



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA
QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

***MODIFICACIÓN DE DOS ECUACIONES DE
ESTADO CÚBICAS SIMPLES PARA LA
CORRELACIÓN Y PREDICCIÓN DE
PROPIEDADES P-V-T DE COMPUESTOS
POLARES Y NO POLARES.***

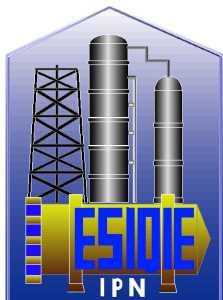
TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
*MAESTRO EN CIENCIAS***

P R E S E N T A:

MARÍA DEL PILAR USCANGA HERNÁNDEZ

DIRECTOR: DR. RICARDO MACÍAS SALINAS



MÉXICO, D.F.

NOVIEMBRE DEL 2013



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 17:00 horas del día 10 del mes de Septiembre del 2014 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:
“Modificación de dos ecuaciones de estado cubicas para la correlación y predicción de propiedades P-V-T de compuestos polares y no-polares”.

Presentada por el alumno:

USCANGA
 Apellido paterno

HERNÁNDEZ
 Apellido materno

MARÍA DEL PILAR
 Nombre(s)

Con registro:

B	9	9	0	7	3	5
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

DR. RICARDO MACÍAS SALINAS

DR. SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ

DR. CHRISTIAN BOUCHOT



DR. ABEL ZÚÑIGA MORENO

DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ

DR. OCTAVIO ELIZALDE SOLÍS

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
 SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
 EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. ELÍAS RAMÍREZ SALINAS




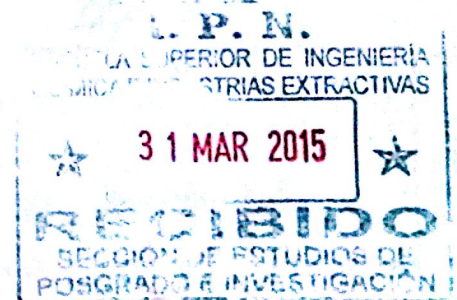
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 31 del mes de Marzo del año 2015, el (la) que suscribe I.Q. María del Pilar Uscanga Hernández alumno(a) del Programa de Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Química, con número de registro 143486, adscrito(a) a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) Dr. Ricardo Macías Salinas y cede los derechos del trabajo titulado Modificación de dos ecuaciones de estado cúbicas simples para la correlación y predicción de propiedades P-V-T de compuestos polares y no polares, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones pilar_uscanga@hotmail.com; rms@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


I.Q. María del Pilar Uscanga Hernández



Modificación de dos Ecuaciones de estado
cúbicas simples para la Correlación y
Predicción de Propiedades P - V - T de
compuestos polares y no polares.

María del Pilar Uscanga Hernández

Noviembre del 2013

Agradecimientos

A Dios porque cada día me llena de fortaleza y de esperanza y sobre todo porque a través de las lecciones diarias me hace ver que se puede lograr lo que uno se proponga, gracias por acompañarme siempre.

Doy gracias a mis queridos padres Efraín Uscanga Carrasco y Saturnina Hernández Villeda, por su incondicional apoyo y por guiarme para ser una persona de bien a través de su ejemplo.

A mi hermosa princesita Stephany por esa entereza con la que vive día a día, por su inocente ternura y alegría que me impulsa y enseña a ser mejor persona.

A mi esposo Leo, por su apoyo y compañía y por compartir la vida a mi lado.

A mis hermanos Miguel, Elizett y Efraín por ser mis compañeros de juegos en la niñez y mis amigos de toda la vida y sobre todo por tenerlos como hermanos.

A mis sobrinas Katia, Adriana, Jocelyn y Melanie por ser esa chispa que nos alegra todos los días.

A Sandra y Jaqueline por ser parte de esta familia y por el apoyo que me han brindado.

Al Doctor Ricardo Macías Salinas por su valiosa guía para lograr la realización de este trabajo.

Resumen

Se realizó una modificación a las ecuaciones cúbicas de estado de Peng-Robinson y Soave con el fin de mejorar esencialmente la determinación de propiedades volumétricas y de equilibrio de fases de compuestos polares y no polares como es el agua, metanol, CO₂ y propano. Para lograr lo anterior, se incorporó la función α de Melhem et al. (1989) en el término atractivo de las ecuaciones de estado. Esta función α permite extrapolaciones razonables arriba del punto crítico. Por otro lado, se introdujo un parámetro de traslación en volumen dependiente de la temperatura con el propósito de mejorar la representación de volúmenes molares de la fase líquida. Para verificar la capacidad correlativa y predictiva de las ecuaciones de estado modificadas se verificaron y evaluaron en la representación de datos experimentales de equilibrio de fases y densidades del agua, metanol, CO₂ y propano en ambas fases (líquido y vapor) dentro de un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Los resultados que se obtuvieron corroboran las ventajas y la superioridad de las modificaciones propuestas en la representación de propiedades P - V - T de estos compuestos a diversas condiciones de temperatura y presión, incluyendo la línea de saturación, líquido comprimido y gas denso.

Abstract

A modification was made to the cubic equation of state of Peng-Robinson and Soave essentially in order to improve the determination of volumetric properties and phase equilibrium of polar and non-polar compounds such as water, methanol, CO₂, propane was performed. To achieve this, the function to be incorporated of Melhem et. al. (1989) in the attractive term the equations of state. This function α allows reasonable extrapolations above the critical point. On the other hand, a shifting parameter is introduced in the temperature dependent volume for the purpose of improving the representation of molar volumes of the liquid phase. To verify the correlative and predictive equations modified state is checked and evaluated in the representation of experimental data of phase equilibria and densities of water, methanol, CO₂ and propane in two phases (liquid and vapor) within a broad range of temperatures and pressures. The results obtained corroborate the advantages and superiority of the proposed changes in the representation of P-V-T properties of these compounds to various conditions of temperature and pressure, including the saturation line, compressed liquid and dense gas.

Índice General

<i>Agradecimientos</i>	III
<i>Resumen</i>	IV
<i>Abstract</i>	V
<i>Índice General</i>	VI
<i>Índice de Tablas</i>	VII
<i>Índice de Figuras</i>	VIII
<i>Nomenclatura</i>	1
<i>Introducción</i>	3
1. Ecuaciones de Estado Cúbicas	6
1.1 Ecuaciones de Estado del Tipo van der Waals	6
1.2 Funciones α	18
1.3 Traslación en volumen	24
2. Modificaciones Propuestas	28
2.1 Ecuación de Estado de Peng-Robinson	28
2.2 Ecuación de Estado de Soave – Redlich – Kwong	29
2.3 Función α de Melhem et al. (1982).....	30
2.4 Nueva Función de Traslación en Volumen.....	32
2.5 Determinación de los Parámetros Característicos.....	34
3. Aplicación de la Ecuación de Estado Modificada	40
3.1 Fluidos Puros Considerados	40
3.2 Representación de la Línea de Saturación Vapor-Líquido.....	43
3.3 Predicción de Densidades en la Región de una Fase	69
<i>Conclusiones y Recomendaciones</i>	79
<i>Bibliografía</i>	81
<i>Apéndice</i>	84

Índice de Tablas

<i>1-1. Algunas expresiones $\alpha(T_i)$ para EdECs</i>	<i>18</i>
<i>3-1. Algunas propiedades físicas del agua</i>	<i>41</i>
<i>3-1a. Algunas propiedades físicas del metanol</i>	<i>42</i>
<i>3-1b. Algunas propiedades físicas del CO₂</i>	<i>42</i>
<i>3-1c. Algunas propiedades físicas del Propano</i>	<i>43</i>
<i>3-2. Parámetros optimizados y valores de DAP para el agua</i>	<i>45</i>
<i>3-3. Parámetros optimizados y valores de DAP para el metanol</i>	<i>46</i>
<i>3-4. Parámetros optimizados y valores de DAP para el CO₂</i>	<i>46</i>
<i>3-5. Parámetros optimizados y valores de DAP para el propano</i>	<i>47</i>
<i>3-6. Predicción de Densidades fuera de la Curva de Saturación (Agua)</i>	<i>70</i>
<i>3-7. Predicción de Densidades fuera de la Curva de Saturación (Propano)</i>	<i>71</i>
<i>3-8. Predicción de Densidades fuera de la Curva de Saturación (Metanol)</i>	<i>71</i>
<i>3-9. Predicción de Densidades fuera de la Curva de Saturación (CO₂)</i>	<i>72</i>

Índice de Figuras

<i>1-1. Clasificación de las ecuaciones de estado según Valderrama (2003)</i>	7
<i>2-1. Algoritmo de cálculo para la presión de vapor</i>	38
<i>3-1. Correlación de densidades saturadas vapor-líquido para el agua</i>	49
<i>3-2. Desviaciones relativas para la presión de vapor del agua</i>	50
<i>3-3. Desviaciones relativas para la densidad del líquido saturado del agua</i>	51
<i>3-4. Desviaciones relativas para la densidad del vapor saturado del agua</i>	52
<i>3-5. Correlación de densidades saturadas vapor-líquido para el metanol</i>	55
<i>3-6. Desviaciones relativas para la presión de vapor del metanol</i>	57
<i>3-7. Desviaciones relativas para la densidad del líquido saturado del metanol</i>	58
<i>3-8. Desviaciones relativas para la densidad del vapor saturado del metanol</i>	59
<i>3-9. Correlación de densidades saturadas vapor-líquido para el CO₂</i>	60
<i>3-10. Desviaciones relativas para la presión de vapor del CO₂</i>	62
<i>3-11. Desviaciones relativas para la densidad del líquido saturado del CO₂</i>	63
<i>3-12. Desviaciones relativas para la densidad del vapor saturado del CO₂</i>	64
<i>3-13. Correlación de densidades saturadas vapor-líquido para el propano</i>	65
<i>3-14. Desviaciones relativas para la presión de vapor del propano</i>	67
<i>3-15. Desviaciones relativas para la densidad del líquido saturado del propano</i>	68
<i>3-16. Desviaciones relativas para la densidad del vapor saturado del propano</i>	69
<i>3-17. Predicción de isotermas de densidad para el agua (EdEC original)</i>	73
<i>3-18. Predicción de isotermas de densidad para el agua (EdEC modificada)</i>	74
<i>3-19. Predicción de isotermas de densidad para el metanol (EdEC original)</i>	76
<i>3-20. Predicción de isotermas de densidad para el metanol (EdEC modificada)</i>	77
<i>3-21. Predicción de isotermas de densidad para el propano (EdEC original)</i>	85
<i>3-22. Predicción de isotermas de densidad para el propano (EdEC modificada)</i>	85
<i>3-23. Predicción de isotermas de densidad para el CO₂ (EdEC original)</i>	86
<i>3-24. Predicción de isotermas de densidad para el CO₂ (EdEC modificada)</i>	87

Nomenclatura

ϕ	Coeficiente de fugacidad
ϕ^L	Coeficiente de fugacidad del líquido
ϕ^V	Coeficiente de fugacidad del vapor
R	Constante de gas ideal
d	Cuarto parámetro en una EdEC
ρ_c	Densidad crítica
ρ_L	Densidad del líquido
ρ_l	Densidad del líquido
ρ_V	Densidad del vapor
ρ	Densidad molar
ω	Factor acéntrico
Z	Factor de compresibilidad
ζ	Factor de compresibilidad aparente
Z_c	Factor de compresibilidad crítico
Z_{RA}	Factor de compresibilidad de la ecuación de Rackett
Z_L	Factor de compresibilidad del líquido
Z_V	Factor de compresibilidad del vapor
α	Función dependiente de la temperatura en el parámetro a
α_0	Parámetro ajustable en la función α
α_1	Parámetro ajustable en la función α
χ_0	Parámetro ajustable en la función de traslación
χ_1	Parámetro ajustable en la función de traslación
A	Parámetro característico en la función α
B	Parámetro característico en la función α
C	Parámetro característico en la función α
L	Parámetro característico en la función α
m	Parámetro característico en la función α
n	Parámetro característico en la función α
p	Parámetro característico en la función α
q_1	Parámetro característico en la función α
κ_0	Parámetro característico en la función α

κ_1	Parámetro característico en la función α
a	Parámetro de atracción
A	Parámetro de atracción adimensional
b	Parámetro de repulsión
B	Parámetro de repulsión adimensional
c	Parámetro de traslación
β	Parámetro en la EdE de Fuller
A_j	Parámetros característicos en la función α ($j = 0 \rightarrow 2$)
c_j	Parámetros característicos en la función α ($j = 1 \rightarrow 3$)
d_j	Parámetros característicos en la función α ($j = 1 \rightarrow 3$)
m_j	Parámetros característicos en la función α ($j = 1 \rightarrow 4$)
M	Peso molecular
P	Presión
P_c	Presión crítica
P_f	Presión de fusión
P^s	Presión de saturación
e	Quinto parámetro en una EdEC
T	Temperatura
T_c	Temperatura crítica
T_b	Temperatura de ebullición normal
T_f	Temperatura de fusión
T_r	Temperatura reducida
c	Tercer parámetro en una EdEC, parámetro de traslación
V_c	Volumen crítico
V	Volumen molar

Introducción

Las ecuaciones de estado cúbicas (EdEC) tienen actualmente gran popularidad y un extenso uso en el área de la Ingeniería Química. A pesar de su relativa simplicidad matemática, dichas relaciones P - V - T representan aceptablemente propiedades volumétricas, calorimétricas y de equilibrio de fases de sustancias puras con estructuras moleculares de sencillas a moderadamente complejas dentro de un amplio intervalo de presiones y temperaturas. Las propiedades termodinámicas producidas por este tipo de ecuaciones de estado son particularmente útiles en el diseño, el análisis y la optimización de procesos químicos. Consecuentemente, las EdECs han experimentado a través de los años una evolución natural en cuanto a sus capacidades correlativas y predictivas en la representación de propiedades termodinámicas de fluidos puros y sus mezclas (Malanowski y Anderko, 1992; Wei y Sadus, 2000; Poling et al., 2001; Valderrama, 2003). Actualmente, se cuentan con EdECs que proporcionan resultados altamente satisfactorios para ciertas sustancias en intervalos relativamente amplios de densidad.

A pesar de que se han reportado en la literatura numerosos desarrollos y modificaciones en el área de ecuaciones de estado cúbicas, al respecto, existen aún varios puntos por mejorar los cuales incluyen: (1) estimación de propiedades termodinámicas cerca del punto crítico vapor-líquido, (2) cálculo de propiedades volumétricas en la fase líquida, (3) aplicación a fluidos puros altamente polares y asociativos, y (4) predicción de propiedades termodinámicas a presiones extremadamente altas y a temperaturas arriba y debajo de su punto crítico.

El objetivo de este trabajo es minimizar las desviaciones producidas en la aplicación de algunos de los puntos antes expuestos, esto mediante la incorporación de la

función α de Melhem et al. (1989) y el uso de una traslación en volumen en la EdEC de Peng-Robinson (1976) y en la EdEC de Soave (1972). La EdEC modificada será capaz de producir mejores aproximaciones a la región crítica. Así mismo, las modificaciones propuestas mejorarán sustancialmente la determinación de propiedades volumétricas de fluidos puros altamente polares a condiciones de líquido saturado, líquido comprimido y gas denso.

La EdEC propuesta por Peng-Robinson (1976) fue elegida ya que entre las EdECs de dos parámetros más populares y utilizados, la formulación de Peng-Robinson es la que mejor representa el volumen molar de un fluido puro en la fase líquida y es utilizada en simuladores en la industria química. Para efectos de validar y evaluar las modificaciones propuestas, se seleccionó al agua, así como el CO₂, metanol y propano como caso de trabajo ya que son sustancias polares y no polares muy estudiadas para la cual se han reportado una extensa cantidad de datos experimentales confiables en amplios intervalos de temperatura y presión.

La ecuación propuesta por Soave (1972), fue elegida debido a que desde la introducción propuesta de la dependencia de la temperatura para el término atractivo y en la suposición de que una mejora en la reproducción de las condiciones de saturación de sustancias puras, conduce a una mejora para mezclas. Con la nueva forma de dicho término, la ecuación puede ser empleada para los cálculos de casi todos los compuestos no polares. Como en el caso anterior para validar y evaluar las modificaciones propuestas en este trabajo, se consideran las mismas sustancias antes mencionadas.

Estructura de la Tesis

El resto de esta tesis ha sido dividido en tres capítulos. El Capítulo 1 presenta una breve descripción de las EdECs más representativas hasta ahora reportadas en la literatura. El Capítulo 2 proporciona una descripción detallada de las modificaciones propuestas en este trabajo exponiendo las ecuaciones algebraicas involucradas junto con el método de cálculo empleado. La aplicación y validación de la nueva EdEC son presentadas en el Capítulo 3. Este capítulo presenta una lista de los parámetros optimizados para el caso de los fluidos estudiados, los resultados de la aplicación del modelo (en forma tabulada y gráfica) así como una discusión detallada de los mismos. Finalmente, al término de la tesis se incluye una lista de conclusiones y recomendaciones derivadas a partir del presente trabajo.

Capítulo 1

1. Ecuaciones de Estado Cúbicas

Este capítulo presenta una breve revisión y evaluación de las ecuaciones de estado cúbicas (EdEC) más representativas hasta ahora reportadas en la literatura. Así mismo, se discuten algunas de las más importantes funciones α hasta ahora desarrolladas e incorporadas en el término de atracción de la EdEC para mejorar el cálculo de las presiones de saturación de un fluido puro. Finalmente, se presentan algunos métodos basados en la traslación en volumen para la obtención de mejores estimaciones del volumen molar en la fase líquida.

1.1 Ecuaciones de Estado del Tipo van der Waals

En su revisión del estado del arte en EdECs, Valderrama (2003) presenta una clasificación de los varios tipos de ecuaciones de estado hasta ahora desarrolladas. La Figura 1-1 muestra dicha clasificación donde las EdEs del tipo van der Waals puede ser cúbicas y no-cúbicas en volumen. Todos estos tipos de EdEs consideran que el factor de compresibilidad Z puede ser calculado a partir de dos contribuciones:

$$Z = Z^{\text{rep}} + Z^{\text{att}} \quad (1-1)$$

donde Z^{rep} es un factor de compresibilidad debido a fuerzas repulsivas entre moléculas mientras que Z^{att} corresponde a un factor de compresibilidad debido a los efectos por atracciones intermoleculares.

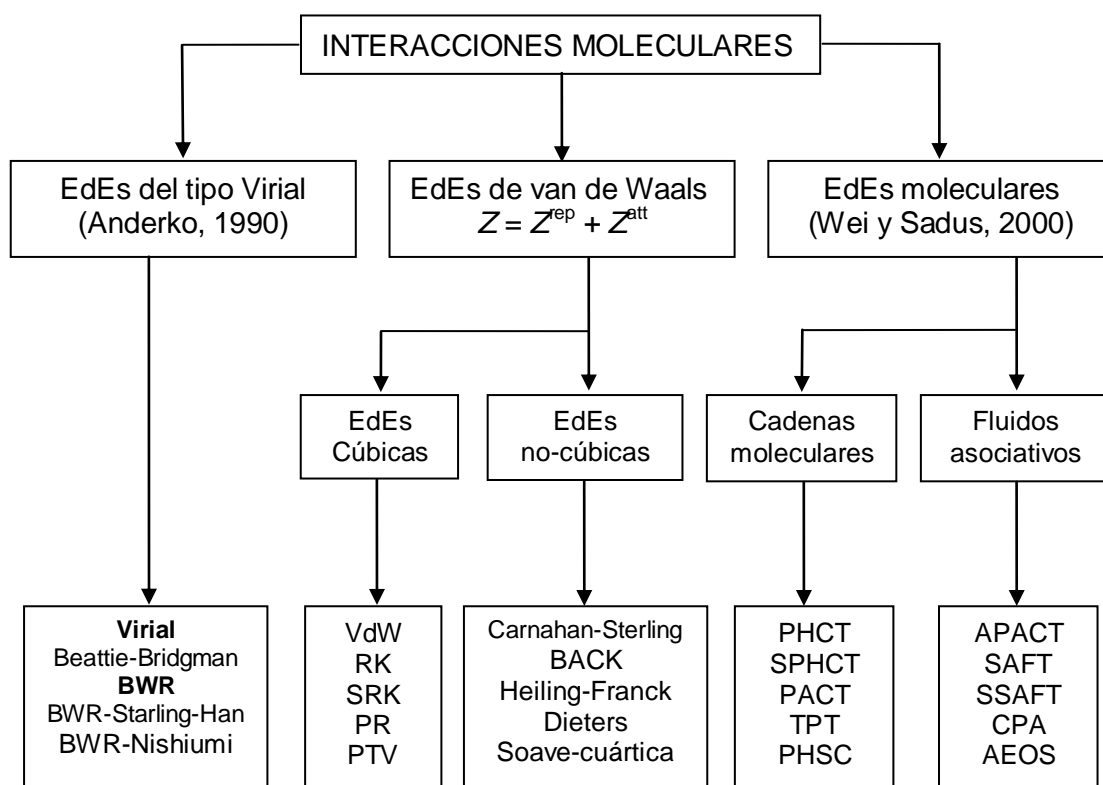


Figura 1-1. Clasificación de las ecuaciones de estado según Valderrama (2003)

EdE de van der Waals

La primera EdE que representó razonablemente ambas fases (gas y líquido) fue la propuesta por van der Waals en 1873 (Rowlinson, 1988). La formulación original de la EdE de van der Waals fue la siguiente:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = (1 - a)(1 - b)(1 + \alpha t) \quad (1-2)$$

En la ecuación de arriba, P es la presión externa, V es el volumen molar, b es un múltiplo del volumen molar, a representa una “atracción específica”, y α es una constante relacionada con la energía cinética de las moléculas. Las bases de la derivación de la EdE de Van der Waals fueron tomadas del trabajo de Clausius (1857) quien afirmó que las desviaciones de la ley de Boyle eran causadas por atracciones intermoleculares (representadas por la constante a) y repulsiones (constante b).

Van de Waals desarrolló su EdE en forma intuitiva; asumió que las moléculas tienen un diámetro finito, haciendo que parte del volumen no tuviera movimiento molecular. Bajo estas condiciones, el número de colisiones aumenta provocando un aumento en la presión. Por lo tanto, la porción de volumen con movimiento molecular es $V - b$ donde b es una constante característica para cada fluido.

Otro factor considerado por Van der Waals fue la atracción intermolecular la cual disminuye con la presión. Tal disminución es proporcional al número de moléculas por unidad de volumen, e inversamente proporcional al volumen. En consecuencia, el efecto de las atracciones debido a fuerzas de cohesión es inversamente proporcional al cuadrado del volumen. La presión real se expresa en términos de la presión de gas ideal más un término correctivo a/V^2 :

$$P_{id} = P - \frac{a}{V^2} \quad (1-3)$$

En base a lo anterior, considerando el término $(V - b)$ y la ecuación de arriba, se obtiene la EdE de van der Waals en su forma actual:

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V^2} \quad (1-4)$$

Los dos términos del lado derecho de la Ec. (1-4) representan los efectos de fuerzas intermoleculares debido a repulsiones y atracciones entre moléculas, respectivamente. La EdE de van der Waals se reduce a la ley de gas ideal en el límite de volumen infinito. Dicha EdE ofrece dos características importantes:

- (1) las constantes a y b son válidas para ambas fases (gas y líquido), y
- (2) la EdE es capaz de predecir el punto crítico vapor-líquido.

Sin embargo, la Ec. (1-4) produce una pobre representación de las propiedades P - V - T en la fase líquida.

La EdE de van der Waals (Ec. 1-4) puede ser re-escrita de la siguiente forma:

$$V^3 - \left(\frac{RT}{P} + b \right) V^2 + \frac{aV}{P} - \frac{ab}{P} = 0 \quad (1-5)$$

La ecuación de arriba puede ser resuelta en forma analítica ya que es un polinomio cúbico en volumen. La ecuación cúbica en su forma general ha sido analizada en detalle por Martin (1979), Abbott (1979) y Vera et al. (1984). Entre estos autores, Abbott (1979) presentó la siguiente forma generalizada de la ecuación cúbica conteniendo 5 parámetros:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(V-\eta)}{(V-b)(V^2 + \delta V + \varepsilon)} \quad (1-6)$$

donde los parámetros característicos a , b , η , δ y ε pueden ser funciones de la temperatura. La mayoría de las EdECs satisfacen las siguientes condiciones en el punto crítico:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (1-7a, 1-7b)$$

La aplicación de dichas condiciones permite la determinación de los parámetros a y b en el punto crítico en términos de propiedades críticas (T_c y P_c). Por ejemplo, para la EdEC de van der Waals se tiene:

$$a_c = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, \quad b_c = \frac{1}{8} \cdot \frac{RT_c}{P_c} \quad (1-8a, 1-8b)$$

Para EdECs de dos parámetros, el valor del factor de compresibilidad en el punto crítico es un valor constante e independiente del fluido puro de interés. En el caso de la EdE de van der Waals $Z_c = 3/8$. Si la EdE contiene más de dos parámetros, el valor de Z_c es diferente para cada sustancia pura. Sin embargo, no se recomienda ajustar este parámetro para reproducir el valor experimental de Z_c ya que esto produce un sensible deterioro en el cálculo de la isoterma crítica.

A diferencia de van der Waals, Clausius (1880) fue uno de los primeros investigadores en proponer la dependencia en temperatura del término atractivo. Adicionalmente, Clausius incorporó un parámetro característico más en su EdE como sigue:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a/T}{(V+c)^2} \quad (1-9)$$

Clausius derivó la expresión de arriba asumiendo que las moléculas a bajas temperaturas no se mueven libremente, más bien forman grupos de moléculas los

cuales a su vez producen fuerzas de atracción mucho más fuertes. De hecho, el término de van der Waals a/V^2 es demasiado pequeño a bajas temperaturas. La EdEC de Clausius ha sido estudiada en detalle por Martin (1979) y Rowlinson (1988).

Redlich y Kwong (1949) propusieron la primera EdE del tipo van der Waals que fue ampliamente aceptada y usada como una herramienta práctica en cálculos de la fugacidad. Dicha EdEC satisface los límites de baja y alta densidad. La forma de la EdEC de Redlich y Kwong es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{\sqrt{T} \cdot V(V+b)} \quad (1-10)$$

con

$$a = 0.4278 \cdot \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c}, \quad b = 0.0867 \cdot \frac{RT_c}{P_c} \quad (1-11a, 1-11b)$$

Los resultados cuantitativos producidos por la Ec. (1-10) fueron considerados, en su tiempo, altamente satisfactorios. Esto motivó a varios investigadores a mejorar la EdE de Redlich-Kwong. Una de las modificaciones propuestas fue la dependencia en temperatura del parámetro a , esto con el fin de representar adecuadamente las presiones de saturación experimentales. Al respecto, Wilson (1964) fue el primero en presentar una función generalizada en temperatura para el parámetro a . En la Sección 1.2 se discute esta función y otras funciones reportadas en la literatura.

Basado en las ideas de Wilson, Soave (1972) presentó una EdEC similar a la desarrollada por Redlich y Kwong incorporando una nueva función (α) en temperatura del parámetro a :

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (1-12)$$

con

$$a = a_c \cdot \alpha(T_r, \omega) = 0.42747 \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \cdot \alpha \quad (1-13)$$

$$b = 0.08664 \cdot \frac{RT_c}{P_c} \quad (1-14)$$

Soave relacionó dicha función α en términos de la temperatura reducida T_r y del factor acéntrico de Pitzer ω . La función α de Soave representa una versión mejorada de la función α originalmente postulada por Wilson. A diferencia de este, Soave obtuvo su función α en forma más directa usando la Ec. (1-12) para reproducir la presión de saturación a $T_r = 0.7$ de varias sustancias mayormente no-polares. La EdEC de Soave es hoy en día una de las expresiones P - V - T más populares y utilizadas dentro de la industria química y del petróleo e incorporada como paquete termodinámico dentro de simuladores comerciales de procesos tales como ASPEN PLUS, PRO/II, HYSIM, etc.

La propuesta de Soave dio lugar a muchas modificaciones presentadas en la literatura con el fin de mejorar la predicción de ciertas propiedades. Al respecto, entre las modificaciones más notables se encuentran la presentada por Peng y Robinson (1976) con la siguiente EdE:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (1-15)$$

con

$$a = a_c \cdot \alpha(T_r, \omega) = 0.45724 \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \cdot \alpha \quad (1-16)$$

$$b = 0.0778 \cdot \frac{RT_c}{P_c} \quad (1-17)$$

A diferencia de Redlich y Kwong y de Soave, Peng y Robinson modificaron la dependencia en volumen del término de atracción (ver Ec. 1-15) con el fin de obtener un valor de Z_c más representativo para la mayoría de las sustancias puras. El valor de $Z_c = 0.307$ producido por la EdE de Peng y Robinson es menor al obtenido por Soave con su EdE ($Z_c = 0.333$). De esta manera, la EdE de Peng y Robinson proporciona mejores estimaciones de los volúmenes molares del líquido. Al igual que Soave, Peng y Robinson utilizaron la misma forma funcional para el parámetro α .

Como se mencionó anteriormente, todas las EdEs de dos parámetros que satisfacen la condición de criticidad (Ecs. 1-7a y 1-7b) predicen un valor constante de Z_c para cualquier fluido puro. Con el fin de incrementar la versatilidad de la EdECs, algunos autores presentaron expresiones de tres parámetros capaces de producir valores de Z_c dependientes de la sustancia pura a tratar. Entre las más sobresalientes, Fuller (1976) presentó una EdEC incorporando un tercer parámetro $c(T)$:

$$P = \frac{RT}{V - b(T)} - \frac{a(T)}{V[V + b(T) \cdot c(T)]} \quad (1-18)$$

Los tres parámetros característicos a , b , y c en la EdE de Fuller varían con la temperatura. Primero, el parámetro c se define en términos de la relación del co-volumen al volumen ($\beta = b/V$):

$$c = \frac{1}{\beta} \cdot \left(\sqrt{\frac{1}{\beta} - \frac{3}{4}} - \frac{3}{2} \right) \quad (1-19)$$

Los demás parámetros son obtenidos como sigue:

$$a = \Omega_a(\beta) \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \cdot \alpha(\beta, T_r, \omega) \quad (1-20)$$

$$b = \Omega_b(\beta) \cdot \frac{RT_c}{P_c} \quad (1-21)$$

$$\Omega_a(\beta) = \frac{(1+c\beta)^2 \Omega_b(\beta)}{\beta(1-\beta)^2(2+c\beta)} \quad (1-22)$$

$$\Omega_b(\beta) = \beta \cdot \frac{(1-\beta)(2+c\beta) - (1+c\beta)}{(1-\beta)^2(2+c\beta)} \quad (1-23)$$

El valor de Z_c puede ser calculado a partir de la EdE de Fuller mediante la siguiente expresión:

$$Z_c = \frac{(1-\beta_c)(2+c_c\beta_c) - (1+c_c\beta_c)}{(1-\beta_c)^2(2+c_c\beta_c)} \quad (1-24)$$

Fuller (1976) reportó que la aplicación de su EdEC produjo resultados altamente superiores en el cálculo de volúmenes molares del líquido saturado en comparación con la formulación de Soave. Adicionalmente, en la mayoría de los casos se obtuvieron mejores estimaciones de la presión de vapor que las calculadas por la EdE de Soave. La EdEC de Fuller puede ser también aplicada a fluidos polares con resultados aceptables. Otra EdEC de tres parámetros propuesta en la literatura fue la desarrollada por Heyen (1980):

$$P = \frac{RT}{V - b(T)} - \frac{a(T)}{V^2 + V[b(T) + c] - b(T)c} \quad (1-25)$$

Heyen propuso tres alternativas para la determinación del factor de compresibilidad aparente ζ : (1) igualarlo al valor experimental de Z_c , (2) considerarlo ajustable o (3) una función del factor acéntrico. Schmidt y Wenzel (1980) reconocieron el hecho de que la EdE de Soave predice satisfactoriamente los volúmenes molares del líquido para sustancias con factores acéntricos bajos, mientras que la EdE de Peng-Robinson es mejor para fluidos con valores moderados de ω . En base a lo anterior, estos autores analizaron la siguiente EdE generalizada:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V^2 + ubV + wb^2} \quad (1-26)$$

encontrando que el conjunto de valores de $w = -3\omega$ y $u = 1 - w$ producía la mejor interpolación entre las EdEs de Soave y Peng-Robinson. Los autores también propusieron correlaciones para el cálculo del valor de ζ en términos del factor acéntrico.

En base a la forma funcional de la EdE de Heyen, Patel y Teja (1982) presentaron la siguiente expresión:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + c(V - b)} \quad (1-27)$$

Los autores consideraron a ζ como un parámetro ajustable y dependiente de la temperatura (en el intervalo $0.9 < T_r < 1.0$) para la representación óptima de densidades.

Por su parte, Yu et al. (1986) y Yu y Lu (1987) analizaron los contornos de desviaciones para propiedades volumétricas en un diagrama $u-w$ obteniendo una relación óptima ($u-w=3$), diferente a la obtenida por Schmidt y Wenzel (1980). La EdE resultante es:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+c)+b(3V-c)} \quad (1-28)$$

donde $c = wb$.

Aunque las EdECs de tres parámetros pueden ser utilizadas para representar el valor correcto de Z_c para cualquier fluido puro, es necesario reconocer que dicha práctica puede producir resultados anómalos; e.g. las isothermas a baja y alta presión se distorsionan significativamente, más allá de lo permisible para propósitos de una modelación $P-V-T$ aceptable. Un posible remedio para este problema es considerar un factor de compresibilidad aparente ζ y tratarlo como un parámetro ajustable.

En un intento por mejorar la flexibilidad de las EdECs, otros autores presentaron sus desarrollos de EdECs en base a cuatro o cinco parámetros. Adachi et al. (1983) desarrollo la siguiente EdE de cuatro parámetros:

$$P = \frac{RT}{V-b_1} - \frac{a(T)}{(V-b_2)(V+b_3)} \quad (1-29)$$

A diferencia de otros investigadores, Adachi et al. utilizaron el parámetro ζ para optimizar la representación de la isoterma crítica. El valor de ζ obtenido por los autores fue mayor a Z_c . Con el fin de mejorar la descripción de las densidades saturadas del líquido, Sugie et al. (1989) propusieron un proceso de ajuste en la

representación exacta de dos datos experimentales de densidad del líquido para una sustancia pura. Otra EdEC de cuatro parámetros fue la propuesta por Trebble y Bishnoi (1987a, b):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + V(b+c) - (bc+d^2)} \quad (1-30)$$

En base a la ecuación de arriba, los autores optimizaron no solo el valor de ζ sino también el co-volumen crítico b_c , el cual representa la “rigidez” de la EdE [e.g. la pendiente $(\partial P/\partial V)_T$] a presiones altas. Así mismo, los autores establecieron la forma funcional de su EdEC calculando primero la isoterma crítica con $\zeta = Z_c$ y después optimizando b_c .

El mayor número de parámetros hasta ahora conocido en una EdEC es de cinco. Las EdECs de cinco parámetros resultan atractivas cuando un gran número de datos P - V - T de fluidos puros pretenden ser estudiados. Adachi et al. (1986) analizaron la representación gráfica formada entre el término de atracción y la densidad concluyendo que la siguiente EdEC de cinco parámetros:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)[V-c(T)]}{(V-b)[V-d(T)][V+e(T)]} \quad (1-31)$$

permite una representación exacta de las isothermas. Kumar y Starling (1982) también desarrollaron una EdEC de cinco parámetros fusionando los términos de repulsión y de atracción:

$$Z = \frac{1 + d_1(T)\rho + d_2(T)\rho^2}{1 + d_3(T)\rho + d_4(T)\rho^2 + d_5(T)\rho^3} \quad (1-32)$$

A diferencia de todas las EdECs presentadas anteriormente, la formulación de Kumar y Starling no satisface enteramente las condiciones de criticidad (Ecs. 1-7a y 1-7b) sobre-estimando la temperatura y la presión en el punto crítico. La Ec. (1-32), sin embargo, proporciona resultados tan exactos como los producidos por la EdE generalizada de Benedict-Webb-Rubin de 11 parámetros.

1.2 Funciones α

En la sección anterior se presentaron diferentes formas funcionales en volumen del término de atracción de una EdEC. Dichas expresiones fueron diseñadas con el fin de mejorar la representación de una o varias propiedades. Otra alternativa muy favorecida por varios investigadores consiste en encontrar una relación matemática apropiada para la función α que sea capaz de minimizar las desviaciones resultantes en la representación de las presiones de saturación de sustancias puras. La Tabla 1-1 muestra una lista de las funciones α más relevantes y representativas hasta ahora publicadas en la literatura.

Wilson (1964) fue uno de los primeros investigadores en proponer una correlación generalizada para el parámetro de atracción a de una EdEC:

Tabla 1-1 Algunas expresiones $\alpha(T_r)$ para EdECs

<i>Autor(es)</i>	<i>Función $\alpha(T_r)$</i>	<i>Parámetro(s)</i>
Clausius (1881)	$1/T_r$	0
Redlich y Wong (1949)	$1/\sqrt{T_r}$	0
Wilson (1964)	$T_r[1+m(1/T_r-1)]$	1: $m(\omega)$
Barner et al. (1966)	$m/T_r + n/T_r^2$	2: m, n
Soave (1972)	$[1+m(1-\sqrt{T_r})]^2$	1: $m(\omega)$
Usdin y McAuliffe (1976)	$1+m(1-\sqrt{T_r})^2(T_r-1)^2$	1: m
Graboski y Daubert (1978)	$C_1 \cdot \exp(-C_2 T_r)$	3: C_1, C_2

Martin (1979)	$1/T_r^n$	1: n
Soave (1979)	$1+(1-T_r)(m+n/T_r)$	2: m, n
Harmens y Knapp (1980)	$[1+A(1-\sqrt{T_r})-B(1-1/T_r)]^2$	2: $A(\omega), B(\omega)$
Heyen (1980)	$\exp[C(1-T_r^n)]$	2: C, n
Ishikawa et al. (1980)	$m_1+m_2/T_r+m_3/T_r^2$	3: m_1, m_2, m_3
Raimondi (1980)	$[1+m(1-\sqrt{T_r})+n\sqrt{1-T_r/0.7}]^2$	2: m, n
Bazua (1983)	$[1+m(1-\sqrt{T_r})]^2/T_r$	1: $m(\omega)$
Mathias (1983)	$[1+m(1-\sqrt{T_r})-p(1-T_r)(0.7-T_r)]^2$	2: m, p
Mathias y Copeman (1983)	$[1+c_1(1-\sqrt{T_r})+c_2(1-\sqrt{T_r})^2+c_3(1-\sqrt{T_r})^3]^2$	3: c_1, c_2, c_3
Adachi y Lu (1984)	$m_1+m_2/T_r+m_3/T_r^2+m_4/T_r^3$	4: m_i
Gibbons y Laughton (1984)	$1+m_1(T_r-1)+m_2(T_r^{1/2}-1)$	2: m_1, m_2
Stryjek y Vera (1986)	$[1+\kappa_0(1-\sqrt{T_r})+\kappa_1(1-T_r)(0.7-T_r)]^2$	2: $\kappa_0(\omega), \kappa_1$
Treble y Bishnoi (1987)	$\exp[q_1(1-T_r)]$	1: q_1
Yu y Lu (1987)	$10^{M \cdot (A_0+A_1T_r+A_2T_r^2)(1-T_r)}$	4: $A_i, M(\omega)$
Twu (1988)	$T_r^{2(M-1)} \cdot \exp[L(1-T_r^{2M})]$	2: L, M
Androulakis et al. (1989)	$1+d_1(1-T_r^{2/3})+d_2(1-T_r^{2/3})^2+d_3(1-T_r^{2/3})^3$	3: d_1, d_2, d_3
Melhem et al. (1989)	$\exp[m(1-T_r)+n(1-T_r^{-1})^2]$	2: m, n
Twu et al. (1991)	$T_r^{N(M-1)} \cdot \exp[L(1-T_r^{NM})]$	3: L, M, N
Soave (1993)	$1+m(1-T_r)+n(1-\sqrt{T_r})^2$	2: m, n
Soave (1993)	$1+(2.756m-0.7)(1-\sqrt{T_r})^2+m(1-T_r)$	1: $m(\omega)$
Patel (1996)	$1+c_1(T_r-1)+c_2(T_r^{1/2}-1)+c_3(T_r^N-1)$	4: c_1, c_2, c_3, N
Zabaloy y Vera (1998)	$1+C_1T_r \ln T_r+C_2(T_r-1)+C_3(T_r^2-1)$	3: C_1, C_2, C_3

$$a = a_c \cdot \alpha \quad (1-33)$$

$$\alpha = T_r[1+(1.57+1.62\omega)(1/T_r-1)] \quad (1-34)$$

donde a_c es el valor de a en el punto crítico y T_r es la temperatura reducida. La mayor contribución de Wilson fue considerar las variaciones del comportamiento de varios fluidos a las mismas condiciones de temperatura y presión reducida al introducir el factor acéntrico de Pitzer en la función α .

La función α de Soave (1972) es sin duda una de las expresiones más utilizadas debido a su gran exactitud y simplicidad:

$$\alpha = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (1-35)$$

$$m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (1-36)$$

A diferencia de Wilson, Soave obtuvo su función α en forma más directa usando la Ec. (1-12) para reproducir la presión de saturación a $T_r = 0.7$ de varios fluidos puros, en su mayoría no-polares. La expresión α propuesta por Soave ha sido utilizada por muchos investigadores (Peng y Robinson, 1976; Schmidt y Wenzel, 1980; Patel y Teja, 1982; Adachi et al., 1983; Watson et al., 1986) quienes solo modificaron la Ec. (1-35) para sus propios fines. En un intento por corregir la Ec. (1-34), Harmens y Knapp (1980) adicionaron un término más para mejorar el desempeño de la EdE a bajas temperaturas:

$$\alpha = [1 + A(1 - \sqrt{T_r}) - B(1 - 1/T_r)]^2 \quad (1-37)$$

Los parámetros A y B en la ecuación de arriba son funciones de ω .

A altas temperaturas reducidas, el comportamiento de la función α de Soave es incorrecto ya que no siempre el valor de α disminuye monotónicamente. De hecho, el valor de α produce un valor de cero a altas temperaturas reducidas y posteriormente aumenta. En base a estas deficiencias, Graboski y Daubert (1978) propusieron la siguiente forma exponencial para compuestos tales como el hidrogeno que siempre exhibe altas temperaturas reducidas:

$$\alpha = C_1 \cdot \exp(-C_2 T_r) \quad (1-38)$$

Otra expresión similar a la anterior fue propuesta por Heyen (1980):

$$\alpha = \exp[C(1-T_r^n)] \quad (1-39)$$

donde C_1 y C_2 (Ec. 1-38), así como C y n (Ec. 1-39) son parámetros específicos para cada compuesto. Patel y Teja (1982) concluyeron que las Ecs. (1-38) y (1-39) no ofrecen ninguna ventaja sobre la formulación de Soave en el cálculo de presiones de vapor dentro de los intervalos usuales de temperatura reducida. Yu y Lu (1987) también propusieron una forma exponencial de α como sigue:

$$\alpha = 10^{M \cdot (A_0 + A_1 T_r + A_2 T_r^2)(1-T_r)} \quad (1-40)$$

En la ecuación de arriba, $A_1 \rightarrow A_2$ son parámetros ajustables y M es función del factor acéntrico. Para fluidos no-polares, los parámetros de las ecuaciones anteriormente descritas pueden ser generalizados en términos del factor acéntrico. En el caso de sustancias polares, sin embargo, las EdEs pueden ser aun aplicables a este tipo de fluidos siempre y cuando los parámetros sean determinados a partir de datos reales de presión de vapor y no correlacionados con el factor acéntrico. Aunque no existe un parámetro general que caracterice a un compuesto polar y que reemplace al factor acéntrico, Guo et al. (1985) han obtenido buenos resultados utilizando un momento dipolar reducido.

La representación de presiones de saturación de sustancias no-polares y polares mediante EdECs puede ser lo suficientemente exacta si se emplea una adecuada expresión del término α . Al respecto, se han propuesto en la literatura un número apreciable de funciones α las cuales contienen de uno a tres constantes empíricas

obtenidas a partir de presiones de vapor de cada compuesto. Entre estas funciones, Mathias y Copeman (1983) propusieron la siguiente expresión α de tres parámetros:

$$\alpha = [1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3]^2 \quad (1-41)$$

Soave (1979) por su parte propuso una ecuación de dos parámetros:

$$\alpha = 1 + (1 - T_r)(m + n/T_r) \quad (1-42)$$

mientras que Stryjek y Vera (1986) desarrollo la siguiente ecuación de un parámetro:

$$\alpha = [1 + \kappa_0(1 - \sqrt{T_r}) + \kappa_1(1 - T_r)(0.7 - T_r)]^2 \quad (1-42)$$

$$\kappa_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \quad (1-43)$$

Androulakis et al. (1989) analizaron varias funciones α de dos y tres parámetros en base a sus capacidades de correlación de datos experimentales y de extrapolación a bajas temperaturas. De acuerdo a esto, los autores recomendaron la siguiente expresión de tres parámetros:

$$\alpha = 1 + d_1(1 - T_r^{2/3}) + d_2(1 - T_r^{2/3})^2 + d_3(1 - T_r^{2/3})^3 \quad (1-44)$$

Para temperaturas supercríticas, los autores sugirieron el uso de una ecuación que permitiera una transición suave entre las regiones de saturación y supercrítica. Así mismo, Melhem et al. (1989) considero varias formas de la función α y recomendó la siguiente expresión de dos parámetros:

$$\alpha = \exp[m(1 - T_r) + n(1 - T_r^{-1})]^2 \quad (1-45)$$

La ecuación desarrollada por Melhem et al. es capaz de correlacionar datos experimentales con una exactitud similar a la producida por la Ec. (1-41) presentada por Soave (1979) y de extrapolar a temperaturas supercríticas con buenos resultados.

Twu (1988) por su parte derivó una función α a partir de una función de distribución de probabilidad como sigue:

$$\alpha = T_r^{2(M-1)} \cdot \exp[L(1-T_r^{2M})] \quad (1-46)$$

Los dos parámetros ajustables L y M en la ecuación de arriba dependen del compuesto de interés. La función α de Twu proporciona mejores estimaciones de las presiones de vapor que la Ec. (1-41). Twu et al. (1991) reconsideraron la Ec. (1-46) y propusieron la siguiente función α :

$$\alpha = T_r^{N(M-1)} \cdot \exp[L(1-T_r^{NM})] \quad (1-47)$$

donde el parámetro adicional N reemplaza al exponente 2 con el fin de mejorar las predicciones de presiones de vapor de sustancias altamente polares con elevadas temperaturas de ebullición normal, tales como los glicoles.

En un nuevo intento por mejorar su función α para hidrocarburos pesados, Soave (1993) reescribió su función α original (Ec. 1-35) de la siguiente forma:

$$\alpha = 1 + m(1-T_r) + n(1-\sqrt{T_r})^2 \quad (1-48)$$

donde los parámetros m y n fueron obtenidos a partir de correlacionar las presiones de vapor generadas por la ecuación de Lee-Kesler (Lee y Kesler, 1975). Ambas (m y n) son expresiones generalizadas en términos del factor acéntrico:

$$m = 0.484 + 1.515\omega - 0.44\omega^2 \quad (1-49)$$

$$n = 2.756m - 0.7 \quad (1-50)$$

Dos de las funciones α que proporcionan un comportamiento correcto a altas temperaturas reducidas son las propuestas por Melhem et al. (1989) y Twu et al. (1991). Es decir, ambas funciones producen siempre valores positivos de α a muy altas temperaturas. Por ejemplo, la función α desarrollada por Gibbons y Laughton (1984) produce resultados indeseables (valores negativos de α) a elevadas temperaturas reducidas. En base a lo anterior, Patel (1996) corrigió la forma funcional de α de Gibbons y Laughton proponiendo la siguiente ecuación:

$$\alpha = 1 + c_1(T_r - 1) + c_2(T_r^{1/2} - 1) + c_3(T_r^N - 1) \quad (1-51)$$

Los parámetros c_1 , c_2 , c_3 y N son característicos de cada fluido puro. El último término de la Ec. (1-51) tiene como objetivo de mejorar la exactitud en el cálculo de las presiones de vapor y capacidades caloríficas. Así mismo, dicho término proporciona un comportamiento asintótico apropiado para compuestos supercríticos a altas temperaturas.

1.3 Traslación en volumen

Como se mencionó en la Sección 1.1, una de las consideraciones más importantes en el desarrollo de EdEs de tres parámetros es tratar el factor de compresibilidad aparente ζ como un parámetro empírico con el fin de obtener

predicciones aceptables en las regiones de baja y alta densidad. Una de las técnicas más simples y a la vez altamente eficientes para lograr lo anteriormente expuesto es la llamada traslación en volumen.

Originalmente propuesta por Martin (1979) y posteriormente formalizada por Pénélox et al. (1982), la traslación en volumen constituye un procedimiento conveniente mediante el cual es posible obtener mejores estimados de densidad sin afectar adversamente los cálculos de equilibrio de fases.

El método consiste en corregir el valor del volumen molar obtenido de la EdE V_i^{EdE} haciendo uso de un parámetro de traslación c_i :

$$V_i^{corr} = V_i^{EdE} - c_i \quad (1-52)$$

Pénélox et al. (1982) demostraron que el uso de este método mejora sustancialmente la predicción de los volúmenes molares del líquido exceptuando la región cercana al punto crítico. La aplicación de una traslación en volumen a la EdE de van der Waals original produce la siguiente expresión:

$$P = \frac{RT}{V + c - b} - \frac{a}{(V + c)^2} \quad (1-53)$$

la cual es muy parecida a la EdE de Clausius (1881). El valor del parámetro de traslación c fue elegido por Pénélox et al. de tal manera que la EdEC reproduzca exactamente el valor correcto de la densidad del líquido saturado a $T_r = 0.7$. Para la EdE de Soave, los autores obtuvieron la siguiente relación para c :

$$c = 0.40768 \cdot (RT_c / P_c)(0.29441 - Z_{RA}) \quad (1-54)$$

donde Z_{RA} es el factor de compresibilidad obtenido de la ecuación de Rackett para el cálculo del volumen del líquido saturado.

La técnica basada en la traslación en volumen ha sido ampliamente utilizada en la modelación del comportamiento volumétrico y de fases de mezclas de hidrocarburos y de fluidos petroleros. Posterior al trabajo de Pénélox et al. (1982), Watson et al. (1986) presento una traslación en volumen para la EdEC de van der Waals la cual fue bautizada por los autores como vdW-711. La función de traslación resultante fue ajustada con el fin de reproducir volúmenes del líquido saturado incluyendo el volumen crítico. Dicha función también fue generalizada en términos del factor acéntrico siendo solo válida para compuestos no-polares y ligeramente polares.

Por su parte, Mathias et al. (1989) propuso una forma diferente de la traslación en volumen la cual reproduce el volumen crítico del fluido de interés. Para lograr esto último, los autores adicionaron un término más a la función de traslación como sigue:

$$V^{corr} = V^{EdE} + s + f_c \left(\frac{0.41}{0.41 + \delta} \right) \quad (1-55)$$

donde δ es una cantidad adimensional relacionada con la inversa de la compresibilidad isotérmica:

$$\delta = -\frac{V^2}{RT} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (1-56)$$

La constante 0.41 en la Ec. (1-55) fue determinada por los autores a partir de una regresión de datos experimentales para varias sustancias. La funcionalidad de f_c fue elegida de tal manera que el volumen crítico correcto fuera obtenido:

$$f_c = V_c - (V_c^{EdE} + s) \quad (1-57)$$

Donde V_c^{EdE} es el valor del volumen crítico producido por la EdE original. Por último, el parámetro s fue considerado por los autores como una constante específica por compuesto o como una función de la temperatura. Los autores utilizaron la EdE de Peng-Robinson para validar su procedimiento de traslación con buenos resultados para diferentes fluidos (polares y no-polares). La corrección en volumen propuesta por Mathias et al. (1989) representa una mejora significativa en el cálculo de densidades líquidas cerca del punto crítico donde cualquier líquido es compresible.

Por otro lado, Tsai y Chen (1998) modificaron la EdE de Peng-Robinson al incorporar una función de traslación dependiente de la temperatura. Adicionalmente, los autores introdujeron una nueva funcionalidad en temperatura para el parámetro de atracción obteniendo una mejor correlación de las presiones de vapor de varios fluidos puros. El modelo resultante requiere de dos parámetros característicos por compuesto. Los resultados obtenidos por los autores fueron altamente satisfactorios en la representación de presiones de vapor y densidades de ambas fases (gas y líquido) para 100 compuestos polares y no-polares. Los autores también presentaron cálculos de equilibrio de fases para diferentes mezclas binarias utilizando su EdE modificada junto con varias reglas de mezclado. Sus resultados fueron satisfactorios particularmente en la predicción de volúmenes molares de las mezclas líquidas.

Otros trabajos basados en el método de la traslación en volumen y publicados en la literatura incluyen aplicaciones en la modelación de fases sólidas (Salim y Trebble, 1994) y cálculos de equilibrio de fases de mezclas conteniendo compuestos supercríticos (Kutney et al., 1997).

Capítulo 2

2. Modificaciones Propuestas

En este capítulo se presenta la descripción detallada de las modificaciones llevadas a cabo a las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y Soave, para la representación mejorada de propiedades P-V-T y de equilibrio de fases de fluidos puros. La primera parte de este capítulo presenta las bases y las justificaciones pertinentes en la elección de la ecuación de estado cúbica (EdEC) así como de la función α utilizada para la representación de las presiones de saturación. En la segunda parte del presente capítulo se exponen todas las ecuaciones algebraicas de la nueva función de traslación de volumen usada para obtener mejores estimaciones de la densidad líquida. Por último, se presentan los parámetros característicos del modelo así como el método de cálculo empleado para la obtención de dichos parámetros.

2.1 Ecuación de Estado de Peng-Robinson

Como se indicó en la Sección 1.1, una de las EdECs de dos parámetros más exitosas y populares utilizada hoy en día en la correlación y predicción de propiedades termodinámicas de fluidos puros es sin duda la propuesta por Peng y Robinson (1976). A diferencia de Soave (1972), Peng y Robinson propusieron una nueva dependencia en volumen del término atractivo con el fin de mejorar dos puntos importantes: (1) la representación de los volúmenes molares del líquido, y (2) la obtención de un valor de Z_c más representativo para la mayoría de las sustancias puras ($Z_c = 0.307$). Peng y Robinson (1976) proporcionaron varios ejemplos que prueban las bondades de su EdE en la predicción del equilibrio de fases y del comportamiento volumétrico de fluidos puros y de sus mezclas. La EdEC de Peng-Robinson es particularmente ventajosa en la representación del equilibrio vapor-

líquido de mezclas conteniendo nitrógeno e hidrogeno (Han et al., 1988). La expresión P-V-T desarrollada por Peng y Robinson es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2-1)$$

con

$$a = \Omega_a \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \cdot \alpha, \quad \Omega_a = 0.457235528921 \quad (2-2)$$

$$b = \Omega_b \cdot \frac{RT_c}{P_c}, \quad \Omega_b = 0.0777960739039 \quad (2-3)$$

El parámetro de atracción a (Ec. 2-2) depende de la temperatura a través de la función α mientras que el parámetro de repulsión b (Ec. 2-3) solo depende de las propiedades críticas del compuesto de interés. Es importante mencionar que los valores numéricos de los coeficientes Ω_a y Ω_b contienen más de 10 cifras significativas con el fin de reproducir el valor correcto de Z en el punto crítico ($Z_c = 0.307$ a $P = P_c$ y $T = T_c$). Se encontró que los valores numéricos de Ω_a y Ω_b comúnmente reportados en la literatura no reproducen el valor de $Z_c = 0.307$ para la EdE de Peng-Robinson.

2.2 Ecuación de Estado de Soave – Redlich – Kwong

La ecuación de Soave – Redlich – Kwong fue la primera modificación de la forma simple de la ecuación de Redlich – Kwong, donde el parámetro de atracción, a , se hizo dependiente de la temperatura de modo que la curva de saturación pudiera ser reproducida correctamente y sea aplicable para todos los compuestos no polares.

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (2-4)$$

$$\text{Con: } a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T, \omega) \quad \Omega_a = 0.427480 \quad (2-5)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad \Omega_b = 0.086640 \quad (2-6)$$

El parámetro $\alpha(T, \omega)$ es función de la temperatura y del factor acéntrico y tiene la forma siguiente:

$$\alpha(T, \omega) = [1 + mT_r^{1/2}]^2 \quad (2-7)$$

En la ecuación (2-7), el parámetro m es una función cuadrática dependiente del factor acéntrico:

$$m = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2 \quad (2-7)$$

2.3 Función α de Melhem et al. (1982)

Una forma de representar adecuadamente las presiones de saturación de una sustancia pura es hacer que el parámetro de atracción a de la EdEC sea dependiente de la temperatura a través de la función α . En la Sección 1.2 se discutieron algunas de las funciones α más representativas hasta ahora presentadas en la literatura. Para el caso de la EdE de Peng-Robinson, sus autores utilizaron la misma forma funcional de α originalmente propuesta por Soave (1972):

$$\alpha = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (2-8)$$

donde el parámetro m es función del factor acéntrico ω ; para la EdEC de Soave:

$$m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (2-9)$$

Para la EdEC de Peng-Robinson solo los valores numéricos de los coeficientes de la ecuación de arriba varían como sigue:

$$m = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2 \quad (2-10)$$

A pesar de su simplicidad y gran exactitud, la función α de Soave exhibe algunas deficiencias:

- (1) a altas temperaturas reducidas su comportamiento es incorrecto ya que no siempre el valor de α disminuye monótonicamente; e.g. el valor de α tiende a cero a altas temperaturas reducidas y posteriormente aumenta,
- (2) presenta un pobre desempeño para compuestos polares, y
- (3) su poder predictivo a bajas temperaturas disminuye.

Una función α es considerada adecuada si cumple con tres requerimientos básicos:

- (1) el valor de α deberá ser igual a la unidad en el punto crítico, (2) la función α deberá producir siempre valores positivos de α a cualquier temperatura reducida, y (3) deberá presentar un comportamiento asintótico con valores de α cercanos a cero a muy altas temperaturas reducidas.

En este trabajo se eligió la función α de Melhem et al. (1989) ya que satisface los tres requerimientos antes mencionados:

$$\alpha = \exp[m(1 - T_r) + n(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (2-11)$$

donde m y n dependen del compuesto de interés. Otra de las características principales de la función α de Melhem et al. es que permite extrapolaciones a temperaturas supercríticas con aceptables resultados para fluidos polares y no-polares.

2.4 Nueva Función de Traslación en Volumen

Es bien sabido que cualquier EdEC de dos parámetros no proporciona predicciones aceptables de densidades líquidas, particularmente cerca de la región al punto crítico. La técnica basada en la traslación en volumen fue utilizada en el presente estudio ya que es uno de los procedimientos más eficientes para corregir las densidades líquidas producidas por la EdE sin afectar el cálculo de las presiones de vapor (ver Sección 1.3). Para tal efecto, se utilizó una función de traslación similar a la propuesta por Mathias et al. (1989):

$$V^{corr} = V^{EdE} + c \quad (2-12)$$

donde V^{corr} es el volumen molar corregido, V^{EdE} es el volumen molar obtenido de la EdE y c es la función de traslación expresada de la siguiente forma:

$$c = \chi_0 + \left(\frac{\chi_1}{T_r} \right) \quad (2-13)$$

A diferencia de Mathias et al. (1989), las variables χ_0 y χ_1 se tratan aquí como un parámetros ajustables y específicos para cada compuesto. Mathias et al. obtuvo un valor fijo de 0.41 para χ_0 a partir de una regresión de datos experimentales para varias sustancias.

Como ya se hizo mención, los parámetros χ_0 y χ_1 son ajustables y la función C es dependiente de la temperatura.

Mientras que f_c es expresado de tal manera que el volumen crítico correcto V_c sea obtenido:

$$f_c = V_c - (V_c^{EdE} + s) \quad (2-14)$$

donde V_c^{EdE} es el valor del volumen crítico producido por la EdE de Peng-Robinson o en su defecto por la ecuación de Soave original. En relación al parámetro s que aparece en las Ecs. (2-13) y (2-15), Mathias et al. (1989) utilizó una correlación dependiente de la temperatura con el fin mejorar las traslaciones en volumen cerca del punto crítico. Para el caso del agua, los autores propusieron la siguiente dependencia en temperatura:

$$s = -5.26 + \frac{1201}{T} \quad (2-15)$$

En el presente trabajo se utilizó una expresión más versátil que la Ec. (2-15) para el parámetro s :

$$s = c^{Peneloux} + \chi_1 \cdot RT / P_c \quad (2-16)$$

En la ecuación de arriba, $c^{Peneloux}$ corresponde a la función de traslación originalmente propuesta por Pénélox et al. (1982):

$$c^{Peneloux} = 0.40768 \cdot (RT_c / P_c) (0.29441 - Z_c^{EdE}) \quad (2-17)$$

donde Z_c es el factor de compresibilidad en el punto crítico obtenido de la EdE de Peng-Robinson. En comparación con la Ec. (2-15) la cual incorpora dos constantes específicas, la Ec. (2-16) contiene un solo parámetro ajustable χ_1 .

Es importante mencionar que el segundo término en la función de traslación propuesta en este trabajo Ec. (2-13) cumple con dos propósitos importantes: (1) obtener mejores aproximaciones del volumen molar del líquido cerca del punto

crítico, y (2) incorporar el efecto de la variación de la presión con respecto al volumen molar permitiendo así extrapolaciones razonables de los volúmenes molares a altas presiones y temperaturas.

Cabe señalar además que la función indicada en la ec. 2-13, fue elegida después de una discriminación respecto a otras funciones C propuestas, lo anterior en base a los resultados arrojados después del empleo de cada una de las funciones, siendo la tercera Ec. (2-13) la que proporciona menor error en los cálculos, sobre todo en los de las propiedades P^v y ρ^L . Las funciones que se evaluaron son las siguientes:

$$c = \chi_0 * T_r^{\chi_1}$$

$$c = \chi_0 \exp(\chi_1 T_r)$$

$$c = \chi_0 + \left(\frac{\chi_1}{T_r} \right)$$

$$c = \chi_0 + \chi_1 T_r$$

$$c = \chi_0 + \chi_1 T_r^2$$

2.5 Determinación de los Parámetros Característicos

Las modificaciones propuestas en este estudio producen las siguientes ecuaciones de trabajo:

EdE de Peng-Robinson con Traslación en Volumen

$$P = \frac{RT}{(V+c-b)} - \frac{a}{(V+c)(V+c+b)+b(V+c-b)} \quad (2-18)$$

$$a = \Omega_a \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \cdot \alpha, \quad \Omega_a = 0.457235528921 \quad (2-19)$$

$$b = \Omega_b \cdot \frac{RT_c}{P_c}, \quad \Omega_b = 0.0777960739039 \quad (2-20)$$

Función α (Melhem et al., 1982)

$$\alpha = \exp[\alpha_0(1 - T_r) + \alpha_1(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (2-21)$$

Función de Traslación en Volumen

$$c = \chi_0 + \left(\frac{\chi_1}{T_r} \right) \quad (2-22)$$

$$f_c = RT_c / P_c \cdot (Z_c - Z_c^{EdE}) - s \quad (2-23)$$

$$\delta = -\frac{(V^{EdE})^2}{RT} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V^{EdE}} \right)_T \quad (2-23A)$$

$$s = RT_c / P_c \cdot [0.40768 \cdot (0.29441 - Z_c) + \chi_1 \cdot T_r] \quad (2-24)$$

adicionalmente

$$Z_c^{EdE} = \frac{1}{3} \cdot (1 - \Omega_b) \quad (2-25)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V^{EdE}} \right)_T = -\frac{RT}{(V^{EdE} - b)^2} + \frac{2a \cdot (V^{EdE} + b)}{[V^{EdE}(V^{EdE} + b) + b(V^{EdE} - b)]^2} \quad (2-26)$$

Una inspección al conjunto de ecuaciones que conforman la EdEC de Peng-Robinson modificada revela que existen cuatro parámetros característicos: α_0 y α_1 (Ec. 2-21), χ_0 (Ec. 2-22) y χ_1 (Ec. 2-24). Dichos parámetros son específicos para cada fluido puro y deberán ser ajustados con el fin de representar datos experimentales de

presiones de saturación P^s y de densidades del líquido saturado ρ_l dentro de un amplio intervalo de temperaturas (preferiblemente desde el punto triple T_f hasta el punto crítico T_c). Para tal efecto, se requiere la aplicación de un análisis de regresión no-lineal del tipo Levenberg-Marquadt para obtener los parámetros característicos antes mencionados. Al respecto, la siguiente función objetivo fue minimizada:

$$\min f = \sum_{j=1}^N \left[1 - \frac{P_j^{s,cal}}{P_j^{s,exp}} \right]^2 + \sum_{j=1}^N \left[1 - \frac{\rho_{l,j}^{cal}}{\rho_{l,j}^{exp}} \right]^2 \quad (2-27)$$

donde N es el número de puntos experimentales mientras que los superíndices *cal* y *exp* corresponden a las propiedades calculadas y experimentales, respectivamente. Los resultados del proceso correlativo para el caso de los compuestos considerados en este se presentan en el siguiente capítulo (Capítulo 3).

Con respecto al proceso de optimización, es importante reconocer que una variación de los valores de α_0 y α_1 afectará en mucho mayor proporción el cálculo de las presiones de vapor mientras que una variación de los otros parámetros χ_0 y χ_1 solo afectará la determinación de las densidades del líquido.

La determinación simultánea de la presión y la densidad del líquido a condiciones saturadas a partir de una EdEC es posible mediante un cálculo de equilibrio vapor-líquido a temperatura constante. La igualdad de los coeficientes de fugacidad de ambas fases establece el equilibrio vapor-líquido:

$$\phi^L = \phi^V \quad (2-28)$$

La expresión del coeficiente de fugacidad aplicable a ambas fases se deriva a partir de la siguiente definición:

$$\ln \phi \equiv -\int_{\infty}^V \left(\frac{P}{RT} - \frac{1}{V} \right) dV + Z - 1 - \ln Z \quad (2-29)$$

para la EdEC de Peng-Robinson (Ec. 2-1):

$$\ln \phi = (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right] \quad (2-30)$$

donde

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (2-31)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (2-32)$$

El factor de compresibilidad Z de la fase de interés es obtenido de la Ec. (2-1) expresada como un polinomio cúbico en Z :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - AB + B^2 + B^3 = 0 \quad (2-33)$$

A condiciones de saturación, la ecuación anterior deberá proporcionar tres raíces reales positivas; la raíz de menor valor corresponde a Z en la fase líquida mientras que la raíz de mayor valor es asignada a Z en la fase vapor.

La presión de saturación a una temperatura predeterminada ($T_f \leq T \leq T_c$) deberá ser obtenida mediante un procedimiento de prueba y error hasta satisfacer la Ec. (2-28). El método iterativo de punto fijo fue empleado para la obtención de la presión de saturación. La Figura 2-1 ilustra el algoritmo de cálculo utilizado para tal efecto.

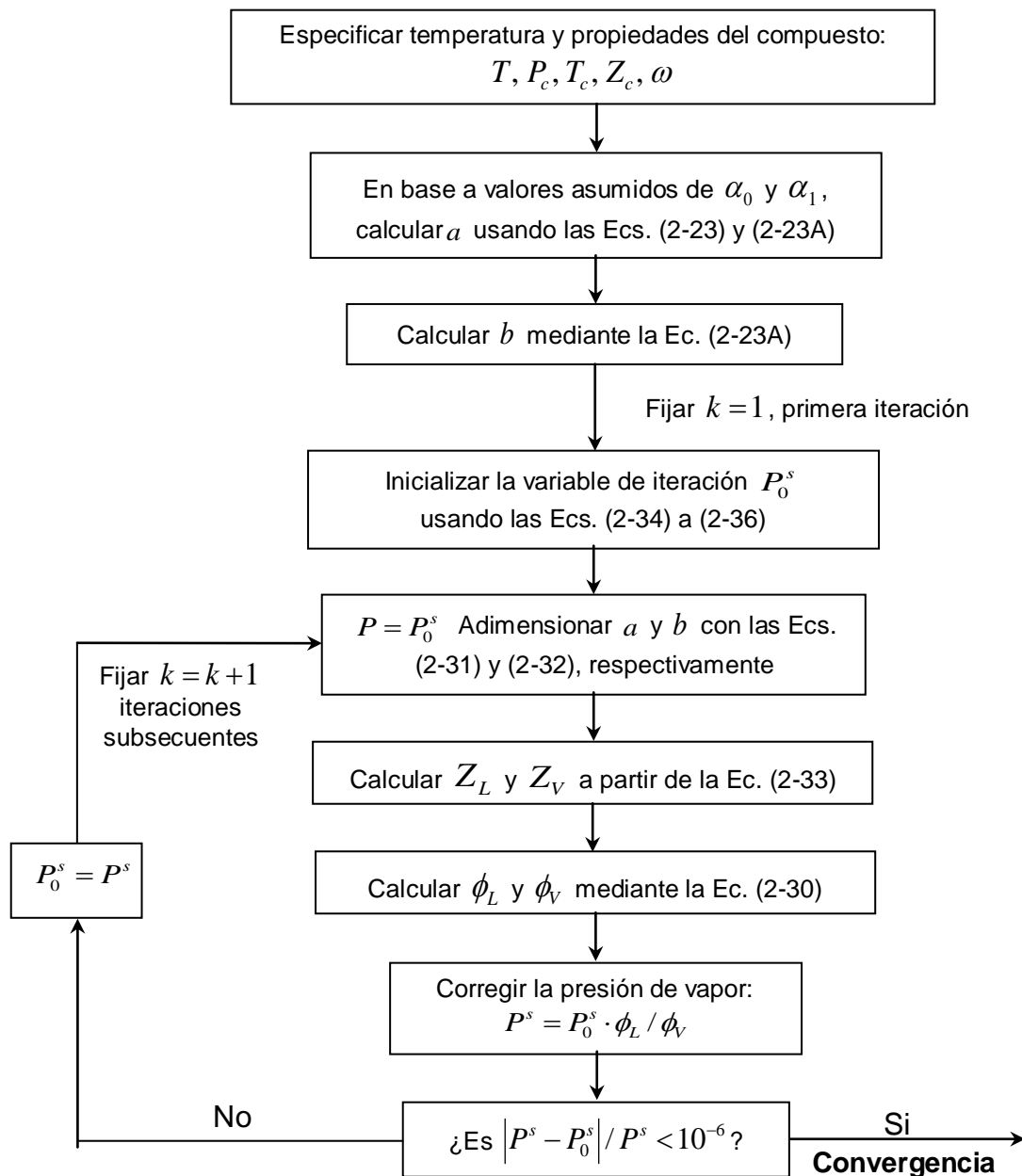


Figura 2-1. Algoritmo de cálculo para la presión de vapor

El proceso iterativo mostrado en la figura de arriba requiere de un estimado inicial razonable para la presión de vapor (la variable de iteración). La inicialización de esta variable fue llevada a cabo mediante una expansión del tipo Pitzer

$$\ln \frac{P^s}{P_c} = (\ln P^{(0)} + \omega \ln P^{(1)}) \quad (2-34)$$

$$\ln P^{(0)} = 5.92714 - 6.09648/T_r - 1.28862 \ln T_r + 0.169347 T_r^6 \quad (2-35)$$

$$\ln P^{(1)} = 15.2518 - 15.6875/T_r - 13.4721 \ln T_r + 0.43577 T_r^6 \quad (2-36)$$

Una vez que el proceso iterativo converge, los valores finales de Z_L y Z_V sirven para obtener las densidades de ambas fases corregidas mediante la técnica de la translación en volumen:

$$\rho_L^{corr} = \frac{M}{Z_L^{EdE} \cdot RT / P - c} \quad (2-37)$$

$$\rho_V^{corr} = \frac{M}{Z_V^{EdE} \cdot RT / P - c} \quad (2-38)$$

donde es obtenido a partir de las Ecs. (2-24) a (2-26) con $V^{EdE} = Z_L^{EdE} \cdot RT / P$. Es importante mencionar que las expresiones utilizadas para determinar los coeficientes de fugacidad de ambas fases en equilibrio (Ecs. 2-30 y 2-33) no incluyen la translación en volumen intuitivamente incorporada en la Ec. (2-18). Como se afirmó anteriormente, cualquier cálculo de equilibrio de fases es totalmente insensible al uso de una translación de volumen como la empleada en este trabajo.

Capítulo 3

3. Aplicación de la Ecuación de Estado Modificada

En este capítulo se hace un resumen presentando la validación de las modificaciones realizadas a las ecuaciones de estado cúbicas (EdEC) de Peng-Robinson y Soave con la aplicación de éstas en la determinación de propiedades P-V-T del agua y otros fluidos puros tales como el metanol, dióxido de carbono y propano. Así mismo, se presentan los resultados derivados de la aplicación de la EdEC en forma tabulada y gráfica así como una discusión detallada de los mismos. Por último, se incluye una comparación cuantitativa de las bondades correlativas y predictivas de la EdEC modificada con respecto a la formulación original propuesta por Peng y Robinson (1976).

3.1 Fluidos Puros Considerados

3.1.1. Agua

Una de las sustancias puras más comunes en la naturaleza e indispensable para la vida en general es sin duda alguna el agua. La importancia del agua en aplicaciones ingenieriles es evidente: al inicio de la revolución industrial el agua era utilizada extensivamente como fluido de trabajo en máquinas de vapor. Por otro lado, el surgimiento de la energía eléctrica está directamente ligado con plantas hidroeléctricas o aquellas operadas en base a vapor de agua. Adicionalmente, el agua es utilizada como medio de enfriamiento o fluido de transferencia de calor jugando un papel importante en sistemas de aire acondicionado. En la industria química, el agua se encuentra involucrada en procesos tales como secado, humidificación así como reacciones químicas. Debido a su importancia, el agua continúa siendo la sustancia pura más estudiada e investigada hasta la fecha. Al respecto, se dispone

actualmente de una cantidad considerable de propiedades termodinámicas y de transporte para el agua dentro de amplio intervalo de presiones y temperaturas.

En base a lo expuesto anteriormente, el agua fue elegida como el fluido puro para el proceso de validación de la EdEC modificada en este estudio. Las EdECs consideradas en este capítulo requieren el uso de algunas propiedades del compuesto puro tales como constantes críticas, factor acéntrico, etc. La Tabla 3-1 muestra los valores numéricos de varias propiedades correspondientes al agua.

Tabla 3-1. Algunas propiedades físicas del agua

M [g/gmol]	T_f [K]	T_b [K]	T_c [K]	P_c [bar]	Z_c [-]	ω
18.015	273.16	373.15	647.126	220.55	0.229	0.345
M : Peso molecular			T_f : Temperatura de fusión			
T_b : Temperatura de ebullición normal			T_c : Temperatura crítica			
P_c : Presión crítica			Z_c : Factor de compresibilidad crítico			
ω : Factor acéntrico						

Fuentes: Haar et al. (1984) y Yaws (1999)

3.1.2. Metanol

La estructura química del metanol es muy similar a la del agua, con la diferencia de que el ángulo de enlace es un poco mayor que en el agua. El metanol y el agua tienen propiedades semejantes debido a que ambos tienen grupos hidroxilo que pueden formar puentes de hidrógeno, es buen solvente de sustancias polares, pudiéndose disolver sustancias iónicas como el cloruro de sodio en cantidades apreciables, por tanto es uno de los disolventes más universales y encuentra aplicación tanto en el campo industrial como en diversos productos de uso doméstico, ya que es uno de los compuestos más versátiles y es la base de cientos de químicos.

Tabla 3-1a. Algunas propiedades físicas del metanol

M [g/gmol]	T_f [K]	T_b [K]	T_c [K]	P_c [bar]	Z_c [-]	ω
32.04	179.15	338.15	512.60	80.94	0.226	0.566

M : Peso molecular	T_f : Temperatura de fusión
T_b : Temperatura de ebullición normal	T_c : Temperatura crítica
P_c : Presión crítica	Z_c : Factor de compresibilidad crítico
ω : Factor acéntrico	

Fuentes: Goodwin (1987)

3.1.3. Dióxido de Carbono

El dióxido de carbono o anhídrido carbónico es un gas resultante de la combinación de dos elementos simples: el carbono y el oxígeno, a pesar de no ser esencial para la vida, éste tiene diversas aplicaciones en los distintos sectores industriales. En la industria química por ejemplo es utilizado para el control de la temperatura en los reactores, en la neutralización de efluentes alcalinos, a condiciones supercríticas se emplea para purificaciones y teñido de polímeros, fibras animales o vegetales. En la industria farmacéutica es utilizado en inertización y extracción con fluidos supercríticos, en la industria alimenticia, en la carbonatación de bebidas gaseosas, como fluido criogénico en las operaciones de enfriamiento o de congelación.

Tabla 3-1b. Algunas propiedades físicas del CO₂

M [g/gmol]	T_f [K]	T_b [K]	T_c [K]	P_c [bar]	Z_c [-]	ω
44.01	216	194.65	304.12	73.77	0.2746	0.228

M : Peso molecular	T_f : Temperatura de fusión
T_b : Temperatura de ebullición normal	T_c : Temperatura crítica
P_c : Presión crítica	Z_c : Factor de compresibilidad crítico
ω : Factor acéntrico	

Fuentes: Span - Wagner (1996)

3.1.4. Propano

El propano es un gas licuado del petróleo que se almacena como líquido a baja presión hasta su utilización, momento en el que se convierte en gas. El propano se emplea para calibrar los analizadores de emisiones ambientales, monitores de higiene industrial y analizadores de impurezas, particularmente para medidas de hidrocarburos totales(THC), también puede usarse como combustible en los analizadores de Absorción Atómica(AAS).

Tabla 3-1c. Algunas propiedades físicas del Propano

M [g/gmol]	T_f [K]	T_b [K]	T_c [K]	P_c [bar]	Z_c [-]	ω
44.09	85.45	231.15	369.82	42.86	0.278	0.152

M : Peso molecular
 T_b : Temperatura de ebullición normal
 P_c : Presión crítica
 ω : Factor acéntrico

T_f : Temperatura de fusión
 T_c : Temperatura crítica
 Z_c : Factor de compresibilidad crítico

Fuentes: Vogel et al.(1998)

De las 7 propiedades mostradas en la tablas anteriores, solo las 3 constantes críticas (T_c , P_c , y Z_c) son requeridas por la EdEC modificada en este trabajo mientras que la formulación original propuesta por Peng-Robinson (1976) utiliza 2 constantes críticas (T_c , y P_c) más el factor acéntrico ω del compuesto de interés.

3.2 Representación de la Línea de Saturación Vapor-Líquido

Como se mencionó anteriormente en la Sección 2.4, los parámetros que caracterizan el equilibrio vapor-líquido de un fluido puro dentro del esquema propuesto en este trabajo son los siguientes: α_0 , α_1 , χ_0 y χ_1 .

Para el caso del agua, dichos parámetros fueron determinados en base a un análisis multi- paramétrico y no-lineal utilizando datos experimentales de presiones de vapor

P^s y de densidades del líquido saturado ρ_l dentro de un amplio intervalo de temperaturas: desde el punto de fusión del agua ($T_f = 273.16$ K, $P_f = 0.00612$ bar) hasta su punto crítico ($T_c = 647.126$ K, $P_c = 220.55$ bar). Los datos experimentales correspondientes fueron obtenidos de Haar et al. (1984) y en base a ellos se elaboró una base de datos conteniendo 384 puntos experimentales para ambas propiedades.

Para el caso del metanol, los datos experimentales se tomaron de la publicación de Goodwin (1987), quien considera propiedades termodinámicas que van desde 176 y hasta 673 K de temperatura a presiones de hasta 700 bar.

Los datos experimentales para el Dióxido de Carbono se obtuvieron de la publicación de Wagner(1994) considerando propiedades a temperaturas de hasta 1100 K y presiones de hasta 800 MPa.

Para el caso del propano los datos experimentales fueron tomados de la publicación hecha por Vogel et al. (1998).

En este estudio se aplicó un análisis de regresión no-lineal del tipo Levenberg-Marquadt para obtener los parámetros característicos antes mencionados. Para tal efecto, se minimizo la siguiente función objetivo:

$$\min f = \sum_{j=1}^N \left[1 - \frac{P_j^{s,cal}}{P_j^{s,exp}} \right]^2 + \sum_{j=1}^N \left[1 - \frac{\rho_{l,j}^{cal}}{\rho_{l,j}^{exp}} \right]^2 \quad (3-1)$$

donde N es el número de puntos experimentales mientras que los superíndices *cal* y *exp* corresponden a las propiedades calculadas y experimentales, respectivamente. Los resultados del proceso correlativo para el compuesto considerado en este trabajo se muestran en la Tabla 3-2. Esta incluye los cuatro parámetros optimizados y las desviaciones absolutas promedio *DAP* entre los valores calculados y observados para

el caso de la presión de vapor P^s y las densidades del líquido ρ_l y del vapor saturado ρ_v . El valor de DAP fue obtenido a partir de la siguiente ecuación:

$$DAP = \frac{100}{N} \cdot \sum_{j=1}^N \left| 1 - \frac{X_j^{\text{cal}}}{X_j^{\text{exp}}} \right| [=] \% \quad (3-2)$$

donde N es el número de puntos experimentales considerado durante el proceso de optimización y X es la propiedad de interés (P^s, ρ_l o ρ_v). Para efectos de comparación, las siguientes tablas 3-2 a 3-5, también proporciona los valores de DAP obtenidos de las EdEC de Peng-Robinson y Soave con su función α original y la propuesta por Melhem et al (1989) utilizando los mismos datos experimentales considerados en este estudio.

Tabla 3-2. Parámetros optimizados y valores de DAP para el agua

PENG - ROBINSON							
EdEC	α_0	α_1	χ_0	χ_1	DAP P^s [%]	DAP ρ_l [%]	DAP ρ_v [%]
Modificada	0.8834	0.0379	-0.0225	0.0046	0.68	0.37	1.67
Original	4.20	19.50	5.93
Melhem et al. (1989)	0.8892	0.0151	1.38	19.42	3.98
SOAVE							
EdEC	α_0	α_1	χ_0	χ_1	DAP P^s [%]	DAP ρ_l [%]	DAP ρ_v [%]
Modificada	1.0245	-0.1982	-0.0423	0.0092	1.26	1.12	1.71
Original	7.04	28.63	8.79
Melhem et al. (1989)	1.0529	-0.3513	1.88	28.56	5.18

Tabla 3-3. Parámetros optimizados y valores de *DAP* para el metanol

PENG - ROBINSON							
EdEC	α_0	α_1	χ_0	χ_1	<i>DAP</i> P^s [%]	<i>DAP</i> ρ_l [%]	<i>DAP</i> ρ_v [%]
Modificada	1.1926	-0.4069	-0.0117	-0.0009	1.20	1.06	4.00
Original	15.15	18.40	19.24
Melhem et al. (1989)	1.199	-0.4370	1.150	18.43	6.35
SOAVE							
EdEC	α_0	α_1	χ_0	χ_1	<i>DAP</i> P^s [%]	<i>DAP</i> ρ_l [%]	<i>DAP</i> ρ_v [%]
Modificada	1.3338	-0.6125	-0.0220	-0.0085	2.28	1.51	3.82
Original	19.83	27.43	24.56
Melhem et al. (1989)	0.6980	0.3558	1.92	7.60	1.76

Tabla 3-4. Parámetros optimizados y valores de *DAP* para el CO₂

PENG - ROBINSON							
EdEC	α_0	α_1	χ_0	χ_1	<i>DAP</i> P^s [%]	<i>DAP</i> ρ_l [%]	<i>DAP</i> ρ_v [%]
Modificada	0.7014	0.2222	0.0066	0.00013	0.24	0.63	2.04
Original	0.78	5.40	1.75
Melhem et al. (1989)	0.7654	-0.7315	1.13	4.82	1.75
SOAVE							
EdEC	α_0	α_1	χ_0	χ_1	<i>DAP</i> P^s [%]	<i>DAP</i> ρ_l [%]	<i>DAP</i> ρ_v [%]
Modificada	0.8568	-0.2435	-0.0229	0.0120	0.28	0.73	1.92
Original	0.45	13.26	2.48
Melhem et al. (1989)	1.0407	-2.6829	2.97	12.12	6.17

Tabla 3-5. Parámetros optimizados y valores de *DAP* para el propano

PENG - ROBINSON							
EdEC	α_0	α_1	χ_0	χ_1	<i>DAP</i> <i>P</i> ^s [%]	<i>DAP</i> ρ_l [%]	<i>DAP</i> ρ_v [%]
Modificada	0.5845	0.4578	0.0126	-0.002	0.91	0.47	1.30
Original	13.67	5.84	13.95
Melhem et al. (1989)	0.5832	0.4619	0.91	5.90	1.28
SOAVE							
EdEC	α_0	α_1	χ_0	χ_1	<i>DAP</i> <i>P</i> ^s [%]	<i>DAP</i> ρ_l [%]	<i>DAP</i> ρ_v [%]
Modificada	0.6954	0.3642	-0.0030	-0.0009	1.90	0.79	2.03
Original	1.71	7.53	1.60
Melhem et al. (1989)	0.6980	0.3558	1.92	7.60	1.76

Un rápido análisis de los valores de *DAP* reportados en las tablas anteriores revela resultados muy alentadores para las EdECs modificadas en este trabajo. En comparación con la EdEC original, las modificaciones propuestas producen mejoras sustanciales en la representación de datos experimentales de presiones de vapor y densidades de ambas fases con bajos valores de *DAP* en los 3 rubros. De particular relevancia es la habilidad de la EdEC modificada en representar con gran exactitud las densidades del líquido saturado con un valor de *DAP* de 0.4 %, **casi 50 veces menor que el valor de *DAP* producido por la formulación original**. Por otro lado, la EdEC con solo la función α de Melhem et al. produce resultados comparables en términos de presiones de vapor y densidades del vapor, sin embargo, continua exhibiendo la misma debilidad que la EdEC original en la reproducibilidad de las densidades del líquido con valores de *DAP* idénticos para este rubro.

El éxito obtenido en la adecuada representación de las densidades del líquido saturado se debe en gran medida a la incorporación en las EdECs, de la función de traslación en volumen propuesta en este trabajo (Ecs. 2-22 a 2-29). Evidentemente, el uso de esta función afecta muy ligeramente el cálculo de la densidad del vapor dejando intacta la determinación de la presión de saturación la cual a su vez depende directamente de la función α utilizada.

Representación de la Línea de Saturación Vapor-Líquido con la ecuación de Peng - Robinson

La Figura 3-1 muestra también en forma gráfica los poderes correlativos de ambas EdECs (original y modificada) en la representación de densidades experimentales del vapor y del líquido saturado exhibidas por el agua desde su presión de fusión hasta su punto crítico. Como lo evidencia la Figura 3-1, las densidades del vapor saturado (lado izquierdo de la campana) son reproducidas aceptablemente por ambas EdECs. Sin embargo, en la región cercana al punto crítico **p.c.** la EdEC original (línea roja) presenta desviaciones significativas con respecto a los datos experimentales; de hecho la densidad crítica ($\rho_c = 322 \text{ kg/m}^3$ a $P_c = 220.55 \text{ bar}$) es sustancialmente subestimada por la EdEC original. Así mismo, esta anomalía provoca una pobre representación de las densidades experimentales del líquido saturado (lado derecho de la campana) en todo el intervalo de presiones. En evidente contraste, la EdEC modificada reproduce en forma excelente las densidades experimentales del líquido desde el punto de fusión hasta **exactamente** el punto crítico gracias al uso de la nueva función de traslación en volumen propuesta en este trabajo.

Con el fin de observar el desempeño de ambas EdECs en la representación de los datos experimentales en todo el intervalo de temperaturas considerado en este estudio, las Figuras 3-2 a 3-4 presentan las desviaciones relativas producidas por la EdEC.

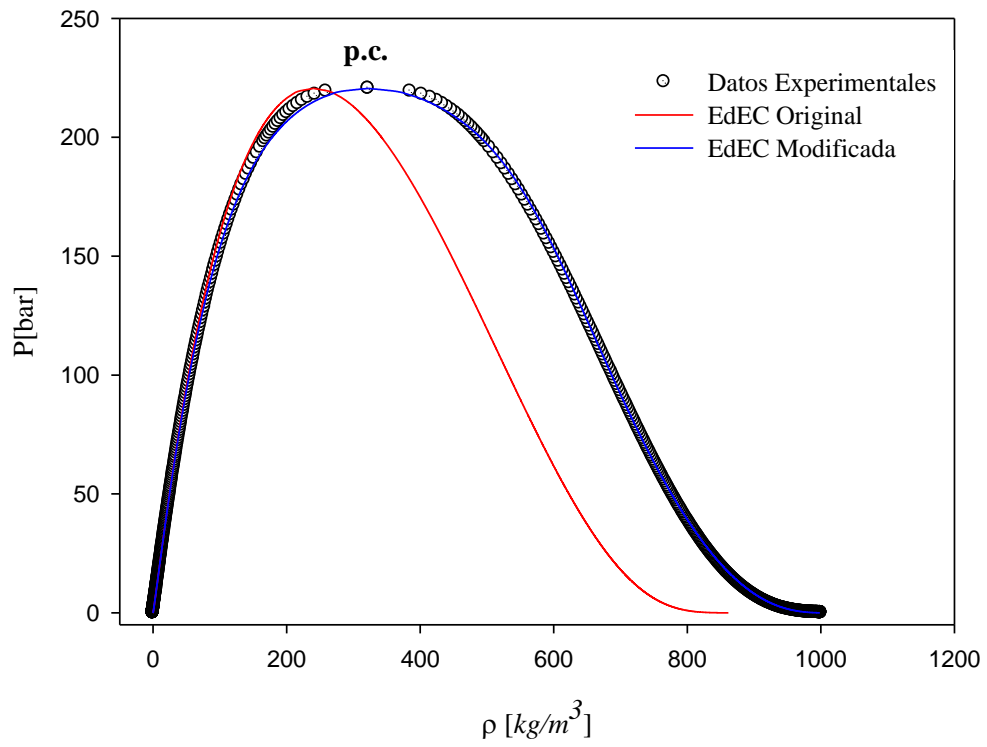


Figura 3-1. Correlación de densidades saturadas vapor-líquido para el agua

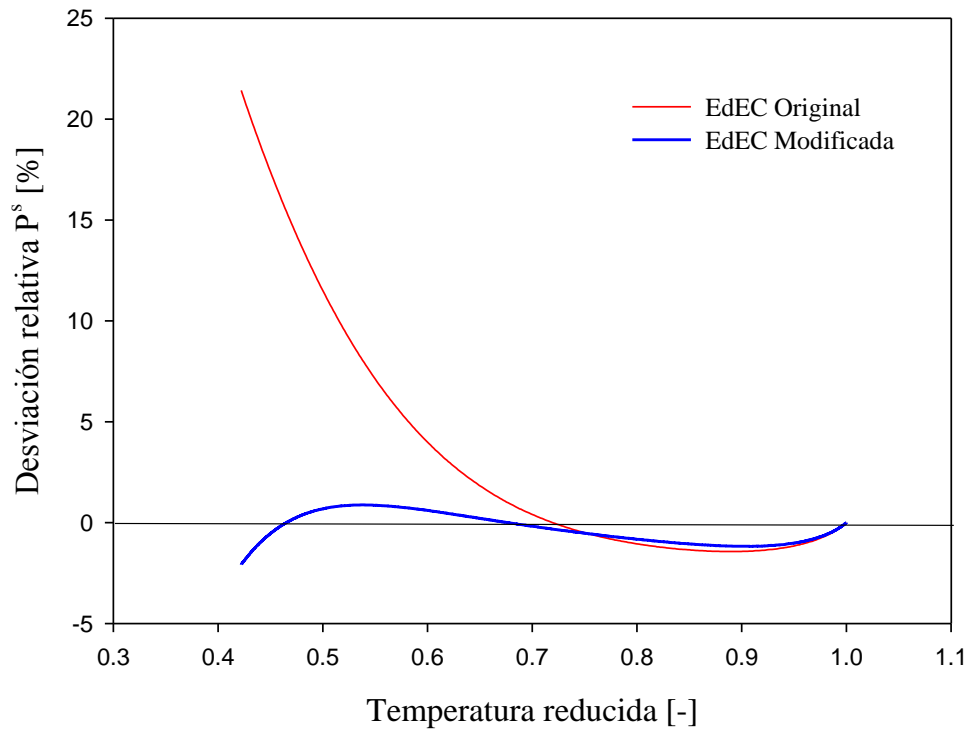


Figura 3-2. Desviaciones relativas para la presión de vapor del agua

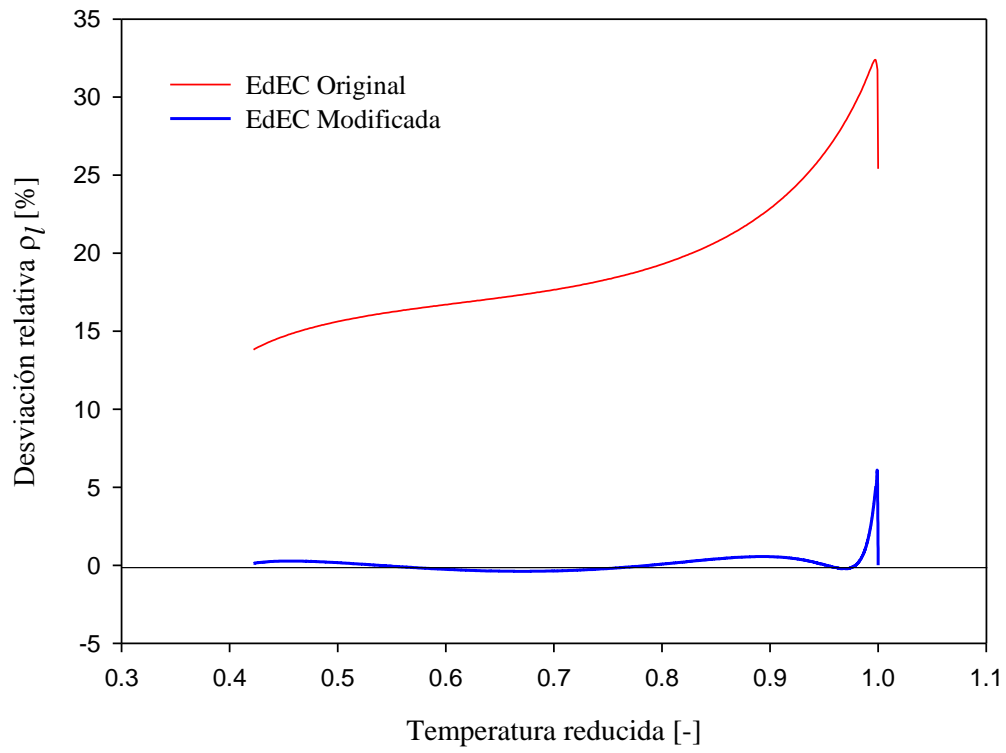


Figura 3-3. Desviaciones relativas para la densidad del líquido saturado del agua

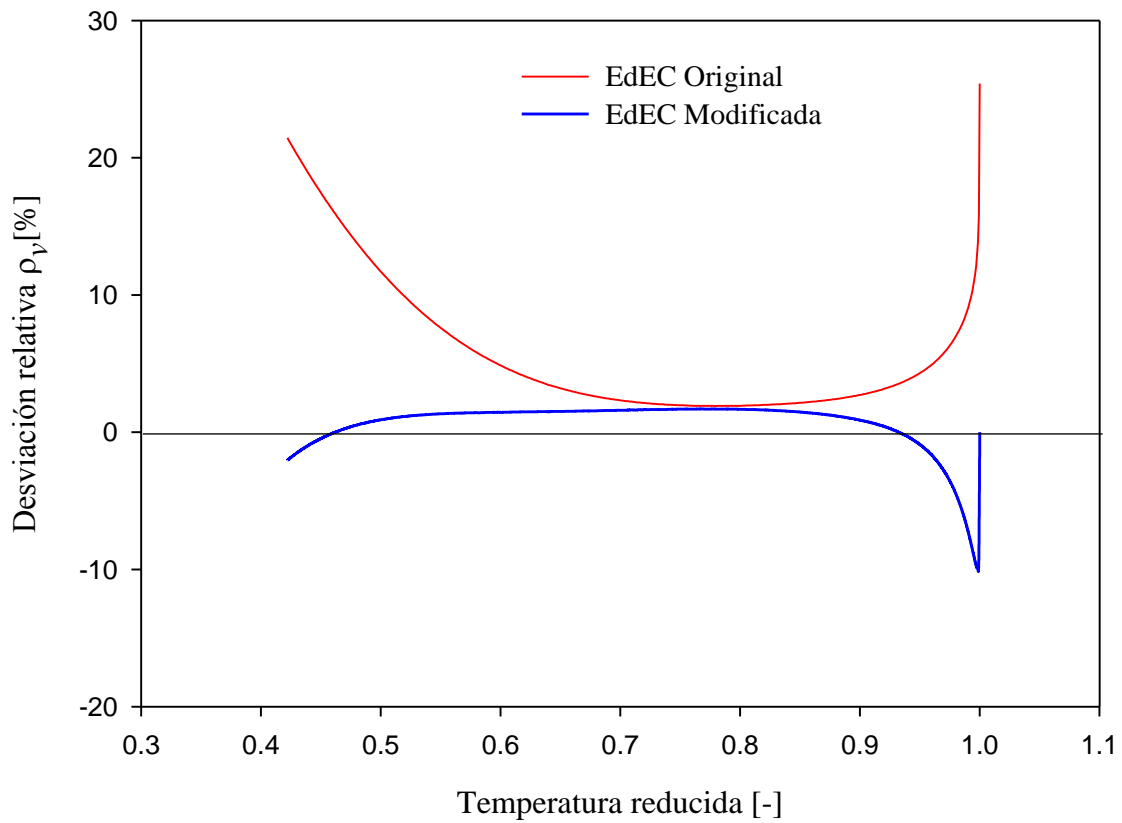


Figura 3-4. Desviaciones relativas para la densidad del vapor saturado del agua

original (línea roja) y la EdEC modificada (línea azul) en la modelación de las presiones de vapor, la densidad del líquido saturado y la densidad del vapor saturado, respectivamente, en un amplio intervalo de temperaturas reducidas ($0.42 \leq T_r \leq 1$) correspondientes al agua.

De acuerdo a la Figura 3-2, la EdEC modificada produce pequeñas desviaciones relativas en presiones de vapor del orden $\pm 1.5\%$ en todo el intervalo de temperaturas

reducidas. Al respecto, la máxima desviación relativa obtenida fue de -1.34% a $T_r = 0.42$. En la región cercana al punto triple ($0.42 \leq T_r \leq 0.55$) y en comparación con la EdEC modificada, el desempeño de la EdEC original es pobre con desviaciones relativas significativas variando desde 7.1 al 21.4%. A temperaturas reducidas arriba de 0.7 hasta el punto crítico ambas EdECs generan desviaciones relativas similares concluyendo que las funciones α de Soave y de Melhem et al. utilizadas en este trabajo muestran un comportamiento equivalente en dicha región. Sin embargo, es importante puntualizar que más allá del punto crítico ($T_r \gg 1$) y a diferencia de la función α de Soave, la correlación para α propuesta por Melhem et al. deberá presentar un comportamiento asintótico correcto con valores de α cercanos a cero.

La Figura 3-3 evidencia contundentemente la superioridad de la EdEC propuesta en este trabajo con respecto a la formulación original en la representación de las densidades del líquido saturado con desviaciones relativas muy cercanas a cero por ciento, exceptuando aquellas obtenidas en la región muy cercana al punto crítico ($0.98 \leq T_r \leq 1$). En esta región las dos EdECs producen un sensible incremento en sus desviaciones relativas debido en gran medida al cambio drástico que sufren las densidades de ambas fases al aproximarse al punto crítico (ver Figura 3-1). Es evidente que este comportamiento no es representado adecuadamente por ambas EdECs produciendo de esta forma sus más altas desviaciones relativas en todo el intervalo de temperaturas: 32.4% usando la EdEC original y 5.7% usando la EdEC modificada (a $T_r \approx 0.998$ en ambos casos). Por otro lado, la caída abrupta en desviaciones relativas en $T_r = 1$ es debido a que ambas EdECs son forzadas a reproducir un valor del factor de compresibilidad en el punto crítico: $Z_c = Z_c^{PR} = 0.307$ para el caso de la EdEC original y $Z_c = Z_c^{agua} = 0.229$ para el caso de la EdEC modificada.

En general, una buena función de traslación en volumen no deberá afectar adversamente la determinación de las densidades del vapor. Al respecto, se verificaron las bondades de la nueva función de traslación propuesta aquí utilizando la EdEC modificada en la predicción de las densidades del vapor saturado en todo el intervalo de temperaturas. Las desviaciones relativas resultantes junto con las obtenidas a partir de la EdEC original han sido graficadas en la Figura 3-4. Dicha figura demuestra que la EdEC modificada no solo produce resultados comparables a los obtenidos usando la EdEC original sino que mejora substancialmente esta última con menores desviaciones relativas, particularmente en las regiones cercanas al punto triple ($0.42 \leq T_r \leq 0.55$) y al punto crítico ($0.95 \leq T_r \leq 1$). Por otro lado, las desviaciones relativas generadas por las dos EdECs aumentan abruptamente muy cerca del punto crítico debido a la amplia variación que experimentan las densidades del vapor cerca de este punto las cuales no pueden ser descritas con exactitud aceptable por las dos EdECs, particularmente por la EdEC original. Es precisamente en este punto ($T_r = 1$) donde la EdEC original produce su máxima desviación relativa de 25.4%. Es importante puntualizar que el buen desempeño de la EdEC modificada en la predicción de las densidades del vapor de agua no se debe tanto a la nueva función de traslación sino a la función α de Melhem et al. incorporada en las modificaciones propuestas en este trabajo.

Representación de la región de Saturación Vapor-Líquido para el Metanol

Las siguientes figuras muestran los resultados obtenidos para el Metanol, en la región de saturación con la ecuación de Peng – Robinson original y la modificación propuesta en este trabajo.

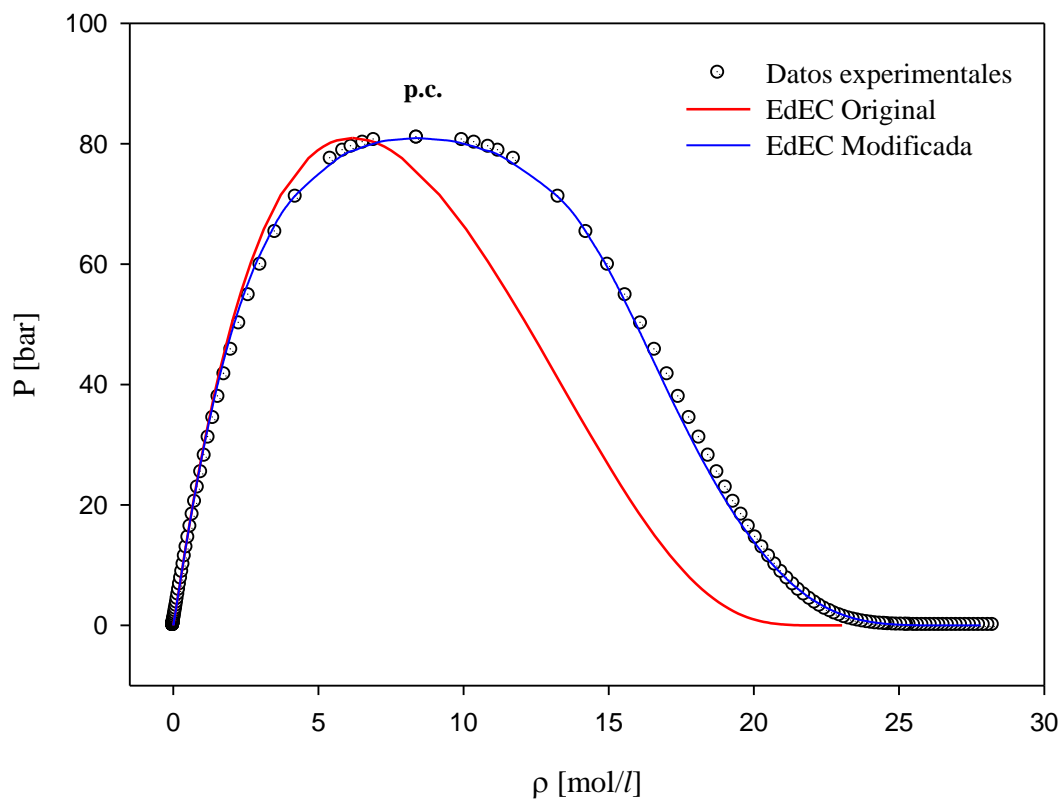


Figura 3-5. Correlación de densidades saturadas vapor-líquido para el metanol

Como en el caso del agua, la figura 3-5, muestra en forma gráfica tanto para la EdEC original como para la modificada, la representación de densidades experimentales del vapor y del líquido y poniendo en evidencia la aceptable reproducción para ambas ecuaciones, sin embargo se puede observar que en la región cercana al punto crítico, la EdEC original presenta desviaciones considerables respecto a los datos experimentales, debido a lo anterior esta anomalía provoca una representación no muy buena de las densidades experimentales del líquido saturado (en la figura 3-5, lado derecho de la campana) en todo el intervalo de presiones. Respecto a la EdEC modificada, ésta reproduce de manera correcta las densidades experimentales del líquido desde el punto de fusión ($\rho_f = 28.23 \text{ mol/l}$ a $P_f = 0.0 \text{ bar}$) hasta el punto crítico, debido al uso de la función de traslación en volumen propuesta en este trabajo.

En las siguientes figuras se presentan las desviaciones relativas producidas por la EdEC original (roja) y la EdEC modificada (azul), para la modelación de las presiones de vapor, la densidad del líquido saturado y la densidad del vapor saturado, en un amplio intervalo de temperaturas reducidas ($0.34 \leq T_r \leq 1$) correspondientes al metanol.

La figura 3.6 muestra que las desviaciones relativas en presiones de vapor para la EdEC modificada son pequeñas, del orden $\pm 1.2 \%$ en el intervalo de temperaturas reducidas, siendo la máxima desviación relativa de -5.04% para una $T_r = 0.34$. Al respecto el desempeño de la EdEC original es pobre ya que las desviaciones relativas varían desde -0.03 hasta 77.8% . A temperaturas reducidas arriba de 0.7 y hasta el punto crítico, las desviaciones son similares para ambas EdECs.

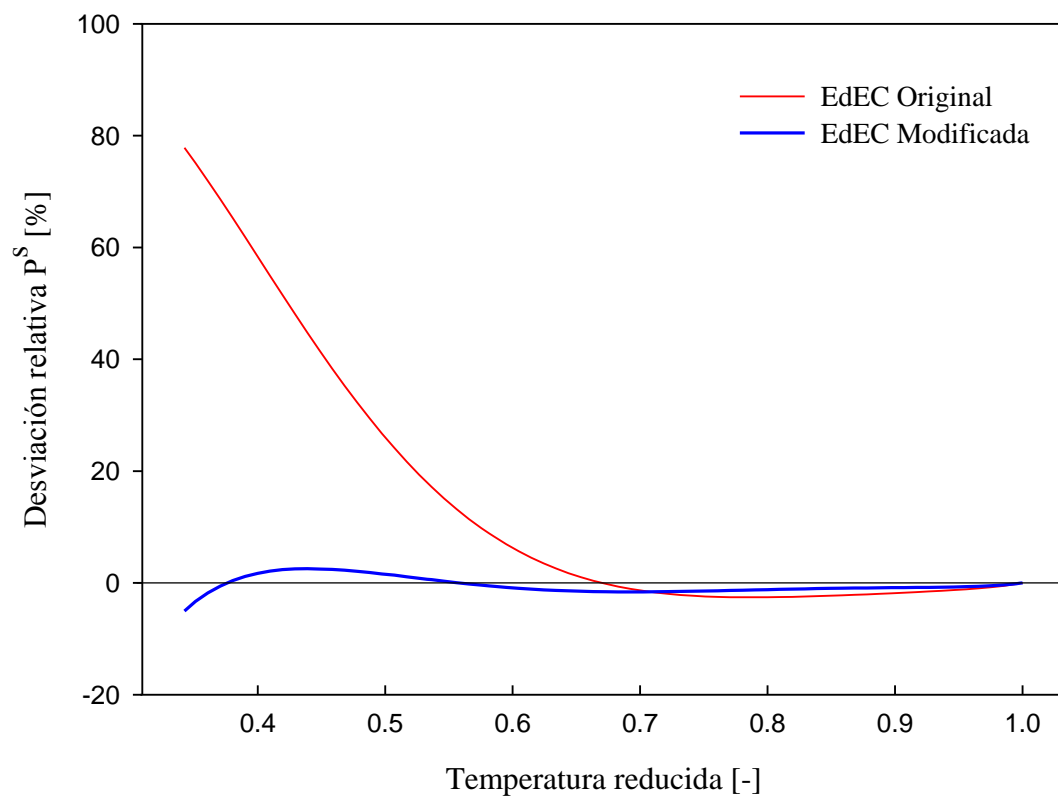


Figura 3-6. Desviaciones relativas para la presión de vapor del metanol

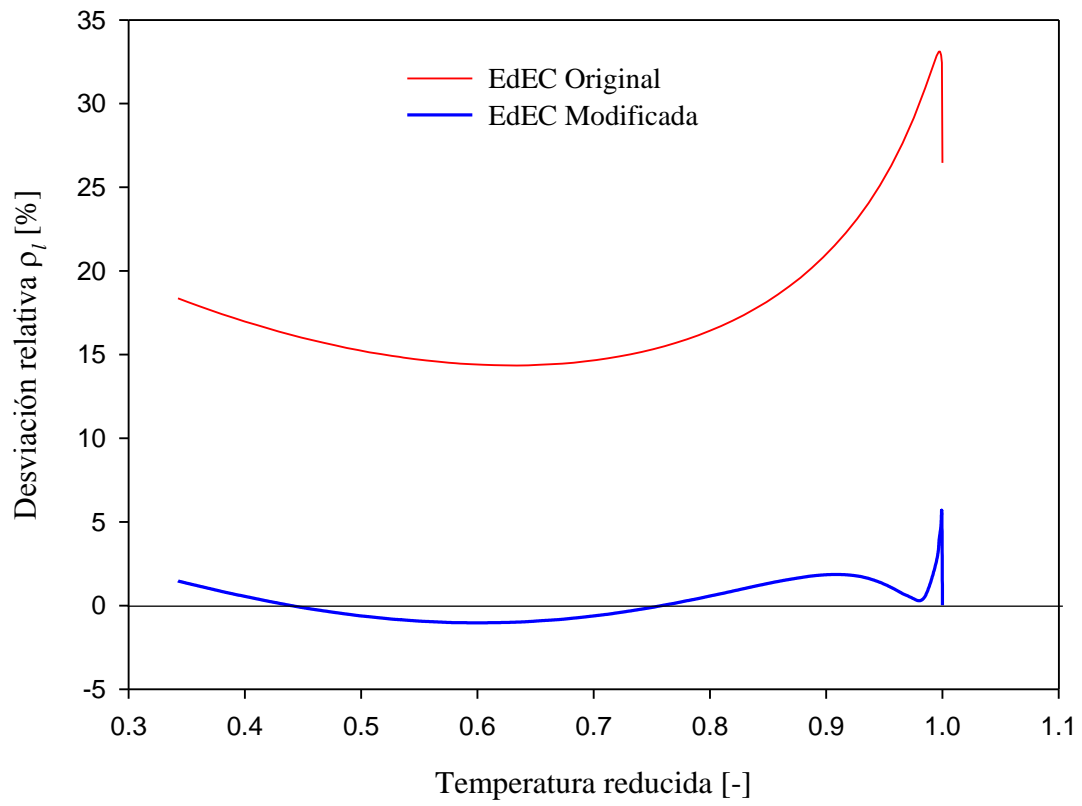


Figura 3-7. Desviaciones relativas para la densidad del líquido saturado del metanol

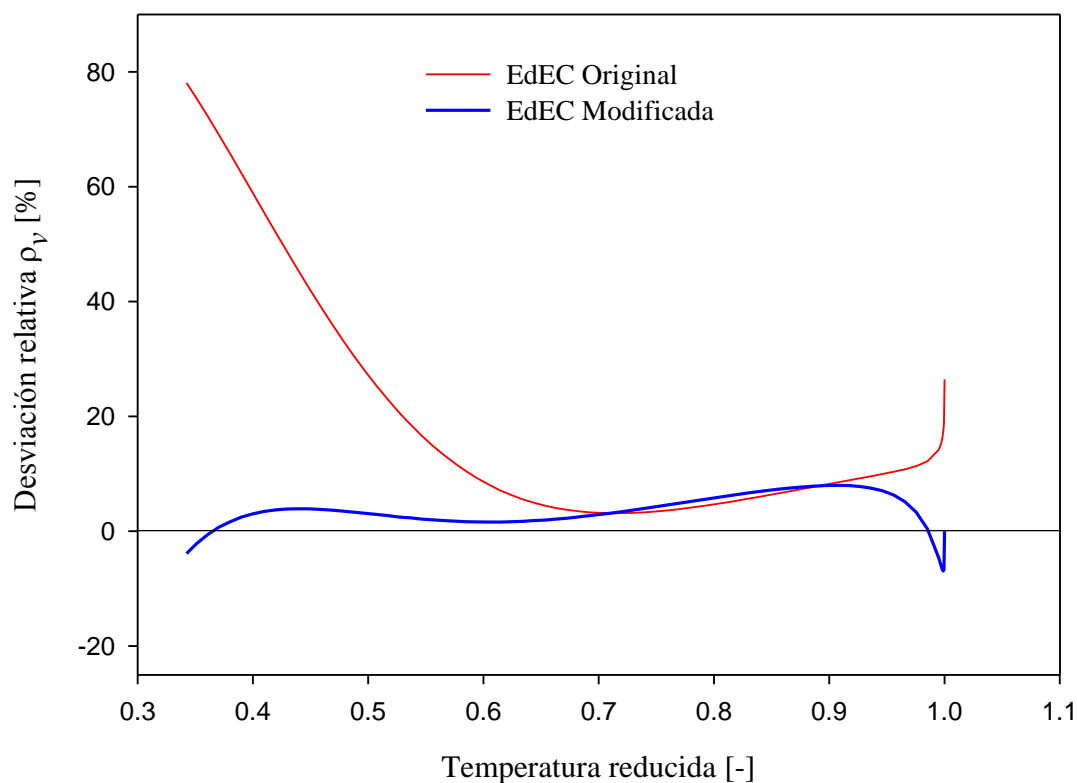


Figura 3-8. Desviaciones relativas para la densidad del vapor saturado del metanol

En la figura 3-7 es evidente la mejora de la EdEC propuesta en este trabajo, respecto a la original, sobre todo en la representación de las densidades del líquido saturado con desviaciones muy cercanas a cero por ciento, con excepción a las obtenidas en la cercanía del punto crítico, algo similar como en el caso del agua.

Así como en la figura 3-5 se representa la predicción de las densidades del vapor saturado en todo el intervalo de temperatura, la figura 3-8 demuestra que la EdEC modificada no solo reproduce resultados comparables con la EdEC original, sino que mejora a ésta última con desviaciones relativas más pequeñas, especialmente en la región cercana al punto triple y al punto crítico.

Representación de la Línea de Saturación Vapor-Líquido con la ecuación de Soave

En esta parte se representan las figuras correspondientes a la región de Saturación, para el Dióxido de Carbono y el Propano usando la ecuación de Soave con la modificación presentada en este trabajo, así como la representación de desviaciones relativas para la presión de vapor, la densidad del líquido saturado y la densidad del vapor saturado para los fluidos antes mencionados.

Dióxido de Carbono

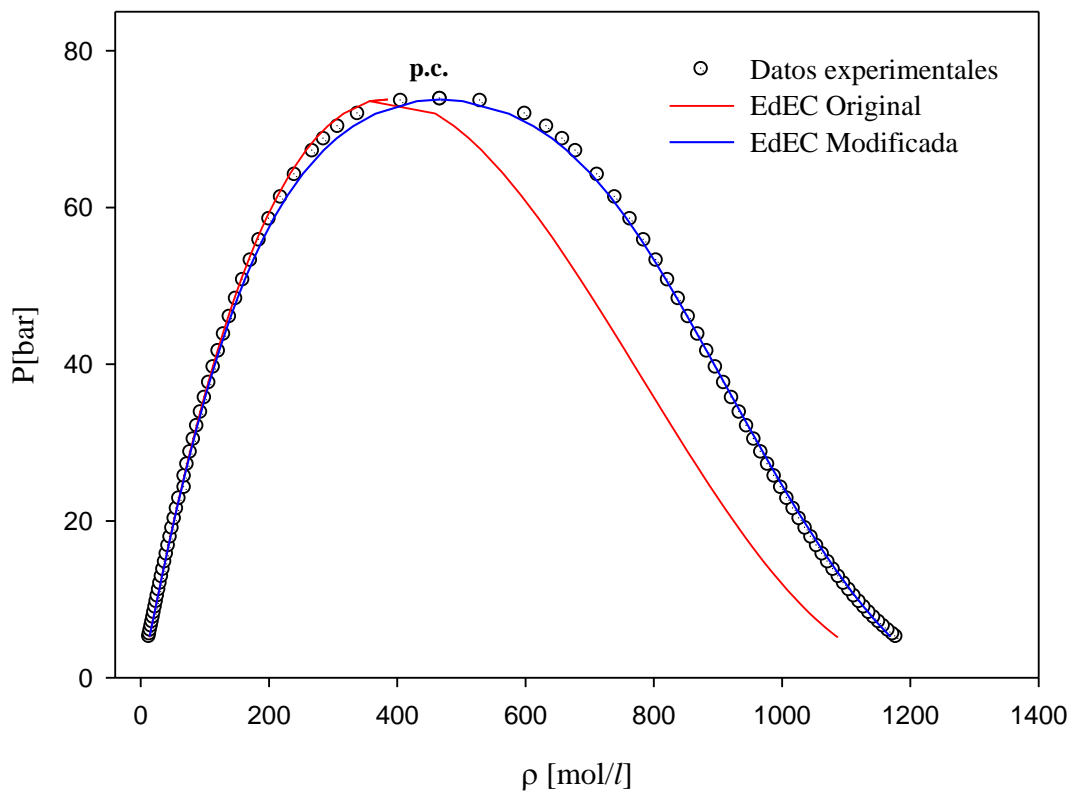


Figura 3-9. Correlación de densidades saturadas vapor-líquido para el CO₂

La figura anterior muestra de forma gráfica los resultados, respecto a la ecuación de Peng – Robinson y en este caso para el CO₂ y con la EdEC de Soave, son comparables ya que como se observa en la figura 3-9, la representación de densidades experimentales del vapor y del líquido saturado se reproducen de manera aceptable para ambas EdECs, sin embargo en la región cercana al punto crítico, la EdEC original nuevamente presenta desviaciones significativas respecto a los datos experimentales y lo cual no sucede con la EdEC modificada que reproduce muy bien las densidades experimentales del líquido desde el punto de fusión hasta el punto crítico.

Las figuras 3-10 a 3-12 presentan las desviaciones relativas producidas por las EdECs original y modificada respecto a la representación de presiones de vapor, densidad del líquido saturado y densidad del vapor saturado, mostrando desviaciones que van desde -0.8 a 0.4 % para la EdEC modificada y de -0.8 a 0.8% para la EdEC original, para el caso de las presiones de vapor.

En la figura 3-11 se puede mostrar de manera significativa la mejora en la predicción de las densidades para el líquido saturado ya que las desviaciones relativas para éste son cercanas a 0%, con excepción a la cercanía del punto crítico, en donde se produce un incremento debido en gran medida y como se mencionó antes, al cambio drástico que sufren las densidades de ambas fases al aproximarse al punto crítico, a pesar de esto las desviaciones relativas son mucho más pequeñas que las obtenidas con la EdEC original, mostrada en la misma figura.

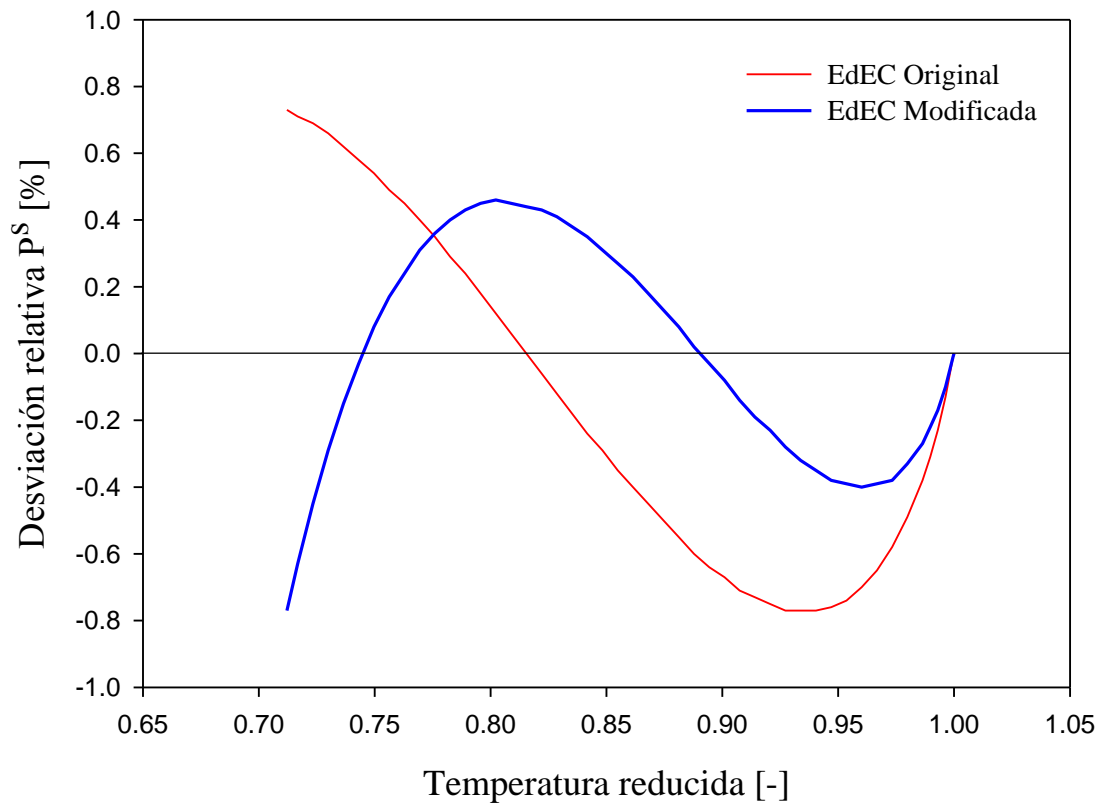


Figura 3-10. Desviaciones relativas para la presión de vapor del CO₂

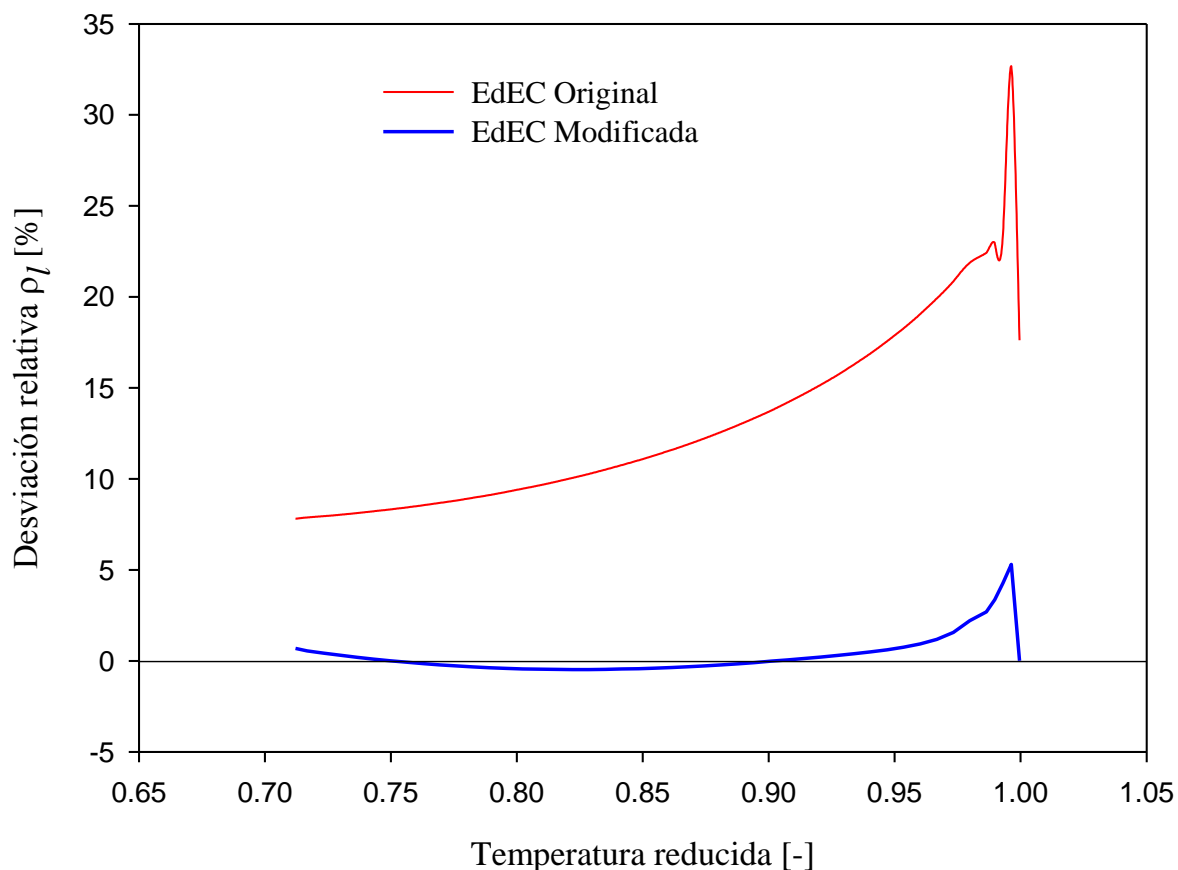


Figura 3-11. Desviaciones relativas para la densidad del líquido saturado del CO₂

La figura 3-12, muestra las bondades de la EdEC propuesta en este trabajo, respecto a la ecuación original, para la representación de las densidades del vapor saturado en todo el intervalo de temperaturas, arrojando desviaciones relativas más pequeñas, siendo esto más evidente en la región cercana al punto triple y al punto crítico. Cabe resaltar que las desviaciones relativas aumentan abruptamente en la cercanía del punto crítico debido a la amplia variación que experimentan las densidades del vapor

cerca de este punto y es precisamente en este punto donde la EdEC original produce su máxima desviación relativa de 17.62%, mientras que la EdEC modificada arroja una desviación relativa de -7.87%, en la misma región.

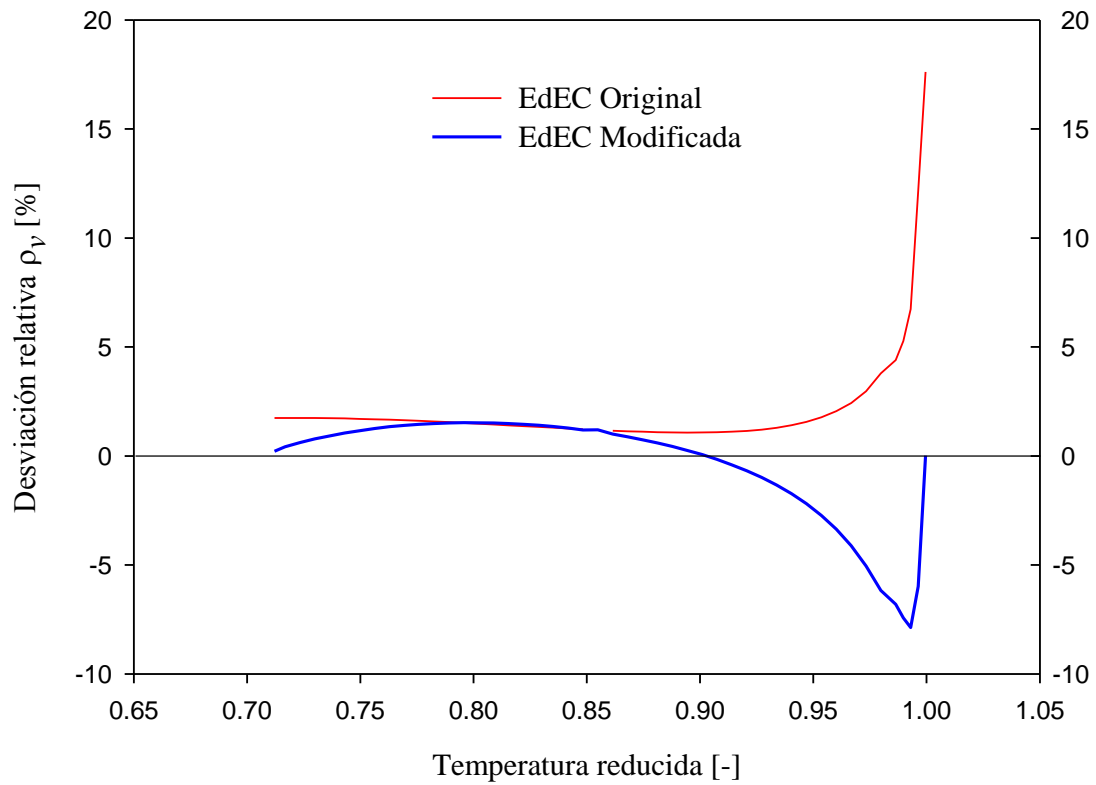


Figura 3-12. Desviaciones relativas para la densidad del vapor saturado del CO₂

Propano

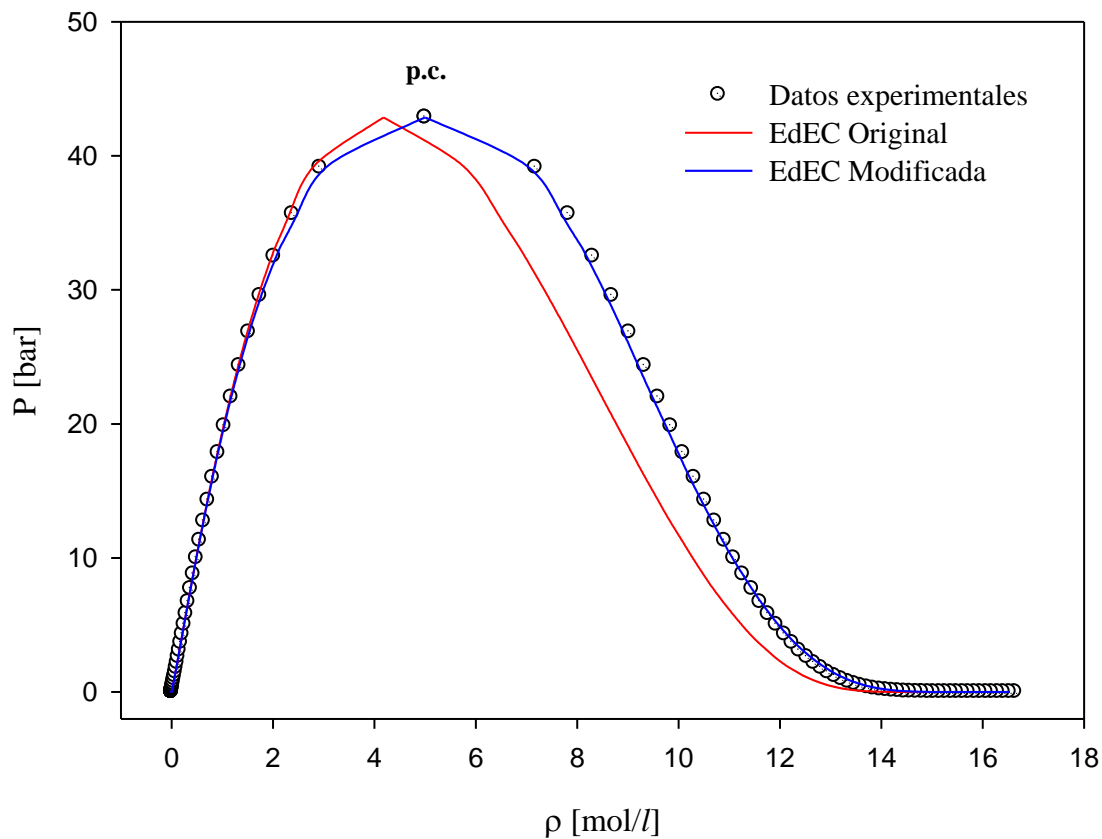


Figura 3-13. Correlación de densidades saturadas vapor-líquido para el propano

La figura 3-13 muestra que al igual que los otros fluidos considerados en este trabajo (agua, metanol, CO₂), las densidades para el vapor y el líquido saturado desde su presión de fusión hasta su punto crítico se representan de manera adecuada y pueden ser comparadas con la representación de las densidades experimentales.

Como se puede observar en esta figura, las densidades del vapor saturado, son reproducidas de manera aceptable por ambas EdECs, sin embargo, en la región cercana al punto crítico, la EdEC original presenta desviaciones con respecto a los datos experimentales, esto origina una representación deficiente en la representación de las densidades experimentales del líquido saturado en todo el intervalo de presiones, lo cual no sucede con la EdEC modificada que reproduce en forma excelente las densidades del líquido desde el punto de fusión ($\rho_f = 16.64 \text{ mol/l}$ a $P_f = 0 \text{ bar}$) hasta el punto crítico como consecuencia del uso de la nueva función de traslación en volumen propuesta en este trabajo.

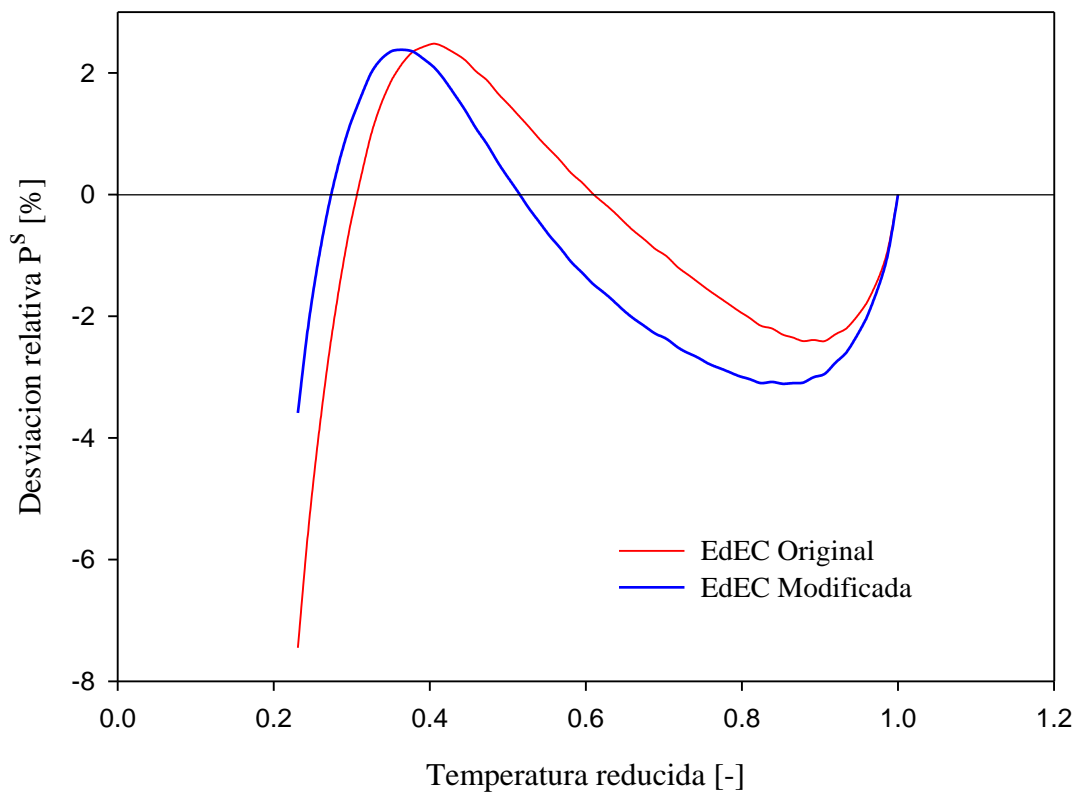


Figura 3-14. Desviaciones relativas para la presión de vapor del propano

Las figuras 3-14 a 3-16, son la representación de las desviaciones relativas para el propano, de la presión de vapor, densidad del líquido saturado y densidad del vapor saturado, haciendo una comparación con los resultados obtenidos para la EdEC original y la EdEC modificada que es objeto de este trabajo, en general y como en el caso de los demás fluidos estudiados, se puede observar que las desviaciones relativas son más pequeñas para la EdEC modificada, lo que significa una mejora en las representaciones.

Lo anterior se puede observar en la figura 3-15, las desviaciones relativas para la densidad del líquido saturado son cercanas a cero con la EdEC modificada y varían desde -0.8% a 3.58%, mientras que las desviaciones para la EdEC original van desde 4.42% a 16.37%. En ambas ecuaciones, la mayor desviación se obtiene en la cercanía del punto crítico, debido al cambio drástico que sufren las densidades de ambas fases al acercarse a este punto.

Con respecto a las desviaciones relativas para las densidades del vapor, se observa en la figura 3-16, la mejora respecto a la EdEC original ya que la EdEC modificada arroja menores desviaciones relativas, principalmente en las regiones cercanas al punto triple y al punto crítico.

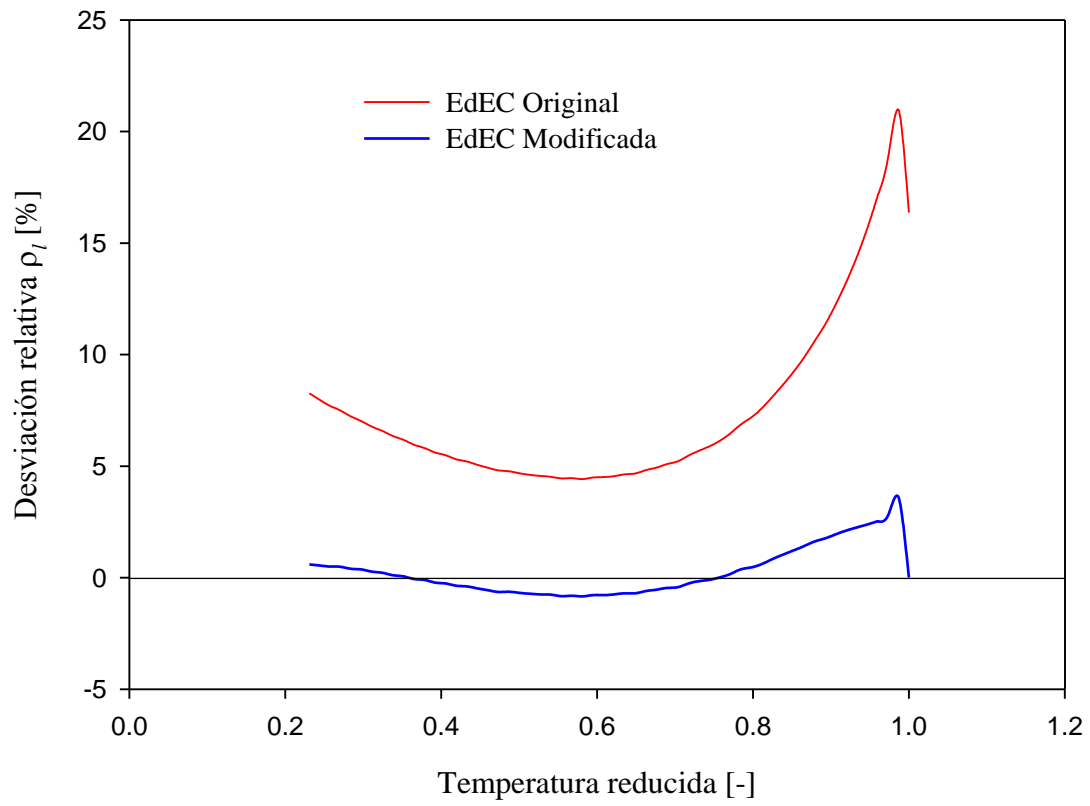


Figura 3-15. Desviaciones relativas para la densidad del líquido saturado del propano

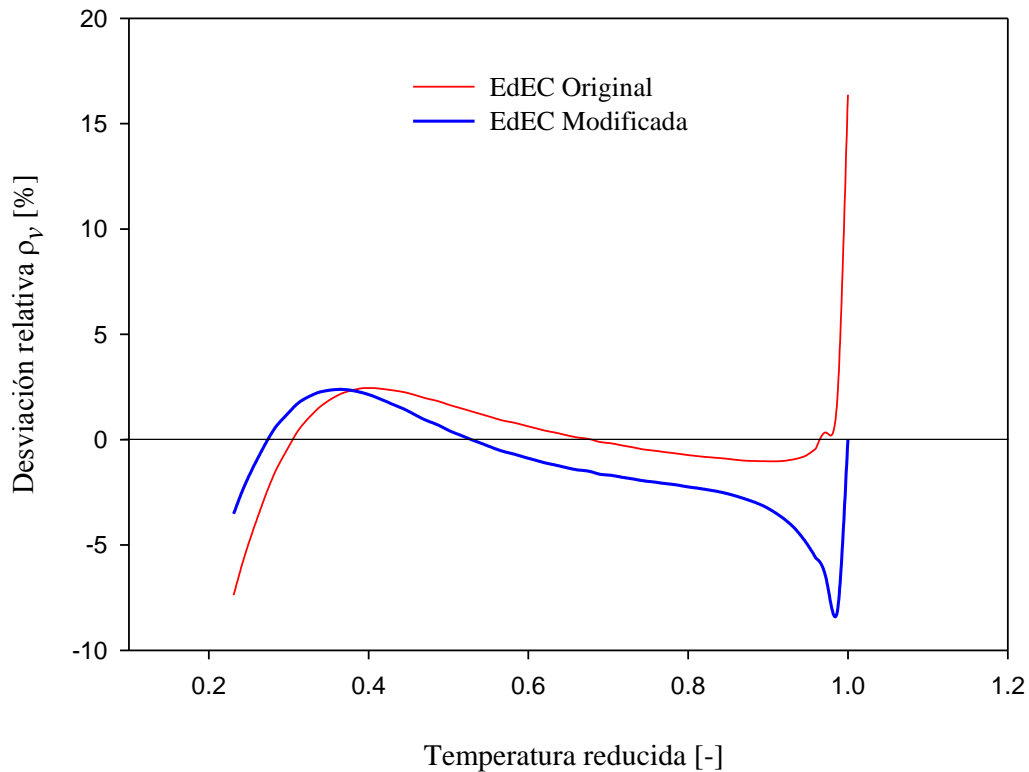


Figura 3-16. Desviaciones relativas para la densidad del vapor saturado del propano

3.3 Predicción de Densidades en la Región de una Fase

El uso de una traslación en volumen presupone la incorporación de un parámetro característico más en la EdEC (ver Ec. 2-18). Este parámetro puede ser ajustado a fin de reproducir el valor correcto del factor de compresibilidad en el punto crítico. Sin embargo, como se discutió en la Sección 1.1, dicha práctica puede producir ciertas anomalías tales como la distorsión significativa de las isothermas a baja y alta presión. Con el fin de verificar si la nueva función de traslación propuesta en este trabajo no presentaba tales anomalías, la EdEC modificada fue utilizada para predecir las densidades de varias isothermas para el caso del agua, metanol, CO₂ y propano.

El resultado de las predicciones se comparó con los datos experimentales disponibles con la finalidad de hacer evidente y al mismo tiempo medible el poder extrapolativo de las EdEC modificadas. Tal y como se menciona en la sección 3.2, las densidades experimentales fueron obtenidas de Haar et al. (1984), Goodwin (1987), Span & Wagner (1994) y Vogel et al. (1998), para el agua, metanol, dióxido de carbono y propano respectivamente. Las siguientes tablas (3-6 a 3-9) muestran los valores de DAP que fueron obtenidos en la región de una fase comparándose la EdEC original con la modificada. Las tablas 3-6 y 3-7 indican los resultados obtenidos con el empleo de la EdEC de Peng – Robinson, así mismo las tablas 3-8 y 3-9 los resultados obtenidos con la ecuación de Soave, indicando en cada una el compuesto considerado para tal efecto.

Tabla 3-6. Predicción de Densidades fuera de la Curva de Saturación (Agua)

T [°C]	P [bar]	N	DAP [%] EdEC original	DAP [%] EdEC modificada
200	20 - 1000	14	9.33	0.31
300	100 - 1000	12	7.13	0.50
350	0.1 - 1000	19	6.04	1.01
370	0.1 - 1000	20	4.49	1.66
380	0.1 - 1000	20	4.26	1.83
400	0.1 - 1000	20	4.35	1.97
450	0.1 - 1000	20	4.26	1.91
500	0.1 - 1000	20	3.22	1.63
640	0.1 - 1000	20	1.74	1.11
800	0.1 - 1000	20	1.07	0.64
GLOBAL	...	185	4.58	1.27

Tabla 3-7. Predicción de Densidades fuera de la Curva de Saturación (Propano)

T [°C]	P [bar]	N	DAP [%] EdEC original	DAP [%] EdEC modificada
100	0.1 - 1000	29	3.22	0.34
160	0.1 - 1000	29	6.26	0.90
200	0.1 - 1000	28	7.34	0.36
260	0.1 - 1000	26	6.43	0.49
300	0.1 - 1000	28	7.52	3.46
400	0.1 - 1000	28	3.30	1.63
500	0.1 - 1000	29	2.20	1.53
600	0.1 - 1000	29	1.70	1.47
GLOBAL	...	226	4.74	1.27

Tabla 3-8. Predicción de Densidades fuera de la Curva de Saturación (Metanol)

T [K]	P [bar]	N	DAP [%] EdEC original	DAP [%] EdEC modificada
200	0.1 - 700	34	26.50	37.47
300	0.1 - 700	31	23.83	18.53
400	8.0 - 700	26	19.87	5.85
450	1.0 - 700	26	17.43	3.98
500	0.1 - 700	31	15.52	2.27
520	0.1 - 700	31	11.74	3.98
600	0.1 - 700	31	7.47	3.79
700	0.1 - 700	34	5.21	1.63
800	0.1 - 700	34	4.20	1.23
GLOBAL	...	278	14.64	8.74

Tabla 3-9. Predicción de Densidades fuera de la Curva de Saturación (CO₂)

T [°C]	P [bar]	N	DAP [%] EdEC original	DAP [%] EdEC modificada
350	0.5 - 8000	25	3.5	2.58
400	0.5 - 8000	29	2.97	2.53
500	0.5 - 8000	29	2.62	2.85
700	0.5 - 8000	29	1.62	2.82
800	0.5 - 8000	29	1.77	3.46
GLOBAL	...	141	2.49	2.84

Como se observa en las tablas anteriores, las EdEC modificadas ofrecen buenas predicciones de densidad ya que se tienen valores de DAP menores que aquellos que se obtienen con la ecuación original.

Caso: Agua

Por otro lado, como se aprecia para el caso del agua, ambas EdEC proporcionan extrapolaciones comparables para las otras tres isothermas (500, 640 y 800 °C). Es importante mencionar que los intervalos de presiones para las dos primeras isothermas (200 y 300 °C) fueron ligeramente menores a los adoptados para las demás temperaturas (0.1 a 1000 bar) debido a que ambas EdECs no producen la densidad para la fase correcta (vapor) a $P < 20$ bar para $T = 200$ °C, y $P < 100$ bar para $T = 300$ °C.

En las Figuras 3-17 y 3-18 se puede verificar en forma gráfica las habilidades extrapolativas de las dos EdECs. Como la muestra la Figura 3-17, la EdEC original predice pobremente las densidades para la mayoría de las isothermas consideradas en este estudio, particularmente aquellas a bajas temperaturas (de 200 a 450 °C) subestimando estas últimas con una diferencia en densidad de hasta 175 kg/m³. Esta diferencia tan significativa se atribuye principalmente a la incapacidad de la EdEC original de representar adecuadamente la densidad crítica experimental ocasionando

irremediablemente un deficiente representación de las densidades experimentales del líquido en la línea de saturación y en la región de una fase para

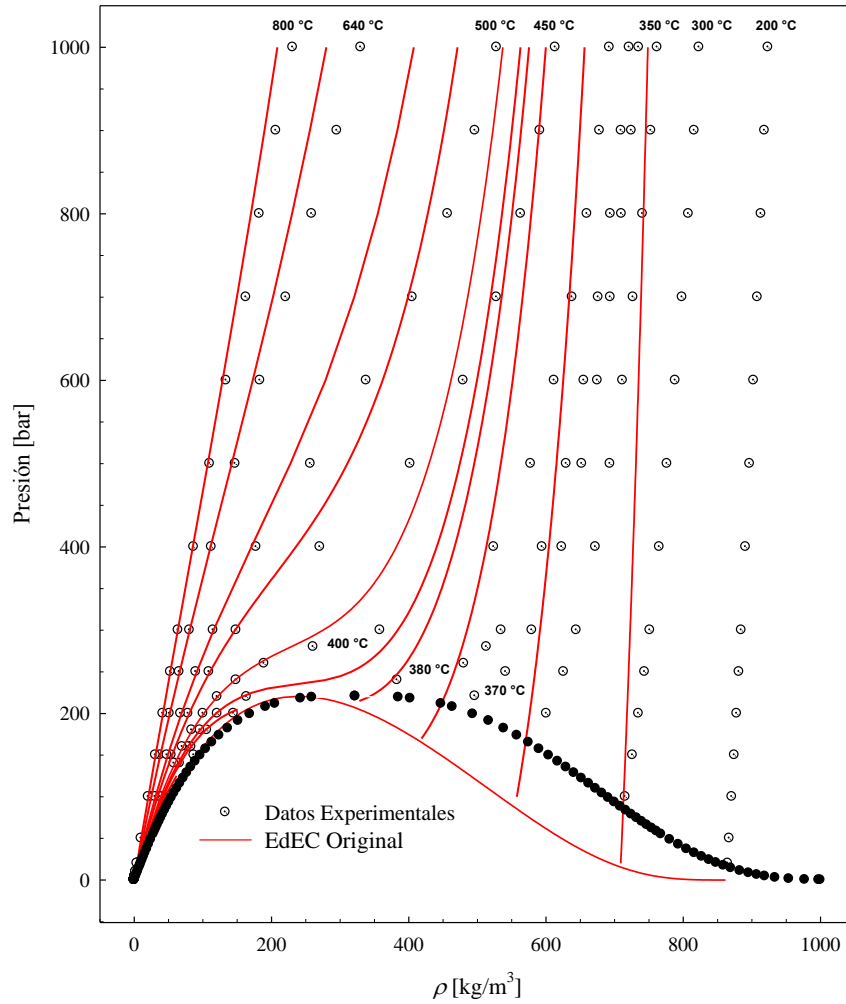


Figura 3-17. Predicción de isotermas de densidad para el agua (EdEC original)

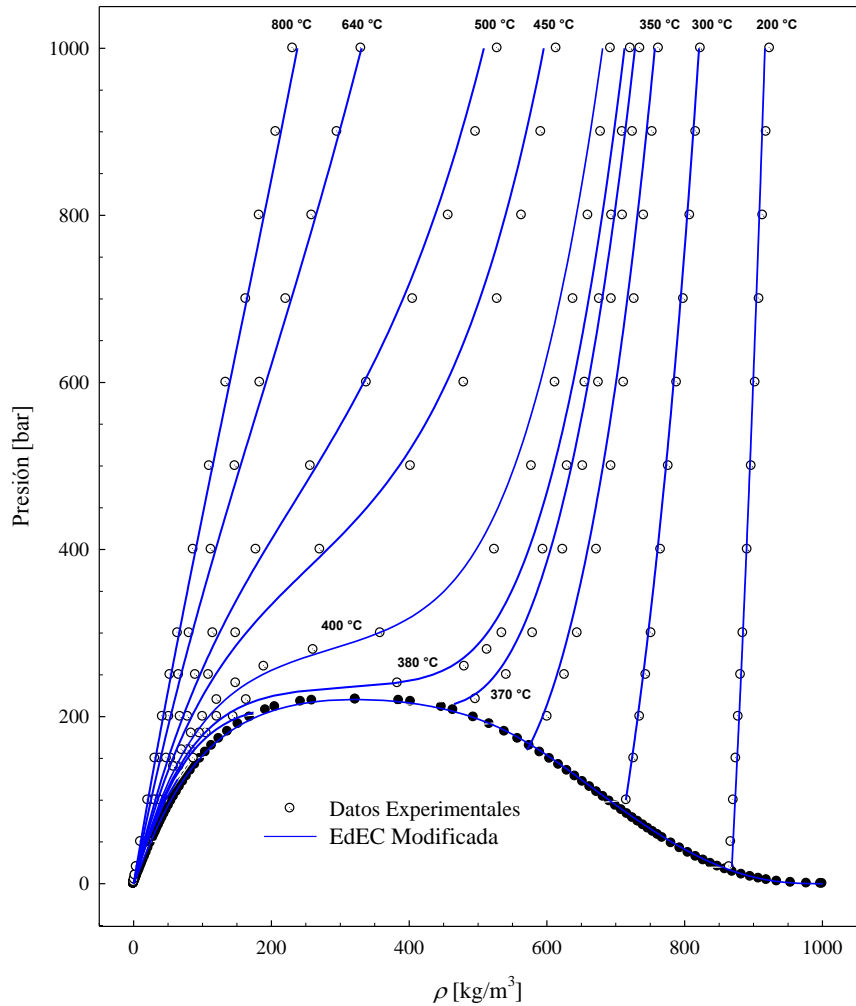


Figura 3-18. Predicción de isotermas de densidad para el agua (EdEC modificada)

$T < T_c$ (ver Figuras 3-1 y 3-17). Por otra parte, las predicciones producidas por la EdEC original para las isotermas a 370 y 380 °C cercanas a la temperatura crítica del agua ($T_c \cong 374$ °C) son aceptables hasta una presión de 200 bar. Arriba de esta presión, la EdEC original subpredice substancialmente las densidades para ambas isotermas.

Del mismo modo, la Figura 3-18 muestra gráficamente las predicciones de densidad obtenidas a partir de la EdEC modificada a las mismas condiciones de presión y temperatura. En comparación con la Figura 3-18, las diferencias son notables. De acuerdo con la Figura 3-18, la EdEC modificada es capaz de predecir correctamente el comportamiento de todas las isothermas de densidad consideradas en este análisis, particularmente aquellas isothermas (de 200 a 500 °C) donde la EdEC original falla significativamente en sus predicciones. A diferencia de esta última, la EdEC modificada predice adecuadamente las dos isothermas cercanas a la temperatura crítica del agua en todo el intervalo de presiones. En el intervalo de 350 a 500 °C, sin embargo, la EdEC modificada tiende a ligeramente subestimar las densidades a presiones mayores de 250 bar.

Caso: Metanol

Para el caso del metanol, en la figuras 3-19 y 3-20 se muestran de manera gráfica las predicciones producidas tanto por la EdEC de Soave original y la modificada respectivamente. Como se observa, existe una notoria diferencia en la predicción de las isothermas, respecto a la ecuación Original y en comparación con la Modificada, ya que para las isothermas calculadas con la EdEC original se tienen un DAP de 15.52%, mientras que para la misma situación la modificada arroja desviaciones de 2.227 a 3.98% en las cercanías del punto crítico.

Para las isothermas en el rango de 600-800 °C existe una notable mejora en la predicción de éstas tal y como puede apreciarse en la figuras 3-19 para la ecuación original y en la 3-20 para la modificada.

Adicionalmente, como se muestra en la figura 3-19 se puede verificar de forma gráfica la pobre predicción de las densidades para la mayoría de las isothermas consideradas en este trabajo, principalmente para bajas temperaturas (en el rango de 200 a 400K), esta incapacidad de la EdEC original para representar de forma adecuada la densidad crítica experimental y dando como resultado una representación deficiente de las

densidades experimentales del líquido en la línea de saturación y en la región de una fase para temperaturas menores a la crítica.

Para el caso de las isothermas cercanas al punto crítico, son aceptables para valores de hasta 60 bar, por encima de esta presión la ecuación original presenta desviaciones notorias que dan como resultado una predicción pobre de las densidades para ambas fases.

Por otro lado, si se analiza la figura 3-20, para la EdEC modificada, bajo las mismas condiciones de presión y temperatura se puede apreciar el cambio notable en las predicciones ya que lo hace de manera adecuada sobre todo para las isothermas cercanas a la región crítica y se logra una mejora en la predicción a temperaturas menores a la crítica.

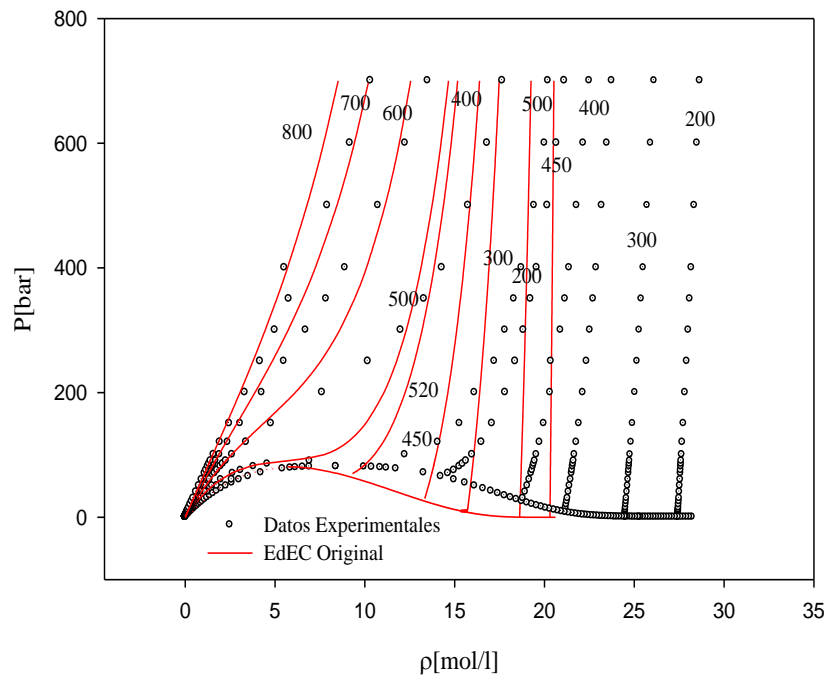


Figura 3-19. Predicción de isothermas de densidad para el metanol (EdEC original)

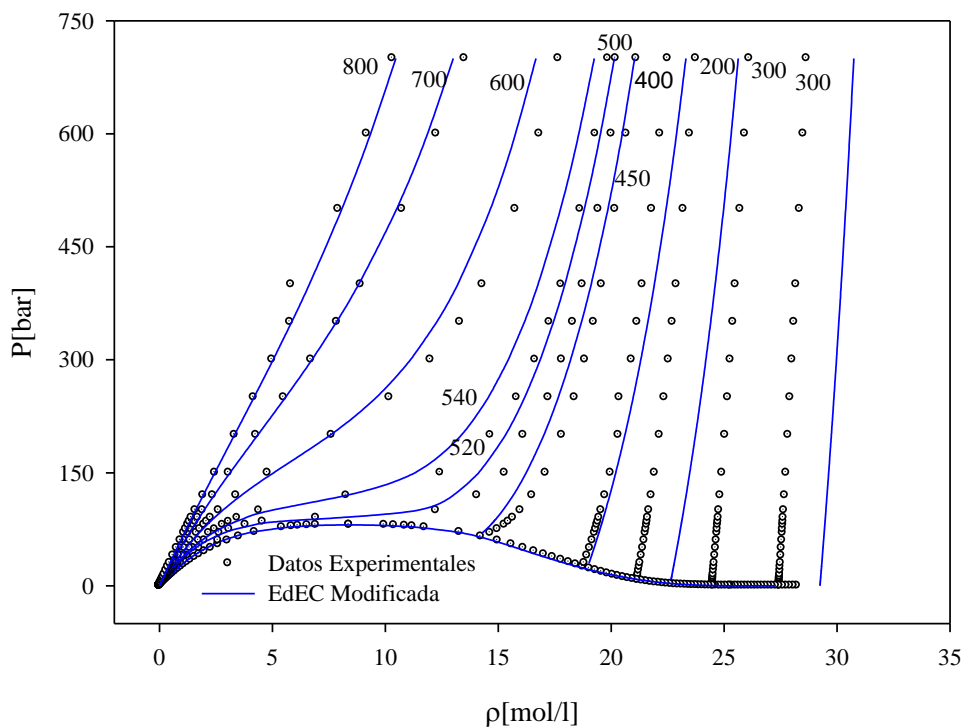


Figura 3-20. Predicción de isothermas de densidad para el metanol (EdEC modificada)

Aunque la EdEC propuesta en este trabajo contiene modificaciones sensibles, dicha EdEC no está exenta de seguir mostrando inconsistencias como la antes mencionada; deficiencias principalmente heredadas de la formulación original ya que ambas EdEs utilizan la misma dependencia en volumen del término atractivo. No obstante, globalmente hablando y en comparación con la EdEC original, las capacidades extrapolativas de la EdEC modificada son claramente superiores en la representación de densidades dentro de un amplio intervalo de presiones y temperaturas incluyendo las regiones de gas denso y líquido comprimido.

Muchas de las funciones de traslación en volumen reportadas en la literatura, si bien son capaces de representar la curva de saturación en un amplio intervalo de temperaturas, no proporcionan extrapolaciones razonables en las regiones de una fase; e.g. gas denso y líquido comprimido. El gran poder extrapolativo de la EdEC propuesta en este estudio se debe en parte a la utilización de la función α de Melhem et al. pero mayormente al uso de una función de traslación dependiente de la temperatura.

Finalmente las isothermas correspondientes al propano y al dióxido de carbono, se muestran en el apéndice.

Conclusiones y Recomendaciones

En este trabajo se hizo una modificación a las ecuaciones de estado cúbicas de Peng – Robinson y Soave con el propósito de mejorar de manera significativa la reproducción y la representación de datos experimentales de equilibrio de fases así como de propiedades volumétricas para fluidos puros polares y no polares, en este caso se consideraron los compuestos puros: agua, metanol, propano y CO₂. Para lograr lo anterior se incorporó la función α de Melhem et al. En el término atractivo de las EdECs, de igual modo se propuso una nueva función de traslación en volumen que es dependiente de la temperatura para con ello hacer una mejora en la representación de las densidades en la línea de saturación y en las regiones de una fase. La capacidad predictiva y correlativa de ambas ecuaciones fue verificada y evaluada en la representación de datos experimentales de equilibrio de fases y de propiedades volumétricas en un intervalo amplio de temperaturas y presiones y considerando los fluidos antes mencionados. En base a los resultados obtenidos se puede concluir y recomendar lo siguiente:

Conclusiones

- Con la modificación hecha a las Ecuaciones de Peng- Robinson y Soave, éstas pueden ser aplicadas a diferentes fluidos tanto polares como no polares para amplios intervalos de presión y temperatura, utilizando cuatro parámetros característicos y específicos para cada sustancia pura.
- Respecto a las predicciones hechas con las EdECs originales, podemos observar que con las modificaciones propuestas en este trabajo, se produjeron mejoras en la correlación de datos experimentales para presión de vapor y densidades en ambas fases en la línea de saturación,

especialmente en los cálculos de las densidades en la fase líquida, resultando esta mejora en desviaciones absolutas promedio del orden de 0.63% para la ecuación de Peng – Robinson y de 1.03% para la ecuación de Soave, que comparadas con las desviaciones que produce la ecuación original y que son casi 20 veces mayores que las obtenidas con las ecuaciones modificadas.

- Con la incorporación de la función α de Melhem se obtuvieron desviaciones relativas mucho menores para la presión de vapor que las obtenidas con la función α de Soave, especialmente en el rango de temperaturas bajas (menor a la crítica) para los casos de fluidos estudiados en este trabajo. Del mismo modo, la función α de Melhem propicio una mejora en la estimación de las densidades de vapor saturado sobre todo en las regiones cercanas al punto triple y al punto crítico.
- En la región cercana al punto crítico hubo una visible mejora en la representación de las densidades, esto en comparación con la representación de la EdEC original, esto debido al uso de la nueva función de traslación en volumen propuesta.
- Además de lo anterior, se verificó la habilidad extrapolativa para cada una de las ecuaciones que en comparación con la EdEC original, éstas ofrecen una representación superior para las densidades experimentales de los compuestos considerados en este trabajo dentro de un amplio intervalo de presiones y temperaturas.

Recomendaciones

- La modificación propuesta en este trabajo se deberá verificar con otros fluidos puros altamente polares a fin de validar la función considerada.
- Considerar ampliar el uso del modelo propuesto para compuestos polares y no polares que no se consideraron en este trabajo y que tengan uso relevante en alguna de las áreas de ingeniería.

Bibliografía

- Abbott, M.M., Adv. Chem. Ser., 182, 47 (1979).
- Adachi, Y. y B.C.-Y. Lu, AIChE J., 30, 991 (1984).
- Adachi, Y., B.C.-Y. Lu y H. Sugie, Fluid Phase Equilib., 11, 29 (1983).
- Adachi, Y., H. Sugie y B.C.-Y. Lu, Fluid Phase Equilib., 28, 119 (1986).
- Androulakis, I.P., N.S. Kalospiros y D.P. Tassios, Fluid Phase Equilib., 45, 135 (1989).
- Barner, H.E., R.L. Pigford y W.C. Schreiner, Proceedings 31st Midyear Meeting of the API, Division of Refining, Washington, D.C. (1966).
- Bazua, E.R., Chemical Engineering Thermodynamics, Newman, S.A. Ed., Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI (1983).
- Clausius, R., Ann. Phys. Chem., 9, 337 (1881).
- Clausius, R., Ann. Phys., 100, 353 (1857).
- Fuller, G.G., Ind. Eng. Chem. Fund., 15, 254 (1976).
- Gibbons, R.M. y A.P. Laughton, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 2, 1019 (1984).
- Graboski, M.S. y T.E. Daubert, Ind. Eng. Chem. Proc. Des.Dev., 17, 443 (1978).
- Guo, T.M., H.M. Lin, y K.-C. Chao, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 24, 764, 768 (1985).
- Haar, L., J.S. Gallagher y G.S. Kell, NBS/NRC Steam Tables, Hemisphere, (1984).
- Han, S.J., H.M. Lin y K.C. Chao, Chem. Eng. Sci., 43, 2327 (1988).
- Harmens, A. y H. Knapp, Ind. Eng. Chem. Fundam., 19, 291 (1980).
- Heyen, G., 2nd Int. Conf. Phase Eq. Fluid. Prop. Chem. Ind., West Berlin (1980).
- Ishikawa, T., W.K. Chung y B.C.-Y. Lu, AIChE J., 26, 372 (1980).
- Kumar, K.H. y K.E. Starling, Ind. Eng. Chem. Fundam., 21, 255 (1982).
- Kutney, M.C., V.S. Dodd, K.A. Smith, H.J. Herzog y J.W. Tester, Fluid Phase Equilib., 128, 149 (1997).
- Lee, B.I. y M.G. Kesler, AIChE J., 21, 510 (1975).

Malanowski, S. y A. Anderko, *Modelling Phase Equilibria*, John Wiley & Sons, New York (1992).

Martin, J.J., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 18, 81 (1979).

Mathias, P.M. y T.W. Copeman, *Fluid Phase Equilib.*, 13, 91 (1983).

Mathias, P.M., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 22, 385 (1983).

Mathias, P.M., T. Naheiri y E.M. Oh, *Fluid Phase Equilib.*, 47, 77 (1989).

Melhem, G.A., R. Saini y B.M. Goodwin, *Fluid Phase Equilib.*, 47, 189 (1989).

Patel, N.C. y A.S. Teja, *Chem. Eng. Sci.*, 37, 463 (1982).

Patel, N.C., *Int. J. Thermophys.*, 17, 673 (1996).

Péneloux, A., E. Rauzy y R. Fréze, *Fluid Phase Equilib.*, 8, 7 (1982).

Peng, D.Y. y D.B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 15, 59 (1976).

Poling, B. E., J. M. Prausnitz y J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed., McGraw-Hill, New York (2001).

Raimondi, L., *Chem. Eng. Sci.*, 35, 1269 (1980).

Redlich, O. y J.N.S. Kwong, *Chem. Rev.*, 44, 233 (1949).

Rowlinson, J.S. y F.L. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures*, 3rd ed., Butterworths, London (1982).

Salim, P.H. y M. Trebble, *Fluid Phase Equilib.*, 93, 75 (1994).

Schmidt, G. y H. Wenzel, *Chem. Eng. Sci.*, 35, 1503 (1980).

Soave, G., *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197 (1972).

Soave, G., *Fluid Phase Equilib.*, 84, 339 (1993).

Soave, G., *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 56, 1.2/1 (1979).

Stryjek, R. y J.H. Vera, *Can. J. Chem. Eng.*, 64, 334 (1986).

Sugie, H., Y., Y. Iwahori y B.C.-Y. Lu, *Fluid Phase Equilib.*, 50, 1 (1989).

Treble, M.A. y P.R. Bishnoi, *Fluid Phase Equilib.*, 35, 1 (1987a).

Treble, M.A. y P.R. Bishnoi, *Fluid Phase Equilib.*, 40, 1 (1987b).

Tsai, J.-C. y Y.-P. Chen, *Fluid Phase Equilib.*, 145, 193 (1998).

Twu, C.H., D. Bluck, J.R. Cunningham y J.E. Coon, *Fluid Phase Equilib.*, 69, 33 (1991).

- Twu, C.H., Int. Symp. on Thermodynamics in Chemical Engineering and Industry, pp. 148-169 (1988).
- Usdin, E. y J.C. McAuliffe, Chem. Eng. Sci., 31, 1077 (1976).
- Valderrama, J.O., Ind. Eng. Chem. Res., 42, 1603 (2003).
- Vera, J.H., M.J. Huron y J. Vidal, Chem. Eng. Commun., 26, 311 (1984).
- Watson, P., M. Cascella, D. May, S. Salerno y D. Tassios, Fluid Phase Equilib., 27, 35 (1986).
- Wei, Y. y R.J. Sadus, AIChE J., 46, 169 (2000).
- Wilson, G.M., Adv. Cryog. Eng., 9, 168 (1964).
- Yaws C. L., Chemical Properties Handbook, McGraw-Hill, (1999).
- Yu, J.M. y B.C.-Y. Lu, Fluid Phase Equilib., 34, 1 (1987).
- Yu, J.M., Y. Adachi y B.C.-Y. Lu, ACS Symp. Ser., 300, 237 (1986).
- Zabaloy, M.S. y J.H. Vera, Ind. Eng. Chem. Res., 37, 1591 (1998)

Apéndice

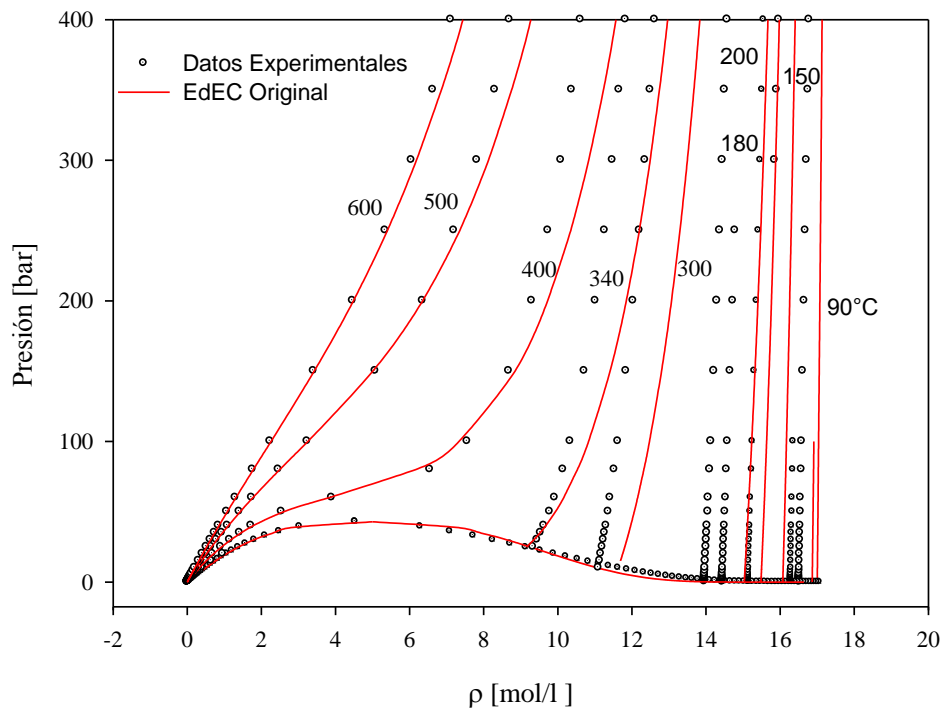


Figura 3-21. Predicción de isothermas de densidad para el propano (EdEC original)

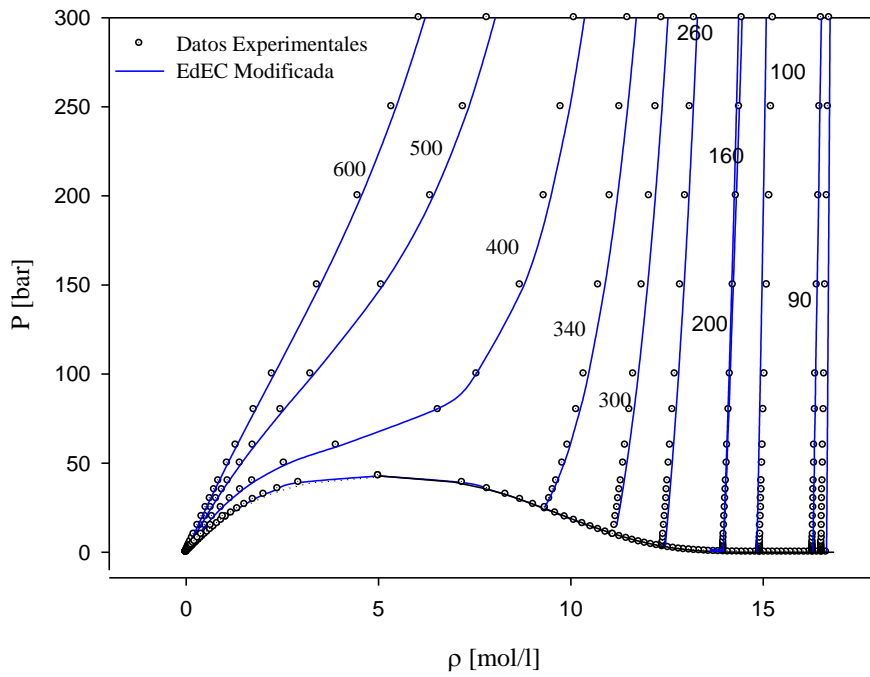


Figura 3-22. Predicción de isothermas de densidad para el propano (EdEC modificada)

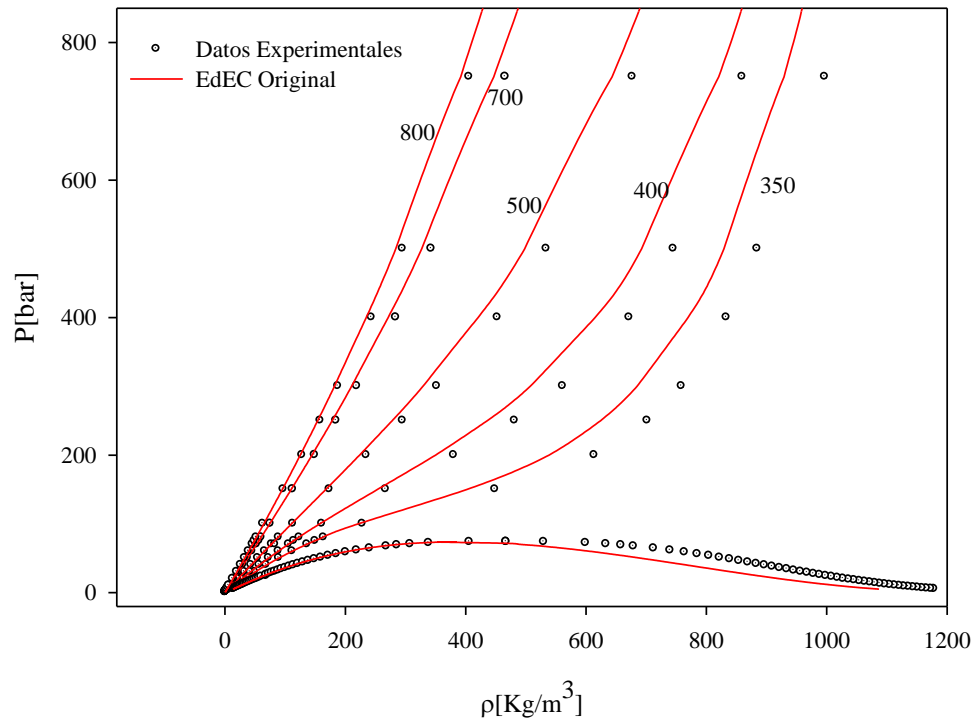


Figura 3-23. Predicción de isothermas de densidad para el CO₂ (EdEC original)

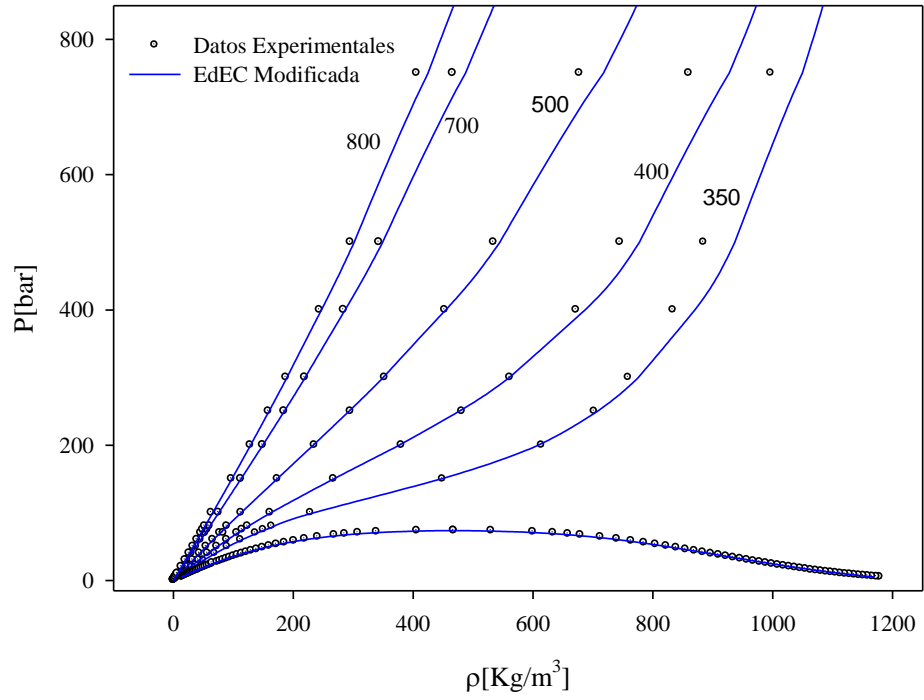


Figura 3-24. Predicción de isothermas de densidad para el CO₂ (EdEC modificada)