



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA



✓
ESTUDIO COMPARATIVO DEL CALCULO DE PRO-
PIEDADES TERMODINAMICAS EN LA SIMULACION
DEL PROCESO DE DESTILACION DEL AIRE

TESIS QUE PRESENTA

✓ JOSE ANTONIO TAVIRA MONDRAGON

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE MAESTRO
EN CIENCIAS U. A. M. IZTAPALAPA BIBLIOTECA

ABRIL DE 1985 ✓

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

✓ DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

070090

48019110

A mis padres
por su apoyo y confianza ilimitados

CONTENIDO

Resumen	III
Introducción	V
1 Ecuaciones de Estado y Cálculo de Propiedades Termodinámicas.	
Introducción	1
1.1 El programa CMIX	2
1.2 Clasificación de ecuaciones de — estado	4
1.3 Descripción de ecuaciones	8
1.4 Tipos de cálculos posibles	18
1.5 Conclusiones	30
2 El Simulador de Procesos	
Introducción	31
2.1 Estructura variable y estructura-fija en los simuladores modulares secuenciales	33
2.2 La unión del simulador y del CMIX	34
2.3 Segmentación del simulador en la-Cyber 173	38
2.4 El simulador de procesos (SIMIX)	40
2.5 Conclusiones	50
3 Simulación del Proceso de Destilación del Aire	
Introducción	52
3.1 Descripción del proceso	55

II

3.2	La simulación como un medio de establecer condiciones de diseño	56
3.3	Consideraciones especiales para la simulación	62
3.4	Modificaciones al diagrama de flujo propuesto	65
3.5	La simulación del proceso de producción de oxígeno y nitrógeno líquidos	66
3.6	Comparación con resultados reportados en la literatura	85
3.7	Uso de coeficientes de interacción binaria	90
3.8	Las corrientes de recirculación del proceso	93
3.9	Tiempo de cómputo	98
3.10	Trabajos de la misma índole reportados en la literatura	100
3.11	Conclusiones	101
4	Sumario de Conclusiones	105
	Nomenclatura	107
	Referencias	110
	Indice de Tablas	114
	Indice de Figuras	116

RESUMEN.

Un simulador de procesos de estructura fija en estado estacionario basado en la vía modular secuencial es usado para realizar un estudio comparativo del efecto que tiene el emplear diferentes ecuaciones de estado para el cálculo de las propiedades termodinámicas. El proceso seleccionado es el de la obtención del nitrógeno y oxígeno a partir del aire por medio de su destilación y las ecuaciones de estado son del tipo cúbicas y multiparamétricas. El trabajo consta de simulaciones completas del proceso para cada ecuación de estado y de pruebas limitadas del uso de coeficientes de interacción binaria y de corrientes de recirculación. Se concluye que las ecuaciones cúbicas suelen mostrar un patrón de conducta distinguible al de las multiparamétricas, aunque las desviaciones dentro de cada grupo son frecuentes. En forma general todas las ecuaciones ofrecen resultados con solo pequeñas diferencias entre sí según se observa en cargas térmicas de cambiadores de calor y productos de domo y fondo en torres de destilación. Entre las ecuaciones de estado generalizadas y las desarrolladas para un sistema específico no existen diferencias notables. La inclusión de coeficientes de interacción binaria en una ecuación de estado tiene efectos --- principalmente sobre la torre de destilación de baja presión, incrementando la cantidad y pureza del producto del fondo, comparado con lo obtenido sin la consideración de tales coeficientes. La introducción de corrientes de recirculación en el proceso, también afecta principalmente a la torre citada; por lo que es posible decir que este equipo representa el de mayor grado de sensibilidad a modificaciones en la solución del modelo del

proceso.

La evaluación numérica de la entalpía aumenta considerablemente el tiempo de cómputo necesario en relación a los procedimientos analíticos, tanto en ecuaciones cúbicas como en las multiparamétricas. En general el tiempo requerido por las primeras es menor al de las segundas, siendo la ecuación de Bender la excepción.

INTRODUCCION

La simulación de procesos en estado estacionario ha llegado a ser una herramienta ampliamente aceptada para el diseño y comprensión de procesos químicos y casi un requerimiento en la educación de la ingeniería química. Los programas de simulación necesitan de una predicción precisa y consistente de cálculos de equilibrio y propiedades termodinámicas, así como de la preparación de unidades de procesamiento químico adecuadas para poder cubrir un amplio rango de las plantas de tratamiento mas comunes.

Los simuladores de procesos pueden ser estructurados de distintas formas (Westerberg et al., 1979), siendo las formas modular y la de ecuaciones simultáneas las que han tenido la mayor difusión, ya sea por su fácil manejo y ampliación o por sus ventajas en el cálculo. Ejemplos de simuladores de estos tipos son los presentados por Brannock et al. (1979), Boston y Mathias (1980), Grenier y Cabre (1980), Quijano y Chapela (1983), Luna (1976), Chapela et al. (1970) y Babcock y Stutzman (1982). En todos estos programas el grado de complejidad varía, yendo desde los mas simples (Quijano y Chapela) hasta los mas complicados (Brannock et al. y Boston-Mathias) que incluyen el manejo de sólidos y tipos de equilibrio diferentes al líquido-vapor. Cuando se trata principalmente con este tipo de equilibrio, los métodos posibles para su predicción han llegado a ser numerosos desde la aparición de la ecuación de Van der Waals y posteriormente la de Benedict-Webb-Rubin. Mas recientemente la correlación de Chao-Seader mostró ser adecuada para la evaluación de las propiedades termodinámicas en la simulación (Chapela et al., 1970; Ishii y Otto, 1973), sin embargo este método a condiciones criogénicas re

sultaba inapropiado para el cálculo de las propiedades de las dos fases (Shah y Bishnoi, 1978). Hirose y Funada (1974) emplean exitosamente esta correlación (solo para la fase líquida) -- combinándola con la ecuación de Soave (fase vapor) para la resolución de un modelo de torre de destilación para recuperar oxígeno y nitrógeno del aire.

Shah y Bishnoi (1978) muestran por medio de la comparación en procesos de separación multietapa multicomponente que ecuaciones como las de Soave y Peng-Robinson ofrecen resultados muy semejantes para diversas condiciones de operación.

Ecuaciones como las de Soave y Peng-Robinson (tipo cúbicas) y las de Lee-Kesler y Starling (tipo multiparamétricas) entre otras, han sido usadas para predecir confiablemente las propiedades termodinámicas de fluidos puros y sus mezclas en un amplio rango de condiciones. En especial el sistema formado por nitrógeno, oxígeno y argón ha requerido especial atención dada su importancia en la industria química. Para la evaluación del equilibrio líquido-vapor de esta mezcla han sido propuestas -- principalmente dos ecuaciones de estado, la de Harmens y la de Bender, siendo la primera cúbica y la segunda multiparamétrica. Cada ecuación tiene características especiales que la hacen mas conveniente para emplear en cierto rango de condiciones de operación o para un conjunto de sustancias en especial; sin embargo es posible decir que tanto las ecuaciones cúbicas como las multiparamétricas provienen de una forma generalizada específica -- de cada grupo.

Las ecuaciones de estado usadas son siete en total, las cuales por medio de un programa general (Leiva et al., 1981; Lira et al., 1982) son acopladas a un simulador de procesos --

(Chapela et al., 1970) para llevar a cabo la simulación del proceso de fraccionamiento del aire con cada una de las alternativas posibles en el cálculo de propiedades termodinámicas y poder hacer un estudio comparativo sobre el efecto de cada una de ellas en las diversas operaciones unitarias involucradas. El programa escrito en Fortran IV, está implementado en la CDC Cyber 173 de la UAM.

Este trabajo se divide en cuatro capítulos, en el primero se presentan las principales características del programa de cálculos termodinámicos, su estructura básica, los tipos de evaluación posible y una breve descripción de las ecuaciones empleadas. En el segundo se citan las distintas formas de integrar un simulador de procesos, haciendo énfasis en la estructura modular secuencial que es el tipo dentro del que se clasifica el simulador empleado. También se muestran los pasos que se siguen durante la unión de este programa con el de propiedades termodinámicas y la alternativa mas apropiada para el uso de programas de gran magnitud. Finalmente se muestra la organización definitiva del simulador.

El tercer capítulo es el relativo a la simulación de la planta de destilación del aire e incluye las partes correspondientes a las especificaciones de diseño de los equipos, las simulaciones hechas con las ecuaciones de estado disponibles sin la inclusión de coeficientes de interacción binaria ni de corrientes de recirculación y las pruebas realizadas con los coeficientes de interacción y corrientes de recirculación para una ecuación de estado.

Por último, en la cuarta sección se presenta un resumen de las conclusiones desarrolladas a lo largo del estudio.

VIII

Los resultados alcanzados demuestran que ecuaciones de fácil manipulación como son las cúbicas, llegan a ser tan confiables como las formas multiparamétricas. Las ecuaciones de estado generalizadas muestran un grado de precisión comparable al alcanzado con las específicas (Harmens y Bender).

La comparación favorable con datos reportados en la literatura para diferentes condiciones de operación, ofrece un medio para asegurar la confiabilidad de los resultados obtenidos.

1. ECUACIONES DE ESTADO Y CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS.

INTRODUCCION

El poder contar con una forma eficiente y confiable de calcular las propiedades termodinámicas para distintos fluidos, ya sean puros o mezclas, ha requerido de la constante atención de investigadores tanto en centros de enseñanza e investigación como en la industria. La aparición en los últimos años de nuevas ecuaciones de estado y métodos numéricos ha contribuido en gran parte a que, mediante la implementación en computadora de ellos el avance para alcanzar los citados fines se halla visto fuertemente impulsado.

El uso de una ecuación de estado es el procedimiento termodinámico mas riguroso y racional para calcular el equilibrio líquido-vapor, ya que no son necesarias relaciones empíricas como en caso de usar coeficientes de actividad. Además las composiciones de las fases coexistentes, los volúmenes, entalpías, entropías, etc., de los estados líquido y vapor son también directamente dados por la ecuación de estado.

Es por ello que no obstante la limitada capacidad que pueda tener una cierta ecuación para predecir las propiedades mencionadas su uso ha ido en aumento.

El programa CMIX construido de forma modular, está diseñado para poder realizar estudios comparativos de predicción de propiedades entre las diferentes ecuaciones de estado; las usadas en este estudio se pueden clasificar en dos tipos: cúbicas-

en el volumen y multiparamétricas, siendo las primeras mas fácilmente manipulables sobre todo en cuanto a economía de tiempo de cómputo en cálculos iterativos.

Los tipos de cálculo posibles con el programa CMIX abarcan desde el equilibrio líquido-vapor hasta el cálculo de volúmenes presiones y entalpías así como demás propiedades relacionadas - para la fase líquida o vapor.

1.1 El programa CMIX¹

El programa CMIX ha sido diseñado para el cálculo y comparación de propiedades volumétricas, termodinámicas y de equilibrio de fases de fluidos puros y sus mezclas, a partir de diversas condiciones de alimentación. Su estructura modular lo hace de un fácil acceso, tanto para la actualización de subrutinas existentes, como para la implementación de nuevos subprogramas - conteniendo diferentes ecuaciones de estado o métodos numéricos de solución.

Está constituido de forma que el programa principal solo - se encarga de leer los datos de entrada, o sea parámetros de control y de identificación como son: tipo de cálculo, ecuación de estado, método numérico de convergencia, número de componentes y su identificador respectivo en el banco de datos, número máximo de iteraciones, control de impresiones, de estimaciones iniciales y el de selección de evaluación de la desviación isotérmica de la entalpía analítica o numérica, en caso de ser esta última es necesario además dar el cambio en la variable inde

1 Este programa ha sido elaborado entre el IMP y la UAMI como parte de un convenio de investigación.

pendiente para la evaluación de la derivada y el número de intervalos para la integral. Todo ello junto con las condiciones de operación como son la presión, la temperatura y la composición de la mezcla. La incorporación de los parámetros de interacción binaria es opcional. Una vez leída toda la información pertinente, se procede a llamar a las subrutinas de control y de lectura de propiedades e impresión de resultados finales, las cuales cumplen las siguientes funciones:

- De lectura de propiedades y escritura de resultados finales. El banco de propiedades físicas está elaborado en base a la información presentada por Reid et al. (1977). Los componentes contenidos en él son del tipo convencional; ellos son compuestos que pueden ser caracterizados en términos de propiedades estándar como el peso molecular, factor acéntrico, propiedades críticas, etc. Para facilitar su manejo, el banco de datos es de acceso directo por lo que cada sustancia es identificada mediante un índice numérico; consta además de la ventaja de poder incorporar las propiedades de nuevos componentes de manera sencilla.

La impresión final consta de las condiciones de alimentación y de los resultados obtenidos mediante cálculos.

- De control. Estas subrutinas distribuyen la información alimentada al programa, a las de cálculos termodinámicos y a las de convergencia numérica, de acuerdo a los parámetros de control. Para los cálculos de equilibrio se establecen las estimaciones iniciales para el método numérico, ya sea calculándolas internamente o por medio de un archivo de lectura extra. El cálculo de las fugacidades para la fase líquida y vapor es rea-

lizado por el mismo conjunto de subrutinas lo cual trae consigo una disminución en el tamaño del programa y por lo tanto en la cantidad de espacio requerido para su almacenamiento.

Los cálculos en una fase son de una solución mas sencilla al hacer la evaluación de la propiedad requerida en forma directa en la mayoría de los casos.

Una descripción mas amplia sobre la organización de programas de este tipo puede ser encontrada en el manual de utilización del programa CFLUID (Leiva et al., 1981)

1.2 Clasificación de ecuaciones de estado.

Desde la aparición de la ecuación de Van der Waals, ha habido una continua publicación de ecuaciones de estado para representar el comportamiento presión-volumen-temperatura de fluidos puros y sus mezclas. Estas han ido desde expresiones simples con una o dos constantes hasta formas complicadas con veinte o mas constantes. Por lo tanto para seleccionar que tipos de ecuaciones han de emplearse, es conveniente tener en cuenta -- ciertos aspectos que ayuden a formar un criterio de decisión; -- ellos son (Boston y Mathias, 1980):

- Precisión en el cálculo.
- Rango de condiciones de operación.
- Eficiencia computacional.
- Disponibilidad de parámetros.

Cumpliendo con estos requerimientos se logró que el programa CMIX, además de ser eficiente computacionalmente, fuera de una gran generalidad ya que cubre un amplio rango de las sustan

cias mas frecuentemente encontradas en la industria química.

A pesar del gran número de ecuaciones que han sido sugeridas, solo dos tipos de ellas han demostrado ser apropiadas para el cálculo de equilibrio de fases a altas presiones (Wichterle, 1978):

- Ecuaciones cúbicas en el volumen (tipo Van der Waals)
- Ecuaciones multiparamétricas (tipo Benedict-Webb-Rubin)

Ecuaciones cúbicas en el volumen.

La primera familia de ecuaciones comenzó justamente con la ecuación original de Van der Waals hace aproximadamente un siglo. Las ideas básicas de Van der Waals relacionadas a la importancia de los efectos de repulsión causados por el tamaño molecular y los efectos cohesivos causados por la atracción molecular, así como la validez de que una ecuación sea capaz de representar los estados líquido y vapor se han mantenido en todas las ecuaciones desarrolladas posteriormente (Leland, 1980).

Las ecuaciones de estado semiempíricas generalmente expresan la presión como la suma de dos términos, uno de repulsión - P_r y uno de atracción P_a :

$$P = P_r + P_a \quad (1.1)$$

Ecuaciones como las de Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave entre otros son ejemplos de ello y todas tienen la presión de repulsión expresada por la relación propuesta por Van der Waals

$$P_r = \frac{RT}{v-b} \quad (1.2)$$

mientras que la presión de atracción puede ser expresada como

$$P_a = \frac{-a}{g(v; b)} \quad (1.3)$$

donde b es una constante relacionada al tamaño finito de las moléculas y a es el término de atracción intermolecular, $g(v; b)$ es una función del volumen molar v y de b . Los parámetros a y b pueden ser obtenidos resolviendo la ecuación (1.1) (para una sustancia en particular) si se toma en cuenta que en el punto crítico la primera y segunda derivada de la presión con respecto al volumen son cero. Es conveniente mencionar que Martín(1979) muestra un procedimiento sin la utilización de las derivadas para obtener las mismas constantes; además de presentar una forma general de ecuación cúbica a partir de la cual es posible derivar los tipos de ellas mas comunes. De tal forma se obtienen las expresiones para a y b en términos de propiedades críticas, junto con el factor de compresibilidad crítico inherente a cada ecuación. Fuera de las condiciones críticas el parámetro b ha sido usualmente tratado como independiente de la temperatura ya que su funcionalidad con ella no ayuda a mejorar las predicciones de equilibrio (Peng y Robinson, 1976; Harmens, 1977); no así con a , cuya funcionalidad de la temperatura y del factor acéntrico mejoran notablemente la predicción del equilibrio.

Como es conocido, la capacidad de este tipo de ecuaciones no llega a describir el comportamiento presión-volumen-temperatura (PVT) en un amplio rango de condiciones, por lo que se ha buscado aumentar tal rango en varias formas, ya sea por medio del ajuste de parámetros, por cambios en las reglas de mezclado o aún modificando la ecuación. Una descripción sobre tales esfuerzos puede ser encontrada en el artículo de Wichterle (1978).

Las ecuaciones multiparamétricas.

El intento de mejorar la contribución de repulsión de Van der Waals para efectos de agregación molecular, así como el término de atracción provocó la aparición de una nueva forma de ecuación sustancialmente diferente a la de Van der Waals y que aunque era mejor a densidades bajas y moderadas, no lo era así a densidades mayores y en la región del líquido.

La ecuación de Benedict-Webb-Rubin (BWR) introdujo adicionalmente un término exponencial con el cual se igualaban las fugacidades de los estados líquido y vapor saturados logrando además -- salvar en cierta medida las dificultades anteriores, ya que si bien trabajaba correctamente a altas densidades y altas temperaturas, volvía a presentar fallas a bajas temperaturas. La gran confianza alcanzada en la predicción del comportamiento PVT con la ecuación BWR, tiene que ser pagada al precio de ocho parámetros ajustables, los cuales debido a la no linealidad de la ecuación no son fáciles de evaluar.

Varios intentos han sido llevados a cabo con el fin de extender el rango de temperaturas de aplicación para este tipo de ecuaciones, la mayoría en el sentido de hacer sus parámetros -- función de ella e incluyendo dependencia (usualmente de la temperatura) adicional de otros parámetros como es el caso de la ecuación de BWR modificada propuesta por Starling y Han (1972-a). Otras ecuaciones como las del tipo Bender, están diseñadas para el cálculo de propiedades termodinámicas con gran precisión en un amplio rango de presión y temperaturas por medio de 20 coeficientes ajustables.

El poder extender la precisión de este tipo de ecuaciones--

desarrolladas para componentes puros a la predicción de propiedades de componentes para los cuales sus constantes no han sido determinadas, ha representado uno de los mayores avances en el cálculo de propiedades termodinámicas en los últimos años. Los estudios de mas relevancia son los presentados por Starling y Han (1972 a) en términos del factor acéntrico y el de Lee y Kesler (1975) que basándose en el principio de estados correspondientes y usando una ecuación tipo BWR adimensionalizada hicieron un ajuste para dos componentes puros de referencia. Mas detalles sobre esto son dados en la próxima sección.

1.3 Descripción de ecuaciones.

La selección de las ecuaciones usadas se hizo siguiendo principalmente los criterios ya señalados, pero además se consideraron las ecuaciones que pudieran exhibir una capacidad especial para manejar un sistema en específico: N_2 -Ar- O_2 . La descripción que se presenta a continuación solo pretende mostrar las principales características de cada ecuación y en ningún momento entrar en detalles sobre su obtención. Las ecuaciones cúbicas son: Soave(dos versiones), Peng-Robinson y Harmens mientras que las multiparamétricas son: Starling-Han, Lee-Kesler y Bender.

La ecuación de Soave(1972) se caracteriza por ser de las primeras en su tipo en introducir la dependencia de la temperatura del parámetro a . La ecuación es de la forma

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (1.4)$$

La evaluación de los parámetros a y b se hace de acuerdo a --

los procedimientos señalados anteriormente; para el punto crítico se tiene:

$$a(T_c) = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (1.5)$$

$$b(T_c) = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.6)$$

$$Z_c = 1/3 \quad (1.7)$$

Para temperaturas diferentes de la crítica se propone:

$$a(T) = a(T_c) \propto (Tr, w) \quad (1.8)$$

$$b(T) = b(T_c) \quad (1.9)$$

donde $\propto(Tr, w)$ es una función adimensional de la temperatura reducida (Tr) y el factor acéntrico (w) siendo igual a la unidad en la temperatura crítica. Su forma funcional es:

$$\propto^{1/2} = 1 + k (1 - Tr^{1/2}) \quad (1.10)$$

donde k es una constante característica de cada sustancia, correlacionada en términos del factor acéntrico:

$$k = 0.480 + 1.574 w - 0.176 w^2 \quad (1.11)$$

las expresiones anteriores corresponden a la ecuación original de Soave. Las modificaciones hechas a esta ecuación están basadas en un trabajo desarrollado en el IMP y consisten únicamente en cambiar la funcionalidad de la ecuación (1.9) mientras que la (1.10) se hace función del factor acéntrico y la temperatura reducida. Las expresiones son las siguientes:

$$a(T) = a(T_c) \propto_1(Tr, w) \quad (1.8.1)$$

$$b(T) = b(T_c) \beta_1(Tr, w) \quad (1.9.1)$$

Donde:

$$\propto_1(Tr, w) = \exp(\propto_a + \propto_b Tr) \quad (1.12)$$

$$\beta_1(Tr, w) = \exp(\beta_a + \beta_b Tr) \quad (1.13)$$

Siendo Tr la temperatura reducida. Las expresiones para α_a , α_b , β_a , β_b son las presentadas a continuación:

$$\alpha_a = 0.60424 + 0.95362w - 0.3376 w^2 \quad (1.14)$$

$$\alpha_b = -0.6587 - 1.09907 w + 0.46498 w^2 \quad (1.15)$$

$$\beta_a = 0.15389 - 0.73725 w + 0.15117 w^2 \quad (1.16)$$

$$\beta_b = -0.23715 + 0.56228 w - 0.10689 w^2 \quad (1.17)$$

La ecuación de Peng y Robinson (1976) surge de la necesidad de generar valores de la densidad del líquido mas satisfactorios que los obtenidos anteriormente mediante ecuaciones de este tipo. La ecuación propuesta es de la forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (1.18)$$

en el punto crítico se tienen las siguientes expresiones para a y b :

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (1.19)$$

$$b(T_c) = 0.07780 \frac{R T_c}{P_c} \quad (1.20)$$

$$Z_c = 0.307 \quad (1.21)$$

Peng y Robinson también usan las expresiones dadas por las ecuaciones (1.8), (1.9) y (1.10), solo que la constante característica k la definen como:

$$k = 0.37464 + 1.54226 w - 0.26992 w^2 \quad (1.22)$$

Para extender la ecuación de estado de un componente puro a mezclas, se requiere expresar sus parámetros como función de la composición. Para cálculos de equilibrio líquido-vapor éste debe ser hecho de tal manera que prediga la dependencia de la composición de la mezcla con suficiente precisión para permitir una correcta diferenciación de sus propiedades con respecto a la composición o a las moles de cada componente. En las ecuaciones anteriores se respetaron las reglas de mezclado sugeridas por los autores. Ellas son derivadas desde un punto de vista teórico y son una consecuencia de usar una ecuación de estado cúbica en el volumen con dos parámetros sin depender de la forma específica que tenga (Leland, 1980). Los parámetros de la mezcla están definidos por las siguientes reglas de mezclado:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (1.23)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (1.24)$$

El término a_{ij} representa la contribución a la mezcla producida por las interacciones entre pares de moléculas diferentes; estas contribuciones suelen ser de una particular importancia en los cálculos de equilibrio líquido-vapor y son definidos como:

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (1.25)$$

en la ecuación anterior δ_{ij} es un coeficiente de interacción binaria determinado empíricamente caracterizando el binario formado por el componente i y el componente j. Estos coeficientes son nulos para una mezcla cuyos componentes no difieran grandemente en tamaño molecular, sin embargo los sistemas que involucran componentes teniendo diferencias en tamaño molecular relativamente grandes requieren coeficientes de interac

ción no triviales a fin de conseguir una buena predicción en los cálculos de equilibrio.

La siguiente ecuación empleada es la desarrollada por Harmens(1977) diseñada expresamente para el cálculo de equilibrio — del sistema $N_2 - Ar - O_2$ a condiciones criogénicas. La ecuación propuesta es:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v^2 + 3vb - 2b^2} \quad (1.26)$$

los parámetros ajustables a y b y el factor de compresibilidad crítico son:

$$a = 0.482877 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (1.27)$$

$$b = 0.070721 \frac{R T_c}{P_c} \quad (1.28)$$

$$Z_c = 0.286186 \quad (1.29)$$

esta ecuación presenta una característica especial, el valor — de Z_c , ya que su valor es muy parecido al factor de compresibilidad crítico del nitrógeno (0.2883), argón (0.2912) y oxígeno (0.2879).

Para temperaturas diferentes a la crítica se propone:

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (1.30)$$

$$b(T) = b(T_c) \quad (1.31)$$

la función Ω_a es expresada como:

$$\Omega_a = J - (0.01 T)L + (0.01 T)^2 M - (0.01 T)^3 N \quad (1.32)$$

los coeficientes J , L , M , N , son característicos de cada componente y son mostrados en el artículo ya referido.

En esta ecuación se emplearon reglas de mezclado diferentes a las citadas anteriormente, ellas son las propuestas por Chueh y Prausnitz (Reid et al., 1977) en base a propiedades críticas:

$$T_{c_{ij}} = \sqrt{T_{c_i} T_{c_j}} \cdot (1 - \delta_{ij}) \quad (1.33)$$

$$Z_{c_{ij}} = 0.5(Z_{c_i} + Z_{c_j}) \quad (1.34)$$

$$V_{c_{ij}} = 0.125(V_{c_i}^{1/3} + V_{c_j}^{1/3})^3 \quad (1.35)$$

$$P_{c_{ij}} = RT_{c_{ij}} Z_{c_{ij}} / V_{c_{ij}} \quad (1.36)$$

$$\Omega_{a_{ij}} = 0.5(\Omega_{a_i} + \Omega_{a_j}) \quad (1.37)$$

Una breve comparación entre las primeras reglas de mezclado y estas últimas reveló una pequeña mejoría de las segundas en los cálculos de equilibrio; ello motivado porque son propuestas para moléculas cuyo tamaño no difiere grandemente.

Otra ecuación empleada fue la propuesta por Lu et al. (1977) pero los resultados obtenidos mostraron una deficiente predicción de las entalpías para ciertas condiciones de operación por lo que hubo de ser desechada.

Debido a que en las ecuaciones multiparamétricas sus parámetros no tienen una relación única, no hay bases teóricas para la formulación de sus reglas de mezclado. La dependencia de la composición es edificada de una manera empírica. Esto trae como consecuencia que las ecuaciones no den una dependencia de la composición satisfactoria para todas las mezclas.

Entre las ecuaciones multiparamétricas, la de Starling y Han (1972 a,b) ha sido desarrollada para ser utilizada principalmente en hidrocarburos ligeros y en sustancias comúnmente encontradas en los yacimientos petrolíferos; su rango de aplicabili-

dad abarca un amplio margen de temperaturas. La ecuación es la siguiente:

$$\begin{aligned}
 P = & \frac{RT}{V} + (Bo \cdot RT - Ao - \frac{Co}{T} + \frac{Do}{T} - \frac{Eo}{T}) \frac{1}{V^2} \\
 & + (b_s RT - a_s - \frac{d}{T}) \frac{1}{V^3} + \alpha_s (a_s + \frac{d}{T}) \frac{1}{V^6} \\
 & + \frac{c}{T^2 V^2} (1 + \frac{\gamma}{V^2}) \exp(-\frac{\gamma}{V^2})
 \end{aligned} \quad (1.38)$$

los 11 parámetros de la mezcla son calculados de acuerdo a las relaciones:

$$Bo = \sum_i x_i Bo_i \quad (1.39)$$

$$Ao = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{Ao_i Ao_j} (1 - \delta_{ij}) \quad (1.40)$$

$$Co = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{Co_i Co_j} (1 - \delta_{ij})^3 \quad (1.41)$$

$$\gamma = (\sum_i x_i \gamma_i^{1/2})^2 \quad (1.42)$$

$$b_s = (\sum_i x_i b_{si}^{1/3})^3 \quad (1.43)$$

$$a_s = (\sum_i x_i a_{si}^{1/3})^3 \quad (1.44)$$

$$\alpha_s = (\sum_i x_i \alpha_i^{1/3})^3 \quad (1.45)$$

$$c = (\sum_i x_i c_i^{1/3})^3 \quad (1.46)$$

$$Do = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{Do_i Do_j} (1 - \delta_{ij})^4 \quad (1.47)$$

$$d = (\sum_i x_i d_i^{1/3})^3 \quad (1.48)$$

$$Eo = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{Eo_i Eo_j} (1 - \delta_{ij})^5 \quad (1.49)$$

Donde Bo_i , Ao_i , etc. son las ecuaciones de los parámetros para el componente puro i . Estos son expresados en términos de las propiedades críticas, el factor acéntrico y de coeficientes de-

terminados empíricamente para cada relación. Las ecuaciones y los coeficientes pueden ser encontrados en el artículo de Starling y Han (1972 a).

Lee y Kesler (1975) desarrollaron una correlación analítica fundamentada en el principio de estados correspondientes de tres parámetros (temperatura y presión reducidas y factor acéntrico) cubriendo un amplio range de T_r y P_r de interés práctico en el procesamiento de hidrocarburos y sustancias polares y ligeramente polares. El trabajo se basa en la representación del factor de compresibilidad de cualquier fluido en términos del factor de compresibilidad de un fluido simple $Z^{(0)}$ y el de un fluido de referencia $Z^{(r)}$, como sigue:

$$Z = Z^{(0)} + \frac{w}{w^{(r)}} (Z^{(r)} - Z^{(0)}) \quad (1.50)$$

tanto $Z^{(0)}$ como $Z^{(r)}$ han sido expresados como una forma reducida de una ecuación BWR modificada:

$$Z = \frac{P_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^3} + \frac{C}{T_r^3 V_r^2} \left(B_1 + \frac{Z_1}{V_r^2} \right) \exp\left(-\frac{Z_1}{V_r^2}\right) \quad (1.51)$$

Las funciones B, C, etc. son dependientes de la temperatura reducida. Los datos usados para determinar las constantes fueron, para el fluido simple Ar, Kr y CH_4 ; mientras que para el fluido de referencia n-octano. Todas estas funciones y valores están reportados en el artículo ya citado.

Las reglas de mezclado son las propuestas por Plöcker et al. (1978) para tener en cuenta la presencia de mezclas asimétricas, es decir, aquellas mezclas que contengan tanto moléculas pequeñas como grandes:

$$T_{cm} = \frac{1}{v_{cm}^{.25}} \sum_j \sum_k x_j x_k v_{cjk}^{.25} T_{cjk} \quad (1.52)$$

$$v_{cm} = \sum_j \sum_k x_j x_k v_{cjk} \quad (1.53)$$

$$w_m = \sum_j x_j w_j \quad (1.54)$$

$$P_{cm} = (0.290 - 0.085 w_m) R T_{cm} / v_{cm} \quad (1.55)$$

Los coeficientes cruzados están dados por:

$$T_{cjk} = (T_{c_j} T_{c_k})^{1/2} \quad jk \quad (1.56)$$

$$v_{cjk} = \frac{1}{8} (v_{c_j}^{1/3} + v_{c_k}^{1/3})^3 \quad (1.57)$$

La ecuación del tipo Bender-Bender(1973), Sievers y Schulz (1980), es desarrollada con el objeto de tener una forma confiable de describir la región del vapor, del líquido y la de coexistencia. La ecuación contiene 20 coeficientes ajustables al fluido usado y tiene la forma:

$$P = \frac{RT}{v} + \frac{B}{v^2} + \frac{C}{v^3} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^5} + \frac{F}{v^6} + \left(G + \frac{H}{v^2}\right) \frac{1}{v^3} \exp\left(-\frac{a_{\infty}}{v^2}\right) \quad (1.58)$$

Para una mezcla las funciones B, C, D, E, F, G, H son dependientes de la temperatura, de las fracciones mol x_i de cada componente y de algunos de los coeficientes a (20 en total). Las reglas de mezclado empleadas son:

para a_2, B, a_{20}

$$X = \left(\sum_{i=1}^n x_i X_i^{1/2} \right)^2 \quad (1.59)$$

$$\text{para } a_1, D, E, F, G, H \quad X = \left(\sum_{i=1}^n x_i X_i \right) \quad (1.60)$$

$$C = \left(\sum_{i=1}^n x_i C_i^{1/3} \right)^3 \quad (1.61)$$

el subíndice i se refiere al componente puro i del total de n componentes y X significa cualquiera de las cantidades dadas a la izquierda. Los coeficientes a_i ($i=1, \dots, 20$) son dados en el artículo original (Bender, 1973), así como las funciones de la temperatura para el fluido puro.

En lo sucesivo las ecuaciones de estado serán identificadas de acuerdo al nombre de sus autores.¹ Para la versión original de Seave se usará Seave 1 y para la modificada Seave 3.

Como es de notarse, la ecuación de Harmens y la de Bender han sido implementadas teniendo ya en mente el tipo de proceso que se habrá de simular y más en especial el fluido involucrado directamente: El sistema N_2 -Ar- O_2 . Siendo este ternario - de gran importancia su estudio se remonta hasta hace unos 35 años, fecha desde la cual han aparecido en la literatura tanto datos experimentales de equilibrio como su predicción por medio de correlaciones y ecuaciones de estado.

Una amplia lista de datos experimentales puede ser encontrada en el artículo de Kwang et al. (1980), donde también es propuesta una correlación. Correlaciones adicionales son las presentadas por Latimer (1957) y Harmens (1970). Entre las ecuaciones de estado propuestas se hallan las dadas por Jacobsen et al. (1973 a,b). Sin embargo tanto las correlaciones como las ecuaciones de estado no cumplen con los requerimientos señalados al inicio de este capítulo para ser incluidas en este trabajo; porque si bien muestran una precisión aceptable en sus cálculos,-

su rango de condiciones de operación es limitado o su tratamiento computacional se vuelve engorroso al tener que usar hasta 33 coeficientes por componente.

Las ecuaciones de estado empleadas coinciden con las recomendadas por Harmens(1980) para la predicción del equilibrio en la tecnología criogénica.

1.4 Tipos de cálculo posible.

Los cálculos posibles con el programa CMIX, pueden ser divididos como en predicción de propiedades en una fase ya sea líquido o vapor y cálculo en dos fases o sea de equilibrio líquido-vapor. Estos son sumarizados en la Tabla 1.1. La forma en -- que se llevan a cabo los cálculos de equilibrio (punto de rocío de burbuja y expansión isotérmica) ha sido extensamente reportada en la literatura(Smith y Van Ness, 1980; Balzhiser et al., - 1979; Harmens, 1975; entre otros), por lo que solo se presenta una breve descripción de algunos de estos cálculos. La obtención de la presión y el volumen por medio de la ecuación de estado es realizada en forma directa, a excepción del volumen para las ecuaciones multiparamétricas, para el cual se requiere una solución iterativa. El cálculo de las propiedades calóricas (entalpía, entropía, etc.) es rendido por medio de una forma analítica o numérica en algunos casos. Todos estos cálculos han sido probados exitosamente tanto en el IMP como en la UAMI.

Determinación de puntos de burbuja y rocío de mezclas multicomponentes.

El estado de equilibrio para un sistema de dos fases(líquido

TABLA 1.1

Cálculos del programa CMIX.

Tipo de cálculo	Datos	Resultados
Temperatura de rocío	P, y	T, x
Temperatura de burbuja	P, x	T, y
Presión de rocío	T, y	P, x
Presión de burbuja	T, x	P, y
Flash isotérmico	T, P, z	L, V, x, y
Presión	T, v, z	P
Volumen	T, P, z	v
Constante de equilibrio	T, P, x, y	K
Cambio isotérmico de la entalpía. ¹	T, P, z	H

1 Para aquellas ecuaciones que se tiene este tipo de cálculo-- en forma analítica, también se calculan las funciones de -- desviación de la entropía, energía interna, energía libre -- de Helmholtz y energía libre de Gibbs.

NOTA: De los primeros siete tipos de cálculo ya se disponía -- con anterioridad.

do-vapor) es descrito por el siguiente grupo de ecuaciones, en las cuales n es el número de componentes distribuidos entre las dos fases:

$$K_i = y_i/x_i \quad 1 \leq i \leq n \quad (1.62)$$

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1 \quad (1.63)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (1.64)$$

donde K - la constante de equilibrio- es una función de la presión total del sistema, la temperatura y la composición de las fases, es decir:

$$K_i = K(P, T, x_i, y_i) \quad i = 1, n \quad (1.65)$$

Teniéndose un conjunto de $(n + 2)$ ecuaciones con $(2n + 2)$ -incógnitas, de modo que para definir el problema hay que especificar $(n + 1)$ variables; éstas son $(n - 1)$ fracciones mol y la temperatura o la presión dependiendo del tipo de cálculo. La otra variable es obtenida a partir de suma de fracciones mol.

La funcionalidad señalada de K_i ocasiona que el procedimiento de solución sea iterativo y para inicializarlo haya que establecer estimaciones de las $n + 1$ incógnitas (n fracciones mol y la temperatura o presión).

Cuando los valores fijados en la definición del problema son los referentes a la fase líquida para obtener los correspondientes al equilibrio con la fase vapor el cálculo es llamado - de punto de burbuja; mientras que para el caso contrario es conocido como punto de rocío. Determinando la temperatura o presión a obtener el nombre específico del cálculo.

La forma que se ha encontrado mas conveniente-desde el punto de vista computacional- para resolver este tipo de problemas es la mostrada por King (1980), la cual está basada en una linealización de la función objetivo en términos logarítmicos; así por ejemplo para el caso de la obtención de la temperatura de burbuja, la función obtenida es:

$$f(T, x_i) = \sum_{i=1}^n x_i K_i = 1 \quad (1.66)$$

que linealizada queda:

$$\Psi(T, x_i) = \ln \sum x_i K_i = 0 \quad (1.67)$$

donde K_i está expresada por:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \frac{f_i^l}{f_i^v} \quad (1.68)$$

siendo el criterio de equilibrio la igualdad de las fugacidades de las fases líquida y vapor.

Expresiones análogas son obtenidas para el cálculo de la presión de burbuja y de la temperatura y presión de rocío.

Evaporación instantánea isotérmica.

Un proceso de este tipo es el que se presenta al alterar la presión de la corriente de alimentación, ello ocasiona una separación de dos fases en equilibrio. Para poder realizar estos cálculos es necesario tener la certeza de que las condiciones de evaporación están acotadas por los puntos de rocío y burbuja de la mezcla. La definición del problema muestra además de

las $(n + 2)$ ecuaciones dadas por (1.62), (1.63) y (1.64), n -- ecuaciones adicionales correspondientes al balance de masa por componente:

$$F z_i = V y_i + L x_i \quad i = 1, \dots, n \quad (1.69)$$

donde F son las moles alimentadas, z_i su composición molar, V la cantidad de vapor resultante, y_i su fracción mol, L la cantidad de líquido y x_i su fracción mol. De manera que en total se tienen $(2n + 2)$ ecuaciones con $(2n + 2)$ incógnitas ($V, L, \bar{y}_n, \bar{x}_n$).

Aplicando la ecuación (1.62) a (1.69) se obtienen las ecuaciones para la solución:

$$x_i = \frac{F z_i}{L + V K_i} \quad i = 1, \dots, n \quad (1.70)$$

$$y_i = x_i K_i \quad i = 1, \dots, n \quad (1.71)$$

donde para empezar la resolución es necesario nuevamente dar estimaciones iniciales de las $(2n + 2)$ incógnitas.

La función objetivo usada para la convergencia es la propuesta por Rice y Rachford (King, 1980)

$$f(L, \bar{x}, \bar{y}) = \sum_{i=1}^n x_i - \sum_{i=1}^n y_i = 0 \quad (1.72)$$

que en términos logarítmicos es:

$$\psi(L, x, y) = \ln \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{\sum_{i=1}^n y_i} = 0 \quad (1.73)$$

Cálculo de la presión.

Debido a que todas las ecuaciones de estado usadas en es-

te trabajo son explícitas en presión, el cálculo de ella se realiza de forma directa mediante la evaluación de la función correspondiente con los datos señalados en la Tabla 1.1.

Cálculo del volumen.

Para calcular el volumen del fluido, el procedimiento de solución es diferente para las ecuaciones cúbicas y para las multiparamétricas. En virtud, de que en las primeras se cuenta con la ventaja de poder llevar a cabo la resolución en forma analítica; esto es, la obtención de tres raíces reales, la menor correspondiente al volumen del líquido y la mayor al del vapor. La tercera raíz de la ecuación entonces carece de significado físico al encontrarse dentro de la región de equilibrio inestable.

Cuando la solución arroje como resultado una sola raíz real, es el caso de existencia de una fase y si las tres raíces reales son iguales, las condiciones corresponden al punto crítico.

La forma y no linealidad de las ecuaciones multiparamétricas no hace posible obtener el volumen de forma analítica, haciendo necesario el uso de un método numérico para su búsqueda; como ésta ha de realizarse tanto en la fase líquida como en la fase vapor es conveniente fijar estimaciones iniciales adecuadas para cada fase. Para el líquido se utiliza la ecuación de Racket (Reid et al., 1977); mientras que para el vapor la ecuación de gas ideal. El método numérico mas conveniente para hallar el volumen deseado es el de Regula Falsi, ya que con él es posible garantizar su existencia en la fase establecida.

Cálculo de la constante de equilibrio.

La constante de equilibrio es obtenida directamente mediante la evaluación de las fugacidades en las fases líquido-vapor de acuerdo a la ecuación (1.68).

Obtención de la entalpía.

Para la evaluación de la entalpía en forma analítica se siguieron los lineamientos presentados por Reid et al. (1977). Sea J el valor de una propiedad termodinámica de una sustancia pura o mezcla de composición fija, a P y T fijas; si J^0 es el valor de J a la misma temperatura y composición pero en un estado de gas ideal y a una presión de referencia P^0 , entonces se define una función de desviación $J - J^0$, que representa la diferencia de esa propiedad en sus condiciones actuales (ya sea líquido o vapor) con respecto al gas ideal.

Primeramente se desarrolla la función de desviación para la energía libre de Helmholtz A , en virtud de que a partir de ella las demás funciones de desviación son fácilmente derivables. Las expresiones de ellas son las siguientes:

$$A - A^0 = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dv - RT \ln \frac{V}{V^0} \quad (1.74)$$

$$S - S^0 = - \frac{\partial (A - A^0)}{\partial T} \Big|_V = \int_{\infty}^V \left[\left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V - \frac{R}{V} \right] dv + R \ln \frac{V}{V^0} \quad (1.75)$$

$$G - G^0 = (A - A^0) + (Z - 1) \quad (1.76)$$

$$U - U^0 = (A - A^0) + T (S - S^0) \quad (1.77)$$

$$H - H^0 = (U - U^0) + RT (Z - 1) \quad (1.78)$$

donde S es la entropía, G la energía libre de Gibbs, U la energía interna, H la entalpía y Z ($=Pv/RT$) el factor de compresibilidad obtenido al resolver la ecuación de estado para el volumen.

Una vez conocidos los valores numéricos de las funciones de desviación y calculando el valor de la propiedad en el estado de gas ideal se llega al valor de la propiedad a sus condiciones actuales; hasta el momento se tiene solo para la entalpía y la entropía.

Este tipo de procedimiento se lleva a cabo para solo dos ecuaciones de estado: Una cúbica, Peng Robinson y una multiparamétrica, Lee-Kesler. Sin embargo en busca de la generalidad que deben tener este tipo de programas se hace el cálculo numérico de la entalpía debido a que es la propiedad termodinámica que mas se necesitaría posteriormente (balances de energía en el simulador). Para ello se parte de la siguiente ecuación:

$$H - H^0 = \int_{\infty}^v \left[T \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_v - P \right] dv + RT (Z - 1) \quad (1.79)$$

pero debido al problema que presenta su integración numérica — por el límite inferior, es transformada en términos de la densidad molar ρ :

$$H - H^0 = \int_0^{\rho} \left[T \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_{\rho} - P \right] \frac{d\rho}{\rho^2} + RT (Z - 1) \quad (1.80)$$

para la evaluación de la derivada se emplea una interpolación de segundo orden, en tanto que para la integración se usa la forma trapezoidal (Luthe et al., 1982). El comportamiento de la derivada es mostrado en la Fig. 1.1; notándose que en incrementos entre 0.05 y 0.005 es donde se adopta un comportamiento estable.

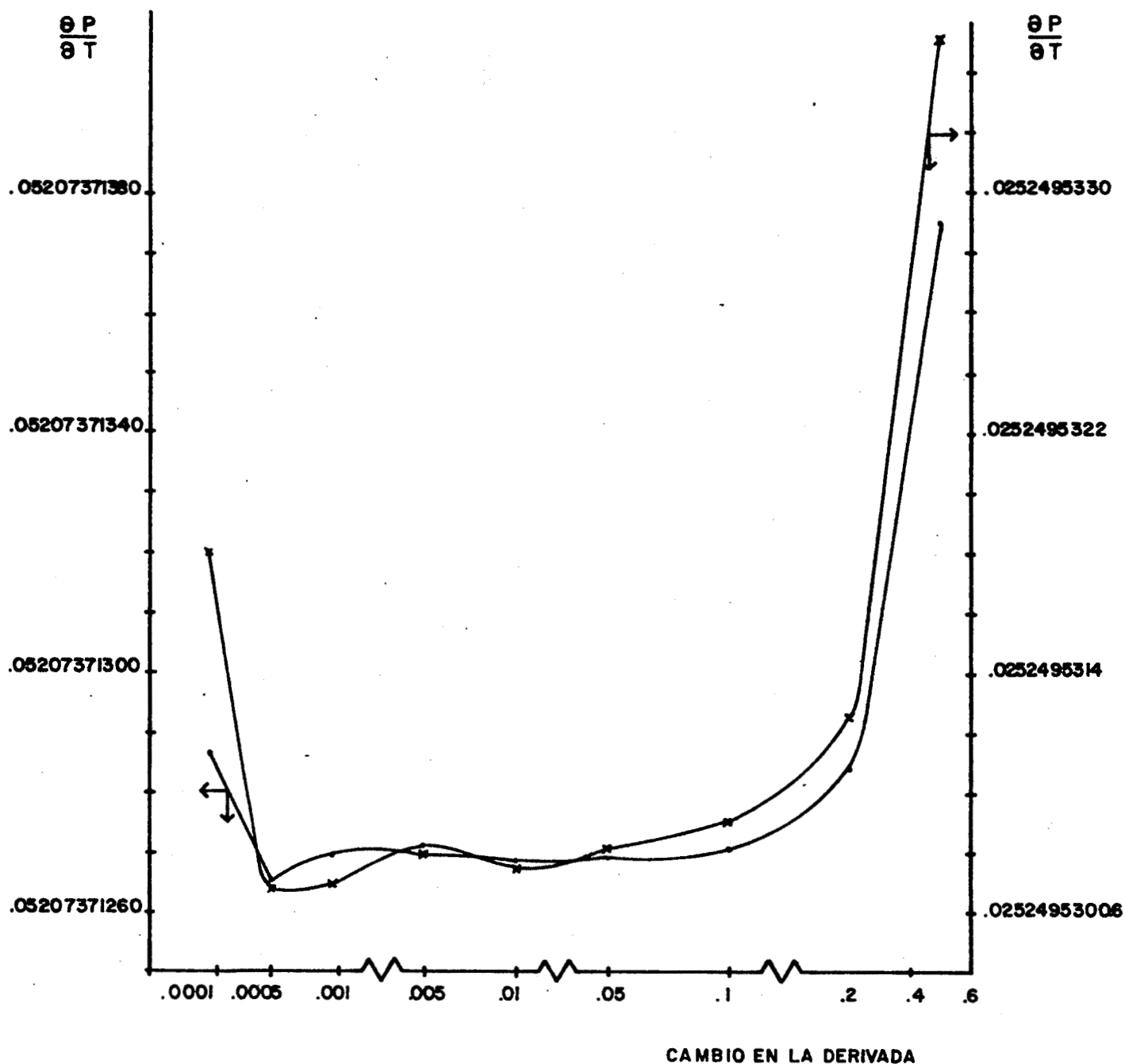


FIG.- 1.1 COMPORTAMIENTO DE LA DERIVADA DE LA EC. (1.80) PARA DOS SUBINTERVALOS DE INTEGRACION

La evaluación de la integral es mostrada en la Fig. 1.2. En ella se nota que es después de 80 intervalos cuando su valor ya no varía significativamente. Para los cálculos posteriores se adopta un cambio en la derivada de 0.05 con 100 subintervalos para la integral.

Para la comparación de los resultados obtenidos tanto en forma analítica como numérica, se usan los dos artículos publicados por Weber (1980 a,b), en ellos presenta los resultados logrados al calcular cambios isotérmicos de entalpía para dos ecuaciones de estado: Peng-Robinson y BWR; tanto para fluidos puros como para mezclas.

En la Tabla 1.2 se muestra una comparación de los valores alcanzados en este estudio así como los encontrados por el cita do autor, para una mezcla binaria de metano-etano.

La expresión para la entalpía de acuerdo a la ecuación de Peng-Robinson usada en este trabajo dá mejores resultados a la empleada por Weber(1980, b); además su desviación de los valores experimentales es consistente al variar entre el 8 y el 11%, este comportamiento contrasta con lo reportado en el artículo referido, donde sus variaciones van desde un 53 hasta un 6%.

La evaluación hecha por el procedimiento numérico muestra las mismas características que la forma analítica, según se observa en las ecuaciones de Peng-Robinson y Lee-Kesler; para todos los casos la desviación entre las formas analítica y numérica son mayores en la primera ecuación, aunque esas diferencias sean menores al 3.6%. Para las restantes ecuaciones solo se utiliza la evaluación numérica, dando siempre resultados confiables. Si bien las ecuaciones multiparamétricas ofrecen en ca-

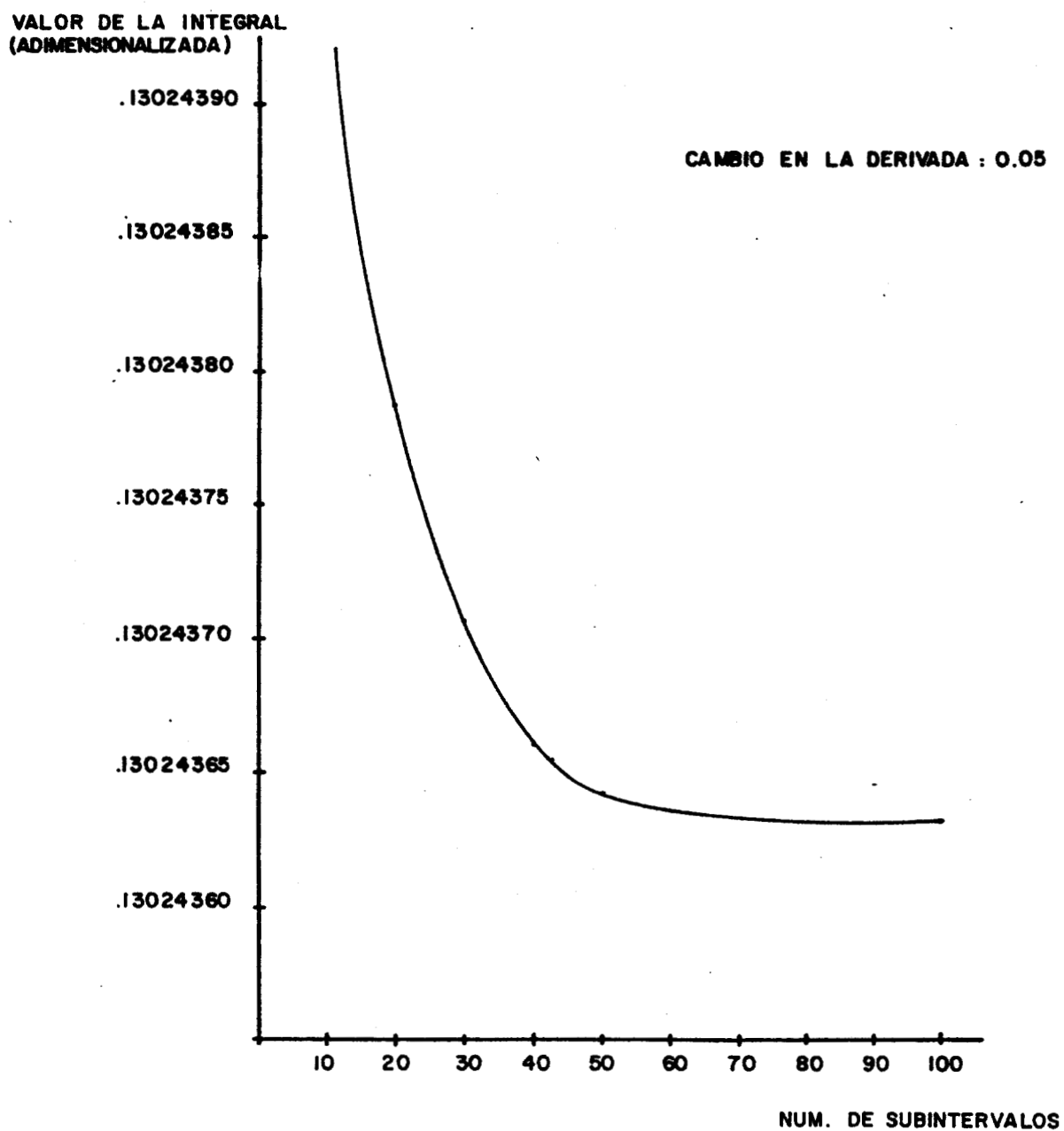


FIG-1.2 EVALUACION NUMERICA DE LA INTEGRAL
DADA EN LA EC.(1.80)

TABLA 1.2

Cambio Isotérmico de Entalpía (cal/gmol)¹
para CH₄-C₂H₆ (0.477- .523) a 311.61°K

Ecuación Presión (BAR)	Experimental	Peng-Robinson ²	Peng-Robinson		Soave 1 Numérica	Soave 3 Numérica	Starling Numérica	Lee-Kesler	
			Analítica	Numérica				Analítica	Numérica
14.28	- 107.061	- 164.029	- 119.158	- 119.436	- 113.196	- 107.645	- 111.449	- 104.088	- 104.106
% DESV	-	53.00	11.30	11.50	5.73	0.54	4.10	2.77	2.76
28.56	- 225.548	- 210.297	- 246.843	- 247.427	- 235.314	- 223.033	- 232.655	- 216.527	- 216.613
% DESV	-	6.76	9.44	9.70	4.32	1.11	3.15	3.99	3.96
42.84	- 348.978	- 258.017	- 384.269	- 385.192	- 367.825	- 347.584	- 365.462	- 338.907	- 339.124
% DESV	-	26.06	10.11	10.37	5.40	0.39	4.72	2.88	2.82
57.12	- 487.465	- 306.657	- 532.102	- 533.402	- 511.844	- 482.932	- 511.341	- 472.719	- 473.136
% DESV	-	37.10	9.15	9.42	5.00	0.95	4.89	3.02	2.94
71.4	- 637.646	- 354.788	- 689.027	- 690.744	- 666.752	- 629.906	- 669.546	- 618.114	- 618.771
% DESV	-	44.36	8.05	8.32	4.56	1.21	5.00	3.06	2.96

1 No se incluye Bender y Harmens al no ser apropiadas para este sistema.

2 Reportado por Weber, (1980, b)

% DESV= $\frac{\text{exp.} - \text{calo.}}{\text{exp.}} \times 100$

si todos los casos resultados superiores a los encontrados con las cúbicas, la versión modificada de Soave logra alcanzar los valores mas precisos.

1.5 Conclusiones.

Debido a que el programa CMIX es capaz de realizar algunos de los cálculos termodinámicos mas usualmente encontrados en la ingeniería química, resulta de gran ayuda en la solución de los problemas involucrados en esta área y campos afines. El enfoque sistemático con el que está construido lo hace apropiado para llevar a cabo estudios comparativos de la evaluación de cálculos de equilibrio y de una fase mediante diferentes ecuaciones de estado, las cuales son de una fácil incorporación al programa.

Las ecuaciones de las que consta el programa son las que han mostrado las mayores ventajas por su eficiencia computacional y su precisión en el cálculo. Siendo las cúbicas mejores generalmente en el primer aspecto, al poderse evaluar sus propiedades en forma directa. Las ecuaciones multiparamétricas suelen mostrar resultados mas precisos que las anteriores (aunque las excepciones suelen ser frecuentes), sin embargo la obtención numérica del volumen requerido, así como la funcionalidad mas compleja de sus parámetros tienden a aumentar el tiempo de cómputo.

La evaluación numérica de la entalpía muestra resultados que se comparan favorablemente con los obtenidos mediante procedimientos analíticos y con valores experimentales, aunque el tiempo de cómputo se ve aumentado por el número de subintervalos empleados para la evaluación de la derivada y la integral.

2. EL SIMULADOR DE PROCESOS.

INTRODUCCION

El desarrollo de un simulador de procesos en estado estacionario está enfocado principalmente a la realización de los balances de materia y energía correspondientes, así como al análisis del efecto de posibles cambios en el diseño y operación de un proceso en particular; teniendo por ello una amplia gama de usuarios potenciales ya que puede ser una herramienta para ayudar al estudiante a trasladar sus conocimientos teóricos a un campo mas práctico o bien a nivel industrial ofrece la alternativa de obtener buenos diseños a bajo costo.

Las formas en que se puede integrar un simulador de procesos pueden ser clasificadas en tres -una discusión mas amplia sobre tales tópicos puede ser encontrada en Westerberg et al., (1979).

- 1- Sistema de simulación simple- Se caracteriza porque las ecuaciones para la simulación representan directamente los balances de materia y energía y la relación entre las corrientes de entrada y salida. La especificación del diagrama de flujo de información se hace mediante una lista de corrientes interconectadas.
- 2- El simulador modular secuencial- Este tipo de alternativas se basan en que las relaciones que describen cada operación unitaria puedan ser representadas por medio de una subrutina donde la acción es la siguiente:

Dadas: Condiciones de alimentación y parámetros de equipo

Calcula: Por balances de materia, el flujo —
por componentes del producto
Por balances de energía, la entalpía del producto.

3- Simulación por ecuaciones simultáneas- Se fundamenta en la representación de un proceso químico por medio de un conjunto de ecuaciones no lineales simultáneas, las cuales incluyen las relativas al modelo, las especificaciones de diseño y las de conexión entre los equipos, resolviéndose todas — las ecuaciones a la vez.

Las dos últimas alternativas han sido las mas usadas en — los últimos años debido a su generalidad. Siendo la forma modular la de mas fácil acceso y expansión por su clara distinción entre los diferentes módulos, en tanto que la última ha demostrado ser superior para tratar problemas con recirculaciones — complejas por su solución directa (Babcock y Stutzman, 1982). Debido a que el simulador de procesos empleado se encuentra comprendido dentro del segundo grupo, en la sección 2.1 se hace un análisis mas detallado sobre él.

La conjunción de un simulador de procesos con un programa — como el CMIX, ofrece un sistema de simulación completo al contar con una gran variedad de formas para la evaluación de las — propiedades termodinámicas. Sin embargo ello trae consigo un aumento en la magnitud del programa, por lo que es indispensable tener un medio eficaz para usar el programa completo, hallándose en el segmentador de la Cyber 173 una alternativa adecuada — para tal fin.

2.1 Estructura variable y estructura fija en los simuladores modulares secuenciales.

La filosofía básica de este tipo de programas es que cada unidad de procesamiento químico está representada como un modelo matemático individual llamado módulo unitario. El sistema entonces se caracteriza porque cada módulo unitario va a ser capaz de calcular todas sus variables de salida (temperatura, presión, flujo, etc.) dadas las variables de la corriente alimentada y los parámetros de diseño del equipo, el programa debe asegurar que ese resultado sea a su vez la alimentación del siguiente módulo unitario, siempre y cuando no se trate de un producto final. De acuerdo a esta condición, los simuladores pueden ser clasificados en dos categorías: estructura variable y estructura fija.

En los programas de estructura variable el programa ejecutivo debe ser modificado de acuerdo al problema específico, éste se hace por medio de llamadas a las subrutinas necesarias, por lo que se obtiene un sistema de simulación flexible cuya complejidad solo depende del proceso que se esté trabajando; su principal desventaja es la falta de experiencia y/o conocimientos del usuario para elaborar el programa ejecutivo a fin de lograr una simulación apropiada.

En los simuladores de estructura fija el programa principal es siempre el mismo independientemente del tipo de proceso a trabajar, por lo que es el archivo de datos el encargado de transferir la información de las corrientes entre los módulos, estableciendo de tal modo la secuencia de cálculo.

Acerca de este tipo de programas se han mencionado como sus principales desventajas el hecho de que conforme se aumenta el -

número de subrutinas su complejidad vaya también en aumento (Motard et al., 1975) y que comunmente consuman mas tiempo que los sistemas simples (Westerberg et al., 1979). Motard et al.(1975) señala otra dificultad adicional, que es la necesidad de cargar a la memoria de la computadora todo el programa completo sin importar que tipo de problema se esté estudiando.

En este tipo de programas, la descripción de las corrientes estandarizada(su contenido se da posteriormente); el archivo de datos es el que representa la definición del problema, así como el que dirige junto con el programa principal su solución, la elaboración del archivo no requiere mayores conocimientos, ya que es formado con la información obtenida del diagrama de flujo del proceso, esta característica hace que sea accesible a un gran número de usuarios.

En general, se puede decir que los simuladores escritos en forma modular son convenientes porque se tiene una definición directa del problema al transformar el diagrama de flujo del -- proceso en su correspondiente diagrama de flujo de información, la incorporación de nuevos módulos unitarios se hace de una manera sencilla y por último, el usuario puede claramente saber -- que información de las corrientes debe suministrar, así como -- también que parámetros de equipo son requeridos.

2.2 La unión del simulador y del CMIX.

Las ecuaciones de estado han resultado ser atractivas para el uso en simuladores de procesos porque ellas proveen un conjunto completo de propiedades internamente consistentes para algún fluido puro o mezcla usando solo un número relativamente pequeño de parámetros de entrada. En el pasado el uso de ecuacio-

nes de estado en la simulación de procesos se veía restringido por el limitado rango de aplicación tanto en condiciones de operación como de componentes, pero los recientes avances tendientes a ampliar esos rangos han contribuido a su creciente empleo.

El simulador original(Chapela et al., 1970) se valía de la correlación de Chao y Seader(1961) para el cálculo de propiedades termodinámicas, lo cual presentaba los inconvenientes ya señalados, es por ello que al disponer de un programa de las características del CMIX su unión con el simulador representaba una amplia gama de posibilidades para la simulación de procesos.

Para realizar la citada unión había que considerar varios aspectos, primeramente ambos programas debían conservar su estructura modular original; las modificaciones que tuvieran que hacerse a las subrutinas implicadas serían mínimas a fin de no complicarlas en exceso; estas modificaciones se harían en el menor número de subrutinas posibles.

Forma de la unión.

Cuando se pensó en realizar la unión del CMIX con el simulador de procesos, se tomaron en cuenta dos requerimientos principales del simulador:

- 1- El simulador tenía que poder hacer uso del banco de datos -- del CMIX.
- 2- El simulador podría disponer de cualquiera de los tipos de -- cálculo del CMIX.

Para ello se necesita que para cualquiera de las dos alternativas la "entrada" al CMIX por medio del simulador sea única. Esa entrada no puede ser otra que el programa principal del CMIX pe

ro ahora convertido en una subrutina mas del simulador(CMXSUB). Ahora bien, la subrutina que sirve de interfase entre el simulador y el "programa principal" del CMIX tiene que ser diferente- cuando se trata solo de leer propiedades o cuando se quiere rea- lizar algún tipo de cálculo, ésto motivado porque lo primero se hace solo una vez durante toda la ejecución del programa, mien- tras que lo segundo puede requerirse varias veces.

Para la lectura de propiedades se crea la subrutina CONST1 que se encarga de transmitir las propiedades físicas leídas de- los COMMON del CMIX a los del simulador. Además se crea un nue- vo número asociado al tipo de cálculo (ver Cap. 1), el "ICAL" - igual a cero, que significa que durante esta entrada al CMIX so- lo se leen las propiedades del banco de datos. Esta subrutina - también se encarga de transmitir los parámetros de control del- CMIX leídos como parte de los datos del simulador a él, por me- dio de sus COMMON etiquetados.

Cuando se trata de hacer uso de los cálculos termodinámicos del CMIX, la situación es totalmente diferente debido a que ya no - es necesario leer las propiedades y si realizar algún cálculo - de equilibrio o de entalpía. Para ésto se implementa una nueva- subrutina (CMXENL) que es la encargada de ajustar el flujo de - información entre ambos programas, ya que trabajan en diferen- tes sistemas de unidades. Las condiciones de operación están da- das por el módulo unitario, mientras que el tipo de cálculo por- la subrutina a la que haga mención el módulo y son transmitidos por COMMON etiquetados y por argumentos de las subrutinas.

Así por ejemplo, la subrutina para el cálculo de punto de rocío queda como sigue:

```

SUBROUTINE PROC (TERO)
  DIMENSION      XP(20)
  DIMENSION XX(20),YY(20),ZZ(20),EQ(20)
  COMMON/PROPIED/IC(20),W(20),DD(20),VM(20),PC(20),TC(20),
1  WM(20),AE(20),BE(20),CE(20),DE(20),EE(20),NOM(20),PR(20),
  IN,P,IENTALP
  COMMON/EQUIL/X(20),Y(20),Z(20),E(20),N,TCL2
  T = TERO $ DT=1.0 $ K=1
  IF(IENTALP.EQ.10HCMIX ) GO TO 300
6  CALL EQUILIB (TERO)
  DO 2 I=1,N
2  XP(I) = Y(I)/E(I)
  S = 0.0
  DO 3 I=1,N
3  S=S+XP(I)
  FO = ALOG(S) $ TEROI = TERO + DT $ CALL EQUILIB (TEROI) $SS=0.0
  DO 5 I=1,N
5  SS = SS + Y(I)/E(I)
  FOI=ALOG(SS) $ VAR=(FOI-FO)/FO $ IF(ABS(VAR).LT.0.00125) GO TO 1
  TERC = TERO - DT/VAR
  IF(ABS(FO).LT.TOL2)GO TO 10
  DO 7 I=1,N
7  X(I) = XP(I)/S
  IF(K.GT.99)GO TO 21 $ K=K+1 $ GO TO 6
10  CONTINUE
  RETURN
1  TERO = T + 100. $ GO TO 6
21  WRITE(10,15)T $ GO TO 10
15  FORMAT(2X,*50 ITERACIONES SIN CONVERGENCIA,VALOR DE T= *,E15.8,5X,
1  * PROC *)
300  JCAL=1
  PSI=P
  KPHA=3
  DO 301 I=1,N
  ZZ(I)=Y(I)
301  CONTINUE
  CALL CMXENL(JCAL,KPHA,TERO,PSI,XX,YY,ZZ,VOL,EQ,HENT)
  DO 302 I=1,N
  X(I)=XX(I)
  E(I)=YY(I)/XX(I)
302  CONTINUE
  RETURN

```

END

Cabe hacer notar que en esta nueva versión del simulador - es posible seguir haciendo uso de la correlación de Chao y Seader(1961) mediante la selección de los parámetros de control le idos durante el inicio del programa.

2.3 Segmentación del simulador en la Cyber 173

La alternativa de poder ofrecer un simulador de procesos a una buena cantidad de usuarios potenciales hizo que se pensara en la estructura fija como la más apropiada para estos fines, - sin embargo las desventajas mencionadas anteriormente requerían de cierta atención con el objeto de que se pudiera contar con - un sistema tanto confiable como eficiente.

La manera que se encontró más apropiada para salvar esos - obstáculos fue por medio de la segmentación del programa comple te, esto es dividiéndolo en partes de modo que su uso sea más - conveniente. La partición del programa se hace de forma tal que cada segmento tenga subrutinas afines, así por ejemplo, en una- de ellas se tiene exclusivamente el programa principal, en otra las subrutinas de preprocesamiento de datos y control y en o- - tras los diversos equipos; de modo similar se divide la parte - correspondiente al cálculo de propiedades termodinámicas seccio nando en este caso de acuerdo a las subrutinas de control, ecua ciones de estado y método numérico de solución.

La segmentación en una computadora consiste básicamente en elaborar un procedimiento según el cual solo se mantenga en la- memoria principal la fracción del programa que está siendo eje- cutada, mientras que las demás fracciones se encuentran en una- memoria secundaria para ser transferidas a la principal en cu an to sean requeridas; todo esto permite ejecutar programas de ---

gran tamaño, aunque el tiempo de cómputo puede verse incrementado sine se realiza una segmentación eficiente de modo que se reduzca al mínimo la transferencia de la memoria auxiliar a la principal de la computadora. Pensando en éste se hace la segmentación de forma tal que se reduzca en lo más posible dicha transferencia, para ello se ubica en la memoria principal(segmento -- raiz) además del programa ejecutivo todas las subrutinas que son constantemente llamadas, como las correspondientes al cálculo de las propiedades termodinámicas y al equilibrio químico, ya que -- por ejemplo para la resolución de la torre de destilación se requieren calcular la constante de equilibrio, la temperatura de burbuja y las entalpías de líquido y vapor(cuatro llamadas al -- CMIX) para cada plato en cada iteración, así que el número total de llamadas son:

$$LL = 4 \times M \times IT \quad (2.1)$$

donde: LL - cantidad total de llamadas
a las subrutinas del cálculo
de propiedades.

M - número de platos de la torre.

IT - número de iteraciones.

En los siguientes segmentos se colocan las subrutinas que contienen a los módulos unitarios en base a que algunos de ellos se llaman en más de una vez durante la solución del problema. Los dos últimos segmentos contienen las subrutinas que se emplean durante la fase de preprocesamiento de datos e impresión de resultados y las necesarias para resolver procesos con recirculaciones.

Con la organización y segmentación del programa hecha de a-

cuerdo a lo ya mencionado el simulador presenta las siguientes características:

- 1- El hacer modificaciones a subrutinas ya existentes o al incorporar nuevas, su compilación puede hacerse por separado.
- 2- Solo es necesario cargar a la memoria principal de la computadora la parte del programa que se desee ejecutar.
- 3- La transferencia de información entre la memoria principal y la secundaria es mínima.

Por lo tanto se nota que las dificultades señaladas para los simuladores de estructura fija son parcial o totalmente evitadas.

2.4 El simulador de procesos (SIMIX).

Como ya se dijo con anterioridad el programa ejecutivo es siempre el mismo independientemente del proceso a simular, y es el encargado del manejo de información desde su fase de entrada (datos) hasta su fase de salida (resultados), así como de coordinar los cálculos secuenciales tomando en cuenta el carácter iterativo de los ciclos de recirculación. Primeramente se lee la información de las corrientes, los parámetros de diseño de equipo, las propiedades de los componentes del banco de datos, los controles de impresión y la secuencia de cálculo. Posteriormente se realizan las llamadas a los módulos unitarios de acuerdo al orden fijado y por último se hace la presentación de todas las corrientes del proceso. A continuación se abunda sobre estos puntos.

Datos y preprocesamiento.

En un programa de estructura fija la información que se suministra al inicio de la ejecución es de gran importancia ya -- que ella desempeña un papel preponderante durante la solución -- del problema. Los datos requeridos son principalmente los relacionados a la especificación de las corrientes, los parámetros de diseño de equipo, los de control y el número de identificación y nombre de los componentes, además de establecer la se---cuencia de cálculo.

Antes que todo es conveniente transformar el diagrama de -- flujo del proceso(Fig. 2.1) a una forma mas apropiada para su -- simulación, ésto se hace al integrar el diagrama de bloques correspondiente --diagrama de flujo de información-- Fig. 2.2 (ver-- Sec. 3.4), el cual contiene todos los módulos unitarios pertinentes y las corrientes que los unen. La asignación operación -- unitaria-- módulo unitario no es necesariamente uno a uno. En base a este último diagrama es posible ir formando la matriz de -- corrientes, el contenido de esta matriz es un vector renglón para cada corriente cuyo contenido(Chapela et al.,1970) es el siguiente:

- 1- Número de identificación de la corriente.
- 2- Número del módulo del que sale.
- 3- Número del módulo al que entra.
- 4- Número de variables a iterar(solo para problemas con recircu-- lación).
- 5- Estado físico.
- 6- Temperatura.
- 7- Presión.
- 8- Entalpía.

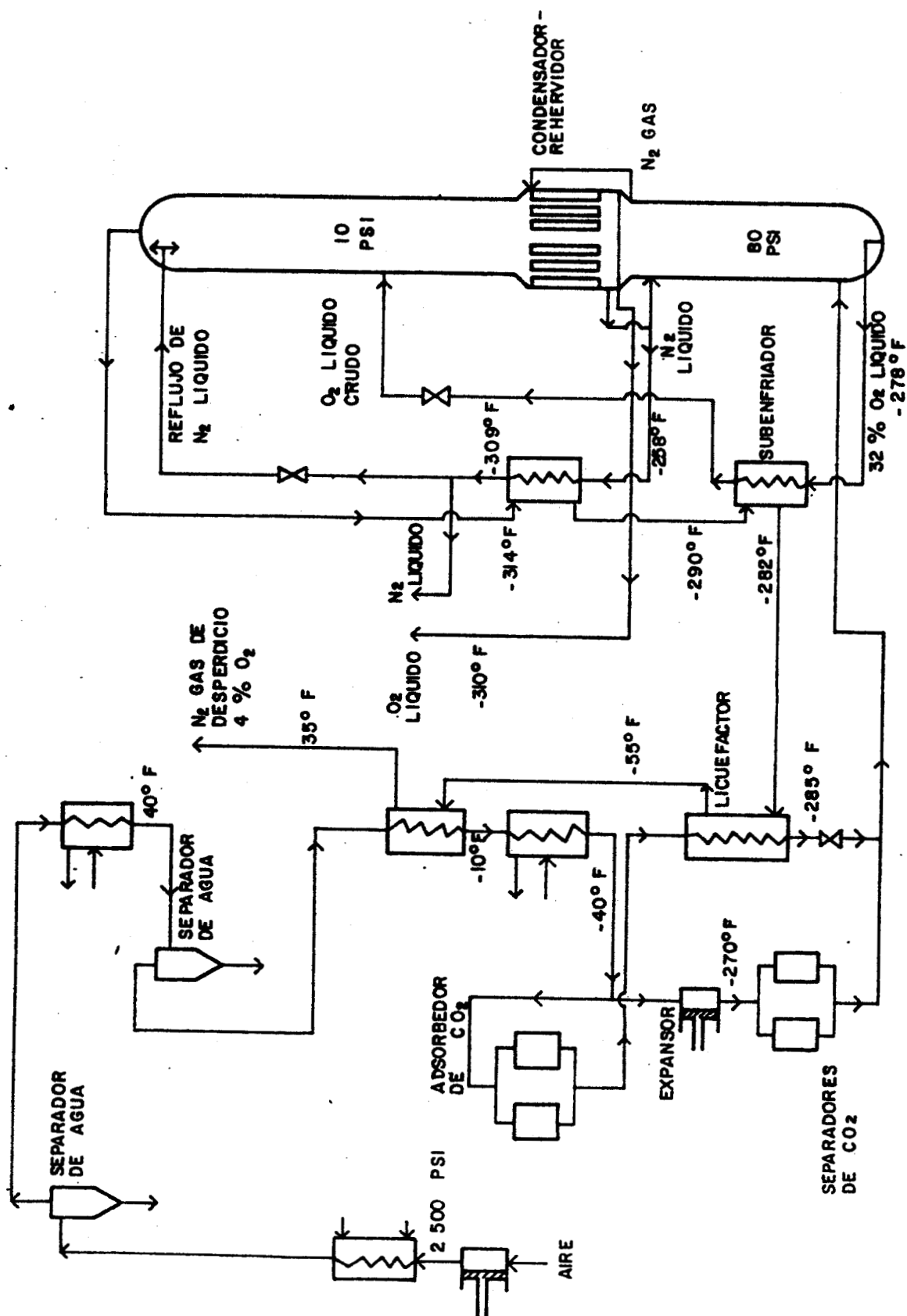


FIG.- 2.1 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO

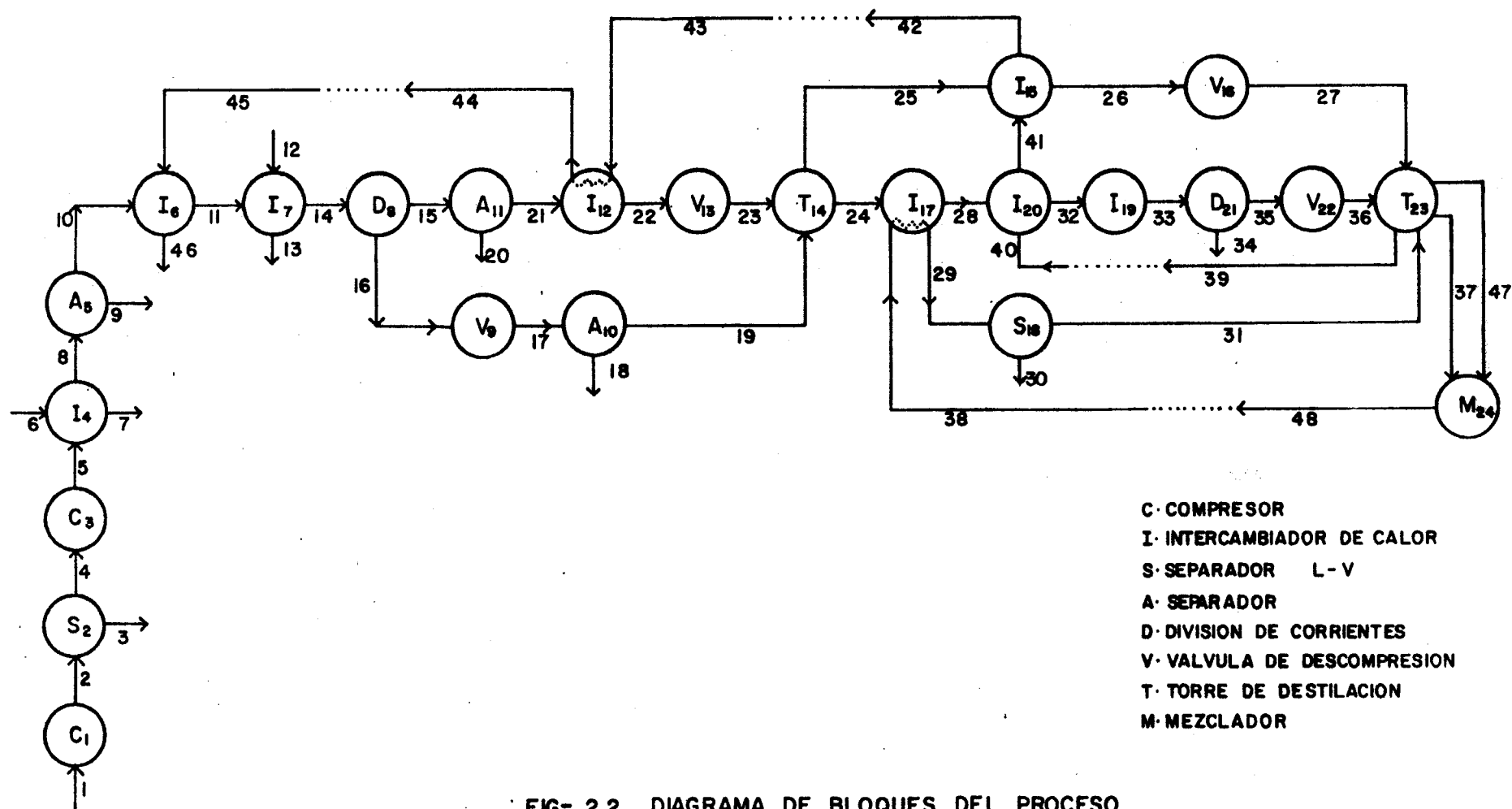


FIG- 2.2 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO

- 9- Flujo de líquido.
- 10- Flujo de vapor.
- 11- Arreglo para los flujos por componente en fase líquida.
- 12- Arreglo para los flujos por componente en fase vapor.

Esta matriz salvo las corrientes de alimentación va siendo construida conforme se resuelve cada módulo unitario.

De manera semejante es necesario construir una matriz de - equipos en la que se almacenen sus parámetros respectivos; en - la Tabla 2.1 se dan los equipos necesarios para el proceso mos- trado en la Fig. 2.1 y sus parámetros necesarios. En esta ma- triz cada equipo va a ser identificado mediante su nombre y un- índice numérico el cual va a servir para ordenar la secuencia - de cálculo.

Todos los datos alimentados como parte de la matriz de co- rrientes y de equipos son almacenados en archivos de acceso di- recto.

Los parámetros de control leídos son aparte de los ya cita- dos los necesarios para el CMIX. También son requeridos en este archivo de lectura el título del trabajo y su fecha de ejecu- ción.

Cuando se quiere hacer uso de coeficientes de interacción- binaria para una ecuación de estado es necesario adicionar un - nuevo archivo de lectura que los contenga.

El programa tiene capacidad para manejar hasta 50 corrien- tes, 20 componentes y 50 equipos.

TABLA 2.1

DESCRIPCION DE EQUIPOS.

NOMBRE	ACCION	PARAMETROS
BOMBA01	Compresión isotérmica reversible.	Cambio de presión.
CAMECL2	Intercambio de calor.	Temperatura de salida de una corriente o carga térmica.
MEZCLA1	Divide una corriente de alimentación.	Fracción correspondiente a cada corriente de producto
MEZCLA2	Mezcla m^1 corrientes.	
MEZCLA3	Separa una mezcla - de dos fases en cada una de ellas.	
COMPRS1	Expansión a entalpía constante.	Cambio de presión.
ABSORC3	Separa un componente de la alimentación.	Número del componente a separar.
DESTILL	Cálculo de una columna de destilación. ²	Número de platos, - de alimentaciones, - de extracciones del líquido, del vapor - de cargas térmicas. Localización de los platos de alimentación, extracción y - cargas térmicas. -- Vector inicial de - temperatura. Reflujo y recuperaciones

1 número total de corrientes.

2 Wang y Henke (1966)

La fase de cálculo.

Los cálculos en el simulador son realizados mediante los módulos unitarios, los cuales a su vez guardan una estrecha relación con la parte correspondiente a las subrutinas del CMIX. Los módulos pueden requerir también de la subrutina de balance de entalpía y por lo general de la de comprobación de fase de las corrientes de entrada y/o salida. Dada la importancia que tiene este aspecto se emplea una comprobación mediante el cálculo de puntos de burbuja y rocío.

El hecho de que con un simulador de procesos se persiga poder resolver un gran número de problemas trae consigo que el programa crezca considerablemente. Por lo que en los simuladores de estructura fija se debe tener un buen diseño tanto internamente como para su manejo externo. En cuanto al primer punto en la Fig. 2.3 se muestra el diagrama de bloques del programa completo, en él, "equipo" se refiere a cualquiera de los módulos unitarios y se señalan los tipos de cálculos termodinámicos que pueda requerir. Cualquiera de los bloques marcados como FLASH, PBUR, PROC, ENTALPI Y EQUILIB, sirven para acomodar sus parámetros a las condiciones del CMIX. Este nivel sería el correspondiente únicamente al simulador. En el siguiente nivel se encuentran CMXENL y CONST1 o sea las subrutinas de interfase entre los dos programas. Por último en el tercer nivel esta la parte correspondiente al CMIX, conteniendo sus subrutinas de estimaciones iniciales, método numérico de solución y ecuaciones de estado además de la de escritura de resultados. En la Tabla 2.2 se da una breve descripción de la función de cada subrutina

En lo referente al manejo externo del programa, la segmen-

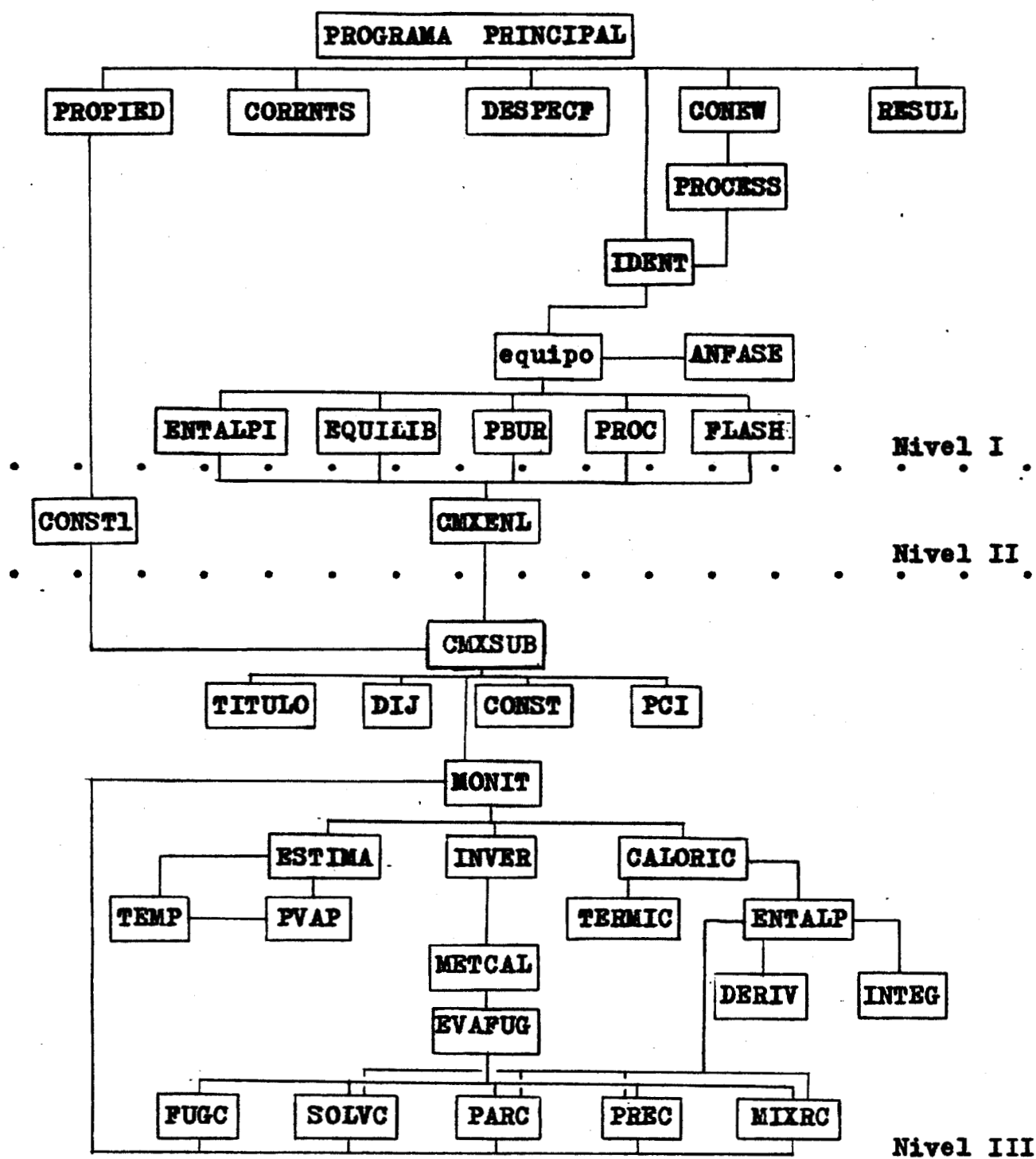


Fig. 2.3 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL
PROGRAMA DE SIMULACION

Tabla 2.2

Descripción de subrutinas del simulador.

NOMBRE	FUNCION
Nivel I	
PROPIED	Coordina la lectura de propiedades de los componentes.
CORRNTS	Forma la matriz de corrientes.
DESPECT	Forma la matriz de equipos.
CONEW	Método numérico para solución de recirculaciones.
PROCESS	Resuelve el problema de recirculaciones.
RESUL	Impresión de resultados finales.
IDENT	Llama y comprueba la existencia del módulo a ejecutar.
equipo	Cualquiera de los equipos referidos en la Tabla 2.1.
ANFASE	Comprobación de fase.
ENTALPI	Coordina el cálculo de entalpías.
EQUILIB	Coordina el cálculo de la constante de equilibrio.
PBUR	Coordina el cálculo del punto de burbuja.
PROC	Coordina el cálculo del punto de rocío.
FLASH	Coordina el cálculo del flash isotérmico.
Nivel II	
CONST1	Subrutina de unión para lectura de propiedades.
CMXENL	Subrutina de unión para cálculos con CMIX.
Nivel III	
CMXSUB	Llama a las subrutinas de lectura de propiedades, control e impresión de resultados de CMIX.
CONST	Lee las propiedades de las sustancias.
DIJ	Arma la matriz de coeficientes de interacción binaria.

Continuación.

Descripción de subrutinas del simulador.

NOMBRE	FUNCION
PCI	Cálculo del punto crítico ideal.
TITULO	Impresión de resultados de CMIX.
MONIT	Distribuye la información de acuerdo al cálculo.
ESTIMA	Controla el cálculo de estimaciones iniciales.
TEMP	Estima temperaturas de burbuja y rocío iniciales.
PVAP	Calcula presiones de vapor.
INVER	Invierte el cálculo para puntos de burbuja y rocío.
CALORIC	Calcula la entalpía seleccionando la evaluación numérica o analítica.
TERMIC	Llama a la ecuación escogida para la evaluación analítica de las funciones de desviación.
ENTALP	Calcula la desviación de la entalpía(numérica)
DERIV	Realiza la derivada numérica.
INTEG	Integra según la regla trapezoidal.
METCAL	Selecciona el método numérico de solución.
FUGC	Evalúa las fugacidades de cada fase.
EVAFUG	Calcula factores de compresibilidad.
SOLVC	Resuelve el volumen para cada fase.
PARC	Calcula los parámetros de cada ecuación.
PREC	Resuelve para la presión.
MIXRC	Evalúa las reglas de mezclado.

tación ofrece un medio eficaz para su empleo.

Por último es conveniente hacer notar que debido al carácter iterativo de algunos módulos como el de la torre de destilación y el cambiador de calor entre otros, es posible que en -- ciertos casos no se llega a la convergencia deseada en el número de iteraciones fijado, esto no va a provocar la interrupción de la ejecución(solo se dará en casos de una muy marcada divergencia) sino que ella continúa con los valores generados en la última iteración. Para el caso de los cálculos termodinámicos -- iterativos la situación es similar.

Resultados.

El simulador consta de tres archivos de escritura de resultados que pueden ser nombrados como el principal, el de resultados intermedios y el de los referentes a las propiedades termodinámicas. En el archivo principal es donde se imprimen los datos de corriente y equipos alimentados al programa, así como el reporte final de todas las corrientes calculadas. En el archivo de resultados intermedios se hace un mapeo de los cálculos mas significativos en la resolución de un módulo unitario. En el de cálculo de propiedades termodinámicas, se tienen los resultados propios de la parte correspondiente al CMIX.

2.5 Conclusiones.

Resumiendo, se puede decir que el simulador de estructura fija integrado(SIMIX) conserva un cierto grado de flexibilidad, ello provocado porque para problemas sencillos o si solo se desea hacer uso de una ecuación de estado no es necesario emplear

el segmentador, reservando su utilización para estudios mas amplios como el desarrollado en este trabajo.

La estructura modular del simulador lo hace de una fácil - ampliación, tanto en lo referente a los módulos unitarios como en cuanto a las ecuaciones de estado. La forma final del simulador tiene una importante ventaja y es que al incorporar una nueva ecuación de estado, esta pueda ser previamente probada en el programa CMIX por separado, siendo su unión posterior al simulador de forma directa.

La fácil conjunción del archivo de datos lo hace accesible tanto a alumnos de licenciatura como a investigadores en el área; permitiéndoles que un mismo archivo de datos sirva para resolver un problema con diferentes ecuaciones de estado por el solo cambio de un carácter numérico.

3. SIMULACION DEL PROCESO DE DESTILACION DE AIRE

INTRODUCCION

La selección de la planta de destilación fraccionada del aire para realizar un estudio comparativo del cálculo de propiedades termodinámicas en la simulación de procesos, se debe al hecho de que la naturaleza simple de las sustancias involucradas (a excepción del CO_2 y H_2O presentes como impurezas) permite que el equilibrio líquido-vapor requerido sea predicho con una gran precisión por el uso de ecuaciones de estado. En particular para el sistema N_2 - O_2 -Ar, la constante aparición de formas de evaluación del equilibrio (Sec. 1.3) revela la gran importancia que reviste su tratamiento.

La confianza que se tiene en la ecuación de estado para el sistema ternario mencionado, está basado en que sus componentes son fluidos normales, de modo que las moléculas son distinguibles únicamente por su tamaño y forma. Considerándose además que el pequeño número de constituyentes facilita su estudio. Adicionalmente el tipo de proceso de obtención de O_2 y N_2 por destilación presenta la característica de que las principales operaciones unitarias involucradas como son: compresores, expansores, cambiadores de calor (con o sin cambio de fase) y torres de destilación; requieren constantemente de cálculos de equilibrio líquido-vapor y de la evaluación de alguna otra propiedad termodinámica como la entalpía, proveyendo con esto de un medio de comparación bastante amplio entre las diferentes formas de predicción de las propiedades termodinámicas.

Comunmente la selección del proceso a usar está determinada por los requerimientos de los productos, o sea, su tasa de producción; su estado físico, ya sea líquido o vapor y su pureza. Los diferentes procesos criogénicos de este tipo son cubiertos ampliamente por Latimer(1967) y por Hersh y Abrardo(1977). Debido a que la principal finalidad de este trabajo no es el seleccionar el diagrama de flujo con los mejores rendimientos de los productos, el tipo de proceso se escoge pensando en la posibilidad de observar el comportamiento de diversas ecuaciones de estado, bajo condiciones extremas de presión y temperatura; por lo que para el presente estudio se selecciona el primer diagrama de flujo presentado por Latimer(1967), ya que contiene mayor información de las corrientes de toda la planta, lo cual hace mas viable la comparación con los resultados obtenidos en la simulación.

Antes de continuar, es conveniente hacer algunas advertencias sobre los alcances y limitaciones de este trabajo:

- 1- La corriente alimentada consta de cinco componentes; nitrógeno, oxígeno, argón, dióxido de carbono y vapor de agua. Recuperándose como productos de acuerdo al diagrama de flujo seleccionado, solo los dos primeros, permaneciendo el argón como impureza del oxígeno. El dióxido de carbono y el agua --- siendo solo impurezas de la alimentación son eliminados desde el inicio del proceso y su tratamiento no requiere mayores atenciones.
- 2- No se intenta en ningún caso llegar a la fase de diseño propiamente dicho del proceso, sino únicamente establecer las condiciones propicias para la simulación; esto es por ejemplo, fijar las cargas térmicas de intercambiadores de calor-

así como las condiciones de operación apropiadas para las torres de destilación; a fin de tener características consis-
tentes en toda la planta para poder realizar el cálculo de -
propiedades termodinámicas con las distintas ecuaciones de -
estado ya descritas.

- 3- También se hacen comparaciones con datos reportados en estu-
dios de la misma índole, aunque las condiciones sean un tan-
to diferentes. Esto se debe a que a pesar de los inconvenien-
tes citados, los resultados obtenidos de las columnas de des-
tilación -consideradas como la parte medular del proceso- --
son casi los mismos, independientemente del diagrama de flu-
jo usado.
- 4- El trabajo aquí desarrollado está netamente orientado a la -
integración de un simulador con una amplia variedad de posi-
bilidades en el cálculo de propiedades termodinámicas, así -
como al desarrollo de una metodología para incrementarlas, -
por lo que al estudio de problemas de convergencia por recir-
culación de corrientes no se le brinda demasiada atención. -
Las recirculaciones son "cortadas" y solo se observan las di-
ferencias existentes entre lo calculado y lo supuesto. El --
tratado de estos aspectos es dejado para estudios posterior-
es.
- 5- Para las ecuaciones de Peng-Robinson y Lee-Kesler la evalua-
ción de la entalpía se hace en forma analítica, en tanto que
para las demás ecuaciones en forma numérica.

Para establecer las condiciones de operación se hacen prue-
bas tendientes a especificar las características de diseño de -
los cambiadores de calor y de las torres de destilación. Para los

primeros se realizan cálculos de sus cargas térmicas de acuerdo a cada ecuación de estado. En tanto que en las torres de destilación, por medio de la ecuación de Peng-Robinson se fijan los números de platos y localización de las alimentaciones. La simulación del proceso completo -sin incluir las corrientes de recirculación-, se lleva a cabo con las siete ecuaciones de estado disponibles (sin incluir sus coeficientes de interacción binaria), Adicionalmente se obtienen resultados introduciendo los coeficientes de interacción binaria para una ecuación. También se analiza el caso de considerar dos de las principales corrientes de recirculación del proceso para una ecuación de estado.

3.1 Descripción del proceso.

La alimentación suministrada al proceso se supuso para solo contener los tres principales componentes del aire como son: nitrógeno, oxígeno y argón; y dos tipos de impurezas agua y dióxido de carbono. La eliminación de ellas es el primer paso a realizar en las plantas criogénicas, para evitar su posterior congelamiento en los intercambiadores de calor o en las torres de destilación.

En el tipo de diagrama de flujo usado, llamado de alta presión (por la compresión del aire a 2500 psi), el agua es retirada en su mayor parte por condensación durante la compresión inicial, removiendo las trazas aún existentes por medio de algún tipo de adsorbedor apropiado. Este mismo medio de separación se utiliza para remover el dióxido de carbono de la corriente principal.

Las torres de destilación para recuperar el nitrógeno y el oxígeno están acopladas por medio de un condensador-rehervidor, siendo lo primero para la torre que opera a 80 psi, y lo segundo para la que opera a 10 psi. La corriente principal es introducida en la columna inferior (Fig. 2.1), usualmente como una mezcla de 65% de vapor y 35% de líquido. El nitrógeno obtenido en el domo de esta columna es alimentado a la torre superior -- (después de licuarse y separar una fracción como producto), para hacer las veces de reflujo; con el fin de mejorar la separación es sacada una corriente de desperdicio conteniendo una pequeña cantidad de argón y oxígeno. El producto del fondo es rico en oxígeno.

Las plantas criogénicas que operan en estas condiciones se caracterizan por la obtención de productos líquidos con bajos rendimientos. Los detalles de las corrientes especificadas son dados en la figura citada anteriormente.

3.2 La simulación como un medio de establecer condiciones de diseño.

Para poder llevar a cabo la simulación del proceso completo, es necesario tener perfectamente especificadas cada una de las corrientes de alimentación a la planta (éstas son la alimentación principal y las corrientes externas para los intercambiadores de calor) y establecer las características de diseño para los intercambiadores de calor y las torres de destilación.

Para la alimentación principal se adopta la siguiente composición molar:

componente	% mol
N ₂	76.08
O ₂	20.22
Ar	1.17
CO ₂	0.04
H ₂ O	2.49

Para las corrientes externas que son requeridas para los cambiadores, se usa un flujo y composición semejante al obtenido en la corriente de desecho. La especificación total de éstas como de todas las demás corrientes pueden ser observadas en las tablas de resultados de la matriz de corrientes dadas posteriormente.

Los cambiadores de calor.

Para poder especificar el diseño de un cambiador de calor es necesario conocer su área de transferencia(A) y su coeficiente total de transferencia de calor(U), sinembargo este conocimiento no es indispensable, siempre y cuando su diseño esté basado solo en el cálculo de su carga térmica Q ($= AU \Delta t^1$). El cálculo de Q se hace especificando la temperatura de salida de una de las corrientes fijando entonces su valor por medio de la diferencia entre la entalpía de la corriente de entrada y la de la salida. Esta Q se utiliza, mediante el balance de energía para obtener la temperatura final de la otra corriente en el cam-

1 Δt es la diferencia logarítmica de temperaturas.

cambiador de calor de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$H_g = Q + H_e \quad (3.1)$$

este balance se resuelve por un método de Newton-Raphson (Chapela et al., 1970).

En la Tabla 3.1 se da una comparación de las cargas térmicas para las ecuaciones de estado usadas. Su discusión es dejada para la sección 3.5. El condensador-rehervidor especificado bajo el mismo procedimiento es dado por separado.

Las torres de destilación.

Como ya se mencionó, las torres de destilación están interconectadas por medio de su condensador-rehervidor, por lo que es de interés hallar una forma de representar esa configuración mediante los módulos unitarios existentes. Una de ellas es la que se muestra en la Fig. 3.1.

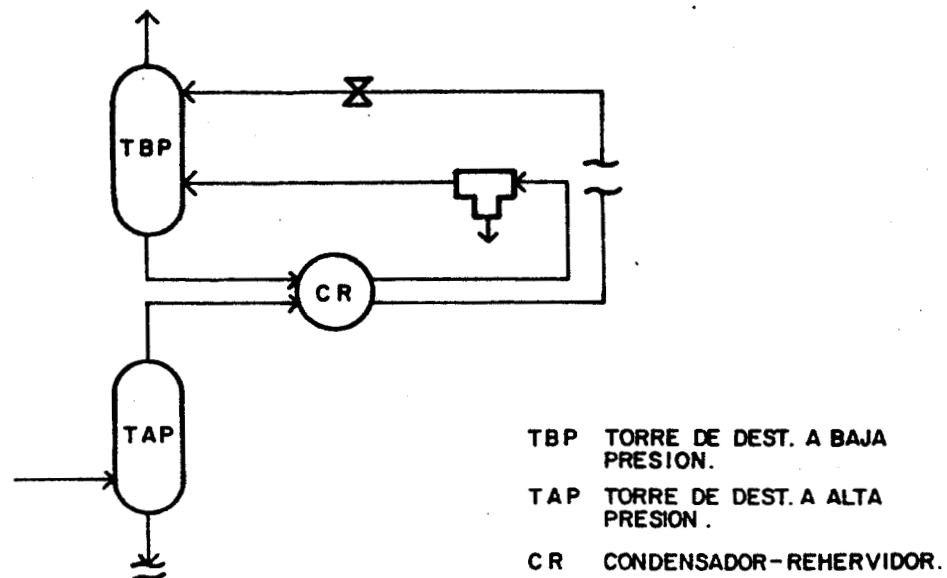


FIG. 3.1- ARREGLO PARA LA SIMULACION DE LAS TORRES DE DESTILACION.

TABLA 3.1

Comparación de cargas térmicas (BTU/hra)

	Node 4	Node 6	Node 7	Nodo 12	Nodo 15	Node 20
Peng-Robinson	648448	1206481	780424	3305664	57348	340530
Soave 1	653516	1221227	792259	3391658	57427	341133
Soave 3	664155	1249249	819515	3367413	57466	341283
Harmens¹	262702	563314	413975	2584373	57357	340978
Lee-Kesler	651475	1225800	801175	3348648	58924	354645
Starling-Han	642515	1215162	788434	3336605	59204	357600
Bender	642769	1218037	791885	3394691	59012	354856

1 Con esta ecuación las cargas térmicas de los primeros 4 nodos — calculadas solo son presentadas con fines ilustrativos y en ningún momento se consideraron confiables debido a que se trabajó — muy por encima de los límites de aplicación

De acuerdo a esta disposición, el rehervidor de la TBP y el condensador de la TAP son considerados como un plato mas con una cierta carga térmica, por lo que ambas torres y el CR son resueltos independientemente. Esta alternativa no es la única posible por lo que posteriormente se dan los resultados obtenidos con otro esquema propuesto.

La especificación de ambas torres hace indispensable conocer el número de platos necesarios y el lugar de las alimentaciones; necesitándose para la TAP también fijar la relación de reflujo. Para la TBP esto último no es necesario en base a que la corriente alimentada en su segundo plato desempeña el papel del reflujo. Los platos son numerados desde el domo de la torre. Las pruebas hechas a continuación se llevan a cabo con la ecuación de Peng-Robinson por su economía de tiempo de cómputo.

Para la TAP es conveniente operar con 30 platos, alimentando en el número 28 y 29. Debido a que en la simulación se utiliza una expansión Joule-Thompson para descomprimir la parte de la corriente principal en estado vapor, su enfriamiento no es tan severo como el señalado en el artículo original (Latimer, 1967) donde se hace uso de una turbina. La diferencia de temperaturas (mas de 100°F), tiene un fuerte efecto sobre la solución del modelo de la torre, ocasionando que con la temperatura alcanzada por medio de la expansión a entalpía constante se requiera una relación de reflujo mayor que si se emplea el vapor a una temperatura mas baja.

Para la TBP se opera con 49 platos, siendo en este caso el lugar de alimentación una variable muy importante. En el plato-2 se suministra el nitrógeno puro que se obtiene del domo de la TAP después de ser licuado en el CR. El estado físico de esta -

corriente debe mantenerse en estado líquido fundamentalmente(- su flujo corresponde a una relación de reflujo de aproximadamente 0.5). Sin embargo se observa que su descompresión de 80 - a 10 psi causa una vaporización de alrededor del 2% del flujo total, lo cual no influye sobre la resolución del modelo de la torre.

Para fijar el otro plato de alimentación, de la corriente proveniente del fondo de la TAP, que se considera esencialmente líquido aunque durante su descompresión un pequeño porcentaje se vaporiza, se prueban varias localizaciones de este punto, encontrándose que la recuperación del oxígeno tanto en la corriente del domo como en la del fondo, es bastante sensible al lugar donde se alimenta, ya que si se hace por debajo del plato 20, el oxígeno y el argón tienden a distribuirse preferentemente en el fondo, lo cual ocasiona que no sea posible recuperar en el domo la cantidad deseada de ellos; todo esto provoca que no se alcance la convergencia deseada ni en 1000 iteraciones. Ahora bien, si el punto de alimentación se localiza muy cerca del domo, el oxígeno tiende a salir con el producto del domo, disminuyendo su cantidad recuperada como producto de fondo. Con pruebas de este tipo se fija el plato 14 como uno de los mas apropiados.

Para mantener una buena relación de recuperación de oxígeno en el fondo y un bajo número de iteraciones; la resolución de la torre se hace en alrededor de 20 iteraciones. Conjuntamente se realizan pruebas para conocer la máxima pureza del producto -- del fondo(oxígeno con argón como impureza). Se halla que una fracción mol de oxígeno de 0.99 es alcanzable solo con un aumento en el número de iteraciones en comparación con el caso -

de que su pureza fuera de alrededor del 0.98. La pequeña mejora no se considera de relevancia por lo que se prefiere mantenerse en la alternativa del menor número de iteraciones, que — también significa un menor tiempo de cálculo. Algunas de estas pruebas son hechas también con la ecuación de Lee-Kesler con resultados semejantes. En ninguna de las ecuaciones de estado se incluyeron los coeficientes de interacción binaria. En la Tabla 3.2 se dan las condiciones de operación de ambas torres de destilación. Una característica importante de ambas torres de destilación es su poca sensibilidad a ligeros cambios en las condiciones de alimentación.

3.3 Consideraciones especiales para la simulación.

Como es sabido en operaciones unitarias como los intercambiadores de calor y torres de destilación, se registran caídas de presión poco apreciables a lo largo del equipo de transferencia de calor y entre plato y plato en las torres. Un ejemplo de ello son los resultados presentados por Kawase et al. (1978), — donde para una torre de mas de 50 platos para recuperar nitrógeno y oxígeno como productos, reportan diferencias de presión menores de 0.5 atm. entre domo y fondo. Para efectos de este trabajo no se consideran caídas de presión en ningún equipo.

La comprobación de fase de las corrientes hechas a la entrada y salida de cada módulo, al realizarse por medio del — cálculo de los puntos de burbuja y rocío, solo es posible por — abajo del punto crítico; sinembargo, las condiciones del proceso exigían en ocasiones la corroboración del estado físico a — condiciones supercríticas. Procedimientos para la determinación

TABLA 3.2

Condiciones de diseño de las torres de destilación.

	Número de platos	Relación de reflujo	Platos de alimentación
TAP	30	3	27, 28
TBP	49	-	2, 14

TABLA 3.3

Temperatura($^{\circ}$ K) y presión(bar) críticas de la mezcla N_2-O_2-Ar de interés.

Fracción mol N_2-O_2-Ar	Ideal		Teja et al. (1983)		Reid et al. (1977)	
	Tc	Pc	Tc	Pc	Tc	Pc
.79-.20-.01	132.1	49.8	130.1	-	131.5	-
.79-.21-.00	132.1	49.8	132.0	50.2	131.6	55.9

rigurosa del punto crítico no son convenientes por la gran cantidad de tiempo de cómputo que emplean, ya que este tipo de cálculo (se realiza antes de cada cálculo de equilibrio) es constantemente empleado en este programa, se prefiere utilizar una alternativa que si bien es aproximada, su facilidad de cómputo la hace muy recomendable cuando no es indispensable conocer con gran exactitud el punto crítico; esta situación se ve favorecida por dos circunstancias presentadas en el proceso: Los componentes involucrados principalmente como son el nitrógeno, oxígeno y argón son sustancias normales y no se trabaja en la vecindad del punto crítico. La condición de fase es que si la temperatura reducida es mayor que uno se refiere a la fase vapor y si es menor que uno y la presión reducida es mayor a uno, es fase líquida.

La evaluación del punto crítico se hace de acuerdo a lo que algunos autores (Modell y Reid, 1976) llaman el punto crítico ideal, o sea que cada propiedad crítica de una mezcla puede ser calculada como la suma de sus propiedades individuales ponderadas por su fracción mol, esto es:

$$P_c = \sum_{i=1} z_i P_{c_i} \quad (3.1)$$

$$T_c = \sum_{i=1} z_i T_{c_i} \quad (3.2)$$

Presiones críticas y temperaturas críticas calculadas por este procedimiento son comparadas con las obtenidas por medio de la correlación de Teja et al. (1983) y por medio de la presentada por Reid et al. (1977). Los resultados son dados en la Tabla 3.3. Como se observa los valores hallados con las tres alternativas son similares.

3.4 Modificaciones al diagrama de flujo propuesto.

Al hacer la simulación completa de la planta con la configuración señalada en la Fig. 3.1, se encuentra que el pequeño flujo obtenido del fondo de TBP, comparado con el obtenido del domo de TAP, al ser alimentados al CR, ocasiona la completa evaporación del oxígeno, por lo que el producto en vez de obtenerse en estado líquido, se consigue en la fase vapor, con lo que además se elimina la posibilidad de tener una recirculación de esta corriente a la TBP, por la pequeña cantidad de oxígeno.

Esto provoca que se proponga otra alternativa que pueda solucionar el inconveniente referido. Para ello se propone sacar una corriente líquida del último plato de TAP y mezclarla con su producto del fondo antes de pasar al CR. Tal disposición se muestra en la Fig. 3.2.

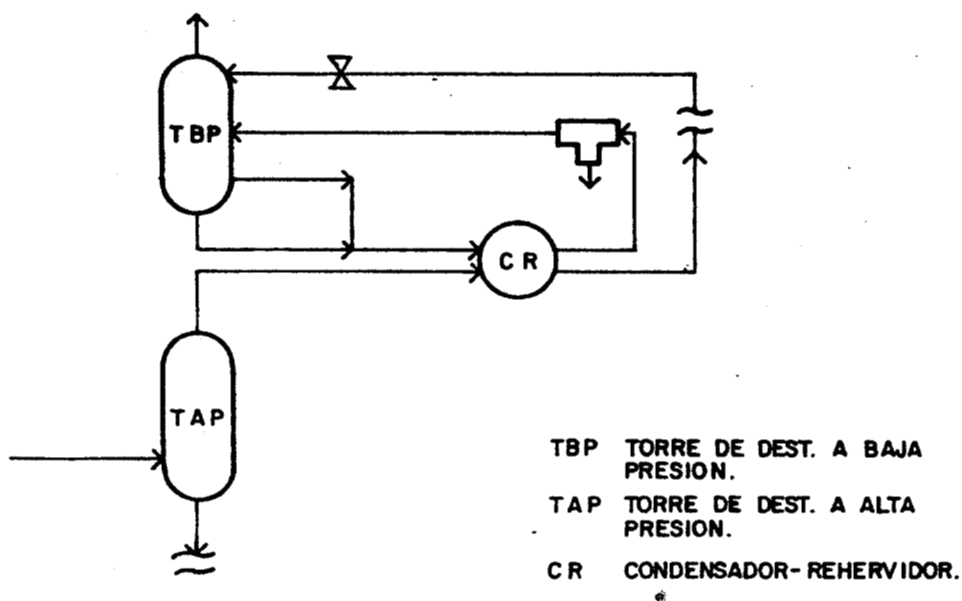


FIG- 3.2 ALTERNATIVA USADA PARA LA SIMULACION DEL PROCESO.

Con esta disposición se logra el objetivo deseado, al evaporarse solo una parte de la corriente original, permaneciendo el resto como el producto líquido, siguiendo esta alternativa es aparente que se alcanza una representación mas realista del sistema original al tener en el CR una cantidad de líquido aproximada a la existente en el último plato de la TBP, en caso de que el CR estuviera acoplado en las torres.

Las especificaciones de los productos, o sea su fracción molar y su temperatura, no se ven alterados por las modificaciones llevadas a cabo, en general la solución del modelo de la torre de destilación es afectada en forma mínima; en comparación a la configuración mostrada en la Fig. 3.1.

3.5 La simulación del proceso de producción de oxígeno y nitrógeno líquidos.

Los resultados que se presentan a continuación para la simulación del proceso completo sin considerar las corrientes de recirculación y sin incluir coeficientes de interacción binaria en ninguna ecuación de estado--aunque la de Bender, hace uso de coeficientes de este tipo para una regla de mezclado--, son divididos en tres partes; primero se muestran cuatro tablas(Tablas 3.4, 3.5, 3.6, 3.7) conteniendo la matriz de corrientes finales para otras tantas ecuaciones de estado y se discute básicamente sobre algunos puntos relacionados a las corrientes y operaciones(como compresiones y expansiones) que no son tratados posteriormente. En seguida se discute sobre las cargas térmicas de los cambiadores de calor(Tabla 3.1). Y por último se tratan los aspectos concernientes a las torres de destilación y condensa--

dor rehervidor(Tablas 3.8, 3.9, 3.10).

Comparaciones en las compresiones y expansiones del proceso.

En las Tablas 3.4, 3.5, 3.6 y 3.7 se muestra la matriz de corrientes finales para dos ecuaciones cúbicas(Peng-Robinson y Soave 1) y dos multiparamétricas(Lee-Kesler y Bender). Para la alimentación principal las entalpías halladas con las cuatro ecuaciones son semejantes aunque la de Bender muestra una mayor desviación(3%¹) provocada por la ausencia de agua y dióxido de carbono. En el nodo 1 como un efecto de la compresión de la corriente, la mayor parte del vapor de agua es condensado; las tres ecuaciones donde se considera la presencia de agua y dióxido de carbono rinden la misma cantidad de condensado. Una vez que es eliminada el agua líquida(nodo 2), las entalpías para las cuatro ecuaciones son bastante similares, al reducirse la desviación de la ecuación de Bender a aproximadamente 0.1%. Antes del segundo paso de la compresión (nodo 3), la ecuación de Peng-Robinson es la que presenta la menor entalpía y la de Lee-Kesler la mayor, después de la compresión a 2500 psi la primera ecuación mantiene la entalpía mas baja, pero la mas alta es dada ahora por Soave 1. En este punto(corriente 5), la diferencia de entalpías entre las ecuaciones multiparamétricas no es tan severa como en las ecuaciones cúbicas.

En el nodo 9 se lleva a cabo una expansión a entalpía constante de la fracción de la corriente principal que permanece en estado gaseoso; la baja entalpía que posee esta corriente de a-

1 Porcentaje de desviación relativo entre las ecuaciones de estado.

TABLA 3.4

Matriz de corrientes finales para la ecuación de Peng-Robinson

NC	SN	EN	VI	FA	T °F	P PSIA	H BTU/h	F. LIQ mol/h	F.VAP. mol/h	N ₂	LIQ O ₂	LIQ	Ar	LIQ	CO ₂ LIQ	H ₂ O LIQ	N ₂	VAP O ₂	VAP	Ar	VAP	CO ₂ VAP	H ₂ O VAP
1	0	1	0	2	68.	14.7	9868042	0.	2650.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	1.	66.		
2	1	2	0	3	68.	314.7	8440798	63.	2587.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	63.	2016.	536.	31.	1.	3.		
3	2	0	0	1	68.	314.7	- 981103	63.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	63.	0.	0.	0.	0.	0.		
4	2	3	0	2	68.	314.7	9421901	0.	2587.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	1.	3.		
5	3	4	0	2	68.	2514.7	8425413	0.	2587.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	1.	3.		
6	0	4	0	2	- 55.	24.7	5566880	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.		
7	4	0	0	2	- 7.1	24.7	6215343	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.		
8	4	5	0	2	40.	2514.7	7776965	0.	2587.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	1.	3.		
9	5	6	0	2	40.	2514.7	8524	0.	3.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	3.	
10	5	6	0	2	40.	2514.7	7768441	0.	2584.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	1.	0.		
11	6	7	0	2	- 10.	2514.7	6561960	0.	2584.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	1.	0.		
12	0	7	0	2	-282.	24.7	2429482	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.		
13	7	0	0	2	-226.7	24.7	3209930	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.		
14	7	8	0	2	- 40.	2514.7	5781535	0.	2584.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	1.	0.		
15	8	11	0	2	- 40.	2514.7	2312614	0.	1033.4	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	806.	215.	12.	0.4	0.		
16	8	9	0	2	- 40.	2514.7	3468921	0.	1550.6	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1210.	321.	19.	0.6	0.		
17	9	10	0	2	-136.7	94.7	3468937	0.	1550.6	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1210.	321.	19.	0.6	0.		
18	10	0	0	2	-136.7	94.7	1439	0.	0.6	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.6	0.		
19	10	14	0	2	-136.7	94.7	3467498	0.	1550.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1210.	321.	19.	0.	0.		
20	11	0	0	2	- 40.	2514.7	959	0.	0.4	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.4	0.		
21	11	12	0	2	- 40.	2514.7	2311655	0.	1033.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	806.	215.	12.	0.	0.		
22	12	13	0	1	-285.	2514.7	- 994009	1033.	0.	806.	215.	12.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	
23	13	14	0	3	-280.6	94.7	- 994023	1025.	8.	799.	214.	12.	0.	0.	0.	0.	7.	1.	0.	0.	0.	0.	
24	14	17	0	2	-284.4	94.7	1379736	0.	1216.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1216.	0.	0.	0.	0.	0.	
25	14	15	0	1	-276.9	94.7	-1471623	1367.	0.	800.	536.	31.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	
26	15	16	0	1	-279.8	94.7	-1528972	1367.	0.	800.	536.	31.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	
27	16	23	0	3	-305.8	24.7	-1528972	1162.	205.	635.	499.	28.	0.	0.	0.	0.	165.	37.	3.	0.	0.	0.	
28	17	20	0	1	-285.	94.7	-1070430	1216.	0.	1216.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	
29	17	18	0	3	-288.5	24.7	156056	465.	863.	0.	459.	6.	0.	0.	0.	0.	0.	849.	14.	0.	0.	0.	
30	18	0	0	1	-288.5	24.7	- 802312	465.	0.	0.	459.	6.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	

Continuación

Matriz de corrientes finales para la ecuación de Peng-Robinson

NC	SN	EN	VI	FA	T °F	P PSIA	H BTU/h	F.LIQ. mol/h	F.VAP. mol/h	N ₂ LIQ	O ₂ LIQ	Ar LIQ	CO ₂ LIQ	H ₂ O LIQ	N ₂ VAP	O ₂ VAP	Ar VAP	CO ₂ VAP	H ₂ O VAP
31	18	23	0	2	-288.5	24.7	958369	0.	863.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	849.	14.	0.	0.
32	20	19	0	1	-303.9	94.7	-1410960	1216.	0.	1216.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
33	19	21	0	1	-309.	94.7	-1496869	1216.	0.	1216.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
34	21	0	0	1	-309.	94.7	-224530	182.	0.	182.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
35	21	22	0	1	-309.	94.7	-1272339	1034.	0.	1034.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
36	22	23	0	3	-312.2	24.7	-1272339	1013.	21.	1013.	0.	0.	0.	0.	21.	0.	0.	0.	0.
37	23	24	0	1	-288.5	24.7	-813487	432.	0.	0.	465.	7.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
38	0	17	0	1	-288.8	24.7	-2294109	1328.	0.	0.	1308.	20.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
39	23	0	0	2	-310.6	24.7	2012573	0.	1930.	0.	0.	0.	0.	0.	1834.	74.	22.	0.	0.
40	0	20	0	2	-309.5	24.7	2031603	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.
41	20	15	0	2	-286.	24.7	2372133	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.
42	15	0	0	2	-282.	24.7	2429482	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.
43	0	12	0	2	-282.	24.7	2429482	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.
44	12	0	0	2	-42.6	24.7	5735151	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.
45	0	6	0	2	-55.	24.7	5566880	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.
46	6	0	0	2	34.2	24.7	6773367	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.
47	23	24	0	1	-288.5	24.7	-1481431	859.	0.	0.	844.	15.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
48	24	0	0	1	-288.5	24.7	-2294918	1331.	0.	0.	1309.	22.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.

TABLA 3.5

Matriz de corrientes finales para la ecuación de Soave 1

NC	SN	EN	VI	PA	T °F	P PSIA	H BTU/h	F. LIQ mol/h	F. VAP mol/h	N ₂	LIQ O ₂	LIQ	Ar	LIQ	CO ₂ LIQ	H ₂ O LIQ	N ₂	VAP O ₂	VAP	Ar	VAP	CO ₂ VAP	H ₂ O VAP
1	0	1	0	2	68.	14.7	9869625	0.	2650.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	1.	66.		
2	1	2	0	3	68.	314.7	8424495	63.	2587.	0.	0.	0.	0.	0.	63.	2016.	536.	31.	1.	3.			
3	2	0	0	1	68.	314.7	-1027331	63.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	63.	0.	0.	0.	0.	0.	0.		
4	2	3	0	2	68.	314.7	9451827	0.	2587.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	1.	3.		
5	3	4	0	2	68.	2514.7	8597817	0.	2587.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	1.	3.		
6	0	4	0	2	-55.	24.7	5568866	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.		
7	4	0	0	2	-6.7	24.7	6222395	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.		
8	4	5	0	2	40.	2514.7	7944302	0.	2587.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	1.	3.		
9	5	0	0	2	40.	2514.7	7475	0.	3.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	3.	
10	5	6	0	2	40.	2514.7	7936826	0.	2584.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	1.	0.		
11	6	7	0	2	-10.	2514.7	6715599	0.	2584.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	1.	0.		
12	0	7	0	2	-282.	24.7	2430286	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.		
13	7	0	0	2	-225.9	24.7	3222566	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.		
14	7	8	0	2	-40.	2514.7	5923340	0.	2584.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	1.	0.		
15	8	11	0	2	-40.	2514.7	2369336	0.	1033.4	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	806.	215.	12.	0.4	0.		
16	8	9	0	2	-40.	2514.7	3554004	0.	1550.6	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1210.	321.	19.	0.6	0.		
17	9	10	0	2	-129.7	94.7	3554020	0.	1550.6	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1210.	321.	19.	0.6	0.		
18	10	0	0	2	-129.7	94.7	1474	0.	0.6	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.6	0.		
19	10	14	0	2	-129.7	94.7	3552546	0.	1550.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1210.	321.	19.	0.	0.		
20	11	0	0	2	-40.	2514.7	983	0.	0.4	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.4	0.		
21	11	12	0	2	-40.	2514.7	2368353	0.	1033.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	806.	215.	12.	0.	0.		
22	12	13	0	1	-285.	2514.7	-1023306	1033.	0.	806.	215.	12.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	
23	13	14	0	3	-280.7	94.7	-1023396	1021.	12.	796.	213.	12.	0.	0.	0.	0.	10.	2.	0.	0.	0.	0.	
24	14	17	0	2	-284.6	94.7	1380074	0.	1216.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1216.	0.	0.	0.	0.	0.	
25	14	15	0	1	-277.	94.7	-1526956	1367.	0.	800.	536.	31.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	
26	15	16	0	1	-279.8	94.7	-1584383	1367.	0.	800.	536.	31.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	
27	16	23	0	3	-305.6	24.7	-1584383	1156.	211.	630.	498.	28.	0.	0.	0.	0.	170.	38.	3.	0.	0.	0.	
28	17	20	0	1	-285.	94.7	-1107450	1216.	0.	1216.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	
29	17	18	0	3	-288.	24.7	97337	476.	852.	0.	470.	6.	0.	0.	0.	0.	0.	838.	14.	0.	0.	0.	
30	18	0	0	1	-288.	24.7	-851975	476.	0.	0.	470.	6.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	

Continuación

Matriz de corrientes finales para la ecuación de Soave 1

NC	SN	EN	VI	FA	T	P	H	F. LIQ	F. VAP	N ₂	LIQ	O ₂	LIQ	Ar	LIQ	CO ₂	H ₂ O	N ₂	VAP	O ₂	VAP	Ar	VAP	CO ₂	H ₂ O
					°F	PSIA	BTU/h	mol/h	mol/h							LIQ	LIQ							VAP	VAP
31	18	23	0	2	-288	24.7	949312	0.	852.	0.	0.			0.	0.	0.	0.	0.	838.			14.	0.	0.	
32	20	19	0	1	-302.9	94.7	-1448583	1216.	0.	1216.	0.			0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.		0.	0.	0.	0.
33	19	21	0	1	-309.	94.7	-1556963	1216.	0.	1216.	0.			0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.		0.	0.	0.	0.
34	21	0	0	1	-309.	94.7	-233544	182.	0.	182.	0.			0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.		0.	0.	0.	0.
35	21	22	0	1	-309.	94.7	-1323418	1034.	0.	1034.	0.			0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.		0.	0.	0.	0.
36	22	23	0	3	-312.	24.7	-1323418	1013.	21.	1013.	0.			0.	0.	0.	0.	21.	0.	0.		0.	0.	0.	0.
37	23	24	0	1	-288.1	24.7	-822234	459.	0.	0.	452.			7.	0.	0.	0.	0.	0.	0.		0.	0.	0.	0.
38	0	17	0	1	-288.8	24.7	-2390186	1328.	0.	0.	1308.			20.	0.	0.	0.	0.	0.	0.		0.	0.	0.	0.
39	23	0	0	2	-310.3	24.7	2023903	0.	1937.	0.	0.			0.	0.	0.	0.	1834.	80.			23.	0.	0.	0.
40	0	20	0	2	-309.5	24.7	2031725	0.	1933.	0.	0.			0.	0.	0.	0.	1833.	75.			25.	0.	0.	0.
41	20	15	0	2	-286.	24.7	2372859	0.	1933.	0.	0.			0.	0.	0.	0.	1833.	75.			25.	0.	0.	0.
42	15	0	0	2	-282.	24.7	2430286	0.	1933.	0.	0.			0.	0.	0.	0.	1833.	75.			25.	0.	0.	0.
43	0	12	0	2	-282.	24.7	2430286	0.	1933.	0.	0.			0.	0.	0.	0.	1833.	75.			25.	0.	0.	0.
44	12	0	0	2	-36.3	24.7	5821978	0.	1933.	0.	0.			0.	0.	0.	0.	1833.	75.			25.	0.	0.	0.
45	0	6	0	2	-55.	24.7	5568866	0.	1933.	0.	0.			0.	0.	0.	0.	1833.	75.			25.	0.	0.	0.
46	6	0	0	2	35.3	24.7	6790159	0.	1933.	0.	0.			0.	0.	0.	0.	1833.	75.			25.	0.	0.	0.
47	23	24	0	1	-288.1	24.7	-1537981	859.	0.	0.	844.			15.	0.	0.	0.	0.	0.	0.		0.	0.	0.	0.
48	24	0	0	1	-288.1	24.7	-2360215	1318.	0.	0.	1296.			22.	0.	0.	0.	0.	0.	0.		0.	0.	0.	0.

TABLA 3.6

Matriz de corrientes finales para la ecuación de Lee-Kesler

NC	SN	BN	VI	FA	T °F	P PSIA	H BTU/h	F. LIQ mol/h	F. VAP mol/h	N ₂ LIQ	O ₂ LIQ	Ar LIQ	CO ₂ LIQ	H ₂ O LIQ	N ₂ VAP	O ₂ VAP	Ar VAP	CO ₂ VAP	H ₂ O VAP
1	0	1	0	2	68.	14.7	9870403	0.	2650.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	1.	66.
2	1	2	0	3	68.	314.7	8425214	63.	2587.	0.	0.	0.	0.	63.	2016.	536.	31.	1.	3.
3	2	0	0	1	68.	314.7	-1033327	63.	0.	0.	0.	0.	0.	63.	0.	0.	0.	0.	0.
4	2	3	0	2	68.	314.7	9458541	0.	2587.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	1.	3.
5	3	4	0	2	68.	2514.7	8556909	0.	2587.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	1.	3.
6	0	4	0	2	-55.	24.7	5570044	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.
7	4	0	0	2	-6.8	24.7	6221543	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.
8	4	5	0	2	40.	2514.7	7905433	0.	2587.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	1.	3.
9	5	0	0	2	40.	2514.7	8550	0.	3.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	3.
10	5	6	0	2	40.	2514.7	7896883	0.	2584.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	1.	0.
11	6	7	0	2	-10.	2514.7	6671082	0.	2584.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	1.	0.
12	0	7	0	2	-282.	24.7	2418482	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.
13	7	0	0	2	-226.	24.7	3219659	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.
14	7	8	0	2	-40.	2514.7	5869907	0.	2584.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	1.	0.
15	8	11	0	2	-40.	2514.7	2347963	0.	1033.4	0.	0.	0.	0.	0.	806.	215.	12.	0.4	0.
16	8	9	0	2	-40.	2514.7	3521944	0.	1550.6	0.	0.	0.	0.	0.	1210.	321.	19.	0.6	0.
17	9	10	0	2	-132.8	94.7	3521949	0.	1550.6	0.	0.	0.	0.	0.	1210.	321.	19.	0.6	0.
18	10	0	0	2	-132.8	94.7	1461	0.	0.6	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.6	0.
19	10	14	0	2	-132.8	94.7	3520488	0.	1550.0	0.	0.	0.	0.	0.	1210.	321.	19.	0.	0.
20	11	0	0	2	-40.	2514.7	974	0.	0.4	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.4	0.
21	11	12	0	2	-40.	2514.7	2346989	0.	1033.	0.	0.	0.	0.	0.	806.	215.	12.	0.	0.
22	12	13	0	1	-285.	2514.7	-1001660	1033.	0.	806.	215.	12.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
23	13	14	0	3	-279.7	94.7	-1001407	1015.	18.	790.	213.	12.	0.	0.	16.	2.	0.	0.	0.
24	14	17	0	2	-283.9	94.7	1355086	0.	1218.	0.	0.	0.	0.	0.	1218.	0.	0.	0.	0.
25	14	15	0	1	-275.6	94.7	-1510401	1365.	0.	798.	536.	31.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
26	15	16	0	1	-278.7	94.7	-1569325	1365.	0.	798.	536.	31.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
27	16	23	0	3	-304.6	24.7	-1569366	1158.	207.	631.	499.	28.	0.	0.	167.	37.	3.	0.	0.
28	17	20	0	1	-285.	94.7	-1104834	1218.	0.	1218.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
29	17	18	0	3	-288.	24.7	114998	472.	856.	0.	466.	6.	0.	0.	0.	842.	14.	0.	0.
30	18	0	0	1	-288.	24.7	-828155	472.	0.	0.	466.	6.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.

Continuación

Matriz de corrientes finales para la ecuación de Lee-Kesler

NC	SN	EN	VI	FA	T	P	H	F. LIQ	F. VAP	N ₂	LIQ	O ₂	LIQ	Ar	LIQ	CO ₂	H ₂ O	N ₂	VAP	O ₂	VAP	Ar	VAP	CO ₂	H ₂ O
					°F	PSIA	BTU/h	mol/h	mol/h							LIQ	LIQ							VAP	VAP
31	18	23	0	2	-288.	24.7	943154	0.	856.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	842.	14.	0.	0.	0.	0.	
32	20	19	0	1	-305.	94.7	-1459479	1218.	0.	1218.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	
33	19	21	0	1	-309.	94.7	-1528944	1218.	0.	1218.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	
34	21	0	0	1	-309.	94.7	-229341	183.	0.	183.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	
35	21	22	0	1	-309.	94.7	-1299602	1035.	0.	1035.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	
36	22	23	0	3	-311.8	24.7	-1299602	1016.	19.	1016.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	19.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	
37	23	24	0	1	-288.1	24.7	-816197	465.	0.	0.	458.	7.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	
38	0	17	0	1	-288.8	24.7	-2344921	1328.	0.	0.	1308.	20.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	
39	23	0	0	2	-309.7	24.7	2001247	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	77.	23.	0.	0.	0.	0.	
40	0	20	0	2	-309.5	24.7	2004912	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.	0.	0.	
41	20	15	0	2	-286.	24.7	2359557	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.	0.	0.	
42	15	0	0	2	-282.	24.7	2418482	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.	0.	0.	
43	0	12	0	2	-282.	24.7	2418482	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.	0.	0.	
44	12	0	0	2	-40.4	24.7	5767134	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.	0.	0.	
45	0	6	0	2	-55.	24.7	5570044	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.	0.	0.	
46	6	0	0	2	35.7	24.7	6795848	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.	0.	0.	
47	23	24	0	1	-288.1	24.7	-1508776	859.	0.	0.	844.	15.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	
48	24	0	0	1	-288.1	24.7	-2324973	1324.	0.	0.	1302.	22.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	

TABLA 3.7

Matriz de corrientes finales para la ecuación de Bender

NC	SN	EN	VI	FA	T °F	P PSIA	H BTU/h	F. LIQ mol/h	F. VAP mol/h	N ₂	LIQ O ₂	LIQ	Ar	LIQ	CO ₂ LIQ	H ₂ O LIQ	N ₂ VAP	O ₂ VAP	Ar VAP	CO ₂ VAP	H ₂ O VAP
1	0	1	0	2	68.	14.7	9594792	0.	2583.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	0.	0.
2	1	2	0	2	68.	314.7	9447522	0.	2583.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	0.	0.
3	1	2	0	0	0.	0.	0	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
4	2	0	0	2	68.	314.7	9447522	0.	2583.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	0.	0.
5	3	4	0	2	68.	2514.7	8555577	0.	2583.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	0.	0.
6	0	4	0	2	-55.	24.7	5570685	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.
7	4	0	0	2	-7.5	24.7	6213487	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.
8	4	5	0	2	40.	2514.7	7912808	0.	2583.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	0.	0.
9	5	0	0	0	0.	0.	0	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
10	5	6	0	2	40.	2514.7	7912808	0.	2583.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	0.	0.
11	6	7	0	2	-10.	2514.7	6694771	0.	2583.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	0.	0.
12	0	7	0	2	-282.	24.7	2418236	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.
13	7	0	0	2	-226.7	24.7	3210124	0.	1933.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1833.	75.	25.	0.	0.
14	7	8	0	2	-40.	2514.7	5902886	0.	2583.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	2016.	536.	31.	0.	0.
15	8	11	0	2	-40.	2514.7	2361154	0.	1033.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	806.	215.	12.	0.	0.
16	8	9	0	2	-40.	2514.7	3541731	0.	1550.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1210.	321.	19.	0.	0.
17	9	10	0	2	-131.2	94.7	3541752	0.	1550.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1210.	321.	19.	0.	0.
18	10	0	0	0	0.	0.	0	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
19	10	14	0	2	-131.2	94.7	3541752	0.	1550.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1210.	321.	19.	0.	0.
20	11	0	0	0	0.	0.	0	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
21	11	12	0	2	-40.	2514.7	2361154	0.	1033.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	806.	215.	12.	0.	0.
22	12	13	0	1	-285.	2514.7	-1033537	1033.	0.	806.	215.	12.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
23	13	14	0	3	-280.1	94.7	-1033537	1014.	19.	789.	213.	12.	0.	0.	0.	0.	17.	2.	0.	0.	0.
24	14	17	0	2	-284.5	94.7	1346565	0.	1217.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1217.	0.	0.	0.	0.
25	14	15	0	1	-275.8	94.7	-1563657	1366.	0.	799.	536.	31.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
26	15	16	0	1	-278.6	94.7	-1622669	1366.	0.	799.	536.	31.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
27	16	23	0	3	-304.2	24.7	-1622669	1135.	231.	613.	495.	27.	0.	0.	0.	0.	186.	41.	4.	0.	0.
28	17	20	0	1	-285.	94.7	-1099174	1217.	0.	1217.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
29	17	18	0	3	-288.3	24.7	117055	472.	856.	0.	466.	6.	0.	0.	0.	0.	0.	842.	14.	0.	0.
30	18	0	0	1	-288.3	24.7	-824487	472.	0.	0.	466.	6.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.

cuerto a la ecuación de Peng-Robinson provoca una mayor disminución en la temperatura que la predicha con las restantes ecua--ciones. Contrariamente la ecuación de Soave ¹ que presenta la --mayor entalpía da un enfriamiento menor. La diferencia entre --las temperaturas de la corriente descomprimida (corriente 17) es del 5% para las ecuaciones cúbicas y del 1% para las multipara--métricas.

La fracción de la corriente principal que es licuada (co---rriente 22) es descomprimida también isentalpícamente en el nodo 13. El comportamiento de esta corriente durante la expansión contrasta con el de la anterior, al sufrir un aumento en su temperatura en vez de una disminución. Ello es motivado por un cambio en la pendiente de la curva isentálpica ($M^1 < 0$), el máximo --de esta curva ($M=0$) es conocido como el punto de inversión y es apartir del cual una expansión a entalpía constante supone un --calentamiento del fluido. Las cuatro ecuaciones citadas describen esta situación, difiriendo únicamente en la temperatura final (3% de desviación entre el grupo de cúbicas y el de multipa--ramétricas) y de la cantidad de líquido (1% de desviación entre--los dos grupos).

En las dos restantes expansiones isentálpicas (nodos 16 y --22), las corrientes descomprimidas tienden a enfriarse, habiendo variaciones únicamente en la temperatura y cantidad de líqui--do finales. Estas diferencias son del orden de las citadas para el nodo 13 y no se nota un comportamiento claro que distinga a--un grupo de ecuaciones del otro.

¹ Coeficiente Joule-Thompson.

Los cambiadores de calor.

En la Tabla 3.1, se notan dos tipos de comportamiento distintos para las ecuaciones de estado. El primero representado por los cuatro cambiadores iniciales, donde probablemente a causa de la alta presión de las corrientes con las cuales se calcularon las cargas térmicas, no se observa una clara diferencia entre los cálculos hechos con las ecuaciones cúbicas y las multiparamétricas. Entre cada grupo de ecuaciones, sin embargo, hay un comportamiento común en sus predicciones, ya que en las cúbicas la versión de Peng-Robinson muestra los menores valores de Q y los mayores son los dados por la de Soave 3. Para las multiparamétricas es la ecuación de Starling-Han la que muestra las menores cargas térmicas y la de Lee-Kesler la que obtiene los mayores valores. Esta conducta es observable solo en los nodos 4, 6 y 7, porque en el nodo 12 hay una alteración dentro de cada grupo de ecuaciones al ser la de Soave 1 y la de Bender las que calculan las cargas térmicas mas grandes dentro de su respectiva categoría. Dicha alteración es atribuible al cambio de fase ocurrido en este equipo y por lo tanto a la capacidad de cada ecuación de estado para la predicción de las propiedades termodinámicas en el estado líquido. El segundo tipo de comportamiento es el comprendido por los nodos 15 y 20, donde se trabaja a presiones moderadas y bajas temperaturas. En estos cambiadores el grupo de ecuaciones multiparamétricas muestra cargas térmicas mayores al de las cúbicas (incluyendo Harmens) para todos los casos. En las multiparamétricas a diferencia de lo señalado para los nodos 4, 6 y 7, la ecuación de Starling-Han predice las cargas mas grandes y la de Lee-Kesler las menores. En las cúbicas se mantiene la conducta anotada para los 3 primeros cambiadores al ser la versión de Soave 3 la que conserva las cargas de ma--

yor magnitud y la de Peng-Robinson las menores. Esta última en general predice las de menor magnitud para todos los nodos a excepción del primero. Ecuaciones como las de Soave 1 y -Bender siempre se mantienen en un punto intermedio dentro de su respectivo grupo a excepción del nodo 12.

En general en estos cambiadores de calor las diferencias entre las temperaturas y entalpías de sus corrientes (de acuerdo a los cálculos hechos con cada ecuación de estado), fueron menores al 10 y al 5% respectivamente.

Las torres de destilación.

Para la TAP -nodo 14- (Tabla 3.8) las condiciones de las -alimentaciones son muy parecidas (son el resultado de expansión isentálpicas) habiendo, en el peor de los casos, diferencias de alrededor de 10°F entre las diversas ecuaciones, en la alimentación al plato 27. Para el plato 28, las diferencias en las temperaturas no son tan marcadas aunque al tenerse una mezcla de dos fases, la cantidad de líquido varía ligeramente. Estas variaciones en las condiciones de alimentación entre las diferentes alternativas, no afectan los resultados de la torre.

En el producto del domo (corriente 24), las ecuaciones cúbicas predicen conductas muy semejantes al diferir solo en 0.4 -- lbmol la cantidad de nitrógeno recuperada. La temperatura es -- también bastante parecida al variar solo en 0.7°F entre la ecuación de Harmens-que es la que alcanza la menor temperatura y la menor recuperación de nitrógeno- y la de Soave 3. Con las ecuaciones multiparamétricas se alcanzan mayores cantidades de N_2 -- en el domo que las encontradas con las cúbicas. La temperatura es muy semejante entre dos de ellas: Lee-Kesler y Starling, ---

TABLA 3.8

Torre de alta presión (80 psi)

	Alimentaciones				T (°F)	Flujos N ₂	Domo (lbmol/h) O ₂	Ar	T (°F)	Fondo			ITER
	Plato 27		Plato 28							Flujos (lbmol/h)			
	T (°F)	L _o	T (°F)	L _o						N ₂	O ₂	Ar	
Peng Robinson	-136.7	0.	-280.6	0.998	-284.4	1216.1	1.1 x 10 ⁻³	4.2 x 10 ⁻³	-276.9	799.9	535.8	30.8	28
Soave 1	-129.7	0.	-280.7	0.985	-284.5	1216.1	7 x 10 ⁻⁴	2.7 x 10 ⁻³	-277.0	799.9	535.8	30.8	28
Soave 3	-124.6	0.	-280.2	0.964	-284.1	1215.9	6 x 10 ⁻⁴	2 x 10 ⁻³	-276.5	800.1	535.8	30.8	28
Harmens	-133.0	0.	-285.0	1.0	-284.8	1215.7	4 x 10 ⁻⁴	2 x 10 ⁻³	-277.0	800.3	535.8	30.8	28
Lee-Kesler	-132.8	0.	-279.7	0.982	-283.9	1218.0	1 x 10 ⁻⁴	2 x 10 ⁻⁴	-275.6	798.0	535.8	30.8	28
Starling	-130.3	0.	-279.7	0.975	-283.8	1218.8	4 x 10 ⁻⁴	2.8 x 10 ⁻³	-275.8	797.2	535.8	30.8	28
Bender	-131.2	0.	-280.1	0.981	-284.5	1217.5	0 x 10 ⁻⁴	2 x 10 ⁻⁴	-275.8	798.5	535.8	30.8	43

$$L_o = L/F$$

siendo en ambos casos mayores que la de las cúbicas; la ecuación de Bender se aparta de esta conducta, al ser su temperatura mas parecida al primer grupo que al segundo. Los otros productos en el domo (oxígeno y argón), están presentes en una proporción muy pequeña siendo la ecuación de Peng-Robinson la que señala la mayor cantidad de ellos y la de Bender la menor.

En el fondo (corriente 25) la situación es similar al tenerse que las ecuaciones cúbicas reportan una diferencia máxima de 0.5°F entre ellas, en tanto en las multiparamétricas esta diferencia es de solo 0.2°F , notándose que en todos los casos las temperaturas son menores para el primer conjunto de ecuaciones. Los flujos molares son una consecuencia de las fracciones recuperadas en el domo.

Tanto en el domo como en el fondo la desviación máxima en temperaturas y flujos es menor al 0.5% entre las siete ecuaciones.

Para todas las ecuaciones se emplea el mismo número de iteraciones a excepción de la versión de Bender donde aumenta considerablemente, debido probablemente a una alta sensibilidad de la ecuación de estado de las condiciones iniciales, lo cual provoca una conducta oscilatoria en el recalculamiento del perfil de temperaturas.

En la Tabla 3.9 se muestran los resultados del CR (nodo 17), las comparaciones entre las cargas térmicas se hacen en forma preferentemente cualitativa, debido a que ellas dependen de la temperatura del domo de la TAP (corriente 24) obtenida de acuerdo a cada ecuación. La temperatura que se fija para la salida de esta corriente es -285°F , lo cual es suficiente para asegu-

TABLA 3.9

Resultados del condensador-reboiler

	T_1	T_o	T_2	T_o	T_1	T_o	T_2	T_o	Q
Peng-Robinson	- 284.4	0.	- 285.	1.	- 288.8	1.	- 288.5	.350	2450165
Soave 1	- 284.5	0.	- 285.	1.	- 288.8	1.	- 288.0	.358	2487523
Soave 3	- 284.1	0.	- 285.	1.	- 288.8	1.	- 288.6	.326	2494256
Hartmann	- 284.8	0.	- 285.	1.	- 288.8	1.	- 288.1	.370	2407314
Lee-Kesler	- 283.9	0.	- 285.	1.	- 288.8	1.	- 288.0	.355	2459919
Starling	- 283.8	0.	- 285.	1.	- 288.8	1.	- 288.7	.333	2442215
Bender	- 284.5	0.	- 285.	1.	- 288.8	1.	- 288.3	.355	2445739

$T, t = ^\circ F$
 $Q = \text{BTU/h}$
 $T_o = T/P$

rar su total condensación. Aunque el gradiente de temperaturas para esta corriente es diferente en la mayoría de las ecuaciones, las ecuaciones de Soave predicen las cargas térmicas de mayor magnitud, la versión de Soave 1 tiene una carga aún mayor - que la fijada con Peng-Robinson, donde de acuerdo a la temperatura inicial y final de la corriente 24 se podría esperar una - carga térmica mas grande para la última ecuación.

Las ecuaciones multiparamétricas muestran como característica general cargas térmicas de menor magnitud que las cúbicas, aunque podría esperarse lo contrario por la observación de la - temperatura inicial de la corriente a enfriar. Así por ejemplo las ecuaciones de Soave 1 y Bender que tienen idéntico cambio - de temperatura en la corriente 24, tienen cargas térmicas que - difieren en forma apreciable. Nótese adicionalmente que la magnitud de sus cargas sigue estando en un punto intermedio dentro - de su respectivo grupo.

Para la corriente caliente que entra a este nodo (corriente 38)- su temperatura final y la cantidad de líquido que contiene son muy semejantes para todas las ecuaciones y no se nota una conducta que distinga a un grupo de ecuaciones de otro. Para este equipo el grado de discrepancia en temperaturas y entalpías se encuentra dentro del rango citado anteriormente para los cambiadores de calor.

En la TBP -nodo 23- (Tabla 3.10) las condiciones de alimentación son prácticamente las mismas al no registrarse cambios - significativos ni en las temperaturas ni en la relación de lí- quido. En esta torre es conveniente hacer notar que la alimentación al plato 2 (que hace las veces de reflujo según se mencio- nó anteriormente), en principio debía estar en fase líquida, --

TABLA 3.10

Torre de baja presión (10 psi)

	Plato 2		Alimentaciones Plato 14		Plato 48		T(°F)	Domo Flujos(lbmol/h)			T(°F)	Fondo Flujos(lbmol/h)			ITER
	T(°F)	L _o	T(°F)	L _o	T(°F)	L _o		N ₂	O ₂	Ar		N ₂	O ₂	Ar	
Peng-Robinson	- 312.2	.979	- 305.8	.850	- 288.5	0.	- 310.6	1833.6	73.9	22.6	- 288.5	0.	464.7	7.1	21
Soave 1	- 312.0	.980	- 305.6	.845	- 288.0	0.	- 310.2	1833.6	79.7	23.3	- 288.0	0.	452.6	6.7	25
Soave 3	- 312.2	.982	- 305.8	.873	- 288.6	0.	- 310.5	1833.6	74.6	22.7	- 288.6	0.	495.3	7.5	20
Harmens	- 312.6	.993	- 305.9	.838	- 288.1	0.	- 310.8	1833.7	77.7	23.8	- 288.1	0.	437.9	6.3	25
Lee-Kesler	- 311.8	.983	- 304.6	.847	- 288.0	0.	- 309.7	1833.3	76.5	22.7	- 288.0	0.	457.8	6.9	23
Starling	- 312.1	.983	- 305.1	.858	- 288.8	0.	- 310.2	1833.2	79.8	23.8	- 288.8	0.	483.4	7.0	22
Bender	- 312.3	.980	- 304.2	.831	- 288.3	0.	- 309.6	1833.3	78.3	19.2	- 288.3	0.	456.9	8.2	31

$$L_o = L/F$$

sin embargo ello está influenciado por dos aspectos: el enfriamiento de la corriente (28) en el enfriador y la posterior expansión isentálpica (corriente 35). El enfriamiento hecho a la corriente en el nodo 20 es de suma importancia, ya que de este modo se logra que durante la expansión (nodo 22) la cantidad vaporizada sea mínima y no afecte la operación de la torre. Estas es del orden del 2% de la alimentación original.

En esta torre las moles totales alimentadas son diferentes para cada ecuación ya que dependen de la cantidad de líquido obtenida como un resultado del CR (ver Tabla 3.9).

En el producto del domo (corriente 39), la fracción molar del efluente no sufre ninguna alteración de consideración para una cierta ecuación, siendo casi la misma para todas ellas. Las moles de nitrógeno alimentadas son recuperadas en su totalidad en esta parte; para el oxígeno y el argón hay una variación de menos de 6 moles. En la temperatura del domo la situación es análoga a la hallada en la TAP, ya que en las ecuaciones cúbicas hay un cambio de 0.5°F ; siendo nuevamente la versión de Harmens la que muestra la temperatura mas baja, mientras que es ahora la de Soave la de la mas alta. En las ecuaciones multiparamétricas Lee-Kesler y Bender rinden temperaturas casi iguales y nuevamente mayores a las cúbicas, siendo ahora Starling quien no se apega a esta conducta dando resultados mas parecidos a los encontrados con las cúbicas.

En el fondo (corriente 37) se nota que el producto (oxígeno líquido con argón como impureza), mantiene en todos los casos la misma composición (.985) a excepción de la ecuación de Bender donde desciende en forma muy pequeña; esta ecuación junto con Harmens son las que rinden menor cantidad de efluente, -

contrastando considerablemente con lo reportado con Soave 3. En la temperatura del fondo ya no es posible hacer la separación - de los resultados obtenidos por grupos de ecuaciones como se ha bía hecho anteriormente, al no haber diferencias apreciables en tre ellas.

Para domo y fondo, con todas las ecuaciones estudiadas, no hay mas de 1.2°F de diferencia. En esta torre ya se nota un efecto acumulado a través de todo el proceso para cada ecuación, porque si bien, en las temperaturas de domo y fondo el porcentaje de desviación es del orden de 0.4%, en los flujos es del orden del 12%. El número de iteraciones requerido para la solución ya no es el mismo como en la TAP aunque se mantiene en el mismo orden, dando la versión de Bender el mayor número de iteraciones. Esta diferencia en el número de iteraciones es atribuible a que en la torre de baja presión la separación de los componentes ya no es tan fácil como en la de alta presión, por lo que la ecuación de estado va a influenciar en forma notable la solución del modelo.

3.6 Comparación con resultados dados en la literatura.

En la literatura se han encontrado dos trabajos donde se reportan los resultados hallados en la simulación de las torres de destilación para procesos semejantes al aquí estudiado. Las diferencias mas notables entre las condiciones usadas por Hirose y Funada(1974) y por Biddulph(1975) en comparación con las aquí empleadas, estriban en la especificación de las torres de destilación (llega a haber hasta 10 platos de diferencia), en los modelos empleados para el cálculo de las propiedades termo-

dinámicas y en el modelo usado para resolver la torre.

Hirose y Funada(1974) utilizan un método combinado de --- Chao-Seader, Redlich-Kwong y coeficientes de actividad(Latimer-1957) para el cálculo de las propiedades termodinámicas. Su modelo para las torres(20 platos para TAP y 50 para TBP) incluye la eficiencia de plato y caídas de presión.

Biddulph(1975) emplea modelos de mezclado para describir - el comportamiento en cada plato de la torre (50 platos para -- TBP, no incluye a TAP). En ambos casos el producto del domo de TBP es nitrógeno puro y los productos finales son nitrógeno gaseoso y oxígeno líquido.

En la Tabla 3.11 se presentan las temperaturas de domo y - fondo evaluadas con las siete ecuaciones estudiadas comparadas con las reportadas por los dos autores anteriores. También se - incluyen los resultados de Latimer(1967) para un proceso real - (60 platos para TBP, no se citan los de TAP). Se observa que pe se a que las condiciones de operación asignadas para la simulación(Tabla 3.2) son diferentes a las empleadas en los trabajos citados, en los resultados finales no hay mucha diferencia. Para la TAP la máxima diferencia entre las temperaturas halladas en la simulación y las reportadas es de $0.6\%¹$ en el domo y 1.4% en el fondo. Para la TBP en el domo es del 2.2% y en el fondo - 1.5% .

Por lo tanto se puede decir que este tipo de procesos mues tran un comportamiento que puede ser descrito con una amplia ga ma de posibilidades. Ello es debido principalmente a la naturaleza de la mezcla con la que se está trabajando.

1 Este porcentaje de desviación es calculado usando el máximo - (o mínimo) valor reportado y el mínimo(o máximo)hallado en es te trabajo.

TABLA 3.11

**Comparación de las temperaturas de domo y fondo
con resultados reportados en la literatura (^oF)**

	TAP		TRP	
	Domo	Fondo	Domo	Fondo
Latimer (1967)	-	- 278.	- 314.	-
Hirose y Funada(1974)	- 286.3	- 279.5	- 316.7	- 292.6
Biddulph (1975)	-	-	- 316.	- 291.7
Peng-Robinson	- 284.4	- 276.9	- 310.6	- 288.5
Soave 1	- 284.5	- 277.	- 310.2	- 288.0
Soave 3	- 284.1	- 276.5	- 310.5	- 288.6
Harmens	- 284.8	- 277.	- 310.7	- 288.1
Lee-Kesler	- 283.9	- 275.6	- 309.7	- 288.0
Starling	- 283.8	- 275.8	- 310.2	- 288.8
Bender	- 284.5	- 275.8	- 309.6	- 288.3

La Tabla 3.12 presenta una visión de las temperaturas reportadas en la literatura para corrientes del proceso. Para la corriente 17 hay una marcada diferencia entre la temperatura citada y las halladas en este trabajo, pero ello es debido a que se usó un medio de expansión diferente, esta corriente es la que presenta la mayor diferencia(45%) en las temperaturas para todo el proceso con las diferentes ecuaciones.

El valor reportado para la temperatura de la corriente 28 es extremadamente alto en comparación al mostrado por las ecuaciones de estado. Esta temperatura corresponde a la de la condensación del nitrógeno obtenido como producto de la TAP, la temperatura de -285°F para todas las ecuaciones fue fijada para lograr tal efecto durante la simulación. El dato ofrecido (-258°F) puede deberse a un error tipográfico, ya que se piensa que no es probable que a tal condición el nitrógeno sea líquido.

En la corriente 32 el grado de semejanza alcanzado es bastante bueno, a pesar de que la temperatura de esta corriente está limitada por la temperatura de la corriente con la que intercambia calor en el nodo 20. Esto debido a las características de la simulación. La ecuación que mejor se apega a lo reportado es la de Starling(solo 1°F de diferencia). La otra corriente de salida(41) de este cambiador fue fijada al valor de -286°F por la citada limitación. La máxima diferencia con lo reportado es del 2%.

La corriente 44 es la perteneciente a la salida del nodo 12. En los datos reportados se observa una inconsistencia en las temperaturas de salida de este cambiador, ya que el cálculo de su Δt ofrece una indeterminación. La corriente 21 se enfría de -40°F a -285°F y la 43 se calienta de -282 a -55°F . Para el-

TABLA 3.12

**Comparación de algunas temperaturas
de las corrientes (°F)**

Num. de corriente Ecuación	17 ¹	28	32	41	44	46
Latimer (1967)	- 270.	- 258.	- 309.	- 290.	- 55.	35
Peng-Robinson	- 136.7	- 285.	- 303.9	- 286.	- 42.6	34.2
Soave 1	- 129.7	- 285.	- 302.9	- 286.	- 36.3	35.3
Soave 3	- 124.6	- 285.	- 307.4	- 286.	- 38.3	37.3
Harmens	-	- 285.	- 302.5	- 286.	-	*
Lee-Kesler	- 132.8	- 285.	- 305.	- 286.	- 40.4	35.7
Starling	- 130.3	- 285.	- 308.0	- 286.	- 41.3	34.9
Bender	- 131.2	- 285	- 305.3	- 286.	- 37.1	35.1

1 En la referencia se utiliza una máquina de expansión

caso de la simulación se fija la temperatura de salida de la corriente 21 y se calcula la de la 43. Se nota que las ecuaciones de Peng-Robinson, Lee-Kesler y Starling mantienen la indeterminación en la Δt aunque con un efecto menos severo. Las ecuaciones de Soave 1, Soave 3 y Bender no presentan tal situación.

Para la corriente 46 la precisión alcanzada con todas las ecuaciones es resaltable sobre todo con la ecuación de Bender. La máxima diferencia en la temperatura es del 2%.

3.7 Uso de coeficientes de interacción binaria.

Para poder establecer el efecto que tiene en la simulación del proceso el incluir coeficientes de interacción binaria en una ecuación de estado, se utiliza la propuesta por Lee-Kesler; comparándose sus resultados con los dados anteriormente para la misma ecuación sin el uso de los coeficientes de interacción.

Para los cambiadores de calor -basados principalmente en la predicción de entalpías-, las diferencias encontradas entre las cargas térmicas no fueron en ningún caso mayores al 0.1%, pero ello implica que se lleguen a registrar cambios hasta de 1°F de diferencia en las temperaturas de salida para los mismos cambiadores. En la Tabla 3.13 se muestran los resultados para las dos torres de destilación -la resolución del modelo de la torre de destilación requiere de cálculos de equilibrio y de entalpías en las fases líquido y vapor-. Para la TAP, en el producto del domo no son registrados cambios ya que se trata de un fluido puro; en el producto del fondo tratándose de la misma fracción molar, la temperatura de esta corriente difiere en una

TABLA 3.13

Resultados para la ecuación de Lee-Kesler con y sin el uso de coeficientes de interacción binaria (δ_{ij})¹

DOMO					FONDO				
T(°F)	N ₂	Flujos (lbmol/h)	O ₂	Ar	T(°F)	N ₂	Flujos (lbmol/h)	O ₂	Ar
TAP									
Sin δ_{ij}	- 283.9386	1218.0152	.0001	.0002	- 275.6715	798.0587	535.8709	30.8758	28
Con δ_{ij}	- 283.9386	1218.0486	.0002	.0005	- 275.8844	798.0253	535.8708	30.8755	28
TBP									
Sin δ_{ij}	- 309.6863	1833.3718	78.3219	23.0895	- 288.0703	0.	457.5490	7.7865	21
Con δ_{ij}	- 309.9179	1833.3667	71.7347	30.8587	- 287.9792	0.	464.1362	0.0172	23

1 Los valores reportados son los hallados al usar en la simulación del proceso la configuración señalada en la Fig. 1

pequeña proporción (nótese que la temperatura calculada usando los coeficientes de interacción es casi la misma a la reportada en la Tabla 3.8 para las ecuaciones de Starling y Bender). Las fracciones de la alimentación recuperadas en el domo y fondo no son alteradas en forma significativa.

En la TBP, la situación presentada en el producto del fondo es de interés, ya que el empleo de los coeficientes de interacción repercute en la especificación alcanzada del producto, al incrementarse tanto la cantidad de oxígeno recuperada como su pureza, ello trae consigo una ligera modificación en las temperaturas del fondo y del domo, donde la composición es también alterada.

Las circunstancias presentadas en ambas torres por el uso de δ_{ij} pueden ser atribuidas a que la inclusión de ellos llega a afectar las predicciones del equilibrio líquido-vapor, por lo que al estar el modelo de la torre basado en el conocimiento de constantes de equilibrio y puntos de burbuja para el perfil de temperatura, se logra una predicción mas exacta de los cálculos requeridos, teniendo con ello una gran influencia en los resultados finales. La inclusión de los coeficientes de interacción binaria para mejorar las predicciones de equilibrio ha sido señalada por Peng y Robinson (1976), Harmens (1977) y Plöcker et al. (1978) entre otros.

La pureza obtenida del producto del fondo de TBP, contrasta con lo encontrado en la parte de este trabajo concerniente al establecimiento de las condiciones de diseño de las torres de destilación. En ella se sugería que el alcanzar purezas mayores al 99%, sin la inclusión de coeficientes de interacción no era posible sin un aumento considerable en el número de itera-

ciones. En la Tabla 3.13 se observa que la introducción de dichos coeficientes favorece notablemente tanto la pureza como la cantidad recuperada en el fondo de TBP, con un pequeño aumento en el número de iteraciones.

3.8 Las corrientes de recirculación del proceso.

En los simuladores secuenciales, cuando hay recirculación de corrientes y al ser los módulos unitarios calculados uno después de otro, es indispensable fijar los valores iniciales de las variables en el conjunto apropiado de corrientes, llamado este conjunto las corrientes de corte. Cada iteración es iniciada con el conjunto de valores propuesto para las corrientes de corte y se produce un nuevo grupo de estas variables por medio del cálculo.

La siguiente iteración hace uso de los valores previos para proponer un nuevo conjunto de valores. El proceso iterativo converge a la solución cuando la diferencia entre dos iteraciones consecutivas es menor que una tolerancia preestablecida.

Para poder establecer el efecto de la recirculación de corrientes en el proceso, se seleccionan solo dos de las cuatro existentes en el diagrama de flujo. Las escogidas (corrientes 38 y 40) son las que se localizan en la parte principal del proceso y son las que van de la TBP al CR y de la misma torre al nodo 20. El método de convergencia usado es el de sustitución directa.

Para llevar a cabo esta prueba solo se emplea la ecuación de Peng-Robinson por su eficiencia en el tiempo de cómputo. Las variables con respecto a las cuales se itera, son en ambos ca--

ses (corrientes 38 y 40) la temperatura y el flujo del líquido y/o vapor. Los valores iniciales propuestos son:

Corriente	38	40
Temperatura($^{\circ}$ F)	- 290.	- 304.
Flujo líquido(mol/hr)	1000.	-
Flujo vapor(mol/hr)	-	1900.
Flujo líquido N_2	-	-
Flujo líquido O_2	950.	-
Flujo líquido Ar	50.	-
Flujo vapor N_2	-	1800.
Flujo vapor O_2	-	70.
Flujo vapor Ar	-	30.

Las corrientes de recirculación señaladas afectan principalmente el funcionamiento de cuatro nodos: 15, 17, 20 y 23. Para los cambiadores de calor y el CR se emplean las cargas térmicas calculadas anteriormente. A continuación se hace un análisis del efecto de la recirculación sobre cada uno de los nodos citados. En la Tabla 3.14 se da la matriz de corrientes para este caso. Las comparaciones que se realizan enseguida se basan en las Tablas 3.4 y 3.14.

Condensador-rehervidor (nodo 17).

En el CR solo se presentan modificaciones por la recirculación de una de las corrientes que intercambian calor (la otra -- que proviene de la TAP no entra en el ciclo iterativo), en ella se nota que hay un aumento de aproximadamente 12 lbmol que se alimentan a él, provenientes de la TBP. En comparación a las --

TABLA 3.14¹

Matriz de corrientes finales para la ecuación de Peng-Robinson
en el caso de incluir dos corrientes de recirculación

NC	SN	EN	VI	FA	T	P	H	F. LIQ	F. VAP	N ₂ LIQ	O ₂ LIQ	Ar LIQ	CO ₂ LIQ	H ₂ O LIQ	N ₂ VAP	O ₂ VAP	Ar VAP	CO ₂ VAP	H ₂ O VAP
					°F	PSIA	BTU/h	mol/h	mol/h										
24	14	17	0	2	-284.4	94.7	1379736	0.	1216.	0.	0.	0.	0.	0.	1216.	0.	0.	0.	0.
25	14	15	0	1	-276.9	94.7	-1471623	1367.	0.	800.	536.	31.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
26	15	16	0	1	-279.8	94.7	-1528972	1367.	0.	800.	536.	31.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
27	16	23	0	3	-305.8	24.7	-1528972	1162.	205.	635.	499.	28.	0.	0.	165.	37.	3.	0.	0.
28	17	20	0	1	-285.	94.7	-1070430	1216.	0.	1216.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
29	17	18	0	3	-288.5	24.7	163132	467.	872.	0.	460.	7.	0.	0.	0.	856.	16.	0.	0.
30	18	0	0	1	-288.5	24.7	- 806111	467.	0.	0.	460.	7.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
31	18	23	0	2	-288.5	24.7	969243	0.	872.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	856.	16.	0.	0.
32	20	19	0	1	-303.9	94.7	-1410960	1216.	0.	1216.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
33	19	21	0	1	-303.9	94.7	-1410960	1216.	0.	1216.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
34	21	0	0	1	-303.9	94.7	- 211644	182.	0.	182.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
35	21	22	0	1	-303.9	94.7	-1199316	1034.	0.	1034.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
36	22	23	0	3	-312.3	24.7	-1199316	981.	53.	981.	0.	0.	0.	0.	53.	0.	0.	0.	0.
37	23	24	0	1	-288.5	24.7	- 829980	481.	0.	0.	474.	7.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
38	24	17	7	1	-288.5	24.7	-2311833	1340.	0.	0.	1317.	23.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	23	20	7	2	-310.6	24.7	2017282	0.	1935.	0.	0.	0.	0.	0.	1834.	77.	24.	0.	0.
41	20	15	0	2	-287.1	24.7	2358115	0.	1935.	0.	0.	0.	0.	0.	1834.	77.	24.	0.	0.
42	15	0	0	2	-283.1	24.7	2415473	0.	1935.	0.	0.	0.	0.	0.	1834.	77.	24.	0.	0.

1 Las corrientes no mostradas en esta Tabla son idénticas a las de la Tabla 4

Nota: Las corrientes 48 y 39 corresponden a la recirculación de las 38 y 40 respectivamente, por lo que quedan inutilizadas

que se encontraron anteriormente, la diferencia en las temperaturas es menor a 0.3°F , estos cambios sin embargo, no influyen mayormente sobre las características de la corriente que sale (corriente 29) en la cual la cantidad vaporizada varía en menos del 0.5% y en la temperatura la variación es de 0.003%. Las cantidades tanto del líquido obtenido como producto como la de vapor que se manda a la TBP son mayores (1% de diferencia) en el caso de la inclusión de las corrientes de recirculación.

Subenfriador (nodo 20).

En este nodo la temperatura de la corriente 40 es un grado Fahrenheit mayor en el problema sin recirculaciones -el flujo es prácticamente el mismo-, este cambio en la temperatura de alimentación causa una variación de aproximadamente la misma magnitud (1.1°F) en la corriente de salida. La corriente que intercambia calor con la anterior, es la que proviene del CR (nitrógeno líquido), ella tiene la misma temperatura y el mismo flujo y sus condiciones de salida son también las mismas para los dos casos comparados.

Enfriador del oxígeno crudo (nodo 15).

Este nodo está muy relacionado con el anterior, porque la corriente que sale de aquél (41) entra directamente a éste, por lo que la diferencia de 1.1°F en la corriente de salida del nodo 17, es la misma en este nodo pero en su alimentación. Las condiciones de salida de este nodo (corriente 42) entre el problema sin recirculaciones y el que si las incluye difieren tam-

bién en 1.1°F aproximadamente. La otra corriente(25) de este -- cambiador permanece sin alteraciones.

Torre de baja presión (nodo 23).

Los cambios encontrados en algunas de las corrientes del -- proceso como resultado de la inclusión de las corrientes de recirculación no afectan las temperaturas de las alimentaciones, -- ni la cantidad de líquido alimentado, siendo las mismas que se señalan en la Tabla 3.10. La única novedad hallada es el incremento en la cantidad de vapor como resultado del CR, lo cual -- causa una mayor producción del producto del fondo, ya que la ci tada alimentación contiene preferentemente oxígeno. En la Tabla presentada a continuación se pueden ver estas aseveraciones.

	Sin recirculación	Con recirculación
Domo		
Temperatura($^{\circ}\text{F}$)	- 310.6	- 310.6
Flujo de N_2 (mol/hr)	1833.6	1833.6
Flujo de O_2 (mol/hr)	73.9	77.0
Flujo de Ar (mol/hr)	22.6	24.1
Fondo		
Temperatura($^{\circ}\text{F}$)	- 288.5	- 288.5
Flujo de N_2 (mol/hr)	0.	0.
Flujo de O_2 (mol/hr)	464.7	473.9
Flujo de Ar (mol/hr)	7.1	7.4

El tanto por ciento de desviación en temperaturas y entalpías para las corrientes afectadas por las recirculaciones es --

del orden del 1 y 5% respectivamente, en comparación al caso -- donde no se incluía recirculación alguna.

3.9 Tiempos de cómputo.

El tiempo de procesador(CPU) empleado para llevar a cabo -- cada simulación es dado en la Tabla 3.15. Como es de esperarse -- las ecuaciones de Peng-Robinson y Lee-Kesler que tienen la evaluación analítica de la entalpía son las que menos tiempo consumen. La mayor cantidad de segundos usados por la segunda ecuación es comprensible por la funcionalidad mas complicada que -- posee y sobre todo por el cálculo numérico del volumen de las -- fases. Las restantes ecuaciones tienen la forma numérica para -- calcular la entalpía. Las ecuaciones cúbicas con esta alternativa sufren un incremento de tiempo considerable(mas de 25 veces) en relación a la forma analítica de Peng-Robinson. Entre las -- versiones de Soave 1 y Soave 3 hay mas de 100 segs. de diferencia, debido al mayor número de iteraciones ocupadas para la solución de la TBP con la primera ecuación. Las torres de destilación consumen mas del 80% del tiempo requerido en cada simulación; es por ello que con la ecuación de Harmens el tiempo de -- CPU es menor al de Soave 1 y Soave 3, ya que solo incluye desde el nodo 14.

Con las ecuaciones multiparamétricas la situación es un -- tanto diferente, porque si bien Starling emplea una cantidad de tiempo considerablemente mas grande que tanto las formas cúbicas como la analítica de Lee-Kesler, la ecuación de Bender da -- un tiempo menor a las formas numéricas de las cúbicas. Este tipo de situación es solo explicable en términos de la convergen-

TABLA 3.15

**Tiempo de cómputo empleado para la
simulación con cada ecuación de estado
(seg)**

Ecuación	Tiempo de CPU
Peng-Robinson	260.697
Soave 1	6914.549
Soave 3	6781.213
Harnens	5833.646
Lee-Kesler	1560.333
Starling	15377.656
Bender	4685.708
Peng-Robinson con recirculación	844.116

cia(rápida o lenta) en el cálculo del volumen durante la evalua
ción de la entalpía.

Por último se presenta el tiempo empleado para resolver el proceso (a partir del nodo 14) con las corrientes de recirculación. Aumentándolo en mas del 300% en comparación al caso donde no se incluyen.

Dado que la inclusión de coeficientes de interacción binaria no modifica en forma apreciable el tiempo de cómputo en la ecu—
ación de Lee-Kesler, no se muestra ese tiempo.

3.10 Trabajos de la misma índole reportados en la literatura.

Shah y Bishnoi (1978), realizan un estudio comparativo del cálculo de propiedades termodinámicas usando las ecuaciones de Peng-Robinson, Soave 1 y Chao-Seader para procesos de separación multietapa multicomponente (hidrocarburos) empleando el mo
delo de Ishii y Otto (1973). Sus resultados para diversas condi
ciones de operación indican gran semejanza entre las predicciones encontradas con Peng-Robinson y Soave 1, las diferencias en
tre cargas térmicas y perfiles de temperaturas son del orden — del 2%. El tiempo de cómputo y el número de iteraciones es esen
cialmente el mismo.

La correlación de Chao-Seader, muestra resultados comparables — aunque suele presentar problemas para columnas que operan a ba
jas temperaturas.

3.11 Conclusiones.

El proceso de fraccionamiento del aire presenta características que lo hacen apropiado para un estudio comparativo del — cálculo de propiedades termodinámicas. Por medio de un simula— dor de procesos es posible llegar a fijar condiciones de diseño de determinados equipos en base a pruebas de acuerdo a los re— querimientos que se tengan. Las pruebas hechas con las torres — de destilación muestran que pueden aceptar cambios moderados en sus condiciones de alimentación sin sufrir alteraciones severas, ni en la calidad de sus productos ni en la solución del modelo. En la TBP, la pureza de oxígeno alcanzable en el fondo es difícil de llevar a más del 99% sin la incorporación de coeficien— tes de interacción binaria.

Cada grupo de ecuaciones (cúbicas y multiparamétricas) sue— le mostrar un patrón de conducta característico a cada conjun— to, aunque es frecuente que alguna de sus versiones se aleje de tal comportamiento.

En el cálculo de las cargas térmicas, se nota que a altas pre— siones y temperaturas moderadas no hay una línea de conducta — distinguible entre cada conjunto de ecuaciones, al hallarse sus valores distribuidos aleatoriamente. Sin embargo dentro de cada— grupo si es observable una conducta específica del tipo de ecua— ciones.

A bajas temperaturas y presiones moderadas es posible separar — entre los valores de las cargas dados por las ecuaciones cúbi— cas y las multiparamétricas, notándose también una tendencia ca— racterística para cada ecuación dentro de su respectivo grupo. Ecuaciones como las de Soave 1 y Bender en casi todos los casos de los cambiadores de calor, predicen cargas térmicas en un pun—

to intermedio dentro de su respectiva familia. Diferencias menores al 5% entre los valores dados por cada ecuación de estado, - hace confiable el uso de cualquiera de ellas.

Para la primera torre de destilación, con las ecuaciones - multiparamétricas se obtiene una mayor recuperación de nitrógeno en el domo y temperaturas mas altas tanto en el domo como en el fondo(aunque Bender es la excepción en el domo). Distinguiéndose claramente de las predicciones hechas por medio de las cúbicas. Para la TBP tal distinción es ahora dada en términos de mayor recuperación de producto de domo a temperatura mas alta y menor recuperación en el fondo a mayor temperatura.

Para esta torre se nota un efecto mas fuerte de la ecuación de estado seleccionada para la simulación, porque en el fondo si - las temperaturas por lo general son bastante semejantes, tal aspecto ya no se cumple para el caso de los flujos donde llega a haber diferencias de hasta un 12%.

Mientras que en la primera torre el número de iteraciones se - mantiene constante para todas las ecuaciones(a excepción de Bender), en la segunda torre ese número ya varía, debido a que la separación de los productos ya es mas difícil y a la fuerte interacción que mantiene con el CR.

Los resultados que se logran en este trabajo se comparan - razonablemente con los reportados en la literatura, pese a las diferencias en las condiciones de operación.

La inclusión de coeficientes de interacción binaria tiene un gran efecto sobre las torres de destilación en separaciones difíciles, esto se refleja en la TBP como una mejora de las condiciones de los productos obtenidos, las cuales no habían sido posibles de alcanzar sin la introducción de esos coeficientes.

La consideración de corrientes de recirculación para la simulación, demuestra que los nodos involucrados solo sufren ligeras modificaciones en sus resultados, en comparación a los hallados para el proceso sin que las incluyera. Sinembargo en la TBP es donde se registran los cambios mas notables, al tenerse un mayor flujo de oxígeno en el fondo, conservando la misma pureza que se había determinado anteriormente.

De acuerdo a todo lo citado es posible ver que la TBP, es la parte del proceso que requiere mayor atención, ya que es donde se reflejan varios factores considerados, como son el tipo -de ecuación, los coeficientes de interacción y las corrientes -de recirculación.

Las ecuaciones multiparamétricas suelen requerir mayor cantidad de tiempo de cómputo que las ecuaciones cúbicas. La forma numérica de la evaluación de la entalpía ocasiona un incremento considerable del tiempo necesario para la resolución del problema, por lo que es conveniente emplear preferentemente las evaluaciones analíticas. La ecuación de Bender resulta ser de gran eficiencia computacional pese a su forma y evaluación numérica de la entalpía.

De todo lo anotado hasta el momento se concluye que las ecuciones cúbicas a pesar de su simplicidad, llegan a ser tan -confiables como otras tan complicadas como las multiparamétri-cas, presentando la ventaja adicional de una mayor economía de -tiempo de cálculo. Evaluaciones numéricas de las propiedades -termodinámicas dan resultados de precisión comparable a las formas analíticas, pero incrementan considerablemente el tiempo de cómputo. Cada familia de ecuaciones, debido a sus característi-cas ofrece resultados que son distinguibles del otro grupo, aun

que tal efecto puede ser alterado por las condiciones de operación. De las ecuaciones elaboradas específicamente para el sistema N_2-O_2-Ar , como son la de Harmens y Bender, solo esta última ofrece alguna ventaja con respecto a las formas generalizadas y ella es la economía del tiempo de procesador empleado.

4. SUMARIO DE CONCLUSIONES

- El programa CMIX representa una valiosa ayuda en la solución de problemas que involucren cálculos termodinámicos por su variedad y confiabilidad.
- La evaluación numérica de la entalpía se compara favorablemente con la alternativa analítica aunque incrementa el tiempo de cómputo.
- El simulador de procesos SIMIX es un sistema flexible, de fácil manejo y expansión, tanto en ecuaciones de estado como en módulos unitarios.
- Por medio de un simulador de procesos es posible fijar condiciones de diseño de equipos de una manera simple.
- En la simulación del proceso de destilación del aire se observa un comportamiento característico para el grupo de ecuaciones cúbicas y otro para el de multiparamétricas, sin embargo tal distinción entre las conductas es afectada por las condiciones de operación existentes.
- De acuerdo a los cálculos hechos en compresores, cambiadores de calor y torres de destilación es posible ver que las ecuaciones cúbicas ofrecen resultados de precisión comparable a los alcanzados con las multiparamétricas, no obstante ello el efecto acumulado a lo largo de todo el proceso por el uso de una ecuación en particular es significativo.
- La inclusión de los coeficientes de interacción binaria en una ecuación, mejora tanto la pureza como el rendimiento obtenido en la torre de destilación a baja presión en comparación a lo logrado sin tomar en cuenta esos coeficientes.

- El no considerar las corrientes de recirculación en el proceso afecta los resultados finales de la simulación, al alcanzarse rendimientos menores a los logrados en el caso de si - incluir tales corrientes.
- La torre de destilación a baja presión es la parte del proceso donde mas se nota la influencia de varios factores considerados como son: la ecuación de estado, la inclusión de coeficientes de interacción binaria y de corrientes de recirculación.
- Las simulaciones hechas con las ecuaciones cúbicas emplean - menos tiempo que con las ecuaciones multiparamétricas a ex-
cepción de la versión de Bender.

NOMENCLATURA

a	=	parámetro de atracción en ecuaciones cúbicas
A	=	energía libre de Helmholtz
b	=	parámetro relacionado al tamaño de las moléculas en ecuaciones cúbicas
CR	=	condensador-rehervidor
EN	=	nodo al que entra la corriente
f	=	fugacidad
F	=	moles de alimentación
FA	=	fase de la corriente
G	=	energía libre de Gibbs
H	=	entalpía
ICAL	=	número asociado en el tipo de cálculo para el programa - CMIX (equivale a JCAL en la hoja 37)
k	=	constante característica de cada sustancia
K	=	constante de equilibrio
L	=	moles de líquido
L _o	=	fracción de líquido
n	=	número de componentes en una mezcla
NC	=	número de la corriente
P	=	presión
Pa	=	presión de atracción
Pr	=	presión de repulsión
Q	=	carga térmica
R	=	constante universal de los gases
S	=	entropía
SN	=	nodo del que sale la corriente
T	=	temperatura
TAP	=	torre de destilación a alta presión

TBP = torre de destilación a baja presión
 U = energía interna
 v = volumen molar
 V = moles de vapor
 VI = variables de iteración
 w = factor acéntrico
 x = fracción mol(fase líquida a partir de la eq. 1.62)
 y = fracción mol fase vapor
 z = fracción mol
 Z = factor de compresibilidad

Letras Griegas

α = factor de escalamiento para el parámetro a
 β = factor de escalamiento para el parámetro b
 δ = coeficiente de interacción binaria
 Δt = diferencia logarítmica de temperaturas
 ρ = densidad molar

Superíndices

o = estado de gas ideal
 (o) = fluido simple
 l = líquido
 (r) = fluido de referencia
 v = vapor
 - = denota un vector de n elementos

Subíndices

c = propiedad crítica
e = entrada
i,j = identificadores de los componentes de una mezcla
m = propiedad de la mezcla
r = propiedad reducida
s = salida

REFERENCIAS

- Babcock, P., y L. Stutzman, "New developments in chemical process simulation-FLOWSIM," Math. Mod., 3, 559(1982).
- Balzhiser, R., M. Samuels, y J. Eliassen, Termodinámica química para ingenieros, Prentice-Hall, España(1974).
- Bender, E., "An equation of state for predicting vapour-liquid equilibria of the system N_2 -Ar- O_2 ," Cryogenics, 13, 11(1973).
- Biddulph, M., "Multicomponent distillation simulation-Distillation of air," AIChE J., 21, 327(1975).
- Boston, J., y P. Mathias, "Phase equilibria in a third-generation process simulator," Proc. Phase Eq. and Fluid Prop. in the Chem. Ind., Berlin(West), Germany(1980).
- Brannock, N., V. Verneuil, y Y. Wang, "Process simulation program. A comprehensive flowsheeting tool for chemical engineers," Comp. Chem. Eng., 3, 329(1979).
- Chao, K., y J. Seader, "A general correlation of vapor-liquid equilibria in hydrocarbon mixtures," AIChE J., 7, 598(1961).
- Chapela, G., A. Lozada, y R. Medina, "Simulación de una planta de proceso," Tesis Lic., UNAM, México, D.F.(1970).
- Grenier, M., y F. Cabre, "Equations of state for process calculations. L'air liquid experience in this field," Proc. Phase Eq. and Fluid Prop. in the Chem. Ind., Berlin(West), Germany (1980).
- Harmens, A., "Vapour-liquid equilibrium N_2 -Ar- O_2 for lower argon concentrations," Cryogenics, 10, 406(1970).
- , "A program for low temperature equilibria and thermodynamic properties," *ibid.*, 15, 217(1975).
- , "A cubic equation of state for the prediction of N_2 - Ar- O_2 phase equilibria," *ibid.*, 17, 519(1977).
- , "Phase equilibria from equations of state: Industrial applications in cryogenics," Proc. Phase Eq. and Fluid Prop. in the Chem. Ind., Berlin(West), Germany(1980).
- Hersh, D., y J. Abrardo, "Air separation," Cryogenics, 17, 383 (1977).

- Hirose, Y., y I. Funada, "Analysis in distillation separations. Argon: Fabrication and simulation," J. of Japan Petroleum Institute, 17, 381(1974).
- Hirose, Y., Y. Kawase, y M. Kudoh, "General flash calculation - by the Newton-Raphson method," J. of Chem. Eng. of Japan, 11, - 150(1978).
- Ishii, Y., y F. Otto, "A general algorithm for multistage multi component separation calculations," Can. J. Chem. Eng., 51, - 601(1973).
- Jacobsen, R., y R. Stewart, "The determination of equations of state for nitrogen and oxygen," Cryogenics, 13, 526(1973a).
- , y A. Myers, "An equation of state for oxygen and nitrogen," Adv. Cryogenic Engineering, 18, 248(1973b).
- Kawase, Y., Y. Hirose, A. Toyama, y I. Funada, "Computacional - simulation of rectifier for an air separation plant using the Newton-Raphson technique," Adv. Cryogenic Engineering, 23, - 376(1978).
- King, J., Separation process, McGraw-Hill, New York(1980).
- Kwang, H., K. Nagahama, y M. Hirata, "Evaluation and correlation of vapor-liquid equilibria in the ternary system nitrogen-argon-oxygen," Fluid Phase Eq., 4, 45(1980).
- Latimer, R., "Vapor-liquid equilibria of nitrogen-argon-oxygen mixtures," AIChE J., 3, 75(1957).
- , "Distillation of air," Chem. Eng. Progr., 63, 35(1967).
- Lee, B., y M. Kesler, "A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states," AIChE J., - 21, 510(1975).
- Leiva, M., R. Lira, J. Malo, M. Guerrero, J. López, y G. Chapela, "Programa CFLUID para calcular y comparar propiedades - termodinámicas de sustancias puras a partir de ecuaciones de estado," Rep. de Investigación(UAMI), México, D.F.(1981).
- Leland, T., "Equations of state for phase equilibria computations," Proc. Phase Eq. and Fluid Prop. in the Chem. Ind., - Berlin(West), Germany(1980).

- Lira, R., J. Malo, M. Leiva, y G. Chapela, "Comparative study - of cubic and multiparametric equations of state in the saturation region," Chem. Eng. Therm., Chap. 14, 165(1982).
- In, C., E. Haman, W. Chung, y I. Elsayahay, "Generalized temperature dependent parameters of the Redlich-Kwong equation of state for vapor-liquid equilibrium calculations," Ind. Eng. - Chem. Proc. Des. Devel., 16, 51(1977).
- Luna, J., "Desarrollo de un simulador de procesos criogénicos"-Tesis Lic., UNAM, México, D.F.(1976).
- Luthe, R., A. Olivera, y F. Schutz, Métodos numéricos, Limusa,-México(1982).
- Martin, J., "Cubic equations of state-Which?," Ind. Eng. Chem.-Fund., 18, 81(1979).
- Modell, M., y R. Reid, Thermodynamics and its applications, --- Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.(1974).
- Motard, R., M. Schacham, y E. Rosen "Steady state chemical process simulation," AIChE J., 21, 417(1975).
- Peng, D., y D. Robinson, "A new two-constant equation of state," Ind. Eng. Chem. Fund., 15, 59(1976).
- Plöcker, U., H. Knapp, y J. Prausnitz, "Calculation of high-pressure vapour-liquid equilibria from a corresponding-states correlation with emphasis on asymmetric mixtures," Ind. Eng. -- Chem. Proc. Des. Devel., 17, 324(1978).
- Quijano, L., y G. Chapela, "Manual del programa simulador de -- procesos(SIMO), "Rep. Interno(UAMI), México, D.F.(1983).
- Reid, R., J. Prausnitz, T. Sherwood, The properties of gases -- and liquids, McGraw-Hill, New York(1977).
- Shah, M., y P. Bishnoi, "Multistage multicomponent separation - calculations using thermodynamic properties evaluated by the-SRK/PR equation of state," Can. J. Chem. Eng., 56, 478(1978).
- Sievers, U., y S. Schulz, "An equation of state for methane in the form of Bender's equation for temperatures between 91 K - and 625 K and pressures up to 500 bar," Fluid Phase Eq., 5, - 35(1980).

- Smith, J., y H. Van Ness, *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*, McGraw-Hill, México(1980).
- Soave, G., "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state," *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197(1972).
- Starling, K., y M. Han, "Thermo data refined for LPG.Part 14: - Mixtures," *Hyd. Proc.*, 51, 129(1972a).
- , "Thermo data refined for LPG.Part 15:Industrial applications," *ibid.*, 51, 107(1972b).
- Teja, A., K. Garg, y R. Smith, "A method for the calculation of gas-liquid critical temperatures and pressures of multicomponent mixtures," *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Devel.*, 22, 672 -- (1983).
- Wang, J., y G. Henke, "Tridiagonal matrix for distillation," -- *Hyd. Proc.*, 45, 155(1966).
- Weber, J., "Calculate equation-of-state variables," *Chem. Eng.*, 87, 93(1980a).
- , "Predict properties of gas mixtures," *ibid.*, 87, 151 - (1980b).
- Westerberg, A., H. Hutchinson, R. Motard, y P. Winter, *Process-Flowsheeting*, Cambridge University Press, Cambridge, England-(1979).
- Wichterle, I., "High pressure vapour-liquid equilibrium.IV," - *Fluid Phase Eq.*, 2, 59(1978).
- Yorizane, M., S. Yoshimura, H. Masuoka, A. Toyama, Y. Nakake, y I. Funada, "Measurement and estimation of low temperature vapor-liquid equilibrium for the system oxygen-argon at high -- oxygen concentrations," *Chem. Eng. Sci.*, 33, 641(1978).

INDICE DE TABLAS

1.1	Cálculos del programa CMIX	19
1.2	Cambio isotérmico de entalpía -- (cal/gmol) para $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_6$ (0.477 - 0.523) a 311.61 K	29
2.1	Descripción de equipos	45
2.2	Descripción de subrutinas del simulador	48
3.1	Comparación de cargas térmicas -- (BTU/hra)	59
3.2	Condiciones de diseño de las torres de destilación	63
3.3	Temperatura(K) y presión(bar) críticas de la mezcla $\text{N}_2 - \text{O}_2 - \text{Ar}$ de interés	63
3.4	Matriz de corrientes finales para la ecuación de Peng-Robinson	68
3.5	Matriz de corrientes finales para la ecuación de Soave 1	70
3.6	Matriz de corrientes finales para la ecuación de Lee-Kesler	72
3.7	Matriz de corrientes finales para la ecuación de Bender	74
3.8	Torre de alta presión (80 psi)	79
3.9	Resultados del condensador - rehervidor	81
3.10	Torre de baja presión (10 psi)	83
3.11	Comparación de las temperaturas de domo y fondo con resultados reportados en la literatura(F)	87
3.12	Comparación de algunas temperaturas de las corrientes(F)	89

3.13	Resultados para la ecuación de Lee-Kesler con y sin el uso de coefi -- cientes de interacción binaria(δ_{ij})	91
3.14	Matriz de corrientes finales para -- la ecuación de Peng-Robinson en el- caso de incluir dos corrientes de -- recirculación	95
3.15	Tiempo de cómputo empleado para la- la simulación con cada ecuación de- estado(seg)	99

INDICE DE FIGURAS

1.1	Comportamiento de la derivada de la ec.(1.80) para dos subintervalos de integración	26
1.2	Evaluación numérica de la integral de la ec.(1.80)	28
2.1	Diagrama de flujo del proceso	42
2.2	Diagrama de bloques del proceso	43
2.3	Diagrama de bloques del programa de simulación	47
3.1	Arreglo para la simulación de las torres de destilación	58
3.2	Alternativa usada para la simulación del proceso	65