

5 MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Selección de las Mezclas Binarias

Uno de los propósitos de este trabajo es mostrar el comportamiento de los diferentes tipos de mezclas, por lo tanto, se seleccionaron mezclas que ejemplificaran cada uno de los siguientes casos: mezcla ideal que sigue la Ley de Raoult, mezcla desviada de la Ley de Raoult en la fase líquida, y mezclas azeotrópicas.

Se hizo la búsqueda en *Vapor-Liquid Equilibrium Data* de Ohe, de datos experimentales graficados que mostraran el comportamiento de cada tipo de mezcla, se seleccionaron las mezclas sobre las cuales existiera más información experimental para poder hacer una validación del método de predicción de propiedades a ser usado. En la selección de las mezclas, también influyó el hecho de que existieran reportados todos los datos físicos, químicos y termodinámicos de los compuestos puros que las conformaban para poder contar con valores de puntos críticos, puntos triples, puntos de ebullición, puntos de congelación, valores de polaridad de los compuestos puros y mezclas, debido a que fueron necesarios para la determinación de las bases de datos predichas y para la validación del método de predicción de propiedades.

Finalmente, se observaron los gráficos de los datos experimentales obtenidos para ver la separación entre las curvas de burbuja y rocío y se seleccionaron las más separadas; con la finalidad de que el gráfico 3-D generado presentara una figura clara y definida.

Cabe aclarar que se seleccionó una mezcla más para ser tomada como caso de estudio y para la familiarización del método a seguir para la simulación, conformación de las bases de datos, criterios de acomodo, completado y graficado de las mismas.

Las cinco mezclas seleccionadas fueron: metano - butano como caso de estudio, tetracloruro de carbono - tolueno como la mezcla ideal, metanol - agua como mezcla desviada de la ley de Raoult en la fase líquida, metanol - tetracloruro de carbono y acetona - cloroformo como las mezclas azeotrópicas; la primera denotando un máximo azeotrópico en isotermas y la segunda un mínimo azeotrópico en isotermas.

5.2 Validación del Método de Predicción de Propiedades a partir de Datos Experimentales

La validación del método de predicción de propiedades utilizado, se realizó tomando en cuenta la polaridad de la mezcla, se utilizaron datos experimentales reportados en la literatura y se utilizó el simulador de procesos *Aspen Plus 11.1*.

Es indispensable conocer la polaridad de la mezcla para realizar una preselección de métodos predictivos ya que el simulador de procesos tiene una amplia variedad de estos y sería complejo probar todos y cada uno de ellos. Se conoce, por los principios termodinámicos de los cuales fueron generadas, que las ecuaciones de estado no son recomendables para la predicción de mezclas muy polares. Para esto, es mejor la selección de una ecuación de coeficientes de actividad; ya que realiza una mejor predicción en la fase líquida, pero es importante tomar en cuenta que se necesita una ecuación de estado para la predicción de la fase gaseosa y poder llegar a predecir valores con menor desviación a los datos experimentales.

La validación se realizó por medio de la comparación entre los gráficos generados a partir de datos experimentales y los gráficos generados a partir de datos predichos por cada método de predicción de propiedades seleccionado. Además, para obtener valores más representativos de error entre cada método, se calculó el porcentaje de error promedio de cada método. El porcentaje de error promedio se obtuvo mediante la diferencia entre el punto experimental y el punto predicho, esta cifra fue dividida entre el punto experimental multiplicada por cien para obtener el porcentaje de error puntual. Posteriormente, se calculó el promedio aritmético de todos los porcentajes de

error puntuales, obteniendo así el porcentaje de error promedio de cada método predictivo.

La tabla 5.1 muestra marcados con letra roja los porcentajes de error promedio más pequeños que se encontraron. Estos valores, indicaron que ese método era el que predecía con mayor exactitud a la mezcla correspondiente, por lo que fue el método elegido para cada caso de estudio. No se reportan datos del método ideal para ninguna otra mezcla que no sea la de tetracloruro de carbono–tolueno, debido a que no se realizó la predicción con este método. El motivo por el que sólo se calcularon las propiedades para esta mezcla es porque se tenía la hipótesis de que el método ideal la predijera con exactitud; la hipótesis se corroboró y además se demostró que fue el que se acercó con mayor precisión a los datos reportados. Es importante aclarar que no se presenta validación para la mezcla metano-butano debido a que esta mezcla se tomó de otro proyecto de tesis y cuyo proceso de validación fue presentado en la misma. El método predictivo utilizado para esa mezcla fue Peng-Robinson.

Tabla 5.1 Porcentaje de error promedio de los métodos de predicción de propiedades validados.

Mezcla	Peng-Robinson	Wilson-RK	NRTL-RK	Ideal
	% Error Promedio			
Metanol-Tetracloruro de carbono @ 20 °C	24.31	2.01	2.88	-
Tetracloruro de carbono-Tolueno @ 40 °C	2.24	1.82	1.79	0.49
Metanol-Agua @ 35 °C	4.02	0.91	1.85	-
Acetona-Cloroformo @ 35.2 °C	13.50	0.42	0.43	-

En las figuras 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4, se muestra de manera gráfica la comparación entre cada método predictivo, estos gráficos muestran de manera clara la exactitud de los coeficientes de actividad para estas mezclas y la inexactitud de las ecuaciones de estado.

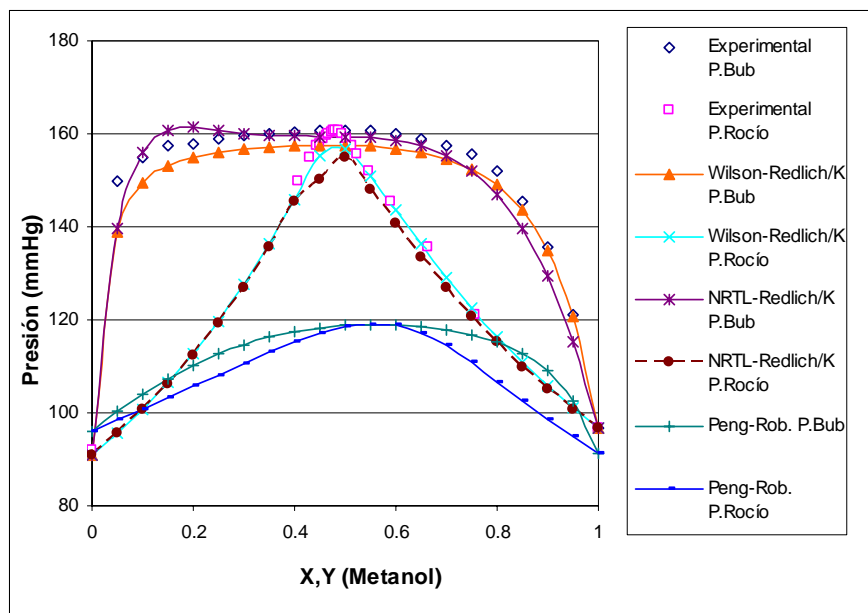


Figura 5.1 Validación de la mezcla Metanol-Tetracloruro de carbono @ 20°C.

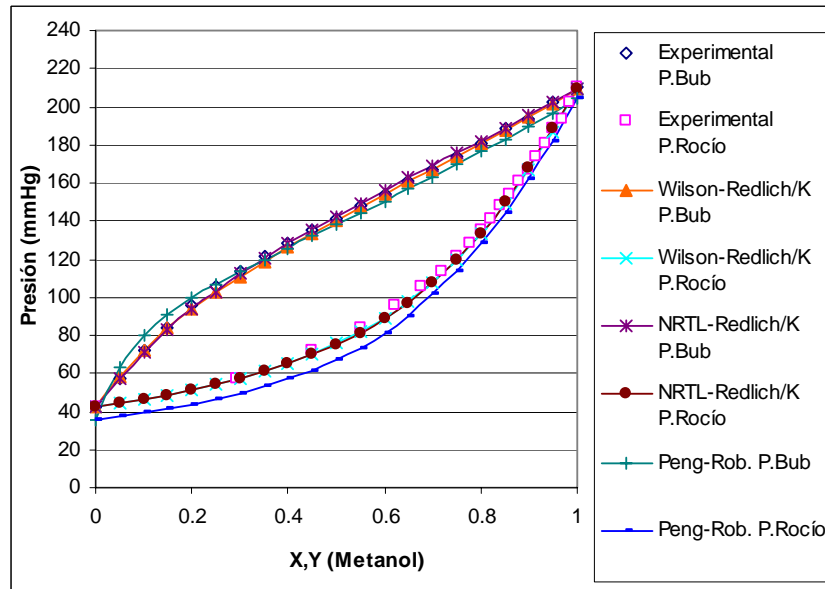


Figura 5.2 Validación de la mezcla Metanol-Agua de carbono @ 35°C.

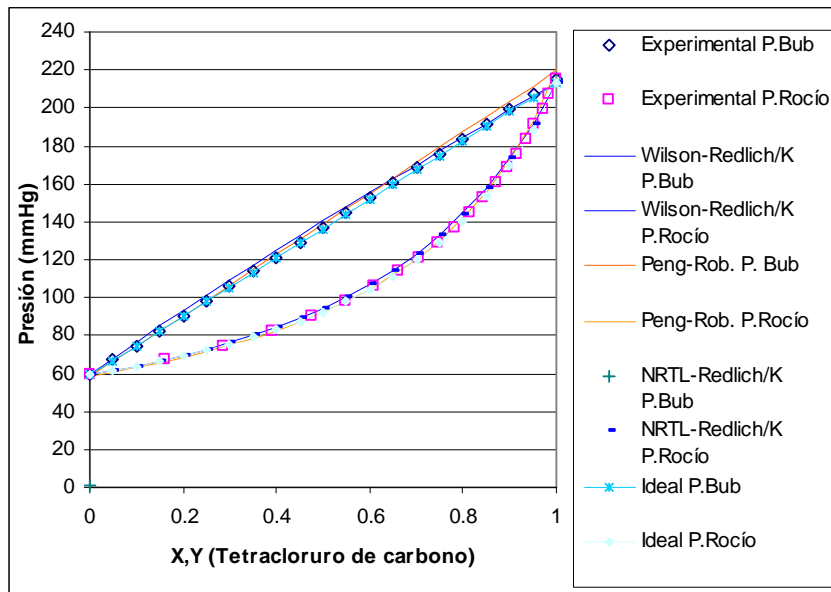


Figura 5.3 Validación de la mezcla Tetracloruro de carbono-Tolueno @ 40°C.

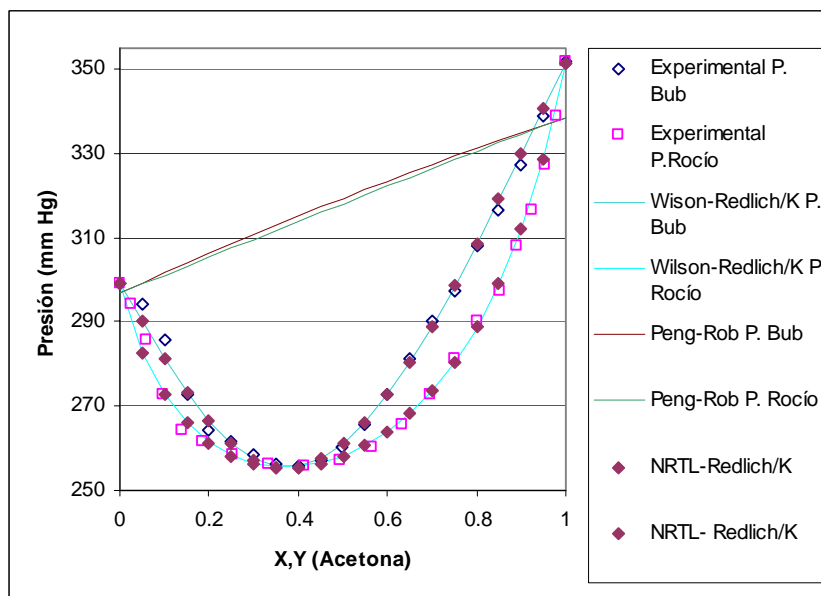


Figura 5.4 Validación de la mezcla Acetona-Cloroformo @ 35.2°C.

Se puede concluir que para las mezclas azeotrópicas, las ecuaciones de estado tuvieron un desempeño de predicción pobre, en cambio, las ecuaciones de coeficientes de actividad resultaron ser más efectivas. Las mezclas ideal (tetracloruro de carbono – tolueno) y desviada de la Ley de Raoult en la fase líquida (metanol – agua), fueron mejor predichas por la ecuación de Peng-Robinson que las azeotrópicas, sin embargo, las ecuaciones de coeficientes de actividad continuaron presentando un mejor desempeño que la ecuación de estado antes mencionada; la inexactitud de la ecuación de Peng-Robinson se debe a que estas mezclas son ligeramente polares.

5.3 Simulación con Aspen

La simulación con *Aspen Plus 11.1* fue favorecida sobre la simulación con *Hysys 3.4* ya que presenta una interfaz más fácil de utilizar y presenta mayores y mejores opciones de predicción de propiedades. El simulador Hysys no posee la opción de Análisis de Propiedades que Aspen sí contiene y es necesario realizar la predicción de las propiedades a través del ambiente de simulación de procesos que requiere la declaración de corrientes de proceso para su operación. Esto causa que la predicción de propiedades no sea tan rápida ni tan versátil como en Aspen. Por otra parte, Aspen brinda una variedad de opciones como lo son la facultad de definir intervalos de variación que permiten la tabulación de diferentes valores predichos o la opción de realizar un análisis Genérico y/o de Envolverte. La diferencia entre estos dos es que el análisis de Envolverte se utiliza para estudiar las vecindades de la región crítica, y el Genérico sirve para estudiar las demás partes de la curva de equilibrio.

Para realizar la simulación de un análisis genérico se necesita la especificación de tres variables, como son: dos variables fijas de estado y una variable ajustada.

Las variables fijas de estado a especificar pueden ser, ya sea la temperatura o presión y la vaporización de la mezcla. Estas variables se mantendrán fijas a lo largo de la simulación y servirán para definir las condiciones de equilibrio que se desean. En este caso, se escogieron la vaporización, la cual se definió de 0 para la simulación de la

curva de burbuja y de 1 para la curva de rocío, y la temperatura o presión según se desearan simular isotermas o isóbaras.

La variable ajustada a ser proporcionada por el usuario, puede ser la temperatura o la presión, en caso de no ser seleccionadas anteriormente como variables fijas de estado, y la composición, entre otros. Será necesario determinar un rango y un intervalo de variación o una lista de valores para esta variable ya que se irá ajustando conforme la simulación avanza. Esta variable tendrá la facultad de ir cambiando para obtener una lista de valores predichos cuya extensión será tan grande como se haya especificado en el intervalo de variación o lista de valores.

Finalmente, es necesario definir un “set” de propiedades con las propiedades físicas, químicas y termodinámicas que se desean predecir y, posteriormente, tabular. El set especificado, estará compuesto por todas las variables dependientes a calcular, y se seleccionarán de una lista de propiedades que Aspen tiene disponible. En la figura 5.5, se muestra un ejemplo de la configuración del set de propiedades en Aspen Plus, en la parte izquierda de la pantalla, se lee la palabra “Prop Sets”, donde se encuentra definido el set de propiedades a ser predicho y en la parte derecha, se despliegan las propiedades contenidas en ese set.

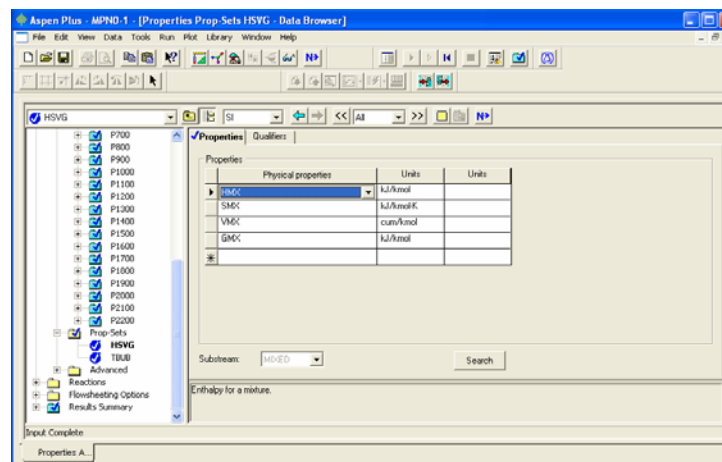


Figura 5.5 Set de Propiedades de Aspen.

Para la obtención de los gráficos 3-D comprendidos en este proyecto, fue necesario predecir valores de entalpía, entropía, volumen específico de cada mezcla y presiones de burbuja y rocío para las isotermas y temperaturas de burbuja y rocío para

las isóbaras. La variable ajustada seleccionada fue la composición con un intervalo de variación de 0.02 desde 0 hasta 1 para obtener 51 composiciones en total.

El número total de puntos simulados fue de 50 isoterms y 50 isóbaras con 51 composiciones cada una, con la finalidad de obtener un gran número de puntos para ser conformados en diferentes bases de datos, y lograr una mayor definición y una superficie con mayor suavidad en los gráficos 3-D. Las isóbaras e isoterms que se especificaron al simulador se obtuvieron a partir de los puntos triples y críticos de los compuestos puros que conforman cada mezcla. Se obtuvo la diferencia entre el punto triple y el punto crítico de cada compuesto puro y se dividió entre 50 para obtener el mismo número de puntos entre el punto triple y el crítico. El compuesto puro que se tomó de base para cada mezcla, fue el compuesto cuyo punto crítico fuera más alto y lograr una predicción de puntos de la mezcla más cercana a la vecindad de la envolvente crítica. En el Apéndice A se muestra información detallada sobre los criterios de simulación así como los parámetros de interacción binaria de cada mezcla.

En la figura 5.6, se muestra un ejemplo de los resultados de simulación para una isóbara de la mezcla metano - butano. En la parte izquierda de la pantalla, se observa el menú de opciones a especificar para la simulación y se puede apreciar la isóbara de 100 kPa donde se encuentra desplegado el “input”, que es donde se especifican todas las variables antes mencionadas, y los resultados obtenidos en la simulación que se ven desplegados en la parte derecha de la pantalla.

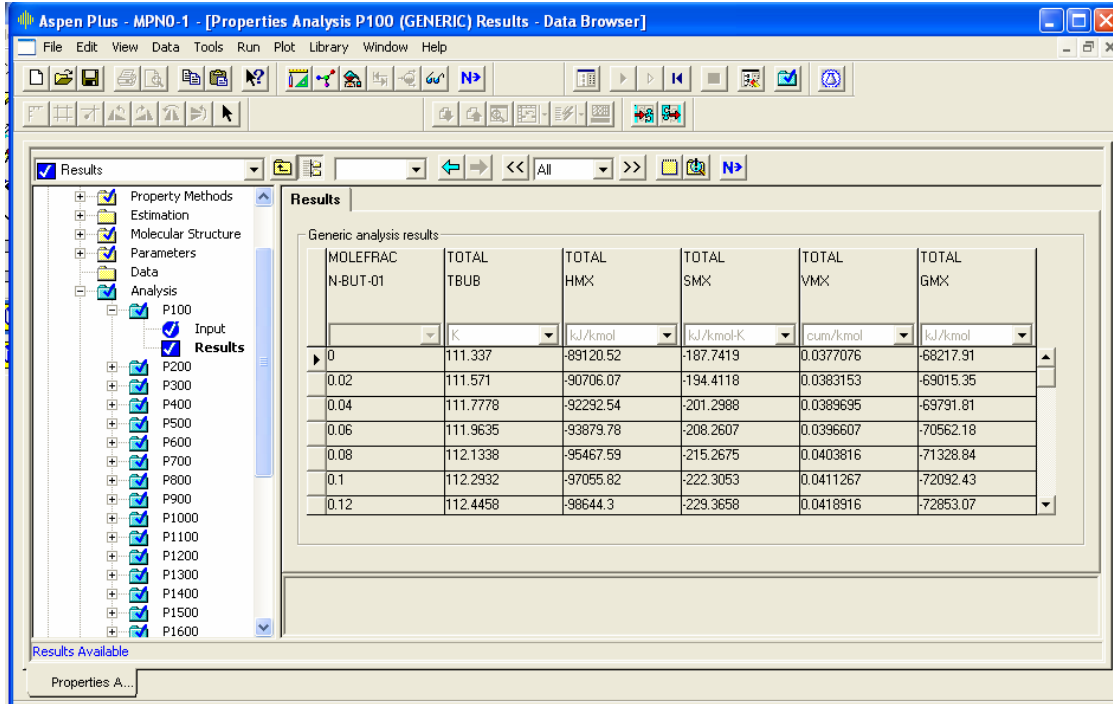


Figura 5.6 Resultados de Simulación en Aspen.

El análisis de envolvente es más sencillo de realizar que el análisis genérico ya que sólo es necesario especificar que se desea la obtención de las curvas de rocío y de burbuja y la determinación del número máximo de puntos a calcular. El set de propiedades a ser predichas se especifica de la misma forma que en el análisis genérico. La desventaja del análisis de envolvente es que selecciona la temperatura y calcula la presión que le corresponde en el equilibrio sin dar la opción de escogerlas y despliega la cantidad de puntos de rocío y de burbuja que fue capaz de calcular sin que éstos sean el número de puntos que se deseaban obtener.

5.4 Conformación de las Bases de Datos en Excel

Una vez obtenida la base de datos, el paso siguiente fue exportarla a Microsoft Excel, para acomodar en una hoja diferente cada propiedad de estudio, presión o temperatura, entalpía, entropía, etc; a diferentes isotermas e isóbaras. Este proceso requirió de acomodar los datos, integrar los valores obtenidos de los análisis genérico y de envolvente y completar las bases de datos, dado que Aspen fue incapaz de predecir todos los valores y *Matlab 6.0* requiere de matrices completas para la graficación en 3-D.

La figura 5.7 muestra un ejemplo de una base de datos de un análisis genérico exportada a Excel y la figura 5.8, muestra un ejemplo de una base de datos de un análisis de envolvente. Como se puede ver en la figura 5.7, es necesario completar la base de datos para poder integrar la base de datos de la envolvente. La figura 5.8, denota que la envolvente también está incompleta, a parte de que es necesario cambiar los renglones por columnas para poder unirla a la base de datos genérica.

The image shows a screenshot of an Excel spreadsheet with a grid of data. The columns are labeled with numbers from 1 to 42, and the rows are labeled with numbers from 1 to 42. The data consists of numerical values, likely representing thermodynamic properties, arranged in a structured grid. The values vary across the grid, with some rows showing more significant changes than others. The spreadsheet is titled 'Figura 5.7 Base de datos Genérica exportada a Excel.'

Figura 5.7 Base de datos Genérica exportada a Excel.

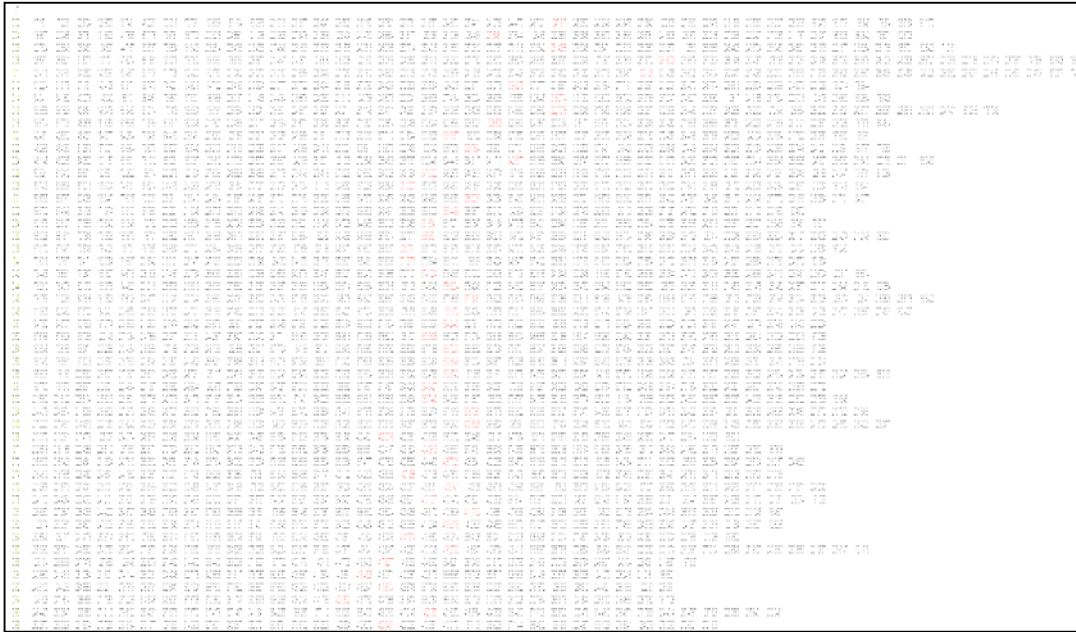
The image shows a screenshot of an Excel spreadsheet containing a large data table. The table has approximately 30 columns and 30 rows. The data is organized into several sections, with some cells highlighted in red. The red highlights are scattered throughout the table, primarily in the middle and right-hand sections. The text in the spreadsheet is small and difficult to read, but it appears to be numerical data. The overall layout is dense and typical of a data export from a simulation software.

Figura 5.8 Base de datos de Envoltente exportada a Excel.

Los valores marcados con rojo en la figura 5.8, son los que se consideraron como el punto crítico de la mezcla. Quiñones, et al. (2002), menciona tres métodos para el cálculo de puntos críticos de mezclas multicomponentes: el método empírico, el método indirecto y el método directo. El nivel de precisión de estos métodos es alto, sin embargo los algoritmos son complejos de resolver, por lo que se optó por calcular un promedio aritmético entre los últimos valores de burbuja y rocío calculados por el simulador Aspen en el análisis de envoltente. A pesar de la arbitrariedad del método utilizado, los valores obtenidos fueron suficientes para el propósito de graficar las mezclas.

El acomodo de las bases de datos se realizó por medio de Macros programadas para seleccionar los valores necesarios para la conformación de cada una. Los criterios de completado de las bases fueron seleccionados en función de lograr la superficie 3-D que se viera mejor definida. Dentro de los criterios utilizados se encuentra el repetir los últimos valores calculados, seleccionando el que respete mejor la figura de la superficie y la interpolación de valores, en caso de existir algún valor más adelante en la columna o en el renglón de la base de datos.

Para integrar la base de envoltente es necesario revisar los últimos valores de la base de datos genérica con el motivo de evitar que los datos se repitan y de respetar la secuencia de los valores, de lo contrario, la superficie 3-D aparece con manchas y líneas sobrepuestas que la hacen lucir mal.

La figura 5.9 ejemplifica una base de datos terminada con los datos completos, con la base envoltente integrada y con los pseudo-puntos críticos al final. Los datos con tinta negra son los correspondientes a la base genérica, los datos con tinta azul son los de la envoltente, los datos con tinta y fondo azul son los datos que se tuvieron que anexar para completar la base de datos y los datos con tinta roja son los pseudo-puntos críticos de la mezcla.

The image shows a large, dense table of data. The table is organized into several distinct sections based on color coding: a top section with black text, a middle section with blue text, a section with a blue background, and a bottom section with red text. The data appears to be organized in columns, possibly representing different variables or parameters. The overall layout is a grid of small text elements, typical of a data export or a technical specification table.

Figura 5.9 Base de datos Completa.

5.5 Graficación con Matlab

La graficación con *Matlab 6.0* no se puede realizar de manera directa, Matlab no es capaz de graficar la base de datos en formato de Excel, por lo que es necesario transformar la base de datos a formato de texto. Para pasar la base de datos a texto, es importante que todos los valores tengan el mismo número de decimales ya que si no es así, al transformar a texto, no se respetan las columnas de la base, causando que Matlab no pueda graficar por no contar con una matriz completa.

Una vez contando con las bases de texto es necesario cargarlas en Matlab y utilizar la instrucción *surf* para hacer el gráfico. La forma de escribir correctamente las instrucciones es de la siguiente manera:

```
Load MAPNu0.txt  
Surf (MAPNu0, MAxy, MAPP)
```

En esta última instrucción, se están llamando las bases de datos correspondientes al eje X, eje Y y eje Z que formarán a la superficie. Ya obtenida la superficie 3-D, es posible cambiarle los colores, suavizarla, y establecer las propiedades de la figura deseadas. Como se puede observar en la Figura 5.10, Matlab también ofrece la opción de escribir en texto, a manera de algoritmo, todas las instrucciones para la graficación y modificación de las propiedades de la figura, y correrlas de manera simultánea; algunas de estas propiedades son: *Fontname*, *Fontcolor*, *Edgecolor*, *Edgecolor*, *Edgealpha*, entre otras, también se puede determinar el título de los ejes y la posición de los mismos. Esto agiliza mucho la graficación y permite obtener rápidamente la figura con las características deseadas desde un principio.

```
File Edit View Text Debug Breakpoints Web Window Help
Stack: Base
1 - figure('color','white')
2 - h = axes('Color','none',...
3     'GridLineStyle',':',...
4     'FontName','century gothic',...
5     'FontAngle','italic',...
6     'FontSize',8,...
7     'XColor','black',...
8     'YColor','black',...
9     'ZColor','black');
10 - grid on
11 - view(19,38)
12 - xlabel('Entropia (kJ/kmolK)',...
13     'Fontname','century gothic negrita',...
14     'fontsize',10,...
15     'fontangle','normal',...
16     'verticalalignment','bottom');
17
18 - ylabel('xy',...
19     'Fontname','century gothic negrita',...
20     'fontsize',10,...
21     'fontangle','normal',...
22     'verticalalignment','bottom');
23
24 - zlabel('Entalpia (kJ/kmol)',...
25     'Fontname','century gothic negrita',...
26     'fontsize',10,...
27     'fontangle','normal');
28 - load ACPxy.txt
29 - load ACPHmu0.txt
30 - load ACPHmu1.txt
31 - load ACPSMu0.txt
32 - load ACPSMu1.txt
33 - hold on
34 - mesh (ACPSMu0, ACPxy, ACPHmu0,'Edgecolor',[0 .47 .73],...
35     'Facecolor','none',...
36     'Edgealpha',.6);
37 - mesh (ACPSMu1, ACPxy, ACPHmu1,'Edgecolor',[0 .914 .082],...
38     'Facecolor','none',...
39     'Edgealpha',.6);
40 - title ('Diagrama Hxy para la mezcla Acetona-cloroformo',...
41     'color','black');
```

Figura 5.10 Algoritmo para graficar superficies en Matlab

5.6 Programación de la Interfaz

El software educativo se programó utilizando como interfaz de programación *Excel*, esto se debió a que este programa es muy versátil en cuanto al manejo de bases de datos. Su nexa con *Visual Basic for Applications (VBA)*, le brinda la posibilidad de programar tareas y automatizar procesos de búsqueda de valores en bases de datos y su graficación. Esta posibilidad de programación, se logra a través de *Macros*, que son la forma en que se comunican ambos programas (*Excel* y *VBA*). La figura

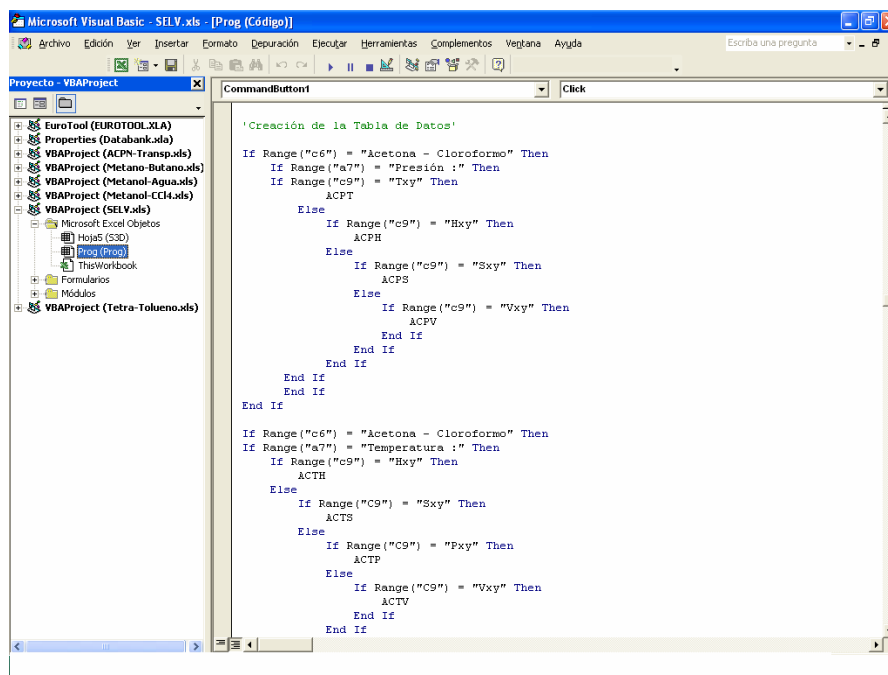


Figura 5.11 Ambiente Microsoft Visual Basic for Applications.

La programación del software educativo, se realizó por medio de macros con diferentes tareas programadas, dentro de las cuales están: la selección y obtención de los valores a graficar a partir de las bases de datos generadas, la graficación automática de las mismas, macros de menús donde se despliegan las opciones disponibles al usuario y macros asociadas a objetos como los botones, etiquetas y “scrolls” (barras de desplazamiento), entre otras.

El programa cuenta con una macro diseñada para la inicialización del mismo, dentro de la cual, éste debe abrir todos los archivos donde se encuentran las bases de datos, con el fin de que se encuentren disponibles para ser utilizadas por macros

subsecuentes. Además, en la inicialización del programa se deben eliminar de la pantalla todas las barras de menú propias de Excel, así como las reglas y las barras de estado, para evitar que el usuario haga uso indebido de ellas, que no estorben en el uso del software y lograr un panorama visual más atractivo.

Seguido, la interfaz presenta una barra de menú que contiene todas las opciones a realizar del programa. Se cuenta con un menú de selección del tipo de mezcla a estudiar, otro donde se encuentran los fundamentos teóricos del tema estudiado, uno más donde se puede ingresar directamente a animaciones de las superficies 3-D de cada mezcla y por último, existe un menú donde se puede observar un demo del software donde se enseña al usuario a manejar el programa. Cada opción del menú está asociada a macros de evento, cuya función es, por medio de un “click” mandar llamar otras macros que realizarán tareas en específico. También se recurrió al uso de *Userforms* (Fig. 5.12), los cuales son cuadros de diálogo que se pueden insertar desde *Visual Basic for Applications* y que ofrecen la opción de insertar botones y los demás objetos que ofrece Excel; estos cuadros se utilizaron para la selección del número de isóbaras o isothermas que el usuario desee observar, así como para la elección de la superficie 3D de su interés. Cabe mencionar que estos cuadros de diálogo, así como los objetos insertados en él, también están vinculados a diferentes macros.

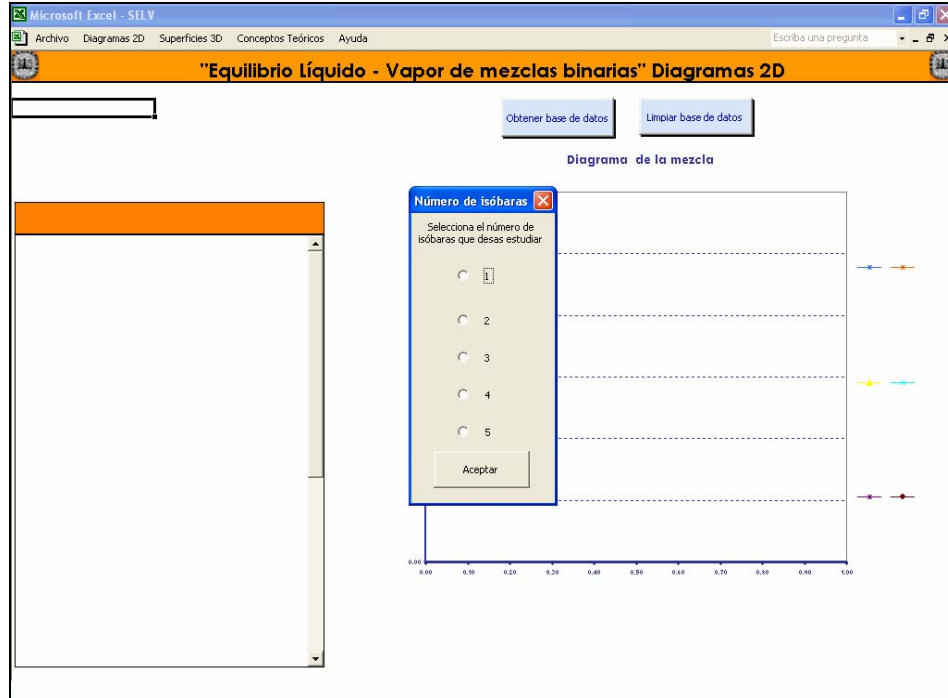


Figura 5.12 Ejemplo de Userform utilizado en SELV.

Se cuenta además con botones como “Obtención de la Base de Datos” y “Limpiar base de datos”, el primero tiene la función de obtener los datos requeridos por el usuario, desplegarlos a manera de “scroll” y graficarlos para su apreciación. Este botón se encuentra asociado a varias macros anidadas que, a través de instrucciones condicionales como IF, THEN, ELSE, AND, seleccionarán la serie de datos requeridos y los presentarán en la interfaz. Se denominan macros anidadas debido a que, por medio de estos condicionales, mandan llamar macros con la tarea de buscar los datos necesarios en las bases de datos correspondientes. Las bases de datos se encuentran distribuidas en cinco archivos de Excel diferentes, un archivo por cada mezcla estudiada.

Las superficies 3-D se presentan animadas en formato de video, cuya animación se logró por medio del programa *Camstudio* que es capaz de grabar en video lo que se realiza en la pantalla de la computadora. La superficies se graficaron en *Matlab* y se rotaron en la pantalla, esto al ser grabado con *Camstudio*, presenta la animación de la superficie. Las animaciones presentan una gran ventaja debido a que permiten apreciar

la superficie en su totalidad desde diferentes ángulos. En las figuras 5.13, 5.15 y 5.15, se muestran ejemplos de la interfaz del programa SELV en su versión final.

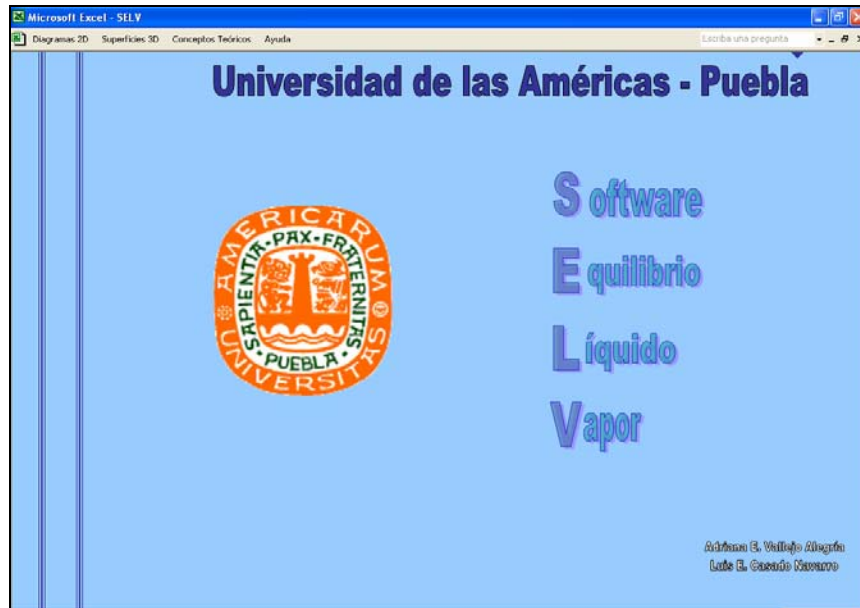


Figura 5.13 Interfaz del programa SELV al iniciar.

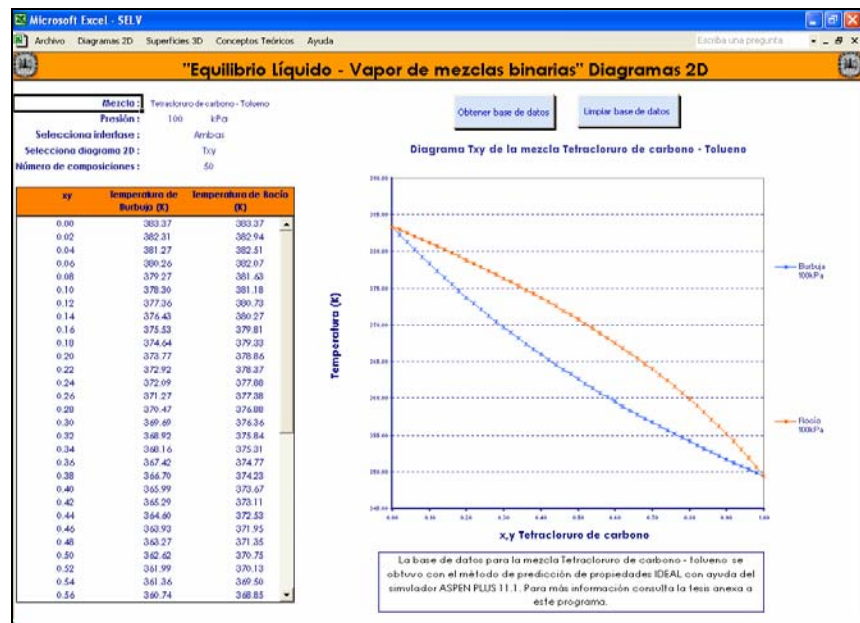


Figura 5.14 Interfaz del programa SELV al realizar un gráfico 2-D.

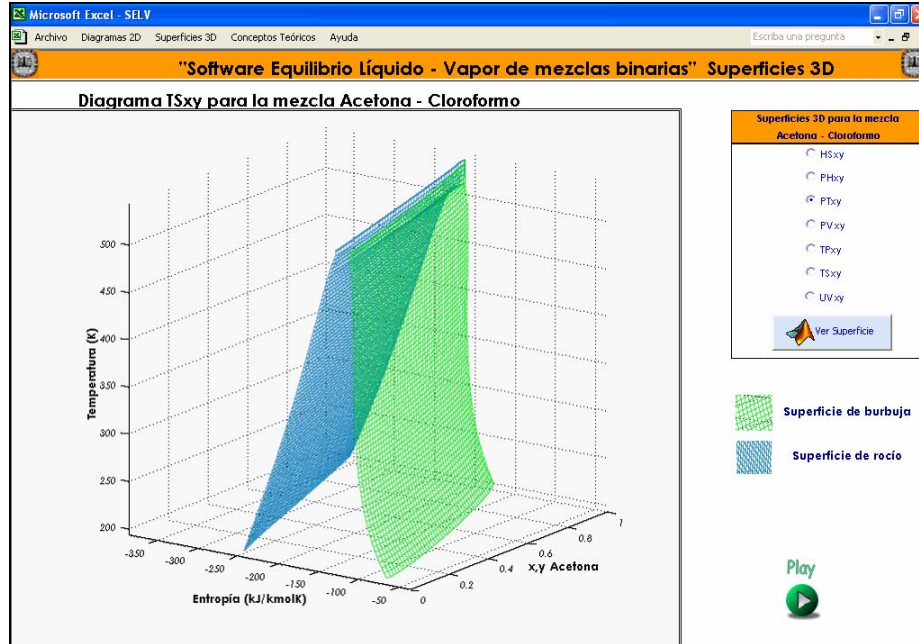


Figura 5.15 Ambiente para superficies 3-D.