

00579
91
25 i



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

APLICACION DE LA TERMODINAMICA CONTINUA
A LOS PROCESOS DE SEPARACION, DESTILACION
Y ABSORCION

INFORME DE TRABAJO

PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
(PROCESOS)

P R E S E N T A :
ING. ABEL NAJERA BLANCO



CIUDAD UNIVERSITARIA, MEXICO, D. F.

1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

273A56

1999



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCIÓN



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.
Presente.

Me es grato informarle que el alumno I.Q. ABEL NÁJERA BLANCO presentará próximamente su Examen General de Conocimientos para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Química (Procesos) (Clave 479) ante el siguiente jurado:

| | |
|-------------------|-------------------------------------|
| Presidente: | Dr. Enrique R. Bazúa Rueda |
| Primer Vocal: | Dr. Víctor Briones Vallejo (IMP) |
| Segundo Vocal: | Dr. Ricardo Rivero Rodríguez (IMP) |
| Tercer Vocal: | Dr. Julio Landgrave Romero |
| Secretario: | M. en C. Natalia de la Torre Aceves |
| Primer Suplente: | Dr. Reynaldo Sandoval González |
| Segundo Suplente: | M. en C. Javier Audry Sánchez |

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 8 de noviembre de 1999.

El Director

Dr. Enrique R. Bazúa Rueda

C.c.p. Integrantes del Jurado
C.c.p. Coordinador de Área
C.c.p. Departamento de Control Escolar
C.c.p. Interesado
*egm.

✓

México D.F. a 17 de Septiembre de 1999

BIOLOGO FRANCISCO INCERA UGALDE
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado
Ciudad Universitaria
Presente

Por medio de la presente otorgo mi voto aprobatorio al informe de trabajo titulado "APLICACIÓN DE LA TERMODINÁMICA CONTINUA A LOS PROCESOS DE SEPARACIÓN, DESTILACIÓN Y ABSORCIÓN", elaborado por el Ing. Abel Nájera Blanco, para obtener el grado de maestría en Ingeniería Química (Procesos) por medio de la opción de examen general de conocimientos.

Sin otro particular por el momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente



Dr. Enrique Bázúa Rueda
Director de la Facultad de Química

C.c.p. Departamento de Control Escolar
C.c.p. Coordinador del área
C.c.p. Interesado

vi

México D.F. a 23 de Septiembre de 1999

BIOLOGO FRANCISCO INCERA UGALDE
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado
Ciudad Universitaria
Presente

Por medio de la presente otorgo mi voto aprobatorio al informe de trabajo titulado "APLICACIÓN DE LA TERMODINÁMICA CONTINUA A LOS PROCESOS DE SEPARACIÓN, DESTILACIÓN Y ABSORCIÓN", elaborado por el Ing. Abel Nájera Blanco, para obtener el grado de maestría en Ingeniería Química (Procesos) por medio de la opción de examen general de conocimientos.

Sin otro particular por el momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente



Dr. Víctor Briones Vallejo

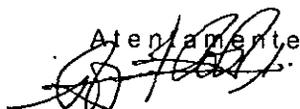
C.c.p. Departamento de Control Escolar
C.c.p. Coordinador del área
C.c.p. Interesado

México D.F. a 27 de Septiembre de 1999

BIOLOGO FRANCISCO INCERA UGALDE
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado
Ciudad Universitaria
Presente

Por medio de la presente otorgo mi voto aprobatorio al informe de trabajo titulado "APLICACIÓN DE LA TERMODINÁMICA CONTINUA A LOS PROCESOS DE SEPARACIÓN, DESTILACIÓN Y ABSORCIÓN", elaborado por el Ing. Abel Nájera Blanco, para obtener el grado de maestría en Ingeniería Química (Procesos) por medio de la opción de examen general de conocimientos.

Sin otro particular por el momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente


Dr. Ricardo Rivero Rodríguez

C.c.p. Departamento de Control Escolar
C.c.p. Coordinador del área
C.c.p. Interesado

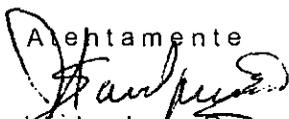
México D.F. a 17 de Septiembre de 1999

BIOLOGO FRANCISCO INCERA UGALDE
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado
Ciudad Universitaria
Presente

Por medio de la presente otorgo mi voto aprobatorio al informe de trabajo titulado "APLICACIÓN DE LA TERMODINÁMICA CONTINUA A LOS PROCESOS DE SEPARACIÓN, DESTILACIÓN Y ABSORCIÓN", elaborado por el Ing. Abel Nájera Blanco, para obtener el grado de maestría en Ingeniería Química (Procesos) por medio de la opción de examen general de conocimientos.

Sin otro particular por el momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente


Dr. Julio Landgrave Romero

C.c.p. Departamento de Control Escolar
C.c.p. Coordinador del área
C.c.p. Interesado

México D.F. a 17 de Septiembre de 1999

BIOLOGO FRANCISCO INCERA UGALDE
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado
Ciudad Universitaria
Presente

Por medio de la presente otorgo mi voto aprobatorio al informe de trabajo titulado "APLICACIÓN DE LA TERMODINÁMICA CONTINUA A LOS PROCESOS DE SEPARACIÓN, DESTILACIÓN Y ABSORCIÓN", elaborado por el Ing. Abel Nájera Blanco, para obtener el grado de maestría en Ingeniería Química (Procesos) por medio de la opción de examen general de conocimientos.

Sin otro particular por el momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente



M. en C. Natalia de la Torre Aceves

C.c.p. Departamento de Control Escolar
C.c.p. Coordinador del área
C.c.p. Interesado

X

México D.F. a 10 de Septiembre de 1999

BIOLOGO FRANCISCO INCERA UGALDE
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado
Ciudad Universitaria
Presente

Por medio de la presente otorgo mi voto aprobatorio al informe de trabajo titulado "APLICACIÓN DE LA TERMODINÁMICA CONTINUA A LOS PROCESOS DE SEPARACIÓN, DESTILACIÓN Y ABSORCIÓN", elaborado por el Ing. Abel Nájera Blanco, para obtener el grado de maestría en Ingeniería Química (Procesos) por medio de la opción de examen general de conocimientos.

Sin otro particular por el momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente



Dr. Reynaldo Sandoval González

C.c.p. Departamento de Control Escolar
C.c.p. Coordinador del área
C.c.p. Interesado

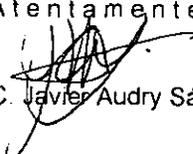
México D.F. a 18 de Octubre de 1999

BIOLOGO FRANCISCO INCERA UGALDE
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado
Ciudad Universitaria
Presente

Por medio de la presente otorgo mi voto aprobatorio al informe de trabajo titulado "APLICACIÓN DE LA TERMODINÁMICA CONTINUA A LOS PROCESOS DE SEPARACIÓN. DESTILACIÓN Y ABSORCIÓN", elaborado por el Ing. Abel Nájera Blanco, para obtener el grado de maestría en Ingeniería Química (Procesos) por medio de la opción de examen general de conocimientos.

Sin otro particular por el momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente


M. en C. Javier Audry Sánchez

C.c.p. Departamento de Control Escolar
C.c.p. Coordinador del área
C.c.p. Interesado

A una pequeña chispa sigue una gran llama.

Dante Alighiere

Nunca tengas miedo de sentarte a pensar.

Lorraine Hansberry

No es la montaña la que conquistamos sino a nosotros mismos.

Edmund Hillary

*Lo que conduce y arrastra al mundo no son las máquinas sino
las ideas*

Victor Hugo

*La grandeza de un ideal no es alcanzarlo, sino luchar por él,
alcanzarlo es solo una recompensa.*

Juan José Medina

AGRADECIMIENTOS

Papá

Por el apoyo, cariño y consejos, por los buenos y difíciles tiempos que compartimos juntos, gracias donde quiera que te encuentres.

Mamá

Por ese amor, respeto, confianza y cariño que nunca me han faltado cuando estoy contigo, gracias ¡bendita seas!

Amelia

Hermana por la infancia que pasamos juntos, por la cordialidad, confianza, cariño y atención que recibo cuando nos reunimos gracias.

Malena

Por la paciencia que me brindaste, por el hijo que me diste, por el esfuerzo y tesón que siempre has demostrado, ¡gracias, que dios te bendiga!

Pablo

Por los momentos que hemos compartido juntos, por el tiempo que me faltó hacerlo, por las dificultades que has tenido que superar, que la cordura te colme y seas feliz, gracias hijo.

Abuela Cecilia

Por ese cariño y apoyo que me brindaste de estudiante, por esa paciencia sabia e inteligente que siempre me reconfortaba, gracias donde quiera que te encuentres.

Angelina y Amelia

Por esa chispa, alegría y cordialidad que siempre contagiaban gracias sobrinas.

A MIS JEFES Y COMPAÑEROS DE TRABAJO EN EL IMP

Ingeniero Rodolfo del Rosal Díaz
Agradezco su amistad, confianza y apoyo en la realización de este trabajo.

Dr. Victor Briones Vallejo, Ing. Rubén Mancilla Ramón e Ing. José Luis Cano Domínguez
Gracias por el apoyo en tiempo para la elaboración de este informe de trabajo.

A mis compañeros de trabajo del IMP.

De la oficina (Sergio, Elva y Blanca), los agrupados entorno al grupo de optimización (Rubén, Sergio, Humberto, Luzma, Maricela, Pedro, Martha-Leticia, Efrén, Julio, Marisol, Elías, Anita, Tere y Martha-Patricia) con los cuales he compartido momentos (buenos, gratos, algunos difíciles), conocimientos, comida, bromas, apoyo, opiniones y/o enriquecido con otros puntos de vista, gracias mil, les deseo lo mejor.

Ing. Sergio Tovar Barrios y M. en C. Ciro Ortiz Estrada
Gracias por sus comentarios y sugerencias al borrador del presente informe de trabajo.

A MIS MAESTROS, SINODALES Y REVISORES UNIVERSITARIOS DE ESTE TRABAJO

Dr. Enrique Bazúa Rueda

Por los conocimientos, entusiasmo y motivación que me transmitió desde el aula, por las sugerencias durante la realización de este trabajo y las correcciones al presente informe, gracias maestro.

M. en C. Javier Audry Sánchez

Gracias por su tiempo y asesorías previas al desarrollo de este trabajo, los cuales fortalecieron mis conceptos, lo que me facilitó abordar el tema del presente trabajo.

M. en C. Natalia de la Torre Aceves, Dr. Ricardo Rivero Rodríguez, Dr. Reynaldo Sandoval González y Dr. Julio Landgrave Romero.

Por su apoyo, confianza, entusiasmo, prontitud y comentarios al presente informe de trabajo gracias.

Al excelente grupo de maestros que tuve en la universidad al Dr Francisco Barnés de Castro, Dr. Rafael Morones, Dr. José Luis Herce, Dr. Sergio Trejo, Dr. Jorge Ramírez Solís, gracias por sus magníficas clases y asesorías.

A la Universidad

Por la formación y el tiempo que pase por sus aulas, deseo que las adversidades y crisis (huelga - CGH,.. etc) se resuelvan y salga fortalecida de ellas, gracias.

CONTENIDO

| | <i>PÁGINA</i> |
|---|---------------|
| <i>CONTENIDO</i> | xix |
| <i>LISTA DE TABLAS</i> | xxi |
| <i>LISTA DE FIGURAS</i> | xxiii |
| <i>NOMENCLATURA</i> | xxv |
| 1. RESUMEN | 1 |
| 2. INTRODUCCIÓN | 3 |
| 3. ANTECEDENTES DEL PROYECTO | 7 |
| 4. TERMODINÁMICA CONTINUA | 9 |
| 4.1 ANTECEDENTES | 9 |
| 4.2 SELECCIÓN DE LA FUNCIÓN DE DENSIDAD DE PROBABILIDAD | 15 |
| 4.3 MEZCLAS CONTÍNUAS | 16 |
| 4.4 SERIES HOMOLOGAS | 17 |
| 4.5 SOAVE REDLICH KWONG PARA MEZCLAS CONTINUAS | 18 |
| 4.6 SELECCIÓN DE LA VARIABLE ALEATORIA (No. C., TBP o PM) | 19 |
| 4.7 CÁLCULO DE LA ENTALPÍA | 21 |
| 4.7.1 ENTALPÍA DE GAS IDEAL | 22 |
| 4.7.2 DESVIACIÓN DE LA IDEALIDAD PARA LA ENTALPÍA | 24 |
| 4.8 CÁLCULO DE LA ENTROPÍA | 28 |
| 4.8.1 CÁLCULO DE LA ENTROPÍA IDEAL | 29 |
| 4.8.2 DESVIACIÓN DE LA IDEALIDAD PARA LA ENTROPÍA | 29 |
| 4.9 CÁLCULOS DEL EQUILIBRIO DE FASES CON TERMODINÁMICA CONTINUA | 29 |
| 4.9.1 CÁLCULO DE LOS PUNTOS DE BURBUJA Y ROCÍO | 31 |
| 5 APLICACIÓN DE LA TERMODINÁMICA CONTINUA A LOS PROCESOS DE SEPARACIÓN | 35 |
| 5.1 MODELO MATEMÁTICO DE DESTILACIÓN | 35 |
| 5.2 MODELO MATEMÁTICO DE COLUMNAS DE ABSORCIÓN | 43 |
| 5.3 MARCO DE REFERENCIA | 46 |
| 5.4 ETAPAS A FUTURO | 47 |
| 6 DESCRIPCIÓN DE LOS RESULTADOS | 49 |
| 6.1 CASO No.1 CÁLCULO DE LA TEMPERATURA DE BURBUJA DE UNA MEZCLA CONTINUA | 50 |

| | | |
|-------|---|----|
| 6.1.1 | ANÁLISIS DEL CASO 1 | 50 |
| 6.2 | CASO No. 2 CÁLCULO DE LA TEMPERATURA DE ROCÍO DE UNA MEZCLA SEMI-CONTINUA | 52 |
| 6.2.1 | ANÁLISIS DEL CASO 2 | 52 |
| 6.3 | CASO No.3 COLUMNA DE DESTILACIÓN DE 17 PLATOS | 54 |
| 6.3.1 | ANÁLISIS DEL CASO 3 | 54 |
| 6.4 | CASO No.4. COLUMNA DE ABSORCIÓN DE 8 PLATOS (70 PSIA) | 61 |
| 6.4.1 | ANÁLISIS DEL CASO 4 | 61 |
| 6.4.2 | CALIDAD DE PRODUCTOS | 66 |
| 6.5 | CASO No.5. COLUMNA DE ABSORCIÓN DE 8 PLATOS A 50 PSIA | 67 |
| 6.5.1 | ANÁLISIS DEL CASO 5 | 67 |
| 6.5.2 | CALIDAD DE PRODUCTOS | 72 |
| 6.6 | CASO No. 6 COLUMNA DE DESTILACIÓN DE 7 PLATOS | 74 |
| 6.6.1 | ANÁLISIS DEL CASO 6 | 74 |
| 7 | CONCLUSIONES | 83 |
| 8 | BIBLIOGRAFIA | 85 |

LISTA DE TABLAS

| | Página |
|--|--------|
| Tabla No. 4.1. Comparación de la forma de expresar la composición de un sistema en varias formas _____ | 14 |
| Tabla No. 4.2. Constantes del parámetro b ($\text{cm}^3/\text{g mol}$) _____ | 21 |
| Tabla No. 4.3 Constantes de los parámetros ' a_0 ' y ' a_1 ' ($\text{bar}\cdot\text{cm}^6/\text{g mol}^2$) _____ | 21 |
| Tabla No. 4.4 Valores* de las constantes Δ_i ($i=1,..4$) de la ecuación (4.54) los valores están en $\text{cal}/\text{g mol}^\circ\text{K}$. _____ | 23 |
| Tabla No. 5.1. Número de variables de una columna de destilación entre el método convencional y el de termodinámica continua. _____ | 40 |
| Tabla No. 5.2 Número de ecuaciones a resolver entre el método convencional y el de termodinámica continua. _____ | 40 |
| Tabla No. 6.1. Composición y propiedades del caso 1 (temperatura de burbuja) comparando los resultados de este trabajo con tres simuladores (SIMPROC, PROII* y ASPEN*). _____ | 51 |
| Tabla No. 6.2. Composición y propiedades del caso 2 comparando los resultados de este trabajo con tres simuladores (SIMPROC, PROII* y ASPEN*). _____ | 53 |
| Tabla No. 6.3. Composición y propiedades de las corrientes del Caso No.3 comparación de los resultados de este trabajo con tres simuladores (SIMPROC, PROII y ASPEN'). _____ | 56 |
| Tabla No. 6.4 Comparación de los calores del condensador y rehedidor del caso Número 1, obtenidos al emplear el método desarrollado en este trabajo y el método convencional con tres simuladores diferentes SIMPROC, PROII y ASPEN. _____ | 58 |
| Tabla No. 6.5. Composición del aceite no volátil (composición diseñada para probar la aplicación de la termodinámica continua) en una columna de absorción. Caso No. 4. _____ | 62 |
| Tabla No. 6.6. Composición del gas en una columna de absorción. Caso No. 4 _____ | 63 |
| Tabla No. 6.7. Comparación del perfil de temperaturas entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 4 _____ | 63 |
| Tabla No. 6.8. Comparación del perfil de flujos de vapor entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 4. _____ | 64 |
| Tabla No. 6.9. Comparación del perfil de flujos de líquido entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 4. _____ | 64 |
| Tabla No. 6.10. Comparación del perfil de pesos moleculares de líquido entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 4. _____ | 65 |
| Tabla No. 6.11. Comparación del perfil de pesos moleculares de vapor entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 4. _____ | 65 |
| Tabla No. 6.12. Comparación de la composición del disolvente rico entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 4. _____ | 66 |
| Tabla No. 6.13 Comparación de la composición del gas pobre del método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 4. _____ | 66 |

| | |
|--|----|
| Tabla No. 6.14. Composición de las corrientes de una columna de absorción. Caso No. 5 | 68 |
| Tabla No. 6.15. Comparación del perfil de temperaturas entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores, Caso No. 5 | 70 |
| Tabla No. 6.16. Comparación del perfil de flujos de vapor entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 5. | 70 |
| Tabla No. 6.17. Comparación del perfil de flujos de líquido entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 5. | 71 |
| Tabla No. 6.18. Comparación del perfil de pesos moleculares de líquido entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 5. | 71 |
| Tabla No. 6.19. Comparación del perfil de pesos moleculares de vapor entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 5. | 72 |
| Tabla No. 6.20. Comparación de la composición del disolvente rico entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 5. | 72 |
| Tabla No. 6.21. Comparación de la composición del gas pobre del método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 5. | 73 |
| Tabla No. 6.22. Composición y propiedades de las corrientes del Caso No.6 comparando los resultados de este trabajo con tres simuladores (SIMPROC, PROII* y ASPEN*). | 75 |
| Tabla No. 6.23. Comparación del perfil de temperaturas entre el método de este trabajo y el convencional con 3 simuladores Caso No. 6. | 77 |
| Tabla No. 6.24. Comparación del perfil de flujos de vapor entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 6. | 77 |
| Tabla No. 6.25. Comparación del perfil de flujos de líquido entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 6. | 78 |
| Tabla No. 6.26. Comparación del perfil de pesos moleculares de líquido entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 6. | 78 |
| Tabla No. 6.27. Comparación del perfil de pesos moleculares de vapor entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 6. | 79 |
| Tabla No. 6.28. Comparación de los calores del condensador y rehervidor del caso No. 6, obtenidos al emplear el método desarrollado en este trabajo y el método convencional con tres simuladores diferentes SIMPROC, PROII y ASPEN. | 80 |
| Tabla No. 6.29. Tiempos y características de la simulación de equipos de separación con termodinámica continua y en forma convencional. | 81 |

LISTA DE FIGURAS

| | <i>Página</i> |
|---|---------------|
| <i>Figura 4.1. Tc vs No. de carbonos, para la familia de los n-alcanos</i> | 10 |
| <i>Figura 4.2 Función de probabilidad (discreta) de u discreta.</i> | 12 |
| <i>Figura 4.3. Función de probabilidad (discreta) de u continua</i> | 12 |
| <i>Figura 4.4. Formas de la función gama</i> | 15 |
| <i>Figura 4.5. Mezclas discretas.</i> | 16 |
| <i>Figura 4.6. Mezclas continuas.</i> | 16 |
| <i>Figura 4.7. Mezclas continuas.</i> | 16 |
| <i>Figura 4.8. $(1+mi)(aci)^{**}(1/2)$ vs TBP (°K) para n-alcanos</i> | 19 |
| <i>Figura 4.9. $(1+mi)(aci)^{**}(1/2)$ vs Peso Molecular para n-alcanos</i> | 20 |
| <i>Figura 4.10. $mi(aci/Tci)^{**}(1/2)$ vs TBP (°K) para n-alcanos</i> | 20 |
| <i>Figura 4.11. $mi(aci/Tci)^{**}(1/2)$ vs Peso Molecular para n-alcanos</i> | 20 |
| <i>Figura 4.12. Parámetro 'b' vs TBP (°K) para n-alcanos</i> | 20 |
| <i>Figura 4.13. Parámetro 'b' vs Peso Molecular para n-alcanos</i> | 21 |
| <i>Figura 4.14. Comparación de $da(T)^{**}.5/dT$ convencional vs ec. 4.65 vs ec. 4.71 para el nC10</i> | 25 |
| <i>Figura 4.15. Comparación de $a(T)^{**}.5$ convencional vs ec. 4.66 vs ec.4.70 para el nC10</i> | 25 |
| <i>Figura 4.16. Comparación del cálculo de $a(T)^{**}.5$ convencional vs ec. 4.66 vs ec.4.70 para el nC7</i> | 26 |
| <i>Figura 4.17. Comparación de $da(T)^{**}.5/dT$ convencional vs ec. 4.65 vs ec.4.71 para el nC7</i> | 26 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pagina |
|---|--------|
| <i>Figura 4.18. Comparación de $a(T)^{*.5}$ convencional vs ec. 4.66 vs ec.4.70 para el nC20</i> | 26 |
| <i>Figura 4.19. Comparación de $da(T)^{*.5}/dT$ convencional vs ec. 4.65 vs ec.4.71 para el nC20</i> | 27 |
| <i>Figura 4.20. Destilación Instantánea</i> | 32 |
| <i>Figura 5.1. Etapa al equilibrio de una Columna de Destilación</i> | 35 |
| <i>Figura 5.2. Balance de masa de una Columna de Destilación</i> | 36 |
| <i>Figura 5.3. Solución al problema de Destilación con Termodinámica Continua.</i> | 42 |
| <i>Figura 5.4. Balance de masa de una Columna de Absorción.</i> | 43 |
| <i>Figura 6.1. Caso No. 1, cálculo de la Temperatura de Burbuja</i> | 50 |
| <i>Figura 6.2. Caso No. 2, cálculo de la Temperatura de Rocío</i> | 52 |
| <i>Figura 6.3. Caso No. 3, Columna de Destilación de 17 etapas.</i> | 54 |
| <i>Figura 6.4. Perfil de Temperaturas para la Columna de Destilación, Caso No. 3.</i> | 59 |
| <i>Figura 6.5. Comparación de los Perfiles de Flujo en la Columna de Destilación, Caso No. 3</i> | 59 |
| <i>Figura 6.6. Comparación de los Perfiles de Peso Molecular de la Columna de Destilación, Caso No. 3.</i> | 60 |
| <i>Figura 6.7. Caso No.4 Columna de Absorción de 8 etapas, $P=4.76$ atm.</i> | 61 |
| <i>Figura 6.8. Caso No.5 Columna de Absorción de 8 etapas, $P=3.4$ atm</i> | 67 |
| <i>Figura 6.9. Caso No.6 Columna de Destilación de 7 etapas.</i> | 74 |

NOMENCLATURA

- A, B** Parámetros definidos en las ecuaciones 4.84 y 4.85 sirven para agrupar la ecuación de Soave Redlich Kwong en un polinomio del factor de compresibilidad de 3° orden.
- a_{ci} Constante que está en función de las propiedades críticas del i ésimo componente puro, como se indica en la ecuación 4.31.
- acp_m Constante del polinomio de capacidad calorífica de una mezcla de componentes identificables, pseudocomponentes y/o fracciones continuas ecuaciones 4.47 y 4.48.
- A_j, B_j, C_j y D_j Indica los coeficientes de la j ésima etapa, que resultan de plantear el balance de masa como un conjunto de np ecuaciones para cada componente, con np incógnitas (composición de la fase líquida en cada etapa) como se muestra en las ecuaciones 5.18 y 5.19.
- $a(T)$ Parámetro de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong, está en función de la temperatura y la contribución de cada componente, como se indica en las ecuaciones 4.34, 4.37 a 4.42.
- $a_{i,i}$ Parámetro cruzado de un componente identificable y una fracción continua, se define en la ecuación 4.40.
- $a_{i,i}^+$ Parámetro cruzado de dos fracciones continuas, se define en la ecuación 4.41.
- $a_{i,j}$ Parámetro cruzado de dos componentes identificables, se define en la ecuación 4.28.
- b Constante de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong ecuaciones 4.26, 4.35 y 4.36
- B Corriente del fondo de la torre de destilación ver figura 5.2.
- $b(l)$ Parámetro de la ecuación de Soave-redlich-Kwong, modificado por Cotterman y Prausnitz para una fracción continua.
- b_{0k}, b_{1k} Parámetros que permiten calcular el parámetro $b(l)$, para la k ésima fracción continua.
- bcp_m Constante del polinomio de capacidad calorífica de una mezcla de componentes identificables, pseudocomponentes y/o fracciones continuas ecuaciones 4.47 y 4.49.
- ccp_m Constante del polinomio de capacidad calorífica de una mezcla de componentes identificables, pseudocomponentes y/o fracciones continuas ecuaciones 4.47 y 4.50.
- $Cp_{i,j}$ Capacidad calorífica del componente i en la etapa j para una columna de absorción.
- Cp_m^0 Capacidad calorífica para una mezcla semicontinua ver ecuación 4.47.

| | |
|--------------|---|
| D | Corriente global del destilado (vapor+líquido). |
| dcp_m | Constante del polinomio de capacidad calorífica de una mezcla de componentes identificables, pseudocomponentes y/o fracciones continuas ecuaciones 4.47 y 4.51. |
| E_j | Parámetro de la j ésima etapa que cuando vale cero indica que el balance de energía se ha resuelto para una columna de absorción. |
| ecp_m | Constante del polinomio de capacidad calorífica de una mezcla de componentes identificables, pseudocomponentes ecuaciones 4.47 y 4.52. |
| $F(l)$ | Función de distribución gama, definida por la ecuación 4.21. |
| $f_{i,j}$ | Flujo molar de alimentación del componente i al plato j . |
| F_J | Alimentación externa a la j -ésima etapa de una columna de destilación. |
| H | Entalpía la que se puede calcular a partir de varias contribuciones como se indica en la ecuación 4.43 y 4.44. |
| H^0 | Entalpía de gas ideal se determina a partir de la ecuación 4.53. |
| H_{Fj} | Entalpía de la corriente de la alimentación externa a la j -ésima etapa de una columna de destilación. |
| $H_{i,j}$ | Entalpía específica (por unidad molar) de la fase vapor, empleada para la columna de absorción. |
| $h_{i,j}$ | Entalpía específica (por unidad molar) de la fase líquida, empleada para la columna de absorción. |
| H_J | Entalpía de la corriente de vapor de la j -ésima etapa que sube a la $j-1$ ésima etapa en la columna de destilación. |
| H_j | Entalpía de la corriente de líquido que cae de la j -ésima etapa en la columna de destilación. |
| J | Variable independiente, que puede ser Número de átomos de Carbón, <i>TBP</i> o <i>PM</i> . En este trabajo se manejó como <i>PM</i> (peso molecular). |
| $k_{i,j}$ | Parámetro de interacción entre el componente i y el componente j . |
| $K_{i,j}$ | Constante de equilibrio de fases (L-V) del componente (o pseudocomponente) i en la etapa j (absorción o destilación). |
| $K_{m,j}(l)$ | Constante de equilibrio de fases (L-V) de la fracción continua m en la etapa j (absorción o destilación). |
| $l_{i,j}$ | Flujo líquido del componente i que cae de la j -ésima etapa a la $j+1$, en una columna de absorción |
| L_j | Corriente de líquido que cae de la j -ésima etapa en la columna de destilación. |
| m_i | Parámetro que depende del factor acéntrico del i ésimo componente puro o pseudocomponente. |

| | |
|----------|---|
| $M_r(l)$ | Representa el r ésimo momento estadístico de la función gama, como se muestra en la ecuación 4.96. |
| nc | Número de componentes identificables, pseudocomponentes y fracciones continuas. |
| nc' | Número de componentes identificables y pseudocomponentes. |
| nf | Número de fracciones continuas. |
| np | Número de platos de la columna (destilación o absorción). |
| P | Presión de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong ecuación 4.26 |
| P_{ci} | Presión crítica del i ésimo componente puro o pseudocomponente. |
| $-Q_B$ | Calor proporcionado en el rehedidor en la columna de destilación. |
| Q_D | Calor extraído del condensador en la columna de destilación. |
| Q_j | Calor extraído de la j -ésima etapa (destilación y absorción). |
| R | Constante universal de los gases. |
| S | Entropía se puede calcular a partir de varias contribuciones como se indica en la ecuación 4.72 o 4.73. |
| S^0 | Entropía de gas ideal se determina a partir de la ecuación 4.74. |
| S_{ij} | Factor de agotamiento de Kremser para el componente i en el plato j , ver ecuación 5.43. |
| T_{ci} | Temperatura crítica del i ésimo componente puro o pseudocomponente. |
| $[T]_k$ | Perfil de temperaturas a lo largo de la columna de destilación en la iteración k ésima. |
| U_j | Corriente líquida extraída de la j -ésima etapa ver figura 5.2 en la columna de destilación. |
| V | Volumen en la ecuación 4.26. |
| V_{ij} | Flujo de vapor del componente i que asciende de la j -ésima etapa a la $j-1$ para una columna de absorción. |
| V_j | Corriente de vapor de la j -ésima etapa que sube a la $j-1$ ésima etapa en la columna de destilación. |
| $[V]_k$ | Perfil de flujos de vapor a lo largo de la columna de destilación en la iteración k ésima. |
| W_j | Corriente de vapor extraída de la j -ésima etapa en la columna de destilación. |
| x_i | Fracción mol del i ésimo componente, se emplea comúnmente para la fase líquida. |
| x_{ij} | Fracción mol del componente i , en la fase líquida de la j -ésima etapa en la columna de destilación. |
| y_i | Fracción mol del i ésimo componente en la fase vapor. |

- y_{ij} Fracción mol del componente i , en la fase vapor de la j -ésima etapa en la columna de destilación.
- Z Factor de compresibilidad de los gases.
- Z_i Fracción mol del i ésimo componente de la composición global de una corriente donde se presentan ambas fases (líquido – vapor).
- $Z_{i,j}$ Fracción mol del componente i , en la corriente de alimentación externa a la j -ésima etapa de una columna de destilación.

SUBÍNDICES

- i Componente identificable o pseudocomponente.
- j En el capítulo 4 indica el número de la fracción continua, en el capítulo 5 indica la etapa de la columna (destilación o absorción).
- k Número de iteración (para determinar los perfiles de temperatura, o resolver el equilibrio, etc.)
- m Indica la fracción continua de que se trata.
- r Indica el r ésimo momento estadístico aplicable a la función de distribución gama.

SUPERÍNDICES

- F Indica que es de la corriente de alimentación.
- V Indica fase vapor.
- L Indica fase líquida.

SIGLAS

- API** Iniciales del American Petroleum Institute, e sirven para definir propiedades como densidad *API*.
- ASPEN** Advanced System for Process Engineering, simulador de procesos de la compañía Aspen Technology.
- ASTM** Iniciales de American Society Testing Materials, se usa con un número para indicar el tipo de prueba de que se trate.
- IMIQ** Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos, A. C.
- IMP** Instituto Mexicano del Petróleo, compañía que realiza trabajos para PEMEX.

| | |
|----------------|---|
| PEMEX | Petrólos Mexicanos, compañía paraestatal de México que se encarga de extraer el petróleo y refinarlo. |
| PIONA | Iniciales de Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos |
| PM | Iniciales de Peso Molecular. |
| PONA | Iniciales de Parafinas, Olefinas, Naftenos y Aromaticos |
| RAM | Memoria de acceso aleatorio (Random Access memory) que contienen la información que usa la computadora. |
| SIMPROC | Simulador de Procesos modular, desarrollado por el Depto. de Ingeniería Básica, Subdirección de Ingeniería de Proyectos IMP, primera versión 1977. |
| TBP | Iniciales de True Boiling Point, que indica Temperatura de ebullición asociado a componentes puros y pseudocomponentes. |

SIMBOLOS GRIEGOS

| | |
|-------------------------------|---|
| $\alpha_k, \beta_k, \gamma_k$ | Parámetros de la función de distribución gama, su valor depende del ajuste que se haga, para que la función gama represente una mezcla de pseudocomponentes o componentes puros, la cual sería la fracción continua k . |
| $\Gamma(\alpha)$ | Función gama definida en la ecuación 4.21. |
| γ_k | El parámetro gama indica el valor del peso molecular desde donde inicia la fracción continua, es decir no habrá en esta fracción continua componentes con menor peso molecular que el valor de gama |
| Δ_i | Constantes de la ecuación 4.54, sus valores se expresan en la tabla 4.3 y depende de la constante del polinomio de la capacidad calorífica. Se emplea para fracciones continuas. |
| $\eta_{m,j}$ | Fracción mol de la fracción continua m en la j -ésima etapa. |
| θ | Indica el valor de la media de una función de distribución gama, se representa por la ecuación 4.23. |
| μ_k | Potencial químico del k ésimo componente puro o pseudocomponente. |
| $\mu_k(l)$ | Potencial químico de la k ésima fracción continua. |
| ξ | Fracción de vapor, se emplea para definir la parte que se vaporiza en una destilación instantánea. |
| $\Pi_{m,j}$ | Relación entre las betas de vapor y líquido al equilibrio ver ecuación 5.23. |
| σ^2 | Representa el valor de la varianza su valor se indica en términos de la función de distribución gama en la ecuación 4.24. |
| ϕ_k | Coefficiente de fugacidad del k ésimo componente puro o pseudocompo- |

- nente.
- $\phi_k(l)$ Coeficiente de fugacidad de la k ésima fracción continua.
- ω_i Factor acéntrico del i -ésimo componente puro o pseudocomponente.

APLICACIÓN DE LA TERMODINÁMICA CONTINUA A LOS PROCESOS DE SEPARACIÓN, DESTILACIÓN Y ABSORCIÓN

1. RESUMEN

Se presenta el método desarrollado por Cotterman y Prausnitz (1985) que permite parcial o totalmente describir directamente una mezcla multicomponente (fracción del petróleo), mediante el empleo de una correlación (del tipo de distribución estadística) que asocia las fracciones mol con el peso molecular de la mezcla en particular, obtenida mediante una regresión. Esto permite considerar una mezcla con un gran número de componentes sin un incremento en los recursos de cómputo ni un decremento en la precisión de acuerdo a la idea conceptual de representar con una correlación una mezcla formada por un número infinito de componentes que se distribuya como una función de distribución estadística (mezcla continua). Otro aspecto del método se basa en substituir las propiedades críticas convencionales por componente en correlaciones que están en función del peso molecular y del tipo de familia del petróleo que se esté considerando (parafinas, naftenos y aromáticos). Ambos aspectos se manejan para el desarrollo de expresiones termodinámicas de una ecuación de estado (Soave Redlich Kwong) que reducen substancialmente el tiempo de cómputo para el cálculo del equilibrio de fases (líquido - vapor).

Se hacen desarrollos adicionales al método de Cotterman y Prausnitz (1985) que permiten aplicar este método a la simulación de torres de destilación y absorción mediante la inclusión de:

- Las correlaciones necesarias que permiten asociar el cálculo de la entalpía, capacidad calorífica y entropía ideal de una mezcla continua.
- El desarrollo de las expresiones termodinámicas que permiten realizar el cálculo de las desviaciones de la idealidad de las propiedades antes mencionadas con la ecuación de estado Soave Redlich Kwong.
- El desarrollo de los algoritmos para describir los balances de masa y energía con el manejo de la nueva terminología de termodinámica continua.

Se presentan casos de estudio, que ilustran el cálculo de equilibrios de fases (líquido/vapor) y la simulación de torres de destilación y absorción con este método, y se comparan con el método convencional empleado en el mismo simulador y con simuladores comerciales a fin de determinar el ahorro de tiempo y la precisión relativa con respecto a simuladores que manejan la misma ecuación de estado en forma convencional.

2. INTRODUCCIÓN

En la industria de proceso es común, manejar corrientes multicomponentes que rigurosamente requieren determinar un enorme número de componentes identificables que definan la mezcla, ejemplos de esto son las mezclas de fracciones pesadas del petróleo, los polímeros polidispersos y los ácidos grasos o ésteres en aceites vegetales. En la mayoría de los casos se trata de mezclas formadas por componentes similares en estructura química, variando entre sí en el tamaño de la molécula, lo que se refleja en su peso molecular y en la temperatura de ebullición.

En la industria del petróleo es necesario manejar este tipo de mezclas, ya que hacerlo en forma rigurosa requeriría de análisis experimental que permitiera definir los componentes que los forman. En sus inicios la industria del petróleo no disponía de los modernos equipos de análisis para identificar cada una de las especies involucradas. Actualmente es posible identificar con buena certidumbre los compuestos que están presentes en las fracciones ligeras, con cromatografía de gases, y para las fracciones más pesadas se emplea cromatografía de líquidos, en ambos casos se necesita de una amplia información sobre los compuestos que se supone se encuentren presentes, debido a que cada uno de ellos genera una señal (curva, trazado) al pasar por el equipo de análisis. Los laboratorios que efectúan análisis químicos sobre ensayos de crudos usualmente reportan un desglose de compuestos identificados que están en el orden de 150 compuestos con una *TBP* inferior a 400°F de acuerdo a la norma ASTM D5134.

Una cantidad similar de componentes se puede esperar para fracciones más pesadas cercanas a 1000°F, sin embargo es poco usual que se incluyan, a no ser que sea un estudio muy específico.

Es de suponer que emplear todos los componentes que se encuentren presentes en las fracciones de petróleo mejore los resultados del equilibrio físico líquido – vapor y la determinación de las propiedades físicas y termodinámicas, sin embargo algunas causas por las que no se hace son:

- a) No se dispone de un desglose detallado de la composición de todas las fracciones de petróleo y menos de todo un crudo (algunos reportes de laboratorio llegan a desglosar hasta $TBP < 400^\circ F$).
- b) Manejar todos los componentes nos asegura que se describa la mezcla correctamente, sin embargo con un número de componentes bastante inferior se obtienen resultados prácticamente idénticos. Un ejemplo se observa en la descripción de una mezcla de varios crudos con 21 componentes identificables y 40 pseudocomponentes de un libro de Procesos de una Planta Combinada de Cadereyta, [F. Fuentes, 1996] (un pseudocomponente equivale a un conjunto de componentes no identificados dentro de un pequeño intervalo de puntos de ebullición) vs más de 300 compuestos identificables que conservadoramente

podrían contener un crudo (CORE LAB 1995 reporta 150 compuestos hasta TBP 422 °K y el resto hasta 811 °K son mezclas indefinidas descritas con; % volumen evaporado vs temperatura con la norma ASTM D-1160 además de otras propiedades como viscosidad, insolubles en pentano, factor K, contenido de metales Níquel, Vanadio, Hierro, Azufre, y de Carbón Conradson)

- c) A pesar de que se dispone de mayores recursos de cómputo (velocidad de procesamiento, memoria RAM, disco duro etc.), manejar un número grande de componentes identificables, aumenta los problemas de convergencia (equilibrios de fases y simulación de equipos de separación de fases) y del tiempo de cálculo.

Si bien por un lado se acepta, que una descripción correcta de la mezcla multicomponente, se hace con cada uno de los componentes que la integran por otro lado no es lo que se suele emplear, en vez de ello, se cuenta con una parte de componentes identificados junto con un número de pseudocomponentes, cada uno de ellos representa a más de un componente real que se encuentra presente, tal sería el caso de agrupar hidrocarburos que poseen temperaturas de ebullición, peso molecular y propiedades críticas muy similares. Sin embargo la forma de describir la mezcla dependerá de los datos de laboratorio (información básica) y de las correlaciones que se tengan para la descripción del pseudocompuesto (estimación de sus propiedades: PM , T_c , P_c , V_c , H° , S° , C_p° , etc.)

Actualmente la información básica que se reporta en los análisis de laboratorio e impacta en el cálculo del equilibrio de fases es: las curvas de vaporización del petróleo (fracción volumen vaporizado vs temperatura), densidad API, factor de Watson, y otras propiedades como el índice de refracción, viscosidad, etcétera, empleadas en correlaciones que involucran el tipo de familia homóloga que se encuentre presente (parafinas naftenos y aromáticos) a fin de mejorar las descripciones del fluido del petróleo ante diferentes condiciones del sistema (presión, temperatura y composición).

Para mejorar la precisión se debe contar con información confiable de las propiedades de los fluidos (datos de laboratorio o de publicación confidencial o abierta), a fin de desarrollar nuevos parámetros que permitan describir mejor el comportamiento de los fluidos del petróleo sobre la base de un desarrollo matemático que describa mejor esta información y permita generar nueva información para aplicarla en el diseño industrial con la suficiente confianza.

En este trabajo se plantea que conociendo el hecho de que para un tipo de familia química se puede asociar una propiedad con el número de carbonos, el peso molecular, o su temperatura de ebullición, y que la distribución de los componentes que los forman con respecto a esa propiedad puede distribuirse en forma de una curva de probabilidad estadística, o sea que la variación del número de carbonos (peso molecular o la TBP) contra la fracción mol puede tener una tendencia representada por una función de distribución (normal, gama, etc.). Se selecciona el empleo de la función de densidad de probabilidad Gama, como propusieron los autores Cotterman y Prausnitz (1985), por su mayor versatilidad a ajustarse a diferentes formas de distribución.

Este método parte de disponer de una caracterización por familia y su respectiva fracción mól de la mezcla, ya sea que se dispone de esa información desde el laboratorio (análisis *PIONA*) o bien se puede obtener de acuerdo a los algoritmos que se reportan en la literatura (tesis doctoral de Riazi 1979, etc).

Otra parte del planteamiento del trabajo se enfoca a aplicar estos conceptos a la simulación de torres de destilación y absorción, equipos comúnmente empleados en refinerías, donde se presenta el equilibrio físico líquido - vapor.

En este campo han habido varios desarrollos que han permitido mejorar la exactitud de la simulación de estos equipos de separación.

Este trabajo forma parte de una tendencia a cambiar el criterio de selección del número de pseudocomponentes que describen las mezclas indefinidas por la terminología que emplea la termodinámica continua, desarrollando para ello las modificaciones necesarias en los algoritmos existentes de resolución de las torres de destilación y absorción a fin de reducir los tiempos de cómputo y los problemas de convergencia que se presentan al manejar un gran número de componentes.

En el capítulo 4, se empieza por resumir los conocimientos previos al surgimiento de la termodinámica continua como la relación entre las propiedades críticas con una propiedad como el peso molecular o el número de carbonos o la TBP, la definición (en probabilidad) de la distribución discreta, la distribución continua y funciones de densidad de probabilidad, se plantea que el número de ecuaciones para resolver el equilibrio físico es proporcional al número de componentes de ahí se la importancia de poder expresar la composición de una manera compacta que reduzca el número de ecuaciones y en consecuencia los recursos de cómputo y el tiempo de resolución, también se definen los siguientes términos; mezclas continuas, y series homólogas. Se plantean las modificaciones de Cotterman y Prausnitz (1985) a la ecuación de Soave Redlich Kwong, y se complementan con las contribuciones de este trabajo como son la evaluación de propiedades calóricas tales como; entalpía, entropía y capacidad calorífica. Finalmente se analizan las expresiones de Cotterman y Prausnitz (1985) que explican sus limitaciones y se plantea un camino para extender sus aplicaciones.

En el capítulo 5 se describen los balances de masa y energía de las columnas de destilación y absorción empleando los conceptos del capítulo 4 sobre termodinámica continua. Al final del capítulo se establece el marco de referencia y las etapas que deben seguirse a futuro, para permitir una evaluación de la precisión y economía de recursos de cómputo, así como los pasos necesarios para extender su aplicación a fracciones de petróleo más pesadas y ampliar el intervalo de temperatura de aplicación.

En el capítulo 6 se muestra el potencial de la termodinámica continua mediante la aplicación de la metodología desarrollada en seis casos de estudio.

Finalmente se presentan las conclusiones y la bibliografía consultada.

3. ANTECEDENTES DEL PROYECTO

Este proyecto efectuado a fines de 1985 y parte de 1986, surgió de la necesidad de mejorar y actualizar las herramientas de software del Departamento de Ingeniería Básica (1973-1995) que en aquel entonces estaba en la Subdirección de Ing. de Proyectos Industriales, del Instituto Mexicano del Petróleo. Actualmente la mayor parte del personal de dicho departamento se encuentra en la Subdirección de Transformación Industrial.

Con el fin de robustecer la infraestructura de Software, se decidió analizar la conveniencia de determinar las ventajas de implementar técnicas para disminuir las necesidades de recursos de máquina (Hardware). Por lo que al surgir esta filosofía (Termodinámica Continua) en la literatura se elaboró el siguiente programa para determinar su potencial:

- a) Búsqueda bibliográfica.
- b) Análisis de los artículos más relevantes sobre Termodinámica Continua.
- c) Selección del método (artículo o artículos) a implementar.
- d) Implementación del método seleccionado.
- e) Evaluación del modelo del equilibrio de fases y reproducción de los ejemplos reportados por los autores.
- f) Diseño de un marco de referencia para la evaluación de la precisión y del ahorro de tiempo de máquina (hardware) por uso de este método en comparación con el método convencional.
- g) Desarrollo de los algoritmos necesarios para aplicar este método de cálculo del equilibrio de fases en equipos de separación (columnas de destilación y absorción).
- h) Aplicación del método a diferentes casos de estudio.

Parte de este trabajo se presentó en Noviembre de 1986 en la XXVI Convención Nacional del IMIQ, en la ciudad de Guanajuato. El autor principal y responsable del proyecto fue el Ing. Abel Nájera Blanco y el coautor fue el Ing. Carlos Lira Galeana. Debido al interés suscitado por el tema se solicitó por parte de la sección estudiantil del IMIQ que se expusiera en la III Reunión Nacional de Secciones Estudiantiles IMIQ-87 celebrada en Guanajuato, Gto. el 11 de Septiembre de 1987. Un trabajo previo se presentó en Oaxaca en septiembre de 1986.

La elaboración del presente informe y el análisis del alcance y precisión de las expresiones desarrolladas por Cotterman y Prausnitz se hizo a mediados de 1998 y principios de 1999.

4. TERMODINÁMICA CONTINUA

4.1 ANTECEDENTES

Los cortes del petróleo están formados por una mezcla compleja de componentes que en la mayoría de los casos no han sido identificados por diversas causas, desde el alto costo de un análisis de este tipo hasta la restricción de los equipos de análisis, como el cromatografo de gases a cortes más pesados, como gasóleos atmosféricos y los productos de una columna de vacío (gasóleos y residuo) a los que no se les efectúa esta determinación porque sufren desintegración al evaporarlos.

Normalmente de lo que se dispone en un reporte de laboratorio es de; % azufre, contenido de metales Ni, V, Fe, Cu, Nitrógeno, y las curvas de destilación determinadas con las normas ASTM (D86, D1160). Estas curvas indican la vaporización contra la temperatura de ebullición, a partir de ellas se hace una caracterización del corte donde se tiene que escoger en cuántos pseudocomponentes hay que dividir y estimar con correlaciones Cavett (1962), Riazi (1979), las propiedades (críticas, de densidad, *PM*, etcétera). De este modo es posible emplear las ecuaciones de estado para la descripción del comportamiento de la mezcla; la vaporización, el calor latente, entalpía, entropía etc., a determinadas condiciones de temperatura, presión y composición.

Convencionalmente las mezclas que forman los diversos cortes de petróleo están formadas por un número enorme (finito) de componentes, que son representados por un número bastante menor de pseudocomponentes, que permiten realizar simulaciones con recursos de cómputo accesibles (CPU, memoria *RAM* y disco duro típicos), cuando se aumenta el número de pseudocomponentes el error disminuye pero se requiere de mayores recursos de cómputo. Existe sin embargo la herramienta matemática para describir bajo ciertas condiciones (buen ajuste de la función de densidad de probabilidad) un gran número de componentes (teóricamente infinito) sin un aumento en los recursos de cómputo.

La herramienta matemática mencionada es la probabilidad que en combinación con; ecuaciones de estado, o modelos de solución, o estados correspondientes se ha denominado *Termodinámica Continua*.

El conocimiento previo al surgimiento de la *Termodinámica Continua* y del cual parte, podría resumirse en:

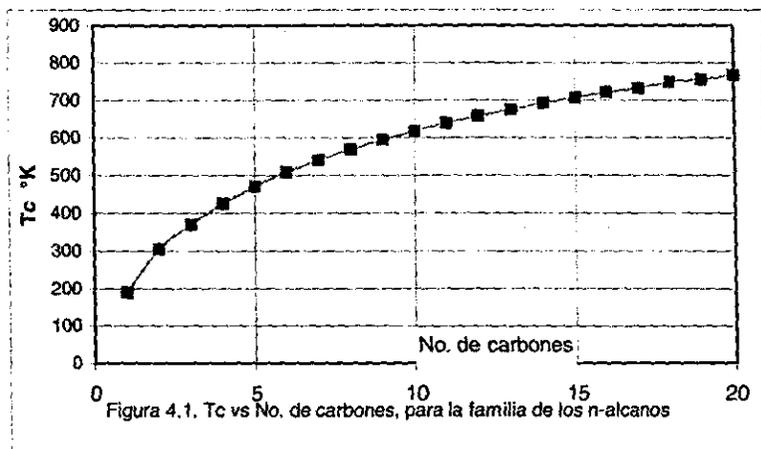
1. La mayoría de las mezclas multicomponentes se forman de grupos que pertenecen a una misma familia, como es el caso de las fracciones de petróleo, mezclas de ácido grasos o polimeros polidispersos, etc.
2. Existen en la literatura (Lydersen,1955) estudios sobre como determinar las propiedades críticas por medio de contribución de grupos.

$$\text{Propiedades críticas, } \omega = f(\text{contribución de grupos}) \quad (4.1)$$

3. Se puede determinar las propiedades críticas a partir de su temperatura de ebullición normal, o el número de carbonos o el peso molecular y conociendo la familia ya sea; parafina, nafteno, olefina, acetileno, diolefina o aromático, (Nokay, 1959).

$$\text{Propiedades críticas, } \omega = f(\text{TBP o No. de carbonos o Peso Molecular, familia}) \quad (4.2)$$

Ejemplo de lo anterior se puede observar en la figura 4.1, donde se muestra la relación de la temperatura crítica con el número de carbonos.



4. Los parámetros del modelo matemático (ecuaciones de estado o de los estados correspondientes, etc.) se determinan a partir de sus propiedades críticas y del factor acéntrico.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Parámetros del modelo} \\ \text{matemático} \end{array} \right\} = f(\text{Composición, Propiedades críticas, } \omega) \quad (4.3)$$

5. La composición de un sistema multicomponente se puede describir en forma convencional como:

$$\sum_{i=1}^{nc} x_i = 1 \quad (4.4)$$

6. En probabilidad cuando una variable aleatoria 'u' puede tomar un conjunto de valores discreto $u_1, u_2, u_3, \dots, u_n$, con probabilidades respectivas $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$, se tiene una distribución de probabilidad discreta para 'u' y se puede expresar como:

$$\text{Distribución discreta } \sum_{i=1}^n p_i = 1 \quad (4.5)$$

7. Cuando una variable aleatoria ' v ' y su distribución de probabilidad son continuas, si existe una función no negativa en un intervalo A que puede representar la probabilidad de ' v ' mediante una integral:

$$P(v \in A) = \int_A f(v)dv \quad (4.6)$$

Donde el integrando es continuo y debe satisfacer:

$$f(v) \geq 0 \quad y \quad \int_{-\infty}^{\infty} f(v)dv = 1 \quad (4.7)$$

8. Hay varios desarrollos (teoremas) que vinculan las distribuciones discretas (Binomial, Bernoulli,...etc.) con las distribuciones continuas, en la década de 1920-1930 en forma independiente J. W. Lindeberg y P. Levy (Morris H. DeGroot, 1988) demostraron que para una distribución arbitraria (discreta) con media ' μ ' y varianza ' σ^2 ', la media muestral ' u_n ' tendrá una distribución normal (continua).

9. Cuando se tiene una distribución discreta de la variable aleatoria ' u ' con una función de probabilidad ' $f(u)$ ', su probabilidad en un intervalo será:

$$\text{distribución discreta } P(a \leq u \leq b) = \sum_{u=a}^b f(u) \quad (4.8)$$

Se podrá aproximar a una distribución continua con una función de densidad de probabilidad ' $g(u)$ ' si el valor de la probabilidad (ec. 4.7) se puede aproximar con la integral:

$$\int_a^b g(u)du \quad (4.9)$$

Esta aproximación tiene el inconveniente de no tomar en cuenta las diferencias entre una función de probabilidad continua y una discreta en un mismo intervalo como se ve en la ecuación (4.10):

$$\text{Distribución discreta } P(a \leq u) \neq P(a < u) \quad (4.10)$$

$$\text{Distribución continua } P(a \leq u) = P(a < u)$$

Otra forma de ver esta diferencia es que para una función discreta podemos tener valores de probabilidad mayores de cero para un cierto valor de la variable ' u ':

$$\text{Distribución discreta } P(u = u_1) > 0 \quad (4.11)$$

Mientras que para una función de distribución continua tenemos:

$$\text{Distribución continua } P(u = u_1) = 0 \quad (4.12)$$

Lo anterior se puede apreciar en forma grafica en la figura 4.2, en donde u es la suma de los números obtenidos al lanzar dos dados y $P(u)$ es la función de probabilidad y es discreta porque para cada valor de u (número entero) existe una probabilidad, la no continuidad es porque no se presenta un valor intermedio entre los valores de u con

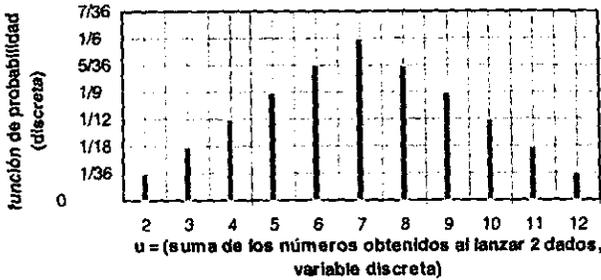


Figura 4.2. Función de probabilidad (discreta) de u discreta

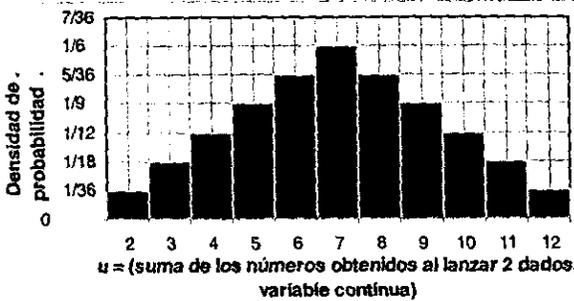


Figura 4.3. Función de probabilidad (discreta) de u continua

una probabilidad asociada, por ejemplo no puede valer $u = 2.5, 3.5, 4.5, \dots, 11.5$, porque los dados solo tienen valores enteros en cada cara, sin embargo al manejarse como variable continua se cambia de valores puntuales a intervalos, que incluyen valores intermedios, o sea cambiar de gráfica de barras a un histograma de probabilidad (pasar de las barras a los rectángulos) como se aprecia en la figura 4.3, en la primera gráfica la altura de cada barra indica la probabilidad, mientras al manejarlo como variables continuas el área de cada rectángulo nos dice la probabilidad, y los límites del intervalo se pueden definir dividiendo la distancia entre los valores originales

(discretos). En este ejemplo la altura entre ambas gráficas coincide, porque la anchura es uno. La figura 4.3 nos permite entender por que al manejarlo como variable continua, la probabilidad es cero para cualquier valor puntual de u y solo cuando se tiene un intervalo podemos tener un área cuyo valor será la probabilidad.

Una forma de establecer el vínculo entre ambas formas de expresar la probabilidad (de distribución discreta a distribución continua) para un valor discreto de u es:

$$P(u = a) = P\left(a - \frac{1}{2} \leq u \leq a + \frac{1}{2}\right) \approx \int_{a-\frac{1}{2}}^{a+\frac{1}{2}} g(u) du \quad (4.13)$$

Pr obabilidad de un valor discreto *Pr obabilidad de u en un Intervalo* *Pr obabilidad de u en un Intervalo en términos una función de densidad de probabilidad*

El último término de la ecuación se llama **corrección por continuidad**, y nos permite mejorar la aproximación del cambio de una distribución de probabilidad discreta a una distribución de probabilidad continua.

De los incisos de 1 a 9 se puede deducir lo siguiente:

- Para describir el comportamiento de un sistema multicomponente, los parámetros del modelo matemático (ecuación de estado o estados correspondientes etc.) originalmente están en función de las propiedades críticas y su respectiva fracción mol, pero se pueden expresar, además de la fracción mol, en términos del número

de carbonos o el peso molecular o la temperatura de ebullición normal (o su equivalente TBP), para cada familia.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Parámetros del modelo} \\ \text{matemático} \end{array} \right\} = f \left(\begin{array}{l} \text{No. de Carbones o PM o TBP,} \\ \text{familia, Composición} \end{array} \right) \quad (4.14)$$

De las premisas anteriores se puede notar que los modelos matemáticos para predecir el comportamiento de un sistema se pueden compactar, al disminuir el número de variables involucradas en la determinación de los parámetros de cada modelo matemático (ecuaciones de estado, estados correspondientes, etc.), sin embargo un cuello de botella viene siendo la composición expresada como número de componentes, debido a que el número de ecuaciones a resolver en un equilibrio físico es directamente proporcional al número de componentes, su resolución es iterativa, si hay que realizar múltiples equilibrios físicos (usuales en la industria) implica un gran tiempo de computo, de ahí la importancia de compactar el número de componentes para describir un sistema multicomponentes. ¿Cual sería la forma de compactar la composición?. En principio debe estar en armonía con el modelo matemático (ec. de edo. Etc.) seleccionado para describir el comportamiento de nuestro sistema esto significa plantear la descripción de la composición en términos del número de carbonos o del Peso Molecular o la TBP y su familia o sea:

$$\{ \text{Composición} \} = f(\text{No. de Carbones o PM o TBP, familia}) \quad (4.15)$$

Lo cual permitiría simplificar la ecuación 4.14, y poderla expresar en términos de dos variables, el número de carbonos o el peso molecular o la TBP y la familia:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Parámetros del modelo} \\ \text{matemático} \end{array} \right\} = f \left(\begin{array}{l} \text{No. de Carbones o PM o TBP,} \\ \text{familia} \end{array} \right) \quad (4.16)$$

Aplicando los incisos 5 a 9 (probabilidad y estadística) se puede describir la composición como la suma de todas las probabilidades que tiene una variable discreta cuyo valor es uno (inciso 6), esto nos permite describir la fracción mol de cada componente como la probabilidad que tiene cada componente en un sistema y se puede escoger una propiedad que identifique cada componente como el número de carbonos o el peso molecular o la temperatura de ebullición verdadera (TBP) como nuestra variable discreta lo cual se puede escribir como:

$$u_i = \begin{array}{l} \text{No. de carbonos de la especie 'i' o PM de la especie 'i'} \\ \text{o TBP de la especie 'i'} \end{array} \quad (4.17)$$

La probabilidad asociada a cada valor de la variable sería:

$$P(u_i) = \begin{array}{l} \text{Probabilidad de ocurrencia de } u_i \text{ o} \\ \text{fracción mol del componente 'i'} \end{array} \quad (4.18)$$

Expresar la composición en términos de una función de probabilidad (distribución discreta) $f(u)$, nos permite aproximar esta distribución por una distribución continua, el manejo requiere cambiar la probabilidad asociada a un valor fijo por un intervalo para posteriormente pasar a la etapa de representarlo por una función continua. Consideremos por ejemplo un sistema de componentes (parafinas) desde metano hasta

n-nonano, con su respectiva fracción mol, si aplicamos las funciones de probabilidad para representar la composición, y escogemos como variable discreta el número de carbonos de cada componente, y lo aplicamos al metano, primero lo tenemos como fracción mol, posteriormente como probabilidad puntual y después cambiamos la variable de discreta a continua y finalmente expresamos su probabilidad como una función continua como se aprecia en la ecuación 4.19:

$$x_{C_1} = P(u_1 = 1) = P\left(\left(1 - \frac{1}{2}\right) \leq u \leq \left(1 + \frac{1}{2}\right)\right) = \int_{1-\frac{1}{2}}^{1+\frac{1}{2}} f(u) du \quad (4.19)$$

| | | | |
|--------------------------------|--|--|---|
| <i>fracción mol del metano</i> | <i>Pr obabilidad de la variable discreta</i> | <i>Pr obabilidad de la var iable continua u en un int ervalo simétrico con valor medio</i> | <i>Pr obabilidad de la var iable continua u en un int ervalo con una función de distribución continua</i> |
| No.C. = 1 | 1 | 1 | |
| | $\neg u_1 = \text{No.C} = 1$ | | |

Siguiendo este camino podemos representar la composición de los demás componentes, las equivalencias entre las diferentes formas de representar cada componente se puede ver en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Comparación de la forma de expresar la composición de un sistema en varias formas.

| CONVENCIONAL | | DISTRIBUCIÓN DE PROBABILIDAD DISCRETA | | DISTRIBUCIÓN DE PROBABILIDAD CONTINUA | |
|------------------------|--------------|---|--|---------------------------------------|--|
| Composición | Fracción mol | No. de C. o Variable Aleatoria discreta u | Probabilidad de la variable Aleatoria discreta u | Variable Aleatoria continua u | Probabilidad de u en un intervalo en términos de una f.d.p. ¹ |
| Metano | x_1 | $u_1 = 1$ | $P(u_1)$ | $0.5 \leq u \leq 1.5$ | $\int_{0.5}^{1.5} f(u) du$ |
| Etano | x_2 | $u_2 = 2$ | $P(u_2)$ | $1.5 \leq u \leq 2.5$ | $\int_{1.5}^{2.5} f(u) du$ |
| Propano | x_3 | $u_3 = 3$ | $P(u_3)$ | $2.5 \leq u \leq 3.5$ | $\int_{2.5}^{3.5} f(u) du$ |
| Butano | x_4 | $u_4 = 4$ | $P(u_4)$ | $3.5 \leq u \leq 4.5$ | $\int_{3.5}^{4.5} f(u) du$ |
| Pentano | x_5 | $u_5 = 5$ | $P(u_5)$ | $4.5 \leq u \leq 5.5$ | $\int_{4.5}^{5.5} f(u) du$ |
| Hexano | x_6 | $u_6 = 6$ | $P(u_6)$ | $5.5 \leq u \leq 6.5$ | $\int_{5.5}^{6.5} f(u) du$ |
| Heptano | x_7 | $u_7 = 7$ | $P(u_7)$ | $6.5 \leq u \leq 7.5$ | $\int_{6.5}^{7.5} f(u) du$ |
| Octano | x_8 | $u_8 = 8$ | $P(u_8)$ | $7.5 \leq u \leq 8.5$ | $\int_{7.5}^{8.5} f(u) du$ |
| Nonano | x_9 | $u_9 = 9$ | $P(u_9)$ | $8.5 \leq u \leq 9.5$ | $\int_{8.5}^{9.5} f(u) du$ |
| $\sum_{i=1}^9 x_i = 1$ | | $\sum_{i=1}^9 P(u_i) = 1$ | | $\int_{0.5}^{9.5} f(u) du = 1$ | |

¹ Función de densidad de probabilidad

El describir la composición de nuestro sistema empleando una función de distribución continua como lo expresa el último término de la ecuación 4.19, nos acerca a nuestro objetivo, si la función de densidad de probabilidad $f(u)$, es la misma para todos los componentes y el intervalo de la variable aleatoria (lo que identifica al componente en cuestión) es específico para cada componente en nuestro ejemplo, así la ecuación 4.19 la podemos indicar más explícitamente para el metano como:

$$x_{Cl} = \int_{0.5}^{1.5} f(\text{No. de Carbones}) d(\text{No. de Carbones}) \quad (4.20)$$

4.2 SELECCIÓN DE LA FUNCIÓN DE DENSIDAD DE PROBABILIDAD

Las ecuaciones 4.19 y 4.20 emplean funciones de densidad de probabilidad, las más comunes se emplean en las distribuciones continuas; normal, gama, beta, normal bivalente, ji-cuadrada, t de student, etc., y se debe escoger una que pueda ajustarse a los datos de los que disponemos determinando los parámetros (o constantes) de nuestra función de densidad de probabilidad seleccionada, y se pueden ajustar desde unos cuantos componentes hasta un número infinito de componentes (en teoría), su uso real sin embargo dependerá de la armonía del ajuste el cual dependerá de:

- La función de densidad seleccionada.
- La forma en que los datos se distribuyan al graficar la variable aleatoria (una propiedad del componente) contra su composición, entre menos irregular sea su distribución mayor será la armonía de su ajuste.

Los primeros trabajos sobre *Termodinámica Continua* los efectuaron Ratzsch y Kehlen (1983-1986) quienes emplearon la curva normal para describir la composición, la variable aleatoria empleada por ellos fue la temperatura de ebullición normal.

Whitson (1983) fue de los primeros en emplear estas correlaciones para reducir el número de componentes, primero ajustaba sus datos con la función de densidad de probabilidad gama y posteriormente invertía el proceso o sea volvía a la composición convencional pero con un menor número de componentes.

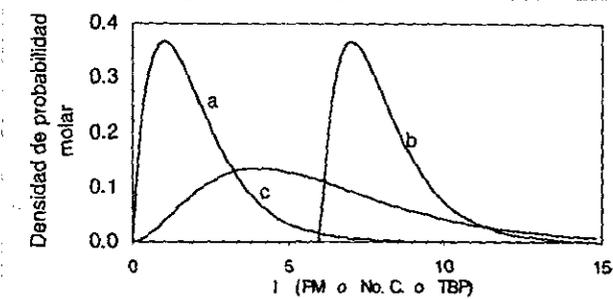


Figura 4. 4. Formas de la función gama

Cotterman y Prausnitz (1985) seleccionaron también la función de densidad de probabilidad gama lo cual puede explicarse porque posee mayor versatilidad que la función de distribución normal, mayor variedad de formas que puede adoptar, como se puede observar en

las tres curvas de la figura 4.4. En este estudio se emplea esta función de densidad de probabilidad principalmente porque va unida con el desarrollo de Cotterman - Prausnitz

a las ecuaciones de estado y la elección se justifica por su mayor versatilidad con respecto a la normal.

La función de densidad de probabilidad gama tiene la siguiente forma:

$$F(I) = \frac{(I-\gamma)}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \exp\left[-\frac{(I-\gamma)}{\beta}\right] \quad (4.21)$$

donde

I = Variable aleatoria independiente seleccionada puede ser; PM o NC o TBP, etc
 α, β, γ = Parametros de la ecuación gama se

ajustan de acuerdo a datos experimentales

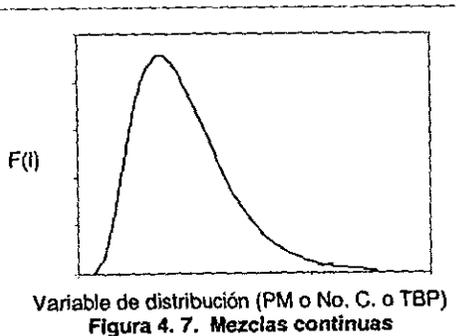
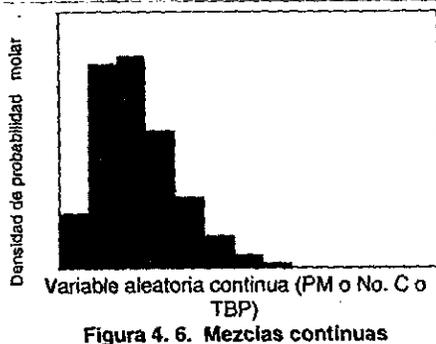
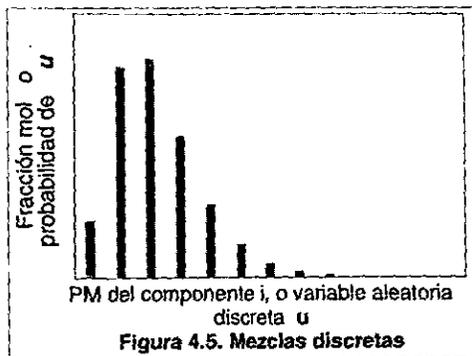
$\Gamma(\alpha)$ = Función gama, donde $\Gamma(\alpha+1) = (\alpha)! = \alpha(\alpha-1)(\alpha-2)\dots$

Las diferentes curvas que adopta la distribución gama en la figura 4.4 es modificando sus parámetros α, β y γ , así ; a ($\alpha=2, \beta=1$ y $\gamma=0$), b ($\alpha=2, \beta=1$ y $\gamma=6$) y c ($\alpha=3, \beta=2$ y $\gamma=0$).

4.3 MEZCLAS CONTÍNUAS

En las Figuras 4.5, 4.6 y 4.7 se muestran las diferencias que se presentan entre una mezcla discreta y una continua, la primera gráfica es la forma convencional en que se maneja la composición, la figura 4.6 se trata de una mezcla discreta pero la fracción mol no se lee directamente, y en la figura 4.7 representa una mezcla continua.

Mientras en la figura 4.5 podemos leer directamente la fracción mol de cada componente, en la figura 4.6 se forma de los datos de la figura 4.5, pero con la diferencia de que se cambia a un intervalo de la variable aleatoria del componente i



(*PM*) y el área de cada rectángulo será la fracción mol correspondiente. La figura 4.7 se forma de regresionar los datos de la figura 4.6, con la función de densidad de probabilidad gama, para cada intervalo de la variable del componente *i* de la figura 4.6, se puede obtener la misma área en cada intervalo en la figura 4.7 si la regresión fuera perfecta.

La mezcla continua de la figura 4.7 se puede representar de acuerdo a las ecuaciones 4.19 y 4.7 como:

$$\int_{PM_1 - \frac{\Delta PM_1}{2}}^{PM_n + \frac{\Delta PM_n}{2}} F(I) dI = \int_{-\infty}^{\infty} F(I) dI = 1 \quad (4.22)$$

Donde la integral representa su equivalencia con la sumatoria de las fracciones mol de una mezcla convencional, el parámetro gama representa el peso molecular del componente más ligero de la fracción continua menos la mitad del primer intervalo entre los dos primeros valores de peso molecular e infinito se aproxima al valor del peso molecular del componente más pesado más la mitad de un intervalo como se discutió en la sección 4.1, ecuación 4.13 ajustados con la función de densidad de probabilidad.

La media y la varianza de la distribución gama se puede representar como:

$$\text{Media} = \Theta = \int_{-\infty}^{\infty} I F(I) dI = \alpha \beta + \gamma 3 \quad (4.23)$$

$$\text{Varianza} = \sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (I - \Theta)^2 F(I) dI = \alpha \beta^2 \quad (4.24)$$

Las mezclas semicontinuas son aquellas que deben involucrar una descripción convencional de una parte de los componentes junto con la nueva formulación para mezclas continuas, por lo que al representarlás se pueden ver como:

$$\sum_{i=nc+1}^{nc} x_i + \sum_{j=1}^{nf} \eta_j \int F_j(I) dI = 1 \quad (4.25)$$

En donde; η_j ' representa la fracción mol de la 'j' ésima fracción continua, ' x_i ' la 'i' ésima fracción mol de un componente convencional, , '*nf*' el numero de fracciones continuas presentes en el sistema y '*nc*' es el número total de especies involucradas como son componentes identificados, pseudocomponentes y fracciones continuas.

4.4 SERIES HOMOLOGAS

Algunas mezclas están formadas por diversos tipos de familias de hidrocarburos, de ahí que se requiera una función para las principales familias que se presentan y de las cuales se dispone información del tipo de análisis de laboratorio *PONA* (parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos) a fin de generar la información de caracterización requerida en un corte para su posterior cálculo de propiedades con correlaciones específicas. El método desarrollado por Cotterman y Prausnitz (1985) desglosa las familias de hidrocarburos en forma similar; así consideran dentro de sus desarrollos tres familias; parafinas, naftenos y aromáticos que son adecuados hasta gasóleos de primaria (*PM* < 303 y *TBP* < 400°C), en este trabajo se presenta un desarrollo que emplea las correlaciones para parafinas.

4.5 SOAVE REDLICH KWONG PARA MEZCLAS SEMICONTINUAS

Se selecciona para representar los datos de equilibrio líquido-vapor, entalpía, entropía y capacidad calorífica la ecuación de estado de Soave Redlich Kwong la cual se ha modificado para manejar sistemas continuos.

La ecuación empleada es:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (4.26)$$

En donde 'b' representa un volumen molecular y $a(T)$ es un parámetro energético en función de la temperatura.

Para mezclas convencionales $a(T)$ se define (W. C. Edmister y B. I. Lee 1984) como:

$$a(T) = \sum_i^{nc} \sum_j^{nc} x_i x_j a_{i,j} \quad (4.27)$$

Donde

$$a_{i,j} = a_{i,i}^{1/2} a_{j,j}^{1/2} (1 - k_{i,j}) \quad (4.28)$$

$$a_{i,i}^{1/2} = a_{ci}^{1/2} (1 + m_i (1 - T_{ri}^{0.5})) = a_{ci}^{1/2} (1 + m_i) - \frac{a_{ci}^{1/2} m_i}{T_{ci}^{1/2}} T_i^{0.5} \quad (4.29)$$

$$m_i = 0.480 + 1.574 w_i - 0.176 w_i^2 \quad (4.30)$$

$$a_{ci} = 0.42747 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (4.31)$$

Los parámetros empleados son; el parámetro de interacción $k_{i,j}$, el factor acéntrico w , la constante de los gases R , la temperatura reducida T_r , la temperatura crítica T_c y la presión crítica P_c .

El parámetro b se define (W. C. Edmister y B. I. Lee 1984) en forma convencional como:

$$b = \sum_i^{nc} x_i b_i \quad (4.32)$$

Donde

$$b_i = 0.08664 \frac{R T_{ci}}{P_{ci}} \quad (4.33)$$

Para mezclas semicontinuas los parámetros $a(T)$ y b serán una combinación de las mezclas discretas (convencional) y las mezclas continuas la formulas descritas por Cotterman y Prausnitz (1985) son:

$$\begin{aligned}
 a(T) = & \sum_i^{nc} \sum_j^{nc} x_i x_j a_{i,j} + 2 \sum_i^{nc} \sum_j^{nf} x_i \eta_j \int F_j(I) a_{i,j} dI + \\
 & \text{Componentes} \quad \text{Componentes discretos con} \\
 & \text{discretos} \quad \text{fracciones continuas} \\
 & + \sum_i^{nf} \sum_j^{nf} \eta_i \eta_j \int \int_{I^*} F_i(I) F_j(I^*) a_{i,j} dI dI^* \quad (4.34) \\
 & \text{fracciones continuas}
 \end{aligned}$$

para 'b' queda:

$$\begin{aligned}
 b = & \sum_i^{nc} x_i b_i + \sum_j^{nf} \eta_j \int F_j(I) b(I) dI \quad (4.35) \\
 & \text{componentes} \quad \text{fracciones} \\
 & \text{discretos} \quad \text{continuas}
 \end{aligned}$$

Aquí falta por definir la variable aleatoria 'I' que se utilizará y que funcionalidad de a y b se requiere.

4.6 SELECCIÓN DE LA VARIABLE ALEATORIA (No. C., TBP o PM)

Ratzsch y Kehlen (1983-1986) en trabajos pioneros escogieron la TBP como la variable aleatoria a correlacionar con su probabilidad (fracción mol) empleando una curva normal, mientras que Cotterman y Prausnitz (1985) seleccionaron el peso molecular como la variable aleatoria a regresionar con respecto a la probabilidad, empleando la función de densidad de probabilidad gama. Una pregunta que surge sería porque no emplear el número de carbonos o la TBP. La TBP es una propiedad que se determina en forma común en un laboratorio y sería por eso deseable seleccionarla sin embargo el objetivo es compactar nuestro modelo matemático de acuerdo a la ecuación 4.16, y es importante escoger la variable aleatoria que favorezca o tenga las siguientes características:

- Ecuaciones algebraicas sencillas de la ecuación 4.16.
- Sea una propiedad que se determine directamente o se disponga de buenas correlaciones para estimarse.

El modelo matemático seleccionado es la ecuación de estado de Soave Redlich Kwong y sus parámetros son 'a' y 'b' (ver sección 4.5) el término 'a' se puede descomponer en dos términos (ver ecuación 4.29), su variación con respecto a su TBP y el PM se puede observar en las figuras 4.8 a 4.13.

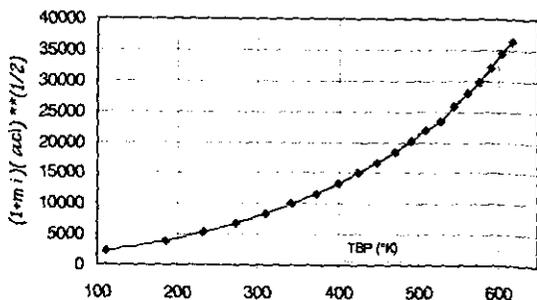


Figura 4.8. (1+mi)(aci)**(1/2) vs TBP (°K) para n-alcenos

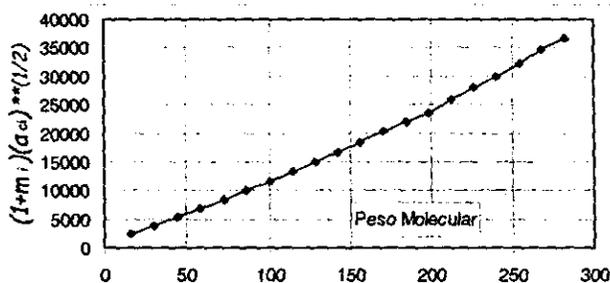


Figura 4.9. $(1+m_i)(a_{ci})^{1/2}$ vs PM para n-alcenos

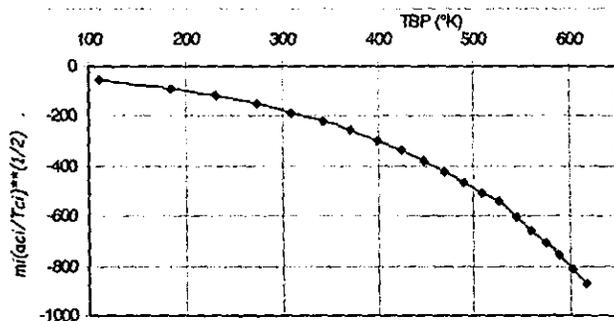


Figura 4.10. $m_i(a_{ci}/T_{ci})^{1/2}$ vs TBP (°K) para n-alcenos

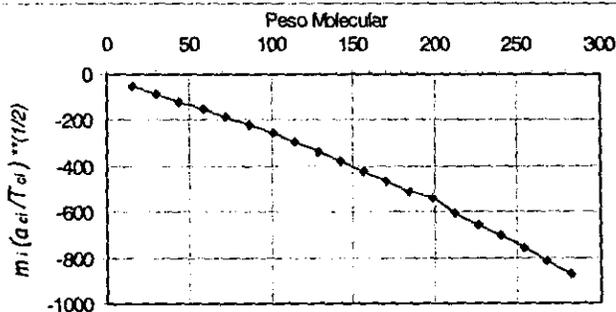


Figura 4.11. $m_i(a_{ci}/T_{ci})^{1/2}$ vs PM para n-alcenos

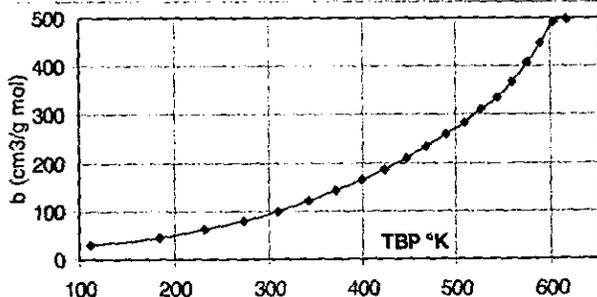


Figura 4.12. Parámetro 'b' vs TBP para n-alcenos

La variación del parámetro 'b' se puede observar en las figuras 4.12 y 4.13.

Las figuras 4.8 a 4.13 nos indican la variación de los parámetros 'a' y 'b' de la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong con respecto al peso molecular es prácticamente lineal (un mejor ajuste es con polinomio de 2° orden), mientras que con respecto a la TBP se requiere de un polinomio de tercer orden, lo que originaría expresiones más complicadas para la ecuación 4.16, por lo que de acuerdo a estas consideraciones la variable aleatoria que originaría una ecuación más sencilla sería el peso molecular.

Siguiendo a Cotterman y Prausnitz quienes proponen las siguientes formas para calcular los parámetros $a(T)$ y b de la ecuación de estado de Soave para mezclas continuas.

Donde

$$b_i = b_0 + b_1 I \quad (4.36)$$

Las constantes se pueden poner como:

$$a_{1,i}^{0.5} = a_0(T) + a_1(T) I \quad (4.37)$$

$$a_0(T) = a_0^{(0)} + a_0^{(1)} T + a_0^{(2)} T^2 \quad (4.38)$$

$$a_1(T) = a_1^{(0)} + a_1^{(1)} T + a_1^{(2)} T^2 \quad (4.39)$$

Las constantes de las ecuaciones (4.36), (4.38) y (4.39) se indican en las tablas (4.2) y (4.3).

Los parámetros cruzados son:

$$a_{i,j} = a_{i,i}^{1/2} a_{j,j}^{1/2} (1 - k_{i,j}) \quad (4.40)$$

$$a_{i,j}^* = a_{i,i}^{1/2} a_{j,j}^{1/2} (1 - k_{i,j}^*) \quad (4.41)$$

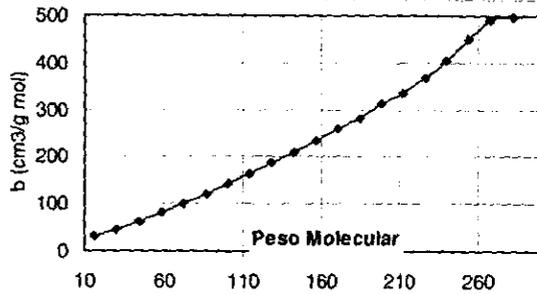


Figura 4.13. Parámetro 'b' vs PM para n-alcenos

Tabla No. 4.2. Constantes del parámetro b ($\text{cm}^3/\text{g mol}$)

| Familia | b_0 | b_1 |
|------------|---------|--------|
| Parafinas | -12.400 | 1.6000 |
| Naftenos | -30.848 | 1.4547 |
| Aromáticos | -37.145 | 1.0613 |

Tabla No. 4.3 Constantes de los parámetros ' a_0 ' y ' a_1 ' ($\text{bar}\cdot\text{cm}^6/\text{g mol}^2$)

| Familia | $a_0^{(0)}$ | $a_0^{(1)}$ | $a_0^{(2)}$ |
|------------|-------------|-------------|-------------|
| Parafinas | 100.65 | -0.112970 | 5.5602E-3 |
| Naftenos | 85.466 | -0.067780 | 9.0332E-3 |
| Aromáticos | 91.903 | -0.078747 | 10.0650E-3 |

| Familia | $a_1^{(0)}$ | $a_1^{(1)}$ | $a_1^{(2)}$ |
|------------|-------------|-------------|-------------|
| Parafinas | 194.83 | -1.8659 | 3.8206E-3 |
| Naftenos | 933.28 | -4.9650 | 6.9715E-3 |
| Aromáticos | 434.99 | -4.9395 | 5.7932E-3 |

En donde Tr es la temperatura reducida, ω es el factor acéntrico y las constantes $k_{i,b}$, $k_{i,j}^*$ son parámetros de interacción binaria entre; compuestos identificables - continuo, continuo - continuo respectivamente.

Un ejemplo del parámetro de interacción identificable - continuo es el publicado por Cotterman y Prausnitz (1985) para el sistema binario CO_2 - parafinas y es:

$$k_{\text{CO}_2-P} = 0.100 + 0.109 \exp(-0.00787I) \quad (4.42)$$

4.7 CÁLCULO DE LA ENTALPÍA

La entalpía molar empleando una ecuación de estado se puede expresar como:

$$H = H^o + RT(Z-1) + \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (4.43)$$

Desglosando los términos para la ecuación de Soave Redlich Kwong queda como:

$$H = H^{\circ} + RT(Z-1) - \frac{1}{b} \left[a(T) - T \left(\frac{da(T)}{dT} \right) \right] \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right) \quad (4.44)$$

Esta expresión nos dice los términos necesarios para determinar la entalpía, que con el uso de una ecuación de estado puede dividirse en dos contribuciones; la entalpía de gas ideal H° , y en la contribución por no idealidad. El simulador 'SIMPROC' (empleado en este trabajo) tiene como estado de referencia para la entalpía el valor de cero ($H^{\circ} = 0$) a 0°K .

4.7.1 ENTALPÍA DE GAS IDEAL

La entalpía de gas ideal para mezclas discretas (convencionales) se puede escribir como:

$$Cp_m^{\circ} = acp_m + bcp_m T + ccp_m T^2 + dcp_m T^3 + ecp_m T^4 \quad (4.45)$$

$$Cp_m^{\circ} = \sum_{i=1}^{nc} acp_i y_i + \sum_{i=1}^{nc} bcp_i y_i T + \sum_{i=1}^{nc} ccp_i y_i T^2 + \sum_{i=1}^{nc} dcp_i y_i T^3 + \sum_{i=1}^{nc} ecp_i y_i T^4 \quad (4.46)$$

Para fracciones continuas, se hizo el desarrollo necesario, deduciéndose fórmulas y regresionándose datos de parafinas lineales, debido a que esta parte no se incluyó en el trabajo original de Cotterman y Prausnitz (1985).

La entalpía de gas ideal se puede calcular a partir de la capacidad calorífica ideal, que para una mezcla semicontinua se puede expresar como:

$$Cp_m^{\circ} = acp_m + bcp_m T + ccp_m T^2 + dcp_m T^3 + ecp_m T^4 \quad (4.47)$$

$$acp_m = \sum_{i=nf+1}^{nc} acp_i y_i + \sum_{i=1}^{nf} \eta_i \int_T^{\infty} acp_i(I) F_i(I) dI \quad (4.48)$$

$$bcp_m = \sum_{i=nf+1}^{nc} bcp_i y_i + \sum_j \eta_j \int_T^{\infty} bcp_j(I) F_j(I) dI \quad (4.49)$$

$$ccp_m = \sum_{i=nf+1}^{nc} ccp_i y_i + \sum_j \eta_j \int_T^{\infty} ccp_j(I) F_j(I) dI \quad (4.50)$$

$$dcp_m = \sum_{i=nf+1}^{nc} dcp_i y_i + \sum_j \eta_j \int_T^{\infty} dcp_j(I) F_j(I) dI \quad (4.51)$$

$$ecp_m = \sum_{i=nf+1}^{nc} ecp_i y_i \quad (4.52)$$

La segunda parte de las ecuaciones (4.48) a (4.51) representa la contribución de las fracciones continuas a las primeras 4 constantes del polinomio de cinco términos de la capacidad calorífica de gas ideal, no se incluyó el término ecp porque se basó el ajuste en polinomios de 4 términos para las fracciones continuas.

Se propusieron las ecuaciones 4.47 a 4.52 que incluyen la contribución por termodinámica continua o sea el uso de las constantes del polinomio de capacidad calorífica para preservar la consistencia con el manejo de los pseudocomponentes y con la base de datos para componentes identificables con que cuenta la infraestructura de simulación del departamento de Ingeniería Básica en donde se emplean polinomios de 5 términos en el cálculo de la capacidad calorífica.

Para tener los coeficientes en función de 'T' se regresionó información de parafinas (familia seleccionada en el marco de referencia) y los coeficientes se expresan en términos de polinomios en función del peso molecular armonizando con nuestra infraestructura de software y que en forma compacta es:

$$H^{\circ} = \int Cp_m^{\circ} dT = \int (acp_m + bcp_m T + ccp_m T^2 + dcp_m T^3 + ecp_m T^4) dT \quad (4.53)$$

$$acp(I), bcp(I), ccp(I), dcp(I) = \Delta_1 + \Delta_2 I + \Delta_3 I^2 + \Delta_4 I^3 \quad (4.54)$$

Los coeficientes Δ_i ($i=1,..4$) se pueden ver en la tabla 4.4.

Tabla No. 4.4 Valores* de las constantes Δ_i ($i=1,..4$) de la ecuación (4.54) los valores están en cal/gmol^oK.

| Coefficientes | Δ_1 | Δ_2 | Δ_3 | Δ_4 | % error** |
|---------------|------------|------------|--------------|--------------|-----------|
| <i>acp</i> | .6833629 | -0.1222606 | -1.083489E-3 | .1529042E-6 | 1.069 |
| <i>bcp</i> | .03920468 | 0.08892574 | .2970167E-5 | -.4180112E-8 | .046 |
| <i>ccp</i> | 1.212332 | -.2788382 | -.2606294E-4 | .3712948E-7 | .130 |
| <i>dcp</i> | -.2796986 | .03359685 | -.6477422E-5 | -.9253907E-8 | .267 |

* Se regresionó con datos sobre parafinas lineales de C7 a C20, intervalo de uso 298.16 a 1500°K.

**Con respecto a los coeficientes de la capacidad calorífica de parafinas.

Conociendo la dependencia de cada coeficiente en términos de la variable independiente 'T' la ecuación (4.54), se puede reescribir para cada coeficiente en función de fracciones continuas (lo que cambia son las constantes Δ_i) como:

$$\int_{T_1}^{T_2} acp_j(I) F_j(I) dI, \int_{T_1}^{T_2} bcp_j(I) F_j(I) dI, \int_{T_1}^{T_2} ccp_j(I) F_j(I) dI, \int_{T_1}^{T_2} dcp_j(I) F_j(I) dI = \\ = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_1 F_j(I) dI + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_2 I F_j(I) dI + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_3 I^2 F_j(I) dI + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_4 I^3 F_j(I) dI \quad (4.55)$$

Las soluciones analíticas de las integrales consideradas en la ecuación (4.55), son:

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta_1 F_j(I) dI = \Delta_1 \quad (4.56)$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta_2 I F_j(I) dI = \Delta_2 (\alpha_j \beta_j + \gamma_j) \quad (4.57)$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta_3 I^2 F_j(I) dI = \Delta_3 \{ (\alpha_j \beta_j + \gamma_j)^2 + \alpha_j \beta_j^2 \} \quad (4.58)$$

$$\int_{V_i} \Delta_i I^1 F_j(I) dI = \Delta_i \{ \alpha_j ((\alpha_j + 1) / (\alpha_j + 2)) \beta_j + 3\gamma_j \beta_j + \gamma_j^3 \} \quad (4.59)$$

4.7.2 DESVIACION DE LA IDEALIDAD PARA LA ENTALPÍA

La contribución por desviación de la entalpía de gas ideal H° la representa el resto de los términos de la ecuación (4.44) los cuales se indican en las ecuaciones (4.34) y (4.35) mientras que, la derivada puede expresarse como:

$$\begin{aligned} \frac{d a(T)}{dT} = & \sum_{i=ny+1}^{nc} \sum_{j=ny+1}^{nc} x_i x_j \frac{d}{dT} [a_{i,j}] + 2 \sum_{i=ny+1}^{nc} \sum_{j=1}^{nf} x_i \eta_j \int_{I'} F_j(I) \frac{d}{dT} [a_{i,i}] dI + \\ & + \sum_{i=1}^{nf} \sum_{j=1}^{nf} \eta_i \eta_j \int_{I'} \int_{I''} F_i(I) F_j(I'') \frac{d}{dT} [a_{i,i''}] dI dI'' \end{aligned} \quad (4.60)$$

Los términos de la parte derecha de la igualdad involucran derivadas con respecto a la temperatura por lo que al desglosarlas tenemos:

$$\begin{aligned} \sum_{i=ny+1}^{nc} \sum_{j=ny+1}^{nc} x_i x_j \frac{d}{dT} [a_{i,j}] &= 2 \sum_{i=ny+1}^{nc} \sum_{j=ny+1}^{nc} x_i x_j a_{i,i}^{0.5} \frac{d}{dT} [a_{j,j}^{0.5}] (1 - k_{i,j}) = \\ &= 2 \sum_{i=ny+1}^{nc} \sum_{j=ny+1}^{nc} x_i x_j a_{i,i}^{0.5} \left[-\frac{1}{2T} m_j (a_{c,j} T_{r,j})^{0.5} \right] (1 - k_{i,j}) \\ &= -\frac{1}{T} \sum_{i=ny+1}^{nc} \sum_{j=ny+1}^{nc} x_i x_j m_j (a_{i,i} a_{c,j} T_{r,j})^{0.5} (1 - k_{i,j}) \end{aligned} \quad (4.61)$$

$$\begin{aligned} 2 \sum_{i=ny+1}^{nc} \sum_{j=1}^{nf} x_i \eta_j \int_{I'} F_j(I) \frac{d}{dT} [a_{i,i}] dI &= \\ &= 2 \sum_{i=ny+1}^{nc} \sum_{j=1}^{nf} x_i \eta_j \int_{I'} F_j(I) \left\{ a_{i,i}^{0.5} \frac{d}{dT} [a_{i,i}^{0.5}] + a_{i,i}^{0.5} \frac{d}{dT} [a_{i,i}^{0.5}] \right\} (1 - k_{i,i}) dI \end{aligned} \quad (4.62)$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{nf} \sum_{j=1}^{nf} \eta_i \eta_j \int_{I'} \int_{I''} F_i(I) F_j(I'') \frac{d}{dT} [a_{i,i''}] dI dI'' &= \\ &= \sum_{i=1}^{nf} \sum_{j=1}^{nf} \eta_i \eta_j \int_{I'} \int_{I''} F_i(I) F_j(I'') \left\{ a_{i,i}^{0.5} \frac{d}{dT} [a_{i,i}^{0.5}] + a_{i,i}^{0.5} \frac{d}{dT} [a_{i,i}^{0.5}] \right\} (1 - k_{i,i''}) dI dI'' \end{aligned} \quad (4.63)$$

El primer término de la ecuación (4.60) corresponde a la forma convencional de la ecuación de Soave Redlich Kwong que desglosada en detalle da la ecuación (4.61).

Las ecuaciones (4.61) a (4.63) incluyen la derivada convencional de cada parámetro a_i de cada componente con respecto a la temperatura que para la ecuación de Soave Redlich Kwong se puede escribir como:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} [a_{j,j}^{0.5}] &= -\frac{1}{2T} m_j (a_{c,j} T_{r,j})^{0.5} \\ &= \left[-\frac{1}{2} m_j \left(\frac{a_{c,j}}{T_{c,j}} \right)^{0.5} \right] \frac{1}{T^{0.5}} \end{aligned} \quad (4.64)$$

La correspondiente contribución de la fracción continua la podemos representar como:

$$\frac{d}{dT} [a_{i,j}^{0.5}] = (a_0^{(1)} + a_1^{(1)}T) + 2(a_0^{(2)} + a_1^{(2)}T)T \quad (4.65)$$

En la figura 4.14 están gráficas ambas ecuaciones convencional (4.64) y ecuación (4.65) para el caso del n-decano. La diferencia en trayectorias se debe a la dependencia de la temperatura, sin embargo se puede notar que el comportamiento del valor de $a(T)^{0.5}$ (figura 4.15) tiene concordancia en un intervalo de 100-550°K. Fuera de ese intervalo empiezan a aparecer diferencias. Para las derivadas de $a(T)^{0.5}$ con respecto a T las diferencias son más acentuadas y el intervalo de concordancia se reduce a cerca de la mitad (150-400°K). Esto se puede entender porque entre las ecuaciones 4.37 y 4.29 la dependencia de la temperatura es diferente y es de esperar que solo en una zona o área los resultados sean similares en $a(T)^{0.5}$, la parte de las ecuaciones que no es afectada por la temperatura contribuye a que esta zona de coincidencia sea más grande que en la derivada, donde esa parte desaparece. Esta zona dependerá del intervalo de pesos moleculares o componente equivalente de que se trate por ejemplo para un componente ligero como el n-heptano se tiene una zona de coincidencia más pequeña que la del n-decano para $a(T)^{0.5}$ y es aun más pequeña en la derivada $da(T)^{0.5}/d(T)$.

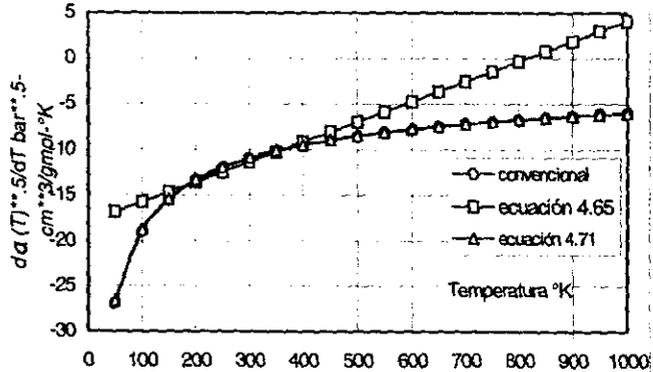


Figura 4.14. Comparación de $da(T)^{0.5}/dT$ convencional vs ec. 4.65 vs ec.4.71 para el nC10

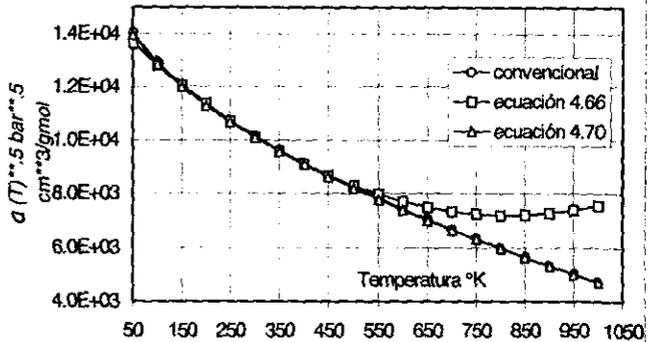


Figura 4.15 Comparación de $a(T)^{0.5}$ convencional vs ec. 4.66 vs 4.70 para el nC10

La precisión del cálculo de la entalpía dependerá entonces de:

- a) La condición de idealidad en que se estime el sistema, cuanto más ideal sea, la corrección por no idealidad es menor (presión baja) o sea el efecto de $a(T)$ y $da(T)/d(T)$ sobre la entalpía será menor.
- b) La zona donde se estimen las correcciones, si para el tipo de fracción continua la temperatura está en la zona de concordancia se tendrá un buen estimado un ejemplo el n-decano a 450°K la diferencia entre el método convencional y el de Cotterman y Prausnitz (1985) es despreciable.

Durante el desarrollo del trabajo se observó que los valores de $a(T)$ y $da(T)/d(T)$ no son muy precisos con respecto a los componentes identificables (ligeros) fuera de un intervalo de temperaturas. A pesar de que la correlación de Cotterman y Prausnitz (1985) es reportada para parafinas de un intervalo de peso molecular de 58 a 563 y un intervalo de temperaturas de 223-723 °K, sin embargo en las figuras se puede observar que para el n-heptano el ajuste no es bueno y

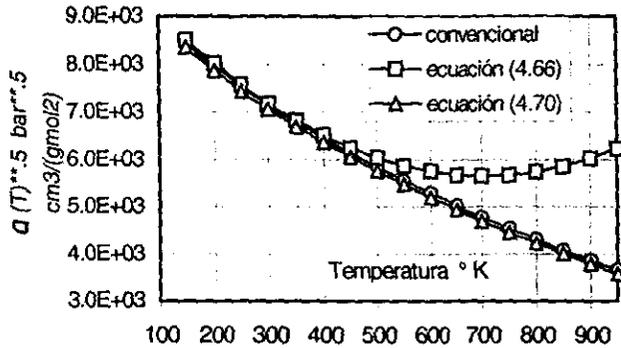


Figura 4.16. Comparación del cálculo de $a(T)**.5$ convencional vs ec. 4.66 vs 4.70 para el nC7

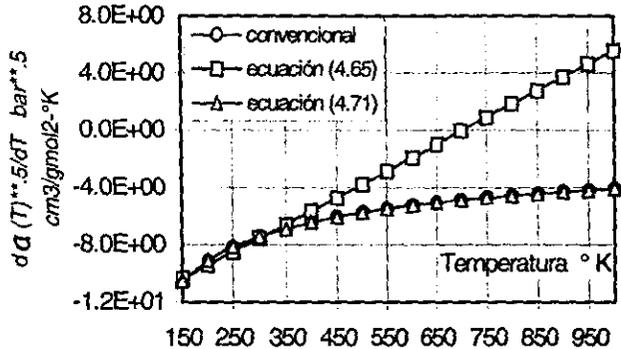


Figura 4.17. Comparación de $da(T)**.5/dT$ convencional vs ec. 4.65 vs 4.71 para el nC7

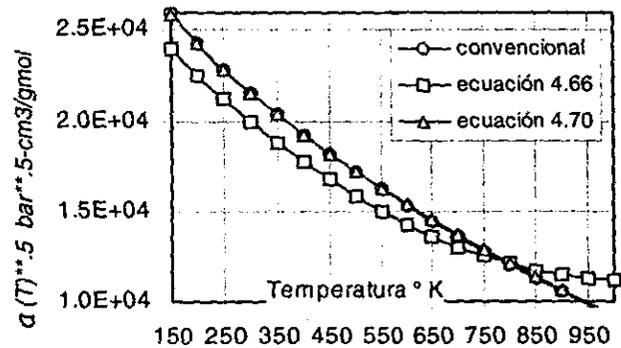


Figura 4.18. Comparación de $a(T)$ convencional vs ec. 4.66 vs ec. 4.70 para nC20

empieza a mejorar conforme aumenta el peso molecular como se puede apreciar en las figuras 4.16 y 4.17 vs las figuras 4.14, 4.15 4.18 y 4.19, correspondientes al nC7 vs nC10 y nC20

Los casos de estudio presentados aquí manejan una fracción continua representada por su contraparte de parafinas lineales que anda entre C8 a C20, se trabajan a bajas presiones, y un intervalo de temperaturas que permite trabajar dentro del intervalo de buena precisión de la ecuación (4.65) con respecto a la (4.64).

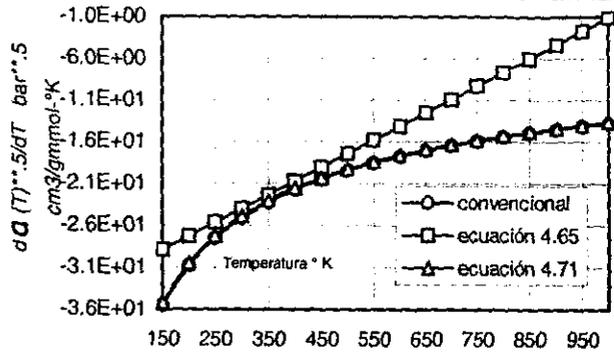


Figura 4.19. Comparación de $da(T)**.5/dT$ convencional vs 4.65 vs 4.71 para nC20

Cuando se realizó este trabajo no se llevó a un análisis detallado del porque de esto, y es en la elaboración de este informe cuando se ve claramente en las figuras, que se presenta solo una zona de concordancia entre el método convencional y el de termodinámica continua (ec. 4.63 y 4.62) debido a que hay una diferente dependencia de la temperatura de los parámetros $a(T)$ y $da(T)/d(T)$. Esto lo podemos ver más claramente si comparamos las ecuaciones deducidas por Cotterman y Prausnitz (1985), (ecuaciones 4.37 a 4.39) factorizadas con respecto a la temperatura:

$$a_{i,j}^{0.5} = (a_0^{(0)} + a_1^{(0)}I) + [a_0^{(1)} + a_1^{(1)}I]T + [a_0^{(2)} + a_1^{(2)}I]T^2 \quad (4.66)$$

$$a_{i,j} = (a_0^{(0)} + a_1^{(0)}I)^2 + [2(a_0^{(0)} + a_1^{(0)}I)(a_0^{(1)} + a_1^{(1)}I)]T + [2(a_0^{(0)} + a_1^{(0)}I)(a_0^{(2)} + a_1^{(2)}I) + (a_0^{(1)} + a_1^{(1)}I)^2]T^2 + [2(a_0^{(1)} + a_1^{(1)}I)(a_0^{(2)} + a_1^{(2)}I)]T^3 + [(a_0^{(2)} + a_1^{(2)}I)^2]T^4 \quad (4.67)$$

Contra las ecuaciones convencionales (ecuación 4.29):

$$a_{i,j}^{0.5} = a_{c,i}^{0.5}(1 + m_i) - \left[\frac{a_{c,i}^{0.5} m_i}{T_{c,i}} \right] T^{0.5} \quad (4.68)$$

$$a_{i,j} = a_{c,i}(1 + m_i)^2 - \left[\frac{2a_{c,i}(1 + m_i)}{T_{c,i}^{0.5}} \right] T^{0.5} + \left[\frac{a_{c,i} m_i^2}{T_{c,i}} \right] T \quad (4.69)$$

Una posible explicación del porque los autores no emplearon el mismo tipo de dependencia con respecto a la temperatura podría ser evitar expresiones más complicadas de manejar con respecto al peso molecular (cálculo del equilibrio de

fases), empleando un polinomio diferente con respecto a la temperatura como se puede apreciar en las ecuaciones (4.66) y (4.68). Mientras que en las derivadas se intensifica la diferencia, ecuaciones (4.64) y (4.65), las cuales son necesarias para el cálculo de entalpía, entropía y capacidad calorífica sin embargo en el cálculo de la fugacidad no se requiere por lo que se puede emplear una expresión diferente, que disminuyera la diferencia, de ahí que se proponga una expresión que concuerda mejor con el comportamiento de la ecuación (4.64) y mejora la precisión del cálculo de la entalpía. Para lo cual se regresionó los coeficientes de la ecuación (4.68) y se obtuvieron las siguientes ecuaciones:

$$a_{i,j}^{0.5} = [950.51 + 94.225I + .1117I^2] - [24.656 + 1.975I + .0035I^2]T^{0.5} \quad (4.70)$$

$$\frac{d}{dT} [a_{i,j}^{0.5}] = - \left[\frac{24.656 + 1.975I + .0035I^2}{2} \right] \frac{1}{T^{0.5}} \quad (4.71)$$

Ambas ecuaciones aparecen alternativamente en las figuras de $a(T)^{0.5}$ y de $da(T)^{0.5}/dT$ con excelente concordancia, aclarando que en el desarrollo original con que se presentó este trabajo no las incluye sin embargo los resultados de los casos de estudio son apropiados debido a que se encontraban en la zona de concordancia. Como se puede apreciar en las figuras 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 y 4.19 los valores de las ecuaciones convencional y las ecuaciones (4.70) y (4.71) se enciman. El empleo de las ecuaciones (4.70) y (4.71) en la entalpía de la mezcla deben dar valores mucho más cercanos a los valores de la entalpía convencional que los algoritmos originales de Cotterman y Prausnitz (1985).

4.8 CÁLCULO DE LA ENTROPÍA

Para el cálculo de la entropía molar puede expresarse como:

$$\frac{S - S^0}{R} + \ln \frac{P}{P_0} = \ln Z + \int_{V^0}^V \left[\frac{1}{R} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{1}{V} \right] dV \quad (4.72)$$

La cual desglosada en términos de la ecuación de Soave Redlich Kwong queda como:

$$\frac{S - S^0}{R} + \ln \frac{P}{P_0} = \ln \left(Z - \frac{Pb}{RT} \right) + \frac{1}{bRT} \left(T \frac{da(T)}{dT} \right) \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right) \quad (4.73)$$

Esta expresión nos dice los términos necesarios para determinar la entropía, que con el uso de una ecuación de estado puede dividirse en dos contribuciones; la entropía de gas ideal, y en la contribución por no idealidad.

4.8.1 CÁLCULO DE LA ENTROPÍA IDEAL

La contribución por gas ideal incluye expresión logarítmica de las presiones, el segundo término de la izquierda de la ecuación (4.72), y la otra contribución ideal la representa S^0 que puede expresarse como:

$$S^0 = \int \left[\frac{Cp_m^0}{T} \right] dT = \int \left[\frac{acp_m}{T} + bcp_m + ccp_m T + dcp_m T^2 + ecp_m T^3 \right] dT \quad (4.74)$$

Los coeficientes de la ecuación 4.74, se determinan en las ecuaciones 4.48 a 4.52.

4.8.2 DESVIACIÓN DE LA IDEALIDAD PARA LA ENTROPÍA

La contribución por desviación de gas ideal se representa por los términos de la ecuación de estado que se encuentran a la derecha de la igualdad de la ecuación (4.73), los términos individuales se discutieron en el cálculo de la entalpía, en este trabajo se emplearon las expresiones para 'b' ecuación (4.36), $da(T)/dT$ con la ecuación 4.60, y para los términos empleados en esta última se manejaron las ecuaciones 4.61 a 4.65, sin embargo de un análisis de estas ecuaciones se puede considerar que los resultados serían más precisos con el uso de la ecuaciones 4.71 en lugar de la ecuación 4.65.

4.9 CÁLCULOS DEL EQUILIBRIO DE FASES CON TERMODINÁMICA CONTINUA

El equilibrio físico se puede expresar por medio de la igualdad de potenciales químicos, lo cual se aplica para mezclas continuas, discretas o semicontinuas:

$$\mu_i^v = \mu_i^l, (i = 1 + nf, \dots, nc) \quad (4.75)$$

$$\mu_j^v(T) = \mu_j^l(T), (j = 1, 2, 3, \dots, nf) \quad (4.76)$$

Adicionalmente los criterios normales de igualdad de temperatura y presión en cada fase.

En términos del coeficiente de fugacidad ϕ . La fugacidad se puede expresar como:

$$RT \ln \phi_k = \int_V^V \left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial n_k} \right)_{T, V, n_i} \right] dV - RT \ln Z \quad (4.77)$$

Donde Z es el factor de compresibilidad, para lo cual se puede emplear una ecuación de estado, en este trabajo se emplea la ecuación de Soave Redlich Kwong, con las modificaciones pertinentes para manejar la descripción de mezclas con la función de distribución gama.

El equilibrio de fases debe satisfacer la igualdad de los potenciales químicos de cada componente, de ahí que las expresiones se escriban en términos de los coeficientes de fugacidad, para componentes discretos queda como:

$$y_i \phi_i^V = x_i \phi_i^L \quad (4.78)$$

Para fracciones continuas se puede expresar como:

$$\eta_j^V \phi_j^V(I) F_j^V(I) = \eta_j^L \phi_j^L(I) F_j^L(I) \quad (4.79)$$

Los índices superiores V , L se refieren al vapor y al líquido respectivamente y donde los coeficientes de fugacidad, pueden quedar como:

$$\phi_j(I) = \frac{f_j(I)}{\eta_j P} \quad (4.80)$$

Las expresiones del coeficiente de fugacidad a partir de las expresiones de la ecuación de estado descrita en la sección 4.6, en forma general pueden expresarse como:

$$RT \ln \phi_i = \int_{\infty}^V \left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \right] dV - RT \ln Z \quad (4.81)$$

Donde Z es el factor de compresibilidad, para compuestos discretos. La relación (ver W.C. Edmister y B.I. Lee 1984) queda como:

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{B} \left\{ \frac{2a_{i,j}^{0.5}}{a^{0.5}} - \frac{b_i}{b} \right\} \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (4.82)$$

Para fracciones continuas se puede expresar como:

$$\ln \phi_j(I) = \frac{b_j(I)}{b} (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{B} \left\{ \frac{2(a_{i,j}^{0.5})_j}{a^{0.5}} - \frac{b_j(I)}{b} \right\} \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (4.83)$$

Donde A y B son las constantes definidas por G. Soave Redlich Kwong (1972) como:

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (4.84)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (4.85)$$

Las expresiones implican el uso de fracciones continuas en la fase vapor y en la fase líquida, si se agrupan los parámetros que son independientes del peso molecular o variable I , se puede obtener por cada fase los siguientes parámetros independientes del peso molecular:

$$C_{j\text{fase}}^1 = -\ln(Z - \mathbf{B}) + (Z - 1) \frac{b_{0j}}{b} - \frac{\mathbf{A}}{\mathbf{B}} \left[\frac{2^* a_{0j}(T)}{a^{0.5}} + \frac{b_{0j}}{b} \right] \ln \left(1 + \frac{\mathbf{B}}{Z} \right) \quad (4.86)$$

$$C_{j\text{fase}}^2 = \left\{ \frac{b_{1j}}{b} (Z - 1) - \frac{\mathbf{A}}{\mathbf{B}} \left[\frac{2^* a_{1j}(T)}{a} + \frac{b_{1j}}{b} \right] \ln \left(1 + \frac{\mathbf{B}}{Z} \right) \right\} \quad (4.87)$$

Las ecuaciones se obtienen para cada fase, por lo que la relación para el coeficiente de fugacidad queda como:

$$\ln \phi_j^{\text{fase}}(I) = C_{j\text{fase}}^1 + C_{j\text{fase}}^2 I \quad (4.88)$$

las cuales tienen que resolverse simultáneamente por medio de la igualdad de fugacidades, al manejar algebraicamente las dos expresiones de fugacidad (una por cada fase) se puede obtener una expresión que las agrupe:

Este resultado permite relacionar los parámetros de las distribuciones en el equilibrio entre una fase y otra, por medio de los primeros y segundos momentos de la función estadística gama.

$$\ln \frac{\phi_j^l(I)}{\phi_j^v(I)} = C_j^1 + C_j^2 I \quad (4.89)$$

4.9.1 CÁLCULO DE LOS PUNTOS DE BURBUJA Y ROCÍO

Cuando se encuentra en equilibrio una fase líquida con la fase vapor, si se encuentran descritas por una función de distribución gama, se puede obtener las siguientes relaciones entre sus parámetros entre una fase y otra:

$$\gamma_j^l = \gamma_j^v \quad (4.90)$$

$$\alpha_j^l = \alpha_j^v \quad (4.91)$$

$$\beta_j^v = \frac{\beta_j^l}{(1 + C_j^2 \beta_j^l)} \quad (4.92)$$

Considérese el tanque de destilación instantánea semicontinuo mostrado en la figura 4.20, cuando representamos una mezcla con una función de distribución continua, en una destilación instantánea implicaría tener tres funciones interrelacionadas por:

a) Los balances de materia, para compuestos discretos se pueden expresar entre la alimentación y las fases que se forman líquido-vapor de la misma forma convencional:

$$z_i = \xi y_i + (1 - \xi) x_i \quad (4.93)$$

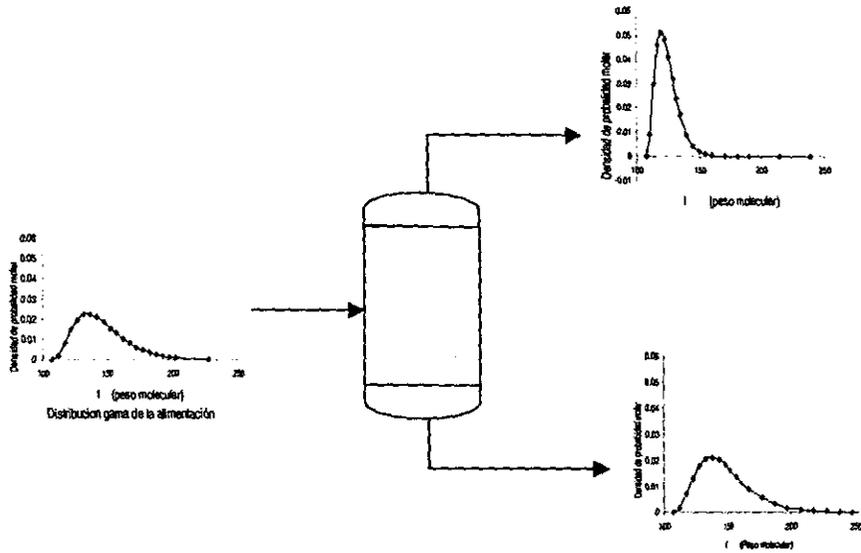


Figura 4.20. Destilación instantánea

b) Para las fracciones continuas o series homologas se puede expresar como:

$$\eta_j^F F_j^F(I) = \xi \eta_j^V F_j^V(I) + (1 - \xi) \eta_j^L F_j^L(I) \quad (4.94)$$

Para asociar los parámetros de las distribuciones en equilibrio, requiere de métodos iterativos, para determinar el valor de las nuevas funciones de distribución se emplea el método de momentos. Consiste en multiplicar cada miembro de la ecuación (4.94) por I e I^2 respectivamente y se obtienen dos expresiones que son los primeros y segundos momentos estadísticos de las distribuciones. En general, este procedimiento se puede extender para mayores potencias, lo que se busca es generar un sistema simultáneo de ecuaciones de la forma:

$$\eta_j^F M_j^F(I) = \xi \eta_j^V M_j^V(I) + (1 - \xi) \eta_j^L M_j^L(I) \quad (4.95)$$

Donde M_r es el r-ésimo momento estadístico con respecto al origen de la función de distribución, M_r se define como:

$$M_r = \int I^r F(I) d(I) \quad (4.96)$$

Para satisfacer completamente el balance de masa en cualquier condición de operación, es necesario que todas las ecuaciones de momentos sean satisfechas ($r=1,2,\dots,\infty$), sin embargo como la ecuación tiene solo dos parámetros de ajuste: α y β , por lo que únicamente se requieren dos ecuaciones de momentos en forma rigurosa.

El primer momento (media) y segundo momento son:

$$M_1 = \alpha\beta + \gamma \quad (4.97)$$

$$M_2 = \int_0^1 I^2 F(I) dI = \alpha\beta^2 + (\alpha\beta + \gamma)^2 \quad (4.98)$$

Estas relaciones se substituyen en la ecuación de balance de materia, ecuación 4.95 formando dos ecuaciones por fracción continua:

$$\eta_k^F \alpha_k^F \beta_k^F = \xi \eta_k^V \alpha_k^V \beta_k^V + (1 - \xi) \eta_k^L \alpha_k^L \beta_k^L \quad (4.99)$$

$$\eta_k^F \alpha_k^F (\alpha_k^F + 1) / (\beta_k^F)^2 = \xi \eta_k^V \alpha_k^V (\alpha_k^V + 1) / (\beta_k^V)^2 + (1 - \xi) \eta_k^L \alpha_k^L (\alpha_k^L + 1) / (\beta_k^L)^2 \quad (4.100)$$

Mientras que el momento cero es el balance global:

$$\eta_k^F = \xi \eta_k^V + (1 - \xi) \eta_k^L \quad (4.101)$$

Para las tres distribuciones se cumple que el parámetro γ es el mismo:

$$\gamma_k^F = \gamma_k^V = \gamma_k^L \quad (4.102)$$

Satisfaciendo el sistema de ecuaciones se puede llegar a la solución del equilibrio físico de la destilación instantánea.

Se presentan simplificaciones obvias (ver ecuación 4.91 y criterio de punto de burbuja) para el cálculo del punto de burbuja, equivalentes a las de mezclas convencionales como por ejemplo:

$$\alpha_k^F = \alpha_k^L = \alpha_k^V \quad (4.103)$$

$$\beta_k^F = \beta_k^L \quad (4.104)$$

Las expresiones de la termodinámica continua que se formularon en este capítulo nos permiten describir los equilibrios de fases de acuerdo a los algoritmos originales de Cotterman y Prausnitz (1985), se completan con desarrollos propios para la evaluación de propiedades caloríficas como; entalpía, entropía y capacidad calorífica. Se analizaron las diferencias entre el método convencional y el de los algoritmos originales de Cotterman y Prausnitz (1985), se observa diferente funcionalidad con respecto a la temperatura, por lo que se plantean las ecuaciones (4.70) y (4.71) como un camino para disminuir estas diferencias y ampliar el intervalo de temperatura en que se puede aplicar este método con una precisión de cálculo aceptable.

Los desarrollos presentados tienen la finalidad de disponer de un juego completo de propiedades para evaluar la precisión y ventajas de ahorro de cómputo en la resolución de los algoritmos de cálculo de las columnas de destilación y absorción que se plantean en el siguiente capítulo.

5 APLICACIÓN DE LA TERMODINÁMICA CONTINUA A LOS PROCESOS DE SEPARACIÓN

La aplicación de esta filosofía en la solución de columnas de destilación y/o absorción es idónea para ver su precisión y el ahorro de recursos de cómputo en los equilibrios de fases multicomponentes y multietapas.

Se manejan aquí los algoritmos de Wang-Henke 1966 para columnas de destilación y los de A. Sujata 1961 para las columnas de absorción. Estos algoritmos son precisos y sencillos y forman parte de la infraestructura de Software del departamento de Ing. Básica (1973-1995). Aún cuando existen algoritmos más robustos para sistemas altamente no ideales, para determinar el potencial de la termodinámica continua se consideró suficiente los algoritmos seleccionados para hacer la evaluación de la termodinámica continua en relación con los métodos convencionales.

5.1 MODELO MATEMÁTICO DE DESTILACIÓN

A fin de adaptar los cálculos de termodinámica continua a la operación unitaria de la destilación, se desarrolló un modelo considerando la columna y el plato al equilibrio de fraccionamiento mostrados en la Figura 5.1.

Se observa que las corrientes de fluido que llegan a un plato son un flujo de alimentación F_j , un líquido saturado proveniente del plato inmediatamente superior L_{j-1} y un flujo de vapor saturado que asciende del plato

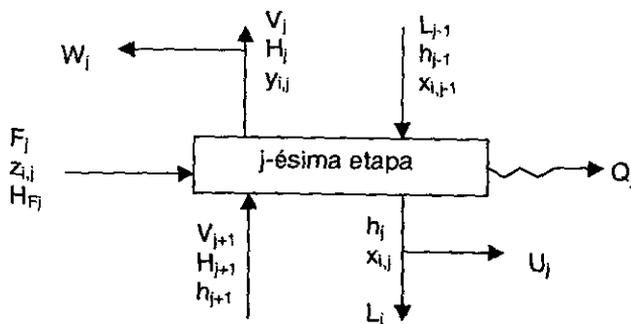


Figura 5.1. Etapa al equilibrio de una Columna de Destilación.

inferior V_{j+1} , por equilibrio de fases se forman dos corrientes L_j y V_j de las cuales podemos remover corrientes de extracción lateral U_j y W_j líquido y vapor respectivamente. Se considera que se puede adicionar o remover calor al sistema mediante una carga térmica Q_j . Los platos se numeran desde el condensador al rehervidor. Las corrientes de la columna podemos representarlás en forma semicontinua.

El balance de masa global para la j -ésima etapa sería:

$$L_{j-1} - (V_j + W_j) - (L_j + U_j) + V_{j+1} + F_j = 0 \quad (5.1)$$

Aplicando las ecuaciones de equilibrio para el i -ésimo componente discreto o m -ésima fracción continua en el j -ésimo plato:

$$y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \tag{5.2}$$

$$\eta_{m,j} - K_{m,j}(l)\eta_{m,j} = 0 \tag{5.3}$$

Por otro lado, se debe cumplir la suma de composición global lo cual se puede expresar como:

$$\sum_{i=1}^{nf} \eta_{m,j}^V + \sum_{i=nf+1}^{nc} y_{i,j} - 1.0 = 0 \tag{5.4}$$

$$\sum_{i=1}^{nf} \eta_{m,j}^L + \sum_{i=nf+1}^{nc} x_{i,j} - 1.0 = 0 \tag{5.5}$$

El balance de entalpías queda como:

$$L_{j-1}h_{j-1} - (V_j + W_j)H_j - (L_j + U_j)h_j + V_{j+1}H_{j+1} + F_jH_{F_j} - Q_j = 0 \tag{5.6}$$

Si se expresan las corrientes de líquido en términos de flujos de vapor a lo largo de la columna, se puede expresar que el balance de todas las etapas desde el condensador hasta la j -ésima etapa se obtienen las siguientes relaciones:

$$D = V_1 + U_1 \tag{5.7}$$

$$L_j = V_{j+1} + \sum_{k=2}^j (F_k - W_k - U_k) - D \tag{5.8}$$

Donde V_1 y U_1 son los flujos de destilado vapor y líquido respectivamente ver figura 5.2.

A fin de agrupar la ecuación en términos de la fracción mol de la fase líquida se elimina la composición de vapor por lo que al combinar las ecuaciones 5.1 y 5.2, para compo-

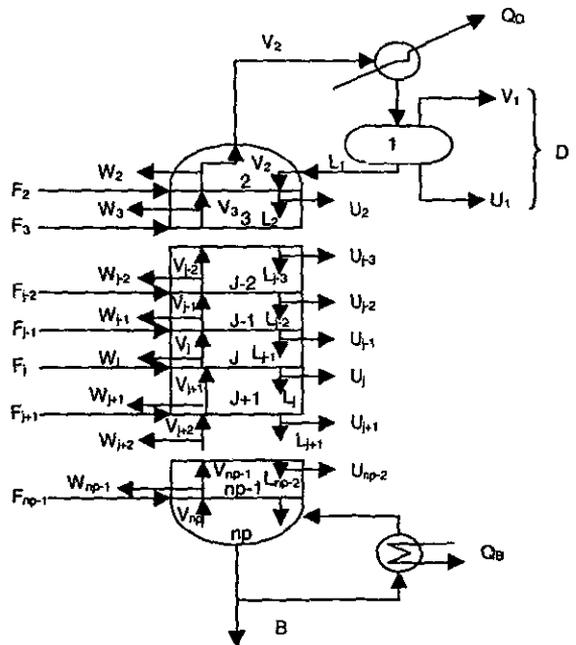


Figura 5.2 Balance de masa de una Columna de Destilación

$$[ABC]\{x_i\} - \{D\} = 0, \quad \forall \quad nf + 1 \leq i \leq nc \quad (5.34)$$

$$[ABC]\{\beta_m^L\} - \{D\} = 0, \quad \forall \quad 1 \leq m \leq nf \quad (5.35)$$

Suma de fracciones mol:

$$\sum_{m=1}^{nf} K_{m,j}(I) n_{m,j} + \sum_{i=nf+1}^{nc} K_{i,j} x_{i,j} - 1.0 = 0, \quad \forall \quad 1 \leq j \leq np \quad (5.36)$$

balance de entalpías:

$$(H_{j+1} - h_j)V_{j+1} - (H_j - h_j)(V_j + W_j) - (h_j - h_{j-1})L_{j-1} + F_j(H_{F_j} - h_j) - Q = 0, \quad \forall \quad 1 \leq j \leq np \quad (5.37)$$

Si consideramos que en cada plato hay temperatura, presión, flujo de vapor y composición, significa que tenemos $np(nc+2)$ variables independientes en la columna contra $np(nc+2)$, ecuaciones (ver tabla 5.1 y 5.2) lo cual hace consistente el modelo de resolución.

Tabla No. 5.1. Número de variables de una columna de destilación entre el método convencional y el de termodinámica continua.

| Descripción | Número de variables por el método | |
|-------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| | Convencional | Termodinámica continua |
| Corrientes de vapor de salida | $np^{(1)}$ | np |
| Temperatura | Np | np |
| Presión | Np | np |
| Composición No de componentes | $np(nc-1)^{(2)}$ | $Np(nc' + nf - 1)^{(3,4)}$ |
| Total | $np(nc+2)$ | $Np(nc' + nf + 2)$ |

⁽¹⁾ np = Número de platos.

⁽²⁾ nc = Número de componentes identificables y/o pseudocomponentes más fracciones continuas $nc = nc' + nf$.

⁽³⁾ nc' = Número de componentes (identificables y/o pseudocomponentes).

⁽⁴⁾ nf = Número de fracciones continuas.

Tabla No. 5.2 Número de ecuaciones a resolver entre el método convencional y el de termodinámica continua.

| Ecuaciones | Número De ecuaciones por el método | | | |
|--|------------------------------------|------------|-------------------------|--------------------------------------|
| | Convencional | | Termodinámica continua. | |
| | Número | Ecuaciones | Número | Ecuaciones |
| Balance de masa | np | (5.18) | Np | (5.18), (5.19) o (5.32) ¹ |
| Equilibrio físico (Suma de fracciones mol) | $np \cdot nc$ | (5.36) | $np \cdot (nc' + nf)$ | (5.36) |
| Balance de Energía | np | (5.37) | Np | (5.37) |
| Total | $np(nc+2)$ | | $np(nc' + nf + 2)$ | |

¹La ecuación (5.32) no se requiere rigurosamente excepto cuando se maneja una fracción continua como única composición.

Para el caso de solo una fracción continua se manejaría la ecuación 5.35, en este caso se tiene que $n_c=0$, $n_f=1$, por lo que se tendría $3np$ variables independientes con $3np$ ecuaciones, si la fracción continua representa un mínimo de 10 componentes se tendría $12np$ ecuaciones y $12np$ incógnitas esto es un tercio de los recursos convencionales.

Para iniciar el procedimiento se requieren perfiles supuestos de T_j , V_j , y se estiman las constantes de equilibrio $K_{i,j}$ en el domo y en el fondo a partir de las presiones de vapor, cuando solo se tiene una fracción continua, entonces se procede a suponer que $\Pi_{m,j}$ es la misma en todos los platos y se emplea en la ecuación 5.32. Para la solución de las betas se resuelve con el algoritmo de Thomas. Cuando se determinan ya sea la fracción mol o las betas, los nuevos valores de V_j se calculan a partir del balance de energía.

Resumiendo, el algoritmo presentado aquí lleva los siguientes pasos:

1. Suponer un perfil lineal de temperatura, y estimar el perfil de flujos de vapor empezando con el plato 1, a lo largo de la columna. El perfil de flujos se puede asumir constante en cada sección de la torre.
2. Suponer un perfil de constantes de equilibrio, el cual se estima considerando las temperaturas del domo y del fondo, a partir de la presión del vapor, o alguna relación que solo sea función de la presión y la temperatura.
3. Suponer un perfil de $\Pi_{m,j}$ relación de betas entre el vapor y el líquido constante e igual al de alimentación.
4. Resolver la ecuación (5.34), si se trata de mezclas donde intervienen un número de componentes discretos y fracciones continuas mayor de uno. Cuando se tiene una fracción continua como único componente se resuelve la ecuación (5.32), mediante el algoritmo de Thomas.
5. Con los perfiles de temperatura, presión, composición y del parámetro beta β^L se determina las constantes de equilibrio, y el perfil de relación de betas mediante la ecuación de estado de Soave Redlich Kwong modificado.
6. Se determinan las entalpías asociadas a cada corriente, mediante la ecuación de estado.
7. Se determina un nuevo perfil de flujos de vapor por medio de la ecuación de balance de energía (5.37).
8. Se repiten los pasos 2 al 7 hasta que:

$$\{ [T_j]_i - [T_j]_{i-1} \} \leq [Tolerancia] \quad (5.38)$$

$$\{ [V_j]_i - [V_j]_{i-1} \} \leq [Tolerancia f] \quad (5.39)$$

El diagrama de bloques se puede ver en la Figura 5.3.

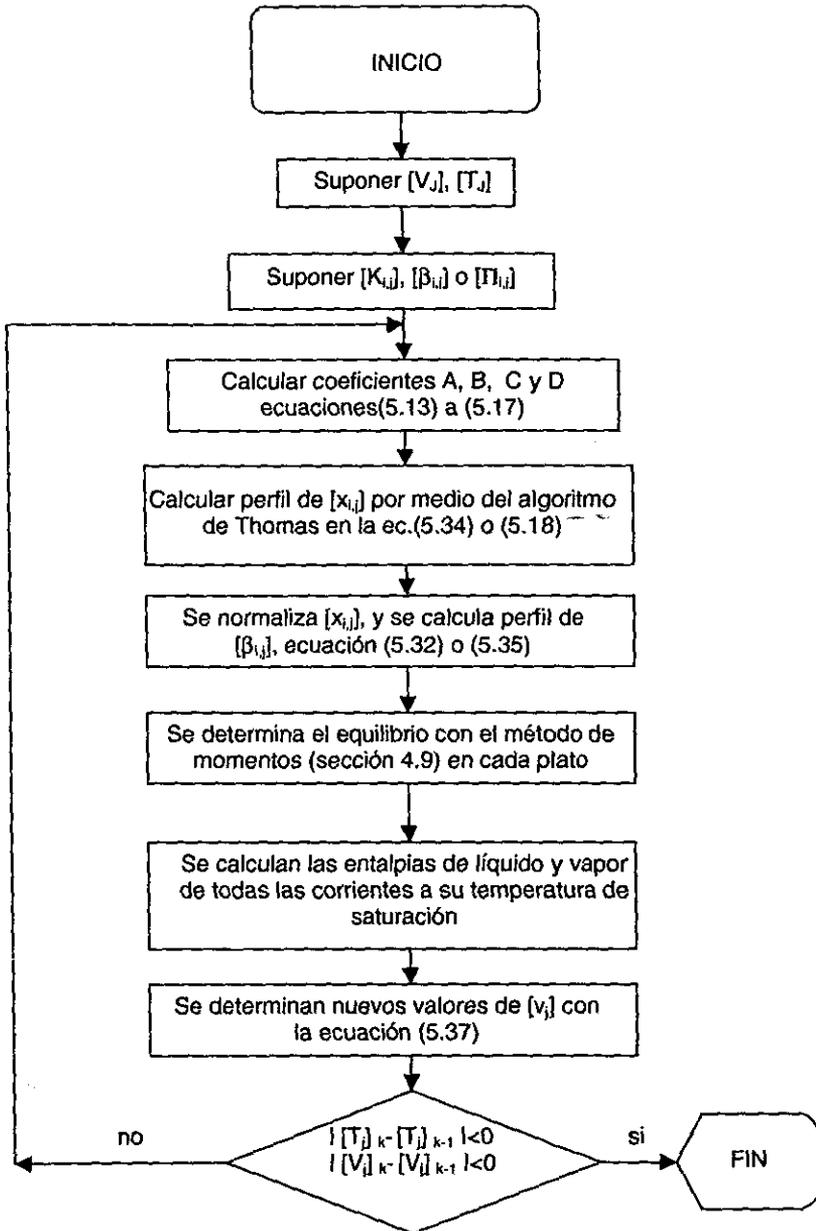


Figura 5.3. Solución al problema de Destilación con Termodinámica Continua.

5.2 MODELO MATEMÁTICO DE COLUMNAS DE ABSORCIÓN

La aplicación a termodinámica continua se basa en el algoritmo de A. D. Sujata (1961), el modelo se puede observar en la Figura 5.4. Los balances en los absorbedores se presentan a continuación:

Balace de la etapa np:

$$-l_{i,np-1} + l_{i,np} + v_{i,np} = f_{i,np} \quad (5.40)$$

$$-l_{i,j-1} + l_{i,j} + v_{i,j} - v_{i,j+1} = f_{i,j}$$

$$\forall j = 2, 3, \dots, np-1 \quad (5.41)$$

Primera etapa:

$$l_{i,1} - v_{i,2} + v_{i,1} = f_{i,1} \quad (5.42)$$

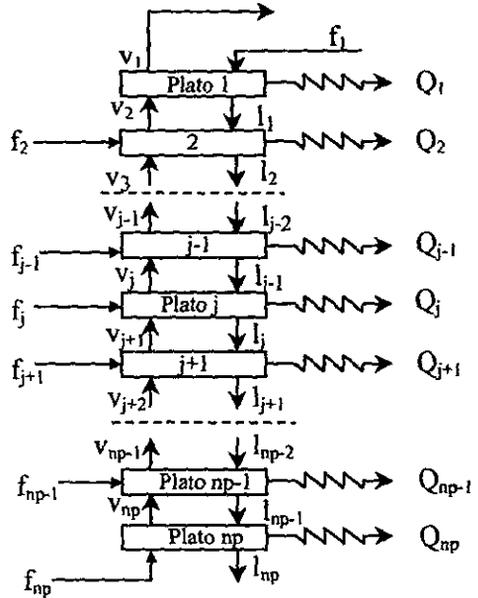


Figura 5.4. Balance de masa de una Columna de Absorción.

En estas ecuaciones $l_{i,j}$, $v_{i,j}$ y $f_{i,j}$ son flujos molares de líquido, vapor y alimentación del componente i , en el plato j son las corrientes que están implicadas en una torre de absorción ver figura 5.4.

La ecuación de equilibrio entre una fase y otra se puede dar como:

$$v_{i,j} = K_{i,j} \frac{V_j}{L_j} l_{i,j} = S_{i,j} l_{i,j} \quad (5.43)$$

El término $S_{i,j}$ significa el factor de agotamiento de Kremser, para el componente i en el plato j , y representa la cantidad (en moles) que puede pasar a la fase vapor desde la líquida a temperatura y presión, si reagrupamos las ecuaciones se tiene:

$$+[1+S_{i,1}]l_{i,1} + [-S_{i,2}]l_{i,2} = f_{i,1} \quad (5.44)$$

$$-l_{i,j-1} + [1+S_{i,j}]l_{i,j} + [-S_{i,j+1}]l_{i,j+1} = f_{i,j} \quad \forall j = 2, \dots, np-1 \quad (5.45)$$

$$-l_{i,np-2} + [1+S_{i,np-1}]l_{i,np-1} - [S_{i,np}]l_{i,np} = f_{i,np-1} \quad (5.46)$$

$$-l_{i,np-1} + [1+S_{i,np}]l_{i,np} = f_{i,np} \quad (5.47)$$

Cuando se trata de funciones continuas, los balances por plato, considerando el primer momento se pueden ver como:

$$[(-S_{i,2}\Pi_{i,2})l_{i,2}] \beta_{i,2}^L + [(1+S_{i,1}\Pi_{i,1})l_{i,1}] \beta_{i,1}^L = f_{i,1} \beta_{i,1}^F \quad (5.48)$$

$$-l_{i,j-1} \beta_{i,j-1}^L + [(1+S_{i,j}\Pi_{i,j})l_{i,j}] \beta_{i,j}^L + [(-S_{i,j+1}\Pi_{i,j+1})l_{i,j+1}] \beta_{i,j+1}^L = f_{i,j} \beta_{i,j}^F$$

$$\forall j = 2..np-1 \quad (5.49)$$

$$-l_{i,np-2} \beta_{i,np-2}^L + [(1+S_{i,np-1}\Pi_{i,np-1})l_{i,np-1}] \beta_{i,np-1}^L + [(-S_{i,np}\Pi_{i,np})l_{i,np}] \beta_{i,np}^L = f_{i,np-1} \beta_{i,np-1}^F \quad (5.50)$$

$$-l_{i,np-1} \beta_{i,np-1}^L + [(1+S_{i,np}\Pi_{i,np})l_{i,np}] \beta_{i,np}^L = f_{i,np} \beta_{i,np}^F \quad (5.51)$$

Las ecuaciones pueden resolverse por medio del algoritmo de Thomas, se supone un perfil de flujos molares de líquido por componente $[l_{i,j}]$, un perfil de parámetros beta $[\beta_{i,j}]$ y un perfil de temperatura $[T_j]$, que son las variables independientes del sistema.

Se corrigen los flujos de vapor y de líquido (normalización) para la siguiente iteración por medio de:

$$L_j = \sum_{i=1}^{nc} l_{i,j}, \quad V_j = \sum_{i=1}^{nc} v_{i,j} = \sum_{i=1}^{nc} S_{i,j} l_{i,j} \quad (5.52)$$

La solución se alcanza cuando las temperaturas estimadas inicialmente se calculan por medio de un balance de energía, los balances de energía son:

$$E_1 = 0 = Q_1 - F_1 h_1 + \sum_{i=1}^{nc} (l_{i,1} h_{i,1} + v_{i,1} H_{i,1} - v_{i,2} H_{i,2}) \quad (5.53)$$

$$E_j = 0 = Q_j - F_j h_j + \sum_{i=1}^{nc} (-l_{i,j-1} h_{i,j-1} + l_{i,j} h_{i,j} + v_{i,j} H_{i,j} - v_{i,j+1} H_{i,j+1})$$

$$\forall j = 2..np-1 \quad (5.54)$$

$$E_{np} = 0 = Q_{np} - F_{np} h_{np} + \sum_{i=1}^{nc} (-l_{i,np-1} h_{i,np-1} + l_{i,np} h_{i,np} + v_{i,np} H_{i,np}) \quad (5.55)$$

Para cumplir con los balances debe modificarse la temperatura hasta que se cumplan las ecuaciones 5.53 a 5.55, para ello se deben calcular los perfiles de temperatura de los platos, se requiere resolver un sistema de np ecuaciones con ' np ' incógnitas (perfil de temperaturas), si consideramos que las temperaturas estimadas $[T]^k$ no son las correctas, significa que su perfil asociado de valores de $[E_j \neq 0]_k$, por lo que los nuevos valores de temperatura deben ser los necesarios para que $[E_j = 0]_{k+1}$, o sea:

$$[dE_j] = (E_j)_{k+1} - (E_j)_k = 0 - (E_j)_k \quad (5.56)$$

y se pueden evaluar empleando el método de Newton:

$$dE_1 = -(E_1)_k = \left\{ \left[\frac{\partial E_1}{\partial T_1} \right] dT_1 + \left[\frac{\partial E_1}{\partial T_2} \right] dT_2 \right\}_k \quad (5.57)$$

$$dE_j = -(E_j)_k = \left\{ \left[\frac{\partial E_j}{\partial T_{j-1}} \right] dT_{j-1} + \left[\frac{\partial E_j}{\partial T_j} \right] dT_j + \left[\frac{\partial E_j}{\partial T_{j+1}} \right] dT_{j+1} \right\}_k \quad (5.58)$$

$$dE_{np-1} = -(E_{np-1})_k = \left\{ \left[\frac{\partial E_{np-1}}{\partial T_{np-2}} \right] dT_{np-2} + \left[\frac{\partial E_{np-1}}{\partial T_{np-1}} \right] dT_{np-1} + \left[\frac{\partial E_{np-1}}{\partial T_{np}} \right] dT_{np} \right\}_k \quad (5.59)$$

$$dE_{np} = -(E_{np})_k = \left\{ \left[\frac{\partial E_{np}}{\partial T_{np-1}} \right] dT_{np-1} + \left[\frac{\partial E_{np}}{\partial T_{np}} \right] dT_{np} \right\}_k \quad (5.60)$$

Las ecuaciones 5.57 a 5.60 representan un sistema lineal de np ecuaciones simultáneas, en las derivadas, las incógnitas son los perfiles de $d(T)$, mientras que los coeficientes son las derivadas parciales con respecto a la temperatura, los cuales se calculan como:

$$\left[\frac{\partial E_j}{\partial T_{j-1}} \right] = -\sum_{i=1}^{nc} l_{i,j-1} \frac{\partial h_{i,j-1}}{\partial T_{j-1}} = -\sum_{i=1}^{nc} l_{i,j-1} Cp_{i,j-1}^L \quad (5.61)$$

$$\left[\frac{\partial E_j}{\partial T_j} \right] = \sum_{i=1}^{nc} \left(l_{i,j} \frac{\partial h_{i,j}}{\partial T_j} + v_{i,j} \frac{\partial H_{i,j}}{\partial T_j} \right) = \sum_{i=1}^{nc} (l_{i,j} Cp_{i,j}^L + v_{i,j} Cp_{i,j}^V) \quad (5.62)$$

$$\left[\frac{\partial E_j}{\partial T_{j+1}} \right] = -\sum_{i=1}^{nc} \left(v_{i,j+1} \frac{\partial H_{i,j+1}}{\partial T_{j+1}} \right) = -\sum_{i=1}^{nc} (v_{i,j+1} Cp_{i,j+1}^V) \quad (5.63)$$

$$\left[\frac{\partial E_1}{\partial T_1} \right] = \sum_{i=1}^{nc} \left(l_{i,1} \frac{\partial h_{i,1}}{\partial T_1} + v_{i,1} \frac{\partial H_{i,1}}{\partial T_1} \right) = \sum_{i=1}^{nc} (l_{i,1} Cp_{i,1}^L + v_{i,1} Cp_{i,1}^V) \quad (5.64)$$

$$\left[\frac{\partial E_1}{\partial T_2} \right] = -\sum_{i=1}^{nc} \left(v_{i,2} \frac{\partial H_{i,2}}{\partial T_2} \right) = -\sum_{i=1}^{nc} (v_{i,2} Cp_{i,2}^V) \quad (5.65)$$

$$\left[\frac{\partial E_{np}}{\partial T_{np-1}} \right] = -\sum_{i=1}^{nc} \left(l_{i,np-1} \frac{\partial h_{i,np-1}}{\partial T_{np-1}} \right) = -\sum_{i=1}^{nc} (l_{i,np-1} Cp_{i,np-1}^L) \quad (5.66)$$

La primera etapa contemplada en este trabajo consistió en analizar la precisión del método independientemente de las otras causas de error, para ello después de implementar la técnica de Cotterman y Prausnitz (1985) sobre este tema se fijó como metodología los siguientes puntos:

- a) Contar con la composición de mezclas de componentes perfectamente identificadas que pertenezcan a una familia homóloga (parafinas), sobre la que se pueda realizar pruebas y comparar los resultados que permitan identificar errores.
- b) Se propuso una composición para cada mezcla continua hipotética.
- c) Para la mezcla propuesta se ajustó una curva de la función gama y se determinaron sus parámetros α , β y γ .
- d) Para evitar posibles fuentes de error por un mal ajuste, se manejó la composición generada por la curva de la función gama obtenida en el paso c.
- e) Se hicieron las simulaciones manejando las mezclas continuas y semicontinuas, con los programas adaptados con el método de Cotterman (1985) y con los desarrollos que incluyen el cálculo de la entalpía, entropía, capacidad calorífica ideales y su corrección por presión en las ecuaciones de estado.
- f) Cada simulación hecha con termodinámica continua, se simuló en forma convencional, (mezclas discretas) con la composición mencionada en el paso d, en el mismo simulador (SIMPROC) y en los simuladores comerciales Simulation Sciences Inc. (Pro II) y Aspen.

Esta etapa nos permite conocer la máxima exactitud alcanzada con el uso del primer momento en termodinámica continua. Considerando otros factores de los cuales se excluyó en esta etapa, la precisión puede verse afectada, por lo que determinar el impacto de dichos factores en etapas posteriores es importante.

5.4 ETAPAS A FUTURO

Dentro de una aplicación más amplia de este método a crudos de petróleo falta implementar, desarrollar y/o contar con:

- I. Análisis del impacto de la precisión del ajuste de la función gama sobre el equilibrio de fases, sobre las propiedades calóricas (H° , S° y C_p°).
- II. Expresiones de la ecuación de estado de Soave Redlich Kwong-Cotterman para cortes más pesados como gasóleos (atmosféricos, ligero y pesado de vacío) y residuo de vacío, cálculo de $a_0(T)$, $a_1(T)$, b_0 y b_1 de las ecuaciones 4.36 y 4.37.
- III. El desarrollo de la entalpía, entropía y capacidad calorífica ideales para las otras familias en términos de termodinámica continua.
- IV. Un análisis PIONA del crudo, desglose de hidrocarburos en parafinas naftenos y aromáticos y su respectiva fracción mol para todo el intervalo de ebullición del crudo.
- V. En caso de no contar con la información del paso IV, se puede estimar a partir de las expresiones de Riazi (1979), que requieren del valor experimental de la viscosidad.

- VI. Si no se tiene el valor experimental de la viscosidad requerida en el paso IV, se puede estimar con las expresiones de C. H. Twu (1985 y 1986), tienen error del 5% para cortes no mayores que el Diesel, para cortes más pesados se debe contar con otros métodos.
- VII. Si no cuenta con el paso II y IV se puede manejar como mezclas semicontinuas, combinación de componentes identificables, pseudocomponentes y fracciones continuas.
- VIII. Ampliar las zonas de concordancia del parámetro $a(T)$ entre el método convencional y el expresado por los algoritmos de Cotterman y Prausnitz (1985) (sección 4.7.2).

Para el inciso VIII, se podría resolver, deduciendo los algoritmos que representan el equilibrio de fases a partir de ecuaciones del tipo (4.70) y (4.71) para cada familia (parafina, naftenos y aromáticos)

Actualmente se dispone de los pasos V y VI, como un desarrollo debe ser gradual de ahí que el siguiente paso sería el paso III, lo que permitirá simular cortes no más pesados que el diesel, el resto de los componentes se tratarían como pseudocomponentes y se compararía con el procedimiento convencional de manejar las mezclas como identificables y pseudocomponentes.

Entre los métodos asociados a esta técnica sería el de emplear la función gama para disminuir el número de pseudocomponentes mediante una redistribución de la composición y su respectiva caracterización como pseudocomponentes se hace interpolando los datos de la primera caracterización. Esta opción se ha manejado con buen éxito, disminuyendo el número de pseudocomponentes y por ende recursos y tiempo de cómputo aunque no en la misma magnitud que con el método de termodinámica continua.

6 DESCRIPCIÓN DE LOS RESULTADOS

Se presentan varios casos de estudio donde se emplea la termodinámica continua, se muestran las condiciones en que se manejaron y se anexan los resultados en figuras y tablas. También se realiza una comparación contra el método convencional, empleando para ello el simulador SIMPROC y dos simuladores comerciales Aspen Plus y Proll (Simulation Science). Todo esto bajo el mismo marco de referencia, mencionado en la sección 5.3.

Como nota aclaratoria, en todos los casos de estudio se manejó la misma fracción continua, la diferencia es la composición discreta formada por componentes ligeros identificables.

El valor de la entalpía no se reporta para los simuladores comerciales, debido a que sus estados de referencia son diferentes con respecto al del simulador 'SIMPROC', así tenemos que el SIMPROC tiene como estado de referencia un valor de cero para la entalpía de gas ideal a 0°K, mientras que el simulador comercial PROII de Simsci considera el valor de entalpía de líquido cero a 0°C, y se le adiciona el valor del calor latente a su temperatura de ebullición normal, su calor sensible para llegar a esta temperatura y la corrección por desviación de la idealidad con una ecuación de estado. Para el simulador comercial ASPEN, su estado de referencia de la entalpía de gas ideal es el valor de la entalpía de formación a la temperatura de 25°C.

Aunque no se dan los valores de entalpía de los simuladores comerciales, si se muestran en los ejemplos, los valores las cargas térmicas de los condensadores y rehervidores de las columnas de destilación.

6.1 CASO No.1 CÁLCULO DE LA TEMPERATURA DE BURBUJA DE UNA MEZCLA CONTINUA

Se calcula la temperatura de burbuja de una fracción continua. Las condiciones se indican en la figura 6.1 y los resultados se indican en la tabla 6.1.

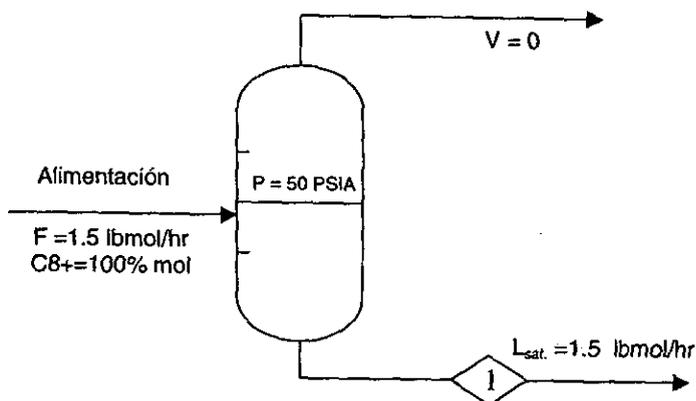


Figura 6.1. Caso No.1, cálculo de la Temperatura de Burbuja.

6.1.1 ANÁLISIS DEL CASO 1

En la tabla 6.1 se compara la temperatura de burbuja y densidad de una fracción continua con su equivalente en composición convencional.

Los resultados indican que ambos modelos dan resultados prácticamente iguales y las diferencias entre el SIMPROC convencional y el modelo continuo son casi del mismo orden de magnitud que las diferencias con otros simuladores. Por lo que se puede considerar que este último alcanza la misma precisión que manejando todos los componentes identificables presentes.

La mayor diferencia se presenta en el cálculo de la entalpía (2.62% error) atribuible a la desviación del valor de $da(T)/d(T)$, otra diferencia es en la densidad (1.68% error), ocasionada por la desviación de $a(T)$ como se vio en la sección 4.7.2.

Se determina un substancial ahorro de tiempo de 6.6 a 2.1 segundos como se observa en la tabla 6.29.

Tabla No. 6.1. Composición y propiedades del caso 1 (temperatura de burbuja) comparando los resultados de este trabajo con tres simuladores (SIMPROC, PROII* y ASPEN*).

| Corriente | 1 | | | |
|----------------------------|---------------------------|-------------------|---------|--------|
| | Continuo | | | |
| Propiedad | Este trabajo | Simproc Típico | Pro II* | Aspen* |
| | Composición, Fracción mol | | | |
| Frac. Cont. ¹ | 1.0000 | | | |
| NC8 | | .07420 | .07420 | .07420 |
| NC9 | | .27985 | .27985 | .27985 |
| NC10 | | .28966 | .28966 | .28966 |
| NC11 | | .18792 | .18792 | .18792 |
| NC12 | | .09672 | .09672 | .09672 |
| NC13 | | .04335 | .04335 | .04335 |
| NC14 | | .01773 | .01773 | .01773 |
| NC15 | | .00679 | .00679 | .00679 |
| NC16 | | .00248 | .00248 | .00248 |
| NC17 | | .00087 | .00087 | .00087 |
| NC18 | | .00030 | .00030 | .00030 |
| NC19 | | .00010 | .00010 | .00010 |
| NC20 | | .00004 | .00004 | .00004 |
| Flujo Lbmol/h | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 |
| T °K | 500.68 | 497.66 | 497.74 | 497.64 |
| P (bar) | 3.447 | 3.447 | 3.447 | 3.447 |
| Vaporización | .0000 | .0000 | .0000 | .0000 |
| Entalpía Btu/Lbmol | 25799.9 | 25140.9 | - | - |
| Densidad g/cm ³ | .45352 | .46129 | .463 | - |
| PM | 145.28 | 145.26 | 145.27 | 145.27 |

¹ Los parámetros de la función gama son para la familia de las parafinas lineales. $\alpha=3.657$, $\beta=10.43657$ y $\gamma=107.11$. Se omiten los resultados de entalpía por estar en otra base.

6.2 CASO No. 2 CÁLCULO DE LA TEMPERATURA DE ROCÍO DE UNA MEZCLA SEMI-CONTINUA

Se calcula la temperatura de rocío de una mezcla semi-continua. Las condiciones se indican en la figura 6.2 y los resultados se indican en la tabla 6.2

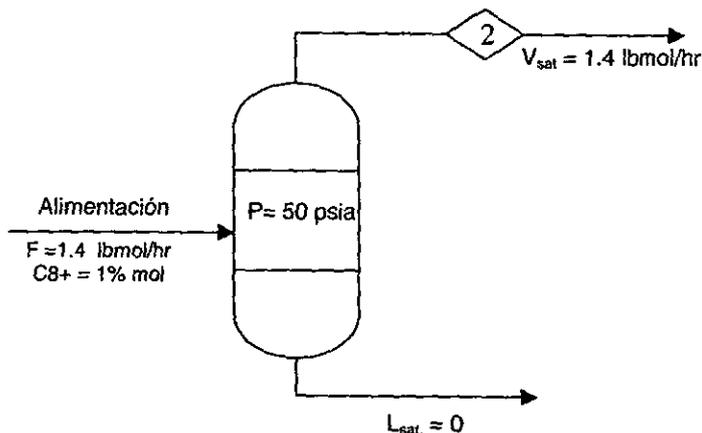


Figura 6.2. Caso No.2, cálculo de la Temperatura de Rocío.

6.2.1 ANÁLISIS DEL CASO 2

En la tabla 6.2 se comparan la de temperatura de rocío y en la tabla 6.29 se hace una comparación de los tiempos de cómputo.

Las comparaciones indican que los resultados son prácticamente iguales y las diferencias entre el SIMPROC convencional y el modelo continuo son muy similares a las diferencias con otros simuladores. Por lo que se puede considerar que el modelo continuo alcanza la misma precisión que con el manejo de todos los componentes identificables que se encuentren presentes.

Se observa un substancial ahorro de tiempo de 5.9 a 2.2 segundos como se observa en la tabla 6.29.

Tabla No. 6.2. Composición y propiedades del caso 2 comparando los resultados de este trabajo con tres simuladores (SIMPROC, PROII* y ASPEN*).

| Corriente | 1 | | | |
|--------------------------|--------------|-------------------|---------|--------|
| | Continuo | Convencional | | |
| Propiedad | Este trabajo | Simproc Típico | Pro II* | Aspen* |
| | Composición | | | |
| | % mol | | | |
| Metano | 37.47 | 37.47 | 37.47 | 37.47 |
| Etano | 21.23 | 21.23 | 21.23 | 21.23 |
| Propano | 23.73 | 23.73 | 23.73 | 23.73 |
| n-butano | 10.62 | 10.62 | 10.62 | 10.62 |
| n-pentano | 5.93 | 5.93 | 5.93 | 5.93 |
| Frac. Cont. ¹ | 1.00 | | | |
| NC8 | | .07420 | .07420 | .07420 |
| NC9 | | .27985 | .27985 | .27985 |
| NC10 | | .28966 | .28966 | .28966 |
| NC11 | | .18792 | .18792 | .18792 |
| NC12 | | .09672 | .09672 | .09672 |
| NC13 | | .04335 | .04335 | .04335 |
| NC14 | | .01773 | .01773 | .01773 |
| NC15 | | .00679 | .00679 | .00679 |
| NC16 | | .00248 | .00248 | .00248 |
| NC17 | | .00087 | .00087 | .00087 |
| NC18 | | .00030 | .00030 | .00030 |
| NC19 | | .00010 | .00010 | .00010 |
| NC20 | | .00004 | .00004 | .00004 |
| Flujo Lbmol/h | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 |
| T ° K | 375.59 | 372.79 | 373.55 | 378.74 |
| P (bar) | 3.447 | 3.447 | 3.447 | 3.447 |
| Vaporización | 1.000 | .0000 | 1.000 | 1.000 |
| Entalpía | 7311.49 | 7230.99 | - | - |
| Btu/Lbmol | | | | |
| Densidad g/cm3 | .00341 | .00344 | .00345 | .00344 |
| PM | 30.563 | 145.26 | 30.561 | 30.565 |

¹ Los parámetros de la función gama son para la familia de las parafinas lineales, $\alpha=3.657$, $\beta=10.43657$ y $\gamma=107.11$. Se omiten los resultados de entalpía por estar en otra base.

6.3 CASO No.3 COLUMNA DE DESTILACIÓN DE 17 PLATOS

Una de las diferencias entre el diesel nacional y el especial se encuentra en su intervalo de ebullición. La conversión entre uno y otro intervalo de corte se obtiene por rectificación. Este ejemplo se esquematiza en la Figura 6.3.

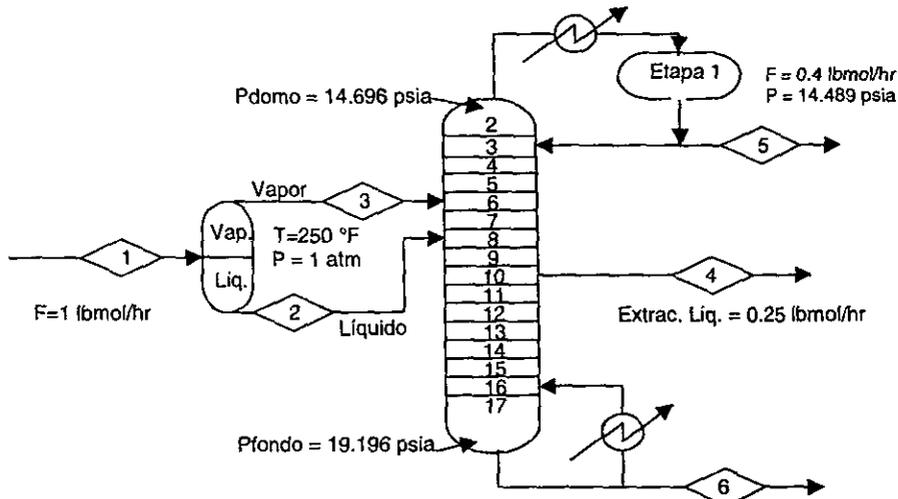


Figura 6.3. Caso No. 3 Columna de Destilación de 17 etapas.

Se considera un corte de Diesel (mezcla de parafinas lineales, compuestos identificables), con un peso molecular promedio de 122, en la tabla 6.3 se puede ver la composición empleada en cada caso de simulación. Antes de entrar a la columna principal, el diesel se vaporiza parcialmente en un tanque de evaporación instantánea a 395.7°K y 1 atm, los productos líquido y vapor se alimentan a los platos 6 y 8 de una columna de destilación de 17 platos teóricos que incluyen el condensador total y el rehervidor. Un producto líquido intermedio debe ser removido del plato Número 9. El destilado líquido se fija como 40% con respecto al total alimentado al sistema.

6.3.1 ANÁLISIS DEL CASO 3

Siguiendo el procedimiento de cómputo que se muestra en la Figura 5.3, en este trabajo se convergió en un tercio del tiempo ocupado en el mismo simulador manejando en forma convencional los componentes (discretos). En ambas simulaciones incluyen la separación de evaporación instantánea previa a la alimentación .

Los calores del condensador y del rehervidor se pueden comparar en la tabla 6.4, la diferencia es del .7% el error para el condensador y del 1.7% para el rehervidor lo cual

se debe a que el rehervidor está a mayor temperaturas y el parámetro $a(T)$ y $da(T)/d(T)$ empiezan a salir de la zona de concordancia entre las correlaciones de Cotterman y Prausnitz (1985) y la ecuación original de Soave Redlich Kwong como se analizó en la sección 4.7.2. El parámetro $a(T)$ ocasiona las diferencias (continuo vs convencional) en las densidades en fase líquida de las corrientes 2, 4, 5 y 6 como se puede apreciar en la tabla 6.3, mientras que la variación en $da(T)/d(T)$, ocasiona las diferencias en entalpía.

Otra de las diferencias que se observan son los valores de densidad, en fase vapor no son importantes (0.9% de la corriente 3) mientras que en la fase líquida la diferencia es de 19.8% (corriente 2), disminuyen al acercarse al domo 16.4% (corriente 5) y aumentan en el fondo 23.5% (corriente 6), esto puede atribuirse al parámetro $a(T)$, el cual va a impactar en los valores de las raíces de Z de la ecuación de estado, en el domo las temperaturas son menores que en el rehervidor, lo cual concuerda con lo que se discutió en la sección 4.7.2. La razón de porque la densidad de la fase vapor tiene menor error se puede atribuir a que el valor del parámetro $a(T)$ evaluado con T.C. no es exactamente igual al convencional, esta diferencia ocasiona un ligero desplazamiento en las raíces de Z . El impacto del parámetro $a(T)$ en la raíz Z correspondiente a la fase vapor ($Z \rightarrow 1$) será menor que en la raíz correspondiente a la fase líquida ($Z \rightarrow 0$). Como la densidad está en función de A , esto explicaría la diferente precisión de esta propiedad.

De las figuras 6.4, 6.5 y 6.6 se observa que las diferencias son ligeras y en el caso de la simulación continua se presenta las curvas más redondeadas, y prácticamente iguales.

Tabla No. 6.3. Composición y propiedades de las corrientes del Caso No.3 comparación de los resultados de este trabajo con tres simuladores (SIMPROC, PROII* y ASPEN*).

| Corriente | 1 | | | 2 | | | 3 | | | |
|--------------------------|--------------------|---------|----------------|---------------------|---------|----------------|--------------|---------------------|----------------|--------|
| | Convencional | | | Convencional | | | Convencional | | | |
| | Continuo | Simproc | Pro II* Aspen* | Continuo | Simproc | Pro II* Aspen* | Continuo | Simproc | Pro II* Aspen* | |
| Propiedad | Este trabajo | Típico | Típico | Este trabajo | Típico | Típico | Este trabajo | Típico | Típico | |
| Composición Fracción mol | | | | | | | | | | |
| NC7 | 0.500 | .500 | .50050 | .47560 | .47595 | .47520 | .47368 | .85510 | .85562 | .85714 |
| Frac. Cont. ¹ | 0.500 ¹ | | | .52440 ² | | | | .14490 ³ | | |
| NC8 | .0371 | .0371 | .03704 | .03738 | .03738 | .03738 | .03759 | .03297 | .03302 | .03175 |
| NC9 | .13992 | .13992 | .14014 | .14511 | .14530 | .14608 | .14608 | .06326 | .06282 | .06349 |
| NC10 | .14483 | .14483 | .14515 | .15239 | .15260 | .15360 | .15360 | .03311 | .03311 | .03175 |
| NC11 | .09396 | .09396 | .09409 | .09956 | .09973 | .09989 | .09989 | .01126 | .01097 | .01587 |
| NC12 | .04836 | .04836 | .04805 | .05143 | .05152 | .05156 | .05156 | .00295 | .00283 | .00000 |
| NC13 | .02167 | .02167 | .02202 | .02309 | .02314 | .02363 | .02363 | .00067 | .00063 | .00000 |
| NC14 | .00886 | .00886 | .00901 | .00945 | .00947 | .00967 | .00967 | .00014 | .00013 | .00000 |
| NC15 | .00340 | .00340 | .00300 | .00362 | .00363 | .00322 | .00322 | .00003 | .00003 | .00000 |
| NC16 | .00124 | .00124 | .00100 | .00132 | .00133 | .00107 | .00107 | .00001 | .00000 | .00000 |
| NC17 | .00044 | .00044 | .00000 | .00047 | .00047 | .00000 | .00000 | .00000 | .00000 | .00000 |
| NC18 | .00015 | .00015 | .00000 | .00016 | .00016 | .00000 | .00000 | .00000 | .00000 | .00000 |
| NC19 | .00005 | .00005 | .00000 | .00005 | 5.30E-5 | .00000 | .00000 | .00000 | .00000 | .00000 |
| NC20 | .00002 | .00002 | .00000 | .00002 | 2.19E-5 | .00000 | .00000 | .00000 | .00000 | .00000 |
| Flujo Lbmol/h | 1.0 | 1.00 | 1.00 | .936 | .937 | .935 | .931 | .064 | .06300 | .063 |
| T ° K | 394.26 | 394.26 | 394.26 | 394.26 | 394.26 | 394.26 | 394.26 | 394.26 | 394.26 | 394.26 |
| P (bar) | 1.0132 | 1.0132 | 1.0135 | 1.0132 | 1.0132 | 1.0132 | 1.0135 | 1.0132 | 1.0132 | 1.0132 |
| Vaporización | .06431 | .06335 | - | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Entalpia | 7038.3 | 6832.7 | - | 6209.0 | 6008.1 | - | - | 19105 | 19024 | - |
| Bitu/Lbmol | .05538 | .05693 | .05249 | .53081 | .66197 | .6332 | .62419 | .00338 | .00335 | .00337 |
| Densidad | 122.74 | 122.73 | 122.74 | 123.97 | 123.95 | 123.99 | 124.03 | 104.85 | 104.74 | 104.70 |
| g/cm ³ | | | | | | | | | | |
| PM | | | | | | | | | | |

¹ Los parámetros de la función gamma son para la familia de las parafinas lineales, $\alpha=3.657$, $\beta=10.43657$ y $\gamma=107.11$.

² Esta fracción continúa cambia en el parámetro $\beta=11.77544$, con respecto a la F.C.

³ Esta fracción continúa cambia en el parámetro $\beta=6.8965$, con respecto a la F.C.

Se omiten los resultados de entalpia por estar en otra base.

Continuación

Tabla No. 6.3. Composición y propiedades de las corrientes del Caso No. 3, comparando los resultados de este trabajo con tres simuladores (SIMPROC, PROII* y ASPEN*).

| Corriente | 4 | | | 5 | | | 6 | | | |
|--------------------|---------------------|--------------|---------|--------------------------|--------------|---------|--------------|---------------------|---------|---------|
| | Continuo | Convencional | Aspen* | Continuo | Convencional | Aspen* | Continuo | Convencional | Aspen* | |
| Propiedad | Este trabajo | Simproc | Pro II* | Este trabajo | Simproc | Pro II* | Este trabajo | Simproc | Pro II* | |
| | | | | Composición Fracción mol | | | | | | |
| NC7 | .48873 | .48879 | .48820 | .90586 | .90705 | .90780 | .90524 | .04498 | .04214 | .04571 |
| Frac. Cont. | .51127 ⁴ | | 0 | .09414 ⁵ | 0 | 0 | 0 | .95502 ⁶ | 0 | 0 |
| NC8 | | .03898 | .03898 | .04000 | .03193 | .03196 | .03242 | .04166 | .04163 | .04286 |
| NC9 | | .14349 | .14367 | .14400 | .04871 | .04799 | .04988 | .24162 | .24238 | .24000 |
| NC10 | | .14985 | .15009 | .14800 | .01192 | .01192 | .01247 | .29314 | .29304 | .29143 |
| NC11 | | .09568 | .09576 | .09600 | .00038 | .00033 | .00000 | .19968 | .19974 | .20000 |
| NC12 | | .04811 | .04815 | .04800 | .00000 | .00000 | .00000 | .10380 | .10379 | .10286 |
| NC13 | | .02129 | .02132 | .02000 | .00000 | .00000 | .00000 | .04672 | .04671 | .04571 |
| NC14 | | .00865 | .00867 | .00800 | .00000 | .00000 | .00000 | .01915 | .01914 | .02000 |
| NC15 | | .00330 | .00331 | .00400 | .00000 | .00000 | .00000 | .00735 | .00734 | .00857 |
| NC16 | | .00120 | .00121 | .00000 | .00000 | .00000 | .00000 | .00268 | .00268 | .00286 |
| NC17 | | .00042 | .00042 | .00400 | .00000 | .00000 | .00000 | .00094 | .00094 | .00000 |
| NC18 | | .00014 | .00014 | .00000 | .00000 | .00000 | .00000 | .00032 | .00032 | .00000 |
| NC19 | | .00005 | .00005 | .00000 | .00000 | .00000 | .00000 | .00011 | .00011 | .00000 |
| NC20 | | .00002 | .00002 | .00000 | .00000 | .00000 | .00000 | .00004 | .00004 | .00000 |
| Flujo Lbmol/h | .25 | .25000 | .25 | .25 | .4 | .40000 | .400 | .35 | .35 | .350 |
| T ° K | 398.53 | 398.5 | 398.49 | 398.48 | 373.68 | 373.77 | 373.65 | 448.47 | 449.38 | 449.04 |
| P (bar) | 1.1580 | 1.1580 | 1.158 | 1.1583 | .99876 | .99876 | .999 | 1.3235 | 1.3235 | 1.3238 |
| Fase | Líquida | Líquida | Líquida | Líquida | Líquida | Líquida | Líquida | Líquida | Líquida | Líquida |
| Entalpía Btu/Lbmol | 6747.4 | 6550.6 | - | - | 2626.2 | 2586.8 | - | 16428 | 16324 | - |
| Densidad g/cm3 | .52711 | .65834 | 0.6280 | .61953 | .53789 | .6439 | .6182 | .5006 | .65437 | .5998 |
| PM | 123.24 | 123.08 | 123.11 | 123.19 | 102.44 | 102.54 | 102.52 | 145.60 | 145.56 | 145.47 |

⁴ Los parámetros de la función gamma son para la familia de las parafinas lineales; $\alpha = 3.657$, $\beta = 10.432163$ y $\gamma = 107.11$.

⁵ Esta fracción continua cambia en el parámetro $\beta = 4.609$ con respecto a la F.C.

⁶ Esta fracción continua cambia en el parámetro $\beta = 11.108814$ con respecto a la F.C.

Se omiten los resultados de entalpía por estar en otra base.

Tabla No. 6.4 Comparación de los calores del condensador y rehervidor del caso Número 1, obtenidos al emplear el método desarrollado en este trabajo y el método convencional con tres simuladores diferentes SIMPROC, PROII y ASPEN.

| | Modelo Continuo | | | Modelo convencional o discreto | | |
|---|-----------------|-------------------|--------|--------------------------------|--|--|
| | Este trabajo | Simproc Típico | PROII | ASPEN | | |
| Condensador Calor Btu/hr | -7404 | -7454 | -7453 | -7454 | | |
| Rehervidor Calor Btu/hr | 8853 | 9007 | 9007 | 9111 | | |
| Separación de vaporización instantánea previo a la torre V/F | .06431 | .06335 | .06502 | .06251 | | |
| Tiempo seg ¹ | 30.35 | 92.64 | nd | nd | | |

¹ Univac 1100/80
nd no disponible

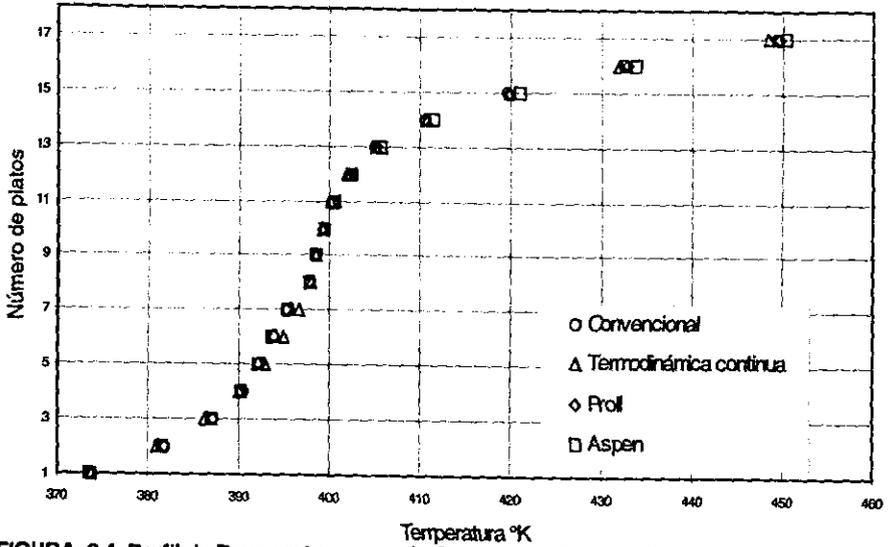


FIGURA 6.4. Perfil de Temperaturas para la Columna de Destilación, Caso No. 3

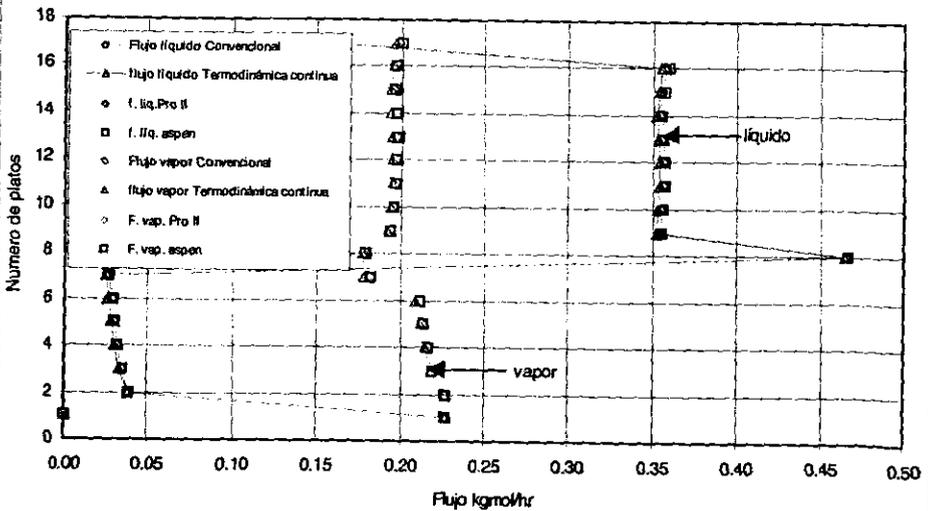


FIGURA 6.5. Comparación de los Perfiles de Flujo en la Columna de Destilación, Caso No.3

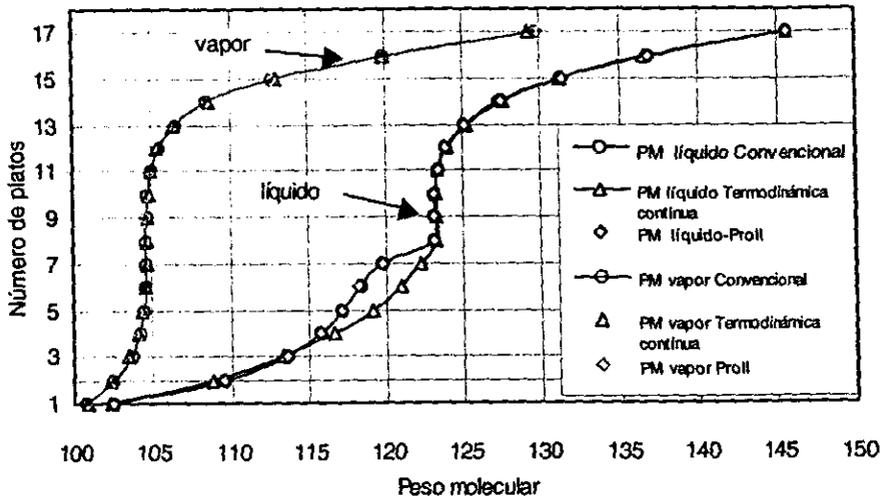


FIGURA 6.6. Comparación de los Perfiles de Peso Molecular de la Columna de Destilación, Caso No. 3.

6.4 CASO No.4. COLUMNA DE ABSORCIÓN DE 8 PLATOS (70 PSIA)

En la Figura 6.7 se esquematiza la columna de absorción que opera a 70 psia (4.76 atm) de presión y recupera hidrocarburos intermedios (C3, C4, y C5) de un gas que contiene principalmente metano, etano y propano, el disolvente está formado por una mezcla de parafinas lineales con un peso molecular de 145.27, en la tabla 6.5, se indican las composiciones de dicho disolvente el cual se representa como una fracción continua, mientras que en la tabla 6.6 se indican las composiciones del gas el cual contiene 1% mol de un aceite con la misma caracterización que la del disolvente.

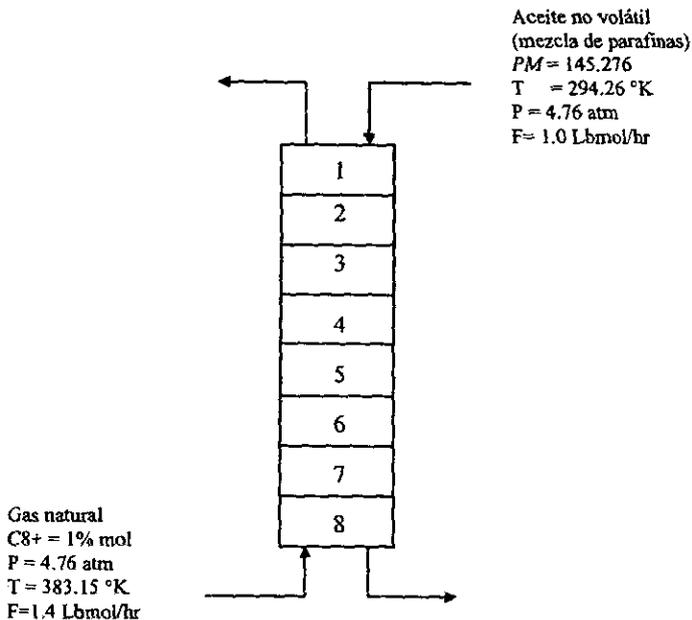


Figura 6.7. Caso No.4, Columna de Absorción de 8 etapas, $P = 4.76 \text{ atm}$.

6.4.1 ANÁLISIS DEL CASO 4

En las tablas 6.7 a 6.11 se comparan los perfiles de temperatura, flujo de vapor, de líquido, peso molecular de líquido y vapor en las tablas 6.12 y 6.13 se comparan la calidad de los productos, mientras en la tabla 6.14 se hace una comparación de los tiempos de cómputo.

Las comparaciones indican que los resultados son prácticamente iguales y las diferencias entre el SIMPROC convencional y el modelo continuo son menores a las diferencias con otros simuladores. Por lo que se puede considerar que el modelo continuo alcanza la misma precisión que con el manejo de todos los componentes identificables que se encuentren presentes. La reproducción es mejor aún que en el caso 3, con un substancial ahorro de tiempo de 26.4 a 8.1 segundos como se observa en la tabla 6.29.

Tabla No. 6.5. Composición del aceite no volátil (composición diseñada para probar la aplicación de la termodinámica continua) en una columna de absorción. Caso No. 4.

| Compuesto | Composición % mol para simulación | | Peso molecular |
|--|-----------------------------------|---------------------------------|----------------|
| | Convencional | De acuerdo al trabajo propuesto | |
| Fracción continua ¹ o aceite no volátil | | 100.0 | 145.276 |
| n-octano | 7.41960 | | 114.224 |
| n-nonano | 27.9849 | | 128.250 |
| n-decano | 28.9658 | | 142.276 |
| n-undecano | 18.7924 | | 156.302 |
| n-dodecano | 9.6715 | | 170.328 |
| n-tridecano | 4.3347 | | 184.354 |
| n-tetradecano | 1.7729 | | 198.380 |
| n-pentadecano | 0.6794 | | 212.406 |
| n-hexadecano | 0.2480 | | 226.432 |
| n-heptadecano | 0.0872 | | 240.470 |
| n-octadecano | 0.0297 | | 254.500 |
| n-nonadecano | 0.0099 | | 268.530 |
| n-eicosano | 0.0041 | | 282.550 |

¹Los parámetros de la función gama son para la familia de las parafinas lineales, $\alpha=3.657$, $\beta=10.43657$ y $\gamma=107.11$.

Tabla No. 6.6. Composición del gas en una columna de absorción. Caso No. 4

| Compuesto | Composición % mol para simulación | | Peso molecular |
|--|-----------------------------------|---------------------------------|----------------|
| | Convencional | De acuerdo al trabajo propuesto | |
| Metano | 37.47 | 37.47 | 16.042 |
| Etano | 21.23 | 21.23 | 30.068 |
| Propano | 23.73 | 23.73 | 44.094 |
| n-butano | 10.62 | 10.62 | 58.120 |
| n-pentano | 5.930 | 5.930 | 72.146 |
| Fracción continua ¹ o aceite no volátil | | 1.000 | 145.276 |
| n-octano | 0.074196 | | 114.224 |
| n-nonano | 0.279849 | | 128.250 |
| n-decano | 0.289658 | | 142.276 |
| n-undecano | 0.187924 | | 156.302 |
| n-dodecano | 0.096715 | | 170.328 |
| n-tridecano | 0.043347 | | 184.354 |
| n-tetradecano | 0.017729 | | 198.380 |
| n-pentadecano | 0.006794 | | 212.406 |
| n-hexadecano | 0.002480 | | 226.432 |
| n-heptadecano | 0.000872 | | 240.470 |
| n-octadecano | 0.000297 | | 254.500 |
| n-nonadecano | 0.000099 | | 268.530 |
| n-eicosano | 0.000041 | | 282.550 |

¹Los parámetros de la función gama son para la familia de las parafinas lineales, $\alpha=3.657$, $\beta=10.43657$ y $\gamma=107.11$.

Tabla No.6.7. Comparación del perfil de temperaturas entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 4

| No. De Etapa | Temperatura °F | | | |
|--------------|-----------------|--------------------------------|-------|---------|
| | Modelo Continuo | Método convencional o discreto | | |
| | Este trabajo | Simproc | ProII | Aspen |
| 1 | 90.94 | 90.715 | 90.1 | 90.80 |
| 2 | 97.98 | 97.715 | 97.0 | 97.845 |
| 3 | 102.76 | 102.437 | 101.7 | 102.554 |
| 4 | 107.04 | 106.651 | 106.1 | 106.753 |
| 5 | 111.44 | 110.886 | 110.5 | 110.933 |
| 6 | 116.69 | 115.955 | 115.8 | 115.888 |
| 7 | 125.44 | 124.485 | 124.3 | 124.280 |
| 8 | 146.97 | 145.877 | 145.7 | 145.641 |

Tabla No. 6.8. Comparación del perfil de flujos de vapor entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 4.

| No. De Etapa | Flujo de vapor lbmol/h | | | |
|--------------------|------------------------|--------------------------------|-------|--------|
| | Modelo | Método convencional o discreto | | |
| | Continuo | Simproc | Proll | Aspen |
| | Este trabajo | | | |
| 1 | 1.040 | 1.043 | 1.0 | 1.0463 |
| 2 | 1.254 | 1.259 | 1.3 | 1.2615 |
| 3 | 1.310 | 1.314 | 1.3 | 1.3194 |
| 4 | 1.342 | 1.347 | 1.3 | 1.3528 |
| 5 | 1.369 | 1.373 | 1.4 | 1.3801 |
| 6 | 1.395 | 1.399 | 1.4 | 1.4046 |
| 7 | 1.418 | 1.421 | 1.4 | 1.4261 |
| 8 | 1.435 | 1.437 | 1.4 | 1.4396 |

Tabla No. 6.9. Comparación del perfil de flujos de líquido entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 4.

| No. De Etapa | Flujo de líquido lbmol/h | | | |
|--------------------|--------------------------|--------------------------------|-------|--------|
| | Modelo | Método convencional o discreto | | |
| | Continuo | Simproc | Proll | Aspen |
| | Este trabajo | | | |
| 1 | 1.214 | 1.216 | 1.2 | 1.2152 |
| 2 | 1.270 | 1.272 | 1.3 | 1.2732 |
| 3 | 1.302 | 1.304 | 1.3 | 1.3065 |
| 4 | 1.329 | 1.331 | 1.3 | 1.3338 |
| 5 | 1.355 | 1.356 | 1.4 | 1.3584 |
| 6 | 1.378 | 1.379 | 1.4 | 1.3798 |
| 7 | 1.395 | 1.394 | 1.4 | 1.3933 |
| 8 | 1.360 | 1.357 | 1.4 | 1.3537 |

Tabla No. 6.10. Comparación del perfil de pesos moleculares de líquido entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 4.

| No. De Etapa | Pesos moleculares de líquido | | | |
|--------------------|------------------------------|--------------------------------|---------|---------|
| | Modelo | Método convencional o discreto | | |
| | Continuo | Este trabajo | Simproc | Proll |
| 1 | 126.90 | 126.776 | 127.032 | 126.868 |
| 2 | 123.68 | 123.56 | 123.753 | 123.539 |
| 3 | 122.14 | 122.033 | 122.181 | 121.954 |
| 4 | 120.97 | 120.892 | 120.998 | 120.802 |
| 5 | 119.97 | 119.928 | 119.995 | 119.869 |
| 6 | 119.22 | 119.222 | 119.257 | 119.226 |
| 7 | 119.16 | 119.212 | 119.241 | 119.305 |
| 8 | 122.04 | 122.186 | 122.289 | 122.372 |

Tabla No. 6.11. Comparación del perfil de pesos moleculares de vapor entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 4.

| No. De Etapa | Pesos moleculares de vapor | | | |
|--------------------|----------------------------|--------------------------------|---------|--------|
| | Modelo | Método convencional o discreto | | |
| | Continuo | Este trabajo | Simproc | Proll |
| 1 | 26.89 | 26.942 | 26.910 | 26.987 |
| 2 | 29.31 | 29.374 | 29.328 | 29.462 |
| 3 | 30.33 | 30.410 | 30.357 | 30.525 |
| 4 | 31.07 | 31.149 | 31.104 | 31.280 |
| 5 | 31.74 | 31.824 | 31.799 | 31.956 |
| 6 | 32.41 | 32.487 | 32.488 | 32.604 |
| 7 | 33.14 | 33.199 | 33.224 | 33.287 |
| 8 | 34.08 | 34.119 | 34.149 | 34.166 |

6.4.2 CALIDAD DE PRODUCTOS

Tabla No. 6.12. Comparación de la composición del disolvente rico entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 4.

| Compo- nente | Disolvente enriquecido % mol | | | |
|----------------------|------------------------------|--------------------------------|--------|--------|
| | Modelo | Método convencional o discreto | | |
| | Continuo | | | |
| | Este trabajo | Simproc | Proll | Aspen |
| C1 | .861 | .844 | .7879 | 0.791 |
| C2 | 1.995 | 1.963 | 1.911 | 1.917 |
| C3 | 6.64 | 6.559 | 6.515 | 6.538 |
| C4 | 9.92 | 9.903 | 9.995 | 9.983 |
| C5 | 6.11 | 6.118 | 6.122 | 6.135 |
| Frac.C. | 74.47 | | | |
| C8-C20 | | 74.613 | 74.669 | 74.636 |
| Lb-mol/hr totales | 1.360 | 1.357 | 1.3563 | 1.3537 |

Tabla No. 6.13 Comparación de la composición del gas pobre del método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 4.

| Compo- nente | Gas pobre composición en % mol | | | |
|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------|---------|
| | Modelo | Método convencional o discreto | | |
| | Continuo | | | |
| | Este trabajo | Simproc | Proll | Aspen |
| C1 | 49.32 | 49.220 | 49.249 | 49.134 |
| C2 | 25.92 | 25.955 | 26.001 | 25.938 |
| C3 | 23.26 | 23.329 | 23.371 | 23.308 |
| C4 | 1.329 | 1.371 | 1.2592 | 1.4960 |
| C5 | 0.000 | 0.000 | 4.11e-6 | 4.09E-6 |
| Frac.C. | 0.115 | | | |
| C8-C20 | | 0.125 | .1198 | 0.1240 |
| Lb-mol/hr totales | 1.040 | 1.043 | 1.0437 | 1.0463 |

6.5 CASO No.5. COLUMNA DE ABSORCIÓN DE 8 PLATOS A 50 PSIA

Este caso es similar a la columna del caso 4, se presentan diferencias como la presión la cual en este caso es de 50 psia (3.40 atm), las condiciones se pueden ver en la figura 6.8. La composición del disolvente es la misma y se encuentra en la tabla 6.5, la del gas tiene ligeras diferencias con respecto al caso 4, como se aprecia en la tabla 6.14 y el flujo del disolvente cambia a 1.5 moles/hr (en el caso 4 se empleo 1 mol), como se puede ver en la Figura 6.8.

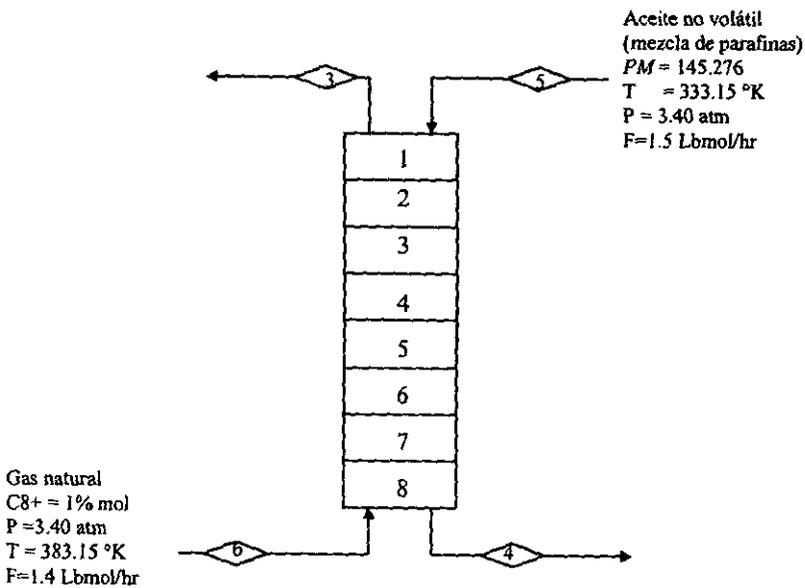


Figura 6.8. Caso No.5, Columna de Absorción de 8 etapas, P=3.4 atm.

6.5.1 ANÁLISIS DEL CASO 5

En las tablas 6.15 a 6.19 se comparan los perfiles de temperatura, flujo de vapor, de líquido, peso molecular de líquido y vapor en las tablas 6.20 y 6.21 se comparan la calidad de los productos, mientras en la tabla 6.22 se hace una comparación de los tiempos de cómputo.

Las comparaciones indican que los resultados son prácticamente iguales y las diferencias entre el SIMPROC convencional y el modelo continuo son menores a las diferencias con otros simuladores. Sin embargo se presentan diferencias en fase líquida

(ver tabla 6.14) en la densidad y en la entalpía, 1.16% error en la densidad, 60% y 23% de error en la entalpía (corrientes 6 y 5), se puede atribuir a los valores de $a(T)$ (densidad) y $da(T)/d(T)$ (entalpía) como se analizó en la sección 4.7.2.

Se puede considerar que el modelo continuo alcanza la misma precisión que con el manejo de todos los componentes identificables que se encuentren presentes para

Tabla No. 6.14. Composición de las corrientes de una columna de absorción. Caso No. 5

| Corriente | 6 | | | | 5 | | | |
|--------------------------|---------------------|-------------------|----------|----------|--------------------|-------------------|---------|---------|
| | Continuo | Convencional | | | Continuo | Convencional | | |
| Propiedad | Este trabajo | Simproc Típico | Pro II* | Aspen* | Este trabajo | Simproc Típico | Pro II* | Aspen* |
| Composición Fracción mol | | | | | | | | |
| NC1 | .37476 | .37476 | .37476 | .37476 | .000 | .000 | .000 | .000 |
| NC2 | .31230 | .31230 | .31230 | .31230 | .000 | .000 | .000 | .000 |
| NC3 | .28732 | .28732 | .28732 | .28732 | .000 | .000 | .000 | .000 |
| NC4 | .00625 | .00625 | .00625 | .00625 | .000 | .000 | .000 | .000 |
| NC5 | .00937 | .00937 | .00937 | .00937 | .000 | .000 | .000 | .000 |
| Frac. Cont. | .01000 ¹ | | | | 1.000 ¹ | | | |
| NC8 | | .0007420 | .0007420 | .0007420 | | .074196 | .074196 | .074196 |
| NC9 | | .0027985 | .0027985 | .0027985 | | .279849 | .279849 | .279849 |
| NC10 | | .0028966 | .0028966 | .0028966 | | .289658 | .289658 | .289658 |
| NC11 | | .0018792 | .0018792 | .0018792 | | .187924 | .187924 | .187924 |
| NC12 | | .0009672 | .0009672 | .0009672 | | .096715 | .096715 | .096715 |
| NC13 | | .0004335 | .0004335 | .0004335 | | .043347 | .043347 | .043347 |
| NC14 | | .0001773 | .0001773 | .0001773 | | .017729 | .017729 | .017729 |
| NC15 | | .0000679 | .0000679 | .0000679 | | .006794 | .006794 | .006794 |
| NC16 | | .0000248 | .0000248 | .0000248 | | .002480 | .002480 | .002480 |
| NC17 | | .0000087 | .0000087 | .0000087 | | .000872 | .000872 | .000872 |
| NC18 | | .0000030 | .0000030 | .0000030 | | .000297 | .000297 | .000297 |
| NC19 | | .0000010 | .0000010 | .0000010 | | .000099 | .000099 | .000099 |
| NC20 | | .0000004 | .0000004 | .0000004 | | .000041 | .000041 | .000041 |
| | | 0.010000 | | | | | | |
| | | 1 | | | | | | |
| Flujo Lbmol/h | 1.40 | 1.400 | 1.400 | 1.400 | 1.500 | 1.500 | 1.500 | 1.500 |
| T ° K | 383.15 | 383.15 | 383.15 | 383.15 | 333.15 | 333.15 | 333.15 | 333.15 |
| P (bar) | 3.4473 | 3.4473 | 3.4473 | 3.4473 | 3.4473 | 3.4473 | 3.4473 | 3.4473 |
| Vaporización | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Entalpía | 7524.89 | 7522.76 | - | - | -1623.41 | -2115.43 | - | - |
| Btu/Lbmol | | | | | | | | |
| Densidad | .00334 | .00334 | .00335 | .00334 | .57273 | .57944 | .58173 | |
| g/cm ³ | | | | | | | | |
| PM | 30.563 | 30.563 | 30.565 | 30.565 | 145.277 | 145.259 | 145.271 | 145.268 |

¹ Los parámetros de la función gama son para la familia de las parafinas lineales, $\alpha=3.657$, $\beta=10.432153$ y $\gamma=107.11$. Se omiten los resultados de entalpía por estar en otra base.

Continuación

Tabla No.6.14. Composición de las corrientes de una columna de absorción
Caso No. 5

| Corriente | 3 | | | | 4 | | | |
|----------------------------|---------------------|----------------|----------|----------|---------------------|----------------|----------|---------|
| | Continuo | Convencional | | | Continuo | Convencional | | |
| Propiedad | Este trabajo | Simproc Típico | Pro II | Aspen | Este trabajo | Simproc Típico | Pro II | Aspen |
| Composición Fracción mol | | | | | | | | |
| NC1 | .40965 | .40965 | .4097 | 0.40973 | .00604 | .00602 | .00562 | 0.00565 |
| NC2 | .32257 | .32257 | .3228 | 0.32280 | .01945 | .01940 | .0189 | 0.01899 |
| NC3 | .25589 | .25589 | .2557 | 0.25558 | .04920 | .04910 | .0491 | 0.04918 |
| NC4 | .00296 | .00296 | .002889 | 3.003E-3 | .00306 | .00306 | 3.11E-3 | 0.00302 |
| NC5 | .00008 | .00008 | 8.227E-5 | 7.861E-5 | .00791 | .00792 | 7.93E-3 | 0.00793 |
| Frac. Cont. | .01000 ³ | | | | .91434 ⁴ | | | |
| NC8 | | .00267 | .0026811 | 2.652E-3 | | .06631 | .0664 | 0.06638 |
| NC9 | | .00397 | .0038689 | 3.973E-3 | | .25478 | .2551 | 0.25497 |
| NC10 | | .00164 | .0016238 | 1.644E-3 | | .26560 | .2658 | 0.26580 |
| NC11 | | .00046 | .0004275 | 4.272E-4 | | .17278 | .1729 | 0.17294 |
| NC12 | | .00010 | .0000883 | 9.803E-5 | | .08903 | .0891 | 0.08909 |
| NC13 | | .00002 | .0000155 | 1.625E-5 | | .03992 | .0400 | 0.03995 |
| NC14 | | .00000 | .0000025 | 2.891E-6 | | .01633 | .0163 | 0.01634 |
| NC15 | | .00000 | 4.035E-7 | 4.517E-7 | | .00626 | 6.264E-3 | 0.00626 |
| NC16 | | .00000 | 6.264E-8 | 7.185E-8 | | .00228 | 2.267E-3 | 0.00229 |
| NC17 | | .00000 | 1.047E-8 | 9.510E-9 | | .00080 | 8.040E-4 | 8.04E-4 |
| NC18 | | .00000 | 1.821E-9 | 1.394E-9 | | .00027 | 2.738E-4 | 2.74E-4 |
| NC19 | | .00000 | 3.11E-10 | 1.96E-10 | | .00009 | 9.127E-5 | 9.13E-5 |
| NC20 | | .00000 | 3.29E-11 | 3.01E-11 | | .000041 | 3.780E-5 | 3.78E-5 |
| Flujo Lbmol/h | 1.256 | 1.257 | 1.2579 | 1.2579 | 1.644 | 1.643 | 1.6421 | 1.642 |
| T °K | 336.75 | 336.69 | 336.607 | 336.640 | 345.68 | 345.56 | 345.478 | 345.518 |
| P (bar) | 3.4473 | 3.4473 | 3.4473 | 3.4473 | 3.5439 | 3.5439 | 3.5439 | 3.5439 |
| Vaporización | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Entalpía Btu/Lbmol | 6096.30 | 6094.33 | - | - | -269.28 | -168.35 | - | - |
| Densidad g/cm ³ | .00361 | .00361 | .00361 | 0.00361 | .56112 | .56769 | .57002 | 0.6735 |
| PM | 28.845 | 28.870 | 28.851 | 28.864 | 136.535 | 136.546 | 136.660 | 136.644 |

³ Los parámetros de la función gamma son para la familia de las parafinas lineales, $\alpha=3.657$, $\beta=6.10769$ y $\gamma=107.11$.

⁴ Esta fracción continua cambia en el parámetro $\beta=10.46752$, con respecto a la F.C.¹

Se omiten los resultados de entalpía por estar en otra base.

predecir el comportamiento de la torre de absorción. Debido a que no hay diferencias significativas en los perfiles de flujo de vapor y líquido se puede suponer que se debe a que las deltas de entalpía no son diferentes a pesar de que los valores de entalpía si lo sean.

Se presenta un substancial ahorro de tiempo de 26.4 a 8.1 segundos como se observa en la tabla 6.29.

Tabla No. 6.15. Comparación del perfil de temperaturas entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores, Caso No. 5

| No. De Etapa | Temperatura °F | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------------------|-------|---------|
| | Modelo Continuo | Método convencional o discreto | | |
| | Este trabajo | Simproc | Proll | Aspen |
| 1 | 146.477 | 146.377 | 146.2 | 146.286 |
| 2 | 147.283 | 147.157 | 146.2 | 147.010 |
| 3 | 147.609 | 147.458 | 147.2 | 147.245 |
| 4 | 147.898 | 147.723 | 147.4 | 147.437 |
| 5 | 148.297 | 148.100 | 147.7 | 147.751 |
| 6 | 149.127 | 148.912 | 148.5 | 148.529 |
| 7 | 151.778 | 151.548 | 151.1 | 151.191 |
| 8 | 162.563 | 162.345 | 162.2 | 162.165 |

Tabla No. 6.16 Comparación del perfil de flujos de vapor entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 5.

| No. De Etapa | Flujo de vapor lbmol/h | | | |
|--------------------|------------------------|--------------------------------|-------|-------|
| | Modelo Continuo | Método convencional o discreto | | |
| | Este trabajo | Simproc | Proll | Aspen |
| 1 | 1.256 | 1.257 | 1.3 | 1.258 |
| 2 | 1.385 | 1.385 | 1.4 | 1.385 |
| 3 | 1.396 | 1.397 | 1.4 | 1.397 |
| 4 | 1.399 | 1.400 | 1.4 | 1.400 |
| 5 | 1.401 | 1.402 | 1.4 | 1.402 |
| 6 | 1.403 | 1.404 | 1.4 | 1.404 |
| 7 | 1.406 | 1.407 | 1.4 | 1.407 |
| 8 | 1.412 | 1.412 | 1.4 | 1.413 |

Tabla No. 6.17. Comparación del perfil de flujos de líquido entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 5.

| No. De Etapa | Flujo de líquido lbmol/h | | | |
|--------------------|--------------------------|--------------------------------|-------|-------|
| | Modelo | Método convencional o discreto | | |
| | Continuo | | | |
| | Este trabajo | Simproc | Proll | Aspen |
| 1 | 1.629 | 1.629 | 1.6 | 1.627 |
| 2 | 1.640 | 1.640 | 1.6 | 1.639 |
| 3 | 1.643 | 1.643 | 1.6 | 1.642 |
| 4 | 1.645 | 1.645 | 1.6 | 1.644 |
| 5 | 1.647 | 1.647 | 1.6 | 1.646 |
| 6 | 1.651 | 1.650 | 1.6 | 1.649 |
| 7 | 1.656 | 1.656 | 1.7 | 1.655 |
| 8 | 1.644 | 1.643 | 1.6 | 1.642 |

Tabla No. 6.18. Comparación del perfil de pesos moleculares de líquido entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 5.

| No. De Etapa | Pesos moleculares de líquido | | | |
|--------------------|------------------------------|--------------------------------|---------|---------|
| | Modelo | Método convencional o discreto | | |
| | Continuo | | | |
| | Este trabajo | Simproc | Proll | Aspen |
| 1 | 136.87 | 136.87 | 137.013 | 136.990 |
| 2 | 136.27 | 136.27 | 136.399 | 136.376 |
| 3 | 136.12 | 136.12 | 136.242 | 136.221 |
| 4 | 136.04 | 136.04 | 136.148 | 136.129 |
| 5 | 135.96 | 135.95 | 136.058 | 136.040 |
| 6 | 135.87 | 135.87 | 135.963 | 135.948 |
| 7 | 135.84 | 135.84 | 135.933 | 135.917 |
| 8 | 136.54 | 136.55 | 136.660 | 136.631 |

Tabla No. 6.19. Comparación del perfil de pesos moleculares de vapor entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 5.

| No. De Etapa | Pesos moleculares de vapor | | | |
|--------------------|----------------------------|--------------------------------|--------|--------|
| | Modelo | Método convencional o discreto | | |
| | Continuo | Simproc | Proll | Aspen |
| | Este trabajo | | | |
| 1 | 28.853 | 28.870 | 28.851 | 28.864 |
| 2 | 29.799 | 29.820 | 29.802 | 29.816 |
| 3 | 29.962 | 29.982 | 29.963 | 29.977 |
| 4 | 30.018 | 30.038 | 30.018 | 30.031 |
| 5 | 30.066 | 30.085 | 30.065 | 30.076 |
| 6 | 30.134 | 30.153 | 30.132 | 30.143 |
| 7 | 30.268 | 30.287 | 30.267 | 30.278 |
| 8 | 30.652 | 30.666 | 30.650 | 30.661 |

6.5.2 CALIDAD DE PRODUCTOS

Tabla No. 6.20. Comparación de la composición del disolvente rico entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 5.

| Compo- nente | Disolvente enriquecido % mol | | | |
|----------------------|------------------------------|--------------------------------|--------|--------|
| | Modelo | Método convencional o discreto | | |
| | Continuo | Simproc | Proll | Aspen |
| | Este trabajo | | | |
| C1 | 0.604 | 0.602 | 0.562 | 0.549 |
| C2 | 1.945 | 1.940 | 1.89 | 1.890 |
| C3 | 4.920 | 4.910 | 4.91 | 4.939 |
| C4 | 0.306 | 0.306 | 0.311 | 0.305 |
| C5 | 0.791 | 0.792 | 0.7925 | 0.793 |
| Frac.C. | 91.434 | | | |
| C8-C20 | | 91.450 | 91.534 | 91.524 |
| Lb-mol/hr totales | 1.644 | 1.643 | 1.642 | 1.64 |

Tabla No. 6.21. Comparación de la composición del gas pobre del método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 5.

| No. De Etapa | Gas pobre composición en % mol | | | |
|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------|---------|
| | Modelo Continuo | Método convencional o discreto | | |
| | Este trabajo | Simproc | Proll | Aspen |
| C1 | 49.32 | 49.39 | 49.249 | 49.134 |
| C2 | 25.92 | 25.99 | 26.001 | 25.938 |
| C3 | 23.26 | 23.22 | 23.371 | 23.308 |
| C4 | 1.329 | 1.259 | 1.2592 | 1.4960 |
| C5 | 0.000 | 0.000 | 4.11e-6 | 4.09E-6 |
| Frac.C. | 0.115 | | | |
| C8-C20 | | 0.141 | .1198 | 0.1240 |
| Lb-mol/hr totales | 1.040 | 1.038 | 1.0437 | 1.0463 |

6.6 CASO No. 6 COLUMNA DE DESTILACIÓN DE 7 PLATOS

Este caso es una variante del caso 3, las diferencias son el número de platos, y las condiciones de temperatura y presión en la alimentación de la columna, este caso se esquematiza en la figura 6.9.

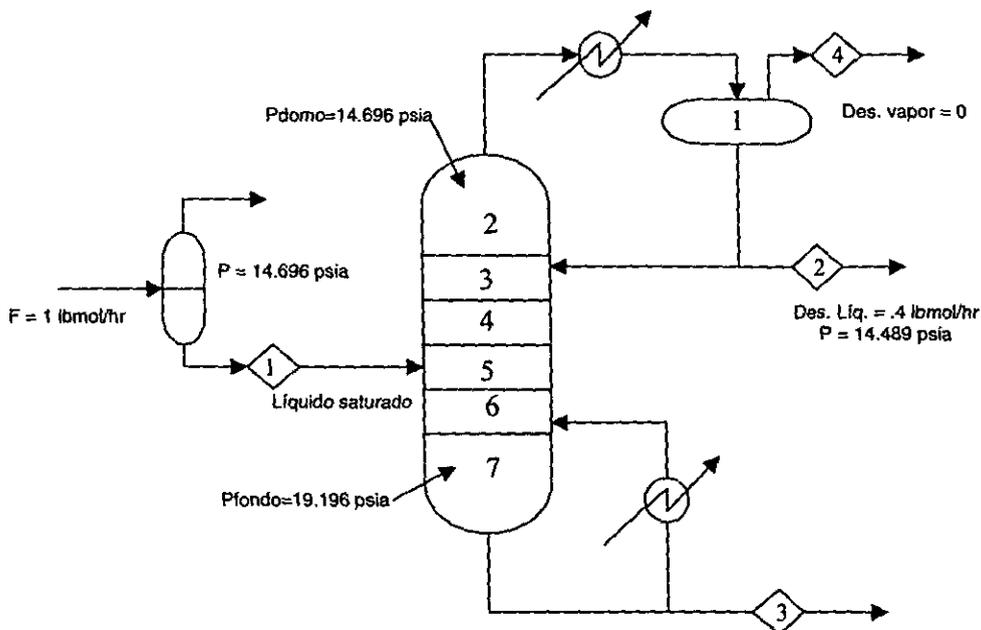


Figura 6.9. Caso 6, Columna de destilación de 7 etapas.

Se considera una mezcla de parafinas lineales (compuestos identificables), con un peso molecular promedio de 122.737, en la tabla 6.22 se puede ver el balance de masa de las corrientes que entran y salen de la columna de destilación y la composición empleada en la simulación. Antes de entrar a la columna principal, la mezcla se lleva a su temperatura de burbuja en un tanque de evaporación instantánea a 392.77 °K y 1 atm, y se alimenta en el plato Número 4 de una columna de destilación de 7 platos teóricos que incluyen el condensador total y el rehervidor. El destilado líquido se fija como 40% con respecto al total alimentado al sistema.

6.6.1 ANÁLISIS DEL CASO 6

Siguiendo el procedimiento de cómputo que se muestra en la Figura 5.3, en este trabajo se convergió en un tercio del tiempo ocupado en el mismo simulador manejando

en forma convencional los componentes (discretos). En las simulaciones se incluye llevar la mezcla a su temperatura de burbuja previa a la alimentación. De las tablas 6.23 a 6.25 se observa que las diferencias son ligeras, los tiempos se pueden ver en la tabla 6.29.

Los calores del condensador y del rehedidor se pueden comparar en la tabla 6.28, la diferencia es del 0.2 % el error para el condensador y del 0.9 % para el rehedidor lo cual se debe a que el rehedidor está a mayor temperaturas y el parámetro $a(T)$ se empieza a salir de la zona de concordancia entre las correlaciones de Cotterman y Prausnitz (1985) y la ecuación original de Soave Redlich Kwong como se analizó en la sección 4.7.2.

Tabla No. 6.22. Composición y propiedades de las corrientes del Caso No.6 comparando los resultados de este trabajo con tres simuladores (SIMPROC, PROII* y ASPEN*).

| Corriente | 1 | | | | 2 | | | |
|--------------------------|--------------------------|----------------|--------------|----------|---------------------|----------------|--------------|----------|
| | Continuo | | Convencional | | Continuo | | Convencional | |
| | Este trabajo | Simproc Típico | Pro II* | Aspen* | Este trabajo | Simproc Típico | Pro II* | Aspen* |
| | Composición Fracción mol | | | | | | | |
| NC7 | 0.500 | .500 | .5000 | .50007 | .91127 | .91091 | .911367 | .91155 |
| Frac. Cont. ¹ | 0.500 ¹ | | | | .08873 ² | | | |
| NC8 | | .03710 | .037098 | .03710 | | .03173 | .031764 | .03136 |
| NC9 | | .13992 | .139924 | .13994 | | .04315 | .042598 | .04306 |
| NC10 | | .14483 | .144829 | .14485 | | .01234 | .012496 | .01232 |
| NC11 | | .09396 | .093962 | .09397 | | .00173 | .00164 | 1.553E-3 |
| NC12 | | .04836 | .048357 | .04836 | | .00014 | .00013 | 1.437E-4 |
| NC13 | | .02167 | .021673 | .02168 | | .00001 | 7.264E-4 | 7.404E-6 |
| NC14 | | .00886 | .008864 | 8.866E-3 | | .00000 | 3.777E-5 | 4.300E-7 |
| NC15 | | .00340 | .003397 | 3.397E-3 | | .00000 | 1.879E-6 | 2.091E-8 |
| NC16 | | .00124 | .001240 | 1.240E-3 | | .00000 | 9.236E-8 | 1.080E-9 |
| NC17 | | .00044 | .000436 | 4.361E-4 | | .00000 | 5.390E-9 | 4.12E-11 |
| NC18 | | .00015 | .000148 | 1.000E-5 | | .00000 | 3.48E-10 | 1.34E-13 |
| NC19 | | .00005 | 4.95E-3 | 4.951E-5 | | .00000 | 2.36E-11 | 9.02E-14 |
| NC20 | | .00002 | 2.05E-3 | 2.050E-5 | | .00000 | 4.78E-13 | 3.94E-15 |
| Flujo Lbmol/h | 1.0 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | .400 | .400 | .40024 | .400 |
| T °K | 392.77 | 392.77 | 392.772 | 392.61 | 373.64 | 373.66 | 373.555 | 373.47 |
| P (bar) | 1.0132 | 1.0132 | 1.0133 | 1.013 | .999 | .999 | .999 | 0.999 |
| Vaporización | .00 | .00 | .00 | .00 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Entalpía Btu/Lbmol | 5936.79 | 5742.20 | - | - | 2622.95 | 2574.43 | - | - |
| Densidad g/cm3 | .5314 | .53574 | .632 | .62352 | .53979 | .54009 | .540 | .61682 |
| PM | 122.737 | 122.711 | 122.738 | 122.718 | 104.331 | 102.480 | 102.474 | 102.469 |

¹ Los parámetros de la función gamma son para la familia de las parafinas lineales, $\alpha=3.657$, $\beta=10.43657$ y $\gamma=107.11$.

² Esta fracción continua cambia en el parámetro $\beta=5.2512$, con respecto a la F.C.¹

* Se omiten los resultados de entalpía por estar en otra base.

Tabla No. 6.23. Comparación del perfil de temperaturas entre el método de este trabajo y el convencional con 3 simuladores Caso No. 6.

| No. De Etapa | Temperatura °F | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------------------|-------|---------|
| | Modelo Continuo | Método convencional o discreto | | |
| | Este trabajo | Simproc | Proll | Aspen |
| 1 | 212.880 | 212.92 | 212.7 | 212.584 |
| 2 | 228.275 | 228.20 | 228.4 | 227.816 |
| 3 | 241.227 | 240.42 | 240.4 | 240.054 |
| 4 | 250.035 | 249.85 | 249.8 | 249.560 |
| 5 | 253.856 | 253.53 | 253.4 | 253.250 |
| 6 | 263.635 | 263.42 | 263.4 | 263.159 |
| 7 | 292.360 | 293.14 | 293.3 | 292.994 |

Tabla No. 6.24. Comparación del perfil de flujos de vapor entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 6.

| No. De Etapa | Flujo de vapor lbmol/h | | | |
|--------------------|------------------------|--------------------------------|-------|-------|
| | Modelo Continuo | Método convencional o discreto | | |
| | Este trabajo | Simproc | Proll | Aspen |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | .500 | .500 | .498 | .5000 |
| 3 | .479 | .480 | .478 | .4796 |
| 4 | .464 | .465 | .464 | .4652 |
| 5 | .473 | .474 | .472 | .4737 |
| 6 | .470 | .470 | .469 | .4701 |
| 7 | .449 | .448 | .446 | .4475 |

Tabla No. 6.27. Comparación del perfil de pesos moleculares de vapor entre el método de este trabajo y el convencional con tres simuladores Caso No. 6.

| No. De Etapa | Pesos moleculares de vapor | | | |
|--------------------|----------------------------|--------------------------------|---------|---------|
| | Modelo Continuo | Método convencional o discreto | | |
| | Este trabajo | Simproc | Proll | Aspen |
| 1 | 100.757 | 100.744 | 100.744 | |
| 2 | 102.513 | 102.480 | 102.474 | 102.469 |
| 3 | 103.874 | 103.790 | 103.769 | 103.771 |
| 4 | 104.551 | 104.441 | 104.396 | 104.418 |
| 5 | 105.058 | 104.920 | 104.868 | 104.894 |
| 6 | 106.786 | 106.592 | 106.529 | 106.562 |
| 7 | 112.822 | 112.755 | 112.685 | 112.724 |

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Tabla No. 6.28 Comparación de los calores del condensador y rehervidor del caso No. 6, obtenidos al emplear el método desarrollado en este trabajo y el método convencional con tres simuladores diferentes SIMPROC, PROII y ASPEN.

| | Modelo Continuo | | Modelo convencional o discreto | |
|-----------------------------|-----------------|-------------------|--------------------------------|-------|
| | Este trabajo | Simproc Típico | PROII | ASPEN |
| Condensador Calor Btu/hr | -7458 | -7472 | -7452 | -7454 |
| Rehervidor Calor Btu/hr | 8855 | 8939 | 8939 | 9111 |
| Tiempo seg ¹ | 25.43 | | Nd | nd |

¹ Univac 1100/80

nd no disponible

Tabla No. 6.29 . Tiempos y características de la simulación de equipos de separación con termodinámica continua y en forma convencional.

| Caso | No. Platos Teóricos | Modelo discreto o convencional | Modelo continuo | | Especificaciones De | Tiempo de cómputo | |
|----------------------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---|--------------------------|--------------|
| | | | Número Compuestos Identificados | este trabajo Fracciones Continuas | | Compuestos Identificados | Conventional |
| 1. Temperatura Burbuja | 1 | 13 | 1 | 0 | °T burbuja | 6.6 | 2.1 |
| 2. Temperatura Rocío | 1 | 18 | 1 | 5 | °T rocío | 5.9 | 2.2 |
| 3. Columna de destilación | 17 | 14 | 1 | 1 | Vaporización en el rehevridor y destilado líquido | 92.64 | 32.35 |
| 4. Absorbador de propano 70 psia | 8 | 18 | 1 | 5 | Ninguna | 26.4 | 8.1 |
| 5. Absorbador de propano 50 psia | 8 | 18 | 1 | 5 | Ninguna | 25.3 | 7.9 |
| 6. Columna de destilación | 7 | 14 | 1 | 1 | Vapontación en el rehevridor y destilado líquido | 4.2 | 1.85 |

1 Univac 1100/80

7 CONCLUSIONES

En este trabajo se demuestra que la Termodinámica Continua puede aplicarse en los procesos de separación tales como la destilación y absorción, encontrándose un importante ahorro de tiempo de cómputo que resalta la importancia de emplearlo en forma más general.

Los resultados son optimistas, obteniéndose una reducción substancial de tiempo de más del 60% y una precisión que prácticamente es la misma que la obtenida con la composición desglosada con todos los componentes identificados, en los casos de estudio presentados de destilación y absorción.

Esto se debe en parte a la formulación, si una mezcla puede expresarse en sólo una función continua, en una columna de destilación el número de ecuaciones a resolver en forma simultánea es de $3np$ ecuaciones contra $np(nc+2)$ ecuaciones que requiere el método convencional. Así para una columna atmosférica de 40 platos y 20 componentes discretos el método convencional requeriría de $40(20+2) = 880$ ecuaciones simultáneas que hay que resolver, en comparación con $40(3)=120$ ecuaciones del presente método, mientras que para mezclas semicontinuas se tendría un valor intermedio.

Durante la resolución de la evaporación instantánea, al realizar las iteraciones para determinar las condiciones de equilibrio se pudo observar que se convergía en un menor número de iteraciones, lo cual se debe a que las expresiones mantienen constante un número de parámetros que permiten alcanzar el valor del equilibrio en dos iteraciones, si se agrega a esto el hecho de que se requiere menos recursos (menos componentes) se traduce en menos tiempo de cómputo.

Este trabajo nos muestra el potencial que tiene la termodinámica continua al emplearse en la simulación de torres de destilación o absorción, sin embargo faltan más desarrollos y pruebas para poder aplicar a termodinámica continua de una manera más extensa, o sea a mezclas que provengan de crudos de petróleo y con información de laboratorio que permita disponer de un conjunto de datos (*PM*, fracción mol, familia), como podría ser un análisis *PIONA*. Los algoritmos desarrollados por Cotterman (1985), deben extenderse a fracciones más pesadas (gasóleos ligeros, pesado y residuo de vacío) y deben incluir el desarrollo del cálculo de entalpía, entropía y capacidad calorífica ideal para esos cortes.

Un efecto que se excluyó de este trabajo fue el análisis del impacto de la calidad del ajuste (de la convencional vs función de densidad de probabilidad) sobre la precisión de los equilibrios físicos.

Un aspecto que hay que fortalecer es la ampliación de las zonas de concordancia del parámetro $a(T)$ entre el método convencional ($a(T)=a + bT^{1/2} + cT$) y el expresado por los algoritmos de Cotterman y Prausnitz (1985) ($a(T) = a(l) + b(l)T + c(l)T^2 + d(l)T^3 + e(l)T^4$) ec.(4.67). Las ecuaciones como la 4.70 ($a(T)^{1/2} = a(l) + b(l)T^{1/2} + c(l)T$) y la 4.71 ($da(T)^{1/2}/dT=f(l)T^{1/2}$) deben explorarse para cubrir estas limitaciones del trabajo original de Cotterman y Prausnitz (1985).

8 BIBLIOGRAFIA

Cavett R. H. "Physical Data for Distillation Calculations-Vapor-Liquid Equilibria", API Div Ref 42-III,352-366 (1962)

CORE LABORATORIES. 10/VI/1995 Reporte de laboratorio para el crudo DESPUNTADO.

Cotterman Ronald L. and Prausnitz John, 'Phase Equilibria for Mixtures Containing Very Many Components. Development and Application of Continuous Thermodynamics for Chemical Process Design', Ind. Eng. Chem. Des. Dev. 1985,24, 194-203

Cotterman Ronald L. and Prausnitz John, 'Flash Calculations for Continuous or Semicontinuous Mixtures Using an Equation of State', Ind. Eng. Chem. Des. Dev. 1985,24, 434-443

Edmister W.C. and B.I. Lee 'Applied Hydrocarbon Thermodynamics', Gulf Publishing Company, 1984.

Fuentes-Herrera F. D. y Máximo Juárez A. C. Informe interno, sobre la simulación de Plantas Combinadas de Cadereyta. Libro de proceso 1996

Kehlen H. and Ratzsch M. T., 'Continuous Thermodynamics of Multicomponent Systems', Aiche Journal vol.31, No.7, p1136-1147

Lira Galeana C., Najera-Blanco A. and Ponce-Ramirez L. 'Comments on "Asymptotic Effects Using Semicontinuous vis-a-vis Discrete Descriptions in Phase Equilibrium Computations"', Ind. Eng. Chem. Res. 1991, v. 30, p. 2360-2362.

Ratzsch M. T. and Kehlen H., 'Equilibrium Flash Vaporization Curves by Continuous Thermodynamics', Z. Phy. Chemie. Leipzig, 14 (1985) p 329-339

Ratzsch M. T. and Kehlen H., 'Continuous Thermodynamics of Complex Mixtures', Fluid Phase Equilibria, 14 (1983) 225-234

Riazi Mohammad Reza, tesis "Prediction Of Thermophysical Properties Of Petroleum Fractions", The Pennsylvania State University Ph. D. 1979

Soave Giorgio, 'Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state', Chemical Engineering Science, 1972, vol.27, pp 1197-1203.

Sujata Andrew D., "Absorber-Stripper Calculations Made Easier", Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner 1961, pag. 137-140.

Twu C. H. 'Internally Consistent Correlation for Predicting Liquid Viscosities of Petroleum Fractions', Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1985, 24, 1287-1293

Twu C. H. 'Generalized Method for Predicting Viscosities of Petroleum Fractions', AIChE Journal, vol 32, No. 12, 1986, p 2091-2094

Wang J.C. and Henke G. E., "Tridiagonal Matrix for Distillation", vol. 15, No. 8, Hydrocarbon Processing, August 1966

Whitson Curtis H., 'Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions', Society of Petroleum Engineers Journal, August 1983, p 683-694