V. 9.2

Generalmente, estas composiciones de equilibrio son diferentes entre una y otra fase, y es esta diferencia la que hace posible la separación de los componentes de una mezcla por medio de alguna o varias operaciones de contacto de fases.

Omitiendo cualesquiera otras influencias externas así como efectos interface y de tensión superficial, ese estado ideal de equilibrio depende de variables tales como presión, temperatura, concentración de las especies químicas presentes y de la naturaleza fisicoquímica de ellas, y la representación de ese estado a través de expresiones que relacionen tales variables, es el objetivo de la Termodinámica del Equilibrio de Fases.

El equilibrio supone además homogeneidad completa dentro del sistema de modo que los valores de las variables que definen el equilibrio sean los mismos en cualquier punto de cada fase.

La representación matemática del modelo descrito se da mediante el concepto de potencial químico fundado por el físico norteamericano Willard Gibbs desde 1875, y consiste en la afirmación de que tal cantidad, para cada componente, debe ser igual en todas las fases en equilibrio.

Aplicado a un caso de contacto entre tres fases, digamos líquido-líquido-vapor, la formulación del estado de equilibrio entre ellas quedaría de la manera siguiente:

$$\mu_i^{L1} = \mu_i^{L2} = \mu_i^V \quad (1.2-1) \#$$

Con la finalidad de relacionar el potencial químico con variables que pueden medirse (en experimentos o directamente durante la operación de una planta) y de las cuales depende el estado de equilibrio, se hace uso de funciones auxiliares como fugacidad y actividad.

Estas funciones fueron establecidas por G. N. Lewis, empleando la formulación clásica de la Termodinámica y generalizando el uso del potencial químico a todo tipo de sistemas partiendo de su aplicación a un gas ideal sometido a un cambio isotérmico.

La representación matemática de los resultados de Lewis es:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(f_i A_i^\circ) \quad (1.2-2) \#$$

en donde el superíndice denota un estado de referencia único. La definición se completa con las siguientes acotaciones:

$$f_i/y_i P = \varphi_i \rightarrow 1 \text{ conforme } P \rightarrow 0 \quad (1.2-3)$$

Es decir, a bajas presiones un gas puro o en una mezcla de gases tiende a comportarse idealmente y su fugacidad toma el valor de la presión en el primer caso y el de la presión parcial en el segundo.

* El desarrollo formal que conduce a estas relaciones se encuentra por ejemplo en 26 y 31

Al cociente f_i/f_i^0 Lewis le llamó actividad (a_i) y a la relación f_i/y_iP se le conoce como coeficiente de fugacidad (ϕ_i).

Aplicando las ideas anteriores a la condición fundamental (1.2-1) del caso de equilibrio líquido-líquido-vapor tenemos:

$$f_i^{L1} = f_i^{L2} = f_i^V \quad (1.2-4) \#$$

El paso dado por Lewis es importante porque traslada el criterio del equilibrio de fases establecido por Gibbs a un nivel de abstracción menor. La definición de fugacidad tiene como referente un modelo físico de idealidad sólidamente sustentado en la teoría cinética de la materia (el modelo del gas ideal) y, consecuentemente, considerada como una "presión corregida", la fugacidad envuelve correcciones debidas a no-idealidades que pueden ser interpretadas en términos moleculares.²⁷

A partir de este punto, el problema consiste en definir como se calcula la fugacidad de las fases en términos de las propiedades medibles de las cuales depende el estado de equilibrio.

Si se dispone de los datos volumétricos necesarios en forma de una ecuación de estado, la estructura matemática de la Termodinámica proporciona las relaciones básicas que posibilitan ese objetivo:

$$RT \ln(f_i/y_iP) = \int_0^P [(\partial V/\partial n_i)_{T, P, n_j} - RT/P] dP \quad (1.2-5) \#$$

$$RT \ln(f_i/y_iP) = \int_V^\infty [(\partial P/\partial n_i)_{T, V, n_j} - RT/V] dV - RT \ln Z \quad (1.2-6) \#$$

En (1.2-5) se tiene la fugacidad de un componente i en una mezcla (f_i) en función de P , T y composiciones, ello indica la conveniencia de contar con una ecuación de estado explícita para el volumen, tal como sucede en las ecuaciones de estado del tipo Virial, en cambio, en (1.2-6) las variables independientes son V , T y composiciones lo cual impone la necesidad de una ecuación de estado de tipo:

$$P = P(T, V, n_1, n_2, \dots, n_C) \quad (1.2-7)$$

De estas, la forma comúnmente empleada es la Ecuación Cúbica de Estado (ECE). En el Apéndice VI Sección VI.1 se presenta un compendio de los aspectos más importantes de las ECE.

El cálculo de fugacidades mediante ecuaciones de estado, por lo general, resulta adecuado para sistemas en fase gas, sin embargo, la fugacidad de la fase líquida en muchos casos es conveniente evaluarla de otro modo. A continuación se discute esta opción.

En la formulación de la Termodinámica del Equilibrio de Fases encontramos el coeficiente de actividad (γ_i), función auxiliar debida también a Lewis, cuya referencia no es el modelo del gas ideal, sino algún modelo de solución líquida ideal:

$$\gamma_i = f_i^L / x_i f_i^o \quad (1.2-8)$$

En general se considera como una solución ideal a la que se forma sin desprendimiento o absorción de calor (solución atérmica) y sin cambio de volumen (mezcla isométrica), no obstante, esto solo ocurre en:

- 1) Soluciones muy diluidas, y de manera aproximada en
- 2) Mezclas cuyos constituyentes poseen moléculas no muy distintas entre sí (en tamaño, forma e interacciones moleculares)

Así, como ejemplos del caso 1 se cuentan las soluciones líquidas que contienen gases o sólidos disueltos. Para tales solutos f_i^o toma el valor de H_i la constante de Henry, que es la fugacidad del gas o del sólido i puro en un estado hipotético de T y P puesto que estas especies no existen como líquidos a las condiciones de la mezcla.

En relación al caso 2 y para los solventes del caso 1 se considera que $f_i^o = f_i^{\text{puro}}$, la fugacidad del componente puro a la T y P de la mezcla. Este estado de referencia da lugar a la llamada regla de Lewis-Randall.[&]

Es importante observar que f_i^{puro} es una fugacidad de componente puro en estado líquido y que su evaluación demanda datos de presión vapor así como de volumen de líquido. Esto se puede apreciar en la relación siguiente:

$$f_i^{\text{puro}} = P_i^S \varphi_i^S \exp\left[\int_a^P (v_i^{\text{puro}}/RT)dP\right] \quad (1.2-9)$$

en donde $a = P_i^S$ y $\varphi_i^S = (f/P)_i^S$. Al factor exponencial se le llama corrección de Poynting y considera la compresión del líquido o sólido desde P_i^S hasta P . A presiones bajas este factor se aproxima a la unidad.

Aplicados convenientemente a las soluciones reales, los modelos de idealidad mencionados posibilitan valores de γ_i alrededor de la unidad que, por lo tanto, denotan el grado de desviación por no-idealidad. Así pues, la expresión de interés a emplear en (1.2-4) es:

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^o \quad (1.2-12)$$

Todo lo anterior nos lleva a establecer dos formas básicas de solucionar el problema del equilibrio de fases.

[&] Para mayores detalles sobre estos modelos de solución ideal consultar 26 y 31

Restringiéndonos ahora al equilibrio líquido-vapor, si ambas fases se representan por medio de una ecuación de estado (es decir $f_i^V = y_i P \phi_i^V$ y $f_i^L = x_i P \phi_i^L$), al aplicar el criterio fundamental de equilibrio se obtienen las relaciones de equilibrio características del *método phi-phi*:

$$x_i \phi_i^L = y_i \phi_i^V \quad \text{o} \quad y/x_i = K_i = \phi_i^L / \phi_i^V \quad (1.2-13)$$

Cuando la fase líquida se representa con (1.2-12), se plantean las relaciones de equilibrio propias del *método gamma-phi*:

$$\gamma_i x_i f_i^o = y_i P \phi_i^V \quad \text{o} \quad y/x_i = K_i = \gamma_i f_i^o / P \phi_i^V \quad (1.2-14)$$

En (1.2-13) y (1.2-14) K_i es la constante de equilibrio de fases.

En la práctica, el coeficiente de actividad (γ_i) se determina a través de Modelos Termodinámicos de Solución cuyas características más sobresalientes se discuten en el Apéndice VI Sección VI.2.

La ley de Raoult es una simplificación importante de las ecuaciones (1.2-14) y resulta cuando se aplican a un sistema sometido a una presión baja cuyos constituyentes son similares:

$$x_i P_i^S = y_i P \quad \text{o} \quad y/x_i = K_i = P_i^S / P \quad (1.2-15)$$

Dado que P_i^S depende de T , las ecuaciones (1.2-15) muestran que cuando la idealidad prevalece en ambas fases, la constante de equilibrio no depende de la composición de la mezcla sino solo de la presión y de la temperatura.

En oposición a esto, las ecuaciones (1.2-13) y (1.2-14) ponen de manifiesto que en la generalidad de los casos, deben de considerarse las influencias de todas las variables que definen el estado de equilibrio.

Para el ejemplo del equilibrio líquido-líquido-vapor propuesto al inicio de la presente formulación, las relaciones de equilibrio quedarían como sigue:

$$\gamma_i^{L1} x_i^{L1} f_i^o = \gamma_i^{L2} x_i^{L2} f_i^o = y_i P \phi_i^V \quad (1.2-16)$$

$$x_i^{L1} / x_i^{L2} = K_i^L = \gamma_i^{L2} / \gamma_i^{L1} \quad \text{y} \quad y/x_i^{L1} = K_i = \gamma_i^{L1} f_i^o / P \phi_i^V \quad (1.2-17)$$

En términos generales entonces, el equilibrio entre un par de fases que contienen C componentes, se define a través de C relaciones de equilibrio (una por cada componente) del tipo (1.2-13), (1.2-14) o (1.2-17) y en ellas intervienen $C-1$ variables independientes de composición por cada fase, además de la presión y la temperatura, es decir, un total de $2C$ variables. Lo anterior indica que para solucionar ese sistema es imperativo definir anticipadamente C de ese total de variables.

Según la combinación de variables que se seleccione, suelen realizarse los siguientes tipos de cálculos para solucionar el problema:

- Cálculo de la temperatura en el punto de burbuja (BUBLT)

Definidas $X = (x_1, x_2, \dots, x_{C-1})$ y P se determinan $Y = (y_1, y_2, \dots, y_{C-1})$ y T

- Cálculo de la presión en el punto de burbuja (BUBLP)

Dadas $X = (x_1, x_2, \dots, x_{C-1})$ y T calcular $Y = (y_1, y_2, \dots, y_{C-1})$ y P

- Cálculo de la temperatura en el punto de rocío (DEWT)

Fijadas $Y = (y_1, y_2, \dots, y_{C-1})$ y P evaluar $X = (x_1, x_2, \dots, x_{C-1})$ y T

- Cálculo de la presión en el punto de rocío (DEWP)

Especificadas $Y = (y_1, y_2, \dots, y_{C-1})$ y T obtener $X = (x_1, x_2, \dots, x_{C-1})$ y P

En las dos primeras combinaciones se emplea para chequeo la sumatoria de las relaciones de equilibrio:

$$S_y = \sum_i x_i K_i - 1.0 = 0 \quad \text{para } i = 1, \dots, C \quad (1.2-18)$$

Para los cálculos de punto de rocío, la relación de prueba es:

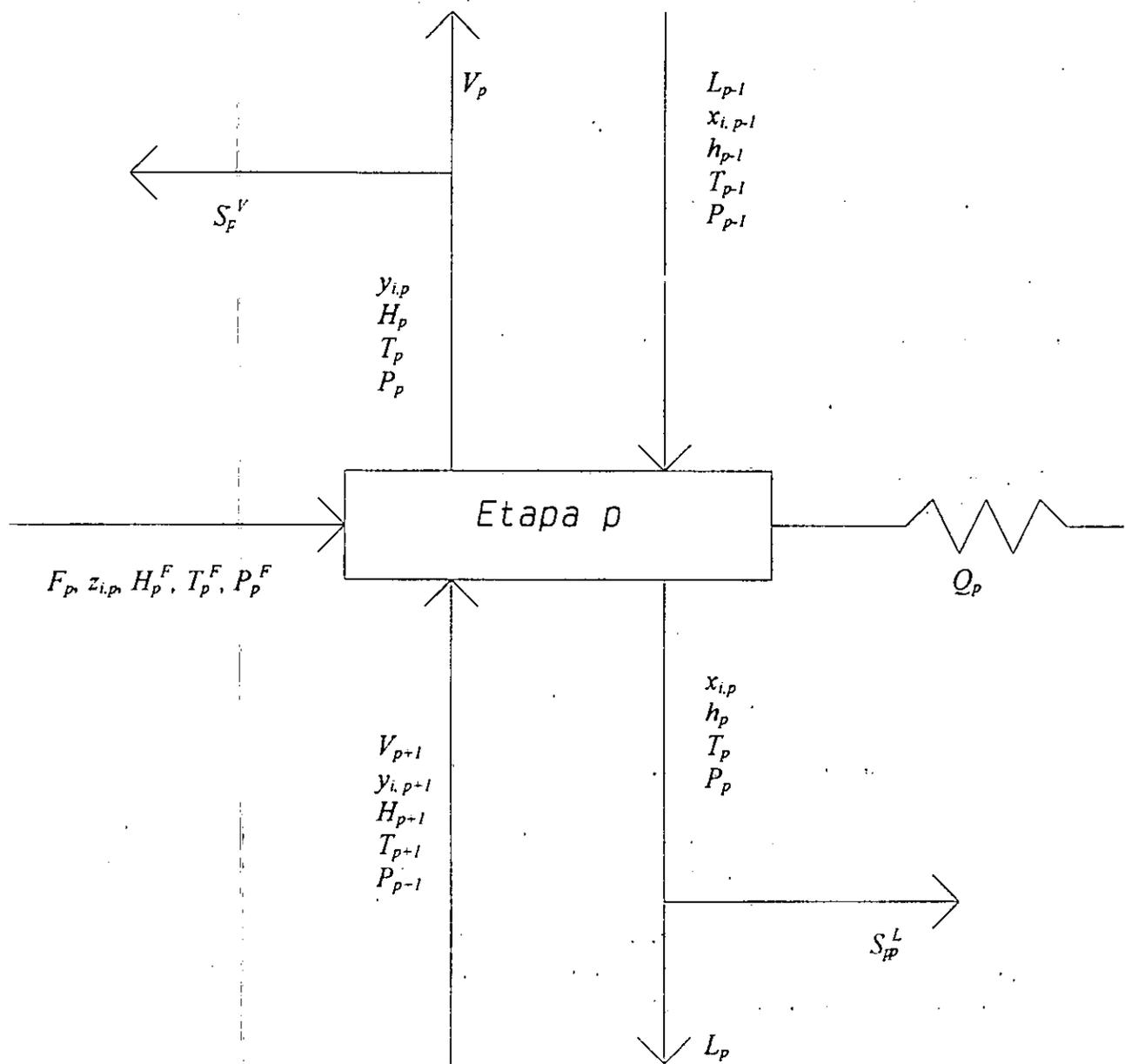
$$S_x = \sum_i y_i / K_i - 1.0 = 0 \quad \text{donde } i = 1, \dots, C \quad (1.2-19)$$

1.3 MODELO DE SEPARACION MULTITAPA (De equilibrio)

En un dispositivo de separación multietapa el fenómeno del equilibrio entre fases se efectúa tantas veces como número de etapas (N) tenga el equipo, bajo condiciones de T , P y composición diferentes. De cada etapa emigran las corrientes resultantes hacia las etapas contiguas, pero antes de ingresar a ellas, cada corriente de salida puede o no verse disminuida. Además, a cada etapa puede estar entrando alguna corriente en estado líquido o vapor, dependiendo de sus condiciones.

Con base en el esquema que se presenta en la Figura 1.1, a continuación se establece el modelo general para este tipo de operaciones.

FIGURA 1.1
ETAPA GENERAL DE EQUILIBRIO



S_p^V Corriente lateral de vapor saliendo de la etapa p
 S_p^L Corriente lateral de liquido abandonando la etapa p
 Q_p Calor transferido desde o hacia la etapa p

Para cualquiera de las etapas (p) se tiene el conjunto de ecuaciones siguiente:

- 1) Una ecuación de balance de materia para cada componente. Dado que se consideran C componentes, existen C ecuaciones de este tipo por cada etapa.

$$M_{i,p} = L_{p-1}x_{i,p-1} + V_{p+1}y_{i,p+1} + F_p z_{i,p} - (L_p + S_p^L)x_{i,p} - (V_p + S_p^V)y_{i,p} = 0 \quad (1.3-1)$$

- 2) Una relación de equilibrio por componente, o sea, C relaciones de estas en cada etapa.

$$E_{i,p} = y_{i,p} - K_{i,p}x_{i,p} = 0 \quad (1.3-2)$$

- 3) Sumatorias de las fracciones mol para $i=1, \dots, C$. Una para las composiciones de la fase vapor y otra para las de la fase líquida, es decir, dos ecuaciones en cada etapa.

$$(S_y)_p = \sum_i y_{i,p} - 1.0 = 0 \quad (1.3-3)$$

$$(S_x)_p = \sum_i x_{i,p} - 1.0 = 0 \quad (1.3-4)$$

- 4) Ecuación de balance de energía. Una por cada etapa.

$$H_p = L_{p-1}h_{p-1} + V_{p+1}H_{p+1} + F_p H_p^F - (L_p + S_p^L)h_p - (V_p + S_p^V)H_p - Q_p = 0 \quad (1.3-5)$$

Donde los cambios de energía cinética y potencial son ignorados.

Bajo esta forma el modelo consta por tanto de, $2C+3$ ecuaciones por cada etapa, y para la columna completa se tienen $N(2C+3)$ ecuaciones. Todas, excepto (1.3-3) y (1.3-4) son no lineales.

Si se especifica el número de etapas y para cada etapa se definen:

- El flujo de alimentación y sus condiciones ($F_p, z_{i,p}, P_p^F, T_p^F$)
- Los flujos de las corrientes laterales (S_p^L, S_p^V)
- El calor transferido (Q_p)
- La presión (P_p)

El modelo queda con $2C+3$ incógnitas o variables de salida en cada etapa (p):

- C variables de composición de fase líquida ($x_{i,p}$)
- C variables de composición de fase vapor ($y_{i,p}$)
- 1 valor del flujo líquido que abandona la etapa (L_p)
- 1 valor del flujo vapor saliendo de la etapa (V_p)
- 1 valor de la temperatura de la etapa (T_p)

Bajo estas circunstancias, el modelo queda entonces conformado por $N(2C+3)$ ecuaciones y el mismo número de variables desconocidas. La solución de este sistema debe ser iterativa.

Una variante útil para la solución del modelo se obtiene si se sustituye alguna de las ecuaciones (1.3-3) o (1.3-4), por una forma de la ecuación de balance de materia total que se deriva combinando dichas ecuaciones y la restricción para las composiciones de la alimentación ($\sum_i z_{i,p} = 1$), con la ecuación $M_{i,p}$ sumada sobre todos los C componentes y desde la etapa 1 hasta la etapa p .²⁶ El resultado es:

$$L_p = V_{p+1} + \sum_m (F_m - S_m^L - S_m^V) - V_1 \quad m = 1, \dots, p \quad (1.3-6)$$

Efectuando los mismos pasos pero sumando desde la etapa p hasta la N , se obtiene una relación análoga:

$$V_p = L_{p-1} + \sum_m (F_m - S_m^L - S_m^V) - L_N \quad m = p, p+1, \dots, N \quad (1.3-7)$$

1.3.1 MODALIDADES DEL PROBLEMA

Desde los años 60 se han desarrollado técnicas sistemáticas diversas que contribuyen a solucionar el modelo presentado, no obstante, hasta ahora ninguna de ellas garantiza la solución de todos los problemas. La naturaleza del problema es determinante en este aspecto.

Algunas de las dificultades que se presentan al solucionar el modelo presentado guardan relación con la naturaleza termodinámica del problema específico.^{5,6}

- Características fisico-químicas de los componentes de la mezcla a separar, por ejemplo, grado de polaridad, volatilidad relativa, tamaño y forma de las moléculas
- Condiciones de T , P y composición del sistema
- Modelo(s) termodinámico(s) seleccionado(s) para la predicción del equilibrio
- Parámetros empleados de componentes puros y de mezcla

Otras tienen que ver con la sensibilidad que las ecuaciones del modelo guardan con respecto a las variables que contienen y a las fluctuaciones de los valores que dichas variables tomen en cada problema (tipo de separación), por ejemplo:

- Número de especies químicas
- Número de etapas de separación (grado de pureza deseado)
- Magnitud de los cambios de las velocidades de flujo de líquido y/o vapor
- Intensidad de la dependencia de los valores de K con respecto a la composición de la fase vapor
- Sensibilidad del balance de energía ante la temperatura y/o las velocidades flujo
- Valores iniciales de las variables supuestas o fijadas (Los tiempos de convergencia pueden depender de estos, en función del método de solución de matrices empleado)

Algunos rasgos que diferencian a los algoritmos de solución existentes son:

- a) El grupo de variables que constituyen las especificaciones básicas
- b) La forma en que se combinan las ecuaciones del modelo. Esto determina si su solución se lleva a cabo simultáneamente o por conjuntos separados de ecuaciones y el tamaño de las matrices resultantes
- c) La manera en que se organizan las ecuaciones (por componente o por etapa) y el orden en que se evalúan las incógnitas (algoritmo de solución)
- d) Técnicas con las que se solucionan el conjunto o los subconjuntos de ecuaciones

Para ilustrar lo anterior, a continuación se describen de manera breve dos procedimientos comúnmente empleados:

1.3.2 ILUSTRACION I: Método Sum-Rates^{22, 26}

- a) Las especificaciones del problema para usar este algoritmo son las mismas que se establecieron antes para el modelo general multietapa.
- b) Las ecuaciones se combinan de la forma siguiente:

- Las relaciones de equilibrio, ecuaciones (1.3-2), tomadas como $y_{i,p} = K_{i,p}x_{i,p}$ y $y_{i,p+1} = K_{i,p+1}x_{i,p+1}$, se sustituyen en las ecuaciones $M_{i,p}$ (1.3-1)
- En las mismas ecuaciones (1.3-1) se remplazan L_{p-1} y L_p por sus equivalentes en términos de la ecuación (1.3-6)

Como resultado se tiene:

$$A_p x_{i,p-1} + B_p x_{i,p} + C_p x_{i,p+1} = D_p \quad (1.3-8)$$

en donde:
$$A_p = V_p + \sum_m^{p-1} (F_m - S_m^L - S_m^V) - V_1 \quad 2 \leq p \leq N$$

$$B_p = -[V_{p+1} + \sum_m^p (F_m - S_m^L - S_m^V) - V_1 + S_p^L + (V_p + S_p^V)K_{i,p}] \quad 1 \leq p \leq N$$

$$C_p = V_{p+1} K_{i,p+1} \quad 1 \leq p \leq N-1$$

$$D_p = -F_p z_{i,p} \quad 1 \leq p \leq N$$

Las ecuaciones (1.3-8) constituyen un sistema de $N \cdot C$ ecuaciones lineales con $N \cdot C$ variables desconocidas (todas las composiciones de fase líquida) cuya solución exige dar valores iniciales de V_p a lo largo de toda la columna (por ejemplo suponiendo flujo constante). Por supuesto, un cálculo previo de todas las $K_{i,p}$ también es necesario.

Empleando las composiciones resultantes de la solución de (1.3-8), y con el auxilio de las relaciones (1.3-6), (1.3-7) y la expresión que le da nombre al procedimiento ($L_p^{k+1} = L_p^k$

$\sum_i x_{i,p}$), las N ecuaciones del balance de energía quedan como funciones exclusivamente de las N temperaturas de la columna.

En resumen, el modelo queda dividido en dos subconjuntos de ecuaciones que se solucionan de forma independiente. Uno contiene $N \cdot C$ ecuaciones y el segundo N de ellas.

c) Las ecuaciones (1.3-8) se agrupan por componente. Por ejemplo para $i=1$:

$$\begin{aligned} B_1 x_{1,1} + C_1 x_{1,2} &= D_1 & p=1 \\ A_2 x_{1,1} + B_2 x_{1,2} + C_2 x_{1,3} &= D_2 & p=2 \\ A_3 x_{1,2} + B_3 x_{1,3} + C_3 x_{1,4} &= D_3 & p=3 \\ & \vdots & \\ A_N x_{1,N-1} + B_N x_{1,N} + C_N x_{1,N+1} &= D_N & p=N \end{aligned}$$

constituye un subsistema de N ecuaciones cuyas incógnitas son la composición del componente 1 en cada una de las N etapas, es decir $X_1 = (x_{1,1}, x_{1,2}, \dots, x_{1,N})^T$. Para cada componente existe un subsistema semejante.

Organizados así, y presentados en forma matricial, los $C \cdot N$ balances de materia se convierten en C diferentes matrices tridiagonales de tamaño $N \cdot N$, y cada una de estas asocia un vector solución para uno de los componentes.

d) El sistema recién descrito se soluciona aplicando el método de Thomas.²²

No obstante, los N balances de energía que, como se ha dicho, se solucionan separados de los balances de materia, forman un sistema no-lineal puesto que las entalpías, generalmente, son dependientes de la temperatura en forma no-lineal.

En este caso se aplica el método de Newton-Raphson para aproximar iterativamente la solución y el método de Thomas nuevamente, para solucionar la matriz Jacobiana inherente al procedimiento de Newton-Raphson.

Sum-Rates se recomienda para procesos de absorción sin reboiler.

1.3.3 ILUSTRACION II: Procedimiento Naphtali-Sanholm (modificado)¹⁷

a) Como en Sum-Rates, deben especificarse flujos y condiciones de todas las alimentaciones, también deben definirse las corrientes laterales, el perfil de presiones, el número de etapas y las corrientes de energía en cada etapa, sin embargo, a diferencia de Sum-Rates, los balances de energía alrededor de las etapas de domo y fondo respectivamente, son remplazados por las relaciones:

$$\sum_i l_{i,1} = R_D(V_I + S_I^L) \quad \text{donde } R_D = L_I / (V_I + S_I^L) \quad \text{y} \quad \sum_i l_{i,N} = L_N$$

Ello obliga especificar los flujos de producto en ambos finales de la columna.

b) La adaptación del modelo comprende la sustitución en las ecuaciones $M_{i,p}$ y H_p de las relaciones siguientes:

$$x_{i,p} = l_{i,p} / L_p \quad \quad \quad y_{i,p} = v_{i,p} / V_p \quad (1.3-9)$$

$$L_p = \sum_k l_{k,p} \quad k = 1, \dots, C \quad (1.3-10)$$

$$v_{i,p} = V_p y_{i,p} = V_p (K_{i,p} l_{i,p} / \sum_k K_{k,p} l_{k,p}) \quad (1.3-11)$$

El modelo entonces toma la siguiente forma:

C balances de materia para cada etapa:

$$M_{i,p} = (1 + S_p^L / L_p) l_{i,p} + (1 + S_p^V / V_p) v_{i,p} - l_{p-1} - v_{p+1} - f_{i,p} = 0 \quad (1.3-12)$$

Una relación de equilibrio en forma de relación de punto de burbuja en cada etapa:

$$E_{i,p} = \sum_k K_{k,p} l_{k,p} - \sum_k l_{k,p} = 0 \quad (1.3-13)$$

Un balance de entalpía por cada etapa

$$H_p = (L_p + S_p^L) h_p + (V_p + S_p^V) H_p - L_{p-1} h_{p-1} - V_{p+1} H_{p+1} - F_p H_p^F - Q_p = 0 \quad (1.3-14)$$

El modelo consta entonces de $(C+2)$ ecuaciones por etapa y el mismo número de variables por determinar: C flujos de componente de la fase líquida $l_{i,p}$, la temperatura de la etapa T_p y el flujo total de vapor en la etapa V_p . El procedimiento presente, no separa los balances de materia de los de energía para su solución.

c) En oposición al método Sum-Rates, en este caso las $N(C+2)$ ecuaciones del modelo se agrupan por etapa, colocándolas en el orden que aquí fueron presentadas. Las variables por determinar se sitúan como se mencionaron arriba: $l_{i,p}$, T_p , V_p

d) El modelo establecido es no-lineal, por ello su solución se lleva a cabo por Newton-Raphson, con la peculiaridad de que el Jacobiano ahora es una matriz tridiagonal de bloques. Cada bloque es de tamaño $(C+2) \times (C+2)$. Nuevamente el método de Thomas puede emplearse.

El procedimiento Naphtali-Sandholm modificado se recomienda para cualquier separación multietapa en la cual $K_{i,p}$ no dependa fuertemente de las composiciones de la fase vapor.

1.3.4 CREACION DE BLOQUES PARA LA CONVERGENCIA²⁹

Como ha sido señalado, para lograr la solución de un Modelo se han derivado diversos procedimientos que en la práctica se obtienen por experimentación numérica.

Si el procedimiento es una secuencia bien definida de pasos que permite encontrar una solución, se conoce como un algoritmo.

En problemas de Ing. Química la solución al modelo es real y físicamente significativa, ello permite establecer criterios que orientan el camino hacia la solución dado que en las ecuaciones de balance de materia y energía pueden aparecer soluciones múltiples.

Para decidir cual de las soluciones tienen significado físico, deben establecerse argumentos físicos. Por ejemplo, la imposibilidad de valores negativos de composición, temperatura o presión.

En los Apartados anteriores también se ha mostrado que el conjunto de ecuaciones que forman el Modelo puede solucionarse de manera directa, pero que suele ser más fácil romper o dividir el sistema en subconjuntos (*bloques*) y solucionar cada uno de ellos por separado. El resultado de tal reordenamiento es llamado *partición*.

No hay un corte único. Generalmente el mejor corte se determina no solo por la estructura de las ecuaciones sino por la forma en que las variables entran en las ecuaciones.

Las formas de dividir ecuaciones en aplicaciones de procesos pueden sugerirse a si mismas a partir del conocimiento del proceso. No siempre es claro que es más eficiente, si solucionar todas las ecuaciones de una vez o dividir las en una serie de subconjuntos de ecuaciones.

Con frecuencia, la decisión se apoya en consideraciones prácticas tales como la estabilidad numérica y la eficiencia de los métodos de solución de ecuaciones que se usan.

Ya que dentro de un simulador, un equipo (*bloque*) o un conjunto de equipos son en realidad una rutina de cálculo que resuelve un subconjunto de ecuaciones, del mismo modo en que se pueden particionar ecuaciones, también es posible particionar un proceso químico.

En ocasiones es factible y conveniente dividir o particionar un proceso formando subconjuntos de *bloques* y entonces solucionar la simulación por subconjuntos.

Cuando existen corrientes de recirculación, ya sea en equipos o entre equipos (externas), los valores de las variables en dichas corrientes son desconocidos, es decir, son incógnitas adicionales en la simulación. Para solucionar tales incógnitas, la respectiva corriente de recirculación debe tratarse como un *bloque de cálculo adicional* que como todos los

demás, se somete a un proceso paulatino de convergencia y su función es forzar a que la corriente de salida sea igual a la de entrada. Para insertar ese *bloque de convergencia*, la corriente de recirculación respectiva debe contarse. Formalmente, lo anterior equivale a declarar en el simulador una *tear stream*.

Aun cuando se han sugerido algunos medios automáticos para particionar y dividir procesos complejos, el conocimiento del proceso y la inspección son con frecuencia adecuados para determinar un orden apropiado para los cálculos.

La partición o visualización del proceso en subconjuntos de *bloques* es generalmente obvia, pero la división o corte de corrientes puede ser más difícil. Algunas veces es necesario cortar dos o más corrientes simultáneamente. Generalmente, se busca minimizar el número de corrientes de corte, pero esto puede no siempre ser la mejor estrategia.

El objetivo de minimizar corrientes de corte se basa en la idea de que a menor número de corrientes, menor número de incógnitas deben ser determinadas. La suposición aquí, sin embargo, es que el número de incógnitas en cada corriente es la misma y que cada incógnita es tan difícil de solucionar como cualquier otra incógnita. Esto puede no siempre ser el caso. Puede suceder que la única incógnita en una corriente sea la temperatura, mientras que en otra, todas las velocidades de flujo de componente y la presión sean desconocidas. Si suponemos que, es tan difícil de solucionar para una incógnita como lo es para otra, nuestro *criterio de corte* no sería el número mínimo de corrientes sino el *número mínimo total de incógnitas*.

1.4 MODELO GENERAL DE SIMULACION

De acuerdo con la descripción que se ha hecho del modelo de simulación multietapa basado en el equilibrio y a régimen estacionario, existe una variedad muy amplia de problemas de simulación.

Se ha puesto de manifiesto que a través de las relaciones de equilibrio (ecuaciones $E_{i,p}$), la naturaleza termodinámica del problema específico influye de manera importante sobre los balances de materia y energía.

También se ha hecho notar que el modelo presenta grados de sensibilidad distintos no solo frente a las peculiaridades termodinámicas sino además, ante las características del proceso de separación que se desea efectuar.

La diversidad aumenta si consideramos, como al inicio del capítulo se comentó, que los mismos procesos pueden ser objeto de otros enfoques como el de no-equilibrio y la simulación dinámica.

En virtud de tantas modalidades, cuando se aborda un problema específico, como es el objetivo del presente trabajo, es necesario identificar las demandas particulares y desarrollar métodos de solución que satisfagan dichas especificidades.

Lo anterior no significa el desarrollo detallado de métodos diferentes de solución para distintos problemas sino, la derivación de estrategias de simulación para un problema específico a partir de una estrategia general de simulación.⁶

Esas estrategias específicas identifican los rasgos necesarios para un problema particular y omiten los aspectos prescindibles de una estrategia general de simulación.

Para visualizar con mayor claridad lo anterior, a continuación se establece un modelo general de simulación de procesos debido a Gani y Fredenslund.⁶

1.4.1 ECUACIONES DEL MODELO GENERAL

Ecuaciones de balance de materia y energía:

$$M_i = M(n_p, n_{p-1}, n_{p+1}, T_p, T_{p-1}, T_{p+1}, P_p, P_{p-1}, P_{p+1}, f_p, T_p^f, P_p^f) \quad (1.4-1)$$

$$H_p = H(h_p, h_{p-1}, H_p, H_{p+1}, L_p, L_{p-1}, V_p, V_{p+1}, F_p, h_p^f) \quad (1.4-2)$$

Ecuaciones representando el equilibrio de fases:

$$n_{i,p}^V = n^V [K_p(n_p, T_p, P_p), n_{i,p}^L] \quad (1.4-3)$$

Estas son relaciones algebraicas implícitas, es decir, ecuaciones algebraicas con más de una variable desconocida por ecuación.

Ecuaciones para cálculo de transferencia de masa:

$$n_{i,p}^V = n^V [k_p^L(n_p^L, T_p, P_p), k_p^V(n_p^V, T_p, P_p)] \quad (1.4-4)$$

Ecuaciones algebraicas explícitas para el cálculo de otras propiedades termodinámicas:

$$\theta_p = \theta(n_p, T_p, P_p) \quad (1.4-5)$$

Ecuaciones para la hidráulica de plato:

$$\pi_p = \pi(n_p, n_{p-1}, n_{p+1}, T_p, T_{p-1}, T_{p+1}, P_p, P_{p-1}, P_{p+1}, \text{geometría de plato}) \quad (1.4-6)$$

Ecuaciones que relacionan las variables de estado a variables de corriente y para el cálculo de variables definidas, por ejemplo, fracciones mol a partir de número de moles, etc.:

$$\psi_p = \psi(n_p, T_p, P_p, s_p) \quad (1.4-7)$$

Ecuaciones que representan el término de velocidad de reacción y el término de calor de reacción. (Para modelos de destilación con reacción química):

$$r_p = r(k_p^0, \alpha, n_p, T_p, P_p) \quad (1.4-8)$$

$$H_p^R = H(n_p, T_p, P_p) \quad (1.4-9)$$

1.4.2 SIMULACION DINAMICA VS ESTADO ESTACIONARIO

El Modelo General presentado solo contiene un cambio importante cuando la simulación se lleva a cabo en modo dinámico, las ecuaciones (1.4-1) y (1.4-2) representan ecuaciones diferenciales ordinarias.

Las definiciones importantes entre ambos modos de simular se refieren a las técnicas de solución de las ecuaciones.

Como se mostró en el apartado 1.3.3, cuando se simula estado estacionario solucionar en conjunto el modelo ofrece mayor eficiencia pues, de esa forma se abarca un número mayor de casos. A régimen dinámico, solucionar las ecuaciones diferenciales junto con las que no lo son, resulta eficiente solo para mezclas que contienen componentes supercríticos. En el caso contrario, se recomienda solucionar por separado las ecuaciones algebraicas implícitas junto con las ecuaciones del modelo termodinámico, cuando la simulación dinámica tiene condiciones iniciales alejadas del estado estacionario.

Cuando las perturbaciones alrededor del estado estacionario de referencia son pequeñas, se recomienda solucionar ecuaciones algebraicas y diferenciales juntas. Como en el procedimiento de Naphtali-Sandholm modificado presentado arriba, si el modelo se aborda en conjunto, en la simulación dinámica, es conveniente iniciar el algoritmo con alguna simplificación, por ejemplo, solucionar las ecuaciones algebraicas separadamente.

Trabajar con ambos modos de simulación de una manera integrada, conectando uno u otro en cualquier momento, resulta ventajoso pues ello permite diseñar y analizar el comportamiento de columnas de destilación.

1.4.3 MODELO DE NO-EQUILIBRIO (Generalidades)

En procesos reales, las etapas casi nunca operan en el equilibrio, a pesar de que se busque alcanzar esta condición mediante diseños apropiados y seleccionando las condiciones de operación.

Considerando el Modelo General presentado arriba, la diferencia entre el modelo de simulación basado en el equilibrio, y un modelo basado en velocidad, es el uso de las ecuaciones (1.4-3) o (1.4-4), respectivamente.

No obstante, un modelo de no-equilibrio puede guardar diferencias mayores. Por ejemplo, Krishnamurthy y Taylor¹⁵ elaboraron un modelo (que opera en estado estacionario) cuyos rasgos generales a continuación se describen.

- a) Las torres empacadas y las columnas multietapa consisten de una secuencia de etapas de no-equilibrio, excepto en lo referente a la presión.
- b) La transferencia de masa y energía entre las fases, ocurre a través de una interfase
- c) Los balances de materia y energía se dividen en dos partes, una para cada fase
- d) Las ecuaciones para cada fase se conectan por balances de materia y energía alrededor de la interfase y suponiendo que la interfase se encuentra en equilibrio termodinámico
- e) Los procesos de transferencia simultáneos a través de la interfase, se modelan por medio de ecuaciones de velocidad y coeficientes de transferencia.
- f) Las resistencias que ambas fases ofrecen a la transferencia se modelan por separado con ecuaciones de velocidad para cada fase
- g) El modelo se formula de manera que sus ecuaciones y el método de solución de ellas, resultan notablemente independientes del método empleado para predecir las velocidades de transferencia así como de las propiedades termodinámicas y físicas del sistema
- h) Las ecuaciones se solucionan simultáneamente, usando el método de Newton-Raphson

Las ecuaciones de balance de materia correspondientes son:

$$M_{i,p}^V = (1+S_p^V/V_p)v_{i,p} - v_{i,p+1} - f_{i,p}^V + \mathcal{M}_{i,p}^V = 0 \quad (1.4-10)$$

$$M_{i,p}^L = (1+S_p^L/L_p)l_{i,p} - l_{i,p-1} - f_{i,p}^L + \mathcal{M}_{i,p}^L = 0 \quad (1.4-11)$$

donde: $\mathcal{M}_{i,p}^V = \int N_{i,p}^V da_p$ $\mathcal{M}_{i,p}^L = \int N_{i,p}^L da_p$ (1.4-12)

representan las ganancias o pérdidas netas de la especie i debidas a transporte interfase.

$N_{i,p}$ es el flux molar de la especie i en un punto particular en la dispersión de dos fases, y da_p representa el área diferencial interfacial a través de la cual el flux pasa.

Dado que se supone que no hay acumulación de materia en la interfase (I):

$$M_{i,p}^I = \mathcal{M}_{i,p}^V - \mathcal{M}_{i,p}^L = 0 \quad (1.4-13)$$

Balances de energía

$$H_p^V = (1+S_p^V/V_p)V_p H_p - V_{p+1} H_{p+1} + Q_p^V - F_p^V H_p^F + \mathcal{E}_p^V = 0 \quad (1.4-14)$$

$$H_p^L = (1+S_p^L/L_p)L_p h_p - L_{p-1} h_{p-1} + Q_p^L - F_p^L h_p^F - \mathcal{E}_p^L = 0 \quad (1.4-15)$$

Aquí: $\mathcal{E}_p^V = \int e_p^V da_p$ $\mathcal{E}_p^L = \int e_p^L da_p$ (1.4-16)

representan las ganancias y las pérdidas de energía por el transporte en la interfase, e_p es el flux de energía en algún punto particular de la dispersión.

El balance de energía alrededor de la interfase (J)es:

$$H_p^I = E_p^V - E_p^L = 0 \quad (1.4-17)$$

Relaciones de Equilibrio. La interfase es una superficie que no ofrece resistencia al transporte y donde prevalece el equilibrio, así estas ecuaciones relacionan las composiciones de ambos lados de la interfase.

$$E_{i,p}^I = K_{i,p} x_{i,p}^I - y_{i,p}^I = 0 \quad (1.4-18)$$

$$(S_y)_p^V = \sum_i y_{i,p}^I - I = 0 \quad (S_x)_p^L = \sum_i x_{i,p}^I - I = 0 \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (1.4-19)$$

Relaciones de Transporte

Los autores proponen un modelo no trivial de transporte que incluye coeficientes de transferencia de masa multicomponente ($k_{i,m}^V$ y $k_{i,m}^L$), los cuales dependen de las velocidades de transferencia de masa mismas, dependencia que también sucede con los coeficientes de transferencia de calor (h^V y h^L).

Por tanto, los flux molares son relaciones no lineales implícitas de la forma:

$$N_i^V = N_i^V(k_{i,m}^V, y_m^I, y_m^V, N_m^V, m = 1, 2, \dots, C) \quad i = 1, 2, \dots, C-1 \quad (1.4-20)$$

$$N_i^L = N_i^L(k_{i,m}^L, x_m^I, x_m^L, N_m^L, m = 1, 2, \dots, C) \quad i = 1, 2, \dots, C-1 \quad (1.4-21)$$

Los flux de energía tienen la forma:

$$e^V = e^V(h^V, T^V, T^I, N_m^V) \quad (1.4-22)$$

$$e^L = e^L(h^L, T^L, T^I, N_m^L) \quad (1.4-23)$$

Para la integración de los flux de materia y energía en las ecuaciones (1.4-12) y (1.4-16), se supone que el estado de la interfase es el mismo en toda ella, en cualquier etapa. También se supone que los coeficientes de transferencia de masa son constantes en todas las etapas. Además, imponiendo una forma particular a los perfiles de composición dentro de las fases, la integración tiene la forma:

$$\mathcal{N}_{i,p}^V = N_{i,p}^V a_p = \mathcal{N}_{i,p}^V [k_{i,m}^V a_p, y_{m,p}^I, (y_{m,p}^V)_{av}, (T_p^V)_{av}, T_p^I, N_{m,p}^V, m = 1, 2 \dots C] \quad (1.4-24)$$

$$\mathcal{N}_{i,p}^L = N_{i,p}^L a_p = \mathcal{N}_{i,p}^L [k_{i,m}^L a_p, x_{m,p}^I, (x_{m,p}^V)_{av}, (T_p^L)_{av}, T_p^I, N_{m,p}^L, m = 1, 2 \dots C] \quad (1.4-25)$$

$$E_p^V = e_p^V a_p = E_p^V (h_p^V a_p, (T_p^V)_{av}, T_p^I, (y_{m,p}^V)_{av}, N_{m,p}^V) \quad (1.4-26)$$

$$E_p^L = e_p^L a_p = E_p^L (h_p^L a_p, (T_p^L)_{av}, T_p^I, (x_{m,p}^L)_{av}, N_{m,p}^L) \quad (1.4-27)$$

En estas ecuaciones, las cantidades con subíndice av , representan las condiciones promedio en las respectivas fases.

Las opciones de perfil de composición consideradas son:

- Si la composición de fase es constante en toda ella, $(y_{m,p}^V)_{av} = v_{i,p}/V_p$ y $(x_{m,p}^V)_{av} = l_{i,p}/L_p$
- Si la composición al interior de la fase varía linealmente entre los valores de entrada y salida, $(y_{m,p}^V)_{av} = (v_{i,p}/V_p + v_{i,p+1}/V_{p+1})/2$ y $(x_{m,p}^V)_{av} = (l_{i,p}/L_p + l_{i,p-1}/L_{p-1})/2$.
- Cuando la variación es exponencial, las composiciones promedio son los promedios logarítmicos de los valores de entrada y de salida.

Las temperaturas promedio se calculan de manera similar.

Para un mismo sistema, uno puede obtener una idea de la eficiencia de los procesos de transferencia de masa y/o calor si se comparan los resultados de una simulación de equilibrio con la de un modelo basado en velocidad.

La evaluación de los coeficientes de transferencia de masa requiere propiedades termodinámicas adicionales si se compara con la evaluación de las constantes de equilibrio.

Cuando se modela destilación reactiva, si la cinéticas de las reacciones se conocen, las ecuaciones (1.4-8) y (1.4-9) se convierten en ecuaciones algebraicas explícitas y entonces, ambos enfoques (equilibrio y no-equilibrio) alcanzan la solución.

Bajo el enfoque de equilibrio, si la cinéticas se desconocen, se enfrenta un problema de equilibrio químico y de fases simultáneo, pues la ecuación de velocidad de reacción es implícita y porque las propiedades del equilibrio de fases no pueden ser calculadas sin conocer las condiciones del equilibrio químico.

En cambio, si el modelo de simulación se basa en velocidad, el problema no se puede solucionar

1.5 ESTRATEGIA PARA LA SIMULACION DE UNA PLANTA REAL

De acuerdo con lo expuesto hasta aquí, dependiendo del *modo* en que se lleve a cabo la simulación (dinámica o estado estacionario) de la *clase* de modelo (equilibrio o no-equilibrio) y del *tipo* de mezclas que se trate, el conjunto de ecuaciones que integran el Modelo a solucionar, toma formas diferentes, requiere diferentes modelos termodinámicos y distintos conjuntos de parámetros y, por tanto, exige distintas técnicas de solución. Esto significa una gran variedad de situaciones y de potenciales dificultades a resolver.

Puede entonces ser conveniente, adoptar de una táctica que posibilite un trabajo de simulación ordenado y sistemático, sin menoscabo de las particularidades de cada caso.

Por el contrario, dicha táctica debe propiciar la diferenciación entre aspectos generales y específicos así como, la solución de los problemas inherentes.

De acuerdo con la literatura consultada y con la experiencia propia, una vez definido el *modo* de simulación y la *clase* de modelo a solucionar, la problemática que impone la simulación de una planta química se puede sumarizar en esencialmente dos aspectos, el Modelo Termodinámico (ver detalles en el Apéndice VI) y la Convergencia. Lógicamente, antes de encarar tal problemática, es imprescindible una comprensión clara de los aspectos claves del proceso a simular.

A continuación se propone la Estrategia que en el presente trabajo fue aplicada al caso de una Planta de Producción de Acrilonitrilo.

A) CONOCIMIENTO DEL PROCESO A SIMULAR

A.1 Aquí se implican el chequeo del balance de materia de la planta completa y de los equipos, la determinación de los rangos de presión y temperatura en los que se trabaja, el establecimiento de la función que desempeña cada equipo en el proceso total, así como, la comprensión de la naturaleza específica del proceso que ocurre en el interior de cada unidad, y las características especiales que la planta posee.

Tal conocimiento demanda el examen del Diagrama de Flujo del Proceso, de los Manuales de Operación de la Planta, de la literatura apropiada del caso y, si es posible, de una inspección directa de lo que sucede en la planta.

A.2 Cumplidos los fines señalados en A.1 y conocidas las capacidades del Simulador a emplear, se definen los límites y los alcances posibles de la simulación a desarrollar.

B) SELECCION Y ADAPTACION DE LOS MODELOS TERMODINAMICOS

B.1 Esta parte del trabajo de simulación inicia con la determinación del *tipo* de mezcla presente, para lo cual es conveniente contar con una tabla de propiedades para todos los componentes (por ejemplo, punto de ebullición normal, propiedades críticas, factor acéntrico, momento dipolar y volumen líquido estándar).

B.2 Con base en A.1, A.2 y B.1 y atendiendo a criterios como los descritos en el Apéndice VI Apartado VI.3.1, es posible desarrollar un proceso de selección del o los Modelos Termodinámicos afines al tipo de mezcla definido.

B.3 Si el o los Modelos Termodinámicos seleccionados no satisfacen convenientemente las expectativas (basadas en información de diseño y/o datos experimentales o de planta), es necesario proceder a la búsqueda y prueba sistemáticas de nuevas combinaciones de parámetros de interacción binaria y, en última instancia, a poner en sintonía con las necesidades de la simulación el mejor de los conjuntos de parámetros probados. Este último recurso exige la detección de las combinaciones y de los valores más sensibles así como la aplicación de cuidadosos criterios de validación. Véase el Apartado VI.3.2 del Apéndice VI y el Capítulo 3 del presente trabajo.

C) CONVERGENCIA EN EQUIPOS

- C.1 En la medida de la complejidad de los procesos ocurriendo en el interior de los diversos equipos de la Planta, resulta conveniente simular tales unidades de manera separada inicialmente. Por ejemplo, columnas de separación grandes con extracciones laterales, con recirculaciones o conectadas a equipos periféricos. De igual manera cuando se llevan a cabo procesos de separación difíciles, como la destilación azeotrópica o acompañados de reacciones químicas.
- C.2 Si el equipo y/o la planta a simular cuentan con recirculaciones, de ser posible, conviene elegir (definir en el simulador) como corrientes de corte aquellas que contienen el menor número de componentes.²⁹ Implantar una corriente de corte equivale a adicionar un bloque de cálculo (convergencia) al proceso que se simula.
- C.3 Explorar las posibilidades de los algoritmos de convergencia disponibles en el simulador que se esté empleando, es una medida necesaria pues no todos conducen a la convergencia de los equipos, sobre todo para casos complejos.

D) CONVERGENCIA DE LA PLANTA

- D.1 Una integración gradual de los equipos simulados es recomendable.
- D.2 Las regiones (o bloques) del proceso donde existen equipos interconectados resulta obligado simularlas separadamente, antes de intentar su unión a otras partes de la planta.
- D.3 Como una primera fase en la simulación de la planta completa, al converger de manera integrada los diferentes bloques, si existen recirculaciones externas, resulta apropiado no conectarlas.
- D.4 Si al definir (conectar) las recirculaciones externas la simulación de la planta en su conjunto no converge, se hace necesario explorar otros caminos. Por ejemplo, si se cambian algunas corrientes de corte, se modifica el orden de cálculo o bloque de convergencia, puede también ser útil probar distintos métodos de convergencia o, en última instancia, adoptar como estrategia un algoritmo de convergencia escalonada como fue el caso en el trabajo presente (Véase el Capítulo 4).

CAPITULO 2

CARACTERIZACION DEL PROBLEMA ESPECIFICO

2.1 ANALISIS DEL DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO³⁵

El objeto de estudio en el presente trabajo es la planta productora de Acrilonitrilo de Petróleos Mexicanos, instalada en el Complejo Petroquímico Independencia de Sn. Martín Texmelucan, Puebla, México.

El diseño de esta planta se basa en la reacción entre Propileno, Amoníaco y Oxígeno sobre un catalizador de Bismuto-Molibdeno conocida como Amo-Oxidación. El reactor es de lecho fluidizado. El proceso fue desarrollado y comercializado por Standard Oil Company Sohio en la década de los años 60 y con el se produce más del 90 % del Acrilonitrilo mundial actualmente. Un proceso alternativo empleado se basa en la misma reacción pero el reactor es de lecho fijo.²³

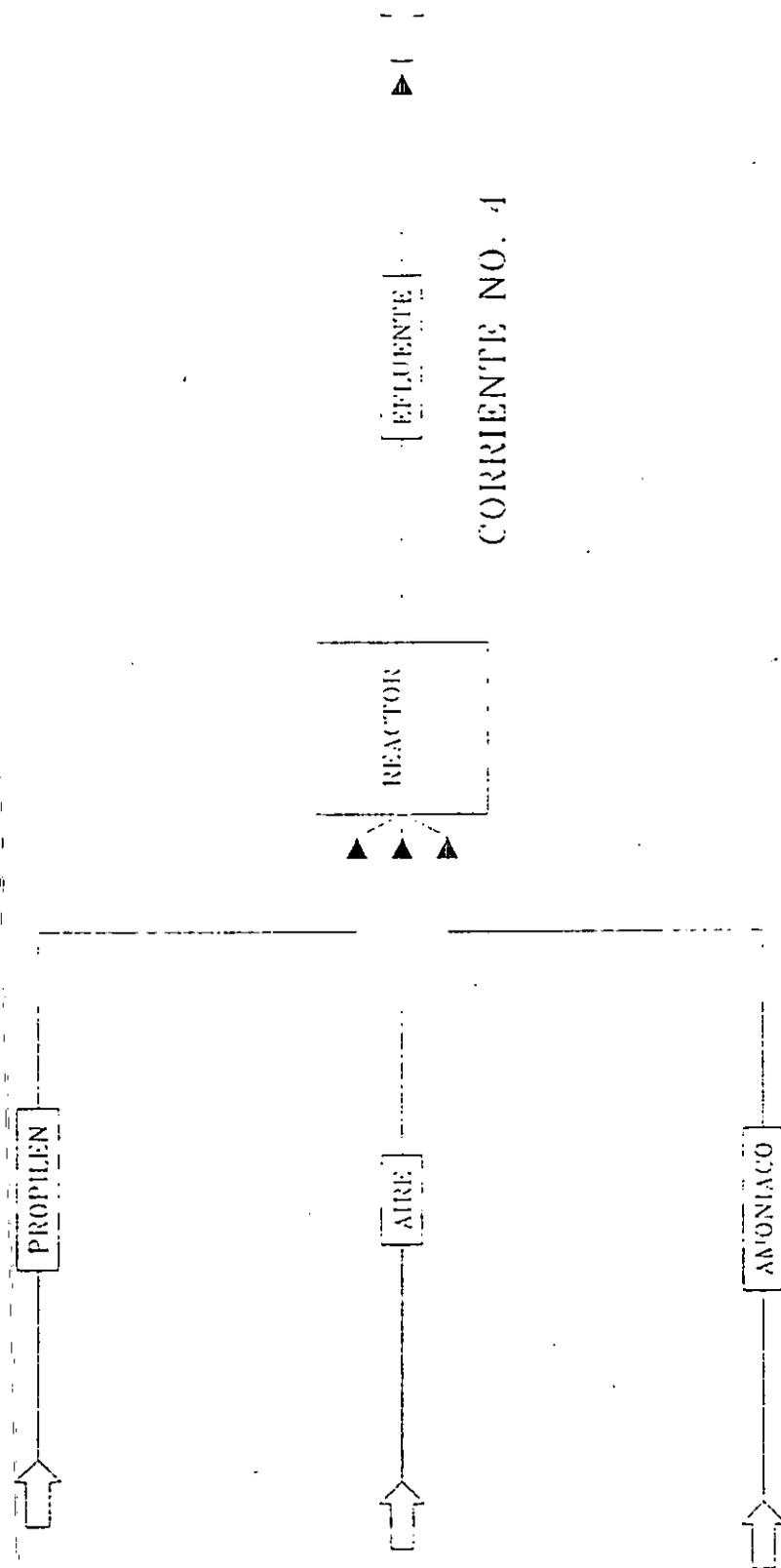
La planta en cuestión fue diseñada para producir 150 toneladas/día (6250 kg/h) de Acrilonitrilo de alta pureza. En la Figura 2.1 se esquematiza el reactor con las alimentaciones y la corriente de producto.

Los compuestos alimentados entran al reactor en estado vapor y reaccionan exotérmicamente. La energía liberada se ocupa para mantener la temperatura de la reacción (455 °C) y para generar vapor de alta presión por medio de serpentines que se encuentran en el interior del reactor.

La constitución promedio del efluente del reactor (corriente no. 4), de acuerdo con la información de diseño, es la siguiente:

COMPONENTE	Fórmula	Flujo (kg/h)
Acrilonitrilo	C_3H_3N	6649
Acetonitrilo	C_2H_3N	267
Acido Cianhídrico	CHN	881
Agua	H_2O	10656
Acido Acrílico	$C_3H_4O_2$	94
Acroleina	C_3H_4O	56
Monóxido de Carbono*	CO	562
Dióxido de Carbono*	CO ₂	1766
Propileno*	C_3H_6	176
Propano*	C_3H_8	614
Amoníaco	NH ₃	196
Oxígeno*	O ₂	1472
Nitrógeno*	N ₂	39080
FLUJO TOTAL (kg/h)		62469

FIGURA 2.1 ESQUEMA DEL REACTOR



* Se trata de los componentes ligeros de la mezcla.

Esta corriente, se enfría a 232 °F antes de ingresar al proceso de recuperación-purificación.

El proceso consta entonces de tres secciones, REACCION, RECUPERACION Y PURIFICACION. Las dos últimas son el motivo del presente trabajo y pueden visualizarse en el diagrama simplificado de la Figura 2.2.[&]

La sección de RECUPERACIÓN comprende los siguientes equipos principales:

Identificador [#]	Equipo	Función primordial
ADA-101	Torre de apagado:	Enfría adiabáticamente el efluente del reactor
AEA-139	Posenfriador:	Enfría y separa en dos fases la corriente no. 5
ADA-103	Torre absorbedora:	Elimina los componentes ligeros
ADA-104 [*]	Torre recuperación:	Separa el Acetonitrilo por destilación extractiva
ADA-105 [*]	Fraccionador:	Elimina del proceso el Acetonitrilo
AFA-111	Decantador:	Separa la fase acuosa de la orgánica

En la sección de PURIFICACION se encuentran:

ADA-106	Despunte/Secadora:	Elimina Acido Cianhídrico
AFA-116	Decantador:	Extrae Agua de ADA-106
ADA-107	Columna-producto:	Quita orgánicos ligeros y residuos de polímero
AFA-117	Decantador:	Elimina Agua residual [*]

* Como puede verse en la Figura 2.2 estas dos columnas trabajan de manera interconectada.

2.1.1 BALANCE DE MATERIA

En la Figura 2.2, también pueden apreciarse las salidas del proceso a través de las cuales, los componentes que acompañan al Acrilonitrilo al salir del reactor, se van eliminando hasta obtener el producto casi puro en la corriente no. 34. Una descripción global de tales corrientes de salida, de acuerdo con el Diagrama de Flujo del Proceso (DFP) sería:

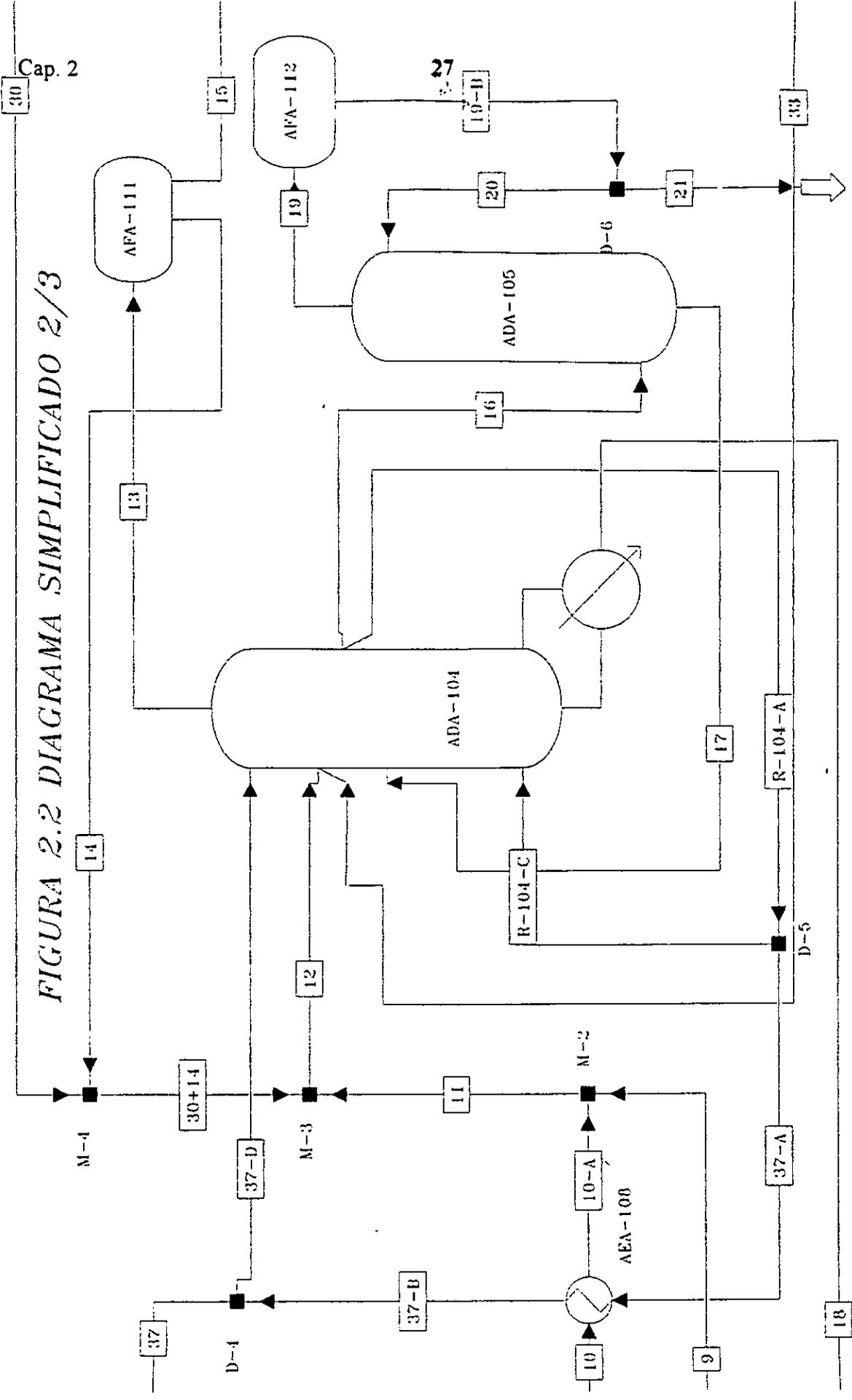
Corriente no. 8: En ella se eliminan, la mayor parte (un 82 %) del agua del proceso, el NH₃ que no reaccionó, el Acido Acrílico, la Acroleína que polimeriza y una pequeña fracción del Acrilonitrilo (disuelto y polimerizado).

[&] Los Diagramas completos de las tres secciones se encuentran en el Apéndice I.

[#] Con la finalidad de confrontar sin dificultad los resultados del presente trabajo con la información del DFP, se hace uso de la misma nomenclatura.

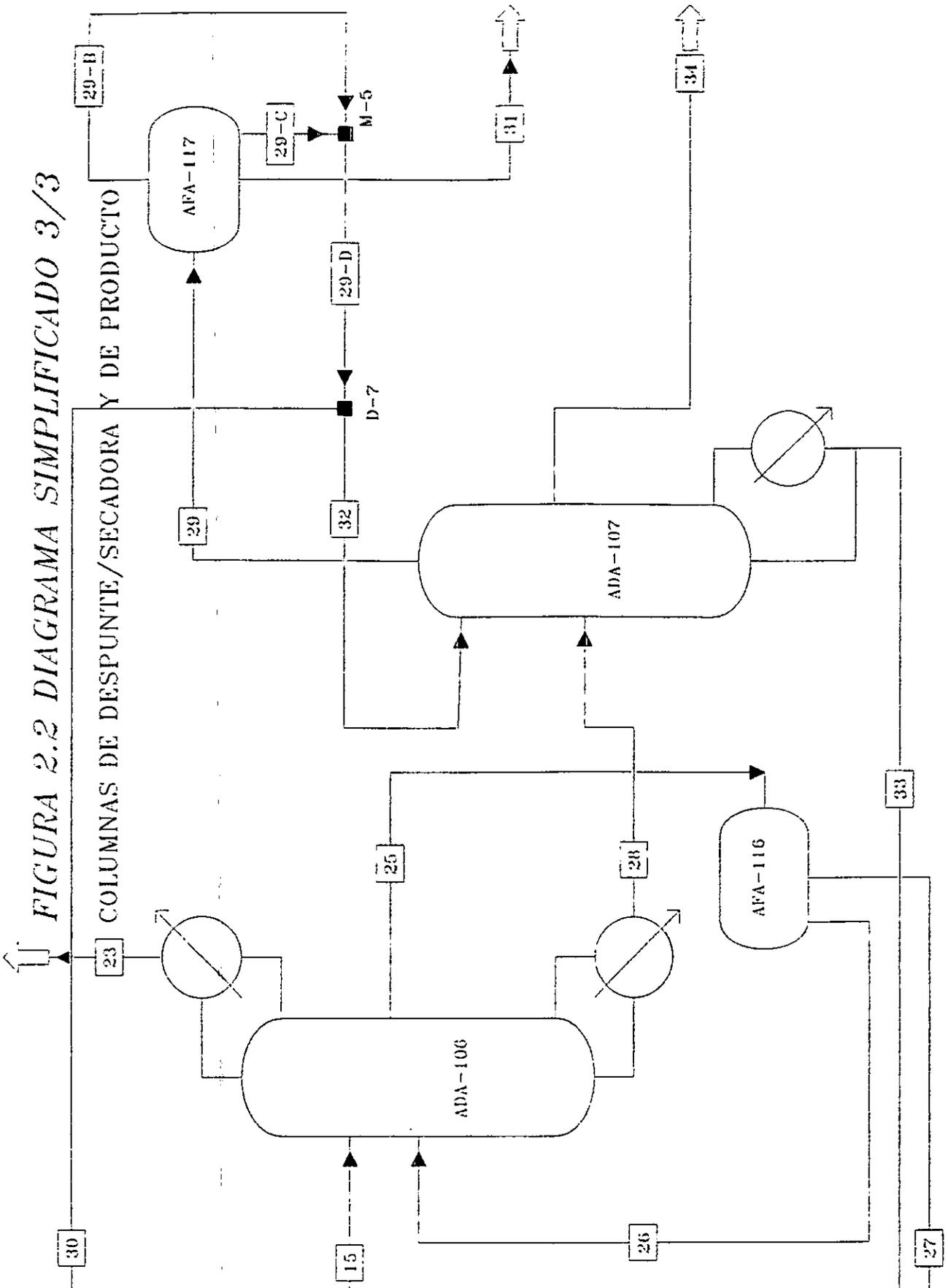
^{*} La información correspondiente no se encuentra en el Diagrama de Flujo del Proceso

FIGURA 2.2 DIAGRAMA SIMPLIFICADO 2/3



TORRES DE RECUPERACION Y RECTIFICADORA

FIGURA 2.2 DIAGRAMA SIMPLIFICADO 3/3



Corriente no. 7: En esta separan los componentes ligeros y un 15 % del Agua total.

Corriente no. 21: Aquí se suprime al Acetonitrilo.

Corriente no. 23: En esta corriente se pone fuera al Acido Cianhídrico.

Corriente no. 31: En el DFP esta corriente no contiene información, sin embargo, como se hará notar más adelante, es muy importante para la simulación del proceso.

Los datos precisos que el DFP suministra para las corrientes hasta aquí mencionadas, nos permite establecer el balance de materia total alrededor de la planta que se presenta en el Cuadro 2.1. Adicionalmente, también con datos extraídos del DFP, en el Cuadro 2.2 se muestra el balance de materia correspondiente a la torre de apagado (ADA-101).

Observando las columnas encabezadas como DIFERENCIAS en ambos Cuadros, pueden establecerse las siguientes consideraciones:

- El balance de masa total muestra una pérdida neta injustificable de 46 kg/h de material.
- 356 kg/h de Acrilonitrilo salen del proceso no como Acrilonitrilo sino como polímero. El DFP los reporta como HEAVIES saliendo del fondo de la torre de apagado.
- De acuerdo con el Cuadro 2.2, 224 (63 %) de aquellos 356 kg/h de Acrilonitrilo polimerizan en la torre de apagado.
- Aparentemente, 76 kg/h de Acido Cianhídrico, se convierten en CYANIDES en la torre de apagado y salen de ella en la corriente no. 8.
- Existe un excedente de 12 kg/h de Agua.
- Los 56 kg/h de Acroleína que ingresan al proceso desaparecen sin justificación aparente. La mitad de ellos en ADA-101
- Los datos para NH_3 , H_2SO_4 y SULFATOS corresponden aproximadamente a la neutralización completa [$2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] que en ADA-101 debe ocurrir para impedir el paso del NH_3 a las siguientes etapas del proceso.

En el funcionamiento de la planta, efectivamente, se ha observado la frecuente acumulación de polímero en distintos equipos, principalmente, en el fondo de ADA-101 pero también, en ADA-106, ADA-107 y dentro de algunos intercambiadores causando taponamientos periódicos y obligando a paros parciales.

Por lo tanto, las inconsistencias más sobresalientes del balance de materia total, basado en los datos de diseño, se deben a la polimerización de una fracción no bien cuantificada del Acrilonitrilo sobre todo en ADA-101 y, al parecer, a que con la Acroleína sucede algo semejante, dada su gran tendencia a polimerizar en un ambiente además muy propicio (Entre los catalizadores que inician la polimerización de la Acroleína se encuentran el Oxígeno, el calor y sustancias alcalinas como el Amoniaco⁴⁰).

C U A D R O 2.1

BALANCE DE MASA TOTAL (VALORES DE DISEÑO)

PLANTA DE ACRILONITRILO, SN. MARTIN TEXMELUCAN PUE. (1997)

CORRIENTES SALIDA	8	7	21	23	34
Fase	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR	LIQUID
Temperature [C]	85.0	37	38	29	50
Pressure [KG/SQCM]	1.150	0.65			0.435
Mass Flow [KG/HR]	10113	45320	520	796	6250
ACRILO	42	1	trace		6250
ACETO	6		261		
CIANIDRI			12	793	
AGUA	8769	1649	247	3	
ACRYLIC	94				
ACROLEIN					
CO		562			
CO2		1766			
PROPYLE		176			
PROPANE		614			
OXYGEN		1472			
NITROGEN		39080			
CYANIDES	76				
HEAVIES	366				
NH3					
H2SO4					
SULFATOS	760				

CORRIENTES SALIDA	31	SALIDAS TOTAL	ENTRADA TOTAL	DIFERENCIAS
Fase				
Temperature [C]				
Pressure [KG/SQCM]				
Mass Flow [KG/HR]		62999	63045	- 46
ACRILO		6293	6649	- 356
ACETO		267	267	0.0
CIANIDRI		805	881	- 76
AGUA		10668	10656	+ 12
ACRYLIC		94	94	0.0
ACROLEIN		0	56	- 56
CO		562	562	0.0
CO2		1766	1766	0.0
PROPYLE		176	176	0.0
PROPANE		614	614	0.0
OXYGEN		1472	1472	0.0
NITROGEN		39080	39080	0.0
CYANIDES		76		+ 76
HEAVIES		366		+ 366
NH3		0	196	- 196
H2SO4		0	576	- 576
SULFATOS		760		+ 760

C U A D R O 2.2

BALANCE DE MASA ALREDEDOR DE ADA-101 (COLUMNA QUENCH O DE APAGADO)

PLANTA DE ACRILONITRILO, SN. MARTIN TEXMELUCAN PUE. 1997

CORRIENTES ENTRADA	4	18	27	TOTAL ENTRADAS
FASE	VAPOR	LIQUID	LIQUID	
Temperature [C]	232.0	118	40	
Pressure [KG/SQCM]	0.88	5.53	5.63	
Mass Flow [KG/HR]	63045	14485	691	78221
ACRILLO	6649		60	6709
ACETO	267			267
CIANIDRI	881		5	886
AGUA	10656	14357	626	25639
ACRYLIC	94			94
ACROLEIN	56			56
CO	562			562
CO2	1766			1766
PROPYLE	176			176
PROPANE	614			614
OXYGEN	1472			1472
NITROGEN	39080			39080
CYANIDES		14		14
HEAVIES		114		114
NH3	196			196
H2SO4	576			576
SULFATOS				

CORRIENTES SALIDA	8	5	TOTAL SALIDAS	DIFERENCIAS
FASE	LIQUID	VAPOR		
Temperature [C]	85	85		
Pressure [KG/SQCM]	1.150	0.85		
Mass Flow [KG/HR]	10113	68108	78221	0.0
Mass Flow [KG/HR]				
ACRILLO	42	6443	6485	- 224
ACETO	6	261	267	0.0
CIANIDRI		824	824	- 62
AGUA	8769	16882	25651	+ 12
ACRYLIC	94		94	0.0
ACROLEIN		28	28	- 28
CO		562	562	0.0
CO2		1766	1766	0.0
PROPYLE		176	176	0.0
PROPANE		614	614	0.0
OXYGEN		1472	1472	0.0
NITROGEN		39080	39080	0.0
CYANIDES	76		76	+ 62
HEAVIES	366		366	+ 252
NH3				- 196
H2SO4				- 576
SULFATOS	760		760	+ 760

Aún cuando, en el DFP el Acido Acrílico se reporta totalmente disuelto en la corriente no. 8 que sale del fondo de la torre de apagado, en el desarrollo de este estudio se encontró que en realidad el mecanismo de su eliminación puede ser más complejo, en virtud de dos factores^{40,41}: su tendencia a polimerizar en presencia de agua y oxígeno, y su capacidad de asociación.⁶ A pesar de que la cantidad presente de este compuesto es pequeña comparada con los solventes principales de la mezcla (Agua y Acrilonitrilo), se presentaron algunos problemas para su separación completa originados, probablemente, en los factores indicados. De estas dificultades se da cuenta en los siguientes capítulos.

2.1.2 CONDICIONES DEL PROCESO

En el Cuadro siguiente se concentran los datos más relevantes relativos al diseño de equipo y a las condiciones de proceso de las columnas existentes en las secciones de RECUPERACION y PURIFICACION.

CUADRO 2.3

CONDICIONES DE DISEÑO Y DE PROCESO

Identificador	No. de reciclos	No. de Etapas ^s	P _{domo} kg/cm ²	P _{fondo} kg/cm ²	T _{domo} °C	T _{fondo} °C	Q _{cond} Mkcal/h	Q _{reboil} Mkcal/h
ADA-101	2	5 [△]	1.65	1.65	85	85	0	0
AEA-139	1	1	1.65	1.65	35	35	10296	0
ADA-103	1	64	1.15	1.55	37	24.2	2043 [▽]	0
ADA-104	2	90	1.07	1.9	75	118	0	11708
ADA-105	1	15	1.07	1.25	94	107	1457	0
ADA-106	2	62	1.13	1.53	32	90	695+427 [♦]	1389
ADA-107	1	50	280 mm	480 mm	45	64	1650	1499

^s El número de etapas no incluye condensador ni reboiler

[△] Se trata de las etapas de equilibrio equivalentes al empaque que esta torre tiene

[▽] La columna absorbadora no tiene condensador. El valor corresponde a la energía que pierde su corriente de recirculación en los vaporizadores de Propileno y Amoniaco y en el intercambiador AEA-107. Ver Sección de Recuperación (Hoja 1/2) en el Apéndice I

[♦] Se trata de la suma de la energía cedida en el condensador y en el intercambiador lateral AEA-117 Ver Sección de Purificación en el Apéndice I

Para apreciar mejor la información presentada en el presente capítulo, y obtener una idea aproximada de la naturaleza del problema de simulación que se tiene, es conveniente referirse al Diagrama de Flujo de la Simulación (Apéndice II) en donde se pueden

⁶ Este tipo de sustancias tienden, principalmente a bajas temperaturas y casi independientemente de la presión, a dimerizar en la fase gas. Por consecuencia, emplear el supuesto de gas ideal puede conducir a errores considerables.

examinar con mayor detalle la configuración de los equipos y la forma en que se integran entre sí.^{oo}

2.2 PECULIARIDADES DE LA PLANTA

- Como se desprende del Cuadro 2.3, la planta opera en el rango de presiones bajas
- En el mismo Cuadro 2.3, puede constatarse que la planta incluye columnas de tamaño considerable, cuatro de un total de seis tienen 50 platos o más.
- Debido a la alta producción de energía por la exotermicidad de las reacciones que ocurren en el reactor, la planta es autosuficiente en energía
- En los diagramas simplificados de la Figura 2.2 y en el Diagrama de Flujo del Proceso (Apéndice I) puede observarse como las corrientes de recirculación 18, 27, 30 y 33 interconectan prácticamente todos los equipos de la planta. Con ello se busca garantizar, una buena recuperación de producto y un alto aprovechamiento del Agua utilizada que, en su mayor parte, se genera en el reactor.
- El proceso contiene un espectro amplio en tipos de separación el cual abarca, desde los más simples hasta algunos de los más complejos: Flash, fraccionamiento, absorción, absorción con polimerización, separación líquido-líquido, destilación extractiva.
- Con la ayuda del Diagrama de Flujo de la Simulación (Apéndice II), es posible comprobar que la configuración de las columnas es no convencional pues en ellas se cuentan una o más de las variantes siguientes:

Extracciones laterales

Una o más recirculaciones

Interconexión entre columnas

Recirculaciones conectadas a intercambiadores y/o separadores líquido-líquido

^{oo} Las convenciones adicionales de nomenclatura en el Apéndice II son:

- Los puntos del proceso en que confluyen o se dividen corrientes el DFP no los identifica, sin embargo, el simulador usado exige para estos casos la definición de mezcladores y divisores de corriente, respectivamente, a estos dispositivos les hemos asignado para su identificación, una M o una D según el caso seguida de un guión y un número progresivo.
- En el DFP tampoco poseen nomenclatura las corrientes de recirculación de las columnas, a estas las reconocemos en nuestra simulación como sigue : R-identificador de columna-vocal mayúscula .
- Aquí la vocal mayúscula lleva orden alfabético y define segmentos distintos de una misma corriente de recirculación.
- En ADA-101 existen dos recirculaciones y para distinguirlas, se refieren como R1 y R2.

- La operación de esta planta es de alto riesgo por la naturaleza de los materiales orgánicos que se manipulan.
 - Propano. Inflamable y explosivo
 - Propileno. Inflamable y explosivo
 - Acido Cianhídrico. Altamente tóxico, se absorbe por la piel, explosivo, polimeriza rápida y muy exotérmicamente
 - Acrilonitrilo. Altamente inflamable, explosivo, tóxico y muy reactivo. Se absorbe por la piel
 - Acetonitrilo. Inflamable y altamente tóxico
 - Acroleina. Muy tóxico, altamente inflamable y reactivo

2.3 DEFINICION DE LIMITES Y ALCANCES DE LA SIMULACION

Tomando en cuenta los señalamientos de los Apartados anteriores, y las limitaciones de el simulador de procesos empleado (ASPEN PLUS V 9.2), la representación de la planta en cuestión se realizó bajo las siguientes restricciones y convenciones:

- 1) La simulación del proceso comprende la totalidad de los equipos en las secciones de recuperación y purificación. La simulación del reactor no fue parte de este trabajo.
- 2) La polimerización del Acrilonitrilo y de la Acroleina no se simuló, por tanto, las pérdidas de Acrilonitrilo discutidas en el presente capítulo, en nuestra simulación aparecen como producción en la corriente 34 que abandona la columna de producto (ADA-107). En cuanto a la Acroleina, de acuerdo con algunos de los criterios establecidos en el apartado VI.3.1 del Apéndice VI, se decidió omitirla de la simulación casi por completo. Solamente se consideraron 0.5 kg de este componente, como muestra de lo que sucede con el si se considera su interacción con el Agua y el Acrilonitrilo como solventes y no su polimerización.
- 3) La conversión de una parte del Cianhídrico en "cianuros" no se consideró, por tanto, en nuestra simulación la casi totalidad del Cianhídrico se elimina en ADA-106
- 4) La reacción de neutralización del NH_3 que se lleva a cabo en ADA-101, no fue representada en nuestro caso. Por esta razón, para poder confrontar los resultados de la simulación de cada equipo y de la planta en su conjunto con la información del DFP, el NH_3 fue eliminado de la corriente no. 4.
- 5) Aún cuando el Acido Acrílico se encuentra en una proporción pequeña, relativamente, se analizaron las peculiaridades del comportamiento de este compuesto descritas antes. Los conflictos para la separación de este componente se señalan en el capítulo siguiente.

Las limitaciones asumidas no alteran en lo esencial la consecución de los objetivos del presente estudio.

CAPITULO 3

ADECUACION DE LOS MODELOS TERMODINAMICOS

3.1 CARACTERIZACION DE LA MEZCLA A SEPARAR

De acuerdo con las consideraciones establecidas en el Apéndice VI, el conocimiento de las características fisicoquímicas de los componentes, que en nuestra simulación constituyen las corrientes de proceso, permite establecer los criterios iniciales acerca de su comportamiento cuando se encuentran combinados, especialmente, si sus mezclas han de hallarse en estado líquido.

Con tal finalidad se elaboró el Cuadro 3.1 donde se presentan los datos necesarios para identificar algunos rasgos importantes de los constituyentes y de la mezcla que se simula.

CUADRO 3.1

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE COMPONENTES

Componente	Fórmula	T _{bp}	T _c	P _c	Dipm	ω	v ^{Std} (líquido)*
Acrilonitrilo	C ₃ H ₃ N	350.5	536.0	45.6	3.5	0.35	66.237
Acetonitrilo	C ₂ H ₃ N	354.8	545.5	48.3	3.5	0.327	52.858
Acido Cianhídrico	CHN	298.9	456.7	53.9	3.0	0.388	53.558
Agua	H ₂ O	373.2	647.3	221.2	1.8	0.344	18.059
Acido Acrílico	C ₃ H ₄ O ₂	414.0	615.0	56.7	-	0.56	68.927
Acroleína	C ₃ H ₄ O	326.0	506.0	51.6	2.9	0.33	67.190
Monóxido de C	CO	81.7	132.9	35.0	0.1	0.066	53.558
Dióxido de C	CO ₂	---	304.1	73.8	0.0	0.239	53.558
Propileno	C ₃ H ₆	225.5	364.9	46.0	0.4	0.144	80.857
Propano	C ₃ H ₈	231.1	369.8	42.5	0.0	0.153	87.144
Oxígeno	O ₂	90.2	154.6	50.4	0.0	0.025	53.558
Nitrógeno	N ₂	77.4	126.2	33.9	0.0	0.039	53.558

T_{bp} = Punto de ebullición normal, °K T_c = Temperatura crítica, °K
 P_c = Presión crítica, bar Dipm = Momento dipolar, debyes
 ω = Factor acéntrico v^{Std} = Volumen Estándar Líquido

Fuente: Reid, Prausnitz and Poling³²

* El standard es 20 °C como líquido y los valores fueron extraídos de ASPEN PLUS

Como una forma de confirmación, se extrajeron los valores que ASPEN emplea de T_{bp}, T_c y P_c para todos los componentes del problema, y se calcularon los correspondientes

valores del factor acéntrico. Las únicas diferencias notables con respecto a la información del Cuadro 3.1 (Reid) fueron las siguientes:

CUADRO 3.2

DIFERENCIAS ENTRE DATOS DE ASPEN Y LOS DEL CUADRO 3.1

	P_c			ω		
	Reid	ASPEN	% DIF	Reid	ASPEN	%DIF
Acrilonitrilo	45.6	44.8	-1.75	0.35	0.3498	-0.057
Acetonitrilo	48.3	48.3	0.0	0.327	0.3379	+3.33
Acido Cianhídrico	53.9	53.9	0.0	0.388	0.4099	+5.64
Agua	221.2	220.55	-0.29	0.344	0.34486	+0.25
Acido Acrílico	56.7	56.6	-0.18	0.56	0.5383	-3.87
Acroleína	51.6	50.0	3.10	0.33	0.3198	-3.09

Las diferencias de más de 3 % en los valores del factor acéntrico se pueden considerar importantes y su efecto debería ser apreciable cuando se emplean ecuaciones de estado para gases no ideales. En el caso presente, como se verá en el siguiente apartado, solamente en un equipo se hizo uso de una de esas ecuaciones y, a juzgar por los resultados, las dificultades no aparecieron debido a la compensación entre discrepancias negativas y positivas que se evidencia en la tabla anterior.

Del examen de los datos en el Cuadro 3.1, se pueden obtener las siguientes ideas:

- Todos los productos orgánicos (exceptuando al CO y al CO₂) y el agua son condensables a condiciones ambiente. El resto forma el grupo de componentes ligeros.
- Todos los componentes no ligeros de la mezcla son sumamente polares. El valor extremo de polaridad corresponde al Acido Acrílico y guarda relación con su capacidad de asociación.
- El grupo de componentes no condensables son prácticamente no polares.
- Considerando al volumen como un indicador de las dimensiones de las moléculas, la característica sobresaliente resulta ser que todas los componentes de la mezcla poseen un tamaño 3 veces (o más) superior al del Agua. Entre ellos las diferencias no son notables. Este es un indicador del influyente papel del Agua en el problema.
- La diferencia de 4.3 °C en el punto de ebullición normal entre el Acrilonitrilo y el Acetonitrilo, evidencia dificultades para su separación y explica el empleo de destilación extractiva.
- Los altos valores del factor acéntrico, sobre todo para los orgánicos y el agua, previenen sobre un probable comportamiento no ideal de estos compuestos si se encuentran mezclados en la fase vapor.

Las restricciones impuestas, las observaciones anteriores, y el hecho de que la planta opera en el rango de bajas presiones (ver capítulo 3), nos conducen a suponer que las

mezclas que se manejan son altamente no ideales en su fase líquida y que puede esperarse comportamiento ideal de la fase vapor.

3.2 ELECCION DE LOS MODELOS TERMODINAMICOS

Las temperaturas moderadas del proceso (Cuadro 2.3) y las conclusiones en el apartado anterior, nos indican que para describir el comportamiento de las fases líquidas del proceso, es apropiado emplear alguno de los modelos de coeficiente de actividad.

La fase vapor puede trabajarse con el modelo de gas ideal, y para los gases no condensables, donde se encuentren, es conveniente emplear la ley de Henry.

Dentro de los modelos de coeficientes de actividad disponibles se probaron, WILSON, NRTL y UNIQUAC no obstante que, al definir los componentes durante las corridas, el experto del simulador impuso siempre el modelo NRTL.

UNIFAC se descartó por las impresiones propias de su naturaleza predictiva.

En el CUADRO 3.3 se presentan los resultados de esta fase de selección de modelos.

CUADRO 3.3

MODELOS TERMODINAMICOS SELECCIONADOS

Equipo	Fase líquida	Fase gas	No condensables
ADA-101	NRTL-1	Gas ideal	Henry
AEA-139	NRTL-1	Gas ideal	Henry
ADA-103	NRTL-1	Gas ideal	Henry
ADA-104	NRTL-1	Gas ideal	
ADA-105	NRTL-1	Gas ideal	
ADA-106	SR-POLAR	SR-POLAR	
ADA-107	WILSON	Gas ideal	
Decantadores	NRTL-1	Gas ideal	

Un conjunto de aclaraciones deben hacerse con respecto a este primer resultado.

- A pesar de que las conclusiones precedentes señalan la factibilidad de considerar comportamiento ideal para la fase vapor, las combinaciones seleccionadas (Cuadro 3.3) fueron resultado de probar cada uno de los modelos (NRTL, UNIQUAC y WILSON) acoplados a cuatro opciones diferentes de ecuación de estado.
- En esta etapa, los modelos elegidos no reprodujeron completa y fielmente los resultados esperados. Su elección se dio en función del mejor grado de aproximación a la separación de los constituyentes más importantes, el Agua y el Acrilonitrilo.

- La elección de SR-POLAR para ADA-106 y de WILSON para ADA-107, fue obligada ante la ineficiencia de todos los demás modelos probados. El modelo SR-POLAR se basa en la propuesta de Schwartzentruber y Renon¹⁰ y se describe, al igual que el Modelo de WILSON²⁵ en el Apéndice VI.
- De acuerdo con lo que en la literatura se afirma, en todos los equipos donde ocurre equilibrio líquido-líquido, el modelo apropiado es NRTL.
- En NRTL en realidad hubo que emplear valores distintos de algunos parámetros binarios para las columnas de apagado y recuperación. Sobre esto se informa mejor en el Apartado siguiente.
- La ley de Henry fue de gran utilidad en los equipos en que aparece, pues los modelos de coeficiente de actividad describen con dificultad el comportamiento de los componentes ligeros de la mezcla, particularmente a bajas concentraciones.

3.3 ADECUACION DE LOS PARAMETROS DE INTERACCION BINARIA

Como se ha explicado, ninguno de los modelos termodinámicos probados pudo representar completamente las separaciones deseadas desde un principio.

El examen comparativo de los resultados que arrojaron NRTL, WILSON y UNIQUAC (con los parámetros binarios que por default ocupan), al aplicarlos a distintos equipos permitió observar, en la mayoría de los equipos, ligeras ventajas del primero sobre los otros dos. Con base en este criterio, NRTL fue elegido como modelo base para la simulación, pero además, por la flexibilidad del mismo sustentada en el empleo de α_{ij} como se argumenta en el Apéndice VI y debido a que, de acuerdo con la información existente, es el mejor para representar equilibrio líquido-líquido, situación que se presenta en varios sitios de la planta.

La adaptación rigurosa de NRTL a los requerimientos de separación en cada equipo, fue el paso siguiente, esto es, la localización de los parámetros binarios que mejor reproducen los datos de las corrientes de salida de los distintos equipos, de acuerdo con la información del DFP.

Ya se ha señalado que en el caso de la columna de despunte/secado (ADA-106), la solución no se encontró con NRTL sino, mediante el modelo SR-POLAR de ASPEN. En tal equipo solo fue necesario imponer, adicionalmente, una especificación para control de temperatura.

En este proceso de adaptación se enfrentaron varias dificultades, de las principales a continuación se informa.

- CASO 1.** Torre de apagado (ADA-101): El problema a solucionar fue garantizar la eliminación casi total del Acido Acrílico de la corriente principal del proceso. Es decir, la corriente no. 8 del fondo de la torre de apagado debe llevar aproximadamente los 94 kg. de Acido Acrílico que ingresan en la corriente no. 4, evitando al máximo arrastrar con el Acrilonitrilo. (Ver diagramas de los equipos que se mencionan aquí, en el Apéndice II). Las dificultades se originan, como ya se ha mencionado en el capítulo anterior, en que este componente además de ser soluble en Agua, tiende a asociarse al parecer formando dímeros.
- CASO 2.** Columna de recuperación (ADA-104): En virtud de la cercanía entre los puntos de ebullición de Acrilonitrilo y Acetonitrilo, la extracción de este último, se lleva a cabo agregando Agua que lo arrastra por la parte media de esta torre enviándolo en la corriente de vapor no. 16 hacia la columna de fraccionamiento (ADA-105) en donde es eliminado. El conflicto a resolver fue lograr la extracción de Acetonitrilo necesaria para evitar la contaminación del producto final.
- CASO 3.** Columna de producto (ADA-107): El sistema que circula por esta torre es esencialmente Agua-Acrilonitrilo, y para los propósitos de este equipo, el modelo de WILSON resultó más apropiado que NRTL, sin embargo, una adaptación se hizo necesaria.

Mediante diversas pruebas, en los tres casos se confirmó que las interacciones binarias determinantes involucraban al Agua (solvente cuya relevancia se destacó antes) y la solución se obtuvo a través de los siguientes:

ETAPAS EN LA ADECUACIÓN DE PARAMETROS

1. Fijando flujos de entrada, condiciones de proceso y especificaciones de equipo así como valores iniciales de las corrientes de corte, se realizaron pruebas sistemáticas para todos los parámetros binarios existentes en los bancos de datos de ASPEN. Estos bancos se identifican por los nombres siguientes:

VLE-LIT	Parámetros binarios provenientes de la literatura, ajustando la fase vapor con el modelo de gas ideal
VLE-IG	Datos binarios acoplados con la ecuación del gas ideal
VLE-RK	Valores obtenidos de forma asociada a la ecuación RK
VLE-HOC	Parámetros evaluados con la ecuación HOC [#] para la fase gas
LLE-ASPEN	Datos binarios para equilibrio líquido-líquido

2. Se exploró la información correspondiente en DECHEMA Chemistry Data Series³⁸ y, bajo las condiciones establecidas en las pruebas arriba mencionadas, se examinaron los parámetros hallados.

[#] Ecuación de estado de tipo virial de Hayden-O'Connell que considera en su segundo coeficiente virial asociación y enlaces químicos en la fase vapor.

3. De todos los datos sujetos a prueba, se eligió la combinación que mejor reprodujo los resultados buscados. En ninguno de los casos conflictivos señalados antes, se logró igualar completamente las separaciones deseadas.
4. Con base en los mejores parámetros encontrados, como última alternativa, donde esto fue necesario, se procedió mediante prueba y error a localizar el valor más sensible de ellos, modificándolo de manera que se alcanzara la composición de salida buscada para cada caso. (Sintonización de los Parámetros Binarios del Modelo)

La última medida tomada resultó obligada en los Casos 1, 2 y 3, puesto que, el trabajo presente no incluyó en su proyección la posibilidad de efectuar mediciones experimentales y de no asumirse la referida decisión, en el producto (Acrilonitrilo de alta pureza) resultante de la simulación, habría quedado un alto contenido de Acido Acrílico, Acetonitrilo y Agua.

Con el fin de ofrecer una idea concreta de la forma en que se realizaron las acciones anteriores, en seguida se presentan los datos más representativos del proceso seguido para resolver el caso de la torre de apagado (CASO 1).

CUADRO 3.4

RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES INICIALES DE ADA-101
CON BASE EN ESTOS SE SELECCIONO NRTL PARA ESTE EQUIPO
(Los Parámetros empleados fueron los que por default Aspen instala en cada opción)

Modelo	Corriente de Salida	Contenidos Principales (kg/h)		
		Acrilonitrilo	Agua	Acido Acrílico
NRTL	5 (v)	6655.369	16793.072	32.042
	8 (l)	53.698	8846.488	62.657
UNIQUEAC	5 (v)	6655.644	16789.598	39.158
	8 (l)	53.439	8851.274	55.598
WILSON	5 (v)	6664.708	16791.895	47.787
	8 (l)	44.470	8850.825	46.955
Valores de Diseño	5 (v)	6443.000	16882.000	0
	8 (l)	42.000	8769.000	94.000

En el CUADRO 3.4 se presentan las diferencias surgidas al simular con los modelos listados, la columna de apagado (ADA-101). Se ha indicado ya que el problema en este caso consiste en lograr que en la corriente no 5, vaya la menor cantidad de Acido Acrílico y la mayor cantidad de Acrilonitrilo. Confrontando los resultados con los valores de diseño puede apreciarse que en los tres casos se recuperan alrededor de 200 kg. más de Acrilonitrilo, esto se debe esencialmente a que no se está simulando la polimerización

parcial del Acrilonitrilo. La eliminación del Acido Acrílico en la corriente líquida no. 8 es el problema inicial.

Comparando NRTL con WILSON resulta que con este último, se salva más Acrilonitrilo pero se elimina Acido Acrílico en una cantidad notablemente menor. Los resultados con UNIQUAC son comparables a los de NRTL con excepción en el Acido Acrílico donde, nuevamente, NRTL guarda una pequeña ventaja.

Esta primera inspección hizo preferible a NRTL. Mediante una revisión posterior de los parámetros binarios disponibles e investigados entre Agua y Acrilonitrilo, se logró reducir la cantidad de Acrilonitrilo perdido en la corriente de deshecho no. 8.

La segunda fase fue la implementación de los 4 pasos de adaptación descritos arriba, que para el Caso 1 se sintetizan en el CUADRO 3.5. Se encontró que los parámetros que introducen mayor sensibilidad a los resultados son los correspondientes a la combinación binaria Agua-Acido Acrílico.

CUADRO 3.5

ADECUACION DE PARAMETROS (NRTL) PARA ADA-101 RESULTADOS DE SIMULAR ADA-101 CON DISTINTAS COMBINACIONES DE PARAMETROS

Parámetros Examinados	Corriente de Salida	Contenidos Principales (kg/h)		
		Acrilonitrilo	Agua	Acido Acrílico
VLE-IG (Para Todas las Combinaciones Binarias)	5 (v)	6655.369	16793.072	32.042
	8 (l)	53.698	8846.488	62.657
VLE-RK (Para Todas las Combinaciones Binarias)	5 (v)	6654.996	16805.754	32.350
	8 (l)	54.220	8836.207	62.354
VLE-HOC (Para Todas las Combinaciones Binarias)	5 (v)	6653.366	16865.184	5.641
	8 (l)	55.847	8775.123	88.201
VLE-HOC con RK para H ₂ O-Acido Acrílico	5 (v)	6653.349	16865.354	5.385
	8 (l)	55.855	8774.899	88.462
VLE-HOC con IG para H ₂ O-Acido Acrílico	5 (v)	6653.348	16865.271	5.552
	8 (l)	55.862	8775.016	88.292
VLE-HOC con Trybula-74 para H ₂ O-Acido Acrílico	5 (v)	6653.254	16862.963	19.238
	8 (l)	55.699	8776.301	74.517
VLE-HOC con Linek-74	5 (v)	6653.590	16865.836	4.050

para H₂O-Acido Acrílico 8 (l) 55.524 8773.940 89.854

En este Cuadro las siglas empleadas se refieren a la identificación de los bancos de datos presentada arriba. Para comparación ver datos de diseño al final del CUADRO 3.4.

Trybula-74 y Linek-74 son los nombres de los autores y el año en que se reportaron los parámetros correspondientes encontrados en DECHEMA Chemistry Data Series para la combinación Agua-Acido Acrílico.

Para una mejor comprensión de la información en el CUADRO 3.5, a continuación se presentan los valores de los parámetros correspondientes a la combinación Agua-Acido Acrílico que fueron sometidos a prueba:

Agua= i	Acido Acrílico= j				
	RK	IG	Trybula-74	Linek-74	Linek-74 (Modificado)
b _{ij}	924.2531	931.2616	563.7859	596.0402	150
b _{ji}	-300.0066	-301.9981	314.2820	-90.47846	-90.47846
c _{ij}	0.3	0.3	0.8368	0.2764	0.2764

En la información mostrada en el CUADRO 3.5 se aprecia el acercamiento gradual hacia uno de los objetivos (ver última columna del Cuadro), la eliminación del Acido Acrílico por la corriente no. 8, sin embargo, la recuperación de Acrilonitrilo en la corriente opuesta (no. 5) no mejoró notablemente. Para lograr este objetivo, se tomó como base para las pruebas siguientes el último conjunto de parámetros con Linek-74 para H₂O-Acido Acrílico, al cual se le denomina NRTL-2, y se buscaron mejores resultados examinando los diversos valores disponibles en ASPEN para la combinación Acrilonitrilo-Agua.

La síntesis de las corridas efectuadas son ese fin se presenta a continuación.

CUADRO 3.6

RESULTADOS DE SIMULACIONES DE ADA-101
 PROBANDO EN NRTL-2 DISTINTOS PARAMETROS BINARIOS
 PARA ACRILONITRILO-AGUA
 SE BUSCA LA COMBINACION QUE MENOS ACRILONITRILO DEJE
 EN LA CORRIENTE LIQUIDA NO. 8

MODELO: NRTL-4	Contenidos Principales (kg/h)			
Parámetros Examinados	Corriente de Salida	Acrilonitrilo	Agua	Acido Acrílico
IG Para la combinación	5 (v)	6653.094	16865.898	4.052

Acrilonitrilo-Agua	8 (l)	56.023	8773.884	89.852
RK Para la combinación Acrilonitrilo-Agua	5 (v) 8 (l)	6653.130 55.987	16865.893 8773.889	4.051 89.853
LLE-ASPEN Para la combi- nación Acrilonitrilo-Agua	5 (v) 8 (l)	6656.164 52.929	16865.137 8774.563	4.080 89.757
LIT Para la combinación Acrilonitrilo-Agua	5 (v) 8 (l)	6660.503 48.443	16865.596 8773.450	3.991 89.810

Los valores de los parámetros mencionados en el CUADRO 3.6 son:

Acrilonitrilo= i	Agua= j			
	IG	RK	LLE-ASPEN	LIT
a_{ij}			-3.69870	
a_{ji}			4.855	
b_{ij}	275.3241	267.3266	1417.888	482.4171
b_{ji}	1043.763	1049.0920	-546.604	1058.389
c_{ij}	0.3	0.3	0.2	0.4394

Así pues, el modelo NRTL-2 con los parámetros LIT para la combinación Acrilonitrilo-Agua constituye la mejor opción para representar el comportamiento de la columna de apagado.

No obstante, el conflicto subsiste dado que aún con el grado de eliminación de Acido Acrílico logrado, el producto final quedaría con un contenido elevado de este componente.

De tal modo, el último paso (el no. 4) de la adaptación fue necesario para este Caso 1. Los valores de los parámetros finalmente usados para la combinación Agua-Acido Acrílico, se encuentran en la última columna de los datos al pie del CUADRO 3.2

Para los Casos 2 y 3 se efectuaron revisiones semejantes a la presentada hasta aquí.

El conjunto de parámetros finalmente empleados para la simulación de ADA-101 se pueden ver en el Apéndice III Modelo NRTL-2. Los otros dos conjuntos de parámetros (NRTL-1 y WILSON) que aparecen en el mismo Apéndice, son resultado de procesos análogos al descrito antes.

Finalmente, cabe recordar que los resultados de la simulación aislada de un equipo coinciden solo parcialmente con los que se obtienen para el mismo equipo en la simulación de la planta completa (ya integrada).

3.4 ESPECIFICACIONES DISCREPANTES

Como parte de los ajustes necesarios para llegar a representar de forma lo más aproximada posible los resultados de las separaciones involucradas, hubo que establecer u obtener algunas especificaciones ligeramente diferentes a las reportadas en el DFP

CUADRO 3.7

EQUIPOS CON ESPECIFICACIONES DIFERENTES

Equipo	Variable	Valor de diseño	Valor simulado	% Dif
AEA-139	Q_{cedido} (Mkcal/h)	10296	10180	-1.13
ADA-103	Flujo reciclo (kg/h)	90543	90640	0.107
	P_{domo} (kg/cm ²)	1.15	1.2	4.35
	Q_{cedido} (Mkcal/h)	2043	1861	-8.91
	Agua en domo (kg/h)	1649	1489.3	-9.68
	Corriente no. 7			
ADA-104	No. etapas	91	90	
	Q_{reboil} (Mkcal/h)	11708	11976	2.29
	Flujo extraído en corriente no. 16 (kg/h)	2788	3018	8.25
ADA-105	ΔP (kg/cm ²)	0.180	0.250	38.9
	P_{domo} (kg/cm ²)	1.07	1.12	4.67
	Q_{cond} (Mkcal/h)	1457	1554	6.66
	Fracc. masa Acetonitrilo	0.502	0.4781	4.76
	Corriente no. 21			
ADA-106	RR_{masa}	3.8015	3.3460	-11.98
	Q_{cond} (Mkcal/h)	695	707	1.73
ADA-107	Q_{reboil} (Mkcal/h)	1499	1528.73	1.98
	Q_{cond} (Mkcal/h)	1650	1679.15	1.77

De acuerdo con el Cuadro 3.7, el mayor número de diferencias y las más importantes ocurrieron en la torre absorbadora (ADA-103) y el subsistema que forman las columnas de recuperación y rectificadora de Acetonitrilo (ADA-104 y ADA-105). Todos estos equipos (incluido el posenfriador AEA-139) fueron simulados con NRTL-1 y, al parecer, la causa esencial de estas discrepancias se encuentra en las predicciones ligeramente erróneas que el modelo hizo de los contenidos de Agua para estos equipos.

Tal hecho es evidente en la salida del domo de ADA-103 en donde, con los gases ligeros emigra Agua en estado vapor, pero, la simulación arroja casi 10 % menos de la que el DFP reporta para esta corriente.

En el subsistema ADA-104/ADA-105, las dificultades para eliminar el Acetonitrilo se reflejan con claridad en el número de cambios que hubo que hacer a condiciones de proceso pero, particularmente, en el obligado incremento de más de 8 % en la extracción lateral de ADA-104 y en la composición invertida en la mezcla Acetonitrilo-Agua abandonando ADA-105 (corriente no. 21), pues de acuerdo con el DFP esta corriente debe contener más Acetonitrilo que Agua y, en la simulación nunca se pudo lograr sino lo contrario.

Nuevamente, NRTL-1 no fue capaz de reproducir el equilibrio reportado en el DFP.

3.5 SIGNIFICADO DE LA ADECUACION DE PARAMETROS

Se ha informado ya, que tres adaptaciones de parámetros binarios fueron necesarias para poder representar la planta en su conjunto. Los parámetros afectados y los equipos en que se efectuaron tales modificaciones son:

Parámetros Adaptados	Equipo	Modelo
Agua-Acido Acrílico	ADA-101 (Torre de Apagado)	NRTL-2
Agua-Acetonitrilo	ADA-104 (Columna de Recuperación)	NRTL-1
Acrilonitrilo-Agua	ADA-107 (Columna de Producto)	WILSON

Las consecuencias se pueden apreciar comparando los diagramas binarios x-y de las combinaciones respectivas, elaborados con los parámetros originales y con los parámetros modificados.

Las Gráficas 3.1 y 3.2 muestran que las curvas de equilibrio líquido-vapor para el par Agua-Acido Acrílico, cambiaron notablemente, no obstante, las Gráficas 3.3 y 3.4 permiten reconocer que el rango de composiciones en el que opera la Columna de Apagado se encuentra entre 0.994 y 0.9973 para el Agua y entre 0 y 0.0027 para el Acido Acrílico, esto quiere decir que el conflicto se circunscribe a una pequeña región del diagrama de equilibrio en su extremo superior derecho. Probablemente, los parámetros empleados por ASPEN provienen de datos experimentales de equilibrio que no abarcan la región necesaria para este caso, por esta razón fue necesario proceder a su sintonización.

Dicho de otra forma, al ocupar los parámetros existentes y probados en este trabajo ha ocurrido una extrapolación que, evidentemente, resultó inadecuada.

A juzgar por las Gráficas 3.5 a 3.7, una situación semejante ocurrió con la combinación Acrilonitrilo-Agua en la Torre de Producto (ADA-107) pues, nuevamente la región de operación en este equipo está entre 0.997 y 1 de fracción mol para el Acrilonitrilo o sea, las composiciones del Agua aquí son del orden de las milésimas, y justamente para este caso, la sección del diagrama de equilibrio más claramente alterada con las modificaciones hechas a los parámetros correspondientes (comparar Gráficas 3.5 y 3.6), fue la sección del extremo superior derecho, es decir, la región de alta concentración de Acrilonitrilo, la región importante para la separación ocurrida en esta columna.

Una evidencia más que sustenta la hipótesis expuesta es que, en el caso de la combinación Acrilonitrilo-Agua los conflictos para su separación no se manifestaron en los equipos anteriores, donde el Agua acompaña al Acrilonitrilo en proporciones mayores a las que se presentan en la torre de producto.

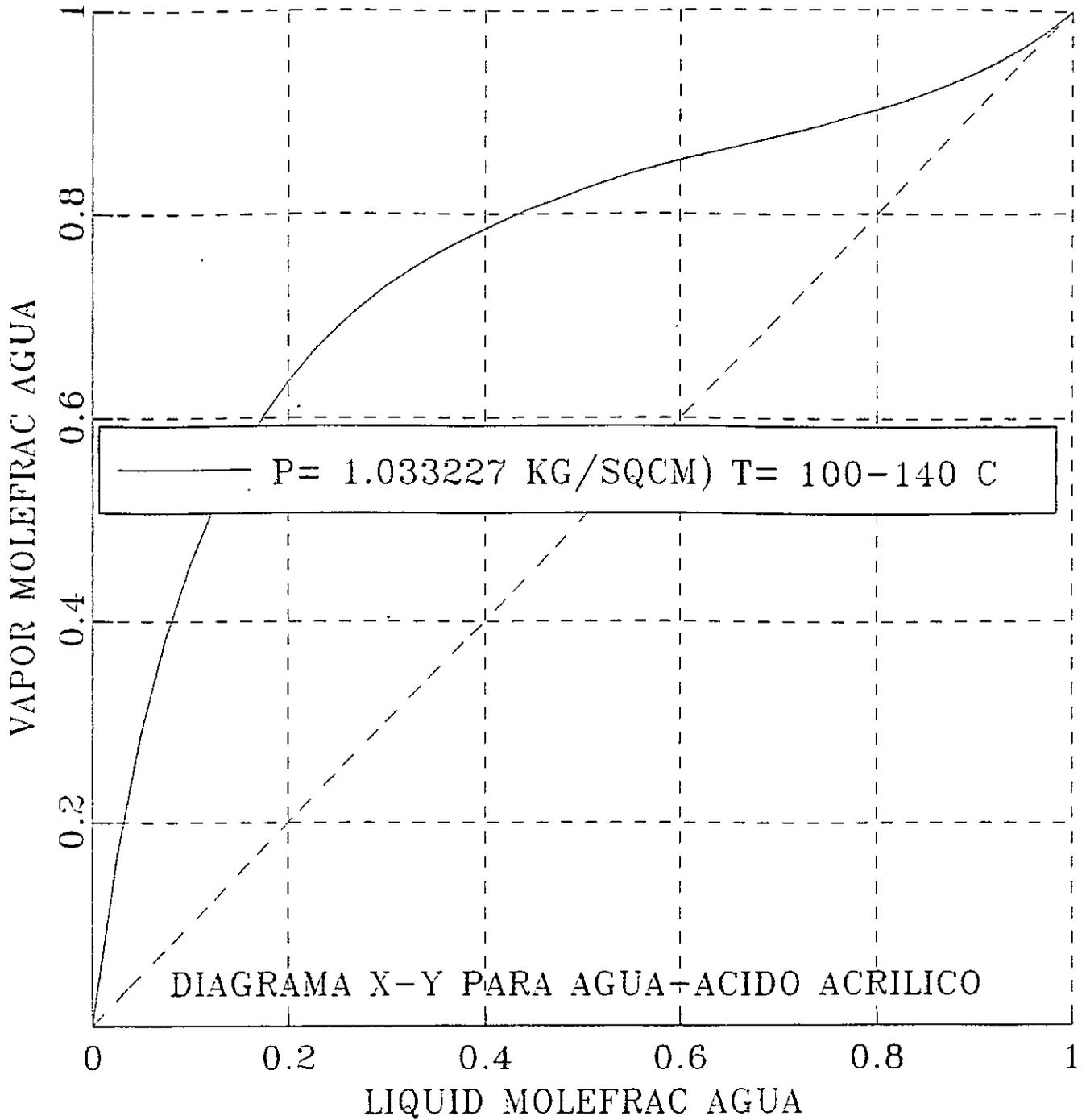
Algo completamente diferente se desprende de la adaptación que se hizo a los parámetros de la combinación Agua-Acetonitrilo. La Gráfica 3.8 muestra el comportamiento de equilibrio líquido-vapor de esta mezcla binaria de acuerdo con los parámetros RK de ASPEN. La curva muestra, consistentemente con la información experimental, la existencia de un azeótropo. Este azeótropo se desplaza arbitrariamente cuando se representa (en la Gráfica 3.9) el equilibrio con los parámetros binarios modificados para la misma combinación Agua-Acetonitrilo.

En contraste con lo anterior, la Gráfica 3.10 evidencia como la modificación hecha a los parámetros, permitió representar el arrastre del Acetonitrilo por el Agua, hacia la parte media/inferior de la columna de recuperación (ADA-104) donde es extraído en una corriente vapor.

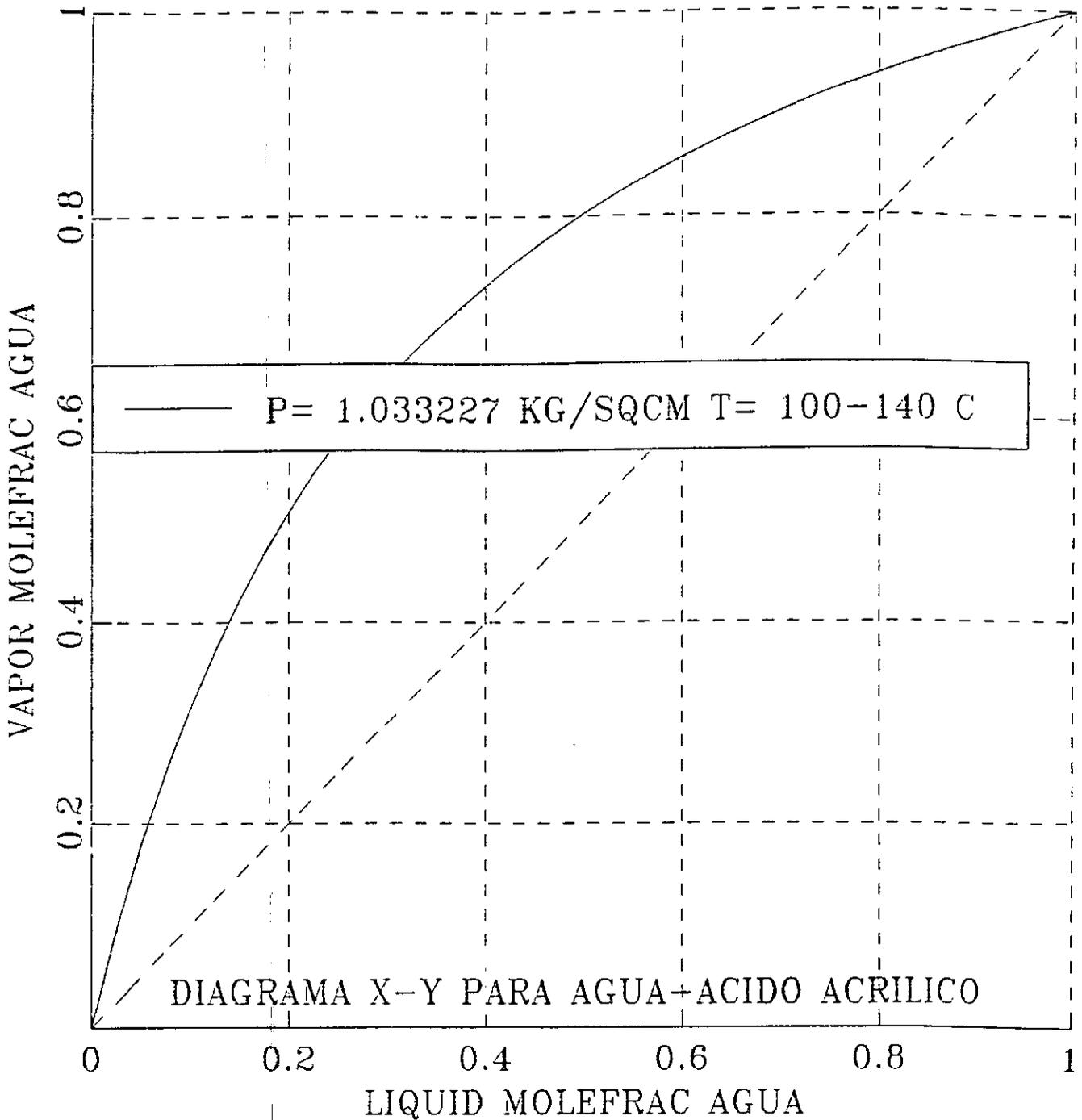
Esta ambivalencia de la adaptación hecha se acentúa si observamos que el valor que se modificó fue el de α_{ij} (C_{ij} en la nomenclatura de ASPEN), el cual como se señala en el Apéndice VI puede compararse al inverso del número de coordinación, es decir, al inverso de un número entero que fluctúa entre 4 y 12. Por tanto, $\alpha_{ij} = 1$ (ver Apéndice III) valor que permitió efectuar la extracción de Acetonitrilo en ADA-104, escapa a toda justificación teórica.

La hipótesis que para el caso se propone es que, si bien la separación deseada se obtuvo, el valor del parámetro modificado produjo una inconsistencia con el equilibrio binario líquido-vapor entre Agua y Acetonitrilo que realmente ocurre. Una solución consistente al problema deberá incluir parámetros evaluados con datos de equilibrio ternario Acrilonitrilo-Agua-Acetonitrilo.

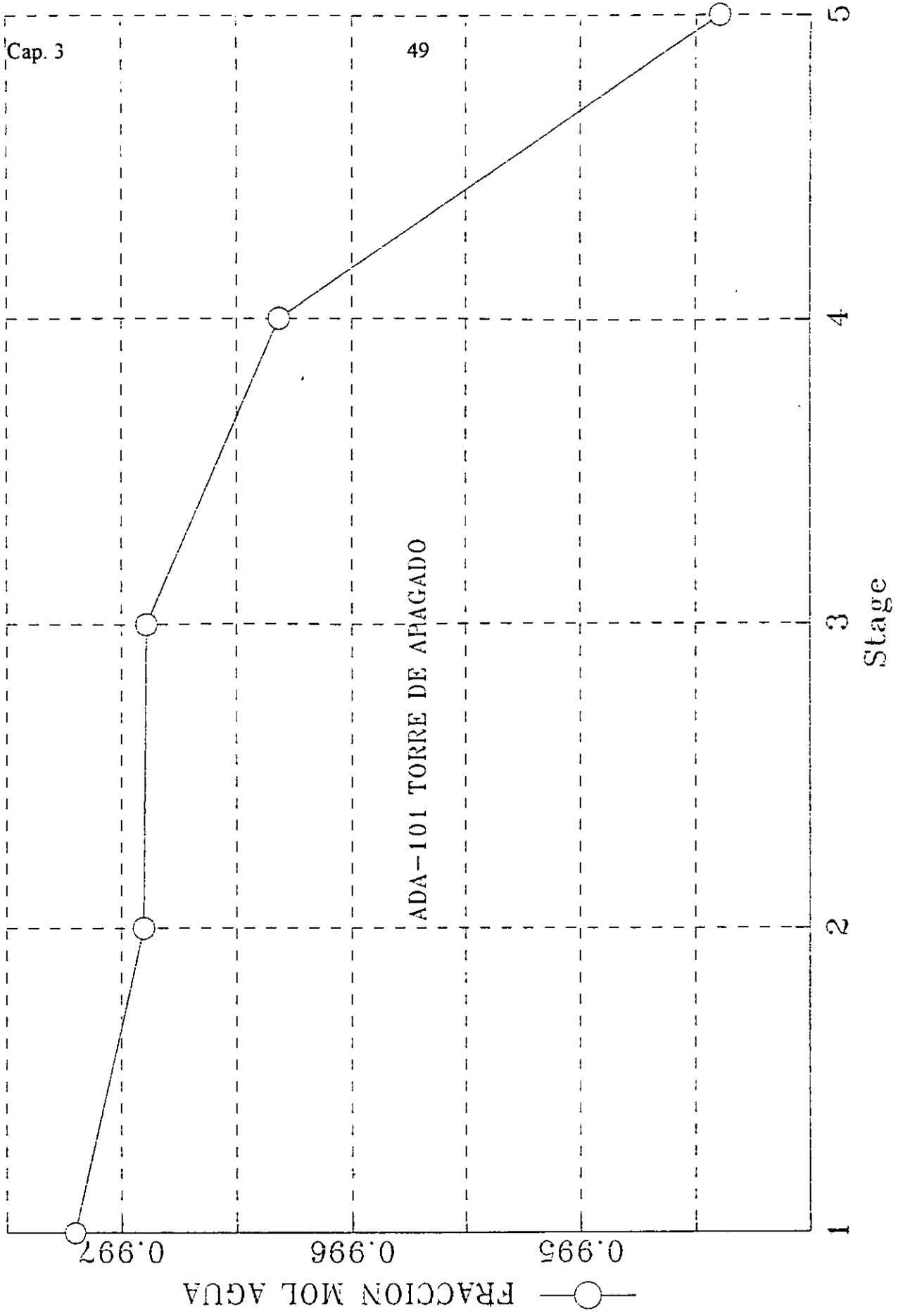
GRAFICA 3.1 LINEK-74 ORIGINAL



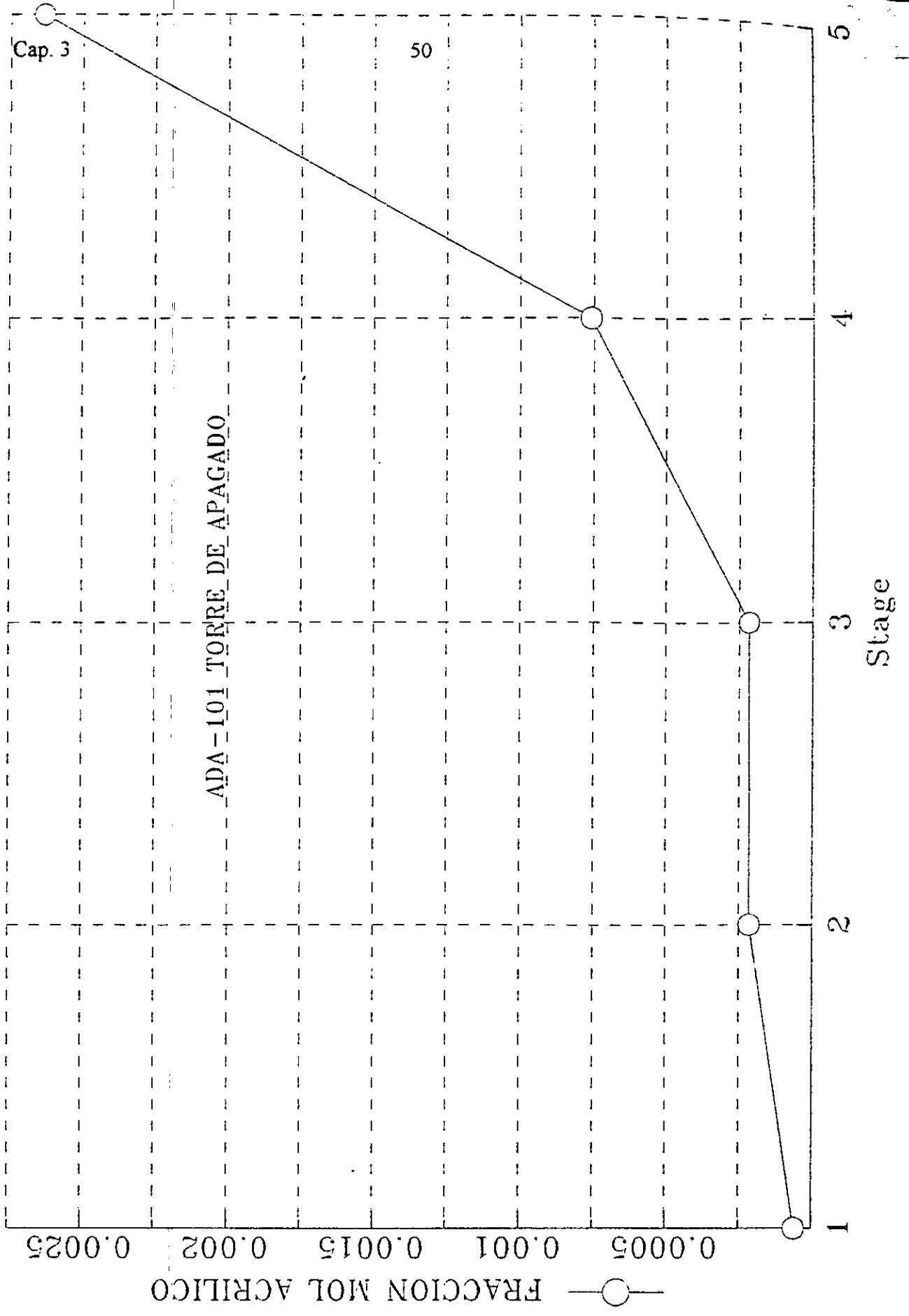
GRAFICA 3.2 LINEK-74 MODIFICADO



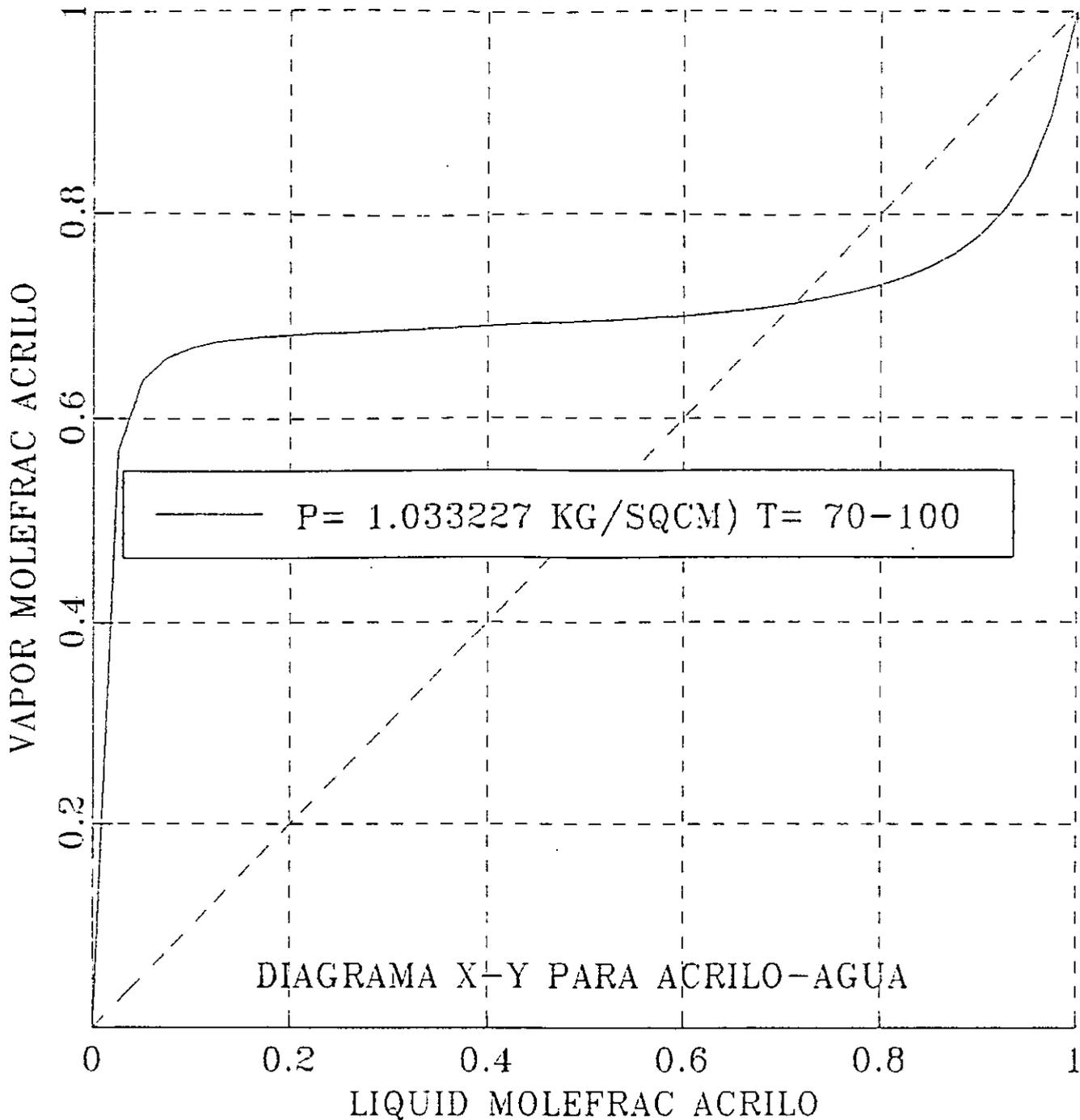
GRAFICA 3.3 PERFIL DE COMPOSICION



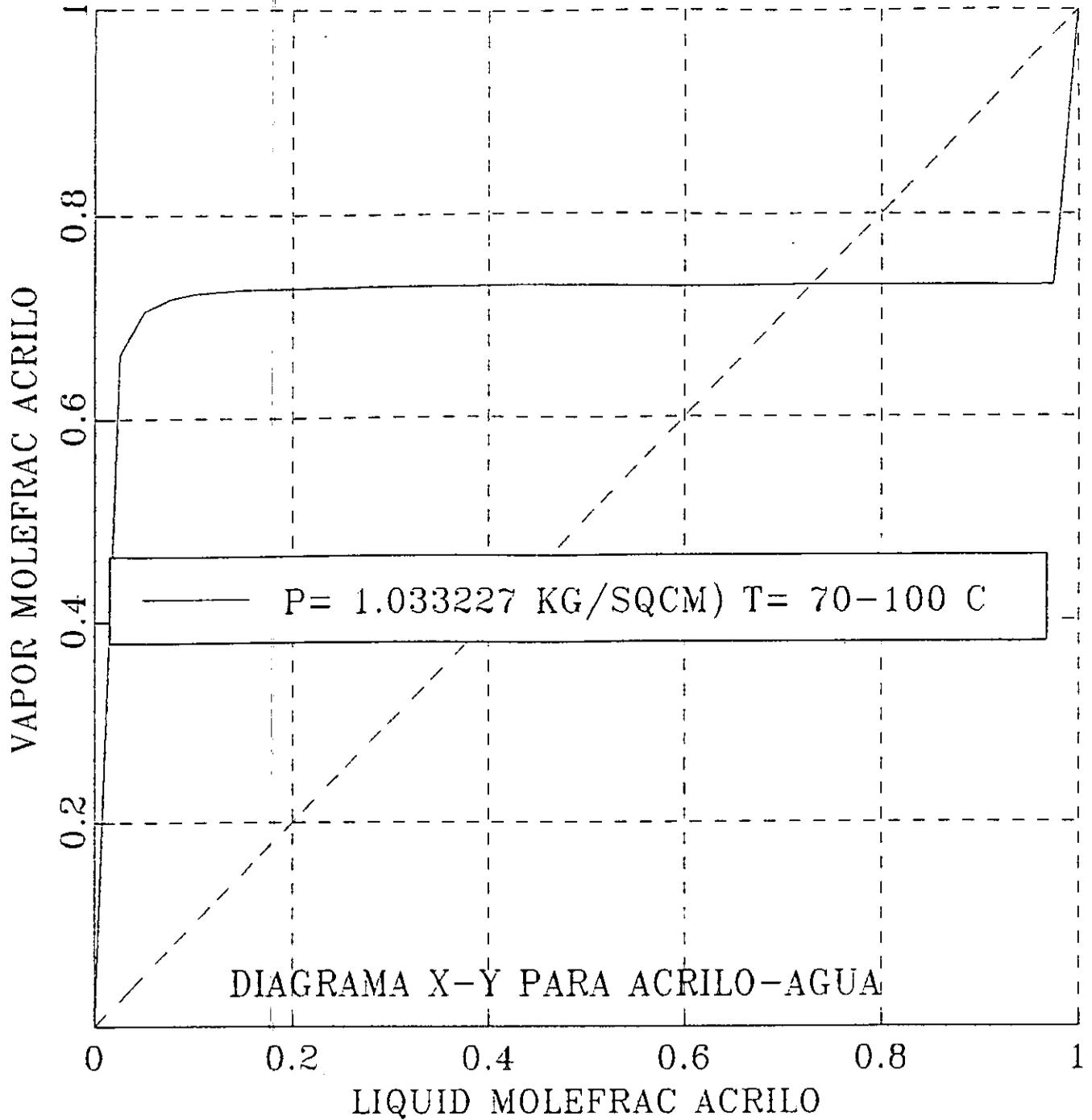
GRAFICA 3.4 PERFIL DE COMPOSICION



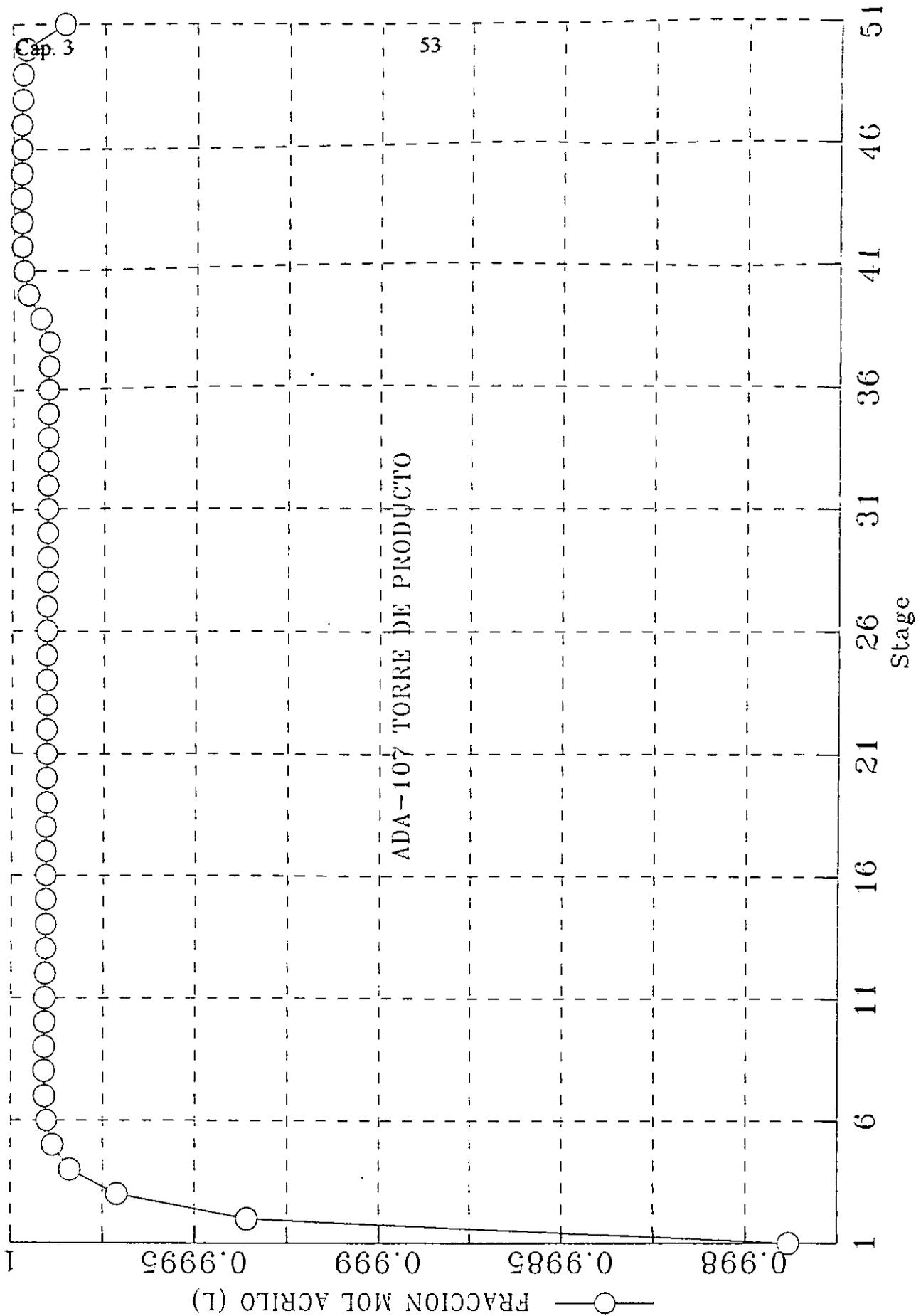
GRAFICA 3.5 WILSON ORIGINAL



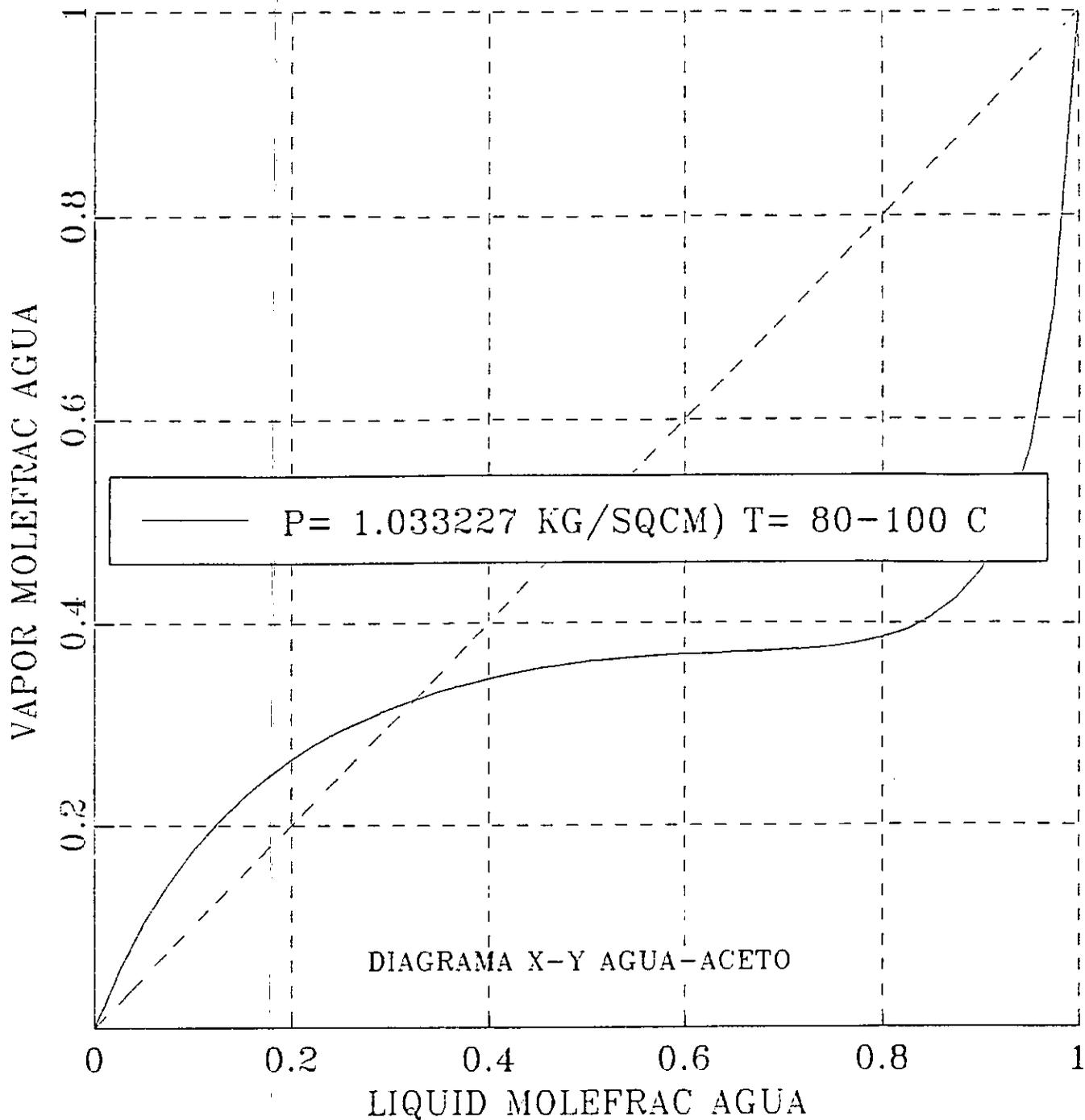
GRAFICA 3.6 WILSON MODIFICADO



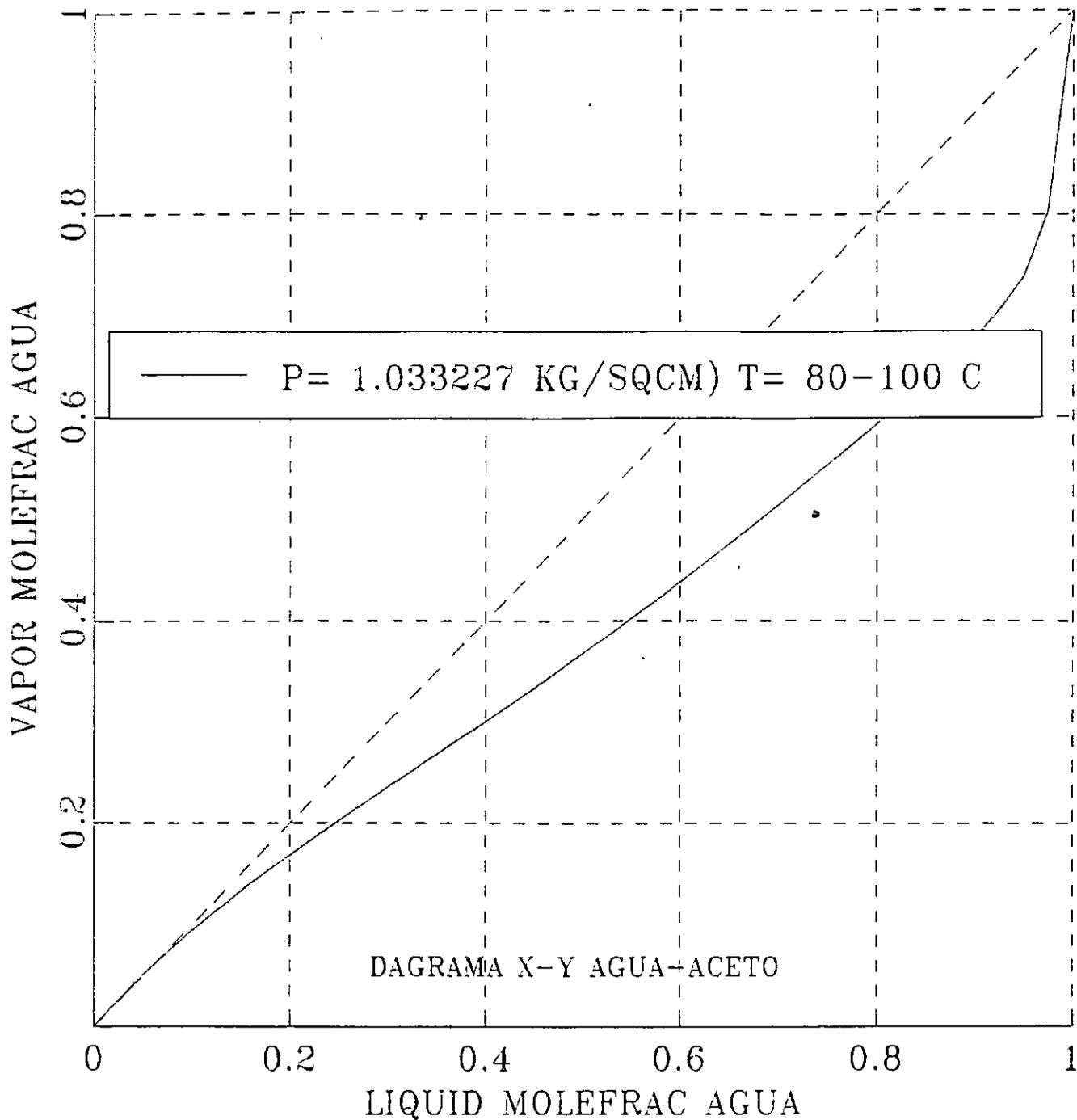
GRAFICA 3.7 PERFIL DE COMPOSICION



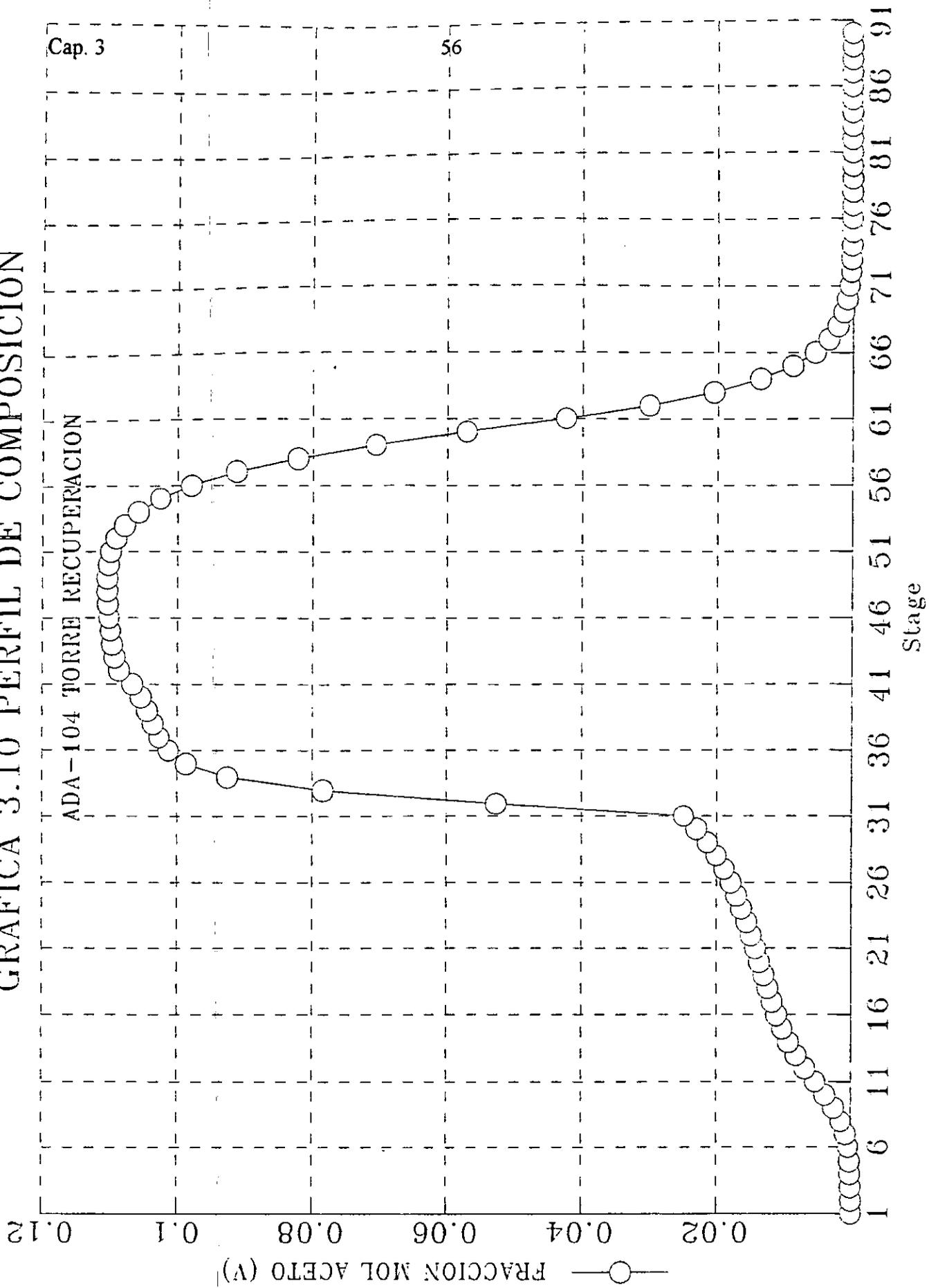
GRAFICA 3.8 RK-ASPEN ORIGINAL



GRAFICA 3.9 RK-ASPEN MODIFICADO



GRAFICA 3.10 PERFIL DE COMPOSICION



CAPITULO 4

ESTRATEGIAS DE CONVERGENCIA

4.1 INTEGRACION GRADUAL DE LA SIMULACION

- La simulación se inició abordando cada uno de los equipos por separado. La gran interdependencia entre los equipos producto de las varias recirculaciones externas, y la complejidad de los procesos ocurriendo en la mayoría de las columnas, hace improcedente la simulación integral del proceso en las etapas iniciales. Consecuentemente, los resultados de la simulación de equipos independientes distan notablemente de los resultados de la planta ya integrada.
- Un segundo momento en la simulación por equipos se refiere a la búsqueda de resultados más cercanos a los reportados en el DFP. En esta etapa, se puso atención ya no solo en el Acrilonitrilo y el Agua, sino en todos los componentes de la mezcla. En los casos conflictivos (ver Capítulo 3) se probaron valores de parámetros binarios encontrados en la literatura.
- Para la realización de esa tarea, se consideró y se confirmó que los parámetros binarios determinantes son los que involucran a los diversos componentes con el Agua y con el Acrilonitrilo.
- Con la misma finalidad, en los casos con mayores dificultades, se examinaron pequeños ajustes a las condiciones de diseño y cuando fue necesario, se establecieron especificaciones ad hoc. En el Capítulo 3 se presentan las variaciones finalmente adoptadas.
- En esta fase de la simulación fue necesario integrar las regiones del proceso donde mayor interdependencia existe entre equipos, por ejemplo, las columnas de recuperación (ADA-104) y fraccionamiento de Acetonitrilo (ADA-105) con los decantadores cercanos (ver Apéndice II.C). Otro caso interesante fue integrar la torre absorbedora, su recirculación y los vaporizadores de amoníaco y propileno (ver Apéndice II.B)
- Como una etapa intermedia hacia la simulación de la planta completa, se encontró conveniente trabajar en tres bloques:

BLOQUE 1 : Enfriamiento-Absorción. (ADA-101/AEA-139/ADA-103)

BLOQUE 2: Eliminación de Acetonitrilo (ADA-104/ADA-105/AFA-111)

BLOQUE 3: Purificación (ADA-106/ADA-107)

- Conectar las recirculaciones externas fue la última fase del gradual proceso de simulación

4.2 ALGORITMO DE CONVERGENCIA ESCALONADA

La cuatro corrientes de recirculación externas que la planta tiene son :

No. de corriente	Procedente de	Con destino a
18	ADA-104 (fondos)	ADA-101
27	ADA-106 (fondos)	ADA-101
30	ADA-107 (fondos)	ADA.104
33	ADA-107 (domo)	ADA-104

De estas, las dos últimas son las que mas influyen en el proceso convergencia de la planta pues, ponen en contacto a dos de los equipos más sensibles para la simulación.

Después de diversas pruebas, se observó que una de las herramientas de ASPEN PLUS denominada TRANSFER, favorece notablemente la consecución de resultados. Así pues se empleó para representar las recirculaciones mencionadas.

La característica de esta herramienta es que, en lugar de conectar en el diagrama de flujo dos equipos con la corriente de reciclo correspondiente, desde un manejador de objetos se invoca la transferencia de los resultados de la corriente de salida de un equipo, hacia una corriente de entrada de otro equipo. Esta última, adopta la información transferida para los cálculos siguientes.

El método de convergencia que ASPEN ocupa por default, para las corrientes de corte, es el de WEGSTEIN, sin embargo, al parecer la utilización de la herramienta TRANSFER inhibe su acción sobre las corrientes sujetas a transferencia asumiéndose en la práctica, un simple procedimiento de sustitución sucesiva para la convergencia de estas.

También se efectuaron pruebas con el método de BROYDEN, sin embargo, ninguna mejoría notable fue observada.

La selección de las corrientes de corte en los ciclos internos, si resultó importante para lograr una relativa estabilidad en los cálculos, y garantizar una ruta segura hacia la convergencia.

Ante la imposibilidad de lograr la convergencia de la planta completa (con todas las recirculaciones externas conectadas) en un solo paso, y vistas las ventajas de la transferencia de información entre corrientes, finalmente se adoptó un algoritmo de convergencia escalonado, cuya simplicidad se paga con tiempos de cómputo cercanos a las dos horas.

- 1) Converger la planta sin conexión externa alguna

- 2) Establecer la transferencia correspondiente a la recirculación en la corriente 18 y llevara a cabo la corrida
- 3) Declarar la transferencia equivalente a la recirculación de la corriente 27 y correr la simulación.
- 4) Definir con TRANSFER las recirculaciones restantes y ejecutar el programa nuevamente.

4.3 OTRAS CARACTERISTICAS DE LA SIMULACIÓN

Todos los equipos simulados contienen recirculaciones que podríamos llamar no convencionales que introducen un grado de dificultad adicional, especialmente cuando estas incluyen en su recorrido una separación líquido-líquido (ADA-104, ADA-107, pero sobre todo ADA-106).

El retorno a etapas de separación contiguas de las corrientes de recirculación, no fue posible en la simulación, cuando la masa a recircular extraída lateralmente de una columna es considerable con relación a sus respectivos flujos internos, pues ASPEN detecta en esos sitios zonas de flujo tendiendo a cero y finalmente reporta imposibilidad de converger. Por esta razón en la simulación realizada, los retornos con estas características se establecieron hacia la misma etapa de donde se extrae la recirculación (ADA-104 y ADA-106).

ASPEN no acepta dos salidas del fondo de una columna, por ello, donde el DFP indica situaciones de esta naturaleza, se optó por extraer la corriente completa del fondo y dividirla por fuera (ADA-101).

Con la finalidad de determinar su contribución al trabajo perdido total (ver Capítulo 5), se simularon los vaporizadores de amoníaco y propileno, AEA-105 y AEA-104 respectivamente, en su relación con la corriente de recirculación de la torre absorbadora (ADA-103). Estos vaporizadores se simularon con el auxilio de una combinación de dos módulos de ASPEN para cada caso : una válvula expansora y un intercambiador de calor.

Como ya se ha mencionado antes, la corriente no. 31 saliendo del decantador en el domo de ADA-107, no contiene información en el DFP, sin embargo, en la simulación llevada a cabo la existencia de ésta es imprescindible para obtener el Acrilonitrilo producto sin exceso de Agua.

4.4 BALANCE TOTAL DE MATERIA

En el Cuadro 4.1 se encuentran los resultados de la simulación solo para las corrientes que entran y abandonan el proceso. La pertinencia de los resultados globales de la simulación puede verse en el balance respectivo, en la última columna del Cuadro cuyo encabezado es DIFERENCIAS.

En la corriente no. 34 se observa que el Acrilonitrilo obtenido contiene una escasa cantidad de impurezas (del orden de las 82 ppm), de estas, el 83 % corresponden a la

Acroleína cuya simulación parcial (solo se incluyeron 0.5 kg/h), como se advirtió en el Capítulo 2, fue solo demostrativa dado que ella debió haberse separado como polímero, primordialmente.

La cantidad de Acrilonitrilo obtenida, excede en aproximadamente 352 kg/h a la producción marcada en el DFP en correspondencia con las restricciones adoptadas en el Capítulo 2.

Amen de las omisiones convenidas en el Capítulo 2, los resultados para la corriente no. 31 constituyen la diferencia más sobresaliente con respecto a la información del DFP. Su presencia resultó imprescindible para la simulación realizada.

Comparando los resultados de las corrientes 8, 7, 21 y 23 con la columna ENTRADA TOTAL, puede apreciarse con claridad la casi completa separación de Acido Acrílico en la primera, de ligeros en la segunda, del Acetonitrilo en la tercera y del Acido Cianhídrico en la cuarta.

Con la finalidad de que el lector pueda verificar mejor la aproximación de la simulación realizada, en el Apéndice IV se presentan los resultados para todas las corrientes cuya información se encuentra en el DFP mismo que aparece en el Apéndice I.

Con el mismo propósito se incluyen en el Apéndice V los perfiles de temperatura y de flujo obtenidos en cada torre.

C U A D R O 4.1

RESULTADOS DE SIMULACION:

BALANCE TOTAL DE MATERIA

PLANTA ACRILONITRILO, SN. MARTIN TEXMELUCAN PUE. 1997

CORRIENTES SALIDA		8	7	21	23	34
FASE		LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR	LIQUID
Temperature	[C]	84.0	36.4	38.1	27.9	51.5
Pressure	[KG/SQCM]	1.650	1.200	2.000	1.130	0.435
Mass Flow	[KG/HR]	9013.773	45149.387	541.608	884.522	6602.260
ACRILO		45.266	trace	trace	0.001	6601.720
ACETO		8.023	< 0.001	258.922	trace	0.055
CIANIDRI		11.131	trace	trace	869.870	trace
AGUA		8855.212	1489.296	282.674	4.864	0.037
ACRYLIC		93.889	0.100	0.011	trace	trace
ACROLEIN		0.005	0.005		0.021	0.448
CO		0.002	561.937		0.061	
CO2		0.127	1759.485		6.388	
PROPYLE		0.002	175.884		0.114	
PROPANE		0.002	613.896		0.102	
OXYGEN		0.007	1471.781		0.212	
NITROGEN		0.108	39077.004		2.888	
CORRIENTES SALIDA		31	SALIDAS	ENTRADA	DIFERENCIAS	
FASE		LIQUID	(TOTAL)	(TOTAL)		
Temperature	[C]	43.0				
Pressure	[KG/SQCM]	0.368				
Mass Flow	[KG/HR]	25.931	62217.481	62217.5	-0.019	
ACRILO		2.057	6649.044	6649.0	+0.044	
ACETO		< 0.001	267.002	267.0	+0.002	
CIANIDRI		trace	881.001	881.0	+0.001	
AGUA		23.856	10655.939	10656.0	-0.061	
ACRYLIC			94.000	94.0	0.0	
ACROLEIN		0.018	0.497	0.5	-0.003	
CO			562.000	562.0	0.0	
CO2			1766.000	1766.0	0.0	
PROPYLE			176.000	176.0	0.0	
PROPANE			614.000	614.0	0.0	
OXYGEN			1472.000	1472.0	0.0	
NITROGEN			39080.000	39080.0	0.0	

CAPITULO 5

ANALISIS DEL TRABAJO PERDIDO EN LA PLANTA

Como un ejemplo de los usos que pueden darse a los resultados de la presente simulación, con base en ellos, se llevó a cabo la evaluación del trabajo perdido en cada uno de los equipos principales de la planta. Para tal fin, como información adicional ASPEN evaluó las entalpías y las entropías para cada corriente del proceso.

5.1 ANTECEDENTES DEL CONCEPTO

Las transformaciones de materia y energía son la razón de ser de la industria de procesos. Para su estudio, la Termodinámica es una de las herramientas primordiales.

En la realización del trabajo descrito previamente, sobresale la utilidad que esta rama científica tiene, particularmente, en el ámbito del Equilibrio de Fases y de la interpretación del comportamiento molecular (Termodinámica Molecular).

Tales aspectos de la Termodinámica tienen sus raíces en las nociones y principios fundamentales de ella, aun cuando la presencia de estos últimos, deje de ser explícita una vez que se pasa de la formulación del problema a la búsqueda de soluciones específicas.

El problema que aquí se trata, la determinación del trabajo que no se aprovecha en la Planta de Acrilonitrilo del Complejo Petroquímico Independencia de PEMEX, sobresale explícita y claramente la utilidad de ese núcleo original de conceptos y leyes denominado usualmente Termodinámica Clásica.

La idea de Trabajo Perdido forma parte de los conceptos fundamentales de la Termodinámica, surge con ellos, sin embargo, su utilidad no se hizo presente sino más de medio siglo después de su aparición, cuando la universalización del uso y mal uso de los energéticos puso de relieve la necesidad de racionalizar su explotación y empleo.

El trabajo perdido, como los conceptos de Calor, Trabajo, Energía Interna, Entropía Procesos Reversible e Irreversible así como las leyes que los vinculan, aparecen años después de que se pusieran en práctica las innovaciones técnicas propias de su estudio. Es decir, la Termodinámica no siguió el mismo camino que otras disciplinas científicas, en su etapa inicial, y este es un rasgo distintivo de ella.

De hecho, cuando Thomson, Kelvin y Clausius formularon sistematizada la primera ley de la Termodinámica (entre 1847-1850), apoyados en las experiencias de Carnot y Joule, las locomotoras y los buques ya eran de uso común.⁴²

La primera dificultad importante en la evolución de la Termodinámica fue comprender la naturaleza del calor y su relación con la temperatura. Desde tiempos de Galileo y Da Vinci, pasando por Bacon, Black, Cavendish y Boyle se conjetura acerca del fenómeno de

transferencia de calor hasta llegar al siglo XVIII con la *Teoría del Calórico* cuya influencia se prolonga hasta el final del siglo XIX.

Aunque conservando la idea del *Calórico*, los estudios sobre la transformación del calor en trabajo del francés Sadi Carnot (publicados en 1824), junto con las investigaciones de Joule de 1840 (inspirado en los estudios de Rumford de 1798 en Alemania) acerca de la transformación inversa, es decir de trabajo en calor, constituyen el origen de la Termodinámica como ciencia.

En particular, muchos de los postulados de Carnot en su estudio sobre máquinas térmicas, contienen las semillas de la segunda ley de la Termodinámica y de conceptos como Entropía y Trabajo Perdido.

Al analizar su famoso CICLO compuesto de dos pasos isotérmicos y dos adiabáticos Carnot se da cuenta⁴² que, la diferencia de temperatura entre dos o más cuerpos tiende a desaparecer espontáneamente al fluir el calor de los más calientes a los más fríos sin producir trabajo útil, por tanto, una máquina térmica eficiente debe diseñarse de manera que no existan flujos de calor desaprovechables durante su operación. Al mismo tiempo se planteó una pregunta clave: ¿Que fracción del calor cedido a una máquina térmica es aprovechable?

Carnot demostró que, en una máquina térmica ideal, la cantidad de trabajo posible de obtener, depende de las temperaturas entre las que funciona esa máquina térmica, pero no obtuvo la relación matemática correspondiente. Esto fue hecho en 1854 por Rudolf Clausius.

La hipótesis crucial de Clausius y Carnot fue precisamente que el proceso es ideal y por ello pudiera realizarse en los dos sentidos, esto quiere decir en términos actuales, que el proceso se verifique de manera tal que no existan pérdidas de energía por fricción es decir, irreversibilidades.

De acuerdo con Clausius, la eficiencia de tal máquina térmica está dada por la siguiente relación:

$$\text{Eficiencia} = W_{\text{obtenido}} / [Q_{\text{suministrado}}] = (Q_{\text{suministrado}} - Q_{\text{rechazado}}) / Q_{\text{suministrado}}$$

que suele presentarse como:
$$\zeta = 1 - Q_{\text{rechazado}} / Q_{\text{suministrado}} \quad (5.1)$$

o también como:
$$\zeta = 1 - T_0 / T_{\text{fuente}} \quad (5.2)$$

donde T_0 es la temperatura absoluta del medio al cual se entrega la energía no transformada en trabajo por la máquina térmica y T_{fuente} , evidentemente mayor que T_0 , es la temperatura, también absoluta, del medio del cual procede la energía que se desea transformar a trabajo.

Combinando (5.1) con (5.2) se obtiene:

$$Q_{rechazado}/T_0 + Q_{suministrado}/T_{fuente} = 0 \quad (5.3)$$

Donde el cociente Q/T es independiente del proceso dice Clausius, así, los valores de Q/T solo dependen del estado inicial y final, que son estados de equilibrio pues el proceso es reversible. Es decir, Q/T es una función de estado y con esta conclusión, Clausius se convierte en el responsable del concepto de Entropía.

En la terminología actual las conclusiones de Clausius y Carnot y algunas implicaciones prácticas de ellas serían (Bazúa⁷):

CONCLUSIONES

- a) Ninguna máquina térmica puede ser más eficiente que una máquina reversible, comparando su desempeño entre niveles de temperatura iguales
- b) Todas las máquinas térmicas reversibles que operan entre los mismos niveles de temperatura tienen la misma eficiencia
- c) La eficiencia de una máquina térmica reversible depende exclusivamente de los niveles de temperatura de la fuente ($T_{fuente} = T_1$) y del receptor (T_0) de calor y está dada por la siguiente expresión:

$$\zeta = 1 - T_0/T_1 \quad (5.4)$$

- d) Una máquina térmica irreversible tiene una eficiencia menor que una máquina reversible si se compara su funcionamiento entre iguales niveles de temperatura. La eficiencia de dicha máquina irreversible disminuye conforme su comportamiento se aleja de la reversibilidad es decir, a medida que aumentan las irreversibilidades. (Las irreversibilidades consumen trabajo)

IMPLICACIONES PRACTICAS

- Es imposible transformar toda la energía térmica en mecánica, una parte de ella siempre se desecha al receptor térmico de baja temperatura.
- En un proceso de transformación de la energía continuo, la temperatura del receptor térmico no debe cambiar, para ello, su capacidad receptora debe ser muy grande. Este requisito lo satisface el aire atmosférico.
- La eficiencia del proceso crece si la temperatura de la fuente aumenta, por ello se puede afirmar que, *la energía térmica es de mayor calidad a temperaturas superiores*

5.2 LAS LEYES DE LA TERMODINAMICA Y EL TRABAJO PERDIDO[#]

5.2.1 NOCIONES DE EQUILIBRIO Y REVERSIBILIDAD

El camino que conduce a una definición clara y aplicable del concepto de Trabajo Perdido, parte de las ideas de equilibrio y reversibilidad.

En un estado de equilibrio los valores de la propiedades de estado no cambian notablemente con el tiempo ni ante variaciones ligeras de las condiciones externas

En la actualidad se considera que, un proceso reversible ocurre si el sistema se mantiene en un estado de equilibrio virtual a través de todo el proceso, desde este punto de vista, un proceso reversible conecta una serie de estados de equilibrio.

Lo anterior exige que la diferencia del potencial (de temperatura, de presión y/o químico) entre el sistema y sus alrededores, el cual es la causa del proceso, sea solamente infinitesimal de forma tal que la dirección del proceso puede ser invertida, mediante un incremento o disminución infinitesimal, según el caso, del potencial de que se trate.

Cualquier proceso real ocurre irreversiblemente (particularmente los que se dan espontáneamente) por tanto, puede pensarse que un proceso reversible es como un límite al que un proceso se puede aproximar, pero nunca alcanzarlo. En este sentido, es conveniente tener presentes las siguientes consideraciones.

Un estado de equilibrio interno sucede si las propiedades del sistema son uniformes, es decir, conserva la homogeneidad, aun cuando pueda estar sufriendo un proceso irreversible como resultado de una interacción con sus alrededores. Es el caso de los *procesos cuasi-estáticos*.

Los *procesos cuasi-estáticos*, son una aproximación entre proceso real y proceso ideal o reversible, que cuando resulta válida, da lugar a importantes aplicaciones de la Termodinámica.

5.2.2 ENTROPIA E IRREVERSIBILIDAD

Aplicando los resultados de Clausius expresados en las ecuaciones (5.3) y (5.4) a cualquier proceso cíclico en el cual el sistema regresa a su estado inicial se obtiene:

$$\sum Q_{rev}/T = 0 \quad (5.5)$$

en donde, T es la temperatura del sistema a la cual se efectúa la transferencia de calor y el subíndice "rev" enfatiza la naturaleza reversible del proceso.

[#] El contenido de esta sección 5.2 se basa en el trabajo de Bazúa.⁷

Para un proceso reversible no cíclico, la cantidad $\sum Q_{rev}/T$ es una función de los estados inicial (A) y final (B) solamente, y se entiende como la suma de los cocientes Q/T a lo largo de cualquier proceso reversible entre esos estados de equilibrio e igual al cambio de entropía del sistema:

$$S_B - S_A = (\sum Q_{rev}/T)_{A \rightarrow B} \quad (5.6)$$

Si ahora consideramos una máquina térmica irreversible, su eficiencia debe ser menor que la de la máquina reversible, es decir:

$$\zeta_{irrev} < 1 - T_2/T_1 \quad \text{donde} \quad \zeta_{irrev} = W/Q_1$$

Como $W = Q_1 - Q_2$, sustituyendo en las relaciones anteriores se obtiene:

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 < 0 \quad (5.7)$$

donde Q_2 es negativo puesto que representa la energía que el sistema desecha.

Para cualquier proceso cíclico irreversible se concluye que:

$$\sum Q_{irrev}/T < 0 \quad (5.8)$$

Incluyendo en una sola expresión los resultados de (5.5) y (5.8) se tiene que para cualquier proceso cíclico:

$$\sum Q/T \leq 0 \quad (5.9)$$

donde el signo de igualdad corresponde a los procesos reversibles y la desigualdad a los irreversibles.

Con la finalidad de resaltar el resultado contenido en (5.9), se propone lo siguiente:

- Aplicando (5.9) considérese un proceso cíclico cualquiera (reversible o irreversible) entre el estado inicial A y el estado final B:

$$\sum Q/T = (\sum Q/T)_{A \rightarrow B} + (\sum Q/T)_{B \rightarrow A} \leq 0 \quad (5.10)$$

- Supóngase ahora que la trayectoria inversa $B \rightarrow A$ representa un proceso reversible, por lo tanto, de acuerdo con los argumentos que llevaron a (5.6):

$$(\sum Q/T)_{B \rightarrow A} = S_A - S_B \quad (5.11)$$

- Combinando las relaciones (5.10) y (5.11) y multiplicando por -1 la desigualdad resultante, se tiene:

$$S_B - S_A \geq (\sum Q/T)_{A \rightarrow B} \quad (5.12)$$

Esta última desigualdad nos informa que:

- En un proceso con transferencia de energía la entropía del sistema siempre aumenta
- Si la transformación del sistema sucede reversible y adiabáticamente la entropía del mismo permanece constante
- Cuando una transferencia de energía se lleva a cabo reversiblemente, el cambio de entropía es igual a $\sum Q/T$ solamente
- En procesos con transferencia de energía ocurriendo irreversiblemente, el cambio de entropía es mayor que $\sum Q/T$, lo cual quiere decir que, las irreversibilidades, cualquiera que sea su origen, producen entropía
- Por consecuencia, cualquier proceso irreversible aunque suceda adiabáticamente, es causante de que la entropía aumente

Dicho de otra forma: la entropía de un sistema crece debido a dos razones, por transferencia de calor y por las irreversibilidades del proceso.

Dado que los procesos reales son irreversibles en mayor o menor medida, todos los procesos generan entropía y esta generación (S_g) está dada por:

$$S_g = S_B - S_A - (\sum Q/T)_{A \rightarrow B} \quad (5.13)$$

Desde un punto de vista práctico entonces, S_g es una forma de medir las irreversibilidades.

En el cuadro siguiente se encuentra una relación sobre las razones de irreversibilidad comunes en la ingeniería de procesos.

CUADRO 5.1

CAUSAS DE IRREVERSIBILIDADES

1. Mezclado de corrientes que difieren en alguna propiedad: presión, temperatura o composición
2. Transferencia de calor a través de un gradiente de temperatura en cualquier equipo, por ejemplo, intercambiadores de calor.
3. Expansión súbita de una corriente sin recuperación de trabajo, por ejemplo, en una válvula
4. Transformación de trabajo en calor a causa de la fricción
 - por rozamiento de partes mecánicas en movimiento por ejemplo, bombas, compresores, turbinas, expansores
 - por el flujo de gases y líquidos

5. Transformación de energía eléctrica en calor debida a

- resistencias eléctricas
- pérdidas en motores eléctricos

6. Reacciones químicas que se llevan a cabo en condiciones alejadas del equilibrio termodinámico (velocidades altas de reacción)

5.2.3 LA ENTROPIA EN SISTEMAS ABIERTOS

En sistemas que intercambian materia con el exterior a través de corrientes de entrada y salida, debe considerarse la entropía que cada una de esas corrientes contiene.

La ecuación siguiente representa el balance de entropía alrededor de un equipo o de una sección de una planta como se representa en la Figura 5.1:

$$\frac{Q}{T_{sist}} + \sum_e s_e M_e = \sum_s s_s M_s + \Delta(s_{sist} M_{sist}) - S_g \quad (5.14)$$

[1] [2] [3] [4] [5]

Donde cada término posee el significado siguiente:

- [1] flujo de entropía por transferencia de calor desde el exterior hacia el sistema
- [2] y [3] flujos de entropía asociados a todas las corrientes de entrada y salida
- [4] acumulación de entropía en el sistema
- [5] generación de entropía por irreversibilidades ocurridas en el interior del sistema

Con base en (5.14) pueden establecerse algunas variantes:

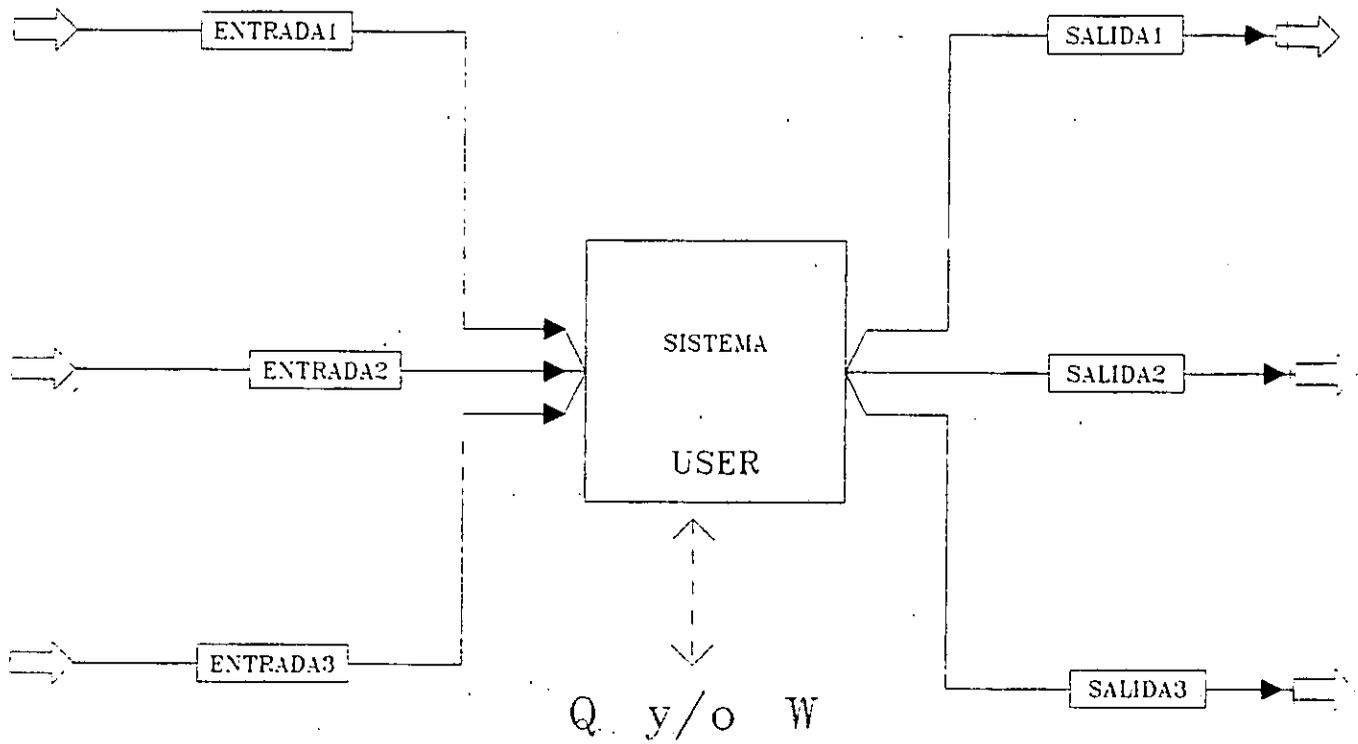
- Si el proceso es reversible o cuasi-estático, [5] es cero
- Si el proceso se da a régimen permanente [4] es cero
- Cuando el proceso es adiabático [1] se hace cero
- En un sistema cerrado, [2] y [3] no existen
- Para un sistema desplazándose a régimen permanente en un proceso reversible y adiabático, [2]= [3] solamente.

Cuando la transferencia de calor no ocurre isotérmicamente, [1] es la integral $\int \delta Q/T_{sist}$ y para evitar su evaluación se emplea la media logarítmica de las temperaturas inicial y final del sistema.

5.2.4 DETERMINACION DEL TRABAJO PERDIDO (Régimen Estacionario)

Como se desprende de lo afirmado antes, cuando en un proceso se transfiere energía en forma de calor, esta nunca puede ser aprovechada totalmente. Según lo visto, la cantidad máxima de calor que se puede transferir es proporcional a la eficiencia de Carnot, independientemente de si el sistema la recibe o entrega al exterior. Tal limitación no existe

FIGURA 5.1 ESQUEMA DE UN SISTEMA ABIERTO



cuando la energía se transfiere como trabajo. Haciendo uso del concepto de *calidad* introducido al final del Apartado 5.1, puede decirse que *el trabajo posee un 100 % de calidad y el calor no*. En virtud de lo anterior para poder relacionar uno con otro, es necesario transformar Q para representarlo como energía de la misma calidad que W , esto es el *trabajo equivalente*:

$$W_e = Q(1 - T_0/T_{fuente}) \quad (5.15)$$

De acuerdo con esto, el trabajo mecánico equivalente que en total se suministra al sistema o que el sistema recibe es:

$$W_e = W + Q(1 - T_0/T_{fuente}) = (W + Q) - Q[T_0/T_{fuente}] \quad (5.16)$$

Expresión en la cual, $Q(1 - T_0/T_{fuente})$ es un trabajo *equivalente* al calor verdaderamente transferido al sistema.

Para obtener el término $(W + Q)$ se debe recurrir al balance de energía alrededor del sistema correspondiente, en este caso, alrededor de la Figura 5.1:

ENTRADAS = SALIDA + ACUMULACION

$$\begin{aligned} (Q+W) + \sum_e [(h+gz/g_c+v^2/2g_c)_e M_e] &= \\ [1] \quad \quad \quad [2] & \\ = \sum_s [(h+gz/g_c+v^2/2g_c)_s M_s] + \Delta[(u+gz/g_c+v^2/2g_c)_{sist} M_{sist}] & \quad (5.17) \\ [3] \quad \quad \quad [4] & \end{aligned}$$

En (5.17) los términos representan:

- [1] La energía total transferida durante el proceso en forma de calor y trabajo
- [2] La energía que entra al sistema en todas las corrientes de entrada, como entalpía, energía potencial y cinética.
- [3] Las energías cinética, potencial y la entalpía que salen con las corrientes de salida del sistema.
- [4] Cantidad de energía que se acumula como energía interna, potencial y/o cinética.

Aplicando ahora (5.17) a procesos ocurriendo a régimen permanente, se tiene que:

$$(W+Q) = \sum_s [(h+gz/g_c+v^2/2g_c)_s M_s] - \sum_e [(h+gz/g_c+v^2/2g_c)_e M_e] \quad (5.18)$$

Similarmente, de (5.14) puede obtenerse Q para procesos en estado estacionario como sigue:

$$Q = [\sum_s s_e M_e - \sum_e s_e M_e - S_g] T_{sist} \quad (5.19)$$

Sustituyendo estas últimas dos expresiones en (5.16) se obtiene:

$$W_e = \sum_i [(h + gz/g_c + v^2/2g_c - sT_0 T_{sis}/T_{fuente})_i M_i] - \sum_e [(h + gz/g_c + v^2/2g_c - sT_0 T_{sis}/T_{fuente})_e M_e] + (T_0 T_{sis}/T_{fuente}) S_g \quad (5.20)$$

Ahora bien, (5.20) representa el total de energía involucrada en un proceso sucediendo en estado estacionario pero, en este total están incluidas las posibles pérdidas (*disipación*) motivo del estudio presente, las cuales se evalúan comparando el proceso hasta aquí descrito, con uno equivalente ocurriendo reversiblemente (esto es, idealmente) estrictamente a las mismas condiciones, para que la comparación adquiera sentido.

Así pues, se afirma que el trabajo equivalente perdido (W_{dp}) es:

$$(W_{dp}) = W_e - (W_{d})_{ideal} \quad (5.21)$$

De acuerdo con las conclusiones alcanzadas en los apartados anteriores, para tal proceso reversible se tiene que, $T_{sis} = T_{fuente}$ y $S_g = 0$, por lo tanto:

$$(W_{d})_{ideal} = \sum_i [(h + gz/g_c + v^2/2g_c - sT_0)_i M_i] - \sum_e [(h + gz/g_c + v^2/2g_c - sT_0)_e M_e] \quad (5.22)$$

y la diferencia entre (5.20) y (5.22) nos da el resultado buscado:

$$(W_{dp}) = (\sum_i s_i M_i - \sum_e s_e M_e) T_0 (1 - T_{sis}/T_{fuente}) + (T_0 T_{sis}/T_{fuente}) S_g \quad (5.23)$$

Si en (5.23) se sustituye S_g por su valor de la ecuación (5.14) para procesos estacionarios, se obtiene una expresión equivalente:

$$(W_{dp}) = [(\sum_i s_i M_i - \sum_e s_e M_e) - Q/T_{fuente}] T_0 \quad (5.24)$$

De igual manera, si en (5.24) se eliminan los términos de entropía de las corrientes de entrada y salida mediante la misma ecuación (5.14) se obtiene otra ecuación análoga:

$$(W_{dp}) = T_0 [S_g + Q(1/T_{sis} - 1/T_{fuente})] \quad (5.25)$$

En esta última ecuación se hace evidente que el trabajo perdido se debe a:

- La generación de entropía dentro del sistema (S_g)
- El aumento de entropía por la irreversibilidad en la transferencia de energía a través del gradiente de temperatura ($T_{sis} - T_{fuente}$)

Como en el caso de sistemas cerrados, las irreversibilidades del proceso son las responsables de que se necesite más energía que la mínima o ideal para efectuar el proceso.

El trabajo perdido es proporcional a el incremento total de entropía y T_0 es la constante de proporcionalidad.

Si en la ecuación (5.16) sustituimos solo el balance de energía expresado en la ecuación (5.18) se obtiene:

$$W_e = \sum_e [(h + gz/g_c + v^2/2g_c) M_e] - \sum_d [(h + gz/g_c + v^2/2g_c) M_d] - QT_0/T_{fuente} \quad (5.26)$$

Con las ecuaciones (5.22), (5.24) y (5.26) se pueden realizar los cálculos de energía con los cuales, se lleva a cabo el análisis termodinámico de un proceso.

En términos prácticos, $(W)_p$, representa el potencial de ahorro de energía en el proceso, por tanto, reducir su valor equivale a disminuir el consumo de energía, para ello hay que reducir las irreversibilidades del proceso, es decir, los gradientes de presión, temperatura, y/o composición.

Algunos cambios posibles en un proceso que conducen a reducir las pérdidas de energía son:

C U A D R O 5.2

MODIFICACIONES FACTIBLES PARA AHORRAR ENERGIA

1. El agua de retorno al domo de una caldera debe tener la mayor temperatura posible para acercarla a la temperatura del agua del domo
2. Aumentar la presión a la cual se genera vapor para disminuir el gradiente de temperatura entre el agua en ebullición y los gases de combustión
3. Eliminar válvulas de expansión y poner en su lugar turbinas que recuperen trabajo
4. Operación del equipo motriz (bombas, compresores, turbinas) cerca de su punto de mayor eficiencia
5. Reemplazar equipo motriz que tenga baja eficiencia por otro con diseño más apropiado y que opere cerca de su punto de mayor eficiencia
6. Diseñar los procesos de separación a contracorriente para acercar en composición a las corrientes que se deben mezclar
7. Localizar apropiadamente el plato de alimentación a una columna de destilación
8. Aumentar el factor de potencia evitando la transformación de energía eléctrica en calor
9. Diseño de los reactores químicos para que la curva de operación esté cerca de la curva de equilibrio
10. Integración térmica de procesos para reducir los gradientes de transferencia de calor
11. Instalar equipos recuperadores de calor como precalentadores de aire de combustión, generadores de vapor de baja presión, precalentadores de agua de alimentación de calderas.

El autor cuyo estudio hemos seguido⁷ recomienda la siguiente metodología:

CUADRO 5.3**METODOLOGIA PARA EL ANALISIS TERMODINAMICO DE PROCESOS**

- a) Establecer condiciones de operación del proceso que se desea estudiar. Se debe procurar que la operación sea estable y representativa de las condiciones normales de operación.
- b) Efectuar mediciones de temperatura, presión, flujo y composición de las corrientes de proceso. En lo posible las mediciones deben ser simultáneas y del mayor número posible de corrientes de proceso y de servicios (vapor, agua, gas, combustible, electricidad)
- c) Dividir el proceso en secciones de modo que se conozcan las condiciones de las corrientes de entrada y salida. Cada sección se considerará como un sistema termodinámico abierto. De preferencia se procurará que cada sección incluya el menor número de equipos posibles. Las corrientes de los servicios deben quedar fuera del sistema, de modo que sea clara la cantidad de trabajo o calor suministrada al proceso. En este caso se entiende por servicio la corriente que suministra energía al proceso
- d) Efectuar los balances de materia y energía en cada sección. En caso de que no se cumplan, deberá revisarse las condiciones de las corrientes de proceso y servicios regresando al punto b). En caso de persistir la inconsistencia de los balances de materia y energía, será necesario revisar los medidores y garantizar que las lecturas reflejen correctamente los valores de las propiedades que se miden
- e) Calcular la generación de entropía, el trabajo perdido y la energía ideal o trabajo equivalente mínimo, en cada sección del proceso y poner los valores obtenidos en una tabla. En esta tabla se incluirá el calor, el trabajo y el trabajo equivalente que necesitó cada sección del proceso
- f) Calcular la eficiencia con que utiliza la energía en cada sección del proceso
- g) Listar las causas de irreversibilidades presentes en cada una de las secciones del proceso
- h) Proponer modificaciones al proceso que tiendan a reducir las irreversibilidades, sobre todo en las secciones donde se tienen los valores más altos de trabajo perdido y las condiciones más desfavorables de eficiencia de uso de la energía

6.3 ALGORITMO Y CONDICIONES PARA EL CALCULO

Para el cálculo de las irreversibilidades ocurridas en el proceso, nos basamos en los resultados del balance de energía y en los cálculos de entropía proporcionados por ASPEN. Esta información aparece en los reportes que para cada corriente del proceso se ofrecen en el Apéndice IV. Una vez evaluadas las irreversibilidades, se determinó el trabajo perdido en cada caso.

Los cálculos se efectuaron para todos los equipos y partes del proceso, sin embargo, reportamos aquí solo los resultados más significativos. Omitimos por ejemplo, bombas e intercambiadores ubicados en recirculaciones externas, mezcladores, y válvulas. La temperatura de referencia fue de 25 °C ($T_0 = 298^{\circ}K$).

El algoritmo de cálculo empleado fue el siguiente:

- 0) Establecer la sección de interés
- 1) Ubicar las corrientes de entrada y las corrientes de salida así como sus valores de Flujo, h y s , para la sección escogida
- 2) Evaluar el Q y W correspondientes
- 3) Calcular ΔH
- 4) Verificar que $\Delta H = Q + W$
- 5) Obtener ΔS_{Sist}
- 6) Determinar ΔS_{Abred}
- 7) Calcular $\Delta S_{Total} = (S_g)T$
- 8) Evaluar W_P

Para el cálculo de la temperatura logarítmica media T_{lm} se consideraron las siguientes condiciones para las corrientes auxiliares en los intercambiadores :

- a) Cuando en un intercambiador de calor se enfría con agua, la temperatura de entrada de esta se tomo de 25 °C
- b) Cuando se enfría con salmuera, dicha temperatura se consideró de -4 °C (La información sobre este dato en el manual de operación de la planta es confuso)
- c) Debido a la carencia de información sobre las condiciones de operación de estos intercambiadores (del lado de la corriente fría), se procuró, siempre que fue posible, establecer diferencias de 10 °C como mínimo entre la salida de la corriente fría y la entrada de la corriente caliente. En los enfriadores con agua se impuso una temperatura de salida única igual a 30°C
- d) En el caso de los hervidores, la energía que se ocupa en la planta procede de vapor ligeramente sobresaturado de baja presión. Sus condiciones de entrada fueron :

$$\begin{aligned}
 T &= 156 \text{ °C} \\
 P &= 4.8 \text{ kg/cm}^2 \text{ Abs.} \\
 S &= -0.593 \text{ kcal/(h-°K)}
 \end{aligned}$$

A la salida, dicho fluido caliente sale condensado y con los siguientes valores para sus propiedades:

$$\begin{aligned}
 T &= 149.7 \text{ °C} \\
 P &= 4.8 \text{ kg/cm}^2 \text{ Abs} \\
 S &= -1.789 \text{ kcal/(h-°K)}
 \end{aligned}$$

De esta manera la transferencia de calor se lleva a cabo a 149.7 °C.

En el Apéndice V se encuentran la información empleada y los resultados de estos cálculos para cada una de las partes del proceso.

Como un ejemplo de la forma en que se aplicó el algoritmo propuesto, se presenta el caso del **Posenfriador AEA-139** cuya configuración puede verse claramente en la hoja ¼ del Diagrama de Flujo de la Simulación (Apéndice II), en el extremo derecho.

Corrientes de entrada : 5
 Corrientes de salida : 6, 9

$$Q = -10.23885 \text{ MMkcal/h}$$

$$W = W_{\text{AGA-149}}$$

$$W = 5.429854 \text{ kw} = 4671.8464 \text{ kcal/h} = 0.0046718464 \text{ MMkcal/h}$$

DATOS DE CORRIENTES:

Corriente	Flujo kg/h	H MMkcal/h	S kcal/(kg-°K)
5	68267.125	-50.677	-0.059
6	51552.766	-2.202	-0.004
9	16714.365	-58.709	-2.023

$$\Delta H = -10.234 \text{ MMkcal/h}$$

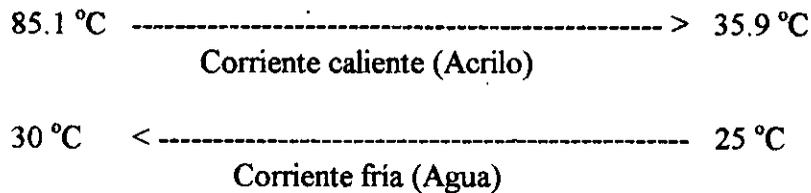
$$Q + W = -10.234178 \text{ MMkcal/h}$$

$$\Delta H = Q + W$$

RESULTADOS : (ΔS en kcal/(h-°K), W_P en kcal/h)

ΔS_{Sist}	ΔS_{Alred}	$\Delta S_{\text{Total}} = (S_g)_T$	W_P
-29991.611	34072.712	4081.101	1216168.1

Para el cálculo de ΔS_{Alred} se determinó la temperatura logarítmica media (T_{lm}) con base en el perfil de temperaturas siguiente :



$$T_1 = 25 \text{ °C} = 298 \text{ °K}$$

$$T_2 = 30 \text{ °C} = 303 \text{ °K}$$

$$T_{lm} = 300.5 \text{ °K}$$

$$\Delta S_{\text{Alred}} = 10238850/300.5 = 34072.712 \text{ kcal/(h-°K)}$$

5.4 SINTESIS DE RESULTADOS

CUADRO 5.4

IRREVERSIBILIDADES Y TRABAJO PERDIDO

PLANTA DE ACRILONITRILO, SN. MARTIN TEXMELUCAN PUE. 1997

<u>Sistema</u>	<u>Subsistema</u>	<u>S_g kcal/h-°K</u>	<u>S_g Total kcal/h-°K</u>	<u>W_p Mkcal/h</u>	<u>% W_p</u>
ADA-101 (Apagado)			1892.2407	563.887	11.23
AEA-139 (Posenfriador)			4081.101	1216.1	24.22
ADA-103 (Absorbedora)			1713.7675	510.703	10.17
	Columna	1223.5311			
	Recirculación	490.2365			
ADA-104 (Recuperación)			4102.7710	1222.626	24.35
	Columna	3917.7607			
	Recirculación	185.008			
AEA-113/AFA-111 (Sobre ADA-104)			725.62676	216.237	4.31
ADA-105 (Fracciona Aceto)			1027.58	306.218	6.10
ADA-106 (Elimina Cianhídrico)			1267.3055	377.657	7.52
	Columna	1093.4078			
	Recirculación	106.8829			
ADA-107 (Producto)			1523.1253	453.891	9.04
AEA-104 (Vaporiza Propileno)			202.8680	60.455	1.20
AEA-105 (Vaporiza Amoniaco)			312.8100	93.217	1.86
TOTALES:				5020.991	100.0

Con la finalidad de destacar posibles razones de estos resultados, a continuación se tabulan algunos datos de los equipos sujetos a análisis, de acuerdo con los resultados de la simulación.

Equipo	No. de etapas	Energía Usada Mkcal/h	Gradientes de Temperatura	% de W_p
ADA-101	5	0.0	147	11.23
AEA-139	1	-10180	49.1	24.22
ADA-103	64	-1353	24.16 y 34.96	10.17
ADA-104	90	+11976	46	24.35
ADA-105	15	0.0	13	6.10
AEA-113	1	-2146.687	32.1	4.31
ADA-106	64	+1389	60.7	7.52
ADA-107	51	-1529	19.2	9.04
AEA-104	1	+500.5	31.4	1.20
AEA-105	1	+852.5	14.5	1.86

ADA-104 concentra el 24.35% del trabajo perdido, y esto coincide con que es la columna que más trabajo de separación realiza y la que mayor cantidad de energía ocupa aun cuando, su gradiente de temperatura no es el más grande. Este alto consumo de energía es característico de las destilaciones azeotrópicas.

Es notable que el segundo lugar en trabajo perdido lo ocupa AEA-139 con un cantidad casi igual a ADA-104, pero con una sola etapa de contacto líquido vapor, sin embargo, maneja una cantidad de energía equivalente a la que se ocupa en la columna de recuperación. Su gradiente de temperatura también es comparable al de ADA-104.

Los lugares tercero y cuarto los ocupan ADA-101 y ADA-103 respectivamente, y el trabajo perdido en ellas es comparable. En el caso de la columna de apagado, la razón de sus irreversibilidades se observa en el enorme gradiente de temperaturas entre la corriente efluente del reactor y el caudal de Agua de enfriamiento. Debe destacarse también que como resultado de ese contacto en este equipo ocurre la evaporación de más de 6000 kg/h de Agua.

En ADA-103, la absorción sucede con una extracción de energía a través de la corriente de recirculación del equipo cuyo valor es comparable a los flujos de energía en ADA-106 y ADA-107, y por esta razón, al interior de la torre se producen dos gradiente de temperatura de 24 y 35° (ver perfiles de temperaturas en el Apéndice V) que parecen explicar la escala en que se pierde trabajo en este equipo.

Del resto de segmentos del proceso cuyas pérdidas se evaluaron, lo más sobresaliente es que los vaporizadores, con su fase de expansión altamente irreversible, no contribuyen más que con 3.06 % al trabajo perdido total.

CONCLUSIONES

Las dificultades que presentó la simulación de la planta están en correspondencia directa con las características de los procesos de separación que en ella ocurren y con la naturaleza de la mezcla a separar (una mezcla altamente no-ideal).

En la torre de apagado (ADA-101) la problemática tuvo que ver con, el algoritmo para la convergencia de este bloque, la representación de las reacciones químicas que en este equipo ocurren, los parámetros de modelo para la combinación Agua-Acido Acrílico y la ubicación de las corrientes de corte correspondientes a las dos recirculaciones de la torre.

En la columna absorbedora (ADA-103) los conflictos se refieren al algoritmo convergencia y a la integración del sistema de transferencia de calor en su recirculación

En la torre de recuperación (ADA-104) las dificultades se dieron en torno a los parámetros de modelo para la descripción del sistema Agua-Acrilonitrilo-Acetonitrilo por la presencia de dos azeótropos binarios y, una convergencia ligeramente inestable por su interdependencia con ADA-105, pero sobre todo, con un decantador en donde ocurre equilibrio líquido-líquido (AFA-111)

En ADA-106, donde se separa el Acido Cianhídrico, se enfrentó la inestabilidad en la convergencia relacionada con la configuración de la columna (recirculación interferida por el decantador AFA-116) y el empleo de Modelos Termodinámicos diferentes en la columna y en su equipo periférico.

En ADA-107 la torre de producto, fue la interdependencia entre columna y decantador (AFA-117) la dificultad más importante.

En término generales, las soluciones se encontraron de la siguiente forma:

- Exploración de distintos algoritmos de convergencia en cada equipo
- Examen y selección de entre distintos juegos de parámetros de Modelo
- Sintonización de algunos parámetros de Modelo. (Agua-Acido Acrílico, Agua-Acetonitrilo, Acrilonitrilo-Agua)
- Variaciones pequeñas en algunas especificaciones de diseño
- Pruebas con distintas ubicaciones de las corrientes de corte

Integrar la simulación de la planta en su conjunto no fue posible en una sola corrida.

La solución a este conflicto se dio mediante la adopción de un algoritmo de convergencia escalonado.

Los problemas dominantes fueron:

- Garantizar procesos de convergencia estables y seguros
- Disponer Parámetros de Modelo confiables y dentro de los rangos de composición (y temperatura) que los diferentes equipos demandan

La aproximación alcanzada en el balance de materia total es buena (del orden de los 20 grs.)

El producto obtenido (Acrilonitrilo) se encuentra en el rango de alta pureza.

En cuanto al análisis que sobre el uso de la energía en la planta se hizo, se deduce que las pérdidas evaluadas se deben, principalmente, a los altos caudales de energía transferida en forma de calor en el Posenfriador (AEA-139) y en la columna de recuperación (ADA-104) donde ocurre una destilación extractiva que, por naturaleza, demanda grandes cantidades de energía.

Quedaría pues la posibilidad de reducir el trabajo perdido en la planta, aprovechando simultáneamente la energía que en el Posenfriador se transfiere por la vía de su modificación:

- a) Empleando no agua de enfriamiento sino precalentando agua para calderas
- b) Aproximando las temperaturas del *lado caliente* lo más posible (15 o 20°C). Esta medida obligaría a modificar el área del equipo

Un simulador de procesos, no reemplaza lo más útil de todas las herramientas, el sentido común. Siempre hay que usar el juicio (basado en el conocimiento) para evaluar los errores de simulación o resultados sospechosos para encontrar sus orígenes.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

BIBLIOGRAFIA

- 1) Sadeq, J., Duarte, H. and Serth, R., Anomalous Results from Process Simulators. *Chem. Eng. Educ.*, Vol. 31, No. 1, 1997.
- 2) Pérez Cisneros, E. S., Modelling, Design and Analysis of Reactive Separations Processes. *The Technical University of Denmark*, Tesis Doctoral, 1997
- 3) Carlson, E., Don't Gamble with Physical Properties for Simulations. *Chem. Eng. Progress*, October, 1996.
- 4) Kister, H. Z., Troubleshoot Distillation Simulations. *Chem. Eng. Progress*, June, 1995.
- 5) Zeck, S., The effects of Thermodynamic data on the Design and Operation of Distillation Columns. *International Chemical Engineering*, Vol. 33, No. 2, 1993.
- 6) Gani, R. and Fredenslund, Aa., Efficient and Accurate Computation of Thermodynamic Properties for Design of Separation Processes. *Trans IChemE.*, Vol. 70, Part A, September, 1992.
- 7) Bazúa, E., Bases termodinámicas para el uso eficiente de la energía. *Facultad de Química. UNAM*, 1992.
- 8) Laroche, L., Bekiaris, N., Andersen, W. and Morari, M., The Curious Behavior of Homogeneous Azeotropic Distillation-Implications for Entrainer Selection. *AICHE Journal*, Vol. 38, No. 9, 1992.
- 9) Zeck, S., Thermodynamics in Process Development in the Chemical Industry-Importance, Benefits, Current State and Future Development. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 70, 1991.
- 10) Schwartzenruber, J., Renon, H. and Watanasiri, S., K-Values for Non-Ideal Systems: an Easier Way. *Chem. Eng.*, March, 1990.
- 11) Schwartzenruber, J. and Renon, H., Extension of UNIFAC to High Pressures and Temperatures by the Use of a Cubic Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 28, No. 7, 1989.
- 12) Gubbins, K., The Future of Thermodynamics. *Chem. Eng. Progress*, February, 1989.
- 13) Schwartzenruber, J., Ponce-Ramirez, L. and Renon, H., Prediction of the Binary Parameters of a Cubic Equation of State from a Group-Contribution Method. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 25, No. 3, 1986.
- 14) Urlic, L., Campaña, H. and Gani, R., Adapting Thermodynamic Models for Design and Simulation of Separation Processes. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 24, No. 4, 1985.
- 15) Krishnamurthy, R. and Taylor, R., A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes. Part I: Model Description and Method of Solution. Part II: Comparison with Experiment. *AICHE Journal*, Vol. 31, No. 3, 1985.
- 16) Mathias, P. M., A Versatile Phase Equilibrium Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 22, No. 3, 1983.
- 17) Christiansen, L. J., Michelsen, M. L. and Fredenslund, A., Naphtali-Sandholm Distillation Calculations for NGL Mixtures Near the Critical Region. *Comp. Chem. Eng.*, Vol. 3, No. 10, 1979.
- 18) Peng, D. Y. and Robinson D. B., A New Two Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 15, No. 1, 1976.

- 19) Fredenslund, A., Jones, R. L. and Prausnitz, J. M., Group Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AICHE Journal*, Vol. 21, No. 6, 1975.
- 20) Soave, G., Equilibrium Constants for a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 27, No. 6-A, 1972.
- 21) Renon, H. and Prausnitz, J. M., Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AICHE Journal*, Vol. 14, No. 1, 1968.
- 22) Burningham, D. W. and Otto, F. D., Which Computer Design for Absorbers?. *Hydrocarbon Processing*, Vol. 46, No. 10, 1967.
- 23) Schonbeck, R., OSW: Newest Acrylonitrile Process. *Hydrocarbon Processing*, Vol. 46, No. 8, 1967.
- 24) Wang, J. C., Henke, G. E., Tridiagonal Matrix for Distillation. *Hydrocarbon Processing*, Vol. 45, No. 8, 1966.
- 25) Wilson, G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 86, p. 127, 1964.
- 26) Henley, E. J. and Seader, J. D., Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering. *John Wiley & Sons*, 1981.
- 27) Prausnitz, J. M., Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. *Prentice-Hall Inc.*, 1969.
- 28) Kister H. Z., Distillation Design. *McGraw-Hill, New York*, 1992.
- 29) Henley, E. and Rosen, E., Material and Energy Balance Computations. *John Wiley and Sons, Inc.*, 1969
- 30) Westerberg, A. W., Process Flowsheeting. *Cambridge University Press*, 1979.
- 31) Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K., The Properties of Gases and Liquids. *Third Edition, McGraw-Hill, New York*, 1977.
- 32) Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E., The Properties of Gases and Liquids. *4th. ed., McGraw-Hill, New York*, 1987.
- 33) Smith, J. M. and Van Ness, H. C., Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. *Fourth Edition, McGraw-Hill*, 1987.
- 34) Ramírez, G., Análisis de las secciones de síntesis y refrigeración de una planta de amoniaco. *Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de licenciatura*, 1995.
- 35) Morales, J. A. Estudio para Eficientar las Zonas de Recuperación y Purificación de la Planta de Acrilonitrilo del CPI-PEMEX. *Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de Maestría*, 1992.
- 36) Manual de Operación y Diagrama de Flujo del Proceso, Planta de Producción de Acrilonitrilo. *Complejo Petroquímico Independencia PEMEX, Sn Martín Texmelucan Pue.*
- 37) Manual de ASPEN PLUS. *Aspen Technology, Inc.*, 1995.
- 38) DECHEMA Chemistry Data Series. *Vol. I, Part 1a., Supplement 1.*
- 39) Encyclopedia of Chemical Technology. *Fourth edition, Vol. 1, 6 y 7.*
- 40) Encyclopedia of Industrial Chemistry. *ULLMANN'S. Vol. A1 y A 17, 1985*
- 41) Encyclopedia of Chemical Processing and Design. *John J. Mc. Ketta*, Vol. 1, 1976
- 42) García-Colín, S. L., De la Máquina de Vapor al Cero Absoluto (Calor y Entropía). *SEP-FCE, La Ciencia Desde México*, No. 5

APENDICE I

Diagrama de Flujo del Proceso (DFP)

(Información de diseño)

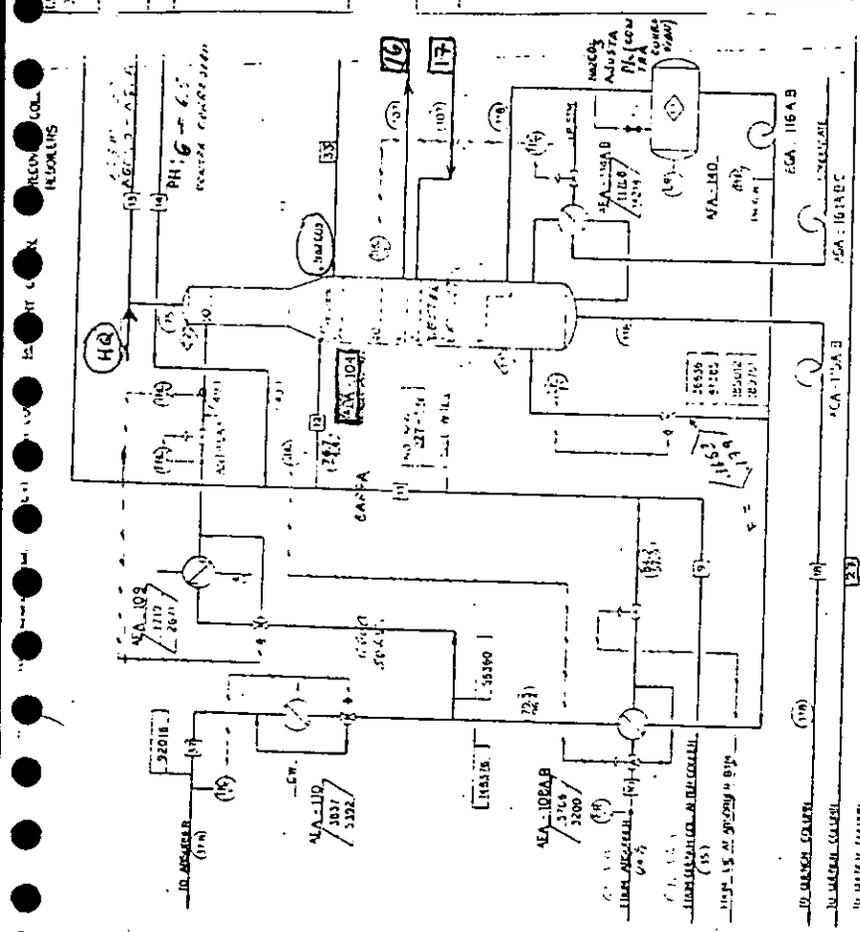
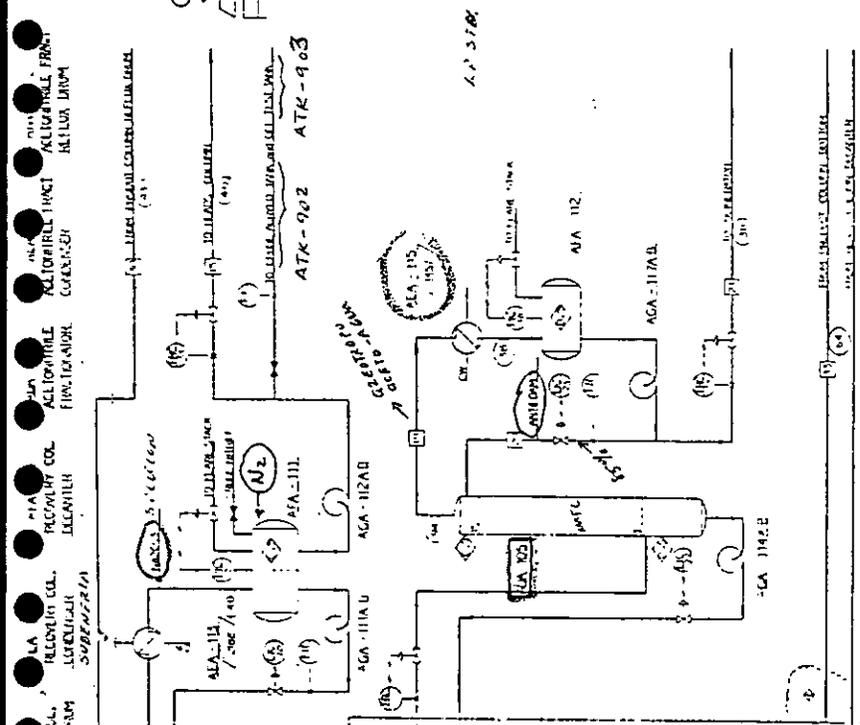
I.A Sección de Reacción

I.B Sección de Recuperación (Hoja 1/2)

I.C Sección de Recuperación (Hoja 2/2)

I.D Sección de Purificación

LEGEND
 STREAM NO. (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14) (15) (16) (17) (18) (19) (20)
 TEMPERATURE (°C) (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14) (15) (16) (17) (18) (19) (20)
 PRESSURE (kg/cm²) (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14) (15) (16) (17) (18) (19) (20)
 FLOW RATE (kg/hr) (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14) (15) (16) (17) (18) (19) (20)
 PARAMETERS AT COLLECTION POINTS



AGA-111AD RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AB RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AC RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AD RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AE RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AF RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AG RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AH RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AI RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AJ RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AK RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AL RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AM RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AN RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AO RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AP RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AQ RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AR RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AS RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AT RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AU RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AV RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AW RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AX RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AY RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-111AZ RECOVERY C.C. WATER PUMPS

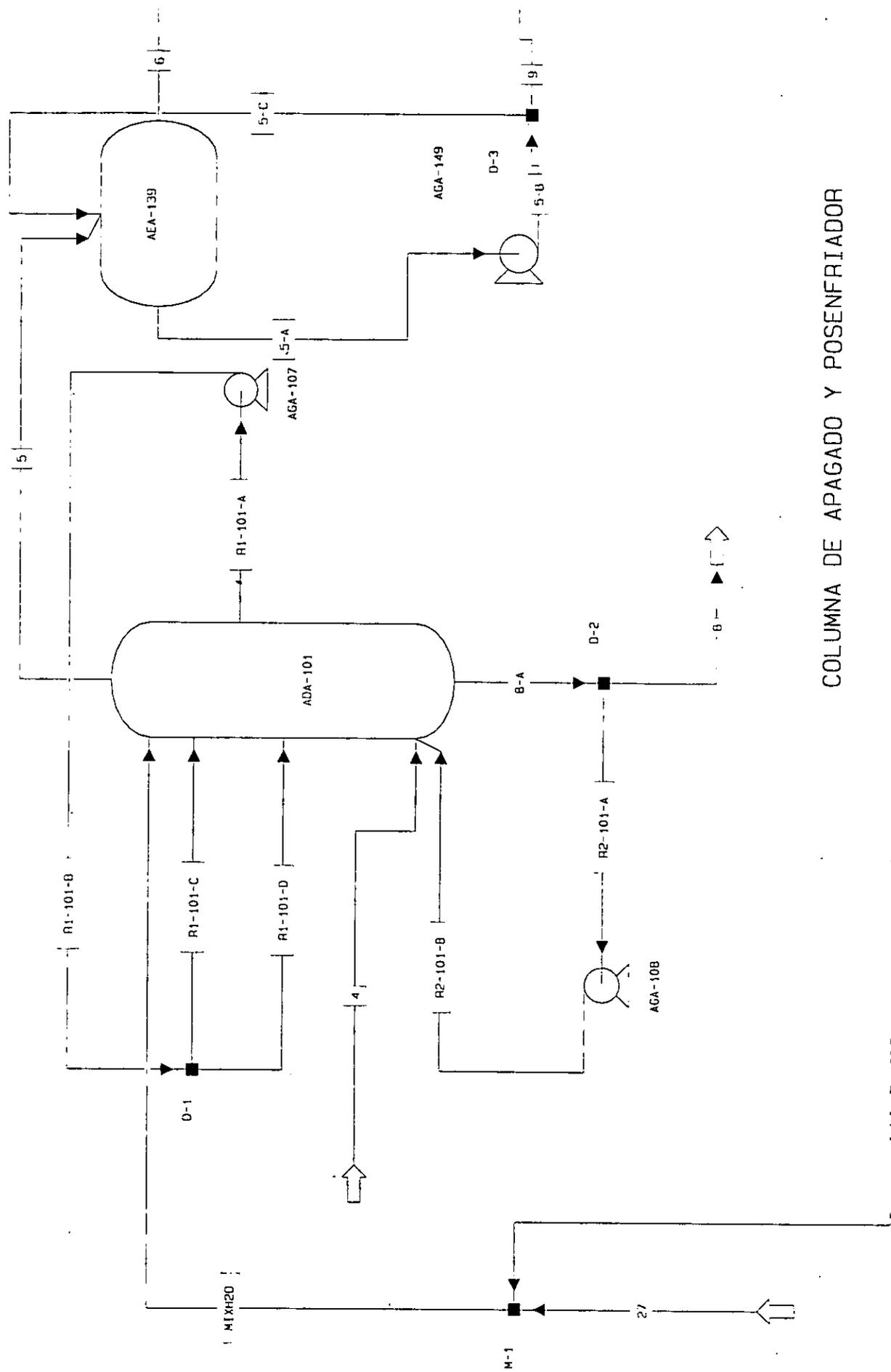
AGA-112AD RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AB RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AC RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AD RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AE RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AF RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AG RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AH RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AI RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AJ RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AK RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AL RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AM RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AN RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AO RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AP RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AQ RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AR RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AS RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AT RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AU RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AV RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AW RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AX RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AY RECOVERY C.C. WATER PUMPS
 AGA-112AZ RECOVERY C.C. WATER PUMPS

APENDICE II

Diagrama de Flujo de la Simulación

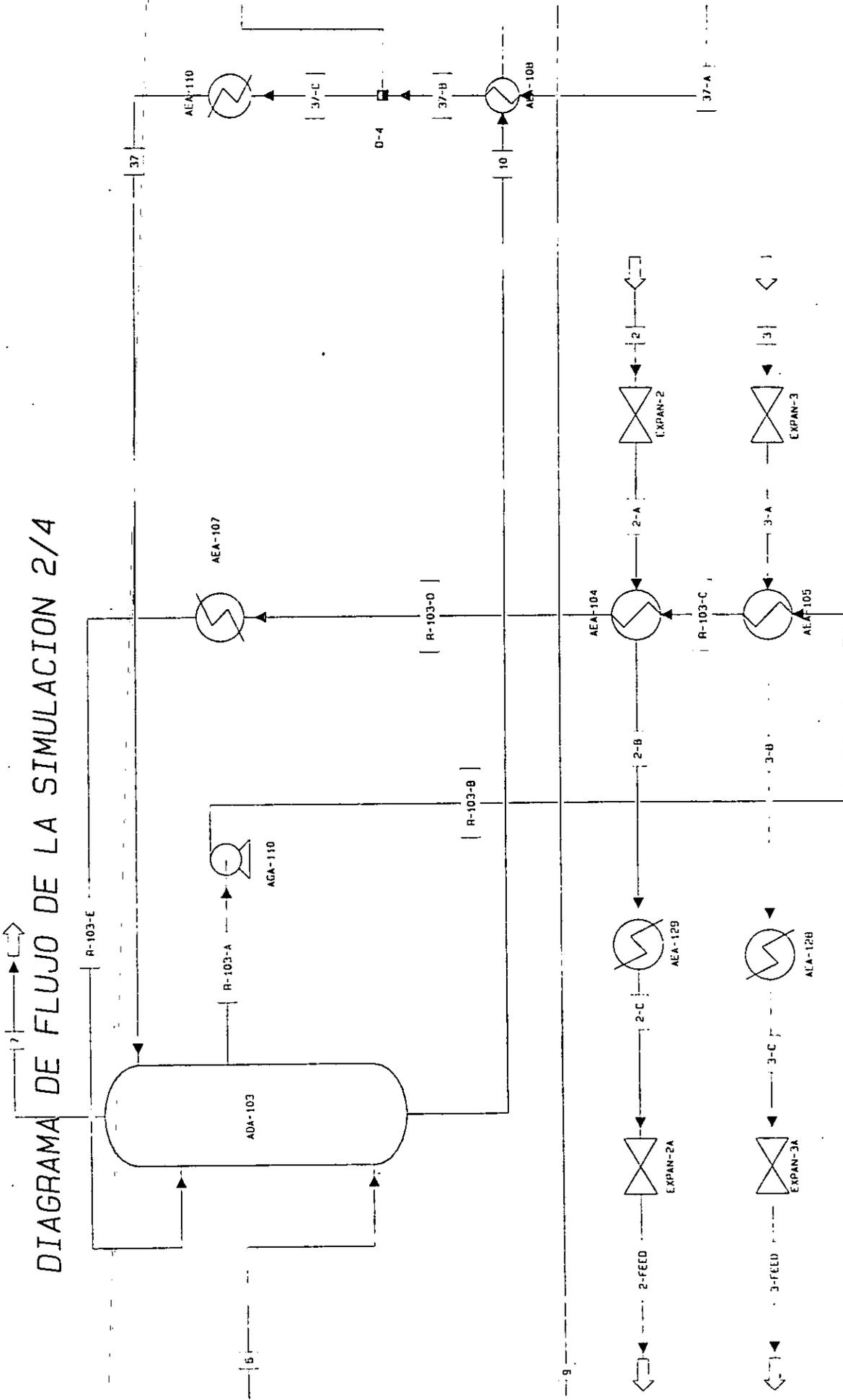
- II.A Columna de Apagado y Posenfriador
- II.B Absorbedora y Vaporizadores de Amoniaco y Propileno
- II.C Columnas de Recuperación y Rectificadora
- II.D Columnas de Despunte/Secadora y de Producto

DIAGRAMA DE FLUJO DE LA SIMULACION 1/4



COLUMNA DE APAGADO Y POSENFRIADOR

DIAGRAMA DE FLUJO DE LA SIMULACION 2/4



ABSORBEDORA Y VAPORIZADORES DE AMONIACO Y PROPILENO

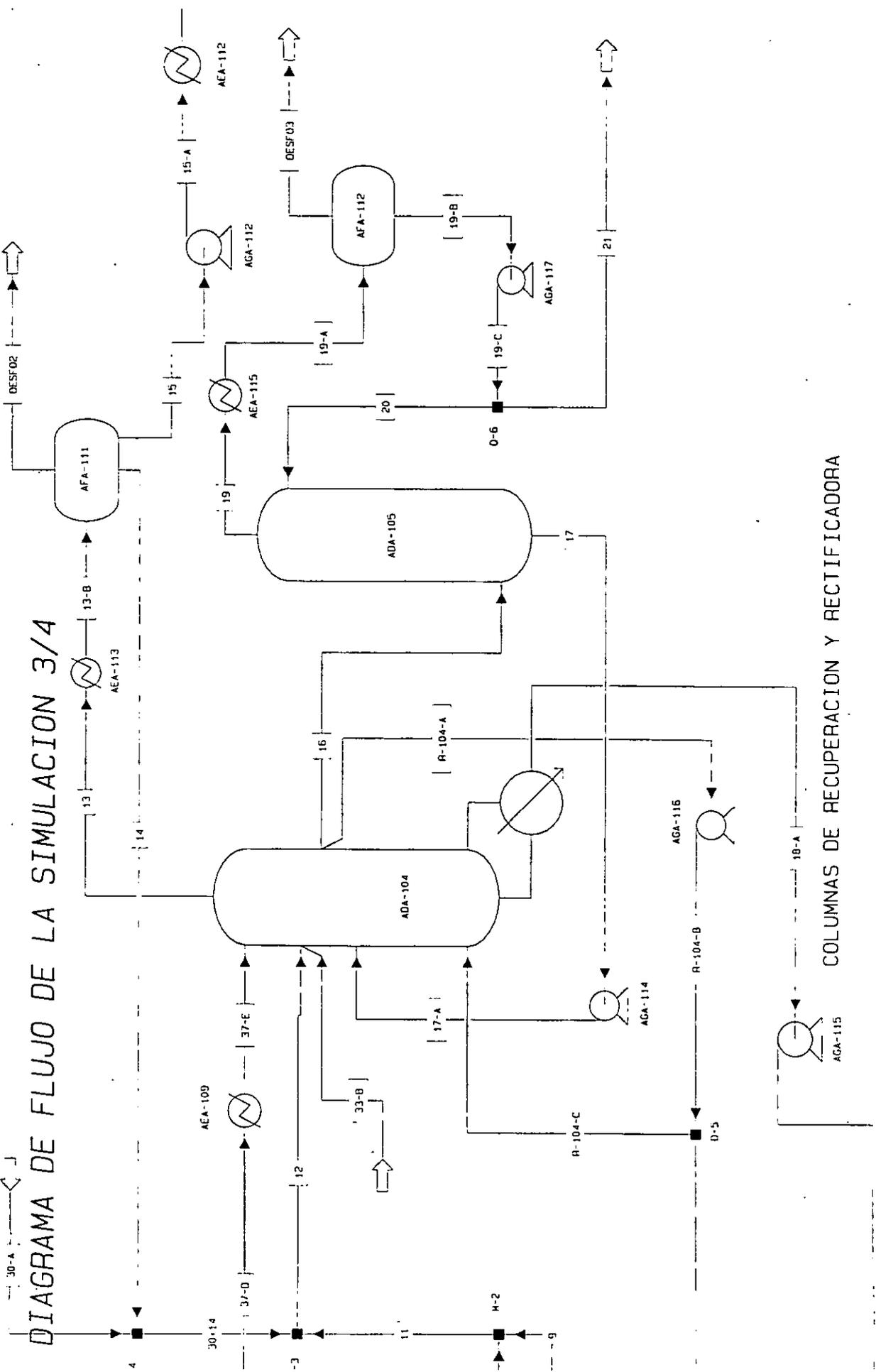
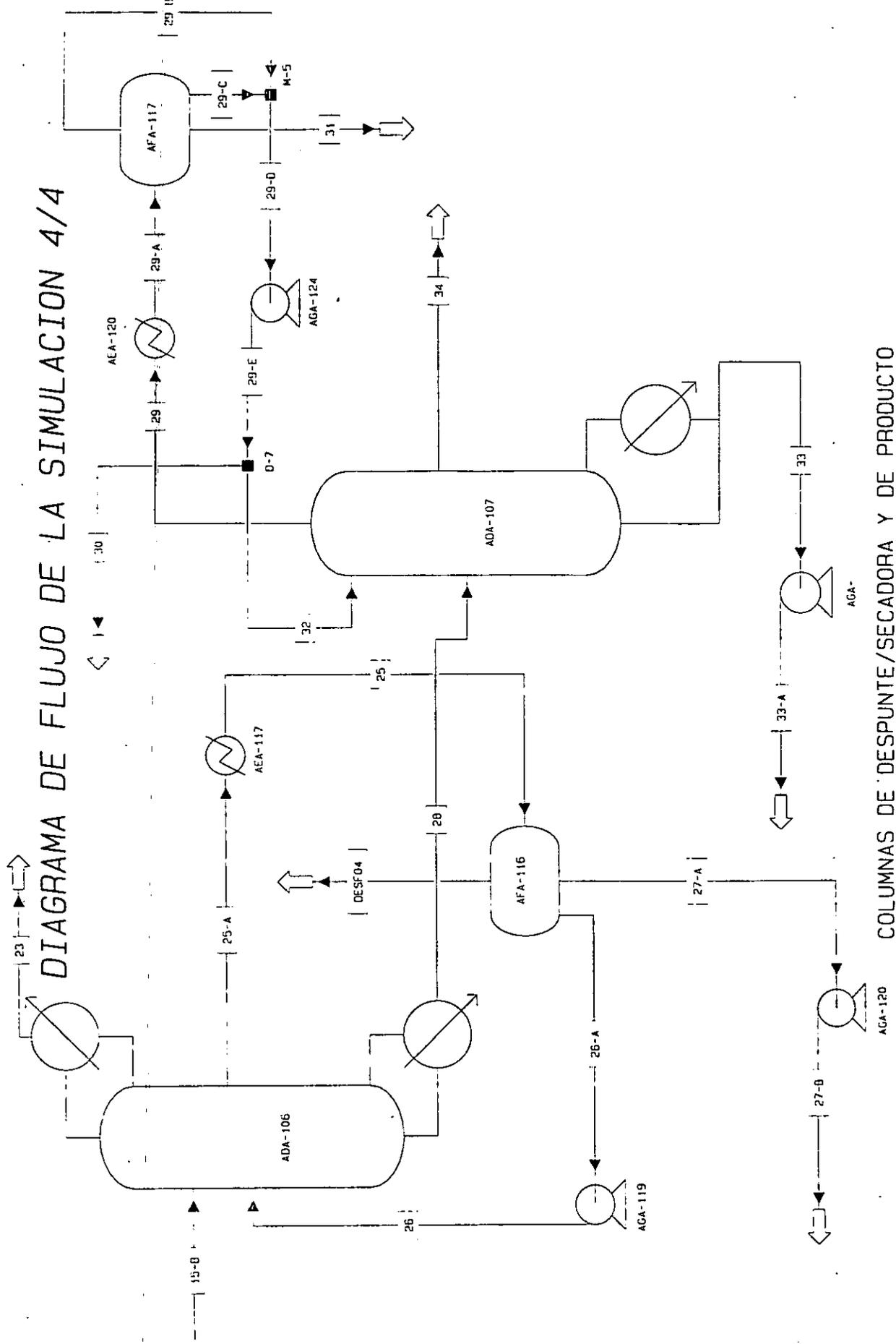


DIAGRAMA DE FLUJO DE LA SIMULACION 3/4

COLUMNAS DE RECUPERACION Y RECTIFICADORA

DIAGRAMA DE FLUJO DE LA SIMULACION 4/4



APENDICE III

Parámetros de Interacción Binaria Empleados

III.A Modelo NRTL-1

III.B Modelo NRTL-2

III.C Modelo de Wilson

PARAMETROS BINARIOS: MODELO DE WILSON

C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----
 Description: Units: METCKGCM

...Enter binary correlation coefficients.....

ParamName	WILSON	DataSet	1	Databanks	VLE-IG	VLE-LIT
Estimate	NO	Temp	Units	C	Prop	Units
CompID i:	ACRILO	ACRILO		ACRILO		ACRILO
j:	ACETO	CIANIDRI		AGUA		ACROLEIN
aij	0.0	0.0		0.0		0.0
aji	0.0	0.0		0.0		0.0
bij	-201.7438	-108.5237		-1200		30.54610
bji	130.9430	232.1270		-2150		-76.31100
cij	0.0	0.0		0.0		0.0
cji	0.0	0.0		0.0		0.0
dij	0.0	0.0		0.0		0.0
dji	0.0	0.0		0.0		0.0
Tlower	39.70000	14.90000		0.0		36.80000
Tupper	81.80000	78.00000		1000.000		56.10000

Description: Units: METCKGCM

...Enter binary correlation coefficients.....

ParamName	WILSON	DataSet	1	Databanks		
Estimate	NO	Temp	Units	C	Prop	Units
CompID i:	ACETO	AGUA		AGUA		ACETO
j:	AGUA	ACRYLIC		ACROLEIN		H3N
aij	-.8487000	0.0		0.0		0.0
aji	1.015800	0.0		0.0		0.0
bij	-386.6064	170.0969		-600.1302		-170.3321
bji	-707.3456	-893.9687		-774.7945		246.8443
cij	0.0	0.0		0.0		0.0
cji	0.0	0.0		0.0		0.0
dij	0.0	0.0		0.0		0.0
dji	0.0	0.0		0.0		0.0
Tlower	60.00000	100.4000		18.35000		9.000000
Tupper	94.90000	120.5000		92.10000		140.5000

APENDICE IV

Resultados de la simulación

- IV.A Corrientes Principales del Proceso
- IV.B Perfil de Temperatura en Cada Columna
- IV.C Perfil de Flujo en Cada Columna

RESULTADOS DE LA SIMULACION: CORRIENTES 4 A.8

Display STREAMS	4	5	6	7	8
Units:	From	ADA-101	AEA-139	ADA-103	D-2
Format: CHEM_M	To	ADA-101	AEA-139	ADA-103	
	Phas	VAPOR	VAPOR	VAPOR	LIQUID
Temperature [C]	232.0	85.0	35.9	36.4	84.0
Pressure [KG/SQCM]	1.685	1.650	1.650	1.200	1.650
Vapor Frac	1.000	1.000	1.000	1.000	0.000
Mole Flow [KMOL/HR]	2276.559	2615.400	1727.474	1601.743	494.309
Mass Flow [KG/HR]	62217.500	68249.172	51754.785	45149.387	9013.773
Volume Flow [CUM/HR]	57863.648	48132.492	27432.340	35028.250	9.684
Enthalpy [MMKCAL/H	-28.382	-50.562	-2.084	-9.260	-33.096
Mass Flow [KG/HR]					
ACRILLO	6649.000	6657.088	6044.314	trace	45.266
ACETO	267.000	258.979	155.667	< 0.001	8.023
CIANIDRI	881.000	869.913	767.709	trace	11.131
AGUA	10656.000	16791.840	1117.936	1489.296	8855.212
ACRYLIC	94.000	1.029	0.056	0.100	93.889
ACROLEIN	0.500	0.569	0.529	0.005	0.005
CO	562.000	561.998	561.990	561.937	0.002
CO2	1766.000	1765.873	1765.124	1759.485	0.127
PROPYLE	176.000	175.998	175.986	175.884	0.002
PROPANE	614.000	613.998	613.986	613.896	0.002
OXYGEN	1472.000	1471.993	1471.966	1471.781	0.007
NITROGEN	39080.000	39079.891	39079.520	39077.004	0.108
H3N					
HMX [KCAL/KG]	-456.171	-740.835	-40.272	-205.085	-3671.653
SMX [KCAL/KG-	0.079	-0.059	-0.004	0.008	-1.955

=====

RESULTADOS DE LA SIMULACION: CORRIENTES 9 A 13

-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----

Display STREAMS	9	10	11	12	13
Units:	From D-3	ADA-103	M-2	M-3	ADA-104
Format: CHEM_M	To M-2	AEA-108	M-3	ADA-104	AEA-113
	Phas LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID	VAPOR
Temperature [C]	36.1	25.6	77.6	77.2	72.1
Pressure [KG/SQCM]	5.000	1.600	1.600	1.500	1.070
Vapor Frac	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000
Mole Flow [KMOL/HR]	887.926	5233.147	6121.074	6172.567	253.143
Mass Flow [KG/HR]	16494.383	98621.430	115115.813	116297.758	9762.384
Volume Flow [CUM/HR]	17.220	102.756	126.716	128.134	6924.102
Enthalpy [MMKCAL/H	-58.653	-342.084	-395.209	-397.869	2.731
Mass Flow [KG/HR]					
ACRILLO	612.774	6044.314	6657.088	7021.086	7407.371
ACETO	103.312	155.667	258.979	258.983	0.068
CIANIDRI	102.205	767.709	869.913	904.183	904.183
AGUA	15673.900	91638.688	107312.586	108092.086	1436.195
ACRYLIC	0.973	5.944	6.917	6.920	0.066
ACROLEIN	0.040	0.524	0.564	1.867	1.867
CO	0.008	0.053	0.061	0.073	0.073
CO2	0.749	5.639	6.388	8.597	8.597
PROPYLE	0.012	0.102	0.114	0.137	0.137
PROPANE	0.011	0.090	0.102	0.122	0.122
OXYGEN	0.027	0.185	0.212	0.254	0.254
NITROGEN	0.371	2.517	2.888	3.451	3.451
H3N					
HMX [KCAL/KG]	-3555.901	-3468.610	-3433.091	-3421.079	279.739
SMX [KCAL/KG-	-2.038	-2.034	-1.888	-1.884	-0.077

=====

RESULTADOS DE LA SIMULACION: CORRIENTES 14 A 18

-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----

Display STREAMS	14	15	16	17	18	
Units:	From AFA-111	AFA-111	ADA-104	ADA-105	AGA-115	
Format: CHEM_M	To M-4	AGA-112	ADA-105	AGA-114	M-1	
	Phas LIQUID	LIQUID	VAPOR	LIQUID	LIQUID	
Temperature [C]	40.0	40.0	112.1	106.9	118.1	
Pressure [KG/SQCM]	1.060	1.060	1.630	1.370	3.000	
Vapor Frac	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	
Mole Flow [KMOL/HR]	45.119	208.024	158.886	136.888	797.292	
Mass Flow [KG/HR]	873.426	8888.959	3018.000	2476.393	14364.118	
Volume Flow [CUM/HR]	0.955	11.717	3184.706	2.734	15.987	
Enthalpy [MMKCAL/H	-2.804	3.354	-8.553	-9.104	-53.052	
Mass Flow [KG/HR]						
ACRILLO	72.051	7335.321	trace	trace	trace	
ACETO	0.003	0.065	277.078	18.156	trace	
CIANIDRI	34.270	869.914	trace	trace	trace	
AGUA	764.197	671.998	2740.749	2458.074	14363.202	
ACRYLIC	0.003	0.063	0.173	0.162	0.916	
ACROLEIN	0.035	1.832	trace		trace	
CO	0.012	0.061	trace		trace	
CO2	2.209	6.388	trace		trace	
PROPYLE	0.022	0.114	trace		trace	
PROPANE	0.020	0.102	trace		trace	
OXYGEN	0.041	0.212	trace		trace	
NITROGEN	0.563	2.888	trace		trace	
H3N						
HMX	[KCAL/KG]	-3210.867	377.352	-2833.873	-3676.237	-3693.291
SMX	[KCAL/KG-	-1.893	-0.620	-0.483	-1.907	-1.886

=====

RESULTADOS DE LA SIMULACION: CORRIENTES 19 A 25

-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----

Display STREAMS		19	20	21	23	25
Units:	From	ADA-105	D-6	D-6	ADA-106	AEA-117
Format: CHEM_M	To	AEA-115	ADA-105			AFA-116
	Phas	VAPOR	LIQUID	LIQUID	VAPOR	LIQUID
Temperature [C]		94.0	38.1	38.1	27.9	40.0
Pressure [KG/SQCM]		1.120	2.000	2.000	1.130	1.200
Vapor Frac		1.000	0.000	0.000	1.000	0.000
Mole Flow [KMOL/HR]		153.833	131.835	21.998	32.719	406.400
Mass Flow [KG/HR]		3787.468	3245.861	541.608	884.522	18691.000
Volume Flow [CUM/HR]		4275.804	4.179	0.697	719.253	24.457
Enthalpy [MMKCAL/H		-5.456	-6.007	-1.002	1.009	6.348
Mass Flow [KG/HR]						
ACRILO		trace	trace	trace	0.001	17199.605
ACETO		1810.646	1551.724	258.922	trace	0.115
CIANIDRI		trace	trace	trace	869.870	3.274
AGUA		1976.744	1694.069	282.674	4.864	1476.000
ACRYLIC		0.078	0.067	0.011	trace	0.082
ACROLEIN					0.021	11.923
CO					0.061	trace
CO2					6.388	trace
PROPYLE					0.114	trace
PROPANE					0.102	trace
OXYGEN					0.212	trace
NITROGEN					2.888	trace
H3N						
HMX	[KCAL/KG]	-1440.575	-1850.760	-1850.761	1140.696	339.623
SMX	[KCAL/KG-	-0.351	-1.483	-1.483	0.301	-0.650

=====

RESULTADOS DE LA SIMULACION: CORRIENTES 26 A 30

-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----

Display STREAMS	26	27	28	29	30
Units:	From AGA-119		ADA-106	ADA-107	D-7
Format: CHEM_M	To ADA-106	M-1	ADA-107	AEA-120	
	Phas LIQUID	LIQUID	LIQUID	VAPOR	LIQUID
Temperature [C]	40.2	40.2	88.5	44.2	43.3
Pressure [KG/SQCM]	3.000	3.000	1.530	0.381	3.000
Vapor Frac	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000
Mole Flow [KMOL/HR]	370.536	35.864	139.441	213.832	6.374
Mass Flow [KG/HR]	18009.586	681.413	7323.049	10310.000	308.522
Volume Flow [CUM/HR]	23.519	0.721	15.342	15115.313	0.405
Enthalpy [MMKCAL/H	8.631	-2.332	5.029	6.382	0.144
Mass Flow [KG/HR]					
ACRILLO	17146.248	53.356	7281.988	9733.636	291.947
ACETO	0.113	0.002	0.063	0.029	0.001
CIANIDRI	3.230	0.044	trace	trace	trace
AGUA	848.065	627.936	39.200	534.041	15.306
ACRYLIC	0.081	0.001	0.062	trace	
ACROLEIN	11.849	0.074	1.737	42.295	1.268
CO			trace		
CO2			trace		
PROPYLE			trace		
PROPANE			trace		
OXYGEN			trace		
NITROGEN			trace		
H3N					
HMX [KCAL/KG]	479.219	-3422.281	686.661	618.957	465.812
SMX [KCAL/KG-	-0.608	-1.982	-0.484	-0.097	-0.606

=====

RESULTADOS DE LA SIMULACION: CORRIENTES 31 A 37

-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----

Display STREAMS	31	32	33	34	37
Units:	From AFA-117	D-7	ADA-107	ADA-107	AEA-110
Format: CHEM_M	To	ADA-107	AGA-		ADA-103
	Phas LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID
Temperature [C]	43.0	43.3	63.4	51.5	37.8
Pressure [KG/SQCM]	0.368	3.000	0.653	0.435	5.000
Vapor Frac	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mole Flow [KMOL/HR]	1.363	206.095	7.280	124.423	5107.415
Mass Flow [KG/HR]	25.931	9975.548	386.337	6602.260	92016.000
Volume Flow [CUM/HR]	0.028	13.091	0.520	8.716	93.790
Enthalpy [MMKCAL/H	-0.089	4.647	0.269	4.554	-347.411
Mass Flow [KG/HR]					
ACRILLO	2.057	9439.636	386.268	6601.720	trace
ACETO	< 0.001	0.028	0.007	0.055	0.001
CIANIDRI	trace	trace	trace	trace	trace
AGUA	23.856	494.879	trace	0.037	92010.008
ACRYLIC			0.062	trace	5.988
ACROLEIN	0.018	41.005	trace	0.448	trace
CO					trace
CO2					trace
PROPYLE					trace
PROPANE					trace
OXYGEN					trace
NITROGEN					trace
H3N					
HMX [KCAL/KG]	-3413.452	465.813	695.443	689.730	-3775.491
SMX [KCAL/KG-	-1.971	-0.606	-0.521	-0.539	-2.118

=====

RESULTADOS DE LA SIMULACION: CORRIENTES DE PROPILENO

-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----

Display STREAMS	2	2-A	2-B	2-C	2-FEED	
Units:	From	EXPAN-2	AEA-104	AEA-129	EXPAN-2A	
Format: CHEM_M	To	EXPAN-2	AEA-104	AEA-129	EXPAN-2A	
	Phas	LIQUID	MIXED	VAPOR	VAPOR	
Temperature [C]		32.0	0.5	0.6	66.0	66.0
Pressure [KG/SQCM]		15.600	6.000	6.000	6.000	4.000
Vapor Frac		0.000	0.273	1.000	1.000	1.000
Mole Flow [KMOL/HR]		180.865	180.865	180.865	180.865	180.865
Mass Flow [KG/HR]		7639.000	7639.000	7639.000	7639.000	7639.000
Volume Flow [CUM/HR]		15.291	201.018	699.695	866.767	1300.151
Enthalpy [MMKCAL/H		-0.129	-0.129	0.371	0.560	0.560
Mass Flow [KG/HR]						
ACRILLO						
ACETO						
CIANIDRI						
AGUA						
ACRYLIC						
ACROLEIN						
CO						
CO2						
PROPYLE		7025.000	7025.000	7025.000	7025.000	7025.000
PROPANE		614.000	614.000	614.000	614.000	614.000
OXYGEN						
NITROGEN						
H3N						
HMX	[KCAL/KG]	-16.932	-16.932	48.581	73.259	73.259
SMX	[KCAL/KG-	-1.213	-1.200	-0.961	-0.880	-0.861

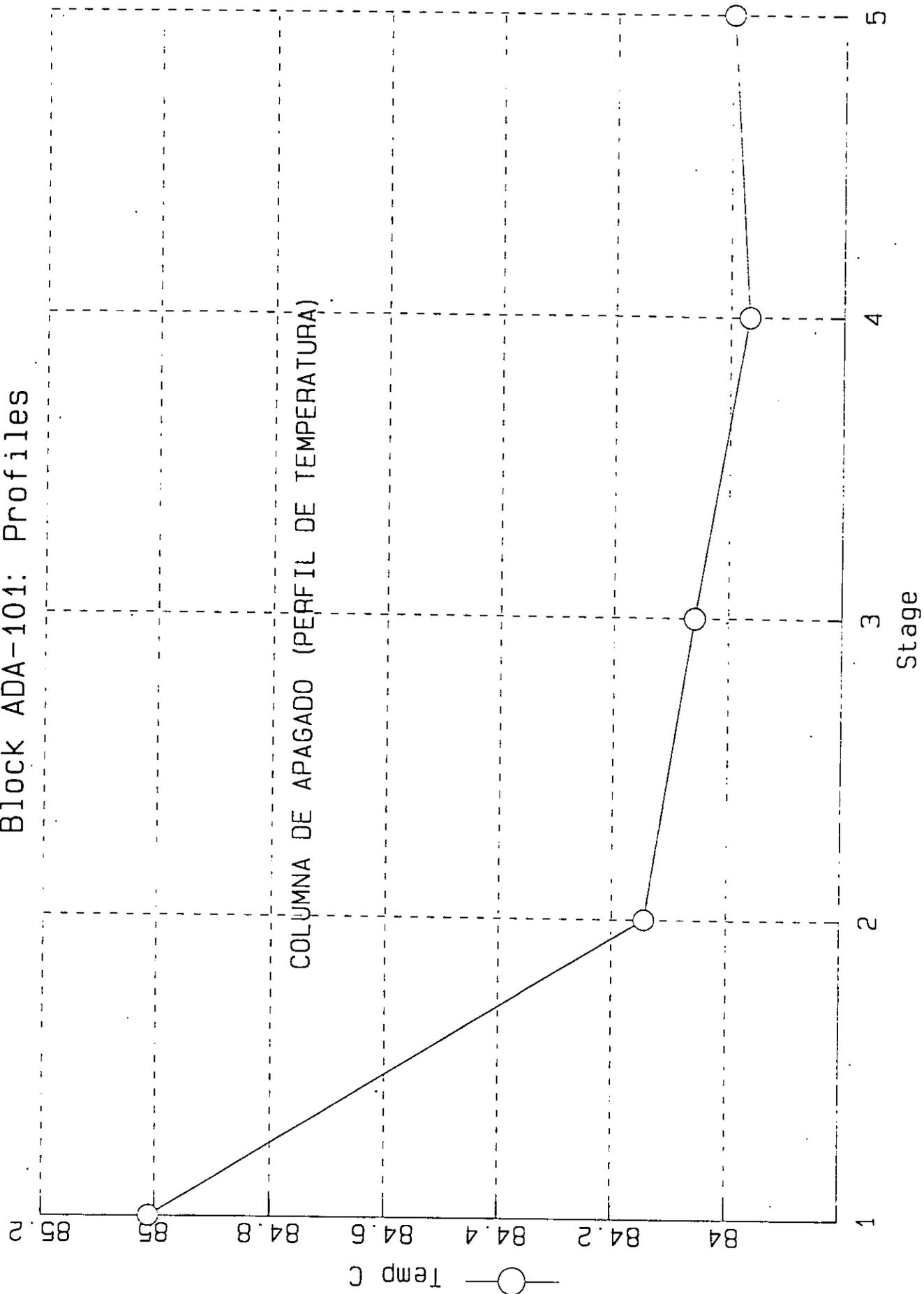
=====

RESULTADOS DE LA SIMULACION: CORRIENTES DE AMONIACO

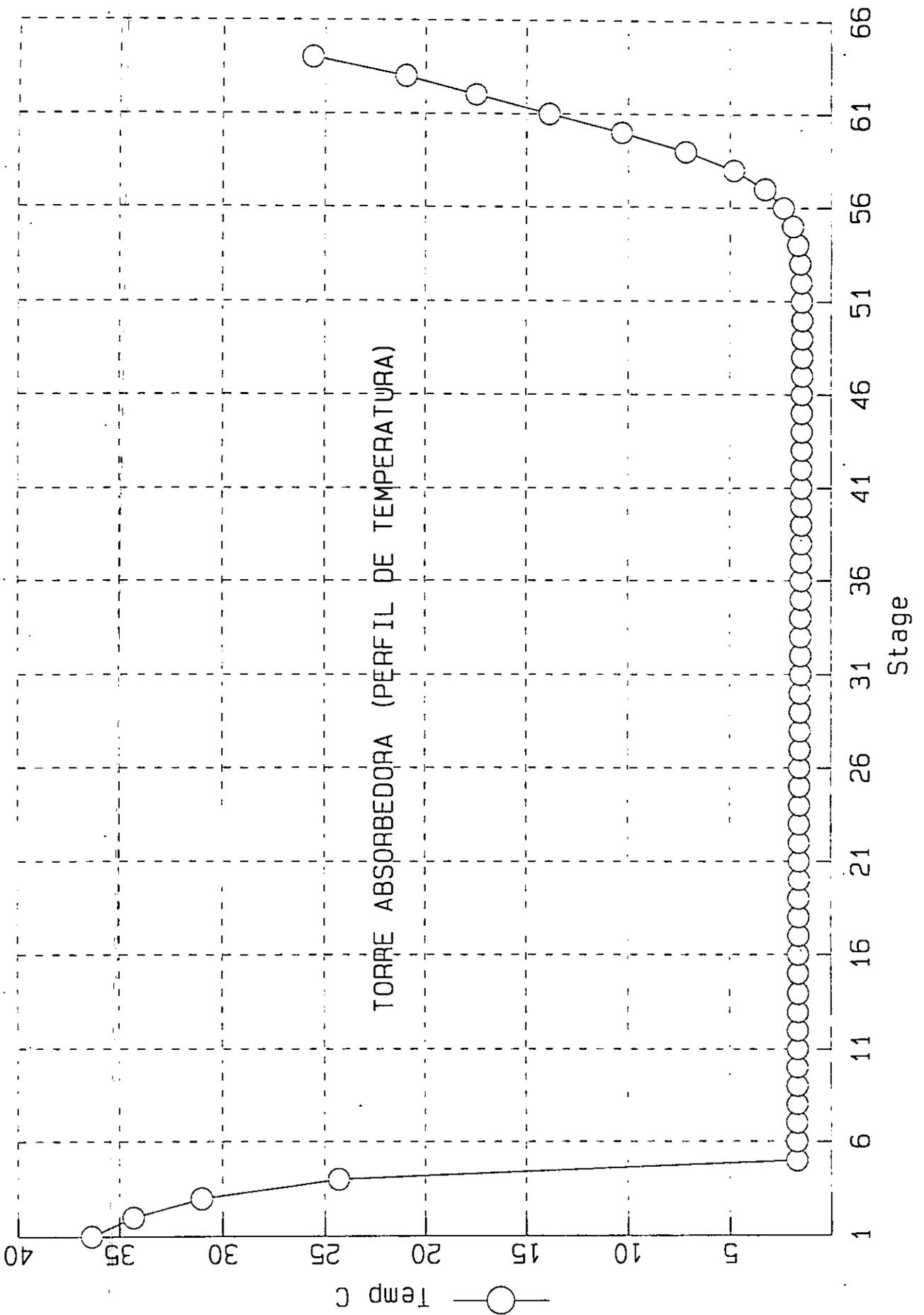
-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----

Display STREAMS	3	3-A	3-B	3-C	3-FEED
Units:	From	EXPAN-3	AEA-105	AEA-128	EXPAN-3A
Format: CHEM_M	To	EXPAN-3	AEA-105	AEA-128	EXPAN-3A
	Phas	LIQUID	MIXED	MIXED	VAPOR
Temperature [C]		32.0	0.0	17.5	66.0
Pressure [KG/SQCM]		14.000	4.345	4.345	4.345
Vapor Frac		0.000	0.154	0.985	1.000
Mole Flow [KMOL/HR]		192.951	192.951	192.951	192.951
Mass Flow [KG/HR]		3287.000	3287.000	3287.000	3287.000
Volume Flow [CUM/HR]		5.545	162.767	1078.141	1276.899
Enthalpy [MMKCAL/H		-3.045	-3.045	-2.193	-2.091
Mass Flow [KG/HR]					
ACRILLO					
ACETO					
CIANIDRI					
AGUA		17.000	17.000	17.000	17.000
ACRYLIC					
ACROLEIN					
CO					
CO2					
PROPYLE					
PROPANE					
OXYGEN					
NITROGEN					
H3N		3270.000	3270.000	3270.000	3270.000
HMX [KCAL/KG]		-926.467	-926.467	-667.114	-636.170
SMX [KCAL/KG-		-2.549	-2.527	-1.581	-1.482

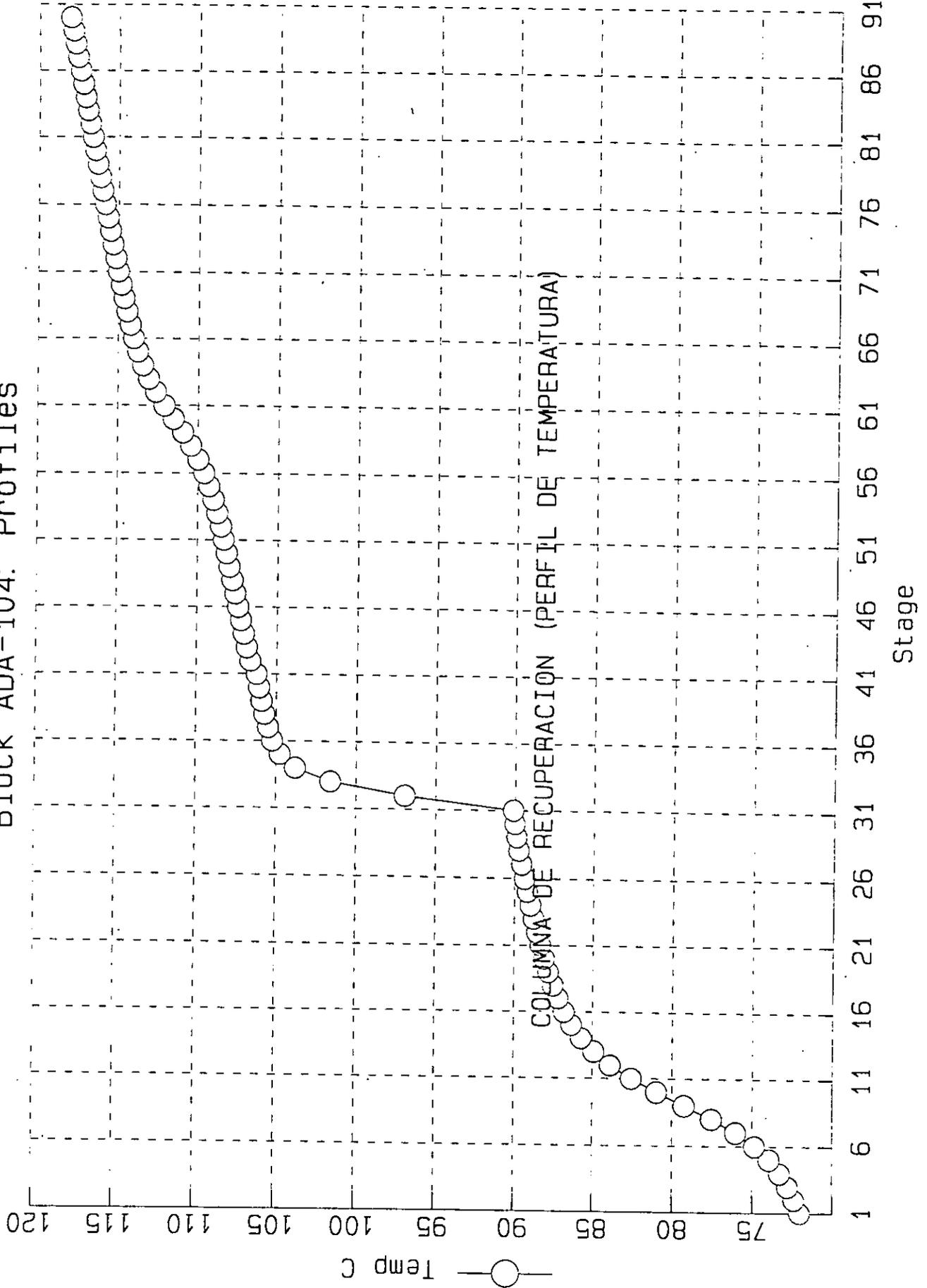
Block ADA-101: Profiles



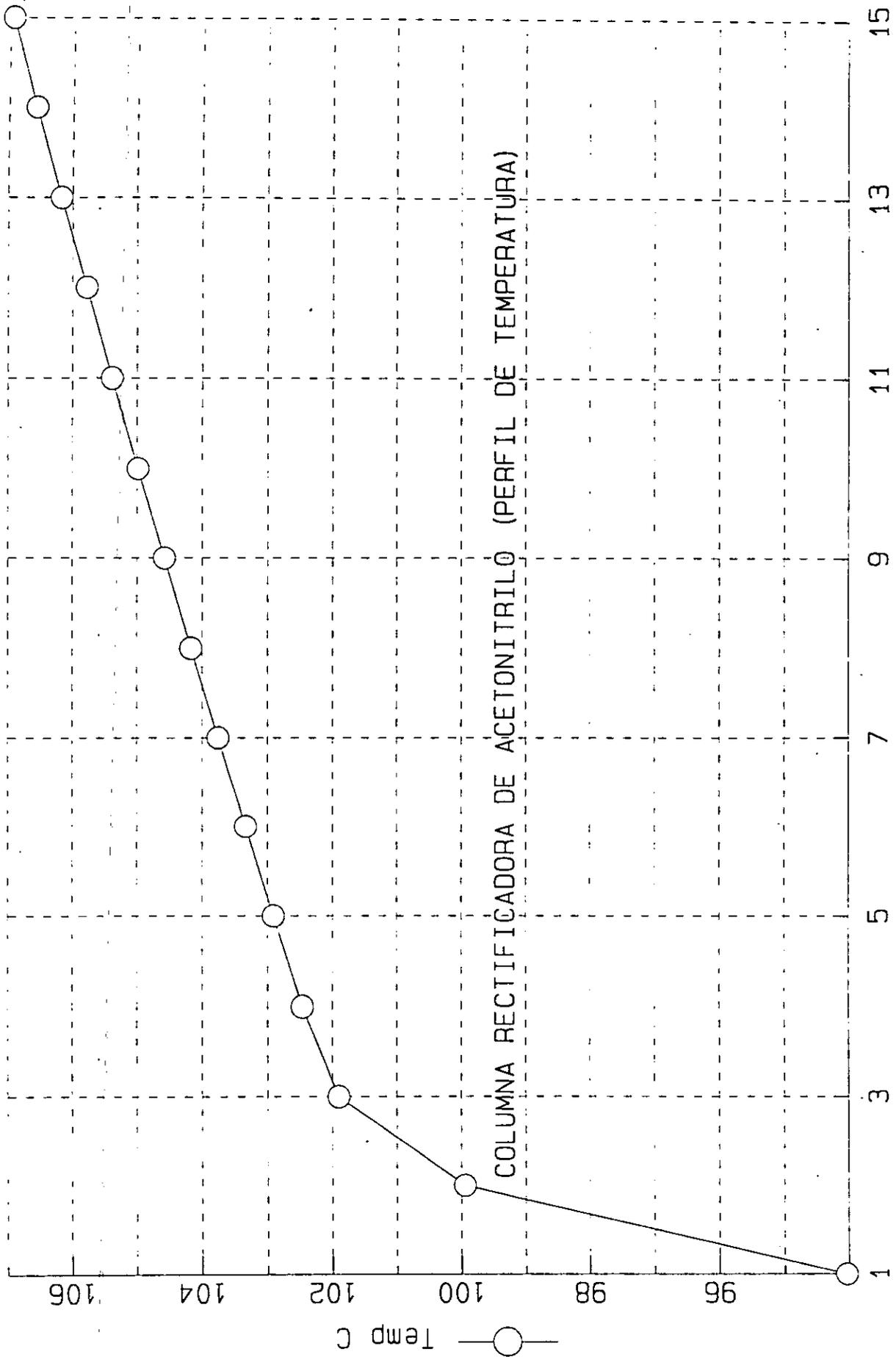
Block ADA-103: Profiles



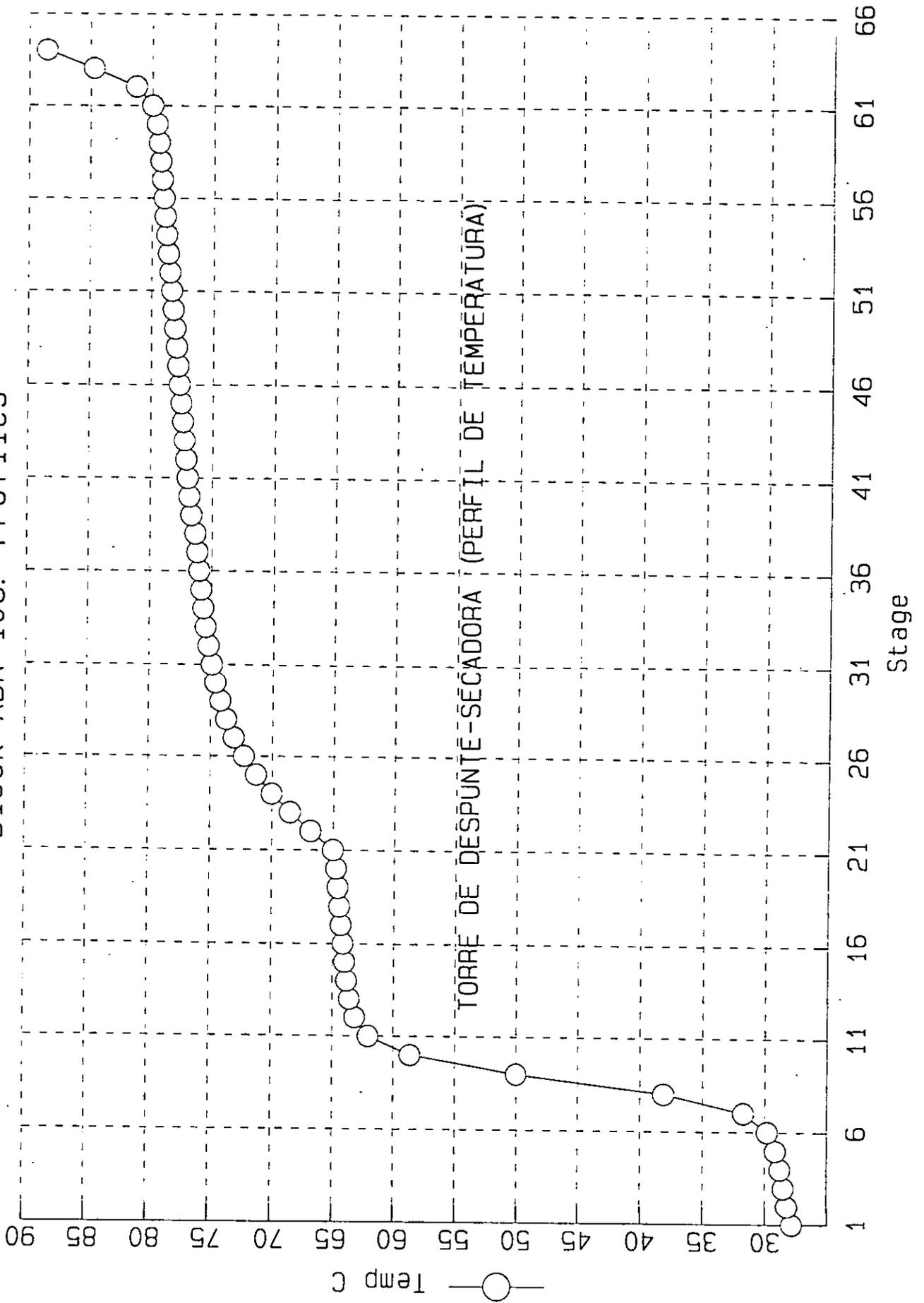
Block ADA-104: Profiles



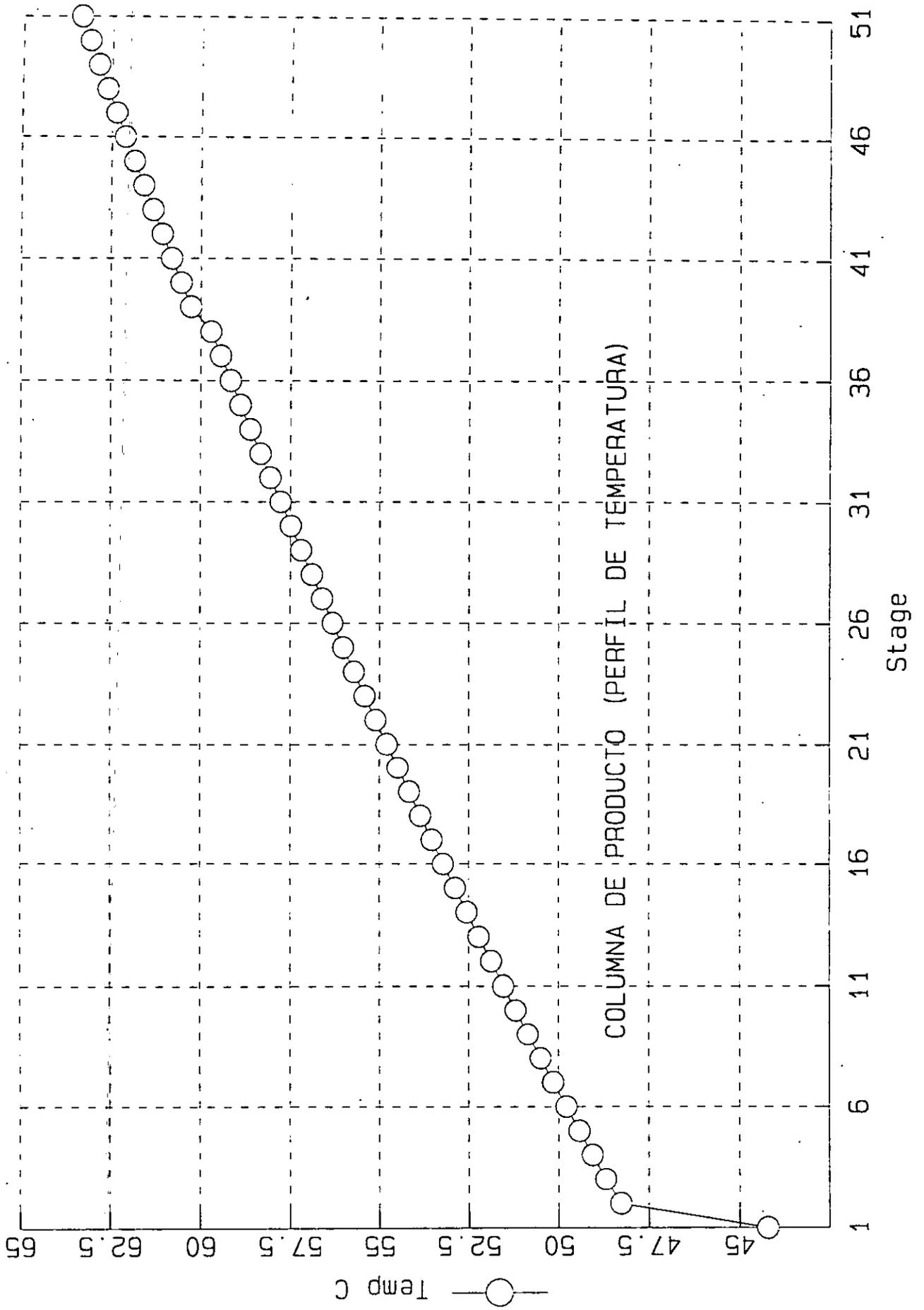
Block ADA-105: Profiles



Block ADA-106: Profiles

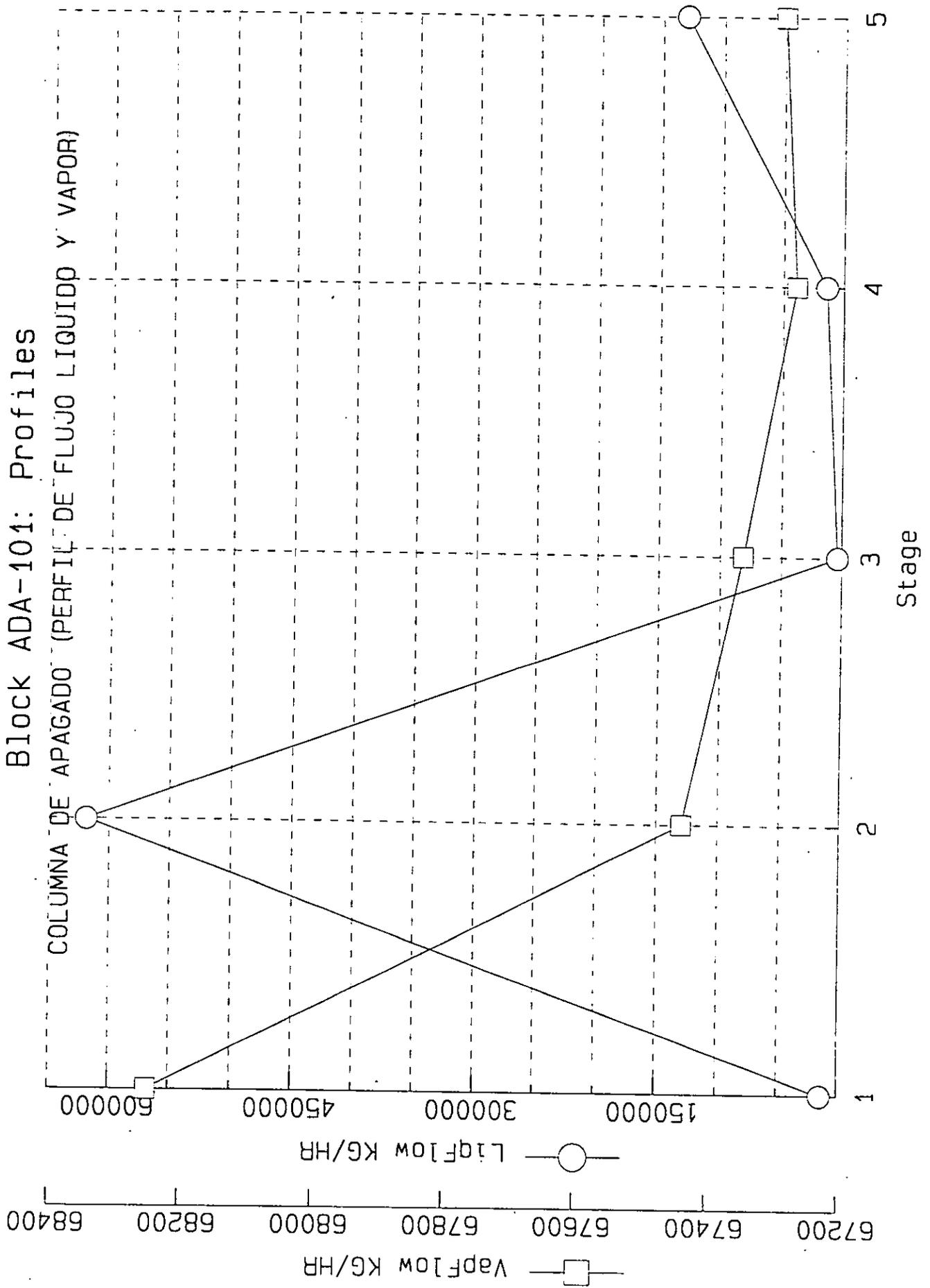


Block ADA-107: Profiles

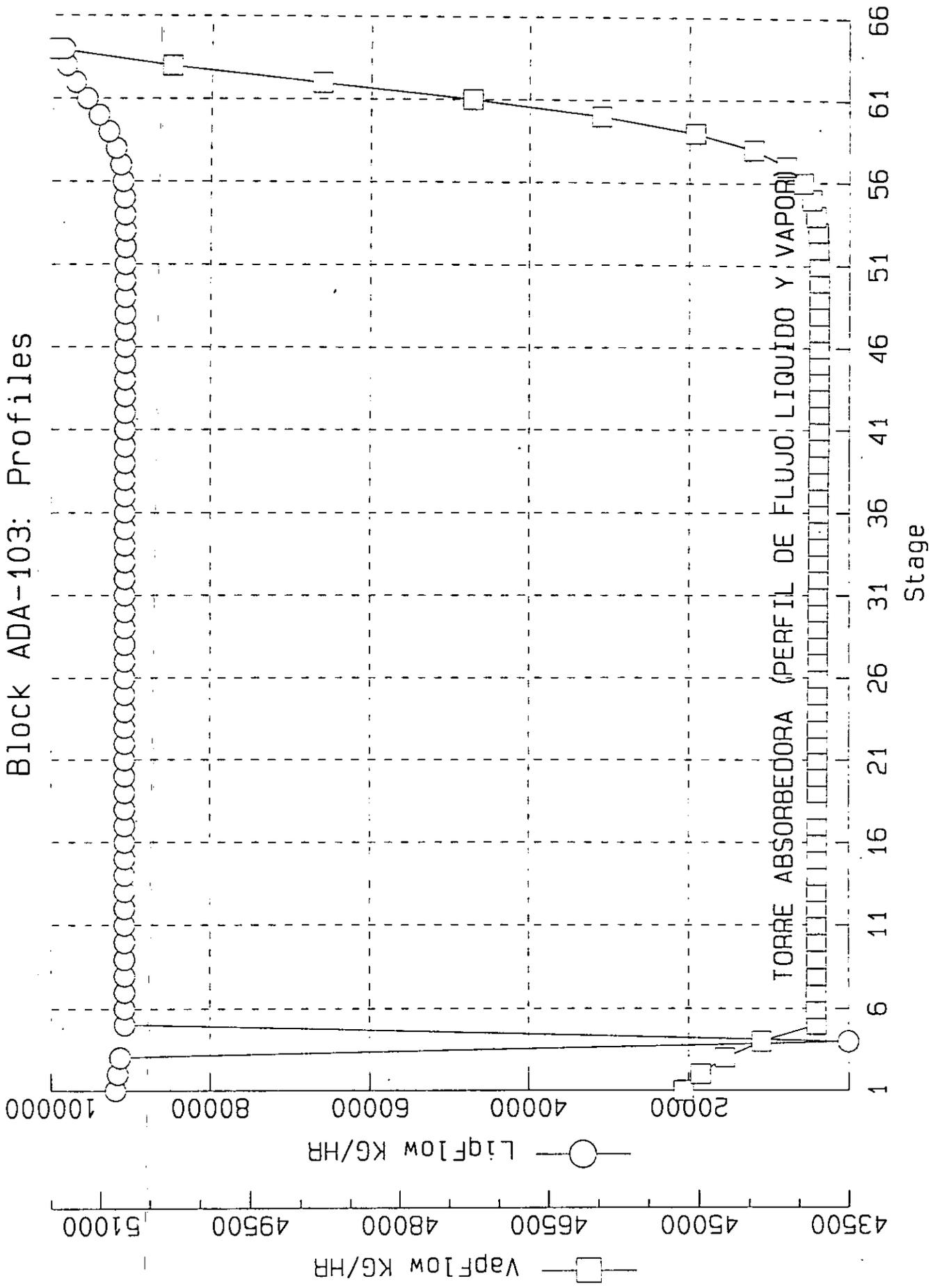


Block ADA-101: Profiles

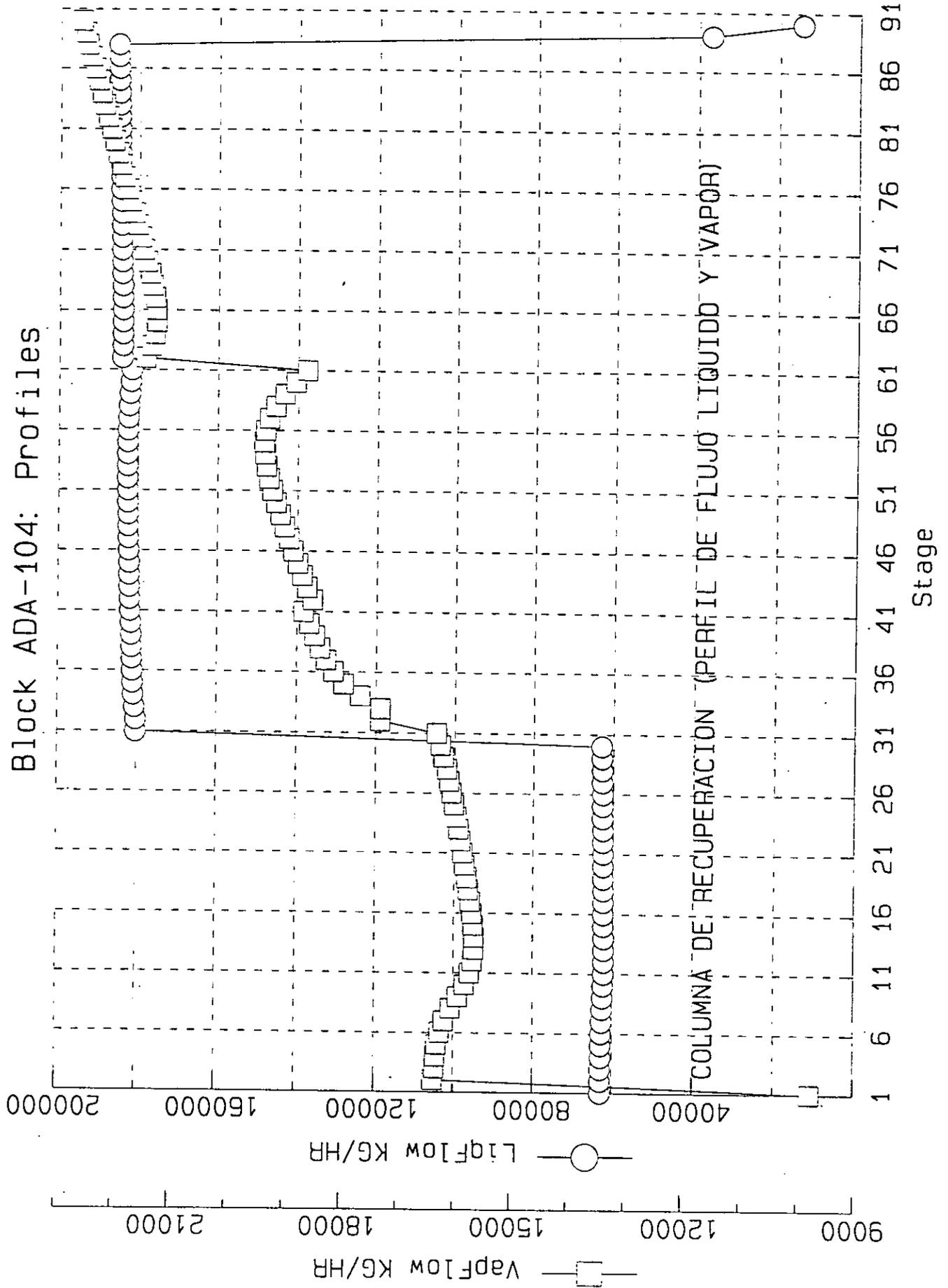
COLUMNA DE APAGADO (PERFIL DE FLUJO LIQUIDO Y VAPOR)



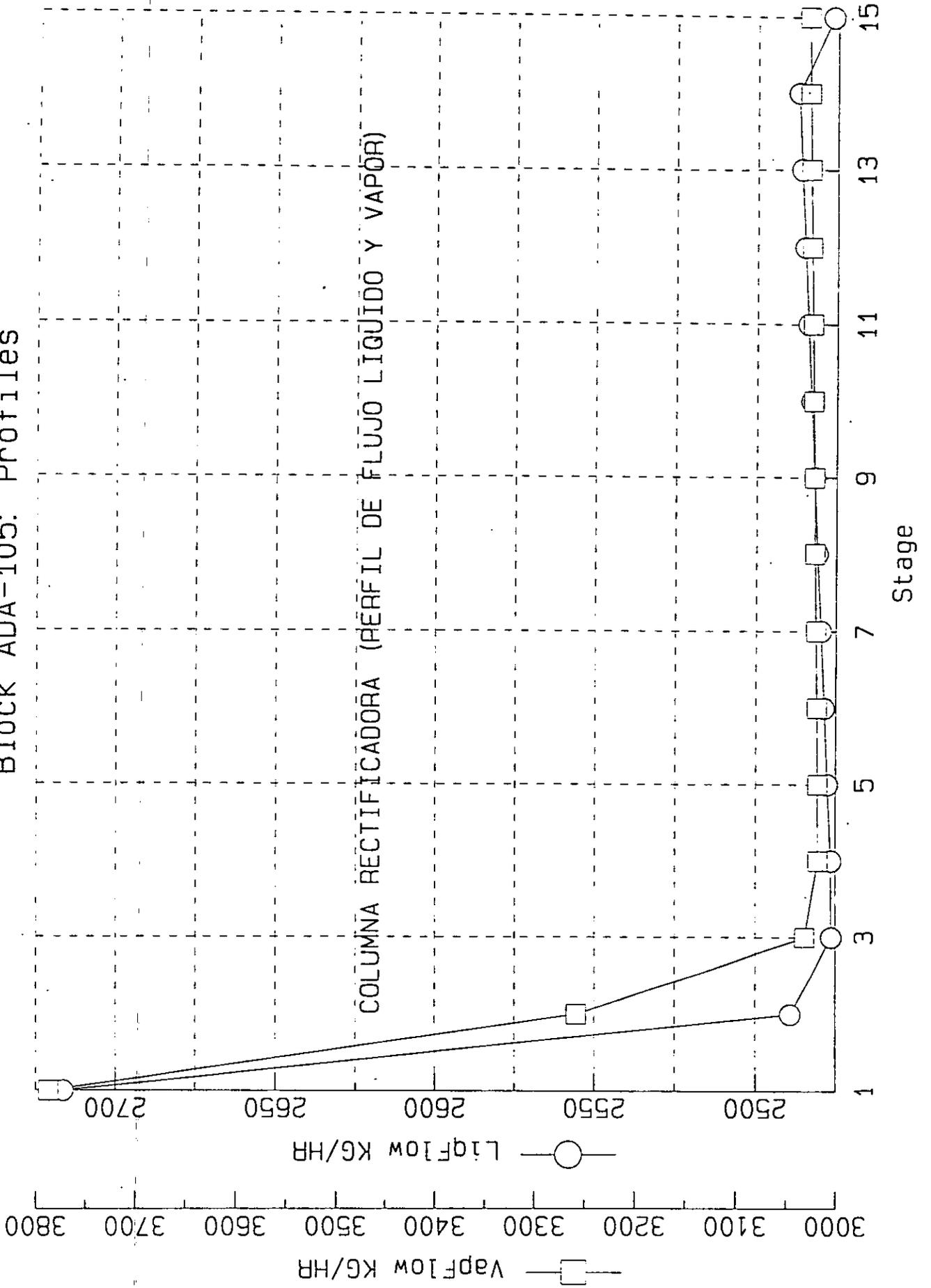
Block ADA-103: Profiles



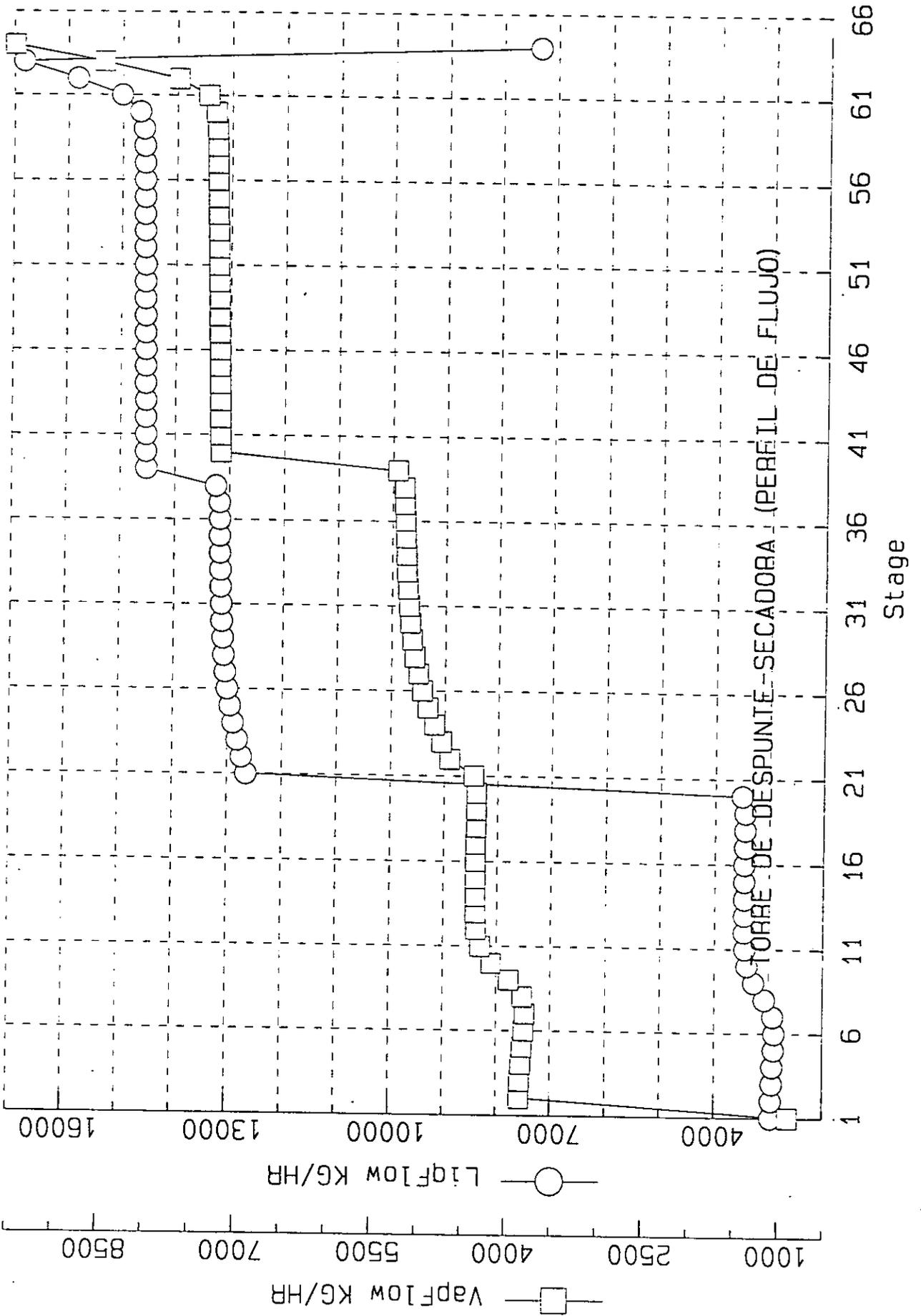
Block ADA-104: Profiles



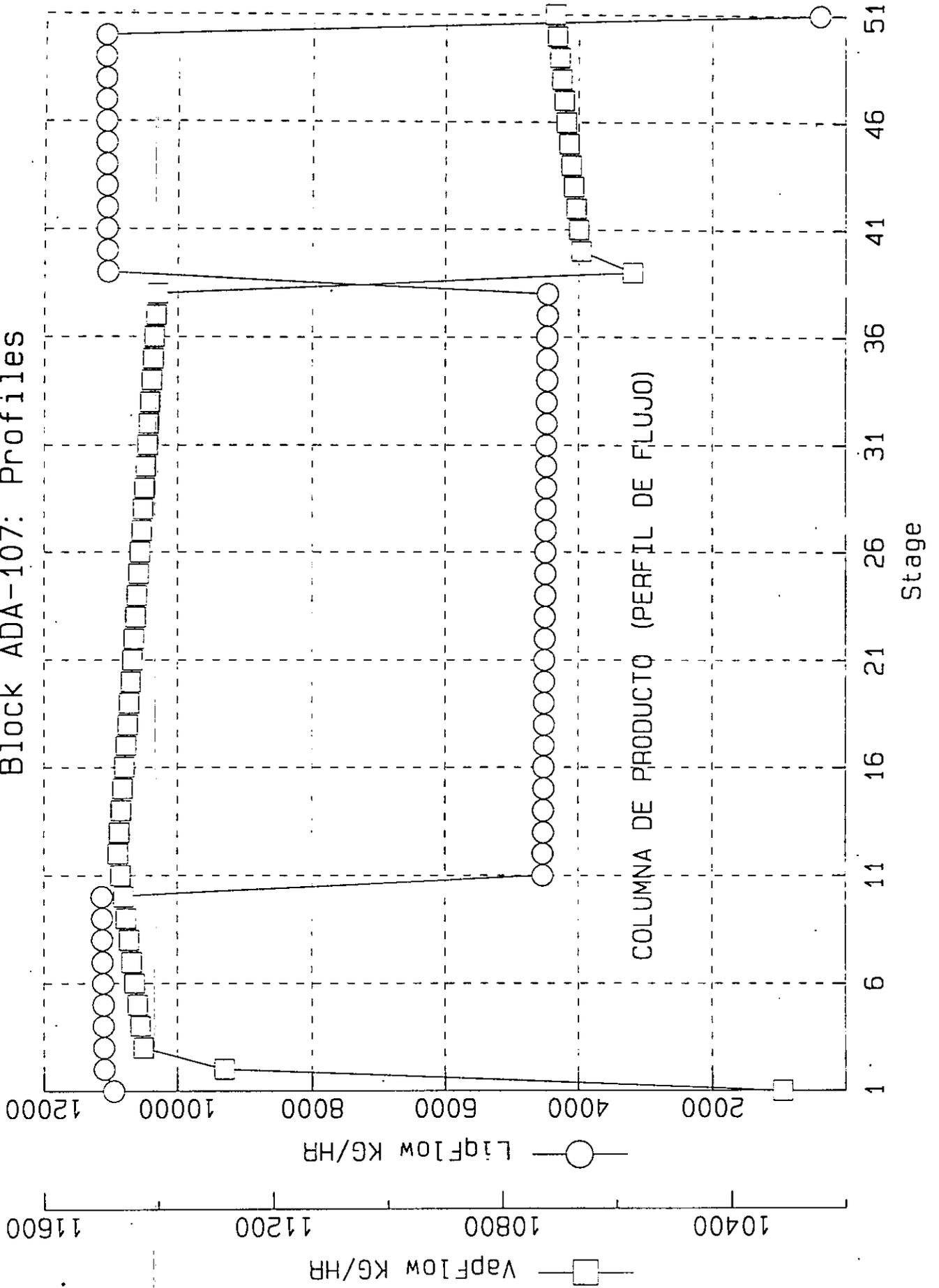
Block ADA-105: Profiles



Block ADA-106: Profiles



Block ADA-107: Profiles



ADA-101: Columna Quench o de Apagado

Corrientes de entrada: 4, MIXH2O

Corrientes de salida: 5, 8

$$Q = 0$$

$$W = W_{AGA-107} + W_{AGA-108}$$

$$W = 102.7355 + 21.24048 = 123.97598 \text{ kw} = 106689.6 \text{ kcal/h} = 0.1066896 \text{ MMkcal/h}$$

DATOS DE CORRIENTES:

Corriente	Flujo kg/h	H MMkcal/h	S kcal/(kg-°K)
4	62273	-28.397	0.079
MIXH2O	15105.468	-55.602	-1.889
5	68267.125	-50.677	-0.059
8	9111.566	-33.215	-1.942

$$\Delta H = 0.107 \text{ MMkcal/h} = W$$

RESULTADOS : (ΔS en kcal/(h-°K), W_P en kcal/h)

ΔS_{Sist}	ΔS_{Aired}	$\Delta S_{Total} = (S_g)_T$	W_P
1892.2407	0	1892.2407	563887.73

AEA-139 Postenfriador

Corrientes de entrada : 5
 Corrientes de salida : 6, 9

$Q = -10.23885 \text{ MMkcal/h}$

$W = W_{\text{AGA-149}}$

$W = 5.429854 \text{ kw} = 4671.8464 \text{ kcal/h} = 0.0046718464 \text{ MMkcal/h}$

DATOS DE CORRIENTES:

Corriente	Flujo kg/h	H MMkcal/h	S kcal/(kg-°K)
5	68267.125	-50.677	-0.059
6	51552.766	-2.202	-0.004
9	16714.365	-58.709	-2.023

$\Delta H = -10.234 \text{ MMkcal/h}$

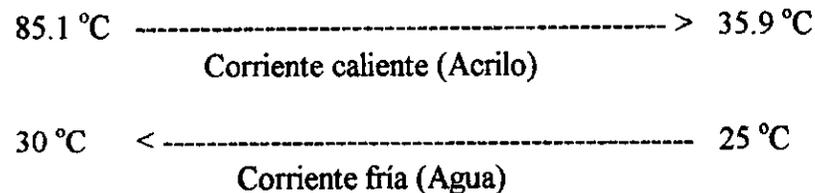
$Q + W = -10.234178 \text{ MMkcal/h}$

$\Delta H = Q + W$

RESULTADOS : (ΔS en kcal/(h-°K), W_p en kcal/h)

ΔS_{Sist}	ΔS_{Alred}	$\Delta S_{\text{Total}} = (S_g)_T$	W_p
-29991.611	34072.712	4081.101	1216168.1

Para el cálculo de ΔS_{Alred} se determinó la temperatura logarítmica media (T_{lm}) con base en el perfil de temperaturas siguiente :



$T_1 = 25 \text{ °C} = 298 \text{ °K}$

$T_2 = 30 \text{ °C} = 303 \text{ °K}$

$T_{lm} = 300.5 \text{ °K}$

$\Delta S_{\text{Alred}} = 10238850/300.5 = 34072.712 \text{ kcal/(h-°K)}$

ADA-103 Columna absorbidora con su recirculación

Corrientes de entrada : 6, 37

Corrientes de salida : 7, 10

$$Q = Q_{\text{AEA-105}} + Q_{\text{AEA-104}} + Q_{\text{AEA-107}}$$

$$Q = -827203.3 - 499016.6 - 532665 = -1858884.9 \text{ kcal/h} = -1.8588849 \text{ MMkcal/h}$$

$$W = W_{\text{AGA-110}}$$

$$W = 13.9117 \text{ kw} = 11969.627 \text{ kcal/h} = 0.011969627 \text{ MMkcal/h}$$

DATOS DE CORRIENTES:

Corriente	Flujo kg/h	H MMkcal/h	S kcal/(kg-°K)
6	51552.766	-2.202	-0.004
37	92016	-347.402	-2.118
7	45150.004	-9.259	0.008
10	98419.32	-342.195	-2.038

$$\Delta H = -1.85 \text{ MMkcal/h}$$

$$Q + W = -1.8469153 \text{ MMkcal/h}$$

$$\Delta H = Q + W$$

RESULTADOS : (ΔS en kcal/(h-°K), W_p en kcal/h)

ΔS_{Sist}	ΔS_{Alred}	$\Delta S_{\text{Total}} = (S_g)_T$	W_p
-5121.269	6835.0365	1713.7675	510702.72

El cálculo de ΔS_{Alred} comprende a las corrientes y equipos siguientes :

a) Corriente (fría) de Amoniaco en AEA-105

$$\Delta S_a = 3287(-1.599 - (-2.525)) = 3043.762 \text{ kcal/(h-°K)}$$

b) Corriente de Propileno (fría) en AEA-104

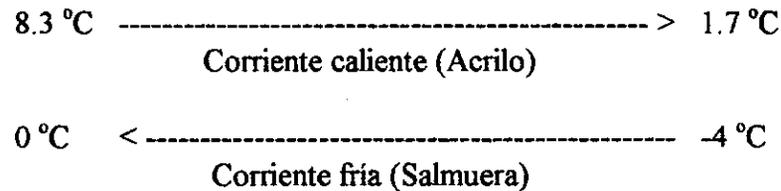
$$\Delta S_b = 7639(-0.961 - (-1.2)) = 1825.721 \text{ kcal/(h-°K)}$$

c) Corriente de Salmuera (refrigerante) en AEA-107

$$\Delta S_c = Q/T_{lm}$$

$$\Delta S_c = 532665/271 = 1965.5535$$

Donde el valor de T_{lm} resulta de considerar el siguiente perfil de temperaturas en AEA-107 :



De esta manera :

$$\Delta S_{alred} = \Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c = 6835.0365$$

Con objeto de apreciar en que proporción contribuye el solo proceso de absorción a la generación de entropía total, a continuación se obtiene el cambio de entropía dentro de la columna :

Corrientes de entrada : 6, 37, R-103-E

Corrientes de salida : 7, 10, R-103-A

DATOS DE CORRIENTES:

Corriente	Flujo kg/h	H MMkcal/h	S kcal/(kg-°K)
6	51552.766	-2.202	-0.004
37	92016	-347.402	-2.118
R-103-E	90640	-345.185	-2.229
7	45150.004	-9.259	0.008
10	98419.32	-342.195	-2.038
R-103-A	90640	-343.336	-2.159

$$\Delta S_{Total}(\text{Columna}) = (S_g)_T(\text{Columna}) = 1223.5311 \text{ kcal}/(\text{kg-}^\circ\text{K})$$

$$W_P(\text{Columna}) = 364612.27 \text{ kcal/h}$$

Para la recirculación nos quedan los valores siguientes :

$$(S_g)_T(\text{Recirculación}) = 490.2364 \text{ kcal}/(\text{kg-}^\circ\text{K})$$

$$W_P(\text{Recirculación}) = 146090.45 \text{ kcal/h}$$

Exclusivamente el proceso de absorción contribuye con el 71.4 % de la entropía total generada por el sistema.

ADA-104 Columna de recuperación

Corrientes de entrada: 37-E, 12, 33-B, 17-A

Corrientes de salida: 13, 16, 18-A, 37-A

$$Q = Q_{\text{AEA-114}}$$

$$Q = 11.976 \text{ MMkcal/h}$$

$$W = W_{\text{AGA-116}}$$

$$W = 30.20461 \text{ kw} = 25988.4 \text{ kcal/h} = 0.0259884 \text{ MMkcal/h}$$

DATOS DE CORRIENTES:

Corriente	Flujo Kg/h	H MMkcal/h	S kcal/(kg-°K)
37-E	56360	-212.184	-2.084
12	116521.813	-398.772	-1.885
33-B	400.201	0.278	-0.52
17-A	2270.515	-8.298	-1.885
13	9968.131	2.095	-0.079
16	2788	-7.803	-0.479
18-A	14420.449	-53.26	-1.886
37-A	148376	-548.005	-1.886

$$\Delta H = 12.003 \text{ MMkcal/h}$$

$$Q + W = 12.002 \text{ MMkcal/h}$$

$$\Delta H = Q + W$$

RESULTADOS : (ΔS en kcal/(h-°K), W_p en kcal/h)

ΔS_{Sist}	ΔS_{Alred}	$\Delta S_{\text{Total}} = (S_g)_T$	W_p
32428.835	-28326.064	4102.771	1222625.8

Para determinar ΔS_{Alred} se hicieron las siguientes consideraciones con respecto al hervidor AEA-114 :

a) El suministro de energía procede de vapor (ligeramente sobresaturado) de baja presión (LP STM) :

Condiciones de entrada : 156 °C, 4.8 kg/cm² abs., $S_1 = -0.593 \text{ kcal/(h-°K)}$

b) La salida es condensado a 149.7 °C, 4.8 kg/cm² abs., $S_2 = -1.789 \text{ kcal/(h-°K)}$

c) La transferencia de calor se efectúa esencialmente a 149.7 °C

d) El flujo necesario de vapor, correspondiente al Q requerido (11.976 MMkcal/h) es de 23684 kg/h

Con los propósitos señalados en el caso de ADA-103, a continuación se evalúa la generación de entropía de la columna sola :

$$Q = Q_{\text{AEA-114}}$$

$$Q = 11.976 \text{ MMkcal/h}$$

$$W = 0$$

Corrientes de entrada: 37-E, 12, 33-B, 17-A, R-104-C

Corrientes de salida: 13, 16, 18-A, R-104-A

DATOS DE CORRIENTES:

Corriente	Flujo kg/h	H MMkcal/h	S kcal/(kg-°K)
37-E	56360	-212.184	-2.084
12	116521.813	-398.772	-1.885
33-B	400.201	0.278	-0.52
17-A	2270.515	-8.298	-1.885
R-104-C	36636	-135.31	-1.886
13	9968.131	2.095	-0.079
16	2788	-7.803	-0.479
18-A	14420.449	-53.26	-1.886
R-104-A	185012	-683.34	-1.887

$$\Delta H = 11.978 \text{ MMkcal/h}$$

$$\Delta H = Q$$

RESULTADOS : (ΔS en kcal/(h-°K), W_P en kcal/h)

ΔS_{Sist}	ΔS_{Alred}	$\Delta S_{\text{Total}} = (S_g)_T$	W_P
32243.825	-28326.064	3917.7607	1167492.7

En este caso en la columna aparece el 95.5 % de la entropía total del sistema.

AEA-113/AFA-111 Condensador/decantador sobre domo de ADA-104

Corrientes de entrada: 13

Corrientes de salida: 14, 15

$$Q = Q_{AEA-113} + Q_{AFA-111}$$

$$Q = -2.261119 - 0.0408476 = -2.3019666 \text{ MMkcal/h}$$

$$W = 0$$

DATOS DE CORRIENTES:

Corriente	Flujo kg/h	H MMkcal/h	S kcal/(kg-°K)
13	9968.131	2.095	-0.079
14	1105.452	-3.549	-1.892
15	8862.682	3.342	-0.62

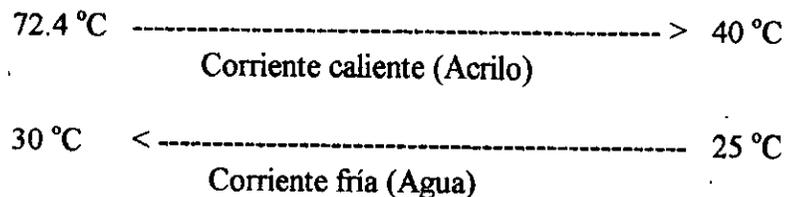
$$\Delta H = -2.302 \text{ MMkcal/h}$$

$$\Delta H = Q$$

RESULTADOS : (ΔS en kcal/(h-°K), W_p en kcal/h)

ΔS_{Sist}	ΔS_{Alred}	$\Delta S_{Total} = (S_g)_T$	W_p
-6798.8957	7524.5225	725.62676	216236.78

Para el condensador AEA-113, se consideró el siguiente perfil de temperaturas :



$$T_1 = 25 \text{ °C} = 298 \text{ °K} \quad T_2 = 30 \text{ °C} = 303 \text{ °K} \quad T_{lm} = 300.5 \text{ °K}$$

$$\Delta S_{Alred}(AEA-113) = 2261119/300.5 = 7524.5225 \text{ kcal/(h-°K)}$$

En el caso del decantador, se considera que la energía fluye hacia el medio ambiente, por ello tenemos :

$$\Delta S_{Alred}(AFA-111) = 40847.6/298 = 137.07248 \text{ kcal/(h-°K)}$$

$$\Delta S_{Alred} = 7310.6725 \text{ kcal/(h-°K)}$$

ADA-105 Columna fraccionadora de acetonitrilo

Corrientes de entrada : 16
 Corrientes de salida : 17, 21

$$Q = Q_{AEA-115}$$

$$Q = -1.414166 \text{ MMkcal/h}$$

$$W = W_{AGA-117}$$

$$W = 0.2136952 \text{ kw} = 183.86335 \text{ kcal/h} = 0.00018386335 \text{ MMkcal/h}$$

DATOS DE CORRIENTES:

Corriente	Flujo kg/h	H MMkcal/h	S kcal/(kg-°K)
16	2788	-7.803	-0.479
17	2270.515	-8.299	-1.886
21	517.486	-0.919	-1.473

$$\Delta H = -1.415$$

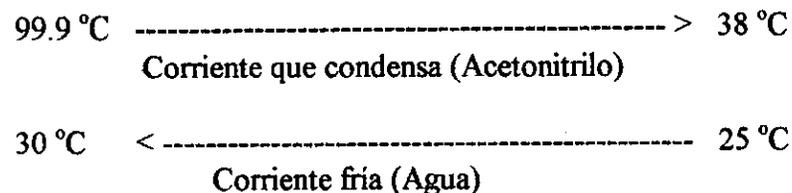
$$Q + W = -1.414$$

$$\Delta H = Q + W$$

RESULTADOS : (ΔS en kcal/(h-°K), W_p en kcal/h)

ΔS_{Sist}	ΔS_{Alred}	$\Delta S_{Total} = (S_g)_T$	W_p
-3678.4645	4706.0433	1027.58	306218.47

ΔS_{Alred} fue determinado con base en el perfil de temperaturas que a continuación se presenta para AEA-115 (condensador):



$$T_1 = 25 \text{ °C} = 298 \text{ °K}$$

$$T_2 = 30 \text{ °C} = 303 \text{ °K}$$

$$T_{lm} = 300.5 \text{ °K}$$

$$\Delta S_{Alred} = -1414166/300.5 = 4706.0433 \text{ kcal/(h-°K)}$$

ADA-106 Columna de despunte o eliminadora de ácido cianhídrico

Corrientes de entrada: 15-B

Corrientes de salida: 23, 28, 27-A

$$Q = Q_{\text{AEA-116}} + Q_{\text{AEA-118}} + Q_{\text{AEA-117}} + Q_{\text{AFA-116}}$$

$$Q = 1.389 - 0.6911938 - 0.3955414 - 0.0512685 = 0.2509963 \text{ MMkcal/h}$$

$$W = W_{\text{AGA-119}}$$

$$W = 2.194332 \text{ kw} = 1888.0033 \text{ kcal/h} = 0.0018880033 \text{ MMkcal/h}$$

DATOS DE CORRIENTES:

Corriente	Flujo kg/h	H MMkcal/h	S kcal/(kg-°K)
15-B	8862.682	3.442	-0.586
23	879.068	1.022	0.3
28	7298.461	5.016	-0.482
27-A	685.071	-2.343	-1.981

$$\Delta H = 0.253 \text{ MMkcal/h}$$

$$Q + W = 0.2528843 \text{ MMkcal/h}$$

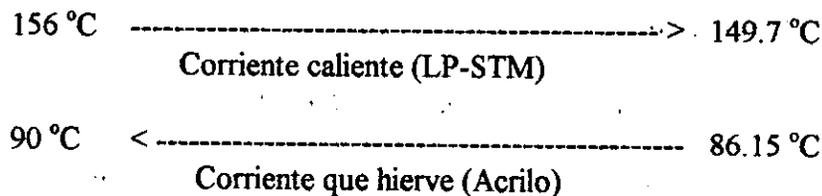
$$\Delta H = Q + W$$

RESULTADOS : (ΔS en kcal/(h-°K), W_p en kcal/h)

ΔS_{Sist}	ΔS_{Alred}	$\Delta S_{\text{Total}} = (S_g)_T$	W_p
582.26815	685.03739	1267.3055	377657.05

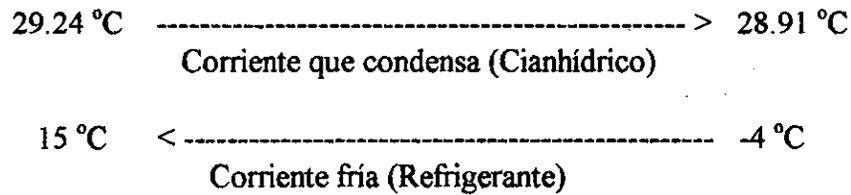
En la determinación del ΔS_{Alred} se establecieron los aspectos siguientes :

a) Perfil de temperaturas en el rehervidor AEA-116



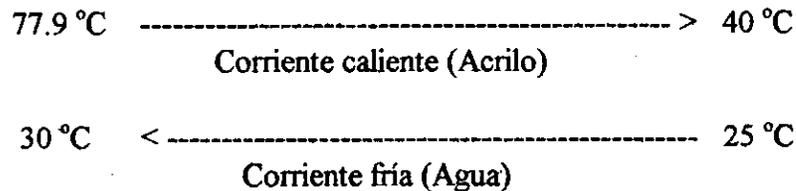
con $T_{\text{lm}} = 149.7 \text{ °C}$ de acuerdo con las consideraciones a, b y c de los cálculos para ADA-104, obteniendo por consecuencia $\Delta S_a = -1389000/422.7 = -3286.0185 \text{ kcal/(h-°K)}$

b) Perfil de temperaturas en el condensador AEA-118



de donde $T_{lm} = 278.4 \text{ } ^\circ\text{K}$ y $\Delta S_b = 691193.8/278.4 = 2482.7364 \text{ kcal}/(\text{h}\cdot^\circ\text{K})$

c) Perfil de temperaturas en el enfriador AEA-117



$T_{lm} = 300.5 \text{ } ^\circ\text{K}$, $\Delta S_c = 395541.4/300.5 = 1316.2775 \text{ kcal}/(\text{h}\cdot^\circ\text{K})$

d) El pequeño desprendimiento de energía que tiene lugar en el decantador AFA-116 se realiza hacia el medio ambiente, por ello $T_{lm} = 298$ y $\Delta S_d = 51268.5/298 = 172.04195 \text{ kcal}/(\text{h}\cdot^\circ\text{K})$

e) $\Delta S_{Alred} = \Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c + \Delta S_d = 618.02205 \text{ kcal}/(\text{h}\cdot^\circ\text{K})$

Evaluación del W_p dentro de la columna exclusivamente.

Corrientes de entrada: 15-B, 26

Corrientes de salida: 23, 28, 25-A

$$Q = Q_{AEA-116} + Q_{AEA-118}$$

$$Q = 1.389 - 0.6911938 = 0.6978062 \text{ MMkcal/h}$$

$$W = 0$$

DATOS DE CORRIENTES:

Corriente	Flujo kg/h	H MMkcal/h	S kcal/(kg $\cdot^\circ\text{K}$)
15-B	8862.682	3.442	-0.586
26	18005.928	8.611	-0.608
23	879.068	1.022	0.3
28	7298.461	5.016	-0.482
25-A	18691	6.713	-0.588

$$\Delta H = 0.698 \text{ MMkcal/h}$$

$$\Delta H = Q$$

RESULTADOS : (ΔS en kcal/(h $^{\circ}$ K), W_P en kcal/h)

ΔS_{Sist}	ΔS_{Alred}	$\Delta S_{Total} = (S_g)_T$	W_P
1896.6899	-803.2821	1093.4078	325835.52

Se concluye que dentro de la columna se genera el 91.1 % de la entropía total producida en el sistema.

ADA-107 Columna de producto

Corrientes de entrada: 28

Corrientes de salida: 30, 31, 34, 33

$$Q = Q_{\text{AEA-119}} + Q_{\text{AEA-120}} + Q_{\text{AFA-117}}$$

$$Q = 1.524463 - 1.679429 - 0.0022973 = -0.1572633 \text{ MMkcal/h}$$

$$W = W_{\text{AGA-124}}$$

$$W = 2.08138 \text{ kw} = 1790.8194 \text{ kcal/h} = 0.0017908194 \text{ MMkcal/h}$$

DATOS DE CORRIENTES:

Corriente	Flujo kg/h	H MMkcal/h	S kcal/(kg-°K)
28	7298.461	5.016	-0.482
30	282.674	0.132	-0.606
31	27.325	-0.093	-1.971
34	6588.26	4.544	-0.539
33	400.201	0.278	-0.521

$$\Delta H = -0.155$$

$$Q + W = -0.1554725 \text{ MMkcal/h}$$

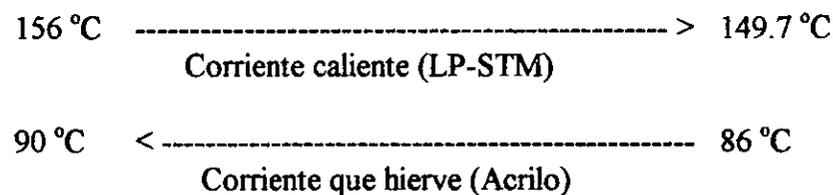
$$\Delta H = Q + W$$

RESULTADOS : (ΔS en kcal/(h-°K), W_P en kcal/h)

ΔS_{Sist}	ΔS_{Alred}	$\Delta S_{\text{Total}} = (S_g)_T$	W_P
-466.87663	1990.0019	1523.1253	453891.33

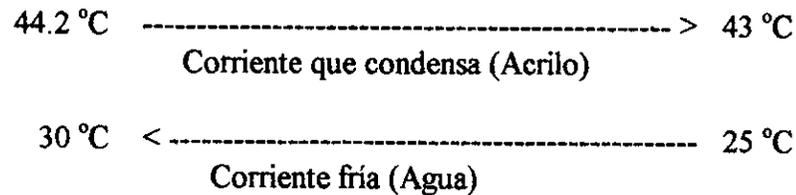
En la determinación del ΔS_{Alred} se establecieron los siguientes criterios :

a) Perfil de temperaturas en el rehervidor AEA-119



$T_{lm} = 149.7 \text{ }^\circ\text{C}$ de acuerdo con las consideraciones a, b y c de los cálculos para ADA-104
Por lo tanto $\Delta S_a = -1524463/422.7 = -3606.4892 \text{ kcal}/(\text{h}\cdot^\circ\text{K})$

b) Perfil de temperaturas en el condensador AEA-120



$T_{lm} = 300.5 \text{ }^\circ\text{K}$ y $\Delta S_b = 1679429/300.5 = 5588.782 \text{ kcal}/(\text{h}\cdot^\circ\text{K})$

c) En el decantador de reflujo se transfiere una pequeña cantidad de energía hacia el medio ambiente, por ello se considera que $T_{lm} = 298 \text{ }^\circ\text{K}$ y $\Delta S_c = 2297.3/298 = 7.7091 \text{ kcal}/(\text{h}\cdot^\circ\text{K})$

d) $\Delta S_{Alred} = \Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c = 1990.0019 \text{ } 7091 \text{ kcal}/(\text{h}\cdot^\circ\text{K})$

AEA-104 Vaporizador de propileno

Corrientes de entrada: 2

Corrientes de salida: 2-B

$$Q = Q_{\text{AEA-104}}$$

$$Q = 0.4990166 \text{ MMkcal/h}$$

$$W = 0$$

DATOS DE CORRIENTES:

Corriente	Flujo kg/h	H MMkcal/h	S kcal/(kg-°K)
2	7639	-0.129	-1.213
2-B	7639	0.370	-0.961

$$\Delta H = 0.499 \text{ MMkcal/h}$$

$$\Delta H = Q$$

RESULTADOS : (ΔS en kcal/(h-°K), W_p en kcal/h)

ΔS_{Sist}	ΔS_{Alred}	$\Delta S_{\text{Total}} = (S_g)_T$	W_p
1925.028	-1722.16	202.868	60454.664

El alrededor en este caso lo constituye la corriente de recirculación de ADA-103 y los datos empleados son : $\Delta S_{\text{Alred}} = 90640(-2.208+2.189) = -1722.16 \text{ kcal/(h-°K)}$

AEA-105 Vaporizador de amoniaco

Corrientes de entrada: 3

Corrientes de salida: 3-B

$$Q = Q_{\text{AEA-105}}$$

$$Q = 0.8272033 \text{ MMkcal/h}$$

$$W = 0$$

DATOS DE CORRIENTES:

Corriente	Flujo kg/h	H MMkcal/h	S kcal/(kg-°K)
3	3287	-3.045	-2.549
3-B	3287	-2.218	-1.599

$$\Delta H = 0.827 \text{ MMkcal/h}$$

$$\Delta H = Q$$

RESULTADOS : (ΔS en kcal/(h-°K), W_P en kcal/h)

ΔS_{sist}	ΔS_{Alred}	$\Delta S_{\text{Total}} = (S_g)_T$	W_P
3122.65	-2809.84	312.81	93217.38

El alrededor de este vaporizador lo forma también la corriente de recirculación de ADA-103, los datos son : $\Delta S_{\text{Alred}} = 90640(-2.189+2.158) = -2809.84 \text{ kcal/(h-°K)}$

APENDICE VI

Modelo Termodinámico y Parámetros

- VI.1 Ecuaciones de Estado
 - VI.1.1 Ecuaciones de Estado para Componente Puro
 - VI.1.2 Reglas de Mezclado
- VI.2 Modelos para Coeficiente de Actividad
 - VI.2.1 Solución Regular
 - VI.2.2 Modelo de Solución de Wilson
 - VI.2.3 Modelo de Renon-Prausnitz (NRTL)
- VI.3 Relevancia de los Parámetros de Modelo y Termodinámicos
 - VI.3.1 Selección del Modelo Termodinámico Adecuado
 - VI.3.2 Validación de las Propiedades Termodinámicas
 - VI.3.3 Ausencia de Componentes en los Bancos de Datos
 - VI.3.4 Localización y Uso de Datos Termodinámicos
 - VI.3.5 Estimación de Parámetros Faltantes

A P E N D I C E VI

M O D E L O T E R M O D I N A M I C O Y P A R A M E T R O S

VI.1 ECUACIONES DE ESTADO

Una manera común de evaluar las fugacidades o coeficientes de fugacidad, que el modelo de simulación de procesos basado en el concepto de equilibrio exige para su solución, es mediante ecuaciones de estado.

Las ecuaciones que en la práctica actual se emplean con mayor frecuencia (y por eso aquí se concentra la atención en ellas), son las ecuaciones cúbicas de estado (ECE). También se usan las de tipo virial. En el caso del agua suelen ocuparse tablas de propiedades. En la Tabla VI.1 se presenta una lista de las ecuaciones de estado que ASPEN PLUS dispone.³⁷

VI.1.1 ECUACIONES DE ESTADO PARA COMPONENTE PURO

La primera ECE fue la de Van der Waals en 1873, pero el desarrollo de estas se ha dado durante la segunda mitad del presente siglo teniendo sus momentos culminantes con las propuestas de Redlich-Kwong en 1949, Soave²⁰ en 1972 y Peng-Robinson¹⁸ en 1976. Con base en estas, han aparecido una gran cantidad de modificaciones algunas de las cuales han demostrado ser útiles en la Simulación de Procesos (SimPro).

Las ECE son ecuaciones semiempíricas que expresan la presión como la suma de una presión de repulsión y una presión de atracción:

$$P = P_R + P_A \quad (\text{VI.1-1})$$

El término repulsivo generalmente se describe como:

$$P_R = RT/(v-b) \quad (\text{VI.1-2})$$

Aquí, se asume que b considera el tamaño finito de las moléculas pues, éste hace que el volumen de un gas real sea más grande que el de un gas ideal. Es decir, b es un parámetro de volumen o un indicador aproximado del tamaño de la molécula.

El segundo término de (VI.1-1) considera que la atracción entre moléculas es causa de que la presión real de una gas sea más baja que la que ejercería un gas ideal, bajo condiciones semejantes. Específicamente, a representa una medida de las fuerzas de atracción intermoleculares y es así un parámetro de energía. La forma de P_A en (VI.1-1) para los casos mencionados es:

$$\text{van der Waals} \quad P_A = a/v^2 \quad (\text{VI.1-3})$$

$$\text{Redlich-Kwong} \quad P_A = (a/T^{1/2})/v(v+b) \quad (\text{VI.1-4})$$

TABLA VI.1

ECUACIONES DE ESTADO DISPONIBLES EN ASPEN PLUS

Modelo	Tipo
Ley del gas ideal	Ideal
Nothnagel	Ideal
HF	Ideal
Benedict-Webb-Rubin (BWR)-Lee-Starling	Virial
Hayden-O'Connell	Virial
Lee-Kesler	Virial
Lee-Kesler-Plocker	Virial
Peng-Robinson-Boston-Mathias	Cúbica
Peng-Robinson-MHV2	Cúbica
Peng-Robinson-Wong-Sandler	Cúbica
SRK predictiva	Cúbica
Redlich-Kwong	Cúbica
Redlich-Kwong-Aspen	Cúbica
Redlich-Kwong-Soave-Boston-Mathias	Cúbica
Redlich-Kwong-Soave-MHV2	Cúbica
Redlich-Kwong-Soave-Wong-Sandler	Cúbica
Schwartzentruber-Renon	Cúbica
Peng-Robinson Estandar	Cúbica
Redlich-Kwong-Soave Estandar	Cúbica

$$\text{Soave (RKS)} \quad P_A = a/v(v+b) \quad (\text{VI.1-5})$$

$$\text{Peng-Robinson (PR)} \quad P_A = a/[v(v+B)+b(v-b)] \quad (\text{VI.1-6})$$

$$\text{En todas ellas} \quad a = \Omega_a R^2 T_c^2 / P_c \quad \text{y} \quad b = \Omega_b RT_c / P_c \quad (\text{VI.1-7})$$

Las relaciones (VI.1-7) resultan de aplicar cada una de las ECE al punto crítico de una sustancia pura donde, primera y segunda derivada de la presión con respecto al volumen tienen valor cero. Fuera de la región crítica, excepto en la ecuación de van der Waals, se supone alguna forma de dependencia entre el parámetro de energía y la temperatura. Usualmente esa dependencia se propone como:

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T) \quad (\text{VI.1-8})$$

donde $a(T_c)$ tiene la forma (VI.1-7) y $\alpha(T)$ es una función Alpha, que Soave introdujo en la ecuación de Redlich-Kwong para mejorar las predicciones de la presión de vapor de un componente puro y que adoptaron Peng y Robinson:

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (\text{VI.1-9})$$

$$\text{donde} \quad m = m_0 + m_1 \omega + m_2 \omega^2 \quad (\text{VI.1-10})$$

Actualmente, existen diversas propuestas de función Alpha que posibilitan buenas predicciones en casos donde las relaciones de arriba no son eficientes. Por ejemplo, para moléculas polares Schwartzentruber y Renon¹¹ establecieron:

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - T_r^{1/2}) - p_1(1 - T_r)(1 + p_2 T_r + p_3 T_r^2)]^2 \quad \text{si } T_r < 1 \quad (\text{VI.1-11})$$

$$\alpha(T) = \{ \exp[c(1 - T_r^d)] \}^2 \quad \text{para } T_r > 1 \quad (\text{VI.1-12})$$

$$\text{con} \quad d = 1 + m/2 - p_1(1 + p_2 + p_3) \quad \text{y} \quad c = 1 - 1/d \quad (\text{VI.1-13})$$

En las ecuaciones anteriores, m tiene la forma (VI.1-10).

Los parámetros polares p_1 , p_2 y p_3 , son ajustados a presiones de vapor experimentales o derivados de los parámetros de Antoine de componentes puros (de aquí su carácter empírico). Estos 3 parámetros toman el valor de cero para moléculas no polares y la expresión (VI.1-11) se convierte en (VI.1-9).*

* Las funciones Alpha de Schwartzentruber y Renon se basan en los trabajos de Mathias¹⁶ y Boston-Mathias.

VI.1.2 REGLAS DE MEZCLADO

En virtud de la interpretación que se hace de a y b para componentes puros, cuando se trata de mezclas con dos o más compuestos distintos, es indispensable establecer las consideraciones de carácter molecular apropiadas para que dichos parámetros reflejen esas diferencias.

Las relaciones algebraicas que intentan cumplir con tal objetivo, en términos de las composiciones de los constituyentes de la mezcla son llamadas reglas de mezclado.

Por ejemplo, en la expresión $b^{1/3} = \sum_i x_i b_i^{1/3}$ $i = 1, \dots, C$ (VI.1-14)

se promedian los diámetros de C moléculas esféricas distintas, interpretando que b es proporcional al tamaño de las moléculas.

De manera semejante, si b representa al volumen de las moléculas, el promedio de los volúmenes moleculares para C especies diferentes sería:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad i = 1, \dots, C \quad (\text{VI.1-15})$$

Los ejemplos propuestos muestran el carácter arbitrario que las reglas de mezclado suelen tener. La elección ante diversas propuestas se guía por los resultados que cada opción ofrece al calcular las propiedades de interés.

En el cálculo de fugacidades para los componentes de una mezcla, se sabe que la regla de mezclado para a es determinante, en cambio la correspondiente a b lo es en un grado menor.

Para a existe una regla de mezclado clásica, basada también en un promedio ponderado por las composiciones de las sustancias que integran la mezcla:

$$a = \sum_i \sum_k x_i x_k a_{ik} \quad i = 1, \dots, C \quad k = 1, \dots, C \quad (\text{VI.1-16})$$

donde a_{ik} es una medida de la energía de interacción entre las moléculas i y k y la sumatoria comprende todas las interacciones binarias posibles. a_{ik} toma la forma de la primera de las ecuaciones (VI.1-7) cuando $i = k$.

$a_{i,k}$, para $i \neq k$ se refiere a la interacción de dos moléculas distintas y su valor, dada la naturaleza semiempírica de las ECE, debe determinarse de datos experimentales para la mezcla $i-k$, no obstante, desde los trabajos de van der Waals con mezclas, para generar tales datos, se ha ocupado como base la relación:

$$a_{i,k} = (a_i a_k)^{1/2} \quad (\text{VI.1-17})$$

denominada regla de la media geométrica, la cual sugiere la posibilidad de predecir las interacciones moleculares entre especies químicas distintas partiendo del conocimiento de los parámetros de energía de las especies individuales.

Al respecto Prausnitz²⁷ hace notar que London en 1930, a través de la mecánica estadística e introduciendo algunas simplificaciones, demostró que para dos moléculas no polares distintas, el potencial atractivo originado por la inducción de dipolos (fuerzas de dispersión), es aproximadamente igual a la media geométrica de los potenciales entre moléculas similares a la misma separación.

Tal es la justificación teórica que (VI.1-17) tiene, aunque su origen sea empírico. Sustituyéndola en (VI.1-16) se tiene:

$$a = \sum_i \sum_k x_i x_k (a_i a_k)^{1/2} \quad i = 1, \dots, C \quad k = 1, \dots, C \quad (\text{VI.1-18})$$

la cual junto con (VI.1-15) constituyen las reglas de mezclado básicas para casi todas las ECE.

Con la finalidad de mejorar los cálculos del equilibrio de fases, las reglas de mezclado anteriores han sufrido modificaciones, por ejemplo a la expresión (VI.1-18) Soave propuso (y Peng-Robinson lo adoptó) agregar un factor correctivo constante (cuyo valor se determina de datos experimentales de equilibrio) en la siguiente forma:

$$a = \sum_i \sum_k x_i x_k (a_i a_k)^{1/2} (1 - \delta_{i,k}) \quad i = 1, \dots, C \quad k = 1, \dots, C \quad (\text{VI.1-19})$$

También se ha estudiado¹³ la modificación anterior combinada con otra semejante para el parámetro b :

$$b = \sum_i \sum_k x_i x_k (1 - q_{i,k}) (b_i + b_k) / 2 \quad i = 1, \dots, C \quad k = 1, \dots, C \quad (\text{VI.1-20})$$

considerando que $\delta_{i,k}$ y $q_{i,k}$ normalmente dependen linealmente de la temperatura, aunque, a altos valores de ella, tal dependencia es lineal pero con el inverso de dicha variable. En estos casos, se ha demostrado que los valores de las constantes de esas relaciones lineales pueden obtenerse a partir de un modelo de coeficiente de actividad como UNIFAC.

Una extrapolación del caso descrito, es la que considera¹¹ la regla de mezclado tradicional para b (ecuación VI.1-15) junto con la propuesta por Soave (ecuación VI.1-19) pero, proponiendo que $\delta_{i,k}$ es función de temperatura y composición de la manera siguiente:

$$\delta_{i,k}(T, x) = \kappa_{i,k} + \tau_{i,k}(x_i - x_k) \quad (\text{VI.1-21})$$

$$\kappa_{i,k} = \kappa_{i,k}^0 + \kappa_{i,k}^1 T + \kappa_{i,k}^2 / T \quad (\text{VI.1-22})$$

$$\tau_{i,k} = \tau_{i,k}^0 + \tau_{i,k}^1 T + \tau_{i,k}^2 / T \quad (\text{VI.1-23})$$

En las relaciones (VI.1-22) y (VI.1-23) los últimos dos términos son alternativos, la dependencia inversa en T se recomienda para equilibrio líquido-vapor y la otra para casos especiales, por ejemplo separación de dos fases líquidas.

Como antes, los parámetros resultantes en esta regla de mezclado se pueden evaluar de datos experimentales o de un modelo de solución como UNIFAC.

VI.2 MODELOS PARA COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

En la sección 2 del primer capítulo quedó establecido que para solucionar el modelo de equilibrio, la fase vapor se representa con una ecuación de estado y la fase líquida, en algunas ocasiones, se trata con un modelo termodinámico para solución líquida. (*Método gamma-phi*).

Tales modelos se basan en una función de exceso para la energía de Gibbs dado que:

$$RT \ln \gamma_i = [\partial(n_T g^E) / \partial n_i]_{T, P, n_j} \quad (\text{VI.2-1})$$

$$\text{donde,} \quad g^E = g^{\text{real}} - g^{\text{ideal}} \quad (\text{VI.2-2})$$

y ambas, g^{real} y g^{ideal} , se determinan a P , T y composición de la mezcla. Cualquier expresión obtenida de (VI.2-1) constituye un modelo de solución.

Como sucede con las ECE, los modelos basados en la energía libre, correlacionan propiedades macroscópicas a partir de datos experimentales, pero no se relacionan explícitamente a alguna expresión para las fuerzas intermoleculares.

Al igual que las ECE, algunos modelos de solución se fundamentan parcialmente en conceptos moleculares, pero otros son completamente empíricos.

Estos últimos son simples aunque ofrecen la ventaja de que sus expresiones matemáticas son flexibles. Entre estas se considera a las expansiones de Redlich-Kister y de Wohl, en la última, a pesar de su empirismo, es posible por analogía identificar el concepto de parámetro de interacción.²⁷

A partir del modelo general de Wohl, mediante consideraciones específicas, se obtienen modelos que dentro de ciertos límites son empleados en la práctica de la Ingeniería Química, es el caso de las ecuaciones de van Laar y Margules.^{27,31,33}

Una característica común a todos los modelos de solución (empíricos y semiempíricos) es la suposición de que el efecto de la presión sobre las propiedades de la fase líquida es pequeño, excepto a presiones altas y en las cercanías del punto crítico.

Al respecto, una relación termodinámica rigurosa nos informa lo siguiente:

$$(\partial \ln \gamma_i / \partial P)_{T,x} = (v_i - v_i^{\text{puro}}) / RT = v_i^E / RT \quad (\text{VI.2-3})$$

ello indica que, estrictamente, el supuesto anterior resulta válido solamente cuando la formación de la mezcla no implica cambio de volumen de sus componentes en estado líquido (mezcla simétrica).

Desde un punto de vista molecular, las causas de que el comportamiento de las soluciones reales se desvien respecto de una solución ideal son:²⁷

- Las fuerzas de atracción entre moléculas distintas son cuantitativamente diferentes con respecto a las fuerzas de atracción entre moléculas iguales. Esto origina la existencia de un calor de mezclado. $\Delta h_{\text{mez}} \neq 0$
- Si las moléculas distintas, además difieren significativamente en tamaño y forma, el arreglo molecular en la mezcla puede ser apreciablemente diferente del arreglo que que tenían cuando estaban como líquidos puros, este hecho da lugar a una entropía no ideal de mezclado. $s^E = s^{\text{real}} - s^{\text{ideal}} \neq 0^{\#}$
- En una mezcla binaria, si una de las fuerzas de atracción entre una de las tres interacciones de pareja posibles son mucho más fuertes (o mucho más débiles) que las restantes, entonces hay algunas orientaciones preferidas de las moléculas en la mezcla, estas orientaciones en algunos casos, pueden inducir inestabilidad termodinámica o miscibilidad incompleta.

En correspondencia con lo anterior, una solución ideal tendría las características siguientes:

- Los componentes de la mezcla poseen fuerzas de atracción semejantes
- El tamaño y la forma de las moléculas de los constituyentes de la mezcla son muy parecidos
- La mezcla formada es completamente aleatoria, es decir, las moléculas no tienen tendencia a segregarse con las de su tipo o con las otras. No muestran preferencia en la selección de sus vecinos.

Con base en estas consideraciones, se han elaborado diversos modelos teóricos (semiempíricos) que buscan describir e interpretar las propiedades de las soluciones líquidas.

VI.2.1 SOLUCION REGULAR

La solución regular de Hildebrand se funda en los siguientes criterios:

1. Un parámetro de *densidad de energía cohesiva*

$$c = \Delta u^v / v^L \quad (\text{VI.2-4})$$

[#] La entropía de mezclado ideal no es cero, y su valor está dado por: $s^{\text{ideal}} = -\sum_i x_i \ln x_i \quad i=1, \dots, C$

donde Δu^v es el cambio de energía por vaporización isotérmica del líquido hasta el estado de gas ideal.

2. El concepto de *fracción volumen*

$$\Phi_1 = x_1 v_1 / (x_1 v_1 + x_2 v_2) \quad \Phi_2 = x_2 v_2 / (x_1 v_1 + x_2 v_2) \quad (\text{VI.2-5})$$

3. La mezcla es simétrica, dicho de otra manera, el volumen de una mezcla líquida binaria está dado por los volúmenes de los componentes puros promediados por las fracciones mol, es decir, $v^E = v_{\text{mix}}^{\text{real}} - v_{\text{mix}}^{\text{ideal}} = 0$.

4. Para moléculas cuyas fuerzas de atracción se deben principalmente a fuerzas de dispersión es válida la regla de la media geométrica (ver sección VI.1)

$$c_{12} = (c_{11} c_{22})^{1/2} \quad (\text{VI.2-6})$$

5. Forma y tamaño molecular de los componentes de la mezcla son semejantes, o sea que $s^E = 0$. Este supuesto junto con el 3 integran el concepto de solución regular.

Como consecuencia se tiene: $g^E = u^E + P v^E - T s^E = u^E$

$$g^E = \Phi_1 \Phi_2 (x_1 v_1 + x_2 v_2) (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (\text{VI.2-7})$$

donde $\delta_1 = c_{11}^{1/2}$ $\delta_2 = c_{22}^{1/2}$ (Parámetros de solubilidad)

Derivando (VI.2-7) como lo indica (VI.2.-1) se tienen las ecuaciones de solución regular:

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_1 &= v_1 \Phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \\ RT \ln \gamma_2 &= v_2 \Phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \end{aligned} \quad (\text{VI.2-8})$$

δ_1 y δ_2 son dependientes de T , pero su diferencia no, por tanto, se concluye que a composición constante el logaritmo del coeficiente de actividad depende del inverso de la T o que su variación con la temperatura es lineal.

El modelo es bueno para soluciones de líquidos no polares sobre rangos de T no grandes y lejos del punto crítico.

En la práctica, aun cuando los componentes de la mezcla sean químicamente semejantes, ocurren desviaciones de la media geométrica debido, principalmente, a las diferencias en la forma de las moléculas y, consecuentemente, a las diferencias en el arreglo molecular.

La incapacidad de describir apropiadamente el arreglo geométrico de las moléculas en la fase líquida, es una de las principales razones de la insuficiencia de las teorías de solución existentes.

De este modelo sobresale, cuando su aplicación resulta adecuada, la simplicidad de los parámetros que requiere: volúmenes de líquido puro y parámetros de solubilidad o energía de vaporización a baja presión.

Con origen semiempírico también, pero con impacto sobresaliente en la SimPro actualmente, se encuentran el modelo de contribución de grupos UNIFAC¹⁹ (el cual, aproxima las fuerzas intermoleculares como una suma de interacciones grupo-grupo) y los modelos de composición local. Por su interés para el presente trabajo, a continuación se describen dos de estos últimos.

VI.2.2 MODELO DE SOLUCION DE WILSON²⁵

Las consideraciones básicas de este caso son:

1. Los componentes difieren en el tamaño de sus moléculas y en sus fuerzas intermoleculares, es decir, la mezcla es no aleatoria.
2. La forma no aleatoria en que se distribuyen las moléculas en el seno de la mezcla líquida, se representa a través del concepto de composición local:

La razón del número de moléculas del tipo 2 a el número de moléculas del tipo 1 que se encuentran alrededor de una molécula central 1, es igual a la razón de las fracciones mol totales de 2 y 1 ponderadas por los factores de Boltzmann

$$x_{21}/x_{11} = x_2 \exp(-\lambda_{12}/RT) / x_1 \exp(-\lambda_{11}/RT) \quad (\text{VI.2.-9})$$

De la misma manera, la probabilidad de encontrar una molécula del tipo 1 relativa a hallar una molécula de 2, alrededor de una molécula central 2 es:

$$x_{12}/x_{22} = x_1 \exp(-\lambda_{12}/RT) / x_2 \exp(-\lambda_{22}/RT) \quad (\text{VI.2-10})$$

Las composiciones locales se sujetan a las restricciones:

$$x_{21} + x_{11} = 1 \quad \text{y} \quad x_{12} + x_{22} = 1 \quad (\text{VI.2-11})$$

Los parámetros λ_{12} , λ_{11} y λ_{22} están relacionados a las energías potenciales de los pares de moléculas 1-2, 1-1 y 2-2 respectivamente. Si bien, se significado no es preciso, sus valores dependen de las fuerzas intermoleculares que existen en la solución y se determinan de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor.

3. En correspondencia con lo anterior, se define la fracción de volumen local:

$$\xi_1 = v_1 x_{11} / (v_1 x_{11} + v_2 x_{21}) \quad \xi_2 = v_2 x_{22} / (v_2 x_{22} + v_1 x_{12}) \quad (\text{VI.2-12})$$

4. Se emplea la forma de la ecuación que Flory y Huggins derivaron para soluciones atérmicas ($\Delta h_{mix} = 0$), de polímero amorfo en su monómero como solvente, incorporando la fracción de volumen local en lugar de las fracciones de volumen originalmente impuestas. La expresión queda del modo siguiente:

$$g^E/RT = x_1 \ln \xi_1/x_1 + x_2 \ln \xi_2/x_2 \quad (VI.2-13)$$

Definiendo:

$$A_{12} = (v_2/v_1) \exp[-(\lambda_{12} - \lambda_{11})/RT] \quad (VI.2-14)$$

$$A_{21} = (v_1/v_2) \exp[-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT]$$

Conjuntando de relaciones de arriba, la ecuación de Wilson para sistemas binarios queda:

$$g^E/RT = -x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + A_{21}x_1) \quad (VI.2-15)$$

Para mezclas multicomponente la ecuación puede extenderse sin supuestos ni constantes adicionales. Solamente se agregan los parámetros binarios correspondientes a las nuevas combinaciones moleculares de pareja, y se obtienen de información binaria.

$$g^E/RT = -\sum_i x_i \ln[\sum_j x_j A_{ij}] \quad (VI.2-16)$$

$$\ln \gamma_k = 1 - \ln[\sum_j x_j A_{kj}] - \sum_i (x_i A_{ik} / \sum_j x_j A_{ij}) \quad (VI.2-17)$$

para $i = j = k = 1, \dots, C$ y donde:

$$A_{ij} = (v_j/v_i) \exp[(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})/RT] \quad (VI.2-18)$$

$$A_{ji} = (v_i/v_j) \exp[(\lambda_{ij} - \lambda_{jj})/RT]$$

Se ha encontrado apropiada para sistemas altamente no ideales como alcohol/agua o alcohol/hidrocarburo, pero no puede predecir la existencia de dos fases líquidas.²¹

Las definiciones (VI.2-18) tienen la forma:

$$\ln A_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T \quad (VI.2-19)$$

Por ello, en la práctica los parámetros binarios de la ecuación de Wilson se obtienen determinando por regresión de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor binarios las constantes de una expresión análoga:³⁷

$$\ln A_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T + c_{ij} \ln T + d_{ij} T \quad (VI.2-20)$$

* El comportamiento atérmico nunca se dá completamente, pero es aproximado para mezclas de componentes con similares características químicas aun si sus tamaños son diferentes.

En ella: $a_{ij} \neq a_{ji}$, $b_{ij} \neq b_{ji}$, $c_{ij} \neq c_{ji}$, $d_{ij} \neq d_{ji}$

VI.2.3 MODELO DE RENON-PRAUSNITZ (NRTL)²¹

El modelo NRTL (Non-Random Two Liquids) se apoya en el concepto de composición local y en la teoría de dos líquidos como sigue:

1. Buscando representar de mejor manera la no aleatoriedad de una mezcla, los autores incorporan en las expresiones usadas por Wilson (VI.2-9) y (VI.2-10), una constante α , manteniendo las restricciones (VI.2-11).
2. Los parámetros λ_{12} , λ_{11} y λ_{22} de (VI.2-9) y (VI.2-10), son considerados como energías de Gibbs: g_{12} , g_{11} y g_{22} respectivamente.

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp(-\alpha_{12} g_{21}/RT)}{x_1 \exp(-\alpha_{12} g_{11}/RT)} \quad (\text{VI.2-24})$$

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp(-\alpha_{21} g_{12}/RT)}{x_2 \exp(-\alpha_{21} g_{22}/RT)}$$

Multiplicando estas dos expresiones y considerando las restricciones (VI.2-11)

$$x_{21} x_{12} = (1-x_{21})(1-x_{12}) \exp[-\alpha_{12}(2g_{12}-g_{11}-g_{22})/RT] \quad (\text{VI.2-25})$$

donde $g_{21} = g_{12}$.

3. La presencia de la constante α se apoya en la analogía funcional existente entre esta propuesta (VI.2-25), y la no aleatoriedad en la teoría cuasiquímica de Guggenheim:

$$x_{21} x_{12} = (1-x_{21})(1-x_{12}) \exp[-(1/z)(2W_{12}-W_{11}-W_{22})/RT] \quad (\text{VI.2-26})$$

en donde: z se llama número de coordinación y representa el número de vecindades más próximas a una molécula central (su valor es de entre 4 y 12 dependiendo de la forma en que las moléculas se acomodan en el espacio de 3 dimensiones), y W_{12} , W_{11} y W_{22} son energías de interacción molares binarias.

La comparación entre (VI.2.25) y (VI.2.26) refleja que α debería tener valores fraccionarios entre 0.1 y 0.3, sin embargo, su naturaleza empírica impide explicar otros valores.

4. De acuerdo con la teoría de dos líquidos de Scott, en una mezcla binaria se tienen dos tipos de celda:

Tipo 1: Una molécula 1 está en el centro. La celda de dicha molécula se forma con las moléculas (1 y 2) que le rodean, hablando de la región inmediata a su alrededor.

Tipo 2: El otro tipo de selda tiene como centro una molécula 2.

La proporción de moléculas 1 o 2 que rodean a una molécula central depende de la fracción mol de cada una de ellas.

5. Conviniendo que $g^{(1)}$ y $g^{(2)}$ representan la energía de Gibbs residual de una mol de celdas del tipo 1 y 2 respectivamente, se establece que

$$\begin{aligned} g^{(1)} &= x_{11}g_{11} + x_{21}g_{21} \\ g^{(2)} &= x_{12}g_{12} + x_{22}g_{22} \end{aligned} \quad (\text{VI.2-27})$$

donde g_{12} , g_{11} y g_{22} son parámetros que caracterizan a las interacciones 1-2, 1-1 y 2-2 respectivamente. ($g_{12} = g_{21}$)

6. Si se considera al líquido puro 1, $x_{11} = 1$ y $x_{21} = 0$, por tanto, la energía de Gibbs residual para una de sus celdas, donde la molécula central no puede ser sino 1 es:

$$\begin{aligned} g^{(1)}_{\text{puro}} &= g_{11} \\ g^{(2)}_{\text{puro}} &= g_{22} \end{aligned} \quad (\text{VI.2-28})$$

esta última sería la energía de Gibbs residual para las celdas del líquido puro 2:

7. La energía de Gibbs de exceso molar sería la suma de:

- Trasladar x_1 moléculas desde una celda del líquido puro 1, hacia una celda del tipo 1 de la solución
- Pasar x_2 moléculas de una celda del líquido puro 2 hasta una celda del tipo 2 en la solución

$$g^E = x_1[g^{(1)} - g^{(1)}_{\text{puro}}] + x_2[g^{(2)} - g^{(2)}_{\text{puro}}] \quad (\text{VI.2-29})$$

8. Si se combinan las expresiones (VI.2-11) con (VI.2-24) y junto con (VI.2-27) y (VI.2-28) se sustituyen en (VI.2-29) se obtiene la ecuación NRTL para sistemas binarios:

$$g^E/RT = x_1x_2[\tau_{21}G_{21}/(x_1+x_2G_{21}) + \tau_{12}G_{12}/(x_2+x_1G_{12})] \quad (\text{VI.2-30})$$

en la cual: $\tau_{12} = (g_{12} - g_{22})/RT$ $\tau_{21} = (g_{21} - g_{11})/RT$ (VI.2-31)

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}) \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{21}\tau_{21}) \quad (\text{VI.2-32})$$

Para sistemas multicomponente NRTL es:

$$g^E/RT = \sum_i x_i [\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j / \sum_k G_{ki} x_k] \quad (\text{VI.2-33})$$

$$\ln \gamma_i = \sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j / \sum_k G_{ki} x_k + \sum_j (G_{ij} x_j / \sum_k G_{ki} x_k) (\tau_{ij} - \sum_l x_l \tau_{lj} G_{lj} / \sum_k G_{kj} x_k) \quad (\text{VI.2-34})$$

en donde:³⁷ $G_{ij} = \exp(-a_{ij}\tau_{ij})$ (VI.2-35)

$$\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T + e_{ij} \ln T + f_{ij}T \quad (\text{VI.2-36})$$

esta última en lugar de (VI.2-31) conservando la forma funcional básica.

En tales ecuaciones se considera que: $\tau_{ii} = 0$; $G_{ii} = 1$; $a_{ij} \neq a_{ji}$; $b_{ij} \neq b_{ji}$; $c_{ij} = c_{ji}$; $d_{ij} = d_{ji}$

Este modelo puede representar sistemas altamente no ideales y equilibrio líquido-líquido, además del equilibrio líquido-vapor. Al igual que Wilson, sus parámetros binarios se determinan de datos experimentales de equilibrio.

VI.3 RELEVANCIA DE LOS PARAMETROS DE MODELO Y TERMODINAMICOS

Para resolver un modelo de simulación basado en el equilibrio, se requiere de un modelo termodinámico que describa de la mejor manera la conducta de mezclas en estado líquido y vapor. Todo modelo requiere ineludiblemente de un conjunto de datos termodinámicos verídicos que permitan, a su vez, la evaluación de propiedades esenciales como fugacidades de mezcla (f_i) o de componente puro (f_i^o), y coeficientes de actividad (γ_i).

Dentro de ese conjunto de datos o parámetros, como se acostumbra llamarlos, sobresalen las propiedades críticas (P_c , T_c y Z_c), el factor acéntrico (ω), la presión vapor de sustancias puras (P^o), el volumen de líquidos puros ($v_i^{l,puro}$) y los datos de equilibrio líquido-vapor o líquido-líquido. El peso molecular es otro dato imprescindible.

Cuando en una simulación se requiere determinar entalpías y/o entropías, es necesario agregar a la lista anterior, las constantes de la capacidad calorífica de gas ideal.

Si el problema de simulación comprende reacciones químicas, debe incluirse la información básica correspondiente, esto es, calor de formación y energía libre de formación de los componentes del sistema reactivo.

Debe observarse que el término, *parámetro*, en la literatura termodinámica y de simulación de procesos, suele comprender la información termodinámica básica mencionada arriba, pero también a las constantes o variables características de cada modelo. En ocasiones es necesario hacer explícita la distinción entre parámetro termodinámico y parámetro de modelo.

La calidad de los parámetros termodinámicos es fundamental. Pequeñas diferencias en el valor de una misma propiedad, el uso de información no pertinente o la carencia de ella, pueden producir errores considerables en la simulación, el diseño o rediseño de un equipo.^{1,3,4,5}

Por otra parte, como se ha puesto de manifiesto, los modelos termodinámicos que se emplean en la SimPro adolecen de supuestos y limitaciones que para fines prácticos deben considerarse con cuidado.

Los parámetros en los modelos termodinámicos semiempíricos, son resultado de consideraciones teóricas y de suposiciones que delimitan la calidad de sus resultados y la extensión de su aplicación. Es decir, otra fuente de potenciales insuficiencias para la SimPro, se expresa en el origen y naturaleza de los parámetros de modelo.

Como se ha visto, la determinación de los parámetros de modelo, sean binarios o de componente puro, exige la reducción de una cantidad de datos experimentales, y ésta reducción de la información es, en si misma, una fuente de incertidumbre. Sin embargo, en muchos casos, las dificultades mayores se refieren a la carencia de datos experimentales suficientes, para el rango que P , T y composiciones abarcan en el problema específico de simulación⁵, con las naturales consecuencias negativas ante la obligada extrapolación/interpolación. Puede llegarse al grado, de que la región de operación, digamos de una columna de destilación, caiga fuera de la zona que cubren los datos de equilibrio de fases disponibles.

En realidad, pueden ocurrir muchos otros problemas en relación a los parámetros, solo se pretende llamar la atención sobre algunos de los más sobresalientes, y poner de relieve la importancia de disponer de los mejores parámetros, para reproducir con acierto la realidad de un proceso.

De acuerdo con la experiencia de los autores consultados, el punto central de una buena simulación de procesos está, en la aplicación de los modelos y de los parámetros termodinámicos pertinentes a la naturaleza específica del problema que se pretende resolver.

Resolver esta problemática implica un conjunto de consideraciones y previsiones, de las cuales, a continuación pasamos a hacer una breve descripción con base en una propuesta sistematizada de Carlson³.

VI.3.1 SELECCION DEL MODELO TERMODINAMICO ADECUADO.

En relación a este asunto, es conveniente mencionar lo siguiente:

En ASPEN PLUS, la elección de un modelo termodinámico incluye, simultáneamente, la adopción de otros métodos o procedimientos para la evaluación de propiedades adicionales a los coeficientes de actividad y/o fugacidades, sin embargo, estos conjuntos predefinidos de procedimientos de cálculo se identifican con el nombre del modelo termodinámico empleado para la determinación del equilibrio de fases.

Los simuladores actuales tienen un sistema experto el cual, una vez que se definen los componentes de la mezcla, impone una opción de modelo termodinámico con base en criterios y recomendaciones generales.

Apoyándose en esos mismos argumentos, en los manuales de ASPEN PLUS se presenta un diagrama guía para determinar que opción de modelo termodinámico conviene a familias de problemas.

Sobre todo cuando el caso específico incluye compuestos y combinaciones complejas o condiciones extremas de T y P , lo conveniente es efectuar un examen de la naturaleza del problema concreto a través de los criterios que se señalan abajo, y probar más de un modelo de los sugeridos por el enfoque general del manual o del sistema experto.

a) El Tipo de Propiedades que Interesan

Para procesos de separación, las propiedades más importantes son las que definen el equilibrio líquido-vapor y/o líquido-líquido.

En todo proceso donde ocurre intercambio de calor, y en general para efectuar balances de energía, la evaluación de entalpías es indispensable. Para analizar la forma en que se está empleando la energía, como en este trabajo se hizo, es necesario determinar entropías. Para dimensionamiento y diseño de equipo se requieren propiedades como, densidades, viscosidades, conductividades etc.

b) La Naturaleza de los Componentes que Forman la Mezcla

Este aspecto influye en todas las propiedades y afecta de manera definitiva al equilibrio de fases, en virtud de las diversas formas en que las moléculas pueden interactuar en la mezcla. Como ya se ha expresado, la interacción en la fase líquida es la más importante por la proximidad de las moléculas en esa fase. La naturaleza de la fase vapor puede ser significativa si los componentes son complejos.

La intensidad de las fuerzas intermoleculares dominantes define el grado de complejidad del sistema que se trate.

La magnitud de las fuerzas de inducción y electroestáticas se relaciona a la polaridad de los componentes. Muchos compuestos polares forman azeótropo o son capaces de asociarse o forman complejos o desocian en iones. En general estos son los casos que presentan mayores dificultades para la SimPro.

En general, las mezclas de componentes no polares exhibirán comportamiento cercanos a la idealidad.

Las mezclas de componentes no polares y polares, tales como agua e hidrocarburos, con frecuencia forman dos fases líquidas que son muy inmiscibles.

c) Rangos de Presión y de Temperatura

Los modelos de coeficiente de actividad no son adecuados a presiones altas o cuando la T está sobre la temperatura crítica de un compuesto.

Puede usarse la Ley de Henry cuando se tienen gases ligeros en solventes subcríticos, pero generalmente no se recomienda para concentraciones de soluto más grandes que 5 %.

En general las ecuaciones de estado son las más adecuadas para VLE en rangos amplios de T y P , especialmente a altos valores de ellas.

Una prevención importante es checar las zonas de validez de los parámetros binarios que los modelos pueden tomar de los bancos de datos del simulador, para determinar si los rangos de temperatura, presión y composición recomendados se encuentran o no dentro de las regiones de la simulación propia.

d) Disponibilidad de los Parámetros

Sin suficientes parámetros de componente puro y binarios, no es posible calcular las propiedades de componente puro o mezcla.

Es peligroso suponer que los parámetros de propiedades físicas están presentes, solo porque el simulador no emite un mensaje de error. Hay que confirmar si están o no presentes.

Cuando no se encuentran, las opciones que uno tiene son:

- Comprobar las posibilidades de todos los bancos del simulador
- Obtener y usar datos experimentales o de la literatura (correlacionados o para correlacionar)
- Estimar los parámetros mediante técnicas predictivas
- Seleccionar un método menos riguroso

VI.3.2 VALIDACION DE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS

Con la finalidad de situar posibles anomalías en la información así como sus causas, es conveniente tabular o graficar propiedades de componente puro y de mezcla, comparando los resultados con datos conocidos o comportamientos esperados.

Esta práctica es útil para comprender como las propiedades de componente puro y de mezcla tales como, densidad, capacidad calorífica y propiedades de exceso varían con T , P y composición y como se comportan cuando son extrapoladas.

Particularmente útil resulta, generar gráficas de equilibrio líquido-vapor o líquido-líquido, para comparar con los diagramas en la literatura y/o datos de reales de campo.

Cuando el problema involucra dos fase líquidas, hay que especificar cálculos de tres fases. Como parte de la validación debe checarsse que los métodos de propiedades no predigan falsamente dos fases líquidas.

VI.3.3 AUSENCIA DE COMPONENTES EN LOS BANCOS DE DATOS

Cuando algún componente de la mezcla problema no se encuentra en el banco de datos del simulador o, cierto componente representa dificultades particulares para simular su comportamiento, debe definirse la importancia relativa de dicho componente frente a los demás integrantes de la mezcla, sus características fisicoquímicas o su capacidad reactiva, con el propósito de decidir su permanencia o no en la simulación.

Si permanece, el problema consiste en obtener la información mínima necesaria para que el modelo termodinámico correspondiente lo incluya en las evaluaciones. El problema entonces, es disponer de los parámetros requeridos.

Si esos parámetros no se encuentran disponibles hay que obtenerlos a través de alguna de las acciones indicadas en el apartado siguiente.

En situaciones extremas, mediante el juicio propio acerca de la importancia de un parámetro, pueden establecerse valores nominales para propiedades no importantes.

VI.3.4 LOCALIZACION Y USO DE DATOS TERMODINAMICOS

Una vez que se sabe que información se necesita encontrar, la búsqueda comprende datos de componente puro y datos binarios.

Una búsqueda sistemática de la información parte de consultar en primer término, todo género de fuentes escritas. La medición experimental es el recurso alternativo más importante y seguro cuando en la literatura no se halló la información requerida y finalmente, queda la aplicación de técnicas de estimación.

Para la localización de parámetros binarios para equilibrio de fases, se recomienda clasificar los componentes y priorizar las parejas, antes de efectuar la búsqueda en la forma arriba propuesta.

Primero. Dividir los componentes en tres grupos, alta, media y baja prioridad. Los criterios son la composición y las especificaciones de pureza del proceso. Si la pureza de un componente es especificada, ese componente es importante aún si aparece solamente en bajas concentraciones.

Segundo. Aparejar los componentes en grupos: H/H, H/M, H/L, M/M, M/L y L/L. Si de algún par de componentes se conoce su comportamiento ideal, puede excluirse de la búsqueda.

A continuación puede usarse el método UNIFAC para la predicción de los pares faltantes de las categorías: M/M, M/L y L/L. No se recomienda usar UNIFAC para ningún par que incluya componentes de alta prioridad.

Una vez que se dispone de datos binarios de equilibrio, se someten a un proceso de regresión, a través del cual, se intenta reducir una función objetivo mientras el método de propiedades físicas se usa para checar que los componentes encuentren las restricciones del equilibrio de fases.

En el trabajo de regresión es importante, seleccionar las desviaciones estándar apropiadas de los datos y empezar con los estimados iniciales adecuados para los parámetros.

De igual importancia es, usar los mismos métodos de propiedades físicas y el banco de datos integrado que se empleará en la simulación.

Cuando los resultados de una regresión reportan que la desviación estándar de los parámetros estimados es del mismo orden de magnitud que los valores de los parámetros, se están estimando demasiados parámetros para los datos dados. A mayor rango de T de los datos, más parámetros pueden ser estimados.

VI.3.5 ESTIMACION DE PARAMETROS FALTANTES

Hay dos tipos de métodos de estimación para parámetros de componente puro: por grupo estructural y estados correspondientes.

Los métodos de grupo estructural se basan en la idea de que las contribuciones de las partes o grupos estructurales del componente son aditivas para propiedades tales como:

- Puntos de ebullición normal
- Presión y temperatura críticas
- Capacidad calorífica de gas ideal
- Calor estándar de formación

Son aplicables a compuestos orgánicos, además, no representan adecuadamente moléculas orgánicas muy grandes (peso molecular mayor a 200) tales como proteínas.

Los métodos de estados correspondientes se basan en relaciones empíricas entre propiedades.

Pueden estimarse parámetros binarios en los modelos de WILSON, NRTL y UNIQUAC mediante:

- UNIFAC, se consideran estimados inexactos y se recomienda solo para etapas iniciales de una investigación de datos y para "llenar los huecos" en caso de componentes de prioridad media y baja.
- Coeficientes de actividad a dilución infinita. Este método es mejor porque está basado en los componentes de interés, a diferencia de los métodos de grupo los cuales promedian los efectos de las interacciones de grupo entre componentes diferentes.