

INFORME FINAL DE ESTANCIA ACADÉMICA

“Modelado termodinámico del proceso de producción de
óxido de etileno por oxidación directa con propiedades de
Aspen Plus”

Alumno:

Martínez Ibarra Hugo (310199694).

hugomtzib@gmail.com. 58 42 70 35.

Tutor:

Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda.

Facultad de Química, UNAM.

erbr@unam.mx. 56 22 53 55.



Facultad de Química, UNAM
Semestre 2017-1

Índice

Introducción	3
Objetivos	4
Objetivo principal	4
Objetivos secundarios	4
Metodología	4
Cronograma de actividades.....	5
Antecedentes	5
Elección de modelo termodinámico	6
Modelo termodinámico de Peng Robinson con regla de mezclado modificada de Huron Vidal (PR-MHV2)	10
Las reglas de mezclado de Huron-Vidal modificada MHV2	11
Funciones de alpha para la ecuación de estado de Peng-Robinson	13
Mathias-Copeman	13
Schwartzentruber-Renon-Watanasiri	13
Ajuste de parámetros de interacción.....	14
Mezcla Óxido de Etileno - Agua	19
Mezcla Acetaldehído - Agua.....	20
Mezcla Etilenglicol - Agua.....	22
Mezcla Acetaldehído - Óxido de Etileno	23
Resultados de ajustes de parámetros de interacción binaria de grupos.....	25
Series de datos usadas para los ajustes	26
Desarrollo de simulación de la planta en Aspen Plus v8.8.....	28
Integración de parámetros de interacción binaria	28
Arranque y primeros inconvenientes de la simulación.....	29
Simplificación de la matriz cuadrada de interacciones binarias de los grupos.....	30
Ajuste de parámetros de interacción binaria para gases ligeros y etileno	33
Etileno – Agua (Mezcla E).....	36
Metano – Agua (Mezcla F)	37
Oxígeno – Agua (Mezcla H)	38
Nitrógeno – Agua (Mezcla J)	39
Resultados de ajuste de parámetros de interacción binaria para gases ligeros y etileno	42
Series de datos usadas para ajustes de interacciones binarias de gases ligeros y	43
Simulación caso base	44

Consideraciones de platos teóricos o etapas de equilibrio	47
Consideraciones en la presión del fondo de las columnas	47
Consideraciones en la relación de ebullición (<i>Boilup ratio</i>)	48
Consideraciones para caídas de presión de intercambiadores.....	48
Consideraciones de eficiencias y presión de descarga de bombas.....	48
Consideraciones de la fracción de separación en divisores de corrientes de proceso.....	48
Consideraciones sobre reacción química presente en la columna de desorción (D-310)	49
Caso alternativo con modelo termodinámico de PSRK.....	51
Comparación de resultados de simulación con datos de diseño de la planta	53
Variables importantes de sensibilidad del proceso	58
Comentarios sobre ejecución y avance del proyecto	62
Conclusiones	65
Bibliografía	67

Introducción

Desde la llegada e implementación de los primeros paquetes de simulación entre los años 1966 y 1968 se ha generado una gran variedad de beneficios a partir de su correcto uso, pues ha permitido a los ingenieros de proceso realizar en un ambiente virtual algunas de las tareas más características de dicha profesión, como cálculos de balances de materia y energía, dimensionamiento, optimización, entre otras; que permiten estimar desde las propiedades físicas de los compuestos y mezclas involucradas hasta las condiciones de operación del proceso.

Debido a lo anterior, la simulación de procesos químicos es una etapa clave en el desarrollo y validación de un proceso, pues puede conducir a un ahorro o eficiencia sustancial que se pudo prever gracias al uso de las herramientas de un simulador. Por lo tanto, es de vital importancia predecir adecuadamente las propiedades termodinámicas del sistema, así como del comportamiento de las fases de los sistemas químicos implicados.

Este trabajo pretende ser un ejemplo de lo mencionado anteriormente, aunque no al nivel de diseño, pero si al de una representación fehaciente de un proceso real y existente que es el de producción de óxido de etileno de Pemex de la planta ubicada en Morelos, específicamente la sección de absorción-desorción.

De manera implícita, el crear una representación o simulación de dicha sección de la planta de producción de óxido de etileno conlleva el desarrollo de un modelo termodinámico que represente con bastante exactitud las variables de proceso (presión, temperatura y composición) de las operaciones unitarias y corrientes a simular. Uno de los primeros pasos fue la elección del modelo termodinámico base que se emplearía, lo cual se hizo mediante las sugerencias propuestas en *Don't Gamble with Physical Properties for Simulations* de Eric C. Carlson (1996) y la guía de usuario de AspenTech.

Es importante resaltar que la simulación se llevó a cabo en el software Aspen Plus v8.8 de AspenTech donde se usaron herramientas de ajuste de parámetros por regresión y análisis termodinámico que vienen dentro del ambiente de Aspen Plus, cabe mencionar que el ajuste de datos jugó un papel muy importante en la representación del proceso, por ello fue significativo contar con información confiable, datos de propiedades físicas, provenientes de bases de datos del NIST y DECHEMA.

Uno de los objetivos fue que se usará dentro de Aspen Plus un modelo termodinámico que haga uso de una ecuación de estado con regla de mezclado basada en G^E , esto debido a las ventajas que tiene sobre otro tipo de modelos, por ello, luego de considerar las recomendaciones del artículo mencionado anteriormente, se usó el modelo de Peng-Robinson con regla de mezclado modificada de Huron-Vidal (PR-MHV2).

Finalmente se realizó una comparación de los valores obtenidos por la simulación contra aquellos provenientes de la operación de la planta para la sección de absorción y recuperación de óxido de etileno producido.

Objetivos

Objetivo principal

Desarrollar o conformar en Aspen Plus un modelo termodinámico que use una ecuación de estado con regla de mezclado basada en G^E y que sea capaz de representar con la mayor exactitud posible las variables de proceso involucradas en el proceso de producción de óxido de etileno de Pemex de la planta de Morelos, específicamente la sección de absorción-desorción.

Objetivos secundarios

- Conocer y emplear las herramientas de ajuste necesarias para el ajuste de parámetros que conduzcan a la conformación del modelo termodinámico.
- Generar una simulación en Aspen Plus que sea capaz de representar lo mejor posible al proceso y que sirva como base de comparación con otras simulaciones que usen un modelo termodinámico diferente.
- Comparar los resultados de la simulación de la planta con datos de diseño de la planta real.

Metodología

Se estudiaron modelos basados en ecuaciones de estado con reglas de mezclado basadas en G^E . El ajuste de las propiedades y la simulación se hicieron en Aspen Plus v8.8.

En primer lugar, se consultaron los parámetros requeridos por el modelo a estudiar y su presencia en datos experimentales de la literatura (o base de datos del simulador).

Los parámetros faltantes, específicamente los de interacción binaria, se estimaron por el método de contribución de grupos como UNIFAC.

Una vez establecido el modelo termodinámico, se desarrollaron las representaciones de la planta industrial real para el modelo seleccionado, mediante el simulador de procesos Aspen Plus v8.8. La representación de la planta incluye todos los equipos principales, tales como: columnas, cambiadores de calor y bombas. Se efectuarán análisis de grados de libertad para establecer las corrientes que se darán como dato y las que serán corrientes de corte.

Los resultados de la simulación se compararon con datos de diseño y se ajustaron algunas características de los equipos como: platos teóricos de las columnas, plato

que recibe alimentación a la columna, caída de presión (o presión en fondo) y eficiencias de bombas.

Cronograma de actividades

Tabla 1. Cronograma de actividades planeadas para el proyecto.

	Actividad/Semana	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	Análisis y comprensión del proceso																
2	Recopilación de la información																
3	Selección del modelo termodinámico																
4	Calibración del modelo																
5	Análisis del proceso para determinar las especificaciones para la simulación																
6	Representación de la planta real en el simulador																
7	Comparación con datos de diseño																
8	Conclusiones.																
9	Elaboración del informe																

 Actividades realizadas

Antecedentes

El óxido de etileno es un eslabón importante en la fabricación de productos petroquímicos. En este proyecto se estudiará una de las plantas de Pemex Petroquímica que produce óxido de etileno y glicoles. El proceso de producción por oxidación directa consta, principalmente, de un reactor catalítico tubular y una sección de separación que consiste de cinco columnas de absorción, desorción o destilación. La presión de operación se encuentra entre 10 y 20 bar. Las temperaturas de las diferentes corrientes están entre 25 y 350°C. El diagrama de proceso involucra cuatro

recirculaciones. Las corrientes de proceso contienen componentes gaseosos y componentes polares.

La simulación de procesos es una herramienta muy útil para estudiar un proceso real como el de producción de óxido de etileno. Para obtener resultados satisfactorios de la simulación del proceso es necesario escoger y calibrar apropiadamente el modelo termodinámico. Para ello, se cuenta con información termodinámica de los componentes puros y las mezclas binarias que componen las corrientes del proceso.

La simulación de la planta de producción de óxido de etileno en Morelos ya ha sido estudiada y desarrollada de manera más amplia en el trabajo de tesis ("Desarrollo del modelo termodinámico para la representación de la planta de óxido de etileno en Aspen) del ahora M. en I. Rubén Ricardo Bojórquez Gamboa de la Facultad de Química de la UNAM quien, a diferencia de los objetivos planteados en el presente trabajo, en su tesis utilizó como método base un modelo de coeficiente de actividad, específicamente NRTL, complementado con la ecuación de gas ideal o Redlich-Kwong (RK); es decir, uso dos modelos que fueron NRTL y NRTL-RK. Ahí se demostró que un modelo de dicho tipo es una buena elección para simular las propiedades de los componentes involucrados, así como de los equilibrios líquido-vapor de las mezclas consideradas más relevantes dentro de la calibración del modelo. Esas mezclas se consideran importantes dentro del ajuste de parámetros porque tiene la particularidad de considerar las mezclas con las principales interacciones polares; óxido de etileno-agua, acetaldehído-agua, etilenglicol-agua y acetaldehído-óxido de etileno.

Ese mismo trabajo contiene además comentarios sobre el uso de las herramientas de regresión y análisis de datos, dichos comentarios fueron de ayuda para adentrarse en el ambiente de Properties de Aspen Plus, pues el autor del presente trabajo tenía nulo conocimiento sobre esta sección del simulador; además al usarse un modelo termodinámico diferente, otras opciones sobre la configuración del modelo (como ecuación para mejorar presión de vapor, adición de información de grupos funcionales y ajuste de parámetros de interacción de esos mismos grupos) fueron consultadas en otras fuentes. Al mismo tiempo del descubrimiento y entendimiento de las opciones de configuración y herramientas, así como de sus consecuencias al ser aplicadas, se iba desarrollando el proyecto, en otras palabras, sobre la marcha se iban aprendiendo cosas nuevas y aplicándolas.

Elección de modelo termodinámico

Dentro del artículo *Don't Gamble With Physical Properties For Simulations* de Eric C. Carlson (1996) se recomiendan cinco tareas importantes a llevar a cabo para describir satisfactoriamente las propiedades físicas en una simulación y se mencionan a continuación:

1. Selección de los métodos apropiados de propiedades físicas.

2. Validación de las propiedades físicas.
3. Descripción de los componentes que no se encuentran en el banco de datos (especies químicas o compuestos y parámetros faltantes)
4. Obtención y uso de datos de propiedades físicas.
5. Estimación de algún parámetro de propiedad faltante.

Los puntos anteriores no se deben cubrir necesariamente en orden secuencial.

Los principales modelos termodinámicos disponibles en la mayoría de los simuladores se enlistan en la siguiente tabla:

Equation-of-State Models	Activity Coefficient Models
Benedict-Webb-Rubin(BWR)-Lee-Starling	Electrolyte NRTL
Hayden-O'Connell*	Flory-Huggins
Hydrogen-fluoride equation of state for hexamerization*	NRTL
Ideal gas law*	Scatchard-Hildebrand
Lee-Kesler (LK)	UNIQUAC
Lee-Kesler-Plocker	UNIFAC
Peng-Robinson (PR)	Van Laar
Perturbed-Hard-Chain	Wilson
Predictive SRK	
Redlich-Kwong (RK)	Special Models
Redlich-Kwong-Soave (RKS)	API sour-water method
RKS or PR with Wong-Sandler mixing rule	Braun K-10
RKS or PR with modified-Huron-Vidal-2 mixing rule	Chao-Seader
Sanchez-Lacombe for polymers	Grayson-Streed
	Kent-Eisenberg
	Steam Tables
* Not used for the liquid phase	

Figura 1. Modelos de propiedades termodinámica disponibles en un simulador.

Los dos grandes grupos más conocidos y representativos son Modelos de Ecuación de Estado (*EOS: Equation of State*) y Modelos de Coeficientes de Actividad. Cada uno con sus ventajas y desventajas, siendo entre la más notables su capacidad de para describir la adecuadamente la fase líquida cuando están presentes sustancias polares.

Para el caso que aquí concierne y como se mencionó en un principio, uno de los objetivos del presente trabajo es utilizar un modelo termodinámico de una ecuación de estado con regla de mezclado basada en energía de Gibbs de exceso (G^E). Con lo anterior en mente se procedió a seguir las recomendaciones del artículo descrito antes, el cual advierte en considerar cuatro factores importantes:

- La naturaleza de las propiedades de interés.
- La composición de la mezcla.
- El rango de presión y temperatura.
- La disponibilidad de parámetros.

Luego de revisar los principales documentos del proceso de producción de Óxido de Etileno de la planta Morelos de Pemex, los cuales fueron facilitados por el Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda, y de acuerdo a los cuatro puntos anteriores; se encontraron las siguientes características relevantes:

Existen componentes polares como óxido de etileno, agua, acetaldehído y etilenglicol, y otros no polares como metano, nitrógeno y dióxido de carbono.

La presión de operación se encuentra entre 10 y 20 bar. Las temperaturas de las diferentes corrientes están entre 25 y 350°C.

En la sección de interés que aborda operaciones de absorción, desorción y recuperación de óxido de etileno, las corrientes de proceso están compuestas en su mayoría, es decir, alrededor de un 95% ya sea de agua u óxido de etileno.

La metodología que proponen tanto el artículo y el manual de usuario del simulador coinciden aproximadamente en un procedimiento que a continuación se muestra:

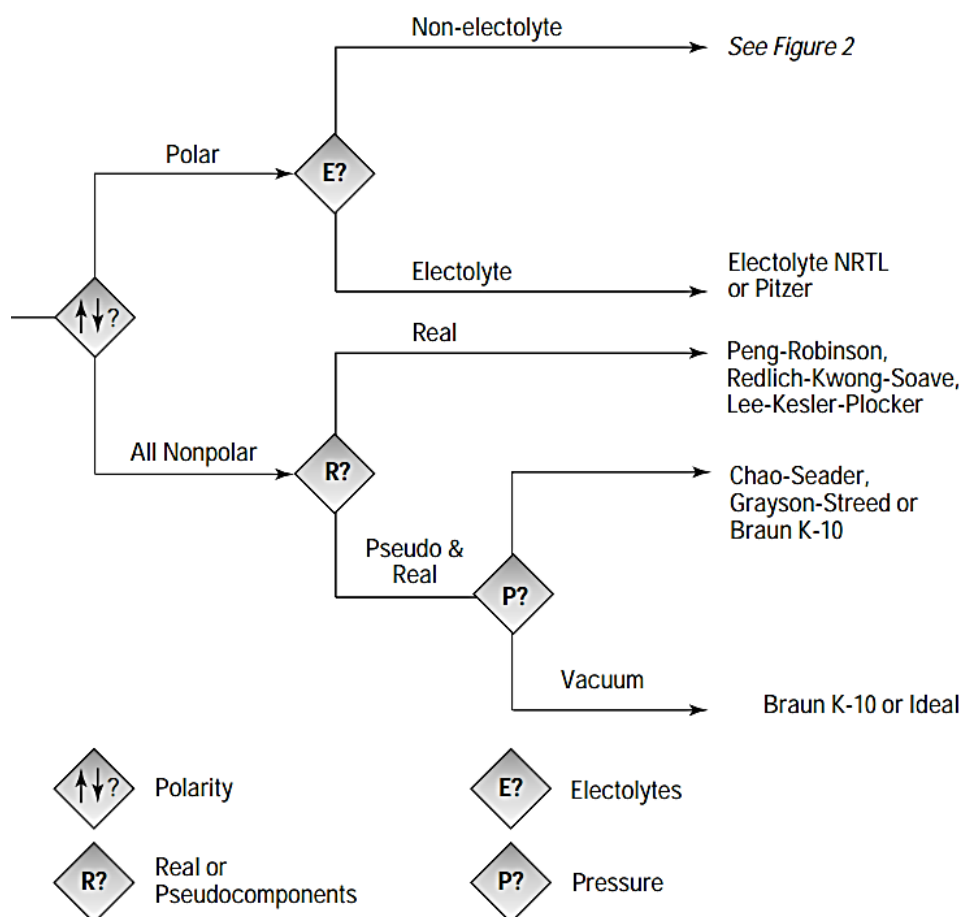


Figura 2. Los primeros pasos para la selección de un método de propiedades físicas.

En primer lugar, como ya se indicó, hay compuestos polares donde uno de ellos es de gran interés durante el proceso (óxido de etileno), pero no se forman electrolitos y entonces el procedimiento continúa.

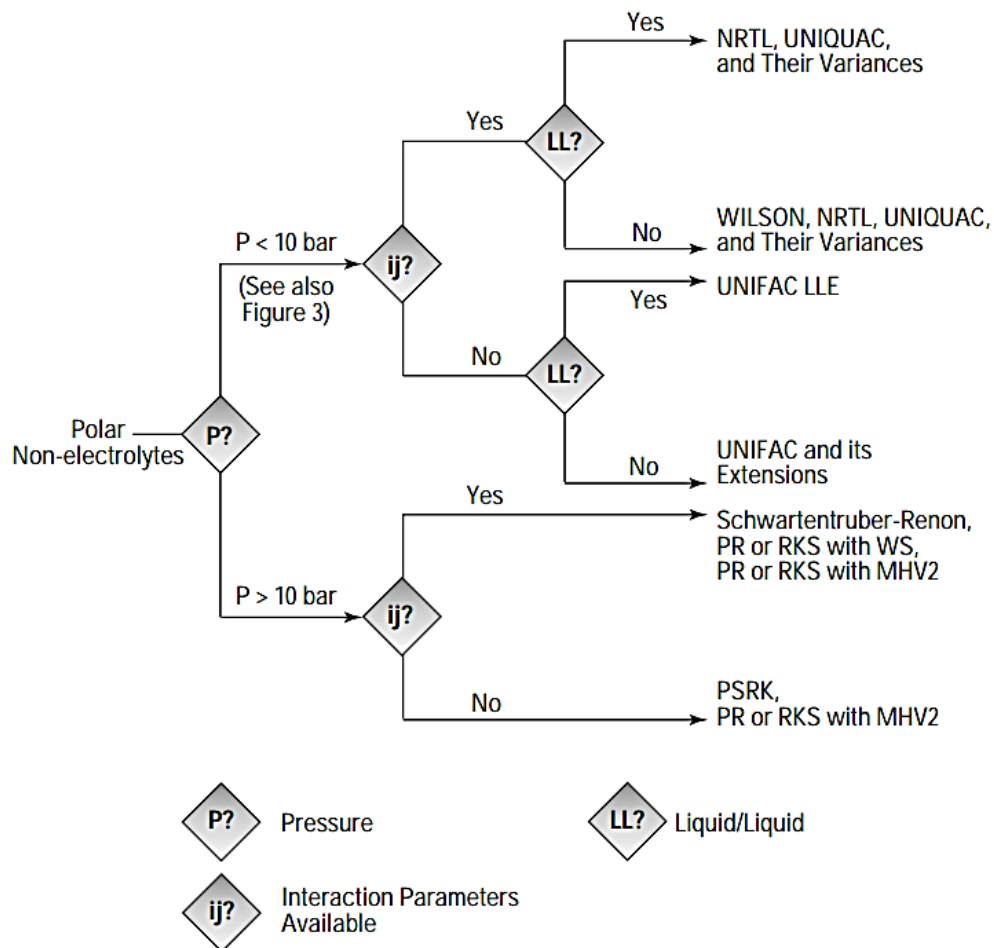


Figura 2. Procedimiento para componentes polares y no electrolitos.

El rango de presión de operación, entre 10 y 20 bar aproximadamente, conlleva a dejar como últimas opciones modelos de ecuación de estado, los cuales se reducen o incrementan dependiendo de la disponibilidad de parámetros. Debido a esta última razón se decidió considerar la opción PR o RKS con MHV2 que parecía ser la más flexible; es decir, ecuación de estado Peng Robinson con regla de mezclado modificada de Huron-Vidal (PR-MHV2) o ecuación de estado Redlich Kwong Soave con regla de mezclado modificada de Huron-Vidal (PR-MHV2).

Como las dos ecuaciones de estado PR o RKS conllevan a resultados muy similares durante la simulación, según el manual de usuario de Aspen, se eligió el modelo que utiliza la ecuación de Peng Robinson esperando que dicha decisión no afectará de forma significativa los resultados.

Modelo termodinámico de Peng Robinson con regla de mezclado modificada de Huron Vidal (PR-MHV2)

De acuerdo al manual de Métodos de Propiedades Físicas (*Physical Property Methods*) de Aspen Plus, el método PRMHV2 el cual está basado en un modelo de ecuación de estado, específicamente en una extensión de la ecuación de estado de Peng Robinson, mientras que el modelo UNIFAC es usado por defecto para calcular la energía de exceso de Gibbs en las reglas de mezclado de Huron Vidal modificada (MHV2).

Además del factor acéntrico, se pueden usar hasta tres parámetros polares para ajustar con más precisión la presión de vapor de los compuestos polares.

Las reglas de mezclado MHV2 predicen las interacciones binarias a cualquier presión. Usando el modelo de UNIFAC las reglas de mezclado MHV2 son predictivas para cualquier interacción que pueda ser predicha por el modelo de UNIFAC a baja presión.

Se puede usar el método de propiedades PRMHV2 para mezclas de compuestos polares y no polares. Para gases ligeros UNIFAC no provee alguna interacción.

También se puede usar el método PRMHV2 para altas temperaturas y presiones por lo que se pueden esperar buenas precisiones en las predicciones. Se pueden esperar resultados razonables a casi cualquier condición, parámetros de interacción de UNIFAC están disponibles; sin embargo, los resultados son mucho menos precisos cerca del punto crítico.

Los parámetros a especificar son los grupos funcionales que conforman la molécula en cuestión, así como la cantidad o repeticiones de los mismos.

Bastantes funciones alfa pueden ser usadas en el método PRMHV2 para una descripción más precisa del comportamiento del componente puro. Para este trabajo se consideró en un principio la función de Mathias-Copeman y más adelante se consideró la función de Schwartzentruber-Renon-Watanasiri.

La ecuación de Peng Robinson

La ecuación de estado utilizada es:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)}$$

Donde:

$$b = \sum_i x_i b_i$$

$$a = a_0 + a_1$$

$$a_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$$

$$k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(3)} T + \frac{k_{ij}^{(3)}}{T} ; k_{ij} = k_{ji}$$

$$a_1 = \sum_{i=1}^n x_i \left(\sum_{j=1}^n x_j ((a_i a_j)^{1/2} l_{ij})^{1/3} \right)^3$$

$$l_{ij} = l_{ij}^{(1)} + l_{ij}^{(3)} T + \frac{l_{ij}^{(3)}}{T} ; \text{En general } l_{ij} \neq l_{ji}$$

Si la corrección de volumen Peneloux es usada, entonces el volumen molar es calculado de la siguiente forma:

$$V = V_m - c$$

V_m = Volumen molar calculado por la ecuación de estado sin la corrección.

$$c = \sum_i x_i c_i$$

$$c_i = 0.50033 \left(\frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \right) (0.25969 - z_{RAi})$$

(El término de la corrección de volumen Peneloux para componentes puros, calculada de la temperatura crítica y presión y del parámetro de Racket).

Las reglas de mezclado de Huron-Vidal modificada MHV2

Dahl y Michelsen (1990) usan la relación termodinámica entre la energía de exceso de Gibbs y la fugacidad calculada por la ecuación de estado. Esta relación es equivalente a la usada por Huron y Vidal:

$$\frac{G_m^E}{RT} = \ln \left(\frac{f}{RT} \right) - \sum_i x_i \ln \left(\frac{f_i}{RT} \right) \quad (1)$$

La ventaja es que esa expresión para las fugacidades de la mezcla y componente puro no contienen la presión. Son funciones del tipo V/b y α :

$$\ln \left(\frac{f_i^*}{RT} \right) + \ln(b_i) = Q \left(\frac{V_i^*}{b_i}, \alpha_i \right) \quad (2)$$

$$\text{Donde: } \alpha_i = \frac{a_i}{b_i RT} \quad (3)$$

$$Y \quad \ln\left(\frac{f}{RT}\right) + \ln(b_i) = Q\left(\frac{V_m}{b}, \alpha\right) \quad (4)$$

$$\text{Con: } \alpha = \frac{a}{bRT} \quad (5)$$

La condición de presión cero es usada, por lo que a $p=0$ se puede derivar una relación exacta entre V/b y α . Por sustitución se obtiene la ecuación simplificada $q(\alpha)$ y la ecuación 1 se convierte en:

$$\frac{G_m^E(p=0)}{RT} + \sum_i x_i \ln\left(\frac{b_i}{b}\right) = q(\alpha) - \sum_i x_i q(\alpha_i) \quad (6)$$

Sin embargo, $q(\alpha)$ solamente puede ser escrita para $\alpha=5.8$. Sólo una aproximación es posible por debajo de ese umbral. Dahl y Michelsen usan un polinomio de segundo orden ajustado a la solución analítica para $10 < \alpha < 13$ que puede ser extrapolada a una alfa inferior:

$$q(\alpha) = q_1 \alpha + q_2 \alpha^2 \quad (7)$$

Debido a que $q(\alpha)$ es una función universal (para cada ecuación de estado), la combinación de las ecuaciones 6 y 7 forman la regla de mezclado MHV2. La energía de exceso de Gibbs, de cualquier modelo de coeficiente de actividad con parámetros optimizados a bajas presiones, puede ser usado para determinar α , si α_i , b_i , y b son conocidas. Para calcular b , una regla de mezclado lineal es asumida como en las reglas de mezclado originales de Huron-Vidal:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (8)$$

Esta ecuación es equivalente a la asunción de volumen molar de exceso cero. Esta regla de mezclado usa previamente coeficientes de parámetros para las predicciones a altas presiones. El modelo UNIFAC está elegido como defecto para el carácter predictivo.

Además, la ecuación de estado se ve modificada por dos parámetros que dependen sólo de si se usa PR o SRK; es decir, los parámetros λ_1 y λ_2 :

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{(V + \lambda_1 b)(V_m + \lambda_2 b)}$$

Ecuación de estado	λ_1	λ_2
Peng-Robinson	$1-\sqrt{2}$	$1+\sqrt{2}$
Redlich-Kwong-Soave	1	0

Funciones de alpha para la ecuación de estado de Peng-Robinson

De acuerdo al manual de Métodos de Propiedades Físicas (Physical Property Methods) de Aspen Plus los parámetros de componente puro se calculan como sigue:

$$a_i = \alpha_i 0.45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{p_{ci}} \quad (1)$$

$$b_i = 0.07780 \frac{RT_{ci}}{p_{ci}} \quad (2)$$

Estas expresiones son derivadas luego de aplicar las restricciones críticas a la ecuación de estado bajo estas condiciones: $\alpha_i(T_{ci}) = 1.0$

El parámetro α es una función de la temperatura. Introducida originalmente por Soave en la ecuación de estado de Redlich-Kwong y luego el mismo enfoque adoptado también por Peng-Robinson. Este parámetro mejora la correlación de la presión de vapor del componente puro. Las dos funciones de alfa consideradas en este trabajo fueron las siguientes:

Mathias-Copeman

$$\alpha_i(T) = \left[1 + c_{1,i} \left(1 - T_{r,i}^{\frac{1}{2}} \right) + c_{2,i} \left(1 - T_{r,i}^{\frac{1}{2}} \right)^2 + c_{3,i} \left(1 - T_{r,i}^{\frac{1}{2}} \right)^3 \right]^2$$

Donde $c_{1,i}$, $c_{2,i}$ y $c_{3,i}$ son los parámetros de la función y T_r es la temperatura reducida.

Si la temperatura es supercrítica $c_{2,i}$ y $c_{3,i}$ se fijan como cero.

Schwartzentruber-Renon-Watanasiri

$$\alpha_i(T) = \left[1 + m_i \left(1 - T_{r,i}^{\frac{1}{2}} \right) - (1 - T_{r,i}) (p_{1,i} + p_{2,i} T_{r,i} + p_{3,i} T_{r,i}^2) \right]^2$$

Donde $p_{1,i}$, $p_{2,i}$ y $p_{3,i}$ son los parámetros de la función.

Para temperaturas por arriba de la crítica, se usa la extrapolación de Boston-Mathias:

$$\alpha_i(T) = \left[\exp[c_i(1 - T_{r,i}^d)] \right]^2$$

Con $d_i = 1 + \frac{1}{2}m_i - (p_{1,i} + p_{2,i} + p_{3,i})$

Ambas son capaces de ajustar la presión de vapor de componentes polares.

Cuando $c_{2,i}$ y $c_{3,i}$ o $p_{1,i}$, $p_{2,i}$ y $p_{3,i}$ son cero, la función se reduce a la expresión original empleada por Peng-Robinson; es decir:

$$\alpha_i(T) = \left[1 + m_i \left(1 - T_{r,i}^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2$$

Donde $m_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2$

Ajuste de parámetros de interacción

Es importante destacar que en un principio se reconocieron cuatro mezclas de vital importancia de las que se realizaría el ajuste de parámetros pertinente para poder simular las propiedades físicas de las operaciones unitarias y de las corrientes de proceso, por lo anterior se acordó que dichas mezclas a considerar serían: óxido de etileno-agua, acetaldehído-agua, etilenglicol-agua y acetaldehído-óxido de etileno.

Al ser un conjunto de herramientas nuevas por usar para el autor de este trabajo y por lo tanto con un amplio desconocimiento de la ubicación exacta y procedimiento para ajustar, principalmente, parámetros de interacción de grupos que fueron requeridos por el modelo UNIFAC (algo que se explicará más adelante) se procedió a realizar una simulación de las propiedades, específicamente del comportamiento del equilibrio líquido-vapor (LVE por sus siglas en inglés) con la información mínima suficiente que tenía el simulador para cada mezcla; sólo la introducción de los componentes de la mezcla y el método de propiedades físicas elegido (PRMHV2 en este caso) después se especificó más información requerida por el modelo UNIFAC para mejorar la representación del equilibrio líquido-vapor, lo cual se explicará más abajo. El equilibrio líquido-vapor se eligió como propiedad física de la mezcla para evaluar el ajuste de parámetros porque representa el aspecto más importante y necesario para las etapas relacionadas con las operaciones de absorción y desorción.

Cabe mencionar que el procedimiento que se describirá a continuación se realizó para cada mezcla binaria y se harán los comentarios pertinentes de cada caso.

En primer lugar, se abre el simulador y con esto una nueva simulación, enseguida en el ambiente de *Properties* (ubicado en la parte inferior izquierda de la ventana) se dirige a la sección de *Components* donde se introduce una palabra clave o el nombre completo del compuesto que se desea incluir. Una vez se han añadido los dos componentes de la mezcla, se puede dar click en el botón *Next* ubicado en la pestaña *Home* para verificar que el cálculo de propiedades puede llevarse a cabo, un aviso de *Results available* se generará si los cálculos se llevaron a cabo exitosamente, por el contrario, avisos como *Results with warnings* o *Results with errors* serán mostrados.

Dentro de la sección *Components>Molecular Structure* se puede especificar cierta información que puede, en un principio, ser de utilidad para el modelo UNIFAC que predice el comportamiento del componente y su interacción dentro de la fase líquida, así pues, para cada componente puro en la pestaña *Structure* (de la sección *Molecular Structure*) se da click en el botón *Calculate Bonds* lo que resulta en la identificación del tipo de átomos y enlaces de la molécula, luego en la pestaña *Functional Group* se elige el método UNIFAC (que es el que se está usando) y en *Group number* se selecciona el número que identifica al grupo funcional presente en la molécula, así como el

número de ocurrencias que tiene en la misma. Es importante mencionar que en esta sección no se hallan todas las opciones que se encontrarán disponibles, más adelante, en la sección *Components>UNIFAC Groups*. Siendo el caso más notable para el óxido de etileno donde en la sección de *Molecular Structure* sólo hay un grupo funcional lo más parecido posible que es el grupo epoxy mientras que en la sección *UNIFAC Groups* se encuentra definida como tal toda la molécula, por lo que ésta última opción fue considerada la mejor.

Después de los cálculos de propiedades o incluso antes de ello, se pueden obtener datos experimentales del banco de datos del NIST o DECHEMA, se recomienda y usó el primero porque no requiere de algún tipo de pago. Al seleccionar la opción de NIST una ventana se despliega y se elige si los datos a buscar son de un componente puro o una mezcla, para este caso se elige mezcla y además se debe estar consciente que el primer componente seleccionado será interpretado como el componente 1.

En el caso de que se tengan datos que no provienen de la base de datos, estos se deberán añadir por medio de la opción *Data*, ubicada en la parte izquierda de la interfaz, el programa preguntará si la serie de datos corresponde a una mezcla o un componente puro, además si los datos son del tipo Txy, Pxy, Tx, Ty, etc. Se debe ser consistente con las unidades de los datos tomados y las que se especifican el simulador. Esta opción fue usada para la primera mezcla (óxido de etileno-agua).

Para poder realizar un ajuste de los parámetros de interacción de los grupos funcionales involucrados en las mezclas, se tienen que especificar antes en la sección de *Components>UNIFAC Groups*, ahí se elige el grupo funcional presente que es identificado por un número particular.

Después se abre la herramienta *Regression* y se crea un nuevo módulo que contenga los parámetros que se desean ajustar, la información utilizada para dicha tarea y opciones de cálculo. En principio en la pestaña *Setup* de la sección *Input* se seleccionó la serie de datos (ubicada en *Data*) que se usaría para llevar a cabo la regresión, además se indicó que el método de prueba (*Test method*) sería de área y puntos. Luego en la pestaña de *Parameters* se especificó el tipo de parámetro a ajustar, en este caso parámetro binario de grupo (*Group binary parameter*), identificado como GMUFB, se eligió el elemento 1 pues el simulador lo considera, así como un valor escalar. Esto se hace para cada interacción, por ejemplo, si se tenían tres grupos funcionales, nombrados como G1, G2 y G3, entonces se hacía el ajuste de las interacciones: G1-G2, G2-G1, G1-G3 y G3-G1.

En la pestaña de *Algorithm*, se pueden configurar las opciones sobre el modelo matemático empleado para el ajuste, aquí se usó el método modificado de Barker (*Modified Barker's Method*) con una convergencia de tolerancia de 1E-5, un máximo de iteraciones en la fase de inicialización (*Initialization*) de 60, de 20 para el ciclo medio (*Middle loop*) y de 90 para el algoritmo principal (*Main algorithm*), así como un máximo de ajuste de parámetro de hasta 0.001.

En un principio no se consideró dar un estimado inicial de los valores de los parámetros, pero al no obtenerse resultados significativamente buenos; esto es, comparando los valores calculados contra los experimentales, se consultó una tabla de interacciones de grupo por el modelo de UNIFAC y aquellas fueron los estimados iniciales. Esto mejoró notablemente los resultados pues al elaborar un diagrama de Txy o Pxy y compararlo con los datos experimentales de equilibrio líquido-vapor, el ajuste a simple vista era mejor y además en los resultados de la regresión, *Regression>Results>DR-1>Results* en la pestaña *Sum of squares*, el residual del error cuadrado medio de la raíz (*Residual root mean square error*, RRMSE) era disminuido, lo cual, de acuerdo al manual de usuario de Aspen menciona que los valores pequeños de ese indicador señalan un buen ajuste de datos.

La comparación de datos experimentales contra los calculados se llevó a cabo en la sección *Analysis*, se puede acceder mediante la opción *Analysis>Binary* ubicada en la pestaña *Home* del simulador. Ahí se indica qué par de componentes serán incluidos, recordando que el componente 1 será el mismo de la serie de datos experimentales. Se configuró para 100 puntos del gráfico dibujado, y 60 iteraciones como máximo de los cálculos de *Flash*. Ahí mismo se indica si el gráfico del equilibrio que se mostrará será del tipo Txy o Pxy, con que se deberá especificar la presión constante o temperatura constante, respectivamente. Al correr el análisis (*Run Analysis*) se dibuja la gráfica del equilibrio calculado por el simulador y al seleccionarla se cambian las unidades de presión o temperatura para que coincidan con las de los datos experimentales, luego para sobreponerlas, en la pestaña *Design* del simulador se elige la opción *Merge Plot* y ahí se indica sobre cuál otro gráfico se sobrepondrá, por último, en el gráfico con ambas curvas se da click derecho y se elige la opción *Y-axis* donde se elegirá *Single axis* para que sólo se muestre un eje Y para ambas curvas y la comparación sea visiblemente mejor.

Con el criterio de conseguir un menor valor de residual, se ajustaron parámetros de diferentes series de datos, y al final con las series de datos que obtuvieron el menor valor de residual (RRMSE) se hicieron combinaciones de serie de datos, con la idea de considerar dentro del ajuste información a diferentes temperaturas y presiones. De las mejores combinaciones de datos se recuperaron los valores de los parámetros de interacción de grupos funcionales, ubicados en la sección de *Methods>Parameters>UNIFAC Groups Binary* y representados como una matriz cuadrada.

Para el caso cuando el residual calculado era cero o simplemente no se mostraba, se consideraba el menor valor de suma de cuadrados pesado (*Weighted sum of squares*), también ubicado en la pestaña de *Sum of Squares* de la sección *Regression>DR-1>Results*.

En el caso de la mezcla acetaldehído-agua, se observó que la presión de vapor del acetaldehído, calculada por el simulador, no era la correcta al compararla con los datos experimentales disponibles, por lo que también se hizo un ajuste de datos para los

parámetros de la función alfa de Schwartzentruber-Renon-Watanasiri. Para esto se buscó una serie de datos experimentales de presión de vapor en la base de datos del NIST. El procedimiento es similar al del ajuste de parámetros de interacción sólo que ahora el tipo de parámetro es *Parameter* y se identifica con el nombre de PRSRP, y a diferencia del otro ajuste aquí se indica que es para el elemento 1, 2 y 3, ya que la función de alfa es una función dependiente de la temperatura con hasta tres parámetros diferentes. De esa manera se consiguió un mejor cálculo de la presión de vapor del acetaldehído. Sin embargo, se tuvo que reducir y quitar algunos de los valores experimentales de la serie de datos de la presión de vapor del acetaldehído, pues aledaño a la región de temperatura donde se tenían los datos de equilibrio líquido-vapor existían datos que generaban precisamente que el cálculo de la presión de vapor fuera tan diferente, por ejemplo, había dos datos de la misma presión a diferente temperatura y también dos datos de diferente presión a la misma temperatura. Además, para coincidir más con la presión de vapor de una serie de datos de equilibrio líquido-vapor en particular (a 333.15 K), se consideró en la serie de datos experimentales de la presión de vapor hasta la temperatura de los datos Pxy de dicho equilibrio.

De no haber hecho lo anterior, no se hubiera podido lograr un buen ajuste (o lo mejor posible) de los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor a 333.15 K, los cuales pueden resultar de gran importancia al ser los que tienen la temperatura de equilibrio más cercana a la temperatura de operación de la primera torre (D-115) de la simulación posterior. A continuación, se muestra una comparación de lo mencionado:

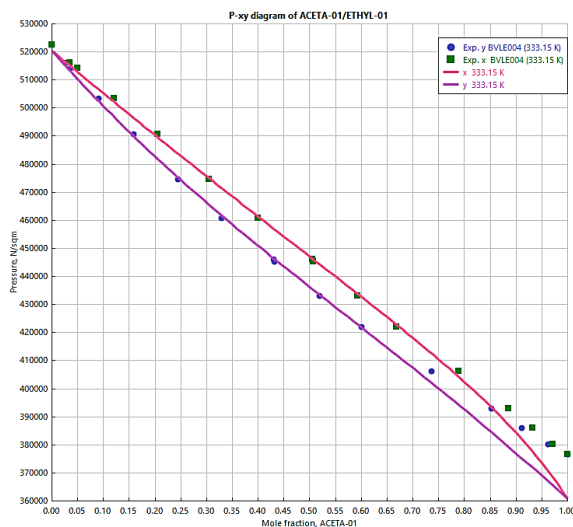


Figura 4. Usando todos los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor a 333.15 K.

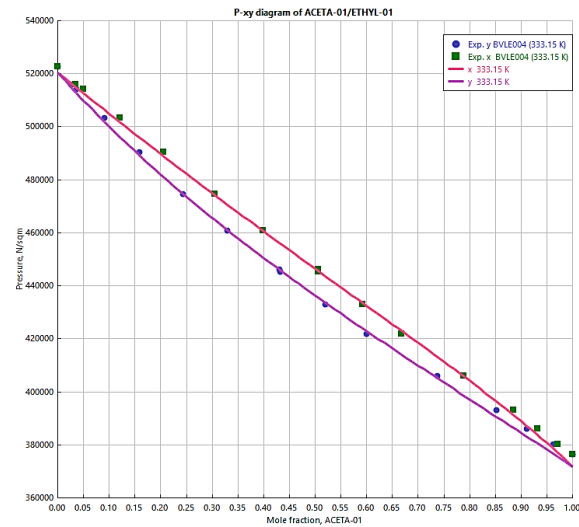


Figura 5. No usando todos los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor, sólo hasta 333.15 K.

Los resultados numéricos del ajuste de la presión de vapor del acetaldehído y su comparación con los valores por defecto se muestran a continuación:

Tabla 2. Valores de parámetros de función alfa de Schwartzentruber-Renon-Watanasiri, antes y después de su corrección o ajuste.

Parámetro	Antes de ajuste	Después de ajuste
PRSRP/1	-0.205986	-0.02625699
PRSRP/2	0.925126	0.13410385
PRSRP/3	-0.897637	-0.13671199

Cabe mencionar que además se ajustaron parámetros para la función alfa de Mathias-Copeman, pero los valores de residual (RRMSE) eran significativamente mayores que los de la función alfa de Schwartzentruber-Renon-Watanasiri en varias series de datos de las mezclas, principalmente en las mezclas: acetaldehído-agua, etilenglicol-agua y acetaldehído-óxido de etileno. A pesar de que para la mezcla óxido de etileno-agua y otros pocos casos (de otras mezclas) dichos valores de residual eran menores para el caso de Mathias-Copeman, era evidente que la función alfa por defecto (Schwartzentruber-Renon-Watanasiri) ofrecía mejores resultados.

A continuación, se muestran los resultados gráficos de las regresiones hechas en el simulador, se exponen sólo aquellas realizadas con una serie de datos y que obtuvieron el menor valor de residual, esto con el fin de comparar directamente la regresión de una serie de datos contra la misma serie de datos experimentales, de otra manera si se mostrarán las regresiones que se hicieron con dos o más series de datos no habría comparación directa con una serie de datos experimentales. No obstante, los valores de los parámetros ajustados finales y que se utilizarán en la simulación de la planta se mostrarán al final.

Además, se exhibirán tres casos diferentes para observar el efecto del ajuste de parámetros:

- Una curva de equilibrio líquido-vapor sin ajuste de parámetros, sólo con la información que se tiene por defecto al seleccionar los componentes de la simulación
- Una curva de equilibrio con la misma información por defecto anterior, pero además la especificación de los grupos funcionales y el número de veces presente dentro del componente puro.
- Una curva de equilibrio con la información anterior, función de alfa activa y además la regresión de los parámetros de interacción binaria entre los grupos funcionales especificados en la sección de *UNIFAC Groups*, independiente y externo a los especificados dentro del componente puro.

Mezcla Óxido de Etileno - Agua

a)

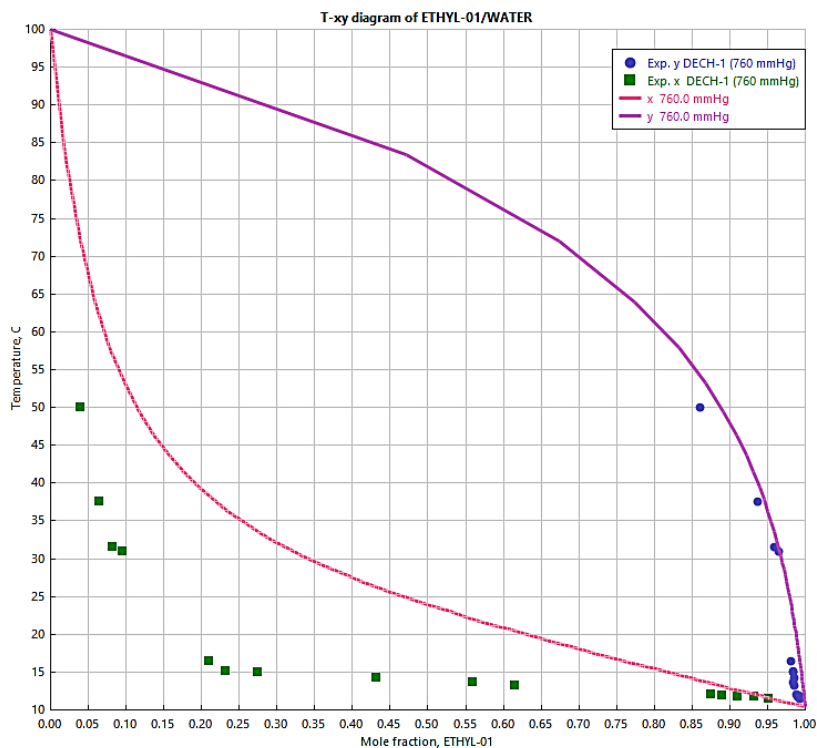


Figura 6. Equilibrio L-V de mezcla óxido de etileno-agua sin grupos funcionales especificados ni ajuste de parámetros.

b)

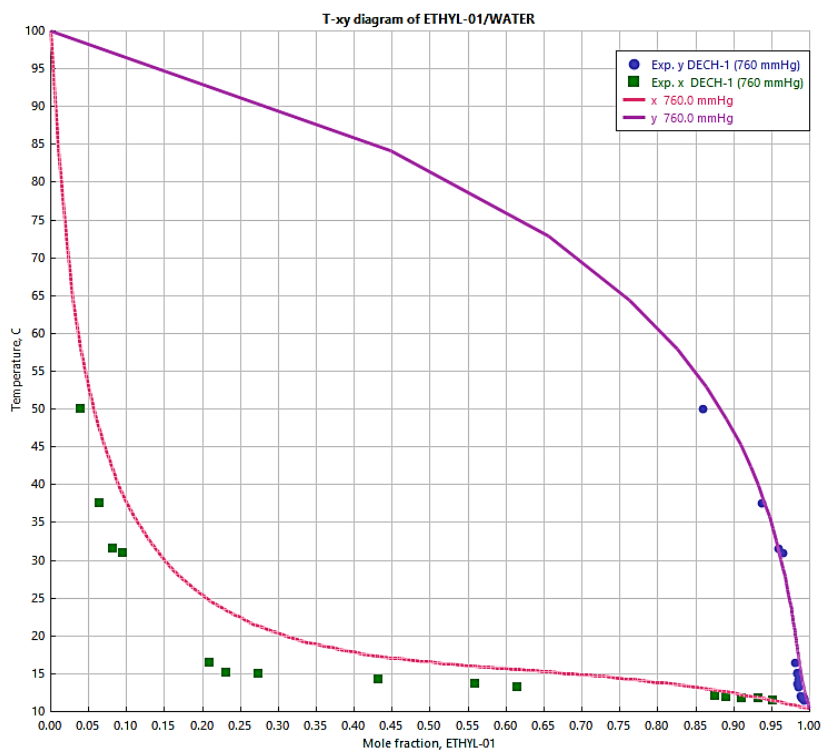


Figura 7. Equilibrio L-V de mezcla óxido de etileno-agua con grupos funcionales especificados, pero sin ajuste de parámetros.

c)

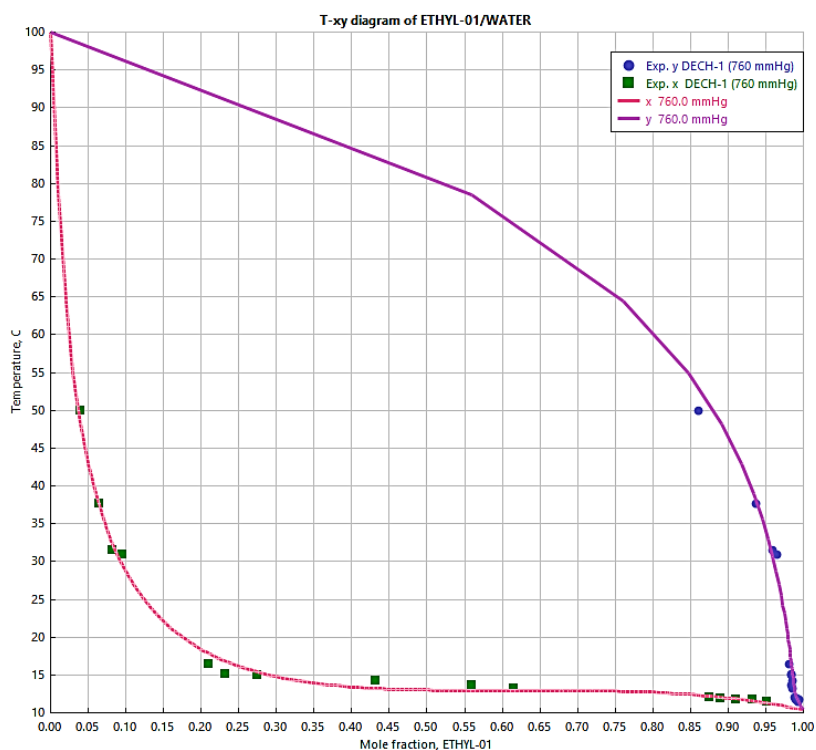


Figura 8. Equilibrio L-V de mezcla óxido de etileno-agua con grupos funcionales especificados y con ajuste de parámetros.

Mezcla Acetaldehído - Agua

a)

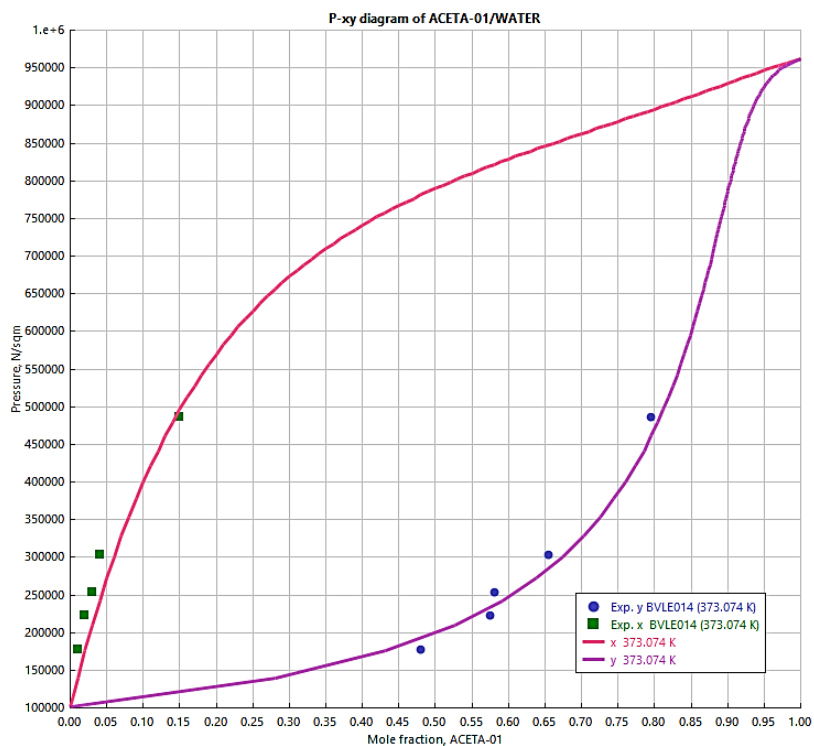


Figura 9. Equilibrio L-V de mezcla acetaldehído-agua sin grupos funcionales especificados ni ajuste de parámetros.

b)

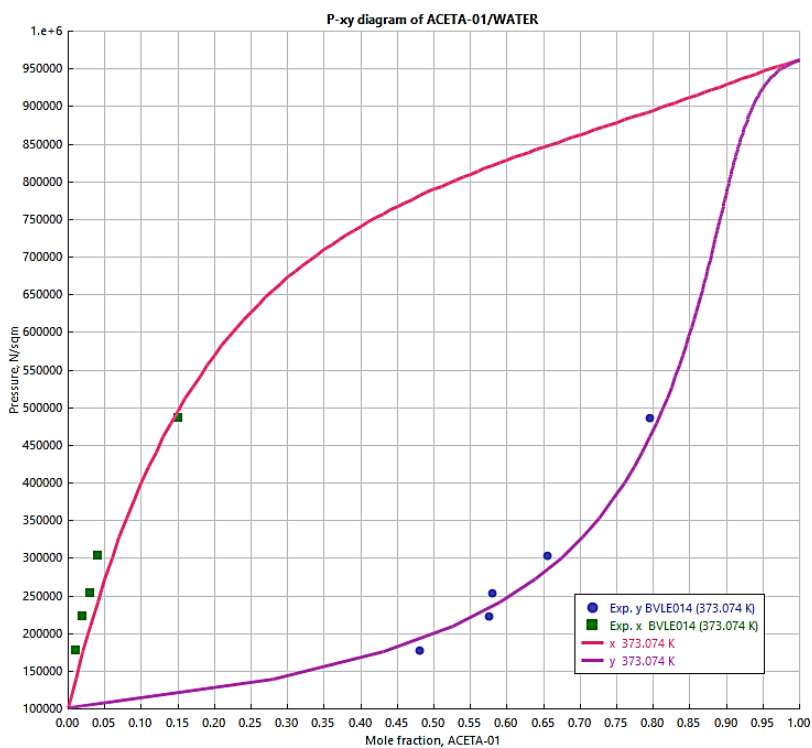


Figura 10. Equilibrio L-V de mezcla acetaldehído-agua con grupos funcionales especificados, pero sin ajuste de parámetros.

c)

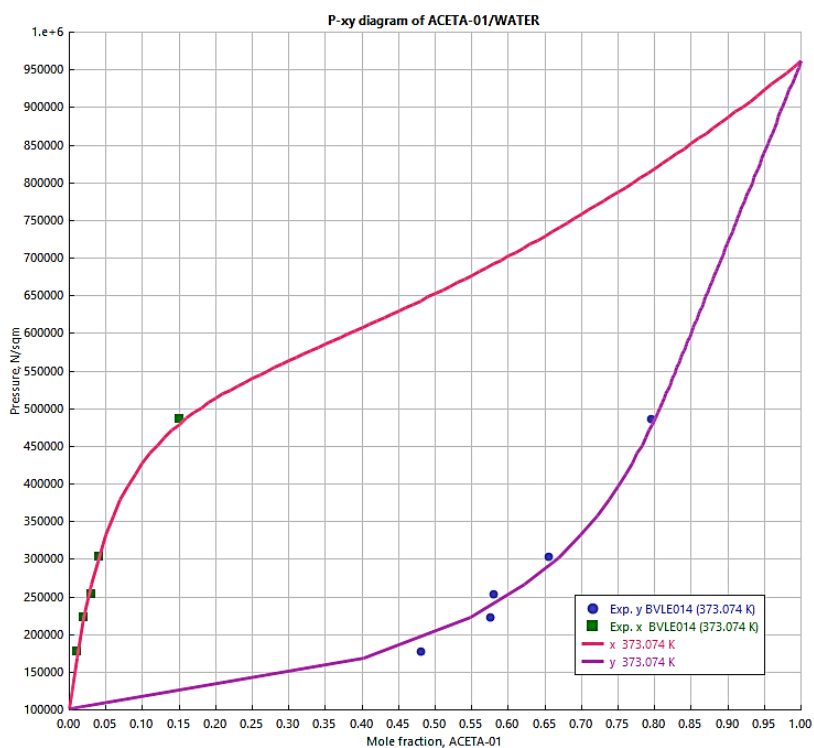


Figura 11. Equilibrio L-V de mezcla acetaldehído-agua con grupos funcionales especificados y con ajuste de parámetros.

Mezcla Etilenglicol - Agua

a)

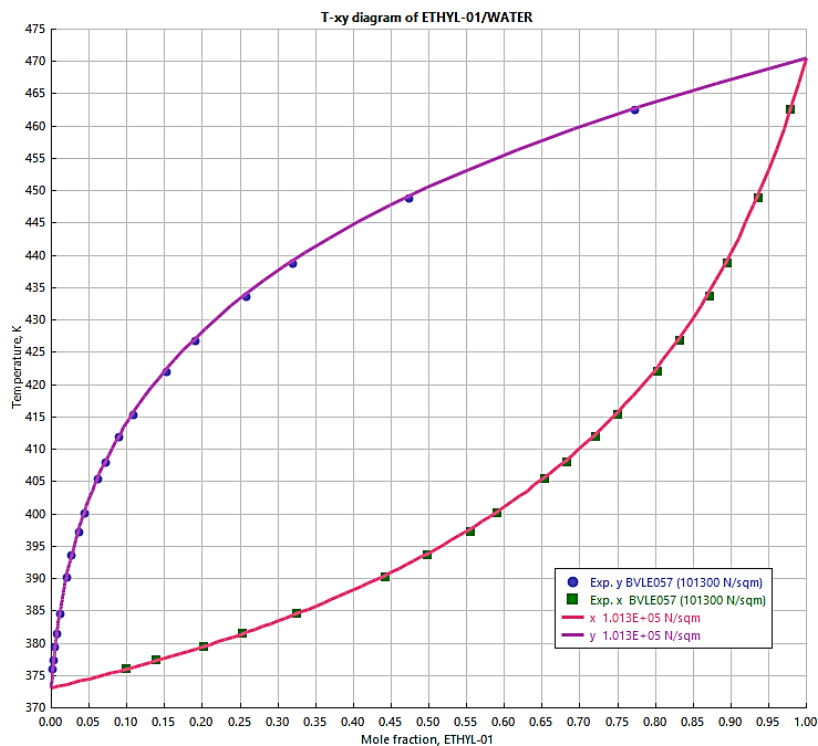


Figura 12. Equilibrio L-V de mezcla etilenglicol-agua sin grupos funcionales especificados ni ajuste de parámetros.

b)

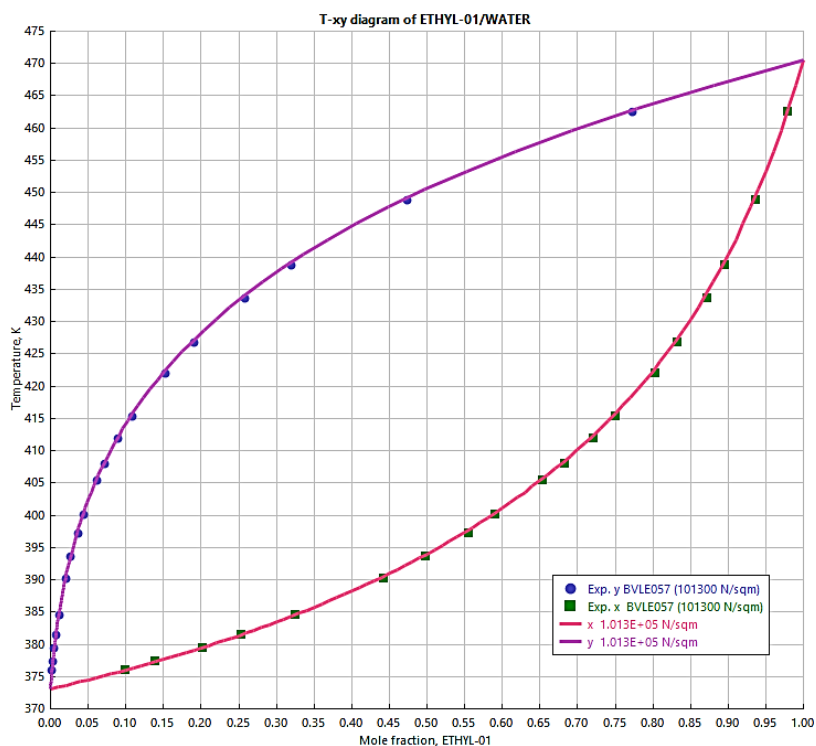


Figura 13. Equilibrio L-V de mezcla etilenglicol-agua con grupos funcionales especificados, pero sin ajuste de parámetros.

c)

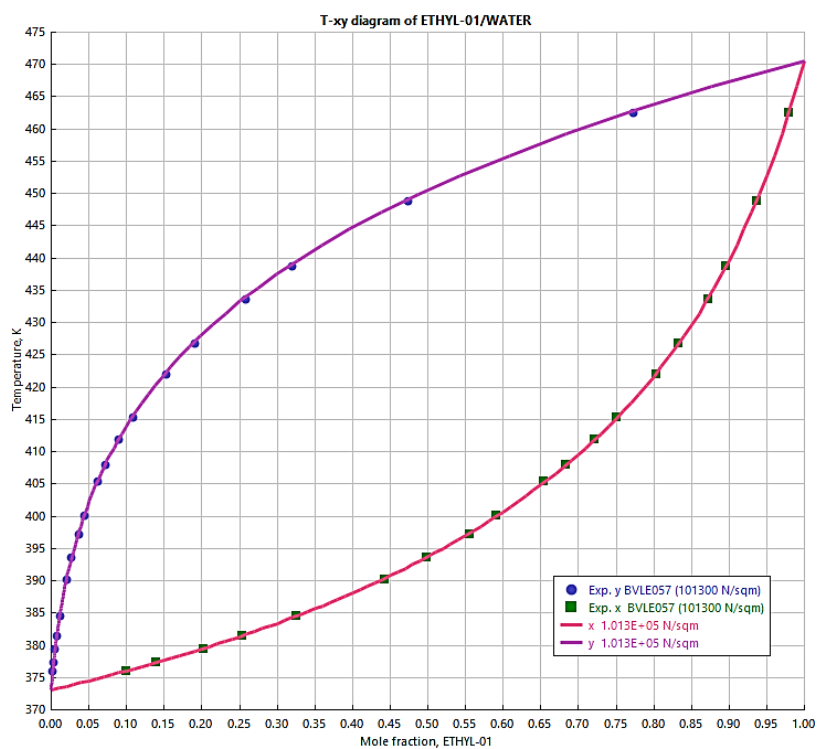


Figura 14. Equilibrio L-V de mezcla etilenglicol-agua con grupos funcionales especificados y con ajuste de parámetros.

Mezcla Acetaldehído - Óxido de Etileno

a)

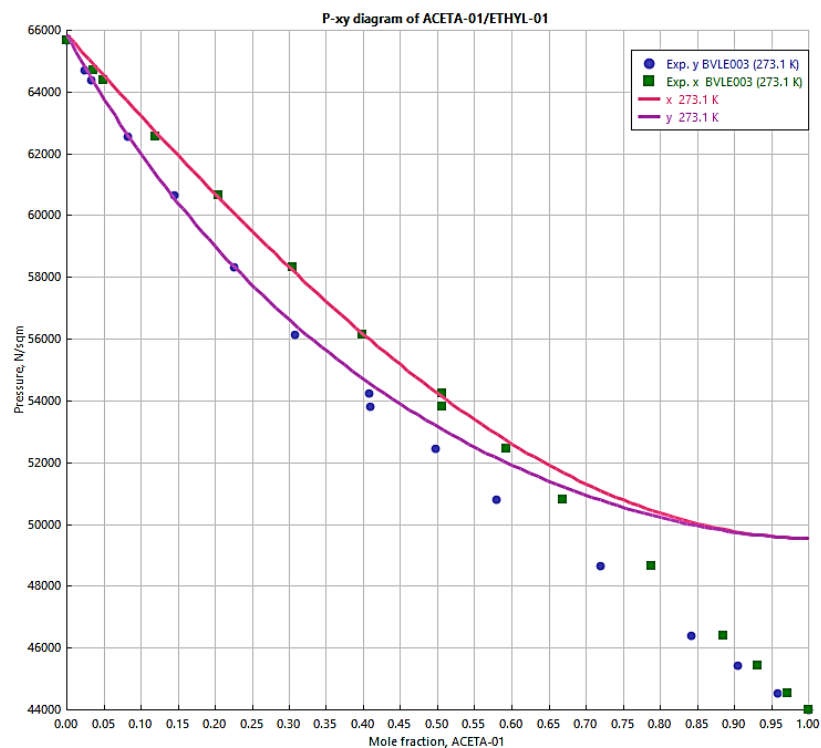


Figura 15. Equilibrio L-V de mezcla acetaldehído-óxido de etileno sin grupos funcionales especificados ni ajuste de parámetros.

b)

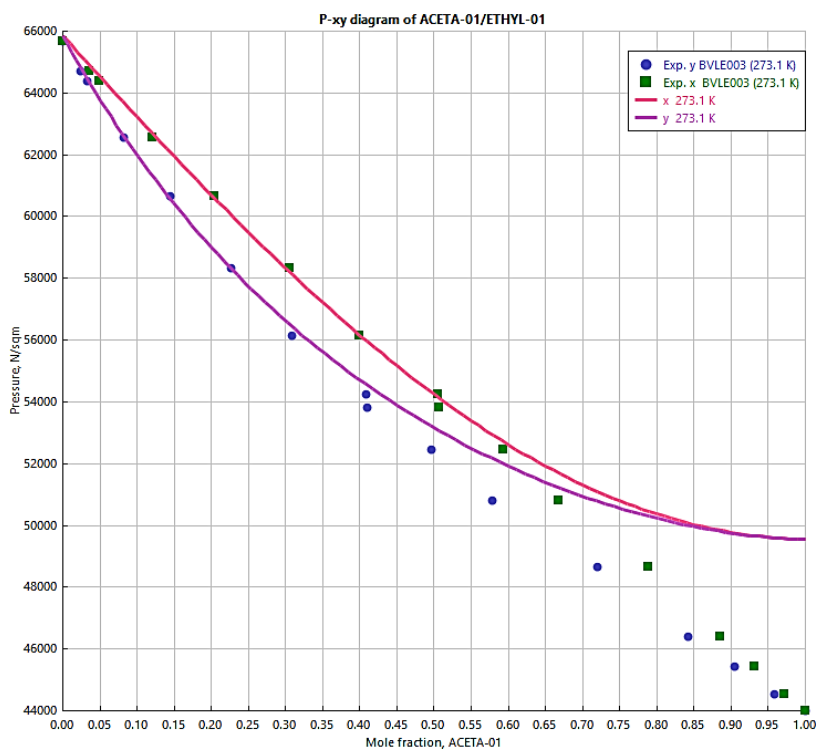


Figura 16. Equilibrio L-V de mezcla acetaldehído-óxido de etileno con grupos funcionales especificados, pero sin ajuste de parámetros.

c)

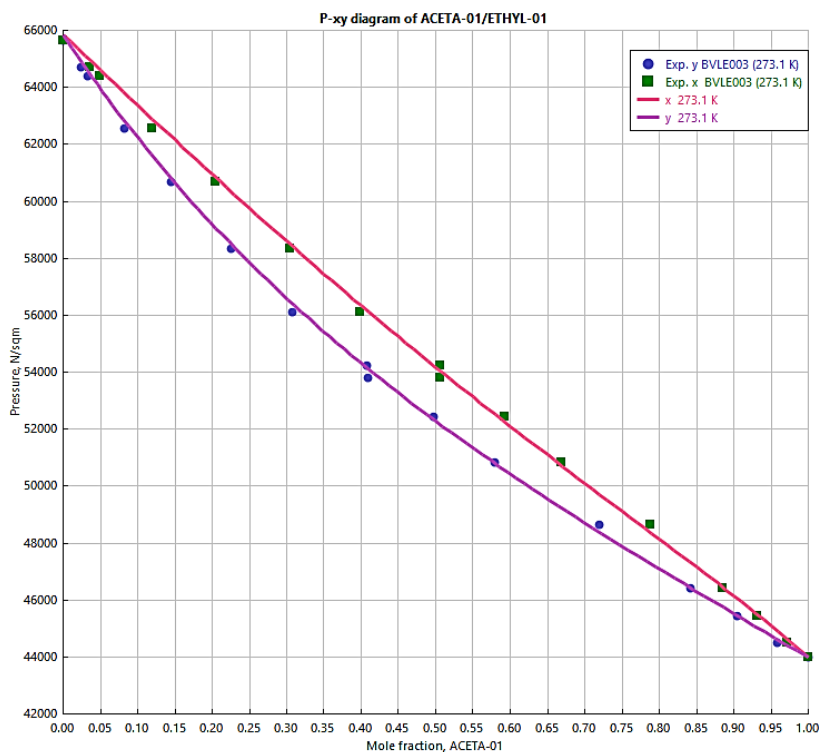


Figura 17. Equilibrio L-V de mezcla acetaldehído-óxido de etileno con grupos funcionales especificados y con ajuste de parámetros.

Resultados de ajustes de parámetros de interacción binaria de grupos funcionales

Los grupos funcionales que se especificaron dentro de la sección *Components> UNIFAC Groups* son:

Tabla 3. Identificación de grupos funcionales en el simulador.

Nombre dentro de simulación	Grupo funcional	Número de identificación
G1	Agua	1300
G2	Óxido de Etileno	3915
G3	Metil	1015
G4	Aldehído	1450
G5	Etilenglicol	2500

Parámetros por cada mezcla

Tabla 4. Parámetros de interacción ajustados. Óxido de Etileno - Agua (Mezcla A).

Group i	Group j	Group j
	G2	G1
G2		464.105697
G1	22.6940611	

Tabla 5. Parámetros de interacción ajustados. Acetaldehído - Agua (Mezcla B).

Group i	Group j	Group j	Group j
	G3	G4	G1
G3		-2.8821845	4420.269
G4	-0.70008495		-297.162888
G1	739.467666	139.868422	

Tabla 6. Parámetros de interacción ajustados. Etilenglicol - Agua (Mezcla C).

Group i	Group j	Group j
	G5	G1
G5		-144.186692
G1	43.407774	

Tabla 7. Parámetros de interacción ajustados. Acetaldehído - Óxido de Etileno (Mezcla D).

Group i	Group j	Group j	Group j
	G3	G4	G2
G3		1290.01652	845.438876

G4	24.2883115		116.214173
G2	-191.271451	-13.75	

Series de datos usadas para los ajustes

Debido a que la mayoría de los datos experimentales se encuentran en la base de datos del NIST (dentro del simulador), y ahí se nombran de la siguiente forma a los datos experimentales del equilibrio líquido vapor: BVLEXXX donde XXX representan los dígitos utilizados para numerar dicha serie. Como sólo hay unas muy pocas excepciones de datos obtenidos de otra fuente, en este caso del DECHEMA, a esas series de datos se les identificará como DECH-X donde X igualmente representa la numeración elegida por el autor para su identificación.

Como en algunas mezclas se tienen bastante más series de datos disponibles y cercanas a las condiciones de operación, sería poco práctico enlistar a gran detalle todas las series de datos consideradas, por lo tanto, sólo se darán a conocer con mayor información aquellos datos experimentales que formaron parte del ajuste final o definitivo del cual se obtuvo el parámetro previamente tabulado. Mientras que el resto de series de datos sólo se indicará su nombre (BVLE-XXX) con el que se encontrarán en la base de datos NIST del simulador.

Otro criterio de selección de datos fue que, de ser posible tuvieran tanto datos de composición en la fase líquida como en la fase vapor.

Óxido de etileno – Agua

Para ésta mezcla se consideraron las siguientes series de datos: BVLE010, BVLE013, BVLE014 y DECH-1. Las que fueron empleadas en el ajuste:

Tabla 8. Datos experimentales usados para la regresión de parámetros. Mezcla A.

Nombre de referencia	Autor	Tipo de datos	Condiciones experimentales
DECH-1	Coles (1950)	TXY	760 mmHg
BVLE010	MacCormack y Chenier (1955)	PXY	293.138 K

Acetaldehído – Agua

Para ésta mezcla se consideraron las siguientes series de datos: BVLE014, BVLE018, BVLE019, BVLE022, BVLE023, BVLE024, BVLE025 y DECH-1. Las que fueron empleadas en el ajuste:

Tabla 9. Datos experimentales usados para la regresión de parámetros. Mezcla B.

Nombre de referencia	Autor	Tipo de datos	Condiciones experimentales
BVLE014	Byk, Serebrennaya y Shcherbakova (1963)	PXY	373.074 K
BVLE025	D'Avila y Silva (1970)	PX	303.143 K

Etilenglicol – Agua

Para ésta mezcla se consideraron las siguientes series de datos: BVLE004, BVLE005, BVLE006, BVLE007, BVLE019, BVLE020, BVLE021, BVLE022, BVLE028, BVLE030, BVLE031, BVLE032, BVLE034, BVLE036, BVLE046 y BVLE057. Las que fueron empleadas en el ajuste:

Tabla 10. Datos experimentales usados para la regresión de parámetros. Mezcla C.

Nombre de referencia	Autor	Tipo de datos	Condiciones experimentales
BVLE032	Nath y Bender (1983)	PX	363.426 K
BVLE057	Kamihama, Matsuda, Kurihara, Tochigi y Oba (2012)	TXY	101300 Pa

Acetaldehído – Óxido de etileno

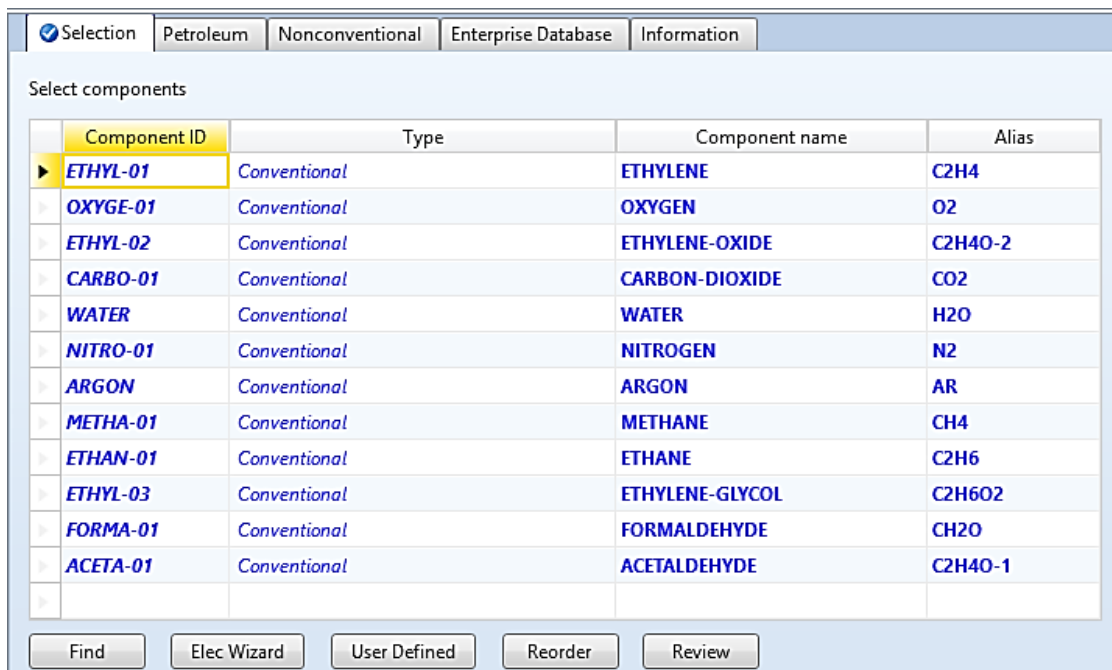
Para ésta mezcla se consideraron las siguientes series de datos: BVLE001, BVLE003 y BVLE004. Las que fueron empleadas en el ajuste:

Tabla 11. Datos experimentales usados para la regresión de parámetros. Mezcla D.

Nombre de referencia	Autor	Tipo de datos	Condiciones experimentales
BVLE003	Wilding y Wilson (1990-91)	PXY	273.1 K
BVLE004	Wilding y Wilson (1990-91)	PXY	333.15 K

Desarrollo de simulación de la planta en Aspen Plus v8.8

A pesar de que no se habían enlistado o nombrado explícitamente los componentes de la simulación, muchos de ellos ya han sido mencionados, pero ahora se muestran una vez que han sido especificados en el simulador:



Component ID	Type	Component name	Alias
▶ ETHYL-01	Conventional	ETHYLENE	C2H4
▶ OXYGE-01	Conventional	OXYGEN	O2
▶ ETHYL-02	Conventional	ETHYLENE-OXIDE	C2H4O-2
▶ CARBO-01	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
▶ WATER	Conventional	WATER	H2O
▶ NITRO-01	Conventional	NITROGEN	N2
▶ ARGON	Conventional	ARGON	AR
▶ METHA-01	Conventional	METHANE	CH4
▶ ETHAN-01	Conventional	ETHANE	C2H6
▶ ETHYL-03	Conventional	ETHYLENE-GLYCOL	C2H6O2
▶ FORMA-01	Conventional	FORMALDEHYDE	CH2O
▶ ACETA-01	Conventional	ACETALDEHYDE	C2H4O-1

Figura 18. Vista de la interfaz del simulador Aspen Plus v8.8 una vez que se han agregado los componentes.

Integración de parámetros de interacción binaria

Al tener reconocidos los parámetros de cada mezcla, estos se tuvieron que reunir y organizar de tal forma que al ingresarse en la matriz cuadrada en la sección de *Methods>Parameters>UNIFAC Groups Binary*, aún fuera identificable cada par de valores para cada interacción; con una forma de correspondencia adecuada y sencilla.

En primer lugar, se pensó designar un nombre único para cada grupo funcional dentro de cada mezcla y así conservar los parámetros de las interacciones binarias de los ajustes. Por lo tanto, se decidió asignar un nombre de identificación que considere el grupo funcional y la mezcla en cuestión, aun cuando se trate de un mismo grupo funcional. Para esto se debe recordar la tabla número y añadirle a ese nombre una letra más (A, B, C o D) según la mezcla a la que corresponda. Por ejemplo, para el grupo funcional de agua (G1) perteneciente a la mezcla de óxido de etileno – agua (A) su nombre sería G1A. Luego de haber creado de esta manera a cada grupo funcional necesario, se añadió a la matriz cuadrada antes mencionada. Así se obtuvo la siguiente matriz cuadrada que representa todas las interacciones binarias de los grupos funcionales:

Tabla 12. Matriz cuadrada con parámetros ajustados de interacción binaria.

	G1A	G1B	G1C	G2A	G2D	G3B	G3D	G4B	G4D	G5C
G1A				22.6940611						
G1B						739.467666		139.868422		
G1C										43.407774
G2A	464.105697									
G2D							-193.41		8.16203944	
G3B		4420.269						-2.8821845		
G3D					4077.61914				659.981084	
G4B		-297.162888				-0.70008495				
G4D					263.046687		468.869236			
G5C			-144.186692							

Arranque y primeros inconvenientes de la simulación

Una vez integrados todos los parámetros de interacción, así como el de la presión de vapor corregida del acetaldehído y parámetros restantes recuperados con el botón en la parte *Tools>Retrieve Parameters*, se procedió a comprobar que la simulación esté lista para iniciarse, lo cual se hace al dar click en en la parte de *Run>Next* de la pestaña Home. Luego de eso, resultó un mensaje de aviso acerca de la falta de un parámetro, que es la especificación del grupo funcional del compuesto formaldehído y esto se debe a que no existe en la base de datos del simulador dicho parámetro y debe ser especificado de manera más detallada y manual por el usuario; ya que en la lista de grupos funcionales disponibles dentro de la sección *Components>Molecular Structure* y en la sección de *Components>UNIFAC Groups* no hay manera de especificar de otra forma esa molécula y mucho menos la molécula como tal completa, entonces se recurrió al manual de usuario y ayuda de Aspen Plus el cual recomienda usar un grupo funcional lo más similar posible a la molécula que se desea especificar, en este caso el grupo funcional aldehído cumple con dicho requisito pues sólo difiere de un átomo de hidrógeno respecto a la molécula de formaldehído. Esta última estrategia parece ser lo mejor dentro de las posibilidades disponibles, ya que al revisar los grupos funcionales que sólo difieren en un átomo de hidrógeno en la tabla de grupos de UNIFAC sus parámetros que los definen, Q (volumen) y R (área superficial), son bastante parecidos.

Al completar el punto anterior, el cálculo de propiedades ya finalizaba correctamente y se decidió realizar una prueba de cálculo al simular la primera torre de la sección de la planta de absorción desorción (D-115), las especificaciones de la misma y más detalle de su configuración se explicarán más adelante.

En este trabajo el principal criterio de comparación para conocer si la simulación arroja los resultados correctos es el flujo molar tanto de los componentes de la corriente como el flujo total de ésta última y los valores de referencia son datos de diseño de la planta; es decir, datos de operación de la planta que fueron facilitados por el Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda.

Con lo anterior en mente, los primeros resultados de la simulación de la columna de absorción D-115 no fueron lo más precisos y exactos respecto a los de diseño, principalmente en relación con el etileno, y gases ligeros como oxígeno, dióxido de carbono, nitrógeno, argón, metano y etano. Por lo tanto, se analizaron las posibles fallas o insuficiencias en las especificaciones del método. Las principales razones, y por ende puntos a mejorar o solucionar, a las que se puede deber la inexactitud de los resultados son las siguientes:

- Exceso de especificación en los parámetros de interacción binaria de grupos funcionales, específicamente de grupos funcionales repetidos y en los que existe diferente valor de interacción; es el caso de la interacción entre el grupo metil y aldehído.
- Falta de ajuste de parámetros de interacción binaria entre los gases ligeros y el agua.
- Variación de algunos parámetros de configuración de los módulos usados para representar los equipos de proceso, principalmente de columnas, separadores e intercambiadores de calor, pues las especificaciones de estos no están completamente señaladas en los DFP's.

Adicionalmente, se planteó la idea de algún otro modelo termodinámico que pueda complementar o mejorar las deficiencias del modelo elegido inicialmente, el modelo que cumple con esa característica es Predictive Soave Redlich Kwong (PSRK), ya que dentro del manual de usuario de Aspen se indica que éste último modelo ha sido mejorado y actualizado para usarse con gases ligeros.

Simplificación de la matriz cuadrada de interacciones binarias de los grupos funcionales

La presencia de dos diferentes parámetros de interacción binaria para el mismo par de grupos funcionales puede representar un problema en el cálculo de propiedades, esto se puede apreciar en la siguiente tabla que representaría la matriz cuadrada si sólo se utiliza un grupo funcional de cada tipo:

Tabla 13. Matriz cuadrada con sobre especificación de parámetros.

	G1	G2	G3	G4	G5
G1		A.1	B.1	B.3	C.1
G2	A.2		D.1	D.3	
G3	B.2	D.2		B.5, D.5	
G4	B.4	D.4	B.6, D.6		
G5	C.2				

Donde las letras mayúsculas (A-D) siguen representando a las mezclas binarias, y el número después de dicha letra representa el número de parámetro dentro de la misma mezcla. Así se aprecia que para la interacción entre los grupos funcionales metil – aldehído (G3-G4) y aldehído – metil (G4-G3) existe para cada uno dos valores distintos para la misma interacción.

La solución a esta situación fue crear un solo parámetro para cada interacción mediante un nuevo ajuste de parámetros. Debido a que dichas interacciones involucran a dos mezclas binarias diferentes se tuvo que contemplar datos experimentales tanto de la mezcla acetaldehído – agua (B) como óxido de etileno – acetaldehído (D).

Debido a que para ambas mezclas se cuenta con diversas series de datos, y las combinaciones de ellas serían demasiadas, por practicidad sólo se consideraron para el ajuste aquellas series de datos que dieron los mejores resultados en sus respectivos ajustes individuales; es decir, las series de datos que resultaron con menor residual (RRMSE). Por lo tanto, para la mezcla acetaldehído – agua (B) se contemplaron los datos experimentales BVLE014 y BVLE025, mientras que para la mezcla óxido de etileno – acetaldehído (D) los datos experimentales BVLE003 y BVLE004.

La configuración de las opciones para el ajuste de parámetros fue prácticamente la misma, especialmente la referente a las opciones de la pestaña *Algorithm*.

Se intentaron combinaciones considerando una sola serie de datos de cada mezcla, luego ambas series de una mezcla y una sola serie de la otra mezcla y por último ambas series de cada mezcla. De estas combinaciones sólo dos fueron consideradas las mejores, ya que una de ellas (BVLE014 de mezcla B con BVLE003 y BVLE004 de mezcla D) obtuvo en el ajuste el menor residual, pero la otra combinación (BVLE014 y BVLE025 de mezcla B con BVLE003 y BVLE004 de mezcla D) visualmente tiene un mejor ajuste, al efectuarse un análisis binario contra la serie de datos BVLE025. En este caso se ha elegido la segunda combinación, aquella que considera los datos experimentales BVLE025, pues bajo la idea de que al incluir esta última serie de datos se tendría un rango más amplio de temperaturas de equilibrio. Cabe destacar que, para todas las combinaciones mencionadas antes, se sigue utilizando la presión de vapor corregida del compuesto acetaldehído; es decir, la que sólo contempla hasta la temperatura de 333.15 pues además dio los menores residuales en los ajustes.

Además, al realizar los análisis binarios en cada una de las dos combinaciones consideradas al final, para comparar equilibrios calculados contra datos experimentales, sólo hubo diferencias notables en el análisis binario de la serie de datos BVLE0025 y a pesar de no ser visualmente muy sobresalientes, con una vista más amplia y rigurosa sí son más favorables para la combinación que incluye la serie BVLE0025.

Los resultados cualitativos, de la comparación de análisis binarios se muestran abajo:

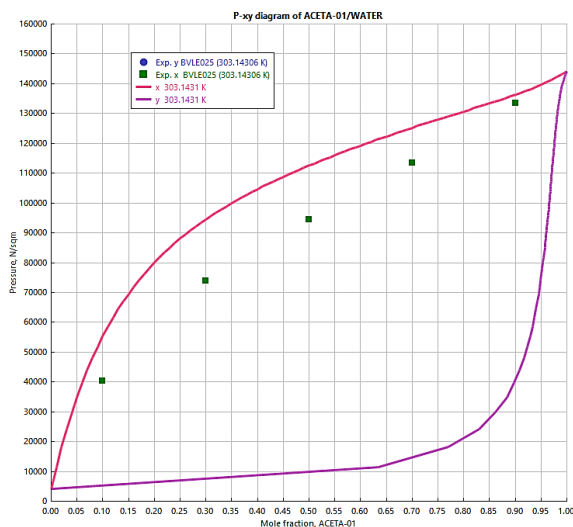


Figura 19. Equilibrio L-V con ajuste de parámetros de mezcla acetaldehído-agua y óxido de etileno-acetaldehído sin usar serie de datos BVLE025.

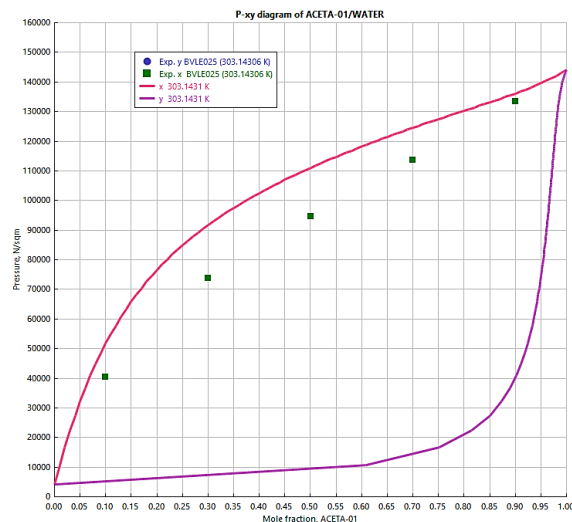


Figura 20. Ajuste de parámetros de mezcla acetaldehído-agua y óxido de etileno-acetaldehído incluyendo serie de datos BVLE025.

Los parámetros de interacción binaria resultantes del mejor ajuste son los siguientes:

Tabla 14. Nuevos parámetros ajustados de interacción grupo metil (G3)-grupo aldehído (G4).

	G3	G4
G3		1600.92242
G4	137.753102	

Con estos nuevos parámetros se procedió a conformar la nueva matriz cuadrada que tuvo la siguiente estructura:

Tabla 15. Matriz cuadrada de interacciones binarias entre grupos funcionales, simplificada.

	G1	G2	G3	G4	G5
G1		22.6940611	739.467666	139.868422	43.407774
G2	464.105697		-193.41	8.16203944	
G3	4420.269	4077.61914		1600.92242	
G4	-297.162888	263.046687	137.753102		
G5	-144.186692				

Con esta nueva organización de la matriz se arrancó la simulación de prueba que sólo contiene, como ya se mencionó, a la primera columna de absorción (D-115). Los resultados mejoraron ligeramente para los compuestos de los que hasta ese momento

se había hecho ajuste (regresión) de parámetros; sin embargo, los gases ideales aún presentaban diferencias muy significativas, siendo hasta en algunos casos hasta aproximadamente 20 veces o más de su valor real (datos de diseño).

Ajuste de parámetros de interacción binaria para gases ligeros y etileno

Debido a que el comportamiento del equilibrio físico de los gases ligeros aún no es representado de la mejor manera en la simulación, fue necesario recurrir a un ajuste (regresión) de parámetros de interacción binaria de grupos funcionales, en este caso entre los respectivos grupos funcionales de los gases ligeros y el agua, ya que este último es prácticamente el solvente en las corrientes de proceso, y al estar en mayor cantidad las interacciones con este sería conveniente que fueran consideradas. Además, para el etileno también era necesario un ajuste por su gran divergencia en los resultados.

Las mezclas binarias de las cuales se hizo ajuste fueron: etileno-agua (E), metano-agua (F), oxígeno-agua (H), nitrógeno-agua (J), argón-agua (K) y dióxido de carbono-agua (L).

El criterio de selección de datos fue el similar que en los ajustes anteriores; temperatura o presión de equilibrio de los datos experimentales lo más cercano posible a condiciones de operación de la planta, en este caso se dio preferencia a las condiciones de operación de la primera columna de absorción (D-115) y específicamente a las condiciones de operación del fondo; temperatura de efluente inferior de aproximadamente 57 °C. Esta consideración se hizo para favorecer la predicción del comportamiento del equilibrio líquido-vapor y especialmente de la solubilidad de los gases ligeros en la fase líquida de la mezcla. Además, el comportamiento de los equilibrio líquido-vapor en dicha columna son de particular importancia porque representan el primer proceso de separación del proceso y es determinante para la composición y representación de las corrientes de proceso siguientes. También se dio preferencia a datos de años recientes cuando se trataba de misma condición de referencia (temperatura o presión constante).

Es pertinente comentar que el número de series de datos que cumplían con los requisitos anteriores se veía muy reducido en comparación con la totalidad de los disponibles y además la estrategia o configuración de opciones para realizar una regresión exitosa variaba de caso en caso. No obstante, hay dos opciones que se mantuvieron igual en todas las regresiones de todas las mezclas, la primera fue la función objetivo (*Objective function*) en la pestaña de *Algorithm*, pues debido a que, para todos los datos experimentales, los valores de composición eran muy pequeños, del orden de 10^{-5} en algunos casos; entonces lo más coherente era pedirle al algoritmo de regresión que sea del tipo máxima probabilidad o posibilidad (*Maximum-likelihood*) pues así los resultados estarían más orientados a imitar la forma de los datos experimentales que a representar todo el equilibrio líquido vapor. La segunda opción

fue un máximo de 10 iteraciones para el ciclo medio (*Middle loop*), esto debido a que con dicha configuración se obtuvo un menor residual en los resultados y es un valor que se tenía por defecto

En cuanto a otras opciones de configuración y demás situaciones presentadas durante la regresión de datos de cada mezcla binaria, se comentarán en el caso de cada mezcla.

Otra cuestión es que todos los gases ligeros, así como el etileno sí se encuentran disponibles como grupos funcionales en la sección *Components>UNIFAC Groups* y se identifican de la siguiente manera, donde el nombre fue asignado por el autor del trabajo:

Tabla 16. Identificación de grupos funcionales de gases ligeros y etileno en simulador.

Nombre dentro de simulación	Grupo funcional	Número de identificación
G6	Etileno	1075
G7	Metano	1020
G8	Oxígeno	3830
G9	Nitrógeno	3820
G10	Argón	3870
G11	Dióxido de carbono	3850

Para el primer ajuste, de la mezcla etileno-agua, el uso de una sola serie de datos fue suficiente y además de ser la más cercana a las condiciones de operación del fondo de la columna D-115. En este caso al finalizar la regresión, un mensaje de resultados con errores apareció, y esto se debe a que no fue posible modelar todo el equilibrio líquido-vapor, lo cual es predecible pues la solubilidad del etileno es muy baja en el agua y como se lograron ajustar los primeros puntos, donde se encuentra aproximadamente el rango de composición del etileno se aceptaron los resultados. Para lograr lo anterior fue necesario retirar algunos de los últimos datos.

En cuanto a la mezcla metano-agua igualmente se usó una sola serie de datos, con una temperatura de equilibrio muy cercana a la de operación del fondo de la columna, aquí a pesar de modificar distintos parámetros y opciones de la regresión, no fue posible tener al menos un resultado con un residual relativamente bajo (menor a 100) y la forma de la curva de equilibrio resultante ni siquiera era coherente, por lo que el ajuste de parámetros tuvo que realizarse de manera manual; directamente sobre la matriz cuadrada.

Respecto a la mezcla oxígeno-agua la disponibilidad de datos experimentales era muy reducida y sólo se tomó la que se acerca más a la temperatura del efluente líquido de la torre. Aquí la regresión sí terminó correctamente; sin embargo, el comportamiento de la curva luego de coincidir con los primeros puntos de composición ya no es del todo correcto, pero debido a que igual que en la primera mezcla y las subsecuentes,

los gases ligeros representan alrededor del 0.0001% de la mezcla, y es válido aceptar los resultados del ajuste. Aquí además se reorganizaron los valores experimentales, para visualizarse mejor al momento de hacer las gráficas, pues los datos estaban referenciados al agua y no al oxígeno, lo cual no permitía visualizar los gráficos del mismo modo que los otros ajustes.

Para la mezcla nitrógeno-agua se encontraron más datos experimentales disponibles, pero una vez más se eligió la que tenía una temperatura de equilibrio cercana a la de operación del fondo de la columna. Aquí la regresión también terminó correctamente, pero el comportamiento de la curva de equilibrio líquido-vapor es similar al del caso de la mezcla oxígeno-agua.

En cuanto a la mezcla argón-agua, no existía disponibilidad de datos experimentales a temperatura constante, sólo se encontraban referidos a una presión constante, así que se tomó la serie de datos con el rango de temperaturas más parecido al de la torre y además se dio preferencia a los datos que tuvieran la composición conocida en la fase líquida, pues esto asegura que la solubilidad del argón en agua será modelada mejor. La regresión finalizó adecuadamente y luego de evaluar los resultados mediante un análisis binario contra los datos experimentales, se apreció que el ajuste fue bueno, no el más exacto, pero si el mejor posible.

Respecto a la mezcla dióxido de carbono-agua, de las pocas series de datos experimentales disponibles se tomó aquella que, una vez más, se acercaba más a la temperatura de operación del fondo de la columna. Además, a dicha serie de datos, se le eliminaron algunos de sus últimos valores, pues se identificó que de esta forma la regresión resultaba con un menor residual. También se encontró que el parámetro de interacción binaria G11-G1 no influía prácticamente sobre los resultados o en algunos casos empeoraba el ajuste, así que no se consideró dentro de la regresión a tal interacción.

Abajo se muestran los resultados gráficos de los ajustes de parámetros, se encontrarán dos gráficos de equilibrio líquido-vapor por mezcla binaria:

- a) Equilibrio líquido-vapor sin ajuste de parámetros, pero con especificación de grupos funcionales de cada componente.
- b) Equilibrio líquido-vapor con ajuste de parámetros y especificación de grupos funcionales de cada componente.

Etileno – Agua (Mezcla E)

a)

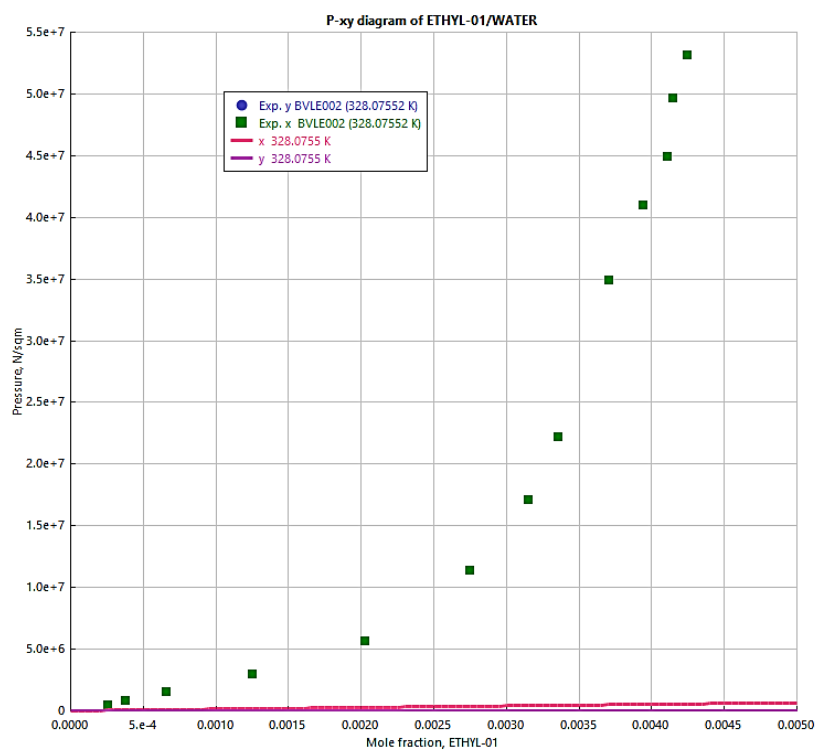


Figura 21. Equilibrio L-V de mezcla etileno-agua con grupos funcionales especificados, pero sin ajuste de parámetros.

b)

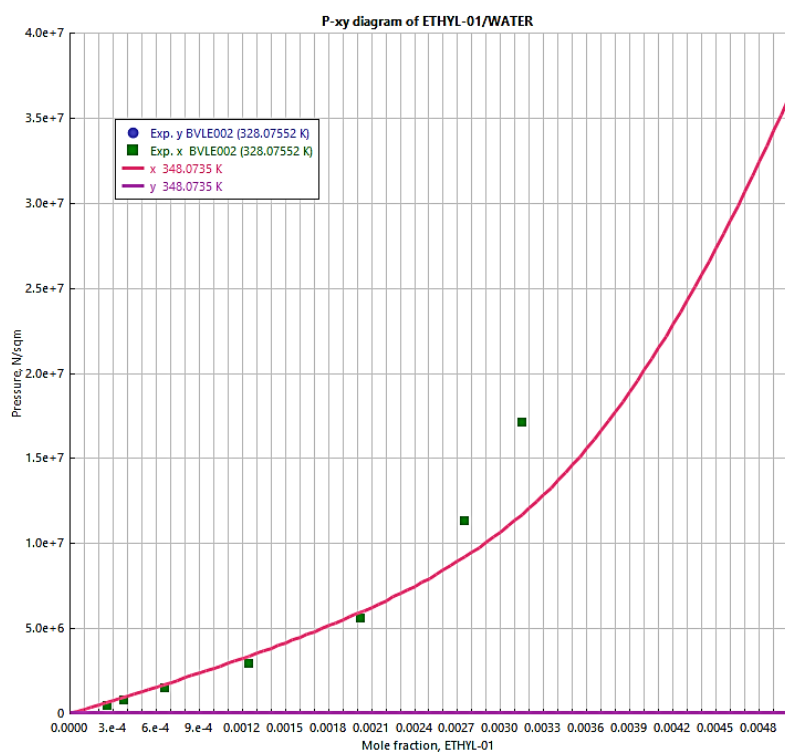


Figura 22. Equilibrio L-V de mezcla etileno-agua con grupos funcionales especificados y con ajuste de parámetros.

Metano – Agua (Mezcla F)

a)

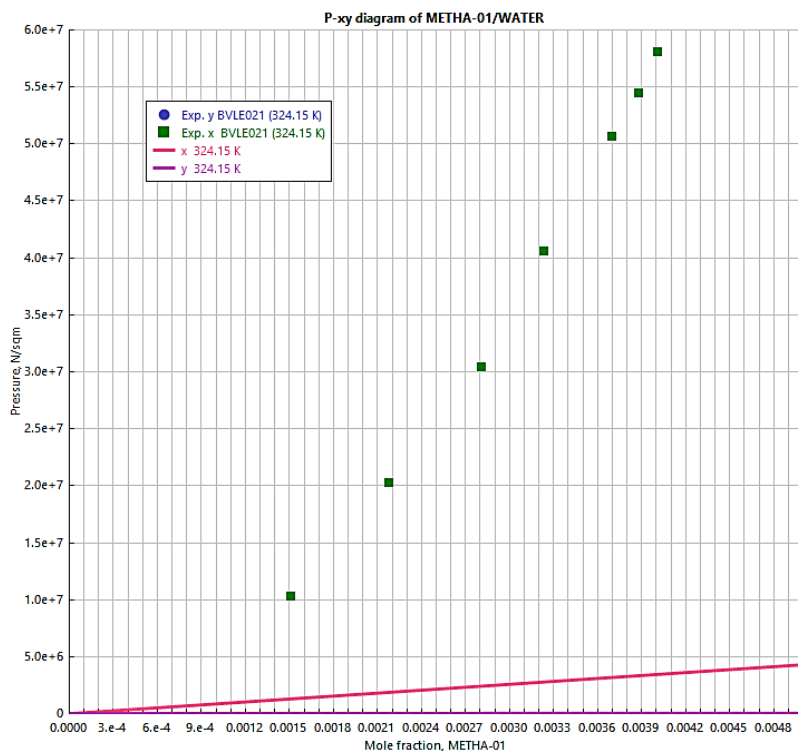


Figura 23. Equilibrio L-V de mezcla metano-agua con grupos funcionales especificados, pero sin ajuste de parámetros.

b)

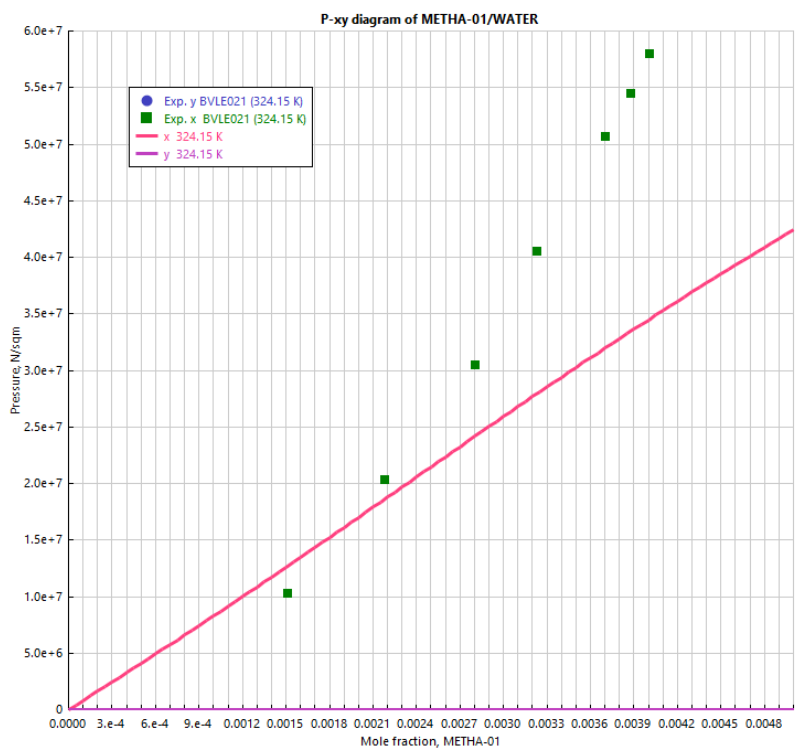


Figura 24. Equilibrio L-V de mezcla metano-agua con grupos funcionales especificados y con ajuste de parámetros.

Oxígeno – Agua (Mezcla H)

a)

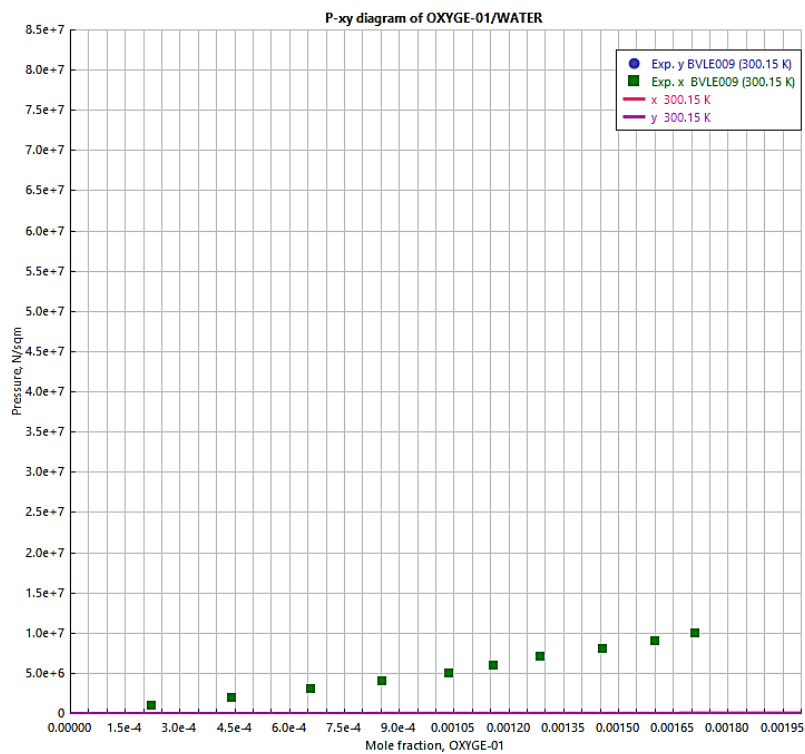


Figura 25. Equilibrio L-V de mezcla oxígeno-agua con grupos funcionales especificados, pero sin ajuste de parámetros.

b)

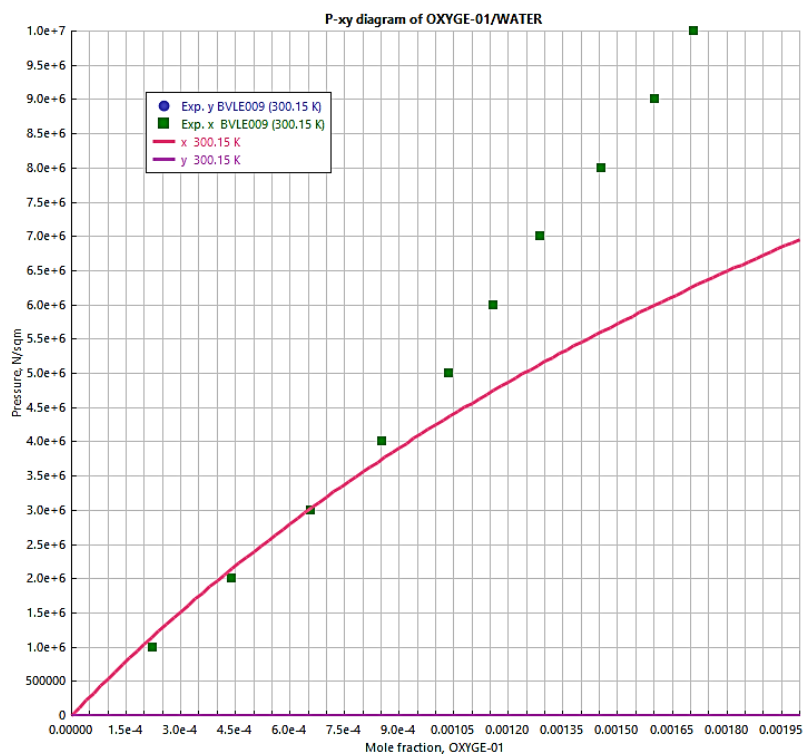


Figura 26. Equilibrio L-V de mezcla oxígeno-agua con grupos funcionales especificados y con ajuste de parámetros.

Nitrógeno – Agua (Mezcla J)

a)

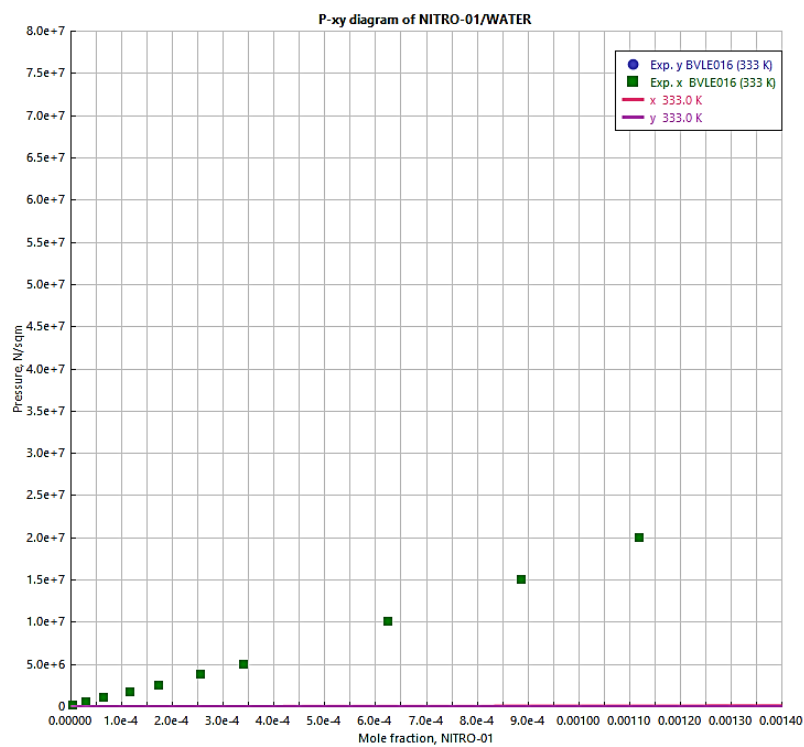


Figura 27. Equilibrio L-V de mezcla nitrógeno-agua con grupos funcionales especificados, pero sin ajuste de parámetros.

b)

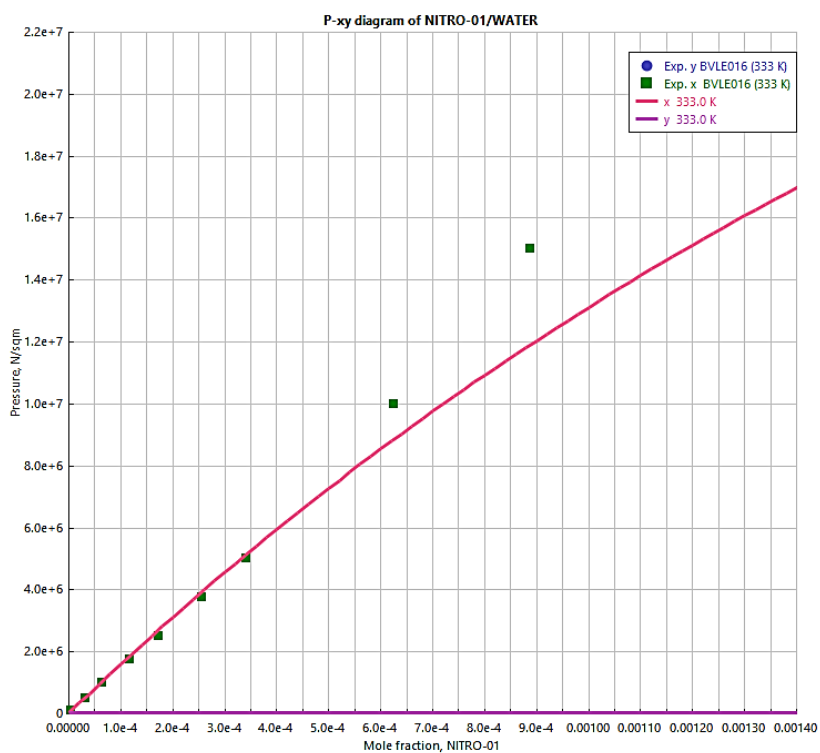


Figura 28. Equilibrio L-V de mezcla nitrógeno-agua con grupos funcionales especificados y con ajuste de parámetros.

Argón – Agua (Mezcla K)

a)

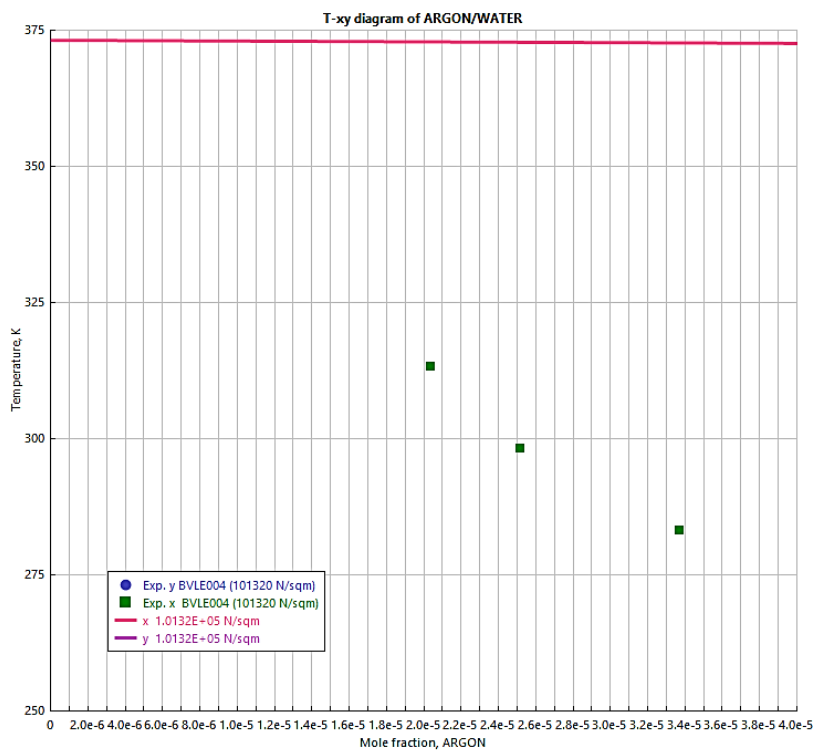


Figura 29. Equilibrio L-V de mezcla argón-agua con grupos funcionales especificados, pero sin ajuste de parámetros.

b)

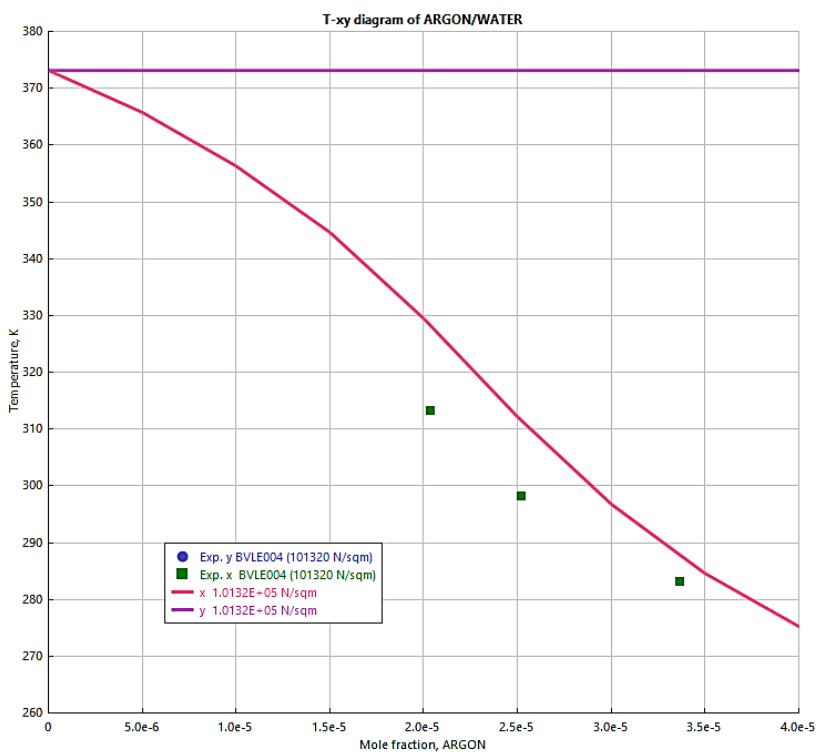


Figura 30. Equilibrio L-V de mezcla argón-agua con grupos funcionales especificados y con ajuste de parámetros.

Dióxido de carbono – Agua (L)

a)

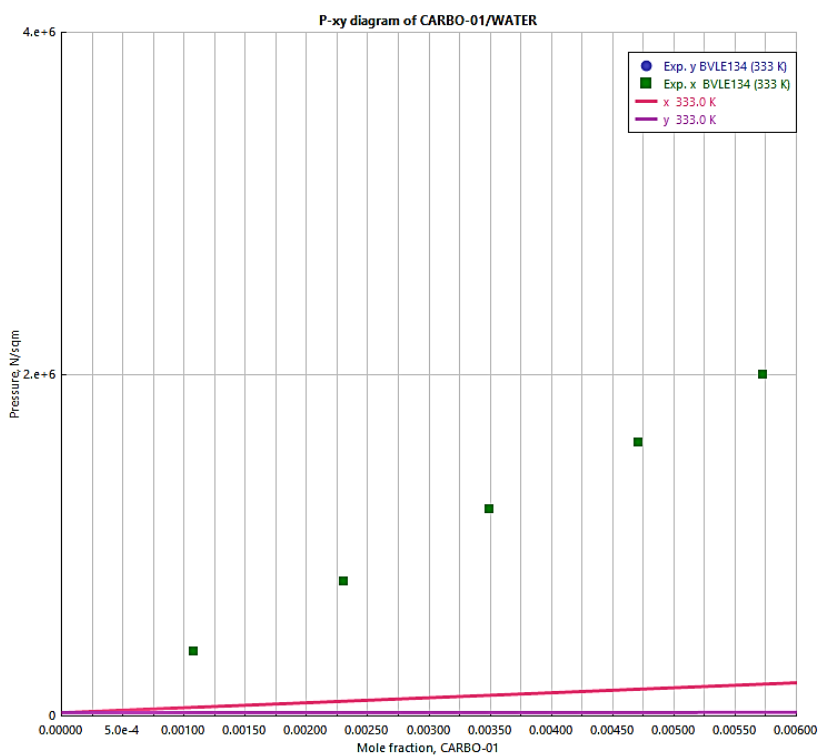


Figura 31. Equilibrio L-V de mezcla dióxido de carbono-agua con grupos funcionales especificados, pero sin ajuste de parámetros.

b)

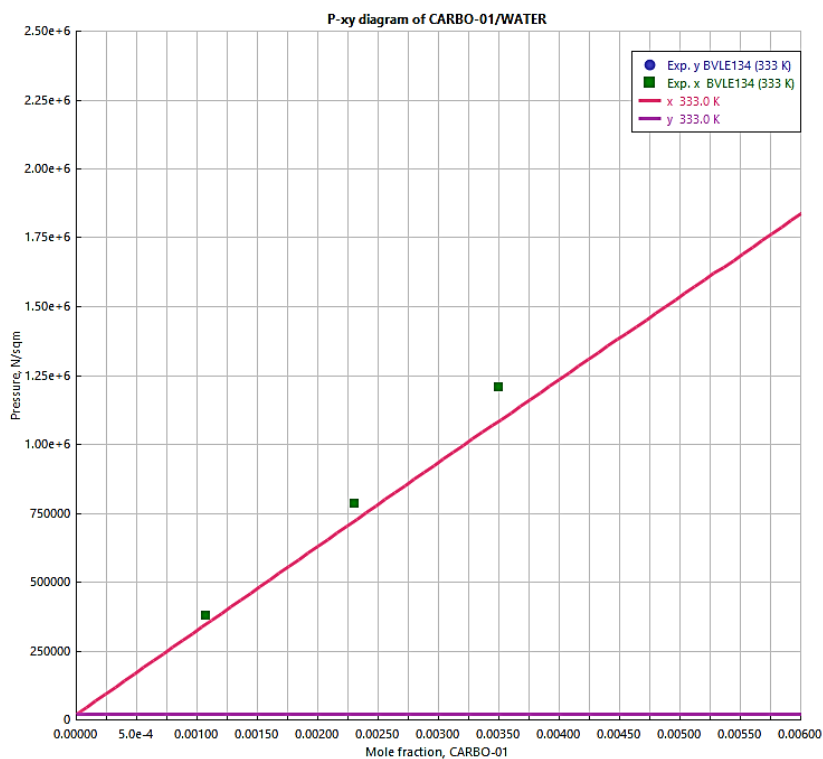


Figura 32. Equilibrio L-V de mezcla dióxido de carbono-agua con grupos funcionales especificados y con ajuste de parámetros.

Resultados de ajuste de parámetros de interacción binaria para gases ligeros y etileno

Los pares de parámetros se muestran a continuación por cada mezcla:

Tabla 17. Parámetros de interacción ajustados. Etileno – Agua (Mezcla E).

	G1	G6
G1		1293.26236
G6	338.30947	

Tabla 18. Parámetros de interacción ajustados. Metano – Agua (Mezcla F).

	G1	G7
G1		1600
G7	300	

Tabla 19. Parámetros de interacción ajustados. Oxígeno – Agua (Mezcla H).

	G1	G8
G1		1847.20313
G8	526.924458	

Tabla 20. Parámetros de interacción ajustados. Nitrógeno – Agua (Mezcla J).

	G1	G9
G1		1983.77747
G9	528.001173	

Tabla 21. Parámetros de interacción ajustados. Argón – Agua (Mezcla K).

	G1	G10
G1		995.907083
G10	10000	

Tabla 22. Parámetros de interacción ajustados. Dióxido de carbono – Agua (Mezcla L).

	G1	G11
G1		914.458759
G11	0	

Series de datos usadas para ajustes de interacciones binarias de gases ligeros y etileno

Al igual que la lista de series de datos usados para los ajustes iniciales, aquí se mencionarán los datos disponibles y considerados para cada mezcla, pero además una tabla de detalles de los datos que se usaron al final para el ajuste.

Etileno – Agua

Para ésta mezcla se consideraron las siguientes series de datos: BVLE007, BVLE016, BVLE017, BVLE018, BVLE019, BVLE026 y BVLE028. La que fue empleada en el ajuste:

Tabla 23. Datos experimentales usados para la regresión de parámetros. Mezcla E.

Nombre de referencia	Autor	Tipo de datos	Condiciones experimentales
BVLE016	Bradbury, McNulty, Savage y McSweeney (1952)	PX	328.076 K

Metano – Agua

Para ésta mezcla se consideraron las siguientes series de datos: BVLE009, BVLE021, BVLE022, BVLE027, BVLE028, BVLE029 y BVLE036. La que fue empleada en el ajuste:

Tabla 24. Datos experimentales usados para la regresión de parámetros. Mezcla F.

Nombre de referencia	Autor	Tipo de datos	Condiciones experimentales
BVLE021	Gao, Zheng y Duo (1997)	PX	324.15 K

Oxígeno – Agua

Para ésta mezcla se consideraron las siguientes series de datos: BVLE003 y BVLE009. La que fue empleada en el ajuste:

Tabla 25. Datos experimentales usados para la regresión de parámetros. Mezcla H.

Nombre de referencia	Autor	Tipo de datos	Condiciones experimentales
BVLE009	Tan, Gao, Yu y Gu (2001)	PX	300.15 K

Nitrógeno – Agua

Para ésta mezcla se consideraron las siguientes series de datos: BVLE007, BVLE016, BVLE017, BVLE018, BVLE019, BVLE026 y BVLE028. La que fue empleada en el ajuste:

Tabla 26. Datos experimentales usados para la regresión de parámetros. Mezcla J.

Nombre de referencia	Autor	Tipo de datos	Condiciones experimentales
BVLE016	Baranenko, Ostretsov, Kirov, Falkovskii y Piontkovskii (1990)	PX	333.00 K

Argón – Agua

Para ésta mezcla se consideraron las siguientes series de datos: BVLE001, BVLE002, BVLE004 y BVLE011. La que fue empleada en el ajuste:

Tabla 27. Datos experimentales usados para la regresión de parámetros. Mezcla K.

Nombre de referencia	Autor	Tipo de datos	Condiciones experimentales
BVLE004	Porokov, Dolotov y Krestov (1984)	TX	101320 Pa

Dióxido de carbono – Agua

Para ésta mezcla se consideraron las siguientes series de datos: BVLE036, BVLE134, BVLE138 y BVLE141. La que fue empleada en el ajuste:

Tabla 28. Datos experimentales usados para la regresión de parámetros. Mezcla L.

Nombre de referencia	Autor	Tipo de datos	Condiciones experimentales
BVLE134	Han, Yu, Qu, Qi y Zhang (2011)	PX	333.00 K

Simulación caso base

Una vez obtenidos todos los parámetros posibles que representen las interacciones binarias entre los grupos funcionales, se procedió a especificar las condiciones de operación y demás opciones de configuración de los módulos que representan a los equipos de proceso u operaciones unitarias de la sección de absorción-desorción del

proceso de producción de óxido de etileno, esto se llevó a cabo en el entorno de simulación de Aspen Plus V8.8.

En primer lugar, se debió haber añadido todos los componentes, elegido el modelo termodinámico, especificado los grupos funcionales (tanto en la sección de *Molecular Structure* de cada componente como en la sección de *UNIFAC Groups*), recuperado los parámetros faltantes e integrado todos los parámetros ajustados por las regresiones en la matriz cuadrada de *UNIFAC Binary Groups*. Todas las configuraciones mencionadas ya se han especificado antes.

La mayor parte de configuración del modelo termodinámico se halla en el ambiente de *Properties*, pero ahora la especificación de condiciones de operación del proceso, así como los equipos involucrados deberá hacerse en el ambiente de *Simulation*. Ahí se identifican rápidamente secciones como *Streams* (donde se almacena la información de todas las corrientes de proceso, *Blocks* (contiene toda la información referente a los módulos que representan los equipos de proceso u operaciones unitarias) y en la parte inferior de la ventana la sección *Model Palette* donde existe una gran variedad de *Blocks* para representar el proceso en cuestión, ahí además se clasifican de acuerdo a la función que desempeñarán en el proceso, desde mezcladores y separadores de fluidos hasta separadores de sólidos.

Cabe mencionar algunas cuestiones clave para poder especificar por completo los equipos, y es que en algunos casos se realizaron ciertas consideraciones pues los DFP facilitados no contenían todos los detalles de los equipos, al menos los mínimos requeridos para ser especificados en el simulador. Por lo tanto, las principales consideraciones fueron: número de platos o etapas de equilibrio de las columnas, presión en el fondo de las mismas, relación de ebullición (*Boilup ratio*), caída de presión en los intercambiadores, eficiencia y presión de descarga de bombas, porcentaje o fracción de separación en divisores de corriente y presencia de una reacción en la torre de desorción. Cada uno de esos puntos será explicado de manera más amplia más adelante.

Un diagrama de flujo de proceso (DFP) se aprecia en la Figura 33.

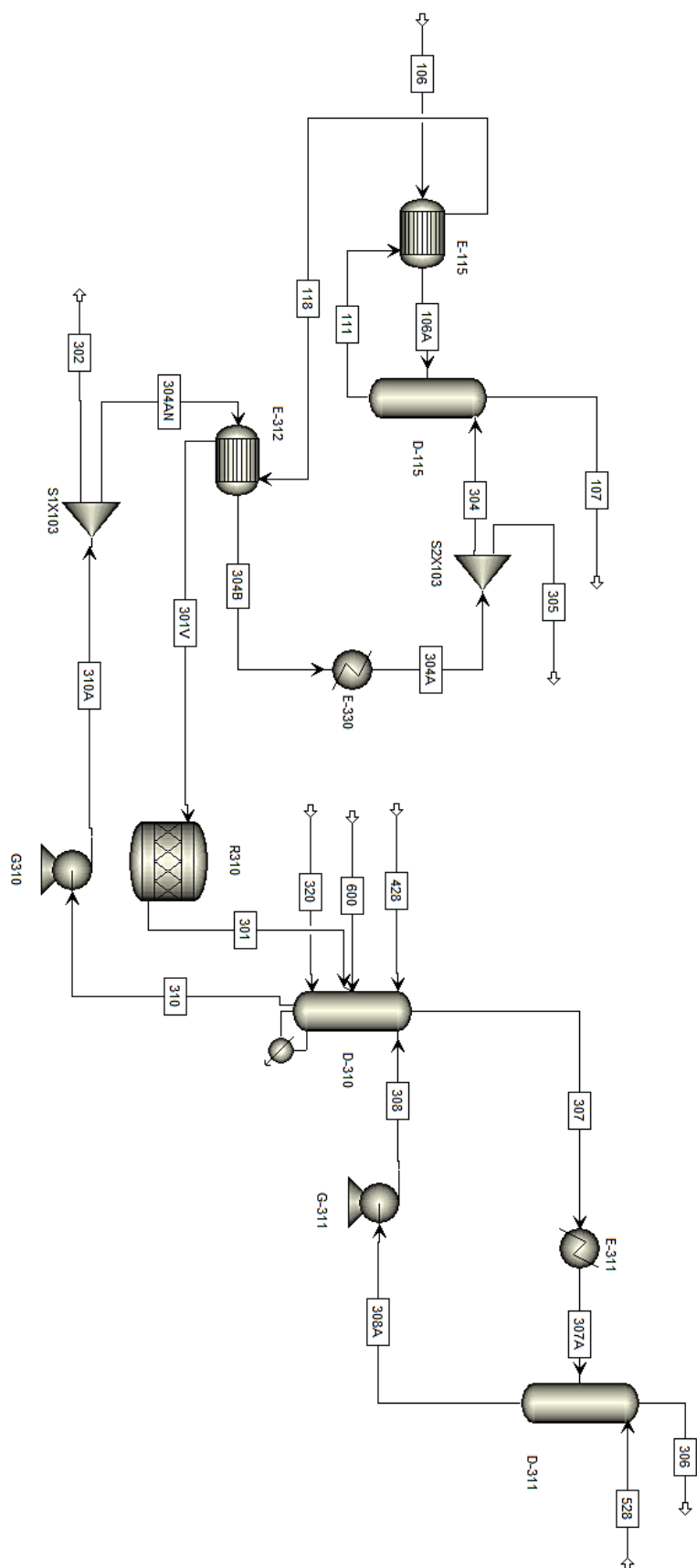


Figura 33. Diagrama de flujo de proceso de la sección de absorción-desorción del proceso de producción de óxido de etileno por oxidación directa de etileno con oxígeno, de la planta en Morelos de Pemex.

Consideraciones de platos teóricos o etapas de equilibrio

Debido a que para la columna D-115 en el DFP sólo se menciona que una sección será con platos y otra con empaque, no está especificado un número aproximado de platos teóricos. Por ello se realizó una simulación del comportamiento individual de esa torre y se determinó un número aproximado de platos, al variar la cantidad de estos; cuando la composición de las corrientes fuera muy similar a las de diseño. Durante ese mismo ejercicio, se apreció que un número de platos aproximadamente ± 5 y en algunos casos ± 10 (como en D-115) no tiene una influencia relevante sobre los resultados. Debido a lo anterior, tampoco había información sobre a qué plato debían entrar las corrientes de alimentación, lo que se decidió fue introducir por el domo todas las corrientes de líquido y por el fondo todas las corrientes de vapor. De hecho, del número indicado de platos teóricos, siempre se debe alimentar una corriente líquida a un plato inferior, que está después del último plato teórico. Se debe tener en cuenta, que la numeración de los platos es en orden ascendente empezando por el domo de la torre.

Un procedimiento similar fue realizado para las columnas D-310 y D-311 para determinar el número de platos aproximado. Existen corrientes de proceso provenientes de otras plantas y las cuales fueron especificadas con datos de flujo molar del DFP. Se debe recordar que la torre D-310 es de desorción, mientras que las dos restantes son de absorción, por lo que para D-310 se debió especificar además un parámetro extra que se mencionará más adelante.

Para todas las torres se mantuvo la opción por defecto de tipo de cálculo (*Calculation type*) como equilibrio (*Equilibrium*).

Consideraciones en la presión del fondo de las columnas

En el caso de las columnas D-115 y D-310 sí se encuentra el dato sobre la presión de operación (en el domo de la columna), pero además se requiere indicar un perfil de presión o caída de presión por plato, se optó por la primera opción con el fin de controlar mejor la presión del efluente líquido. Estas presiones en el fondo de las columnas primero fueron recomendadas por el Dr. Rodolfo Enrique Bazúa Rueda con la intención de que en caso de que el efluente de una torre fuera la alimentación de otra, se podría controlar la presión de la corriente que ingresa a la columna, siendo ésta última siempre mayor o igual a la del plato correspondiente, se consideró que fuera mayor para evitar cualquier inconveniente y además estarían presentes bombas para cerciorarse de esto.

En algunos casos la presión estimada inicial, fue modificada para manipular la solubilidad de los vapores en la fase líquida, ejemplo de ello fue la presión del fondo de D-311 que se cambió al final.

Consideraciones en la relación de ebullición (*Boilup ratio*)

Este parámetro sólo estaba disponible para la columna D-311, ya que las columnas D-115 y D-310 al ser de absorción se debe indicar en la pestaña *Configuration*, que no cuentan con rehervidor (*Reboiler*) ni condensador (*Condenser*). Mientras que para D-310 al ser una columna de desorción sí se necesita un rehervidor, del cual además se debe especificar un parámetro para su operación: relación de ebullición (*Boilup ratio*) que indica la relación de flujo en estado de ebullición sobre el flujo del fondo de la columna. Resulta que este parámetro resultó ser de mayor utilidad que especificar el flujo del fondo o el servicio de calentamiento, pues estos últimos son dependientes de una simulación en particular, al ser consecuencia de los resultados de una simulación hecha con ciertas especificaciones; y por otro lado la relación de ebullición fue más fácil de manipular al ser más intuitivo y con un número de dígitos del parámetro considerable.

Consideraciones para caídas de presión de intercambiadores

Se decidió no aplicar una caída de presión para los intercambiadores de calor entre dos corrientes de proceso (*HeatX*), mientras que para los intercambiadores de calor de servicio (*Heater*) de enfriamiento/calentamiento la caída de presión fue declarada como la presión de descarga que favoreciera la diferencia de presión suficiente para ingresar a la columna en cuestión.

Consideraciones de eficiencias y presión de descarga de bombas

La eficiencia de todas las bombas fue fijada como 0.75 como una recomendación general que no afecta en absoluto los resultados de la simulación, en particular los flujos de los componentes, los cuales son de interés del trabajo.

En cuanto a la presión de descarga de cada bomba el único criterio implicado fue que dicha presión fuera un poco mayor a la presión del plato al cual se dirigía la corriente de proceso que bombearía la bomba en cuestión. Además, al tratarse de corrientes líquidas, incompresibles, la presión no es un parámetro influyente en los resultados de composición.

Consideraciones de la fracción de separación en divisores de corrientes de proceso

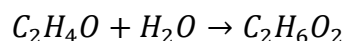
Para esta situación, se consultó el DFP donde se indican los flujos de diseño que tiene cada corriente de proceso, así que se dividió el flujo de la corriente que se desea especificar su fracción de separación entre el flujo total de la corriente original o que entra al divisor. Para la simulación, dicha fracción de separación se referenció a la

corriente 302 y 304 en sus respectivos divisores de corriente. Ese dato se ingresó en la pestaña especificaciones (*Specifications*) para la corriente de la que se desea especificar y del divisor en cuestión.

Este parámetro no se varió en un principio porque se consideró que es un dato de diseño adecuado e independiente de cualquier simulación en particular (o modelo termodinámico elegido) y especificaciones de otros equipos.

Consideraciones sobre reacción química presente en la columna de desorción (D-310)

De acuerdo al trabajo de tesis del Ing. Rubén Ricardo Bojórquez Gamboa, se encontró con ayuda de los DFP, que en la columna D-310 se efectúa la reacción de formación de etilenglicol a partir de agua y óxido de etileno:



De acuerdo a los datos de diseño, se detectó que se producen 17.3537 kgmol/h de etilenglicol, lo cual equivale aproximadamente a 1.59% del óxido etileno que se alimenta a la columna D-310. El autor de la tesis comentó que no es práctico ni efectivo configurar el módulo de ese equipo para que funcione como una torre reactiva, y por eso se decidió emplear un módulo de un reactor estequiométrico antes de la alimentación a la columna. Se considera una buena estrategia ya que la cantidad producida de etilenglicol es muy pequeña.

En la configuración del módulo (*Block*) del reactor estequiométrico, pestaña *Specifications*, se elige que las especificaciones a ingresar son servicio de energía (*Duty*) y presión de descarga (*Pressure*), ésta última con el fin de funcionar al mismo tiempo como una válvula necesaria para modificar la presión de la alimentación de D-310. Luego en la pestaña *Reactions*, se crea una nueva (botón *New*) reacción donde se indica qué componentes serán los reactantes y cuáles los productos, a los primeros se les asigna su coeficiente estequiométrico con un signo menos para referirse a un consumo y en el caso del coeficiente de los productos con número positivos para indicar lo contrario; producción. Enseguida, se escribe la fracción de conversión del compuesto deseado; óxido de etileno en este caso.

Cabe mencionar que para las torres de absorción: D-115 y D-311 se debe especificar en la sección *Blocks>D-115 (ó D-310)>Convergence>Convergence* y en la pestaña de *Basic* se cambia el número máximo de iteraciones (*Maximum iterations*) a 200 para esperar una correcta convergencia del algoritmo. Luego, en la pestaña *Advanced* se indica que sí (*Yes*) se desea modelar como un absorbedor.

Otra cuestión importante es la unión de dos corrientes externas al proceso de absorción-desorción, que provienen de otra planta, se trata de las corrientes 617 y 618

que tienen las mismas condiciones de temperatura y presión, por lo que sus composiciones pudieron ser sumadas para representar a una sola corriente: 600.

A continuación, se muestra una tabla con todos los equipos de procesos (*Blocks*) de la simulación y sus respectivas especificaciones para completar los requisitos de inicio o arranque de la simulación:

Tabla 29. Resumen de especificaciones más importantes de módulos (*Blocks*) que representan los equipos del proceso.

Equipo	Módulo empleado en Aspen	Especificaciones	Comentarios
E-115	<i>HeatX</i>	Modo de cálculo: Diseño. Temperatura de salida de corriente caliente: 70°C.	Corriente caliente: 106.
D-115	<i>RafFrac;</i> <i>ABSTR1</i>	Tipo de cálculo: Equilibrio. Número de etapas: 30. Rehervidor: Ninguno. Condensador: Ninguno. Alimentaciones; corriente 106A y 304 a etapa 31 y 1, respectivamente. Perfil de presión; 1943.67 kPa y 1945 kPa en etapa 1 y 30, respectivamente.	Indicar que se trata de un absorbedor en configuración avanzada.
E-312	<i>HeatX</i>	Modo de cálculo: Diseño. Temperatura de salida de corriente fría: 97°C.	Corriente fría: 118.
E-330	<i>Heater</i>	Tipo de flash: temperatura y presión. Temperatura: 36 °C. Presión: 2150 kPa.	
S1X103	<i>FSplit (Divisor de corrientes)</i>	Fracción de separación para corriente 302: 0.0208	
S2X103	<i>FSplit (Divisor de corrientes)</i>	Fracción de separación para corriente 304: 0.983	
R-310	<i>RStoic</i>	Tipo de flash: presión y servicio. Presión: 400.11 kPa. Servicio: 0 cal/sec. Reactivos: óxido de etileno (-1) y agua (-1). Productos: etilenglicol (1) Conversión fraccional: 0.0159 de óxido de etileno.	
D-310	<i>RadFrac; STRIP1</i>	Tipo de cálculo: Equilibrio. Número de etapas: 10. Rehervidor: Kettle.	Se especificaron corrientes de

		Condensador: Ninguno. Relación de ebullición: 0.0605 Alimentaciones; corriente 428, 301 y 308 a etapa 1 y corriente 320 y 600 a etapa 11. Perfil de presión; 152.98 kPa y 162.79 kPa en etapa 1 y 10, respectivamente.	alimentación provenientes de otras plantas (428, 320 y 600) con datos de diseño.
E-311	<i>Heater</i>	Tipo de flash: temperatura y presión. Temperatura: 57 °C. Presión: 143 kPa.	
D-311	<i>RafFrac; ABSR1</i>	Tipo de cálculo: Equilibrio. Número de etapas: 2. Rehervidor: Ninguno. Condensador: Ninguno. Alimentaciones; corriente 528 y 307A a etapa 1 y 31, respectivamente. Perfil de presión; 133.37 kPa y 135 kPa en etapa 1 y 30, respectivamente.	Indicar que se trata de un absorbedor en configuración avanzada.
G-310	<i>Pump</i>	Presión de descarga: 152.98 kPa. Eficiencia: 0.75	
G-311	<i>Pump</i>	Presión de descarga: 200 kPa. Eficiencia: 0.75	

Caso alternativo con modelo termodinámico de PSRK

La tarea de realizar una simulación alterna con otro modelo termodinámico de características similares al seleccionado inicialmente (ecuación de estado con reglas de mezclado de carácter predictivo) tuvo como mejor elección al modelo PSRK que mejora y/o complementa las insuficiencias identificadas con anterioridad del modelo PRMHV2.

Debido a unas pruebas o ejercicios previos a la simulación completa con el modelo PSRK, se reconoció que el ajuste del modelo es relativamente más sencillo que el procedimiento realizado con el modelo PRMHV2, pues hay menos interacciones binarias que ajustar. Sólo se tomaron los resultados del ajuste de interacción binaria de grupos funcionales involucrados en la mezcla etileno-agua que mostraba una divergencia respecto a los datos de diseño, muy evidente. Se usó la misma serie de datos experimentales que para el modelo termodinámico inicial (PRMHV2). A pesar de que para el etano también había una apreciable diferencia, en los valores de composición, respecto a los datos de diseño, luego de probar y cambiar diferentes configuraciones en la regresión para la interacción binaria etano-agua, los parámetros

resultantes conllevan a un empeoramiento de los resultados de composición y el único ajuste que proveía valores de composición ligeramente mejores conllevaba a inestabilidades en el algoritmo de cálculo de la simulación, provocando en ocasiones el paro repentino del cálculo o malfuncionamiento del programa, lo cual provocaba reiniciarlo. En pocas, palabras sólo fue posible lograr un buen desempeño en la simulación del ajuste de la interacción etileno-agua, y aunque el módulo donde se almacena la interacción de grupos funcionales ahora se llama UNIFPS, en lugar de GMUFB, también se trata de un parámetro de interacción de hasta tres coeficientes constantes dentro de una expresión dependiente de la temperatura, aunque para este ajuste sólo se usó el primer término; los resultados de dicho ajuste son:

Tabla 30. Resultados de ajuste de parámetros de interacción para mezcla etileno-agua.

Group i	G1
Group j	G6
Temperature units	C
AIJ	1181.22956
AJI	-49.8469558
BIJ	0
BJI	0
CIJ	0
CJI	0

Cabe mencionar que, para ambas simulaciones, con los dos modelos termodinámicos, se configuró el método de cálculo en la sección *Convergence>Options>Defaults>Default Methods*, ahí se cambió del método Wegstein al método Broyden en la opción corrientes de corte (*Tears*) y especificaciones de diseño individuales (*Single design spec*). Además, en la sección *Convergence>Options>Methods>Broyden* se cambió el número máximo de iteraciones a 1500.

Por otra parte, los parámetros de la presión de vapor corregida del acetaldehído seguían siendo válidos para este modelo termodinámico, ya que también usaba por defecto la función de alfa de Schwartzentruber-Renon-Watanasiri.

Otra cuestión importante por mencionar es que, en la simulación con el modelo PSRK el desempeño de los parámetros de interacción de la mezcla óxido de etileno-agua tiene por defecto el simulador, sin especificar sus correspondientes grupos funcionales, es bastante bueno, ya que de lo contrario, si se especifican sus grupos funcionales en la sección *Properties>Molecular Structure* los resultados de composición no se ven favorecidos.

Por todo lo anterior, enseguida se mostrarán los resultados de ambas simulaciones.

Comparación de resultados de simulación con datos de diseño de la planta

Para llevar a cabo una comparación numérica entre resultados de la simulación y datos de diseño de la planta, así como entre los modelos termodinámicos mencionados (PRMHV2 y PSRK) se calculó el error relativo, aplicable sólo a los valores de composición, temperatura y presión de las corrientes de proceso más importantes y de las cuales sí se conocen sus variables de procesos de acuerdo a los datos de diseño de los DFP. El error relativo (ER) por flujo molar por componente, flujo total, temperatura y presión, se calculó de la siguiente forma:

$$ER = \frac{\text{Valor de simulación} - \text{Valor de diseño}}{\text{Valor de diseño}}$$

De la ecuación anterior se puede notar que al ser de signo negativo el ER, significa que el valor de la simulación es menor que el de diseño y al ser de signo positivo ocurre lo contrario.

Además, para comparar el error entre corrientes de diferentes simulaciones, con diferentes modelos termodinámicos como en este caso, se calculó la raíz del error cuadrático medio (RECM):

$$RECM = \sqrt{\left(\frac{\sum(ER)^2}{n}\right)}$$

Donde n es el número de componentes de la corriente, en este caso de número de datos existentes de flujo molar por componente.

Los resultados, junto con su ER y RECM evaluados se muestran a continuación:

Tabla 31. Comparación resultados de simulaciones con datos de diseño de la planta. Corriente 111.

Componente/Flujo (kgmol/h)	111	111 (PRMHV2)	111 (PSRK)	ER (PRMHV2)	ER (PSRK)
Etileno	16.82	42.15	45.05	1.506	1.678
Oxígeno	1.6	7.99	2.80	3.992	0.749
Óxido de etileno	1021.26	1022.48	1022.33	0.001	0.001
Dióxido de carbono	7.52	10.87	7.66	0.446	0.019
Agua	70078.42	70002.87	70151.62	-0.001	0.001
Nitrógeno	0.03	0.17	0.05	4.716	0.824
Argón	3.38	7.07	4.10	1.092	0.214
Metano	14.12	34.40	17.35	1.437	0.228
Etano	0.99	4.81	9.85	3.858	8.951
Etilenglicol	1067.72	1037.70	1037.68	-0.028	-0.028
Formaldehído	7.04	0.50	0.11	-0.929	-0.984

Acetaldehído	0.2	0.21	0.20	0.043	0.011
Total	72219.11	72171.23	72298.81	-0.001	0.001
RECM				2.142	2.561
T (°C)	60	54.51	53.62	-0.016	-0.106
P (kPa)	1945	1945.00	1945.00	0.000	0.000

Tabla 32. Comparación resultados de simulaciones con datos de diseño de la planta. Corriente 107.

Componente/Flujo (kgmol/h)	107	107 (PRMHV2)	107 (PSRK)	ER (PRMHV2)	ER (PSRK)
Etileno	10442.85	10417.53	10414.63	-0.002	-0.003
Oxígeno	2823.21	2816.83	2822.02	-0.002	-0.0004
Óxido de etileno	1.33	0.18	0.27	-0.862	-0.798
Dióxido de carbono	709.29	705.93	709.14	-0.005	0.000
Agua	138.97	184.54	182.97	0.328	0.317
Nitrógeno	100.85	100.71	100.83	-0.001	-0.0002
Argón	5460.73	5457.05	5460.02	-0.001	-0.0001
Metano	23451.15	23430.88	23447.93	-0.001	-0.0001
Etano	1391.93	1388.11	1383.07	-0.003	-0.006
Etilenglicol	0	0.02	0.02		
Formaldehído	0.01	0.06	0.04	5.127	2.944
Acetaldehído	0	0.00	0.00		
Total	44520.32	44501.84	44520.92	-0.0004	0.00001
RECM				1.571	0.925
T (°C)	36	36.32	36.13	0.009	0.004
P (kPa)	1943.68	1943.67	1943.67	0.000	0.000

Tabla 33. Comparación resultados de simulaciones con datos de diseño de la planta. Corriente 304.

Componente/Flujo (kgmol/h)	304	304 (PRMHV2)	304 (PSRK)	ER (PRMHV2)	ER (PSRK)
Etileno	0	6.30E-25	9.89E-23		
Oxígeno	0	2.96E-27	2.96E-30		
Óxido de etileno	0.35	0.42	0.35	0.211	0.009
Dióxido de carbono	0	2.79E-20	2.83E-21		
Agua	69880.78	69714.65	69861.84	-0.002	-0.0003
Nitrógeno	0	3.99E-31	1.34E-35		
Argón	0	7.79E-30	5.18E-31		
Metano	0	3.34E-29	1.03E-30		
Etano	0	3.40E-26	7.11E-21		
Etilenglicol	1067.72	1037.72	1037.70	-0.028	-0.028
Formaldehído	6.95	0.46	0.05	-0.934	-0.993
Acetaldehído	0	1.15E-02	4.59E-03		
Total	70955.81	70753.27	70899.95	-0.003	-0.001

RECM				0.428	0.444
T (°C)	36	36.00	36.00	0	0
P (kPa)	2150	2150.00	2150.00	0	0

Tabla 34. Comparación resultados de simulaciones con datos de diseño de la planta. Corriente 305.

Componente/Flujo (kgmol/h)	305	305 (PRMHV2)	305 (PSRK)	ER (PRMHV2)	ER (PSRK)
Etileno	0	1.09E-26	1.71E-24		
Oxígeno	0	5.12E-29	5.11E-32		
Óxido de etileno	0.01	0.01	0.01	-0.267	-0.389
Dióxido de carbono	0	4.82E-22	4.90E-23		
Agua	1204.57	1205.65	1208.19	0.001	0.003
Nitrógeno	0	6.89E-33	2.32E-37		
Argón	0	1.35E-31	8.95E-33		
Metano	0	5.77E-31	1.78E-32		
Etano	0	5.88E-28	1.23E-22		
Etilenglicol	18.41	17.95	17.95	-0.025	-0.025
Formaldehído	0.11	0.01	0.00	-0.928	-0.992
Acetaldehído	0	2.00E-04	7.94E-05		
Total	1223.09	1223.61	1226.14	0.000	0.002
RECM				0.432	0.477
T (°C)	36	36.00	36.00	0	0
P (kPa)	2150	2150.00	2150.00	0	0

Tabla 35. Comparación resultados de simulaciones con datos de diseño de la planta. Corriente 302.

Componente/Flujo (kgmol/h)	302	302 (PRMHV2)	302 (PSRK)	ER (PRMHV2)	ER (PSRK)
Etileno	0	1.36E-26	2.14E-24		
Oxígeno	0	6.39E-29	6.39E-32		
Óxido de etileno	0.01	0.01	0.01	-0.084	-0.237
Dióxido de carbono	0	6.02E-22	6.12E-23		
Agua	1511.47	1506.48	1509.66	-0.003	-0.001
Nitrógeno	0	8.62E-33	2.90E-37		
Argón	0	1.68E-31	1.12E-32		
Metano	0	7.21E-31	2.23E-32		
Etano	0	7.35E-28	1.54E-22		
Etilenglicol	23.09	22.42	22.42	-0.029	-0.029
Formaldehído	0.15	0.01	0.001	-0.934	-0.993
Acetaldehído	0	0.00	0.00		
Total	1534.72	1528.92	1532.09	-0.004	-0.002
RECM				0.419	0.457

T (°C)	114	112.35	112.36	-0.014	-0.014
P (kPa)	152.9837	152.9837	152.9837	0	0

Tabla 36. Comparación resultados de simulaciones con datos de diseño de la planta. Corriente 306.

Componente/Flujo (kgmol/h)	306	306 (PRMHV2)	306 (PSRK)	ER (PRMHV2)	ER (PSRK)
Etileno	16.82	42.15	45.05	1.506	1.678
Oxígeno	1.6	7.99	2.80	3.992	0.749
Óxido de etileno	1017.15	1019.40	1019.32	0.002	0.002
Dióxido de carbono	7.52	10.87	7.66	0.446	0.019
Agua	209.77	169.21	165.06	-0.193	-0.213
Nitrógeno	0.03	0.17	0.05	4.716	0.824
Argón	3.38	7.07	4.10	1.092	0.214
Metano	14.12	34.40	17.35	1.437	0.228
Etano	0.99	4.81	9.85	3.858	8.951
Etilenglicol	0	0.001	0.001		
Formaldehído	0	0.19	0.23		
Acetaldehído	0.21	0.20	0.20	-0.064	-0.060
Total	1271.59	1296.47	1271.68	0.020	0.000
RECM				2.313	2.769
T (°C)	57	57.78	57.38	0.014	0.007
P (kPa)	133.37	133.37	133.37	0	0

Tabla 37. Comparación resultados de simulaciones con datos de diseño de la planta. Corriente 307.

Componente/Flujo (kgmol/h)	307	307 (PRMHV2)	307 (PSRK)	ER (PRMHV2)	ER (PSRK)
Etileno	16.82	42.16	45.06	1.507	1.679
Oxígeno	1.6	7.99	2.80	3.993	0.749
Óxido de etileno	1074.01	1114.74	1081.02	0.038	0.007
Dióxido de carbono	7.52	10.88	7.67	0.447	0.020
Agua	1441.12	1399.06	1207.11	-0.029	-0.162
Nitrógeno	0.03	0.17	0.05	4.717	0.824
Argón	3.38	7.07	4.10	1.092	0.214
Metano	14.12	34.41	17.35	1.437	0.228
Etano	0.99	4.81	9.86	3.859	8.956
Etilenglicol	0.44	0.36	0.32	-0.193	-0.284
Formaldehído	0.05	0.23	0.23	3.686	3.596
Acetaldehído	0.23	0.23	0.22	0.005	-0.064
Total	2560.32	2622.12	2375.79	0.024	-0.072
RECM				2.360	2.737
T (°C)	97	94.49	93.11	-0.026	-0.040
P (kPa)	152.98	152.98	152.98	0.000	0.000

Tabla 38. Comparación resultados de simulaciones con datos de diseño de la planta. Corriente 308.

Componente/Flujo (kgmol/h)	308	308 (PRMHV2)	308 (PSRK)	ER (PRMHV2)	ER (PSRK)
Etileno	0	0.01	0.01		
Oxígeno	0	0.00	0.00		
Óxido de etileno	56.86	61.70	95.34	0.085	0.677
Dióxido de carbono	0	0.01	0.01		
Agua	1590.98	1401.68	1589.48	-0.119	-0.001
Nitrógeno	0	0.00	0.00		
Argón	0	0.00	0.00		
Metano	0	0.00	0.00		
Etano	0	0.00	0.00		
Etilenglicol	0.78	0.65	0.69	-0.162	-0.110
Formaldehído	0.06	0.01	0.05	-0.814	-0.108
Acetaldehído	0	0.02	0.03		
Total	1648.68	1464.09	1685.63	-0.112	0.022
RECM				0.377	0.310
T (°C)	57	56.64	56.15	-0.006	-0.015
P (kPa)	200	200.00	200.00	0.000	0.000

Tabla 39. Comparación resultados de simulaciones con datos de diseño de la planta. Corriente 310.

Componente/Flujo (kgmol/h)	310	310 (PRMHV2)	310 (PSRK)	ER (PRMHV2)	ER (PSRK)
Etileno	0	1.03E-22	6.55E-25		
Oxígeno	0	3.07E-30	3.07E-27		
Óxido de etileno	0.37	0.37	0.44	-0.009	0.190
Dióxido de carbono	0	2.94E-21	2.89E-20		
Agua	72596.82	72579.69	72426.78	0.000	-0.002
Nitrógeno	0	1.39E-35	4.14E-31		
Argón	0	5.38E-31	8.09E-30		
Metano	0	1.07E-30	3.47E-29		
Etano	0	7.39E-21	3.53E-26		
Etilenglicol	1109.22	1078.06	1078.09	-0.028	-0.028
Formaldehído	7.21	0.05	0.48	-0.993	-0.934
Acetaldehído	0	4.77E-03	1.20E-02		
Total	73713.62	73658.18	73505.79	-0.001	-0.003
RECM				0.444	0.426
T (°C)	114	114.24	114.24	0.002	0.002
P (kPa)	162.79	162.79	162.79	0.000	0.000

Se puede notar, que en general los ER de los resultados de la simulación son pequeños, con las particulares excepciones del nitrógeno y oxígeno para el caso del

modelo PRMHV2, y el etileno y etano para ambos modelos, las diferencias en el etano son más notables en el caso de PSRK. En otras palabras, las diferencias, se encuentran principalmente en aquellos componentes muy poco solubles en agua y cuya dificultad de ajuste de parámetros de interacción binaria de sus grupos funcionales fue complicada.

Además, se puede apreciar que las diferencias más evidentes son en las corrientes involucradas en la primera columna de absorción (D-115), la cual realiza la primera operación unitaria de separación del proceso que nos concierne (absorción-desorción), por lo que un buen o mal ajuste de parámetros inmediatamente se ve reflejado en los resultados de composición de dichas corrientes.

Cabe mencionar que el óxido de etileno es el componente de mayor interés dentro de ésta sección de la planta, y su única diferencia notable es en la corriente 306, producto recuperado de toda la sección de absorción-desorción y que es enviada a otra planta; sin embargo, dicho valor se encuentra dentro del mismo orden de magnitud del dato de diseño.

En cuanto a los resultados de presión y temperatura, son bastante fehacientes a los datos de diseño, siendo diferencias muy pequeñas y en ocasiones inexistentes, pues algunos de esos datos fueron valores especificados para completar los requisitos de simulación de cada equipo de proceso (*Block*).

Variables importantes de sensibilidad del proceso

Después de haber armado la simulación de ésta sección, absorción-desorción, de la planta de producción de óxido de etileno de Morelos, se pudo identificar los parámetros más importantes y que se definieron dentro del simulador para poder representar con mayor exactitud las variables de proceso de las corrientes. Estos parámetros, que se especificaron dentro de los módulos de los equipos de proceso (*Blocks*) como parte de su configuración y requisito para poder ser calculados, fueron los que tuvieron mayor peso o influencia en el cambio de composición de las corrientes de proceso, y los cuáles se enuncian abajo:

- Fracción de separación para la corriente 302 en el divisor S1X103
- Fracción de separación para la corriente 304 en el divisor S2X103
- Relación de ebullición en la columna de desorción D-310
- Temperatura de salida de corriente caliente de intercambiador de calor E-330

Para realizar estos análisis de sensibilidad de una manera práctica, se empleó la herramienta de sensibilidad del simulador (*Sensitivity*) ubicada en el ambiente de *Simulation* en la sección *Models Analysis Tools>Sensitivity*. Ahí se crean módulos que contiene información sobre la variable manipulable, la cual variará su valor, y la(s) variable(s) muestreada(s) o en la(s) que se tiene el efecto de la primera. La variable manipulable se define en la pestaña *Vary*, al indicar si se trata de una variable perteneciente a una corriente (*Stream*) o a un equipo de proceso (*Block*), para este

caso fueron del segundo tipo. Además, se agrega el intervalo sobre el cual se moverá la variable manipulable y los puntos a calcular dentro de ese rango. Luego, en la pestaña *Define* se especifica el tipo de variable a muestrear, en este caso ahora se elige del tipo *Stream*, pues interesa conocer las composiciones y enseguida se indica qué variable de la corriente se desea reportar, de qué corriente y de qué componente. Por último, en la pestaña *Tabulate* se organiza y etiqueta el nombre de las columnas que formarán el reporte del análisis de sensibilidad.

Vale la pena mencionar, que el proceso para la elección del intervalo sobre el cual se movería la variable manipulable, fue proponer un valor un valor del 20-30% aproximadamente mayor al de la simulación del caso base, y un valor del 20-30% aproximadamente menor al del caso base, esto porque el análisis de sensibilidad, como ya se mencionó, requiere de un límite inferior y uno superior. Después de realizar algunos análisis ese rango se movió en algunos casos, pues con algún punto del intervalo inicial se producía un error o se presentaba un malfuncionamiento del programa.

El criterio de elección de componente y las corrientes a muestrear fue seguir la trayectoria del componente clave de la sección concerniente a la simulación; es decir, el óxido de etileno y su flujo molar en aquellas corrientes que son efluentes líquidos de las columnas, pues así se apreciaría de forma indirecta su solubilidad en la mezcla. El óxido de etileno, como ya se ha mencionado, es importante, por ser el producto clave que se debe entregar a otra sección de la planta. Adicionalmente se reportan los flujos totales de algunas para observar si sólo el flujo del óxido de etileno cambiaba o no.

Los resultados de los análisis de sensibilidad se muestran a continuación en forma de gráficos con escala logarítmica, con el fin de ilustrar mejor y hacer más evidente la influencia de la variable manipulable:

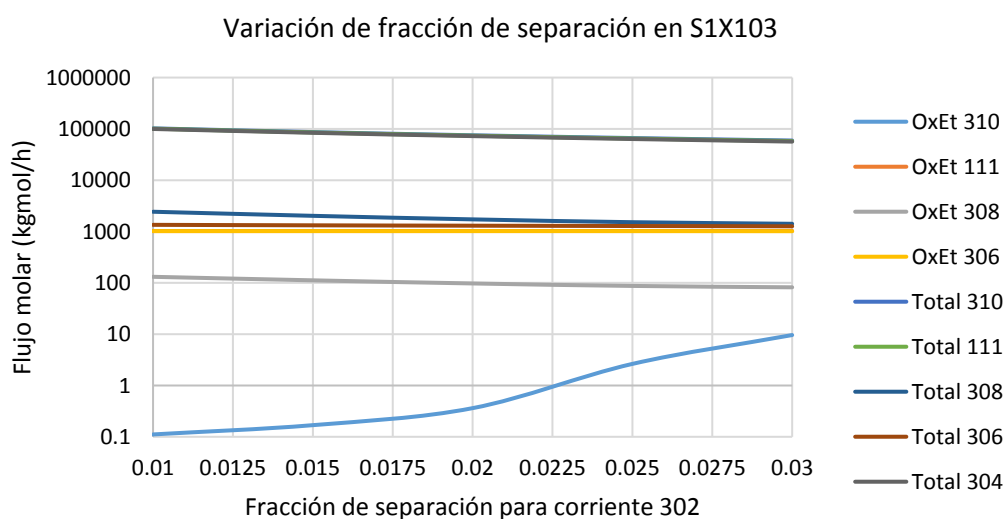


Figura 34. Gráfico sobre influencia en flujo molar de óxido de etileno por variación de fracción de separación en S1X103.

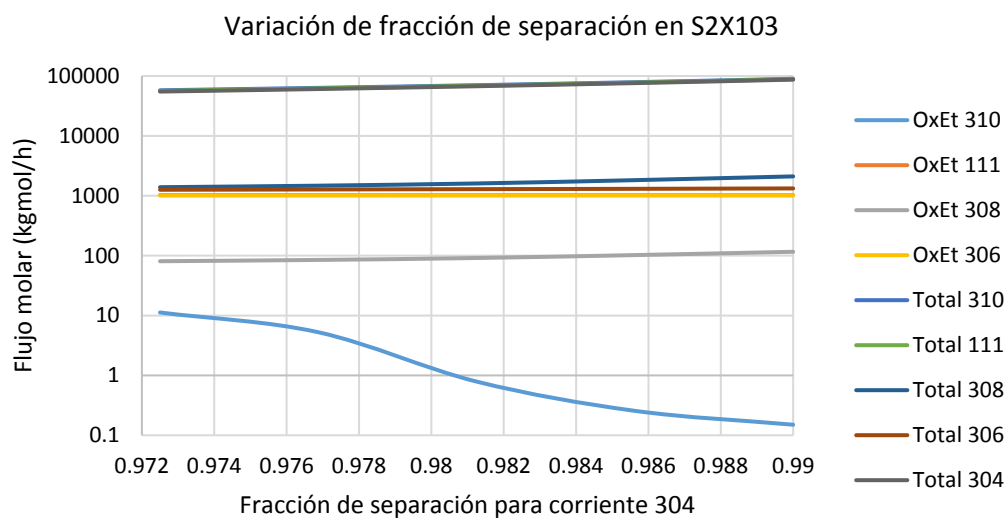


Figura 35. Gráfico sobre influencia en flujo molar de óxido de etileno por variación de fracción de separación en S2X103.

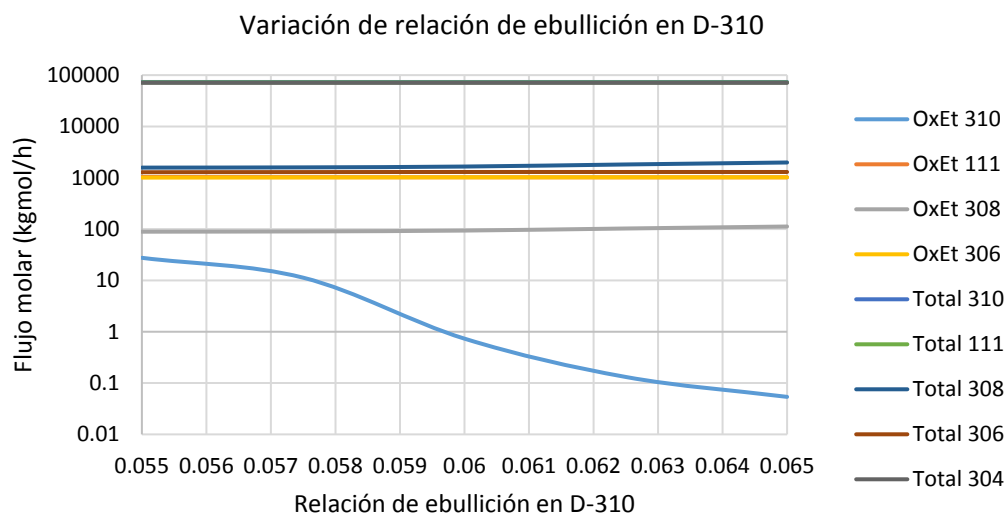


Figura 34. Gráfico sobre influencia en flujo molar de óxido de etileno por variación de relación de ebullición (Boilup ratio) en D-310.

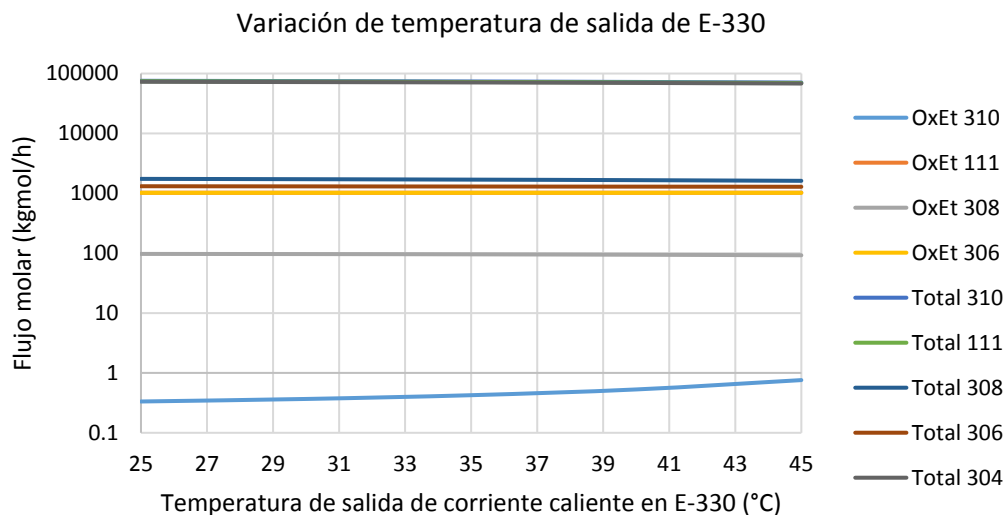


Figura 34. Gráfico sobre influencia en flujo molar de óxido de etileno por variación de temperatura de salida en E-330.

A simple vista se puede notar que, en general, para todas las variables manipulables su efecto influye mucho en el flujo molar del óxido de etileno del efluente líquido de la columna D-310; es decir, el flujo molar de óxido de etileno en la corriente 310. Esto se puede relacionar con la solubilidad del óxido de etileno, que es una consecuencia del equilibrio líquido-vapor subordinado a los parámetros de interacción binaria de los grupos funcionales.

Al aumentar la cantidad de flujo a separar por 302, mediante S1X103, la columna D-310 debe absorber más óxido de etileno, y una mayor parte debe pasar por D-115, mientras que como consecuencia la columna D-311 recibe menos óxido de etileno. Con ese mismo aumento mencionado, disminuyen los flujos totales de las corrientes a las que pertenecen.

Cuando se aumenta la cantidad de flujo a separar por 304, mediante S1X103, se presenta un comportamiento opuesto al caso anterior, ya que ahora se observa el efecto de procesar más óxido de etileno en lugar de retirarlo de esta sección de la planta. Por lo tanto, al tener que procesar más cantidad de óxido de etileno, la torre D-310 debe absorber menos de ese componente, el cual también se encuentra en menor cantidad a través de la torre D-115, pero ahora la torre D-311 recibe el exceso de óxido de etileno que no se absorbió.

Al aumentar la relación de ebullición en la columna D-310, se está indicando implícitamente que se encuentra en ebullición mayor cantidad de la mezcla que la que sale por el fondo de la columna y por lo tanto hay mayor flujo en fase vapor, por lo que se absorbe menor cantidad de óxido de etileno. En consecuencia, ese poco óxido de etileno viaja a través de D-115, pero la columna D-311 recibe mayor alimentación y procesa más cantidad del mismo componente.

Cuando se aumenta la temperatura de la alimentación vapor (304) a la torre de absorción D-115, se introduce más óxido de etileno a dicha torre, pero se encuentra en la fase vapor, por lo que gran parte sale por 107 y otro poco se absorbe también en la fase líquida, que luego pasa exactamente esa misma cantidad por la torre D-310 y en consecuencia se alimenta menor cantidad (con referencia al caso base) de óxido de etileno a la torre D-311.

Comentarios sobre ejecución y avance del proyecto

El comienzo del proyecto fue complicado; se presentó un avance lento, debido a que el autor del presente trabajo no tenía un conocimiento profundo sobre el uso de las herramientas del simulador Aspen Plus, específicamente aquellas que se encuentran en el ambiente de *Properties*, por lo que una consulta de documentación y manuales del simulador fue necesaria, afortunadamente se contó con tres recursos relevantes para el desarrollo del proyecto; en primer lugar, está la asesoría del Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda con respecto a cuestiones conceptuales de lo que implica un modelo termodinámico correctamente ajustado y sus efectos sobre la simulación, así como su criterio sobre algunos resultados poco comunes que se presentaron en los análisis binarios de las mezclas al reproducir sus curvas de equilibrio líquido-vapor; en segundo lugar, está la tesis de maestría del Ing. Rubén Ricardo Bojórquez Gamboa de la Facultad de Química de la UNAM, pues en ese trabajo él abordó de manera didáctica y concreta el uso de las herramientas de Aspen Plus para ajustar parámetros de interacción binaria, a pesar de que el modelo termodinámico empleado en su tesis (NRTL; basado en coeficiente de actividad) es diferente al expuesto aquí (Peng-Robinson con regla de mezclado modificada y PSRK; ambas ecuaciones de estado con reglas de mezclado de carácter predictivo), permitió guiar la intuición del usuario del simulador y esto se complementó en parte con el último y tercer recurso clave, que es la guía de usuario de Aspen Plus sobre los modelos y métodos de propiedades físicas, donde se puede hallar una buena cantidad de información sobre los requerimientos y limitaciones de la mayoría de los modelos termodinámicos que maneja el simulador. El resto del conocimiento y experiencia adquirida fue gracias a la práctica, experimentación, exploración y criterio del usuario del simulador (autor del trabajo).

La siguiente situación que se tuvo que enfrentar fue el manejo de varios datos experimentales y el desarrollo de criterios para su elección y mejor aprovechamiento al momento de usarlos en las regresiones (ajustes) de parámetros de interacción binaria de los grupos funcionales; esto se solucionó con la modificación de algunas opciones de configuración e indagación sobre la interpretación de los resultados de las regresiones en la guía de usuario de Aspen Plus. Simultáneamente a esta circunstancia, se presentó el problema sobre cómo y dónde especificar los grupos funcionales que integrarían la interacción binaria en las mezclas, éste fue un paso crucial para comprender de qué manera y en dónde el simulador almacena dicha

información, pero sobre todo cómo modificar esa información que a veces tiene por defecto. Esto requirió, al igual que otra etapa más adelante, de muchos ensayos al modificar, especificar o agregar parámetros, y además es algo que no estaba del todo claro en la guía de usuario de Aspen (por ser una versión pasada) ni en la tesis de maestría, porque ahí no se usó el modelo de UNIFAC (basado en contribución de grupos funcionales) para corregir el equilibrio líquido-vapor.

Más tardé se presentó la situación respecto a la integración de todos los parámetros de interacción binaria de los grupos funcionales, surgieron preguntas acerca de ¿cómo incluir cada interacción sin interferir con otra que implicara la misma pareja de grupos funcionales? y ¿eso cómo organizarlo en la matriz cuadrada que tiene el simulador para éste propósito? Entonces se tuvo que repetir grupos funcionales del mismo tipo para que a pesar de tener la misma pareja de grupos, cada una representaría una interacción diferente; de su mezcla correspondiente. Este caso se presentó con la interacción de los grupos metil-aldehído, pues un par de valores provenía de la mezcla acetaldehído-agua y otro par de parámetros de la mezcla óxido de etileno-acetaldehído.

Después de realizar las primeras pruebas del desempeño de los ajustes hechos, esto es, al simular la torre D-115, vino la cuestión sobre la detección temprana de las primeras deficiencias del modelo termodinámico elegido inicialmente (PRMHV2), el cual no lograba representar adecuadamente a los gases ligeros ni el etileno, por lo que se plantearon posibles causas de dichas deficiencias; entre ellas se establecieron la sobre especificación de parámetros de interacción; parejas de grupos funcionales con diferentes valores, parámetros de interacción inefectivos de gases ligeros y etileno, los cuales estaban por defecto y por último parámetros de equipos de proceso cuya estimación pudiese mejorar. Por lo tanto, se volvieron a hacer regresiones para obtener un solo par de parámetros para la interacción metil-aldehído y con ello simplificar la matriz cuadrada que contiene los parámetros del resto de las interacciones. Luego se recurrió a realizar ajustes de parámetros para interacciones de gases ligeros y etileno con agua, los cuales, por cierto, fueron más complicados de obtener con completo éxito, pues al ser gases poco solubles, los valores de concentración (composición) eran muy pequeños y era complicado converger para el simulador.

Una vez se corrigieron, en lo posible los equilibrios líquido-vapor de los gases ligeros y etileno; es decir, comparado con los datos de diseño de la planta, se procedió a integrar todos los equipos de proceso a simular de la sección de absorción-desorción de la planta de producción de óxido de etileno. Ahí entró en juego el criterio de estimación para ciertos datos que no se encontraban presentes en los diagramas de flujo (facilitados por el Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda), por ejemplo, presión en el fondo de las columnas y número de platos teóricos, principalmente. La presión en el fondo de las torres se estimó de tal manera que favoreciera o no la solubilidad (según el caso) del óxido de etileno, principalmente. Sobre el número de platos, se realizaron simulaciones de cada torre por separado, individualmente, para detectar que tan

influyente era el aumento o disminución de los mismos, y resultó que afectaba muy poco. Por otra parte, la torre D-310, al ser de desorción requería una especificación adicional a las demás, y se eligió la especificación de la relación de ebullición por ser un parámetro más intuitivo de manejar y apreciar sus efectos. Eficiencias de bombas y caídas de presión en intercambiadores no se consideraron relevantes para la determinación de la composición de las corrientes de proceso, que era uno de los principales intereses, sobre todo del óxido de etileno, al ser el producto de esta sección de la planta. Otros parámetros como las fracciones de separación en los divisores de corriente, fueron respetadas de acuerdo a los datos de diseño.

Como opción alterna, pero llevado a cabo paralelamente a la simulación del caso base con PRMHV2, se decidió realizar la misma sección de la planta, pero con un modelo termodinámico que también fuera una ecuación de estado con reglas de mezclado de carácter predictivo y que pudiera complementar o mejorar las deficiencias del modelo inicial. El modelo que cumplió con estos requisitos y además mejoró notablemente la representación del comportamiento termodinámico de los gases ligeros, fue el modelo Predictive Soave-Redlich-Kwong (PSRK) que explícitamente menciona en la guía de usuario de Aspen Plus, su habilidad para representar gases ligeros debido al constante soporte y actualización. Sin embargo, ese modelo también tuvo notables deficiencias para representar al etileno y etano, al igual que el modelo de PRMHV2. Aquí es donde puede entrar en un futuro, la introducción de nuevas tácticas para la regresión de datos y la exploración de otros datos experimentales.

Finalmente, se realizó un pequeño análisis de sensibilidad con el fin de identificar cuál de los parámetros estimados o tomados de los datos de diseño, según el caso, (fracción de separación en divisores, relación de ebullición en torre de desorción D-310 y temperatura de salida de intercambiador de calor E-330) tiene mayor influencia sobre el flujo molar de óxido de etileno recuperado en la sección de absorción-desorción de la planta, y ese parámetro fue la relación de ebullición, que con variación del orden de magnitud de milésimas generaba flujos de óxido de etileno en la fase líquida muy diferentes.

Es evidente que, a pesar de tener y tratar de seguir, en la medida de lo posible, un cronograma de actividades, se presentan situaciones imprevistas que deben abordarse y dar solución lo más rápido posible para no retrasar el proyecto, o incluso atender otras actividades que tampoco estaban previstas, pero podían mejorar los resultados, en adición a esto, se experimentó la simultaneidad de actividades que parecían secuenciales. En fin, el éxito de afrontar estas situaciones está muy relacionado con los criterios y organización definidos al principio del proyecto para validar o rechazar resultados, así como la actitud positiva del encargado del proyecto.

Conclusiones

La elección de un modelo termodinámico que cumpla con las características adecuadas y opciones de configuración viables para los componentes que se tienen en el proceso a simular puede parecer en un principio una tarea sencilla al seguir como guía el diagrama que se presentó en un inicio (Figura 3 y 4), pues da la impresión de que con conocer las condiciones de operación del proceso y los componentes del sistema se puede hacer una buena elección del modelo termodinámico; sin embargo, como consecuencia del desarrollo científico y tecnológico se van introduciendo nuevos o mejorados modelos termodinámicos que dan como consecuencia que al final de la serie de pasos orientativos se tenga más de una opción que pueda cumplir con la tarea. Entonces, se vuelve necesario ahondar en las opciones disponibles y tener la habilidad de encontrar las ventajas y desventajas entre ellos, así como sus limitaciones y la disponibilidad de datos experimentales para poder aprovechar al máximo alguno de ellos. Esto se ve auxiliado en muy buena parte por la guía de usuario del simulador a usar, en este caso Aspen Plus v8.8, ahí se encuentra bastante información sobre los métodos de cálculo de propiedades y la forma de describirlos en el simulador; sin embargo, existen cuestiones que la guía no contempla del todo y ahí entra la pericia del usuario para experimentar y deducir ciertos comportamientos del simulador, situación por la que transcurrió el autor del presente trabajo.

Es indiscutible la importancia de un buen ajuste de los parámetros de interacción binaria entre grupos funcionales para tener una representación lo más cercano a la realidad del equilibrio líquido-vapor, como es en este caso, pero también conlleva un gran trabajo de organización y habilidad para manejar información, cuando existen bastantes series de datos y cuando escasean, pues cuando se tienen bastantes y diferentes datos experimentales a diferentes condiciones de temperatura o presión, o con diferentes rangos de valores y que además pueden conllevar a una inmensa cantidad de combinaciones entre series de datos para producir parámetros de ajuste, se necesita una estrategia clara, efectiva y eficiente para generar los mejores resultados. Por otra parte, cuando se tiene muy pocos datos experimentales, se deben elegir con sumo cuidado aquellos que realmente pueden ser útiles para la regresión de parámetros, y en algunas veces abundar en opciones de configuración de la regresión para poder sacar provecho al máximo a la información.

Al obtener una variedad de resultados posibles de ajuste de parámetros también se tuvo que emplear una estrategia específica para sólo utilizar un par de parámetros por interacción. En este trabajo, como se pudo apreciar, los criterios de elección estuvieron basados tanto en resultados numéricos como gráficos.

Respecto a la representación de la sección de absorción-desorción de la planta de proceso de producción de óxido de etileno de la planta en Morelos de Pemex, fue evidente que la consideración del modelo Peng Robinson con regla de mezclado modificada de Huron-Vidal (PRMHV2) como un modelo termodinámico basado en una ecuación de estado con reglas de mezclado fue un acierto para representar una

mezcla con presencia de componentes polares y presiones relativamente medias, pues el comportamiento del equilibrio líquido-vapor se pudo mejorar o corregir con ayuda de un modelo basado en coeficientes de actividad por contribución de grupos funcionales: UNIFAC. Sin embargo, a pesar del poderoso carácter predictivo de las reglas de mezclado, presenta una notable deficiencia para representar el equilibrio líquido-vapor de gases ligeros como oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, metano y argón, principalmente. Lo cual está estrechamente relacionado con una mala representación de la solubilidad de los gases, la cual fue solucionada dentro de lo posible con ajustes de parámetros de interacción, pero que, al involucrar valores de concentración muy pequeños de los gases ideales, le resulta demasiado complicado al modelo y sobre todo al simulador, ajustar comportamientos del equilibrio líquido-vapor a concentraciones en la fase líquida del orden de magnitud de 10^{-5} , en algunos casos. Afortunadamente, las concentraciones que se manejan el proceso en cuestión son muy bajas y el ajuste, en la mayoría de las interacciones, es decente.

Por otra parte, el modelo de Predictive Soave-Redlich-Kwong (PSRK) basado igualmente en una ecuación de estado con reglas de mezclado y complementado con UNIFAC, es más fiel a la representación de las variables de procesos de la sección de la planta, y esto tiene mucho que ver con el amplio y constante soporte que ha recibido dicho modelo termodinámico, pues como lo mencionó la guía de usuario de Aspen Plus, ese modelo ha sido mejorado y revisado para poder manejar gases ligeros, lo cual fue evidente al no necesitar prácticamente de ajustes de parámetros para ese tipo de interacciones. Cabe mencionar que una de sus posibles ventajas, es que el ajuste de los parámetros de UNIFAC son dependientes de la temperatura, con hasta tres coeficientes ajustables, pero esto también requiere de buenos estimados para obtener igualmente buenos resultados.

No obstante, ambos modelos termodinámicos presentaron divergencia en la representación de flujos molares del etileno y etano, principalmente. Cuestión que abre la puerta para plantear una nueva estrategia de selección y manejo de datos experimentales para obtener mejores parámetros de ajuste de sus respectivas interacciones con el agua. Una vez que se logre mejorar la representación de esos dos componentes, el modelo PSRK podría ser considerado la mejor opción (para representar esta sección de la planta) incluso frente al modelo PRMHV2 y el modelo NRTL, pues este último tiene la desventaja de requerir ajuste de parámetros de solubilidad (Ley de Henry), además de parámetros de interacción binaria.

Queda de manifiesto que la única desventaja de los modelos termodinámicos basados en ecuaciones de estado es su dificultad para representar equilibrios líquido-vapor de componentes poco solubles, en agua en este caso.

A pesar de que el ajuste de parámetros para el modelo PRMHV2 fue una tarea más laboriosa, fue sin duda la mejor experiencia didáctica para aprender a usar las herramientas del ambiente *Properties* del simulador y al mismo tiempo comprender e instruirse del procedimiento que conlleva realizar una simulación desde el ajuste de

parámetros de interacción, lo cual no se hubiera logrado si desde un comienzo se hubiera elegido el modelo PSRK, aunque definitivamente éste último sería la elección ideal si se desean resultados correctos y con urgencia.

Casi por último, pero no menos importante, está el desarrollo de habilidades generado para poder leer los diagramas de flujo de proceso y extraer la información necesaria o requerida por la simulación, así como estimar correctamente aquellos datos que no se encontraban presentes y asumir el efecto de sus consecuencias.

Este trabajo ha representado para el autor del mismo la oportunidad de conocer nuevas herramientas del simulador Aspen Plus v8.8, especialmente del ambiente *Properties*, el cual no había sido utilizado antes con profundidad y por tanto no se tenía suficiente conocimiento. Y junto con orientación del asesor Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda, se desarrolló un camino de descubrimiento y aplicación de varios aspectos del programa, y en general de esta poderosa herramienta que es el simulador de procesos Aspen Plus v8.8.

Bibliografía

- *ASPEN Plus User Guide*, EUA, Aspen Technology Inc., 2000
- AspenTech. (2013). *Aspen Physical Property System: Physical Property Methods*. Massachusetts, EUA: Aspen Technology, Inc.
- AspenTech. (2013). *Aspen Physical Property System: Physical Property Models*. Massachusetts, EUA: Aspen Technology, Inc.
- Bojórquez, R. (2015). *Desarrollo del modelo termodinámico para la representación de la planta de Óxido de Etileno en Aspen*. (Tesis de maestría). Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.
- Carlson, E. (1996). Don't Gamble With Physical Properties For Simulations. *Chemical Engineering Progress*, 35-46.
- Gmehling, J. y Onken, U. (1982). *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection* en DECHEMA Chemistry Data Series. Alemania: DECHEMA.
- Kontogeorgis, G.M. y Folas, G.K. (2010). *Thermodynamic Models for Industrial Applications*. EUA: J. Wiley and Sons.
- Kroschwitz, J.I. (Editor ejecutivo). (1991). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4a ed, (25 volúmenes). EUA: J. Wiley and Sons.
- National Institute of Standards and Technology. *NIST Chemistry WebBook*. Recuperado de <http://webbook.nist.gov/>
- Prausnitz, J. M., O'Connell, J.P. y Poling, B. E. (2001). *The Properties of Gases and Liquids*. 5ta ed. New York, EUA: McGraw-Hill Co.
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. y Gómez de Acevedo, E. (1999). *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*. 3ª ed. EUA: Prentice Hall.
- Sandler, S. I. (1994). *Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations*. EUA: Marcel Dekker.
- *UNIFAC Structural Groups and Parameters*. (s.f.). Recuperado de <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/info/UNIFACgroups.html>