

**UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS ESPE SEDE LATACUNGA**

**CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

**DISEÑO DE REFRIGERANTES MEDIANTE OPTIMIZACIÓN DE LA  
ESTRUCTURA MOLECULAR**

**AUTOR: ESPINEL CADENA, PABLO SEBASTIAN**  
**DIRECTOR: TUZA ALVARADO, PABLO VINICIO D. Sc.**



# CONTENIDO

**INTRODUCCIÓN**

**OBJETIVOS**

**METODOLOGÍA**

**ANÁLISIS DE RESULTADOS**

**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

# INTRODUCCIÓN

## Refrigeración doméstica e institucional

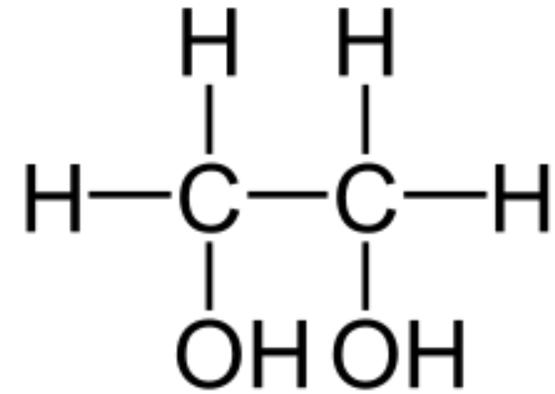


## Refrigeración industrial



## INTRODUCCIÓN

### Refrigeración en automóviles



Etilenglicol

# INTRODUCCIÓN

## Mercado nacional de refrigerantes



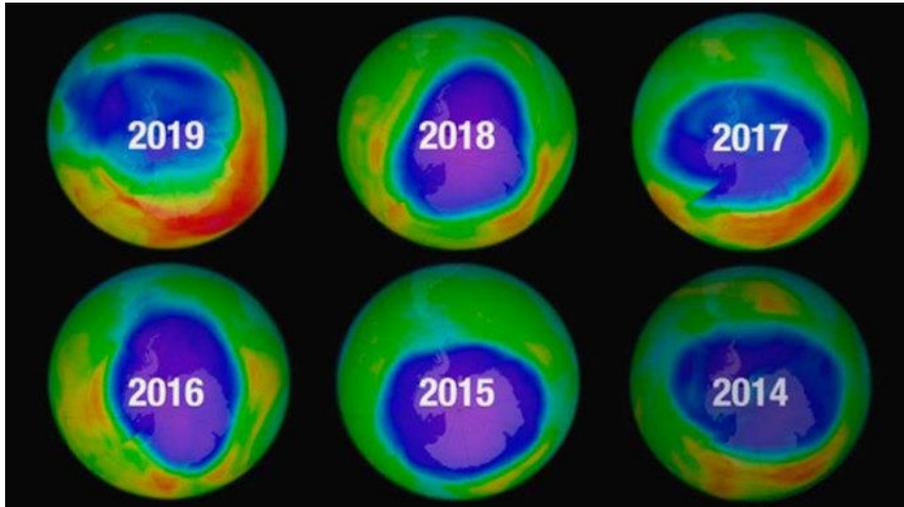
## INTRODUCCIÓN

# Importación de refrigerantes



**INTRODUCCIÓN**

# Impacto ambiental y toxicidad de los refrigerantes



# CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

**OBJETIVOS**

METODOLOGÍA

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

# OBJETIVOS

## OBJETIVO GENERAL

- Obtener moléculas refrigerantes a través de la optimización de la estructura molecular.

# OBJETIVOS

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Buscar funciones objetivo que permitan maximizar la entalpía de vaporización y minimizar el valor del calor latente de vaporización de la molécula candidata.
- Determinar nuevas moléculas de refrigerante mediante solver de Excel.

# OBJETIVOS

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Elaborar un programa en Matlab que permita optimizar la estructura molecular a través de programación no lineal.
- Buscar nuevas moléculas de refrigerante mediante Matlab con la correspondiente comparación de resultados con los obtenidos con solver de Excel.

# CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

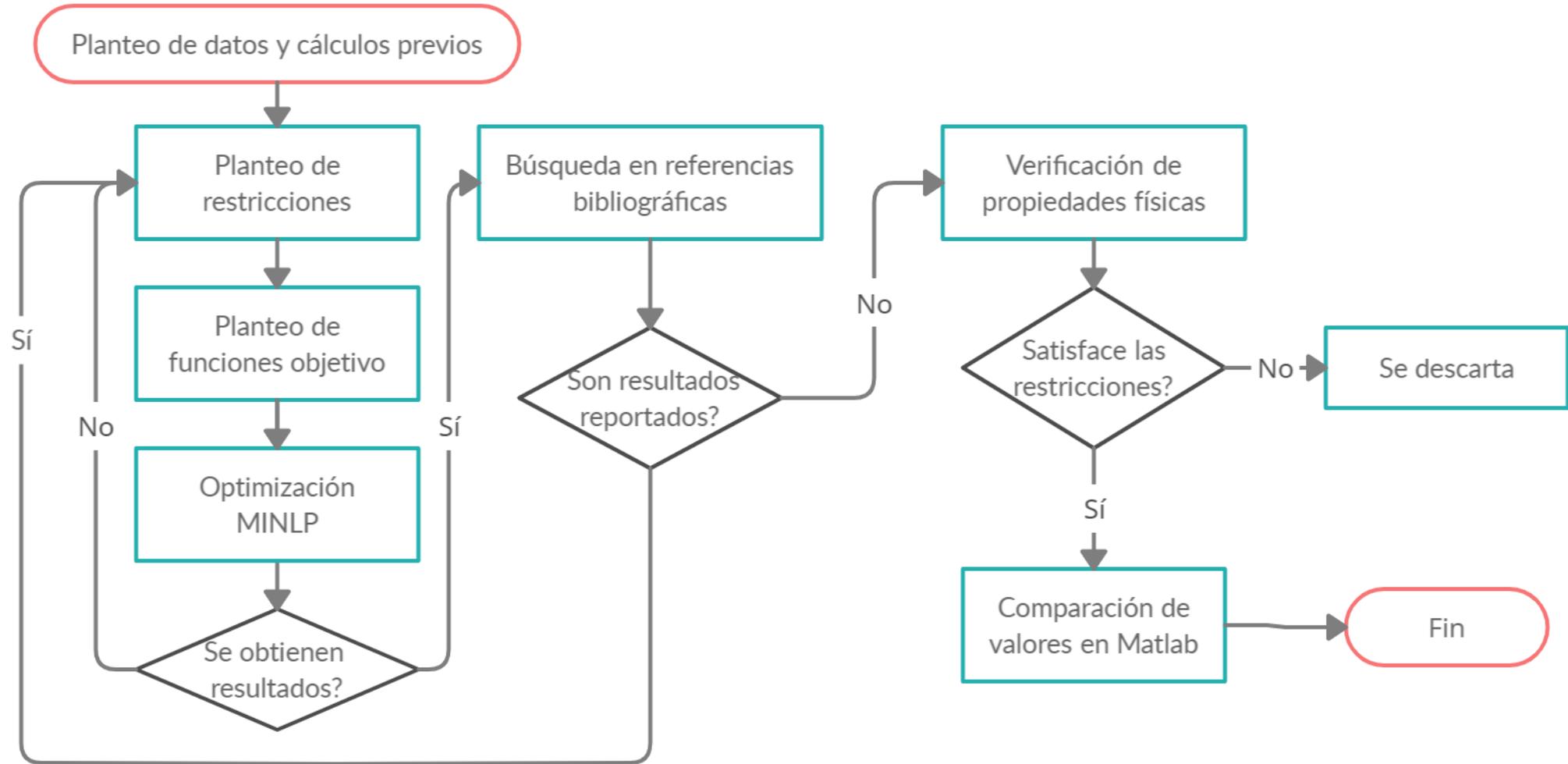
OBJETIVOS

**METODOLOGÍA**

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

# METODOLOGÍA



# METODOLOGÍA

Variables

Datos considerados inicialmente

	Grupo $n_j$	Valencia $v_j$	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)	$V_c$ $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right)$	$T_b$ (K)	$n_i$	$C_{pl}$ $\left(\frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right)$	$M$ $\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)$
x1	-CH3	1	0,0141	-0,001	65	23,58	4	36,8	15,04
x2	>CH2	2	0,0189	0	56	22,88	3	30,4	14,03
x3	>CH-	3	0,0164	0,002	41	21,74	2	21	13,02
x4	>C<	4	0,0067	0,0043	27	18,25	1	7,36	12,01
x5	-OH	1	0,0741	0,0112	28	92,88	2	44,8	17,01
x6	-O-	2	0,0168	0,0015	18	22,42	1	35	16
x7	-NH2	1	0,0243	0,0109	38	73,23	3	58,6	16,03
x8	>NH-	2	0,0295	0,0077	35	50,17	2	43,9	15,02
x9	>N-	3	0,0169	0,0074	9	11,74	1	31	14,01
x10	-S-	2	0,0119	0,0049	54	68,78	1	33	32,07
x11	-SH	1	0,0031	0,0084	63	63,56	2	44,8	33,08
x12	-F	1	0,0111	-0,006	27	-0,03	1	17	19
x13	-Cl	1	0,0105	-0,005	58	38,13	1	36	35,45
x14	CH2=	1	0,0113	-0,0028	56	18,18	3	21,8	14,03
x15	-CH=	2	0,0129	-0,0006	46	24,96	2	21,3	13,02
x16	>C=	3	0,0117	0,0011	38	24,14	1	15,9	12,01

Datos complementarios

*Nota.* Tomado de *Product and Process Design Principles* (Tercera ed.) (p.71) por Seider, W. D., Seader, J., Lewin, D. R., & Widagdo, S. (2009), John Wiley & Sons, Inc. . Los datos de las filas 14, 15 y 16 son tomado de *Estimation of pure-component properties from group-contributions* (p. 233-243) por Joback, K. G., & Reid, R. C. (1987), Chemical Engineering Communications.

# METODOLOGÍA

## ECUACIONES DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS (Joback & Reid, 1987)

1) Temperatura normal de ebullición

$$T_b = 198,2 + \sum_{j=1}^N T_{bj} n_j$$

2) Temperatura crítica

$$T_c = T_b \left[ 0,584 + 0,965 \sum_{j=1}^N T_{cj} n_j - \left( \sum_{j=1}^N T_{cj} n_j \right)^2 \right]^{-1}$$

3) Presión crítica

$$P_c = \left( 0,113 + 0,0032 n_A - \sum_{j=1}^N P_{cj} n_j \right)^{-2}$$

$n_A$ : número total de átomos en la molécula

$n_j$ : cantidad total de cada grupo molecular

$N$ : total de grupos considerados

La temperatura se mide en K y la presión en bar

# METODOLOGÍA

## ECUACIONES DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS (Joback & Reid, 1987)

4) Presión reducida de vapor

$$\ln P_r^s = \frac{-G[1 - T_r^2 + k(3 + T_r)(1 - T_r)^3]}{T_r}$$

$$G = 0,4835 + 0,4605h$$

$$h = T_{br} \frac{\ln P_e}{1 - T_{br}}$$

$$k = \frac{\left[ \frac{h}{G} - (1 + T_{br}) \right]}{(3 + T_{br})(1 - T_{cr})^2}$$

5) Calor específico del líquido

$$c_{pl} = 0239 \sum_{j=1}^N c_{plj} n_j$$

$c_{pl}$  está en unidades de J/mol K. Esta ecuación es estimada en base a la temperatura promedio del caso de estudio, 70 °F (21,1 °C).

$G$ ,  $h$  y  $k$  son parámetros de correlación

# METODOLOGÍA

## ECUACIONES DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS (Joback & Reid, 1987)

6) Calor latente de vaporización a cualquier temperatura

$$\Delta H^v \{T\} = \Delta H_b^v \left[ \frac{1 - \frac{T}{T_c}}{1 - \frac{T_b}{T_c}} \right]^n$$

$$n = \left[ \frac{0,00264(\Delta H_b^v)}{RT_b} + 0,8794 \right]^{10}$$

$$R = 8,314 \frac{J}{mol K}$$

El calor latente de vaporización está en J/mol, n es un parámetro adimensional de correlación de la entalpía y temperatura normal de ebullición y R es la constante universal de los gases.

## ECUACIONES DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS

7) Calor latente de vaporización a la temperatura normal de ebullición

$$\Delta H_b^v = S_{vb} T_b$$

$$S_{vb} = 44,367 + 15,33 \log(T_b) + \frac{0,39137 T_b}{M} + \frac{0,00433 T_b^2}{M} - \frac{5,627 \times 10^{-6} T_b^3}{M}$$

en donde  $S_{vb}$  es la entropía de vaporización a la temperatura normal de ebullición en J/(mol K) y M es la masa molar en g/mol del grupo enlazante correspondiente (Duvedi & Achenie, 1996).

# METODOLOGÍA

## Restricciones de construcción de la estructura molecular (Duvedi & Achenie, 1996).

### 1) Restricción de asignación

El valor de las variables debe ser entero positivo.

### 2) Restricción de viabilidad estructural (regla del octeto)

$$\sum_j (2 - v_j) n_j = 2m = 2$$

**$m = 1$  para moléculas acíclicas**

$m = 0$  para moléculas monocíclicas

$m = -1$  para moléculas bicíclicas

## Restricciones de construcción de la estructura molecular

### 3) Restricción de formación de enlaces múltiples

$$\sum_i n_j \geq n_j(v_j - 1) + 2$$

### 4) Restricción de la cantidad de grupos moleculares

$$2 \leq \sum_j n_j \leq n_{max}$$

$$n_{max} = 14; \text{ por la expresión } C_n H_{2n+2}$$

## Restricciones de construcción de la estructura molecular

5) Restricción de coexistencia de grupos alcohol, halógenos y aminas

$$0 \leq \sum_j n_j \leq f_{max}$$

$f_{max} = 10$  para una cadena de 4 carbonos

6) Restricción de coexistencia de grupos halógenos y nitrógeno

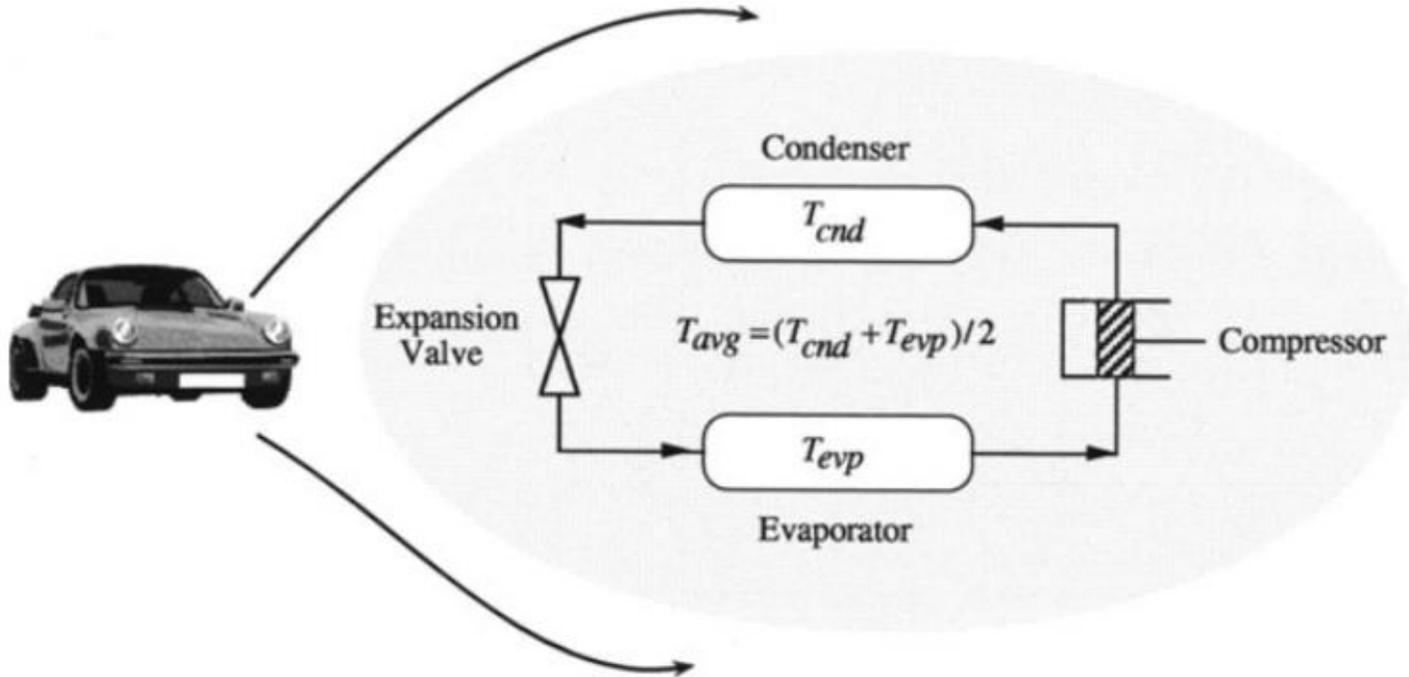
$$0 \leq n_R + f_{max} (n_{NH_2} + n_{NH} + n_N) \leq f_{max}$$

$$f_{max} = 1$$

# METODOLOGÍA

## RESTRICCIONES DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS MOLÉCULAS REFRIGERANTES (Tawarmalani, 2002)

Se toma como base las propiedades físicas del refrigerante R-12 que tiene una temperatura de evaporación de 30 °F (-1,1 °C) y una temperatura de condensación de 110 °F (43,3 °C)



$$\Delta H_v \geq 18400 \frac{J}{mol} \text{ (a } 30 \text{ °F)}$$

$$c_{pl} \leq 32,2 \frac{J}{mol K}; \text{ (a } 70 \text{ °F)}$$

$$P_{si} \geq 1,4; \text{ (a } 30 \text{ °F)}$$

$$P_{si} \leq 14 \text{ bar}; \text{ (a } 110 \text{ °F)}$$

*Nota.* Tomado de *Convexification and Global Optimization in Continuous and Mixed-Integer Nonlinear Programming* (p.251, 252), por Tawarmalani, M. (2002), Springer Science.

# METODOLOGÍA

Planteamiento de las funciones objetivo

Función	Función	Función	Función	Función	Función
$\frac{C_{pl}}{\Delta H_v}$	$\frac{\sqrt{\Delta H_v}}{C_{pl}}$	$\frac{\Delta H_v}{1 + C_{pl}}$	$\frac{\Delta H_v^2}{1 + C_{pl}}$	$\text{sen}\left(\frac{\Delta H_v}{C_{pl}}\right)$	$\text{cos}\left(\frac{\Delta H_v}{C_{pl}}\right)$
$\frac{\Delta H_v}{C_{pl}}$	$\frac{\Delta H_v}{\sqrt{C_{pl}}}$	$\frac{\Delta H_v}{1 + C_{pl}^2}$	$\frac{\Delta H_v^2}{1 + C_{pl}^2}$	$\text{sen}\left(\frac{\Delta H_v}{C_{pl}}\right)$	$\text{cos}\left(\frac{\Delta H_v}{C_{pl}}\right)$
$\frac{\Delta H_v^2}{C_{pl}}$	$\sqrt{\frac{\Delta H_v}{C_{pl}}}$	$\frac{\Delta H_v}{1 + C_{pl}^3}$	$\frac{\Delta H_v^2}{1 + C_{pl}^3}$	$\text{sen}\left(\frac{C_{pl}}{\Delta H_v}\right)$	$\text{cos}\left(\frac{C_{pl}}{\Delta H_v}\right)$
$\frac{\Delta H_v}{C_{pl}^2}$	$\frac{\Delta H_v^3}{C_{pl}}$	$\frac{\Delta H_v}{1 + \sqrt{C_{pl}}}$	$\frac{\Delta H_v^2}{1 + \sqrt{C_{pl}}}$	$\text{tan}\left(\frac{C_{pl}}{\Delta H_v}\right)$	$\text{tan}\left(\frac{\Delta H_v}{C_{pl}}\right)$
$\left(\frac{\Delta H_v}{C_{pl}}\right)^2$	$\frac{\Delta H_v}{C_{pl}^3}$	$\frac{\Delta H_v}{1 + \sqrt{C_{pl}^3}}$	$\frac{\Delta H_v^2}{1 + \sqrt{C_{pl}^3}}$	$\left(\frac{\Delta H_v}{C_{pl}}\right)^3$	$\left(\frac{C_{pl}}{\Delta H_v}\right)^3$
$\frac{1 + \sqrt{C_{pl}}}{\Delta H_v}$	$\frac{P_s(43,3 \text{ °C})}{P_s(-1,1 \text{ °C})}$	$\frac{P_s^2(43,3 \text{ °C})}{P_s^3(-1,1 \text{ °C})}$	$\frac{P_s(43,3 \text{ °C})}{\sqrt{P_s(-1,1 \text{ °C})}}$	$\frac{C_{pl}}{\Delta H_v^2}$	$\frac{\sqrt{C_{pl}}}{\Delta H_v}$

# METODOLOGÍA

Planteamiento de las funciones objetivo

$\frac{1 + C_{pl}^3}{\Delta H_v^2}$	$\frac{P_s^3(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$	$\frac{P_s^3(43,3\text{ °C})}{P_s^3(-1,1\text{ °C})}$	$\frac{P_s(-1,1\text{ °C})}{P_s(43,3\text{ °C})}$	$\left(\frac{C_{pl}}{\Delta H_v}\right)^2$	$\frac{C_{pl}}{\Delta H_v^3}$
$\frac{1 + \sqrt{C_{pl}^3}}{\Delta H_v^2}$	$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s^2(-1,1\text{ °C})}$	$\frac{\sqrt{P_s(43,3\text{ °C})}}{P_s(-1,1\text{ °C})}$	$\frac{P_s(-1,1\text{ °C})}{P_s(43,3\text{ °C})}$	$\frac{C_{pl}}{\sqrt{\Delta H_v}}$	$\frac{C_{pl}^3}{\Delta H_v}$
$\frac{1 + C_{pl}}{\Delta H_v}$	$\frac{1 + C_{pl}^3}{\Delta H_v}$	$\frac{1 + \sqrt{C_{pl}^3}}{\Delta H_v}$	$\frac{1 + C_{pl}^2}{\Delta H_v^2}$	$\frac{1 + \sqrt{C_{pl}}}{\Delta H_v^2}$	$\frac{1 + C_{pl}^2}{\Delta H_v}$
$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$	$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$	$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$	$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$	$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$	$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$
= 1,0	= 1,1	= 1,2	= 1,3	= 1,4	= 1,5
$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$	$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$	$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$	$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$	$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$	$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$
= 1,6	= 1,7	= 1,8	= 1,9	= 2,0	= 2,1

# METODOLOGÍA

Planteamiento de las funciones objetivo

Función	Función	Función	Función	Función	Función
$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$					
= 2,2	= 2,3	= 2,4	= 2,5	= 2,6	= 2,7
$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$					
= 2,8	= 2,9	= 3,0	= 3,1	= 3,2	= 3,3
$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$					
= 3,4	= 3,5	= 3,6	= 3,7	= 3,8	= 3,9
$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$					
= 4,0	= 4,1	= 4,2	= 4,3	= 4,4	= 4,5
$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$					
= 4,6	= 4,7	= 4,8	= 4,9	= 5,0	= 5,1
$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$					
= 5,2	= 5,3	= 5,4	= 5,5	= 5,6	= 5,7

# METODOLOGÍA

Planteamiento de las funciones objetivo

$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$					
= 5,8	= 5,9	= 6,0	= 6,1	= 6,2	= 6,3
$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$					
= 6,4	= 6,5	= 6,6	= 6,7	= 6,8	= 6,9
$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$					
= 7,0	= 7,1	= 7,2	= 7,3	= 7,4	= 7,5
$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$					
= 7,6	= 7,7	= 7,8	= 7,9	= 8,0	= 8,1
$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$					
= 8,2	= 8,3	= 8,4	= 8,5	= 8,6	= 8,7

# METODOLOGÍA

Planteamiento de las funciones objetivo

Función	Función	Función	Función	Función	Función
$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$					
= 8,8	= 8,9	= 9,0	= 9,1	= 9,2	= 9,3
$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$					
= 9,4	= 9,5	= 9,6	= 9,7	= 9,8	= 9,9
$\frac{P_s(43,3\text{ °C})}{P_s(-1,1\text{ °C})}$	$\frac{P_s(-1,1\text{ °C})}{P_s(43,3\text{ °C})}$				
= 10,0	= 0,1	= 0,11	= 0,12	= 0,13	= 0,14
$\frac{P_s(-1,1\text{ °C})}{P_s(43,3\text{ °C})}$					
= 0,15	= 0,16	= 0,17	= 0,18	= 0,19	= 0,2
$\frac{P_s(-1,1\text{ °C})}{P_s(43,3\text{ °C})}$					
= 0,21	= 0,22	= 0,23	= 0,24	= 0,25	= 0,26
$\frac{P_s(-1,1\text{ °C})}{P_s(43,3\text{ °C})}$					
= 0,27	= 0,28	= 0,29	= 0,3	= 0,31	= 0,32

# METODOLOGÍA

Planteamiento de las funciones objetivo

$\frac{P_s(-1,1\text{ °C})}{P_s(43,3\text{ °C})}$					
= 0,33	= 0,34	= 0,35	= 0,36	= 0,37	= 0,38
$\frac{P_s(-1,1\text{ °C})}{P_s(43,3\text{ °C})}$					
= 0,39	= 0,40	= 0,41	= 0,42	= 0,43	= 0,44
$\frac{P_s(-1,1\text{ °C})}{P_s(43,3\text{ °C})}$					
= 0,45	= 0,46	= 0,47	= 0,48	= 0,49	= 0,5
$\frac{P_s(-1,1\text{ °C})}{P_s(43,3\text{ °C})}$					
= 0,51	= 0,52	= 0,53	= 0,54	= 0,55	= 0,56
$\frac{P_s(-1,1\text{ °C})}{P_s(43,3\text{ °C})}$					
= 0,57	= 0,58	= 0,59	= 0,6	= 0,61	= 0,62

# METODOLOGÍA

Planteamiento de las funciones objetivo.  
Se analizan en total 234 funciones objetivo.

Función	Función	Función	Función	Función	Función
$\frac{P_s(-1,1\text{ °C})}{P_s(43,3\text{ °C})}$					
= 0,63	= 0,64	= 0,65	= 0,66	= 0,67	= 0,68
$\frac{P_s(-1,1\text{ °C})}{P_s(43,3\text{ °C})}$					
= 0,69	= 0,7	= 0,71	= 0,72	= 0,73	= 0,74
$\frac{P_s(-1,1\text{ °C})}{P_s(43,3\text{ °C})}$					
= 0,75	= 0,76	= 0,77	= 0,78	= 0,79	= 0,8
$\frac{P_s(-1,1\text{ °C})}{P_s(43,3\text{ °C})}$					
= 0,81	= 0,82	= 0,83	= 0,84	= 0,85	= 0,86
$\frac{P_s(-1,1\text{ °C})}{P_s(43,3\text{ °C})}$	$\frac{P_s(-1,1\text{ °C})}{P_s(43,3\text{ °C})}$	$\frac{P_s(-1,1\text{ °C})}{P_s(43,3\text{ °C})}$	$\frac{P_s(-1,1\text{ °C})}{P_s(43,3\text{ °C})}$		
= 0,87	= 0,88	= 0,89	= 0,9		

# METODOLOGÍA

Se combinan los datos, cálculos, restricciones y funciones objetivo en un problema de MINLP para obtener los resultados con Solver de Excel

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
2	Grupo nj	Valencia vi	Tc (K)	Pc (bar)	Vc(cm <sup>3</sup> /mol)	Tb (K)	ni(# de átomos)	Cpl(J/mol*K)	M(g/mol)	nj(#de grupos)
3	-CH <sub>3</sub> -	1	0,0141	-0,0012	65	23,58	4	36,8	15,04	1
4	-CH <sub>2</sub> -	2	0,0189	0	56	22,88	3	30,4	14,03	1
5	-CH=	3	0,0164	0,002	41	21,74	2	21	13,02	1
6	.=C=	4	0,0067	0,0043	27	18,25	1	7,36	12,01	1
7	-OH	1	0,0741	0,0112	28	92,88	2	44,8	17,01	1
8	-O-	2	0,0168	0,0015	18	22,42	1	35	16	1
9	-NH <sub>2</sub>	1	0,0243	0,0109	38	73,23	3	58,6	16,03	1
10	-NH-	2	0,0295	0,0077	35	50,17	2	43,9	15,02	1
11	-N=	3	0,0169	0,0074	9	11,74	1	31	14,01	1
12	-S-	2	0,0119	0,0049	54	68,78	1	33	32,07	1
13	-SH	1	0,0031	0,0084	63	63,56	2	44,8	33,08	1
14	-F	1	0,0111	-0,0057	27	-0,03	1	17	19	1
15	-Cl	1	0,0105	-0,0049	58	38,13	1	36	35,45	1
16	CH <sub>2</sub> =	1	0,0113	-0,0028	56	18,18	3	21,8	14,03	1
17	CH=	2	0,0129	-0,0006	46	24,96	2	21,3	13,02	1
18	>C.=	3	0,0117	0,0011	38	24,14	1	15,9	12,01	1
19								Σgrupos(nj)		16
20								fmax		6
21								G. nitrógeno		3
22								G. halógeno		2

# METODOLOGÍA

El método de resolución empleado es el **GRG no lineal** (gradiente reducido generalizado)

Parámetros de Solver

Establecer objetivo:  ↑

Para:  Máx  Mín  Valor de:

Cambiando las celdas de variables:  ↑

Sujeto a las restricciones:

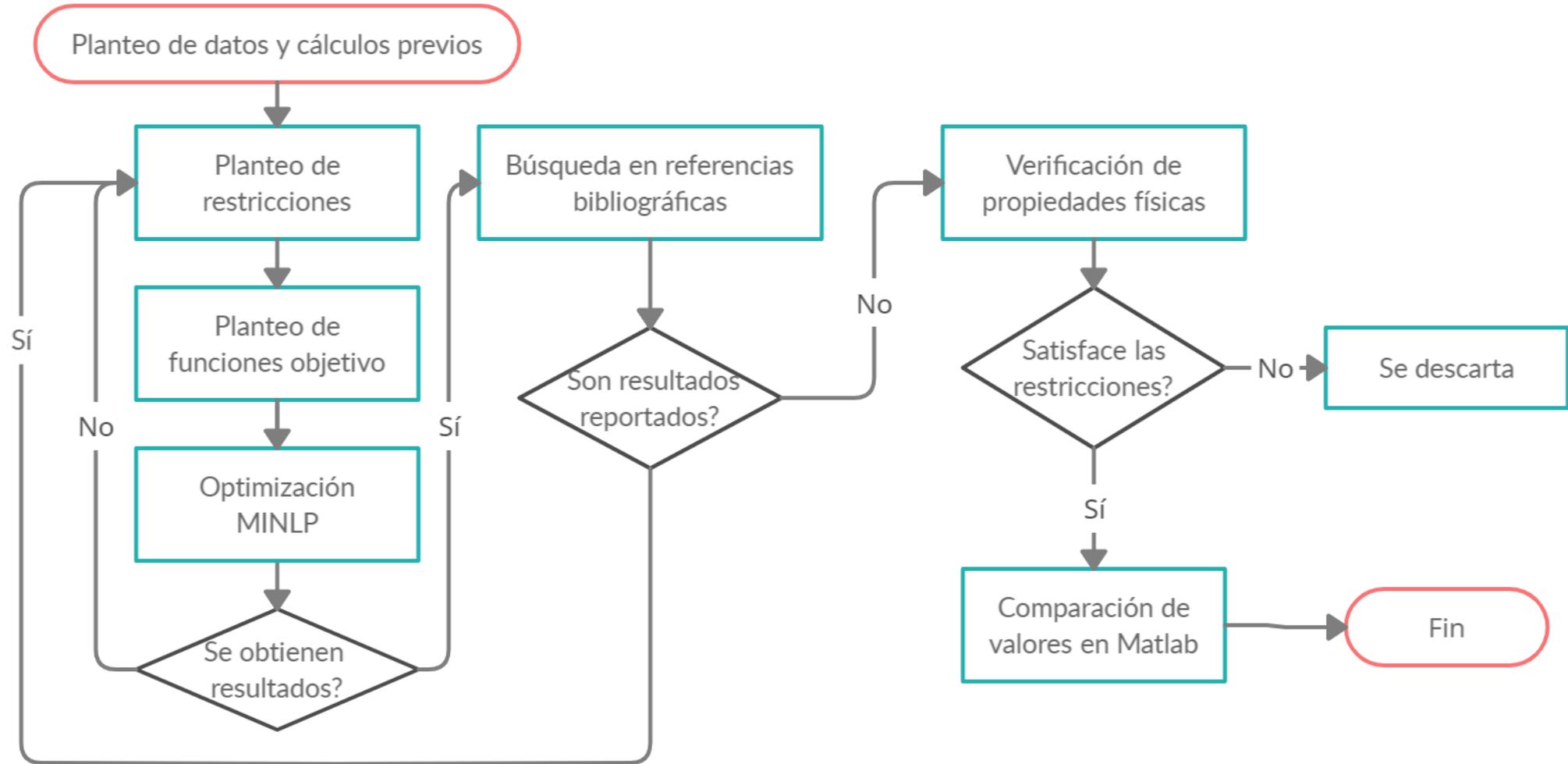
- SK\$19 = 2
- SJ\$3:SJ\$18 >= 0
- SJ\$3:SJ\$18 <= 7
- SJ\$3:SJ\$18 = entero
- SD\$53 <= 32,2
- SJ\$16 <= 1
- SJ\$19 >= 2
- SJ\$22 >= 0
- SJ\$21 <= 1
- SJ\$21 >= 0
- SJ\$19 <= 14
- SJ\$20 <= 10
- SD\$54 >= 18400

Convertir variables sin restricciones en no negativas

Método de resolución:  ↓

Botones: Agregar, Cambiar, Eliminar, Restablecer todo, Cargar/Guardar, Opciones

# METODOLOGÍA



## Programación en Matlab

Se traduce todo el problema a matrices y vectores y se utiliza la función “ga” (genetic algorithm) para resolver el problema MINLP

```
Editor - C:\Users\sebas\solver4.m
objetivo4.m x nonconInt4.m x solver4.m x +
1 -   clc;clear
2 -   rng(1, 'twister')
3 -   A=[-1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1
4       0 0 0 0 1 0 1 1 1 0 0 1 1 0 0 0
5       8.7952 7.2656 5.019 1.75904 10.7072 8.365 14.0054
6       0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0
7       0 0 0 0 0 0 -1 -1 -1 0 0 0 0 0 0 0
8       0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 -1 -1 0 0 0
9       1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
10      0 0 0 0 0 0 1 1 1 0 0 0 0 0 0 0
11      1 0 -1 -2 1 0 1 0 -1 0 1 1 1 1 0 -1
12      -1 0 1 2 -1 0 -1 0 1 0 -1 -1 -1 -1 0 1];
13 -   b=[-2;10;32.2;1;0;0;14;1;2.00001;-1.99999];
```

## Programación en Matlab

Se traduce todo el problema a matrices y vectores y se utiliza la función “ga” (**genetic algorithm**) para resolver el problema MINLP

```
Editor - C:\Users\sebas\solver4.m
objetivo4.m x nonlconInt4.m x solver4.m x +
15 - lb=[0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0];
16 - ub=[7,7,7,7,7,7,7,7,7,7,7,7,7,7,7];
17
18 - fun=@objetivo4;
19 - intcon=[1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16];
20 - nvar=length(lb);
21 - nonlcon=@nonlconInt4;
22
23 %SOLVER
24 - [x,fval] =ga(fun,nvar,A,b,[],[],lb,ub,nonlcon,intcon);
25
```

# CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

**ANÁLISIS DE RESULTADOS**

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se obtuvo un total de treinta y nueve moléculas diferentes que cumplen con las restricciones propuestas para este problema y que son estructuralmente factibles

Molécula	$\Delta H_v(-1, 1\text{ }^\circ\text{C})$ J/mol	$C_{pl}(21, 1\text{ }^\circ\text{C})$ J/mol K	$P_s(-1, 1\text{ }^\circ\text{C})$ bar	$P_s(43, 3\text{ }^\circ\text{C})$ bar	$\frac{\Delta H_v}{C_{pl}}$
NH <sub>2</sub> F	24552,5984	18,0684	1,0277	4,9280	1358,86
CH <sub>3</sub> NHF	23942,1418	23,3503	1,0054	4,7649	1025,34
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	23543,1524	24,856	1,1567	4,7298	947,18
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	23392,0864	25,9554	1,1824	4,9978	901,24
NHFOF	23251,6928	26,9831	1,0597	5,3716	861,71
CH <sub>2</sub> CINF <sub>2</sub>	22886,7990	31,40	1,04	4,90	728,77
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F	22878,5280	27,3894	1,1946	5,0199	835,30
CH <sub>3</sub> OOF	22660,6211	29,5882	1,2528	5,6324	765,86
CH <sub>2</sub> = CFCH <sub>3</sub>	22399,5024	21,86	1,35	5,42	1024,28
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	22393,8948	29,2058	1,2528	5,2791	766,76
FCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> F	22360,3623	31,02	1,26	5,65	720,78
HSF	22298,8259	14,7702	1,5066	6,2603	1509,71
CF <sub>3</sub> NHF	22186,2568	28,5031	1,2661	5,9232	778,37
CH <sub>3</sub> Cl	22042,1143	17,3992	1,5898	6,2009	1266,84
CH <sub>2</sub> = CFCH <sub>2</sub> F	21960,8005	24,4019	1,4072	5,7774	899,96
CH <sub>2</sub> = CHCHF <sub>2</sub>	21913,3396	23,44	1,42	5,81	934,63
CH <sub>2</sub> = CFOF	21868,9936	25,50	1,44	6,13	857,56
CH <sub>3</sub> OCF <sub>3</sub>	21579,7553	31,1082	1,4735	6,1724	693,69
CH <sub>2</sub> FCI	21505,7869	19,9326	1,6538	6,6097	1078,92

Se obtuvo un total de treinta y nueve moléculas diferentes que cumplen con las restricciones propuestas para este problema y que son estructuralmente factibles

Molécula	$\Delta H_v(-1, 1\text{ °C})$ J/mol	$C_{pl}(21, 1\text{ °C})$ J/mol K	$P_s(-1, 1\text{ °C})$ bar	$P_s(43, 3\text{ °C})$ bar	$\frac{\Delta H_v}{C_{pl}}$
FOCl	21411,4209	21,0320	1,7083	7,0594	1018,04
SF <sub>2</sub>	21411,4209	21,0320	1,7083	7,0594	1018,04
CH <sub>3</sub> NCH <sub>3</sub> F	21220,2707	29,0624	1,8124	7,2894	730,16
CHF <sub>2</sub> Cl	21082,0248	21,749	1,7378	6,9556	969,33
CF <sub>3</sub> CF = CH <sub>2</sub>	20904,3092	27,02	1,68	6,70	773,62
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NF <sub>2</sub>	20801,6204	31,5958	1,8932	7,8059	658,36
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	20587,3602	17,5904	2,7103	9,4976	1170,37
CF <sub>3</sub> Cl	20401,9149	22,5520	1,9796	7,6439	904,66
CH <sub>2</sub> = CHNF <sub>2</sub>	20332,3303	25,83	2,15	8,61	786,97
NHF <sub>2</sub>	20042,6460	18,6181	2,6921	10,9602	1076,51
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	19612,9072	20,1238	2,8521	10,2168	974,61
NF <sub>2</sub> Cl	19537,5151	24,139	2,6532	10,4145	809,37
CH <sub>3</sub> OF	19502,9465	21,2232	2,9862	11,0069	918,94
CHF = CF <sub>2</sub>	19414,5594	21,07	2,64	9,88	921
CH <sub>2</sub> = CHF	19190,1099	14,36	3,20	11,20	1335,99
CF <sub>2</sub> = CF <sub>2</sub>	19087,2450	23,85	2,76	10,37	800,22
CH <sub>2</sub> OF <sub>2</sub>	18967,4146	23,7566	3,1516	11,8755	798,40
F <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	18883,7228	24,8560	3,3122	12,8578	759,72
CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	18883,7228	24,8560	3,3122	12,8578	759,72
CH <sub>2</sub> = CF <sub>2</sub>	18634,2706	17,13	3,35	11,76	1087,41

Se encontró que seis de las treinta y nueve moléculas halladas, no están reportadas como candidatas a refrigerantes en bibliografía científica oficial.

## RESULTADOS CON SOLVER DE MATLAB

	<b>Config. 6</b>	<b>Config. 8</b>	<b>Config. 3</b>
Función	$\frac{\Delta H_v}{1 + C_{pl}}$	$\cos\left(\frac{\Delta H_v}{C_{pl}}\right)$	$\cos\left(\frac{C_{pl}}{\Delta H_v}\right)$
Optimización	Maximizar	Maximizar	Minimizar
Valor objetivo	766,15	0,9925	0,9999
Molécula resultante	CH <sub>2</sub> OF <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> = CFCH <sub>3</sub>	F <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
$\Delta H_v$ (-1,1 °C) J/mol	18967,41	22845,53	18883,72
$C_{pl}$ (21,1 °C) J/mol K	23,75	21,86	24,85
$P_s$ (-1,1 °C) bar	3,15	1,35	3,31
$P_s$ (43,3 °C) bar	11,87	5,42	12,85
$\frac{\Delta H_v}{C_{pl}}$	798,62	1045,08	759,72

Se encontró que seis de las treinta y nueve moléculas halladas, no están reportadas como candidatas a refrigerantes en bibliografía científica oficial.

## RESULTADOS CON SOLVER DE MATLAB

	<b>Config. 6</b>	<b>Config. 8</b>	<b>Config. 3</b>
Función	$\frac{\Delta H_v}{1 + C_{pl}}$	$\cos\left(\frac{\Delta H_v}{C_{pl}}\right)$	$\cos\left(\frac{C_{pl}}{\Delta H_v}\right)$
Optimización	Maximizar	Maximizar	Minimizar
Valor objetivo	1332,4	0,8764	-0.9999
Molécula resultante	SF <sub>2</sub>	FCH = CHCH <sub>3</sub>	FCI
$\Delta H_v$ (-1,1 °C) J/mol	22668.56	23584,64	18313,58
$C_{pl}$ (21,1 °C) J/mol K	16,01	23,0396	12,66
$P_s$ (-1,1 °C) bar	1,22	1,01	3,92
$P_s$ (43,3 °C) bar	5,37	4,32	13,48
$\frac{\Delta H_v}{C_{pl}}$	1415,64	1023,66	1445,77

Se encontró que tres de las treinta y nueve moléculas halladas, no están reportadas como candidatas a refrigerantes en bibliografía científica oficial.

## COMPARACIÓN DE RESULTADOS

		EXCEL		MATLAB	
Función	Molécula	Valor objetivo	Molécula	Valor objetivo	
MÁX.	$\cos\left(\frac{\Delta H_v}{C_{pl}}\right)$	$\text{CH}_2 = \text{CFCH}_3$	0,9925	$\text{FCH} = \text{CHCH}_3$	0,8764
MÍN.	$\cos\left(\frac{C_{pl}}{\Delta H_v}\right)$	$\text{F}_2\text{O}_2$	0,9999	$\text{FCl}$	0.9999
MÁX.	$\frac{\Delta H_v}{1 + C_{pl}}$	$\text{CH}_2\text{OF}_2$	766,15	$\text{SF}_2$	1332,4

En el caso de las moléculas el  $\text{CH}_2 = \text{CFCH}_3$ ,  $\text{F}_2\text{O}_2$  y  $\text{CH}_2\text{OF}_2$  pueden ser consideradas como candidatas a refrigerantes puesto que cumplen con todas las restricciones de las propiedades físicas expuestas en el trabajo de Duvedi & Achenie (1996).

## COMPARACIÓN DE RESULTADOS

Función		EXCEL		MATLAB	
		Molécula	Valor objetivo	Molécula	Valor objetivo
MÁX.	$\cos\left(\frac{\Delta H_v}{C_{pl}}\right)$	$\text{CH}_2 = \text{CFCH}_3$	0,9925	$\text{FCH} = \text{CHCH}_3$	0,8764
MÍN.	$\cos\left(\frac{C_{pl}}{\Delta H_v}\right)$	$\text{F}_2\text{O}_2$	0,9999	$\text{FCI}$	0.9999
MÁX.	$\frac{\Delta H_v}{1 + C_{pl}}$	$\text{CH}_2\text{OF}_2$	766,15	$\text{SF}_2$	1332,4

Para la molécula  $\text{CH}_2\text{OF}_2$ , un isómero con la misma fórmula molecular es reportado por el National Center for Biotechnology Information (NCBI, 2021) en la forma de  $\text{F}_2\text{CHOH}$ , sin embargo, la molécula encontrada por Solver de Excel es de la forma  $\text{FCH}_2\text{OF}$  por la combinación de los grupos moleculares considerados, lo que hace que dicha molécula sea un nuevo resultado.

## COMPARACIÓN DE RESULTADOS

		EXCEL		MATLAB	
	Función	Molécula	Valor objetivo	Molécula	Valor objetivo
MÁX.	$\cos\left(\frac{\Delta H_v}{C_{pl}}\right)$	$\text{CH}_2 = \text{CFCH}_3$	0,9925	$\text{FCH} = \text{CHCH}_3$	0,8764
MÍN.	$\cos\left(\frac{C_{pl}}{\Delta H_v}\right)$	$\text{F}_2\text{O}_2$	0,9999	$\text{FCl}$	0.9999
MÁX.	$\frac{\Delta H_v}{1 + C_{pl}}$	$\text{CH}_2\text{OF}_2$	766,15	$\text{SF}_2$	1332,4

# CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

ANÁLISIS DE RESULTADOS

**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

## CONCLUSIONES

- Se puede encontrar un satisfactorio conjunto de funciones matemáticas que con su correspondiente optimización permiten encontrar moléculas de refrigerante.
- Relacionar la entalpía de vaporización ( $\Delta H_v$ ) con el calor específico del líquido ( $C_{pl}$ ) de una molécula refrigerante por medio de una función matemática diferente a las ya propuestas en la literatura referente al estudio extiende las posibilidades de hallar nuevas moléculas que se puedan usar en aplicaciones de refrigeración, además se puede relacionar las presiones de vapor en funciones matemáticas para obtener nuevos resultados.

## CONCLUSIONES

- Las moléculas candidatas a refrigerantes  $\text{CH}_2=\text{CFCH}_3$ ,  $\text{F}_2\text{O}_2$ , y  $\text{CH}_2\text{OF}_2$  cumplen con todos los requerimientos estimados en el planteamiento de este problema gracias al uso de la herramienta solver de Excel que proporciona valores satisfactorios en la optimización de todas las funciones objetivo evaluadas durante la investigación. Solver demostró una gran adaptabilidad y facilidad de manejo en el planteamiento y resolución de problemas de programación no lineal de enteros mixtos (MINLP por sus siglas en inglés), adicionalmente éstas no han sido reportadas en la literatura como moléculas candidatas a refrigerantes.

- En la evaluación con Matlab de las funciones objetivo que proporcionaron las nuevas moléculas de refrigerante usando Solver de Excel se encuentran las moléculas:  $\text{FCH} = \text{CHCH}_3$ ,  $\text{FCl}$ , y  $\text{SF}_2$  que cumplen con las propiedades físicas del problema pero que ya han sido reportadas en bibliografía, esto debido a la diferencia de cada algoritmo al iniciar el proceso de búsqueda de la mejor solución.

- Explorar la mayor cantidad de modificaciones factibles a las restricciones y ecuaciones que relacionen las propiedades físicas de interés como la entalpía de vaporización o el calor específico del líquido aumentará la posibilidad de encontrar nuevos resultados, se puede elegir entre varios modelos matemáticos que estén reportados en la literatura y modificarlos de acuerdo a los requerimientos. El alcance de dicho análisis se limitó al tiempo disponible para el proceso de realización de el presente trabajo de titulación pero se recomienda continuar con el análisis en trabajos futuros para encontrar más moléculas candidatas a refrigerantes.

- Se recomienda además que las funciones objetivo modificadas o planteadas relacionen únicamente dos variables como por ejemplo la entalpía de vaporización y el calor específico del líquido o la relación de las presiones de vapor a la mayor y menor temperatura.
- Para continuar ampliando la región de soluciones factibles en el problema de diseño de refrigerantes se recomienda probar el uso de algoritmos diferentes al GRG no lineal usado en este trabajo; puede usarse el algoritmo Simplex LP o Evolutionary en el caso de que se cumplan las condiciones necesarias para usar cada uno de dichos algoritmos integrados en Solver de Excel.

# GRACIAS

**UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS ESPE SEDE LATACUNGA**

**CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

**DISEÑO DE REFRIGERANTES MEDIANTE OPTIMIZACIÓN DE LA  
ESTRUCTURA MOLECULAR**

**AUTOR: ESPINEL CADENA, PABLO SEBASTIAN**  
**DIRECTOR: TUZA ALVARADO, PABLO VINICIO D. Sc.**

