



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

REGLAS DE COMBINACION ASIMETRICAS
APLICADAS A LA ECUACION DE ESTADO
DE PENG-ROBINSON

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A I
JUAN JOSE GUADARRAMA ACOSTA



MEXICO, D. F., CIUDAD UNIVERSITARIA

1991

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE GENERAL

No. PAG.

Lista de tablas	I
Lista de figuras	IV
Lista de diagramas	V
Introducción	1

CAPITULO I

1. ECUACION DE ESTADO DE PENG-ROBINSON	3
1.1 Introducción	3
1.2 Ecuación de estado de van der Waals	4
1.3 Ecuaciones de estado tipo van der Waals	11

CAPITULO II

2. MODIFICACIONES A LAS ECUACIONES DE ESTADO TIPO VAN DER WAALS	18
2.1 Introducción	18
2.2 Modificación de P. M. Mathias	18
2.3 Modificación de R. M. Gibbons y A. P. Laughton	22
2.4 Modificación de R. Stryjek y J. H. Vera	23
2.5 Extensión de las ecuaciones de estado a mezclas	28
2.5.1 Reglas de combinación de dos parámetros	30
2.5.2 Reglas de combinación de tres parámetros	33

CAPITULO III

3. ALGORITMO PARA UNA SOLUCION EFECTIVA DE LA ECUACION DE ESTADO	37
3.1 Introducción	37
3.2 Problemas de la solución trivial	37
3.3 Algoritmo de Mathias, Boston y Watanasiri	42
3.4 Modificación de Bazúa et al.	47
3.4.1 Cálculo de la raíz de Z (Solución analítica)	47
3.4.2 Evaluación de la validez de la raíz encontrada y cálculo de los valores extrapolados	50

CAPITULO IV

4. EQUILIBRIO DE FASES	58
4.1 Introducción	58
4.2 las funciones termodinámicas	58
4.3 Integración de la función termodinámica energía libre de Helmholtz	60

4.4 Condiciones del equilibrio termodinámico	61
4.5 Planteamiento de los problemas de equilibrio	62
4.6 Fugacidad y coeficiente de fugacidad	63

CAPITULO V

5. OPTIMIZACION DE LOS PARAMETROS DE INTERACCION BINARIA	70
5.1 Introducción	70
5.2 Algoritmo para la estimación de los parámetros de interacción binaria	70
5.3 Método de Newton para resolver sistemas de ecuaciones no lineales	71
5.4 Método de subrelajación matemática	72
5.5 Función objetivo para el cálculo de la presión de burbuja	73

CAPITULO VI

6. ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES	78
6.1 Equilibrio entre fases de sistemas nitrógeno - hidrocarburos	78
6.2 Equilibrio entre fases de sistemas dióxido de carbono - hidrocarburos	96
6.3 Equilibrio entre fases de sistemas multicomponentes	100
Conclusiones	103
Apendice	104
Bibliografía	114

LISTA DE TABLAS

TABLA NUM	TITULO DE TABLAS	No. PAG.
(1.1)	Parámetros que caracterizan a las diferentes ecuaciones de estado tipo van der Waals.	17
(2.1)	Comparación entre la ecuación original de Soave y la ecuación de Soave con la modificación de P. M. Mathias.	21
(2.2)	Comparación entre la ecuación original de Soave y la ecuación de Soave con la modificación de Gibbons.	23
(2.3)	Parámetros de componentes puros y porcentaje de desviación en la presión de saturación.	26
(2.4)	Desviación porcentual de la fugacidad del metano a condiciones supercríticas para las ecuaciones de estado de Peng-Robinson original y Peng-Robinson- Stryjek - Vera.	28
(2.5)	Desviaciones porcentuales en presión para para el sistema: agua(1)-etanol(2)-acetona(3) 323.15 K.	34
(2.6)	Error absoluto en la presión (KPa) para sistemas binarios y ternarios.	35
(2.7)	Error absoluto promedio en la temperatura para sistemas binarios y ternarios.	35
(6.1)	Resultados para la mezcla nitrógeno - metano a 180 K.	80
(6.2)	Resultados para la mezcla nitrógeno - etano a 230 K.	81
(6.3)	Resultados para la mezcla nitrógeno - propano a 198.15 K.	82
(6.4)	Resultados para la mezcla nitrógeno - n-pentano a 344.26 K.	83

(6.5)	Resultados para la mezcla nitrógeno - n-hexano a 344.26 K.	84
(6.6)	Resultados para la mezcla nitrógeno - n-decano a 410.93 K.	85
(6.7)	Predicción con la regla de un parámetro de interacción binaria para la mezcla nitrógeno - metano a 180 K.	86
(6.8)	Predicción con la regla de un parámetro de interacción binaria para la mezcla nitrógeno - etano a 230 K.	87
(6.9)	Predicción con la regla de un parámetro de interacción binaria para la mezcla nitrógeno - propano a 198.15 K.	88
(6.10)	Predicción con la regla de un parámetro de interacción binaria para la mezcla nitrógeno - n-pentano a 344.26 K.	89
(6.11)	Predicción con la regla de un parámetro de interacción binaria para la mezcla nitrógeno - n-hexano a 344.26 K.	90
(6.12)	Predicción con la regla de un parámetro de interacción binaria para la mezcla nitrógeno - n-decano a 410.93 K.	91
(6.13)	Comparación de la regla de un parámetro y la regla de dos parámetros tipo Margules (sistemas nitrógeno - hidrocarburos).	92
(6.14)	Parámetros de interacción binaria optimizados para la ecuación de estado de Peng-Robinson con la modificación de Stryjek-Vera siguiendo una regla de combinación tipo Margules para mezclas nitrógeno - n-alcanos.	93
(6.15)	Comparación de la regla de un parámetro y la regla de dos parámetros tipo Margules (sistemas dióxido de carbono - hidrocarburos).	96
(6.16)	Parámetros de interacción binaria optimizados para la ecuación de estado de Peng-Robinson con la modificación de Stryjek-Vera siguiendo una regla de combinación tipo Margules para mezclas dióxido de carbono - hidrocarburos.	97
(6.17)	Desviación absoluta promedio para sistemas ternarios (presión de burbuja).	100

(6.18) Desviación absoluta promedio para sistemas ternarios (temperatura de burbuja).	101
(6.19) Desviación absoluta promedio para un sistema de seis componentes.	101
(6.20) Cálculo flash para mezclas ternarias.	102

LISTA DE FIGURAS

FIG. NUM.	PIE DE FIGURA	No. PAG.
(1.1)	Isotermas de van der Waals para $T > T_c$, $T = T_c$ y $T < T_c$.	7
(1.2)	Comparación entre la isoterma de van der Waals y la isoterma experimental.	8
(2.1)	Desviación relativa de la presión de vapor para la ecuación original de Peng-Robinson.	25
(2.2)	Desviación relativa de la presión de vapor para la ecuación de Peng-Robinson-Stryjek-Vera.	25
(3.1)	Solución para el caso de tres raíces reales en las que no hay solución trivial para la fase vapor.	38
(3.2)	Solución para el caso de una raíz real en la que no hay solución trivial para la fase vapor.	38
(3.3)	Solución para el caso de tres raíces reales en las que no hay solución trivial para la fase líquida.	39
(3.4)	Solución para el caso de una raíz real en la que no hay solución trivial para la fase líquida.	39
(3.5)	Solución trivial para la fase líquida.	40
(3.6)	Solución trivial para la fase vapor.	40
(3.7)	Diagrama presión Vs densidad para un componente puro donde se ilustra el domo de equilibrio y el domo de inestabilidad mecánica.	43
(3.8)	Diagrama presión Vs densidad para mezclas multicomponentes donde se ilustra el domo de equilibrio, el domo de inestabilidad mecánica y el domo espínodal.	43
(3.9)	Extrapolación para la fase vapor.	45
(3.10)	Extrapolación para la fase líquida.	45

(3.11)	Proceso iterativo para la extrapolación de la densidad.	46
(5.1)	Ilustración que muestra el método de mínimos cuadrados y el procedimiento de subrelajación matemática.	73
(6.1)	Diagrama P Vs x,y para el sistema nitrógeno-metano a tres temperaturas.	95
(6.2)	Diagrama P Vs x,y para el sistema dióxido de carbono-propano a tres temperaturas.	99

LISTA DE DIAGRAMAS

DIAG. NUM.		No PAG.
(3.1)	Diagrama de flujo para calcular la presión de burbuja utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera.	54
(4.1)	Diagrama de flujo del programa de computo para calcular equilibrio entre fases.	66

INTRODUCCION

En la ingeniería química es de fundamental importancia contar con métodos que describan las propiedades termodinámicas y del equilibrio entre fases de los fluidos en un intervalo aceptable de temperatura y presión. Entre estos métodos, se puede mencionar las ecuaciones de estado; el uso de las ecuaciones de estado, se ha intensificado recientemente como se puede constatar por la aparición de nuevas ecuaciones, de reglas de mezclado y de reglas de combinación de los parámetros característicos.

Tradicionalmente el cálculo de estas propiedades se efectuaba utilizando una regla de combinación con un solo parámetro de interacción binaria, este método mostró ser una herramienta importante en la predicción del comportamiento de fases de sistemas de componentes con características similares (mezclas simples, sistemas hidrocarburos - hidrocarburos, etc). Sin embargo, en el estudio de sistemas complejos (mezclas asimétricas, mezclas polar - polar, etc), la utilización de un solo parámetro no fue suficiente para la descripción de estos sistemas. Como alternativa aparecieron las reglas de combinación de dos y tres parámetros.

En este trabajo se analiza esta alternativa, ante la necesidad de describir el comportamiento de fases de sistemas altamente asimétricos, tales como nitrógeno - hidrocarburos y dióxido de carbono - hidrocarburos.

La metodología que se siguió en el desarrollo de este trabajo fue la siguiente:

- a) Una revisión bibliográfica de las ecuaciones de estado de mayor importancia tecnológica.
- b) posterior a esta revisión se eligió la regla de combinación de dos parámetros propuesta por Stryjek y Vera para la ecuación de estado de Peng-Robinson.

- c) se elaboró un programa de computo para la generación de los parámetros de interacción binaria.
- d) se elaboró un programa de computo para la predicción del equilibrio entre fases de sistemas multicomponentes con la opciones de cálculo de puntos de burbuja, puntos de rocío y vaporización instantánea.
- e) se estudiaron alrededor de 38 sistemas binarios, ternarios y uno de seis componentes a diferentes temperaturas.
- f) se generó una base de datos que contiene los parámetros de interacción de los sistemas estudiados.

Para la presentación de este trabajo se consideró conveniente la siguiente distribución:

En el capítulo 1, se describen las generalidades de las ecuaciones de estado y en particular la ecuación de Peng y Robinson. Posteriormente en el capítulo 2, se analizan las modificaciones recientes a las ecuaciones de estado.

En el capítulo 3, se describe el algoritmo de Boston, Mathias y Watanasiri para la estimación de los volúmenes de saturación utilizando las ecuaciones de estado cúbicas en el volumen.

En el capítulo 4, se estudia en forma general el equilibrio entre fases de sistemas multicomponentes.

En el capítulo 5, se describe el método de optimización de los parámetros de interacción binaria.

En el capítulo 6, se analizan los resultados del equilibrio entre fases de los sistema nitrógeno - hidrocarburos y dióxido de carbono - hidrocarburos; también se analizan las diferentes opciones de cálculo (puntos de burbuja y puntos de rocío y cálculos de operación flash) en sistemas multicomponentes.

CAPITULO I

ECUACION DE ESTADO DE PENG-ROBINSON

1.1 INTRODUCCION.

La termodinámica es una ciencia fenomenológica, es decir una ciencia basada en postulados generales inferidos directamente del experimento, independiente de cualquier modelo microscópico de la materia. Para describir un sistema en termodinámica, en la mayoría de los casos es necesario contar con información experimental de las variables que describen el sistema.

En muchas ocasiones no se cuenta con la información experimental. En éstos casos es necesario desarrollar métodos generalizados de evaluación de propiedades.

Entre estos métodos las ecuaciones de estado se utilizan para el cálculo y la predicción de las propiedades termodinámicas y del equilibrio entre fases.

La obtención de una ecuación de estado de carácter universal ha sido uno de los ideales más largamente anhelados por los investigadores del mundo de la termodinámica y con este objetivo se han propuesto ecuaciones con diversos enfoques: teóricas, semiteóricas y empíricas, con estructuras matemáticas tanto simples como complejas, en los que algunos investigadores han dedicado una parte importante de su vida a esta meta [2].

Desafortunadamente, todas las ecuaciones propuestas poseen en mayor o menor cantidad limitaciones severas en cuanto al tipo de propiedades o sustancias que pueden representar, o el intervalo de presión y temperatura en el que son capaces de funcionar. La imposibilidad de contar con esta ecuación universal capaz de representar las propiedades PVT de todas las sustancias pone de manifiesto objetivos adicionales que ayudan en el análisis y selección de ecuaciones de estado.

Se debe tener presente que una ecuación de estado tiene que reunir determinadas características para ser utilizada en la predicción del comportamiento termodinámico de las sustancias, estas características son:

Exactitud.- El modelo seleccionado debe representar el comportamiento termodinámico del sistema dentro del intervalo de exactitud requerido.

Sencillas.- La ecuación de estado debe ser lo más sencilla posible, ya que esta se emplea muchas veces en un sólo

cálculo.

Generalidad.- Como se emplean una gran variedad de componentes todos los parámetros de la ecuación se deben calcular fácilmente a partir de propiedades macroscópicas tales como la temperatura, la presión, el volumen crítico y el factor acéntrico.

Teniendo en cuenta los requisitos anteriores, se puede ver que las llamadas ecuaciones de estado tipo van der Waals cumplen las características mencionadas, pues su exactitud para la mayoría de los casos aunada a su sencillez, las hace muy atractivas para el cálculo de propiedades.

Estas ecuaciones son del tipo:

$$P=P(T, V) \quad (1.1)$$

el volumen aparece en forma cúbica y no se puede despejar.

A continuación se describirá someramente las bases que sustentan a las ecuaciones tipo van der Waals.

1.2 ECUACION DE ESTADO DE VAN DER WAALS.

La formulación de una ecuación de estado que describa el comportamiento de las sustancias para intervalos suficientemente amplios de temperatura y presión ha llamado poderosamente la atención de varios investigadores desde la proposición de las diferentes leyes para los gases, que condujeron a la ecuación de estado del gas ideal en 1811,

$$PV=RT \quad (1.2)$$

esta ecuación conjuga los esfuerzos realizados durante casi 150 años por Boyle (1662), Charles (1787), Gay-Lussac (1802), Avogadro (1811), etc; la importancia de esta ecuación radica en el hecho de que todos los fluidos sea cual sea el grado de complejidad de las moléculas que lo integran, obedecen esta ecuación cuando la presión tiende a cero. Este resultado es de gran utilidad ya que constituye un excelente estado de referencia para el estudio de los gases reales.

En esta ecuación se asumen las siguientes hipótesis:

- a) En un gas ideal las moléculas se consideran puntuales
- b) Las fuerzas intermoleculares se consideran nulas

En 1873 van der Waals propone un modelo particularmente interesante y cuyos principios siguen teniendo vigencia. En este modelo van der Waals removió la hipótesis del gas ideal al considerar que las partículas tienen volumen en el espacio accesible a ellas a través de un parámetro b :

$$P(V-b) = RT \quad (1.3)$$

y la segunda hipótesis, consiste en tomar en cuenta las fuerzas intermoleculares, las cuales tienen efecto, entre otros, sobre la presión realizada por las moléculas de gas en las paredes del recipiente.

Para tomar en cuenta las fuerzas intermoleculares van der Waals introduce el modelo del campo promedio molecular, que consiste en que el efecto de las fuerzas intermoleculares de las $N_0 - 1$ moléculas sobre una molécula en particular, se toma como un campo de potencial promedio que interactúa con la molécula en cuestión. Esta hipótesis simplifica notablemente el tratamiento de las fuerzas intermoleculares y permite un estudio similar al del gas ideal.

Esta disminución en la presión para un gas real es proporcional al cuadrado de la densidad de las moléculas, esto es:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (1.4)$$

donde a , es el coeficiente de proporcionalidad cuyo valor depende de la naturaleza de las fuerzas de atracción entre las moléculas.

De esta manera los coeficientes a y b son cantidades cuyos valores numéricos son diferentes para los distintos fluidos.

La ecuación de van der Waals representa cualitativamente bien las propiedades termodinámicas de los fluidos, pero para una representación cuantitativa es necesario hacer hipótesis adicionales, como se verá más adelante.

La ecuación 1.4 se puede escribir de la forma :

$$PV^3 - (bP + RT)V^2 + aV - ab = 0 \quad (1.5)$$

dividiendo los términos de esta ecuación entre P, se obtiene:

$$V^3 - (b + \frac{RT}{P})V^2 + \frac{aV}{P} - \frac{ab}{P} = 0 \quad (1.6)$$

Para una isoterma la ecuación cúbica en V tiene tres raíces reales o imaginarias que son los puntos donde intersecta una recta para P=cte. Es un hecho experimental que a temperaturas suficientemente bajas, las tres raíces son reales, pero a medida que la temperatura aumenta las raíces se aproximan una a la otra, hasta llegar a un valor de temperatura llamada la temperatura crítica (Tc), la cual es una propiedad característica de la substancia. En dicha temperatura las tres raíces son iguales, esto es, para T=Tc la isoterma tiene un punto de inflexión.

En la Figura (1.1). se ilustran las isotermas para las cuales T<Tc, T=Tc y T>Tc. Para T<Tc se observa que a un valor determinado de la presión le corresponden tres valores de V, es decir V₁, V₂ y V₃, donde V₁ le corresponde al estado líquido y V₃ al estado gaseoso. En tanto en la figura(1.2) se ilustra la isoterma experimental para T<Tc. En esta figura se puede apreciar inmediatamente que existe una diferencia fundamental entre la isoterma de van der Waals y la isoterma experimental. Esto es, mientras la isoterma de van der Waals para T<Tc presenta un máximo y un mínimo, en la isoterma experimental para esa misma temperatura tiene una discontinuidad, indicada por el tramo horizontal.

De la ecuación de van der Waals no se puede determinar la posición del tramo horizontal de la curva experimental en relación al máximo y mínimo, para este cálculo se considera el ciclo isotérmico reversible BCDEFDB; donde se observa, que en la trayectoria CDE, D es un punto de la isoterma de van der Waals. De la ecuación fundamental de la termodinámica:

$$TdS = dU + PdV \quad (1.7)$$

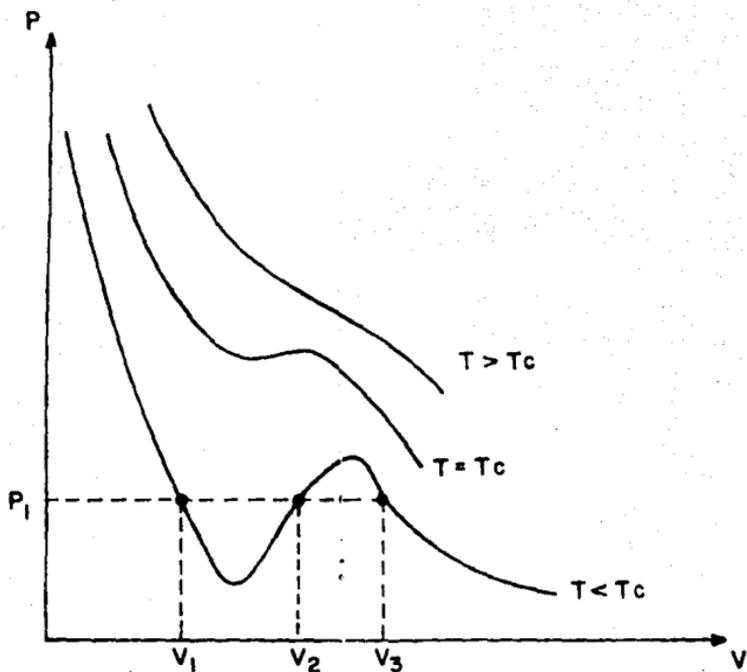


FIG. 1.1

Isoterma de van der Waals para $T > T_c$, $T < T_c$ y $T = T_c$

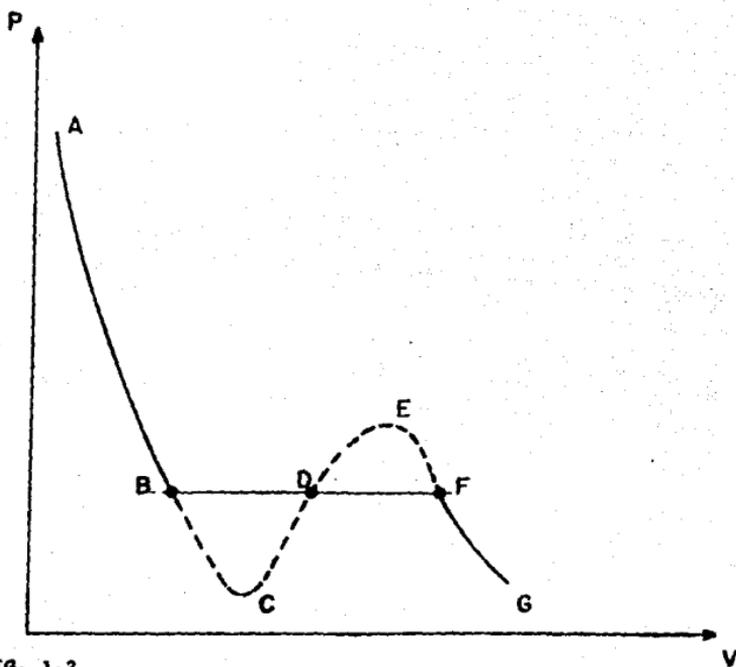


FIG. 1.2 Comparación entre la isoterma de van der Waals y la isoterma experimental.

se puede realizar la integración para este ciclo; en efecto [3], [4]

$$\oint ds = \oint dU + \oint PdV \quad (1.8)$$

para un ciclo:

$$\oint ds = 0; \oint dU = 0,$$

entonces se puede concluir que:

$$\oint PdV = 0$$

Lo anterior pone de manifiesto que la isoterma debe de ser tal que, el trabajo total realizado por el sistema en este ciclo debe de ser cero, es decir, que las áreas BCDB y DEFD tienen que ser iguales. Esta es la llamada regla de las áreas iguales o construcción de Maxwell [3].

Finalmente para obtener las constantes a y b de la ecuación de Van der Waals, se usa el hecho de que para la isoterma del punto crítico se cumple:

$$\left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_{T=T_c} = 0 \quad (1.9)$$

$$\left[\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right]_{T=T_c} = 0 \quad (1.10)$$

Derivando la ecuación (1.4), se tiene :

$$\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{-RTc}{(Vc-b)^2} + \frac{2a}{Vc^3} = 0$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = \frac{2RTc}{(Vc-b)^3} - \frac{6a}{Vc^4} = 0$$

Con lo anterior se forma el sistema de ecuaciones :

$$\frac{2a}{Vc^3} = \frac{RTc}{(Vc-b)^2} \quad (1.11)$$

$$\frac{6a}{Vc^4} = \frac{2RTc}{(Vc-b)^3} \quad (1.12)$$

del cual, eliminando Tc, se obtiene: $Vc = 3b$. Teniendo en cuenta este valor de Vc y las ecuaciones (1.4) y (1.11) resulta:

$$a = \frac{27}{64} \frac{(RTc)^2}{Pc}$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RTc}{Pc}$$

El factor de compresibilidad de un gas se define por la relación :

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

Z es una medida de la desviación del comportamiento de un gas real con respecto a la que corresponde al gas ideal.

El factor de compresibilidad para la ecuación de van der Waals en el punto crítico es :

$$Zc = \frac{3}{8} = 0.375$$

Valor sumamente grande, ya que para un gran número de sustancias el valor para el factor de compresibilidad está comprendido entre : $0.21 < Zc < 0.3$. Pese a lo anterior, la ecuación de van der Waals representa cualitativamente bien las propiedades termodinámicas de los fluidos reales [5].

Las ecuaciones cúbicas en el volumen tipo van der Waals, (Soave, Peng-Robinson, etc.) son en la actualidad, las ecuaciones de mayor aplicación tecnológica. Estas ecuaciones han surgido en general, como correcciones empíricas a la ecuación de van der Waals; por lo tanto todos los comentarios antes dichos son aplicables a estas ecuaciones.

1.3 ECUACIONES DE ESTADO TIPO VAN DER WAALS

O. Redlich y J.N.S. Kwong en 1949 propusieron una modificación al término atractivo de la ecuación de van der Waals que mejoró notablemente la calidad predictiva, esta ecuación tiene la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V(V+b)T^{1/2}} \quad (1.13)$$

Hasta 1972 esta ecuación fue la más utilizada en los cálculos de ingeniería. Soave [6] preserva la misma forma de la dependencia del término atractivo en el volumen introduciendo la hipótesis de que el parámetro a depende de la temperatura a través de una función α que incluye el término $T^{1/2}$ de Redlich-Kwong.

La ecuación de Soave tiene la forma siguiente:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (1.14)$$

donde:

$$a(T) = a_c \alpha(T_r)$$

por tanto;

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_c \alpha(T_r)}{V(V+b)} \quad (1.15)$$

Tanto el parámetro b como el parámetro a_c de la ecuación (1.15) son constantes y se evalúan a través de las condiciones impuestas por la isoterma crítica, los cuales se obtienen como:

$$a_c = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c}$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}$$

donde :

$$\Omega_a = 0.42747$$

y:

$$\Omega_b = 0.08664$$

$\alpha(T_r)$ es una función que depende de la temperatura con la condición $\alpha(T_r=1) = 1$. Soave correlacionó la función $\alpha(T_r)$ de tal manera que la ecuación fuera capaz de predecir de la presión de saturación experimental tomando en cuenta las condiciones termodinámicas del equilibrio; esto es, para cada isoterma se obtiene un valor particular de $\alpha(T_r)$. De esta forma generó valores de α para determinar la dependencia que esta tenía con respecto a la temperatura. Observándose que $\alpha^{1/2}$ como función de $T_r^{1/2}$ presentaba una dependencia lineal [7].

Siendo ésta la dependencia más sencilla $\alpha(T_r)^{1/2}$ presenta la siguiente forma:

$$\alpha(T_r)^{1/2} = 1 + k(1 - T_r^{1/2})$$

donde:

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

y k es una pendiente característica para cada sustancia la cual se correlacionó con el factor acéntrico (ω), resultando una ecuación cuadrática de la forma:

$$k = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

Con la finalidad de mejorar la calidad predictiva del modelo y extender su validez a un mayor número de sustancias, Graboski y Daubert [8] en 1978 modifican los coeficientes de la pendiente k de la siguiente manera:

$$k=0.48508+1.55177\omega-0.156137\omega^2$$

La limitación de la ecuación de Soave se puso de manifiesto en el cálculo de la densidad de la fase líquida.

En un intento por mejorar la calidad predictiva en el cálculo del equilibrio líquido-vapor obtenido a partir de la ecuación de soave, Peng y Robinson [9] proponen en 1976 una ecuación de estado que tiene la forma :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (1.16)$$

En la cual se conserva la dependencia del término atractivo con la temperatura:

$$a(T) = a_c \alpha(T_r)$$

donde

$$\alpha(T_r)^{1/2} = 1 + k(1 - T_r^{1/2})$$

siendo

$$k=0.37464+1.54226\omega-0.26992\omega^2$$

sin embargo, se observa de la ecuación, que se modifica la dependencia con respecto al volumen.

Al igual que en la ecuación de Soave los parámetros se obtienen por consideraciones termodinámicas en el punto crítico, ecuaciones (1.9) y (1.10). Aplicando estas condiciones a la ecuación (1.16), se obtienen la siguientes expresiones:

$$\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a(V+b)}{(V^2+2bV-b^2)^2} \quad (1.17)$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{2a(3V^2+6bV+5b^2)}{(V^2+2bV-b^2)^3} \quad (1.18)$$

De la ecuación (1.17) se despeja RT, sustituyendo éste valor

en la ecuación (1.18) y efectuando operaciones se obtiene la siguiente ecuación :

$$V^3 - 3V^2b - 3Vb^2 - 3b^3 = 0 \quad (1.19)$$

La ecuación (1.19) es una ecuación cúbica en V, y se resuelve aplicando el método del cardano [10]. Mediante el cambio de variable: $t = V - b$, con lo que resulta la siguiente ecuación:

$$t^3 - 6tb^2 - 8b^3 = 0 \quad (1.20)$$

esta ecuación es de la forma :

$$t^3 + 3pt + 2q = 0$$

donde : $P = -2b^2$ y $q = -4b^3$.

El discriminante es :

$$D = q^2 + p^3 = 8b^6 > 0$$

Por lo cual la ecuación (1.20) tiene sólo una raíz real dada por: $t = u + s$, donde las expresiones de u y s son de la siguiente forma:

$$u = (-q + \sqrt{D})^{1/3}$$

$$s = (-q - \sqrt{D})^{1/3}$$

Efectuando las operaciones indicadas se llega al siguiente resultado:

$$u = 1.8971728b$$

y

$$s = 1.0542002b$$

con lo cual

$$t=2.951373b$$

además como:

$$V_c = t + b = 3.951373b$$

y haciendo $x = 3.951373$, se tiene:

$$V_c = xb \quad (1.21)$$

sustituyendo la ecuación (1.21) en la ecuación (1.19) resulta:

$$x^3 - 3x^2 - 3x - 3 = 0 \quad (1.22)$$

y de la ecuación (1.17)

$$\frac{RT_c}{a} = \frac{2(V-b)^2(V+b)}{(V^2 + 2Vb - b^2)^2}$$

sustituyendo en la ecuación anterior la expresión (1.21) se obtiene:

$$RT_c = \frac{ma}{b} \quad (1.23)$$

con

$$m = 0.17014442$$

sustituyendo la ecuación (1.23) en la ecuación de estado, se tiene:

$$P_c = \frac{9a}{b^2} \quad (1.24)$$

donde

$$e=0.0132566 \quad (1.25)$$

de la ecuación (1.23)

$$\frac{a}{b} = \frac{RT_c}{m} \quad (1.26)$$

La ecuación (1.26) se sustituye en (1.24) y se despeja el valor de b, resultando:

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.27)$$

donde $\Omega_b = 0.077796$.

Para obtener el valor de a se sustituye (1.27) en (1.26) resultando:

$$a = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (1.28)$$

donde $\Omega_a = 0.4579276$.

Finalmente de las ecuaciones (1.21), (1.23) y (1.24) se calcula el valor de Z_c que en éste caso es de :

$$Z_c = 0.308$$

En la siguiente tabla se muestran los valores del factor de compresibilidad en el punto crítico para cada una de la ecuaciones presentadas hasta este momento.

TABLA (1.1)

PARAMETROS QUE CARACTERIZAN A LAS DIFERENTES ECUACIONES DE ESTADO TIPO VAN DER WAALS

ECUACION	Ω_a	Ω_b	Z_c
van der Waals	0.42187	0.1250	0.375
Redlich-Kwong	0.42780	0.0867	0.333
Soave	0.42747	0.0866	0.333
Peng-Robinson	0.45724	0.0778	0.308

La ecuación de estado de Peng-Robinson, es la ecuación que da un valor del factor de compresibilidad más bajo, con respecto a las otras ecuaciones cúbicas en el volumen, siendo esta, entre otras, la razón por la cual dicha ecuación se ha elegido para realizar el cálculo de las propiedades termodinámicas que conducen a la determinación del equilibrio líquido-vapor.

Para una temperatura diferente de la T_c se tiene :

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, W)$$

y

$$b(T) = b(T_c)$$

donde $\alpha(T_r, W)$ tiene la misma forma funcional como en el caso de la ecuación de Soave, variando únicamente los intervalos de ajuste de la pendiente k , según la disponibilidad de la información experimental.

En el capítulo siguiente se presentarán las modificaciones más significativas a las ecuaciones de estado tipo van der Waals, que constituyen esfuerzos adicionales por mejorar su calidad predictiva.

CAPITULO II.

MODIFICACIONES A LA ECUACIONES DE ESTADO TIPO VAN DER WAALS

2.1 INTRODUCCION.

A pesar del avance conseguido en las ecuaciones de estado para la predicción del equilibrio entre fases de sistemas multicomponentes, su uso estaba limitado a compuestos no polares o ligeramente polares, pues los resultados para compuestos polares y asociados habían sido sumamente pobres. Para estos últimos surgieron métodos llamados duales, los cuales utilizan un modelo de solución para estimar las propiedades termodinámicas de la fase líquida y otro modelo, que puede ser una ecuación de estado tipo Van der Waals para estimar las del vapor.

Entre los modelos de solución que actualmente se siguen utilizando se pueden mencionar el modelo: NRTL, Wilson, van Laar, Margules, UNIQUAC y los modelos de contribución de grupos :ASOG y UNIFAC.

Quizá la desventaja de utilizar éstos métodos en el cálculo del equilibrio entre fases, es que necesariamente se tienen que emplear modelos diferentes para cada fase, además de incluir correcciones empíricas para extender su validez a presiones moderadas. Esto último motivó a diversos investigadores en el campo de la termodinámica a buscar modificaciones en las ecuaciones de estado que permitieran extender su aplicabilidad tanto en los intervalos de presión y temperatura como en la variedad de los compuestos.

Entre las diversas modificaciones que han sido presentadas, se pueden mencionar las hechas por Mathias(1983), Por Gibbons (1984) y las de Stryjek y Vera (1986), las cuales han elevado la calidad predictiva de las ecuaciones de estado.

2.2 MODIFICACION DE P. M. MATHIAS.

En (1983) P. M. Mathias[11], modificó la ecuación de Soave al introducir un nuevo parámetro k_0 en la correlación del parámetro a de la siguiente manera:

$$a^{1/2} = 1 + k_0(1 - T_r^{1/2}) - k_1(1 - t_r)(0.7 - T_r) \quad (2.1)$$

Como puede observarse esta modificación preserva la definición del factor acéntrico para $T_r = 0.7$. Así mismo para $T_r = 1$ se preservan las mismas características impuestas por las condiciones del punto crítico.

La inclusión de k_1 permite estimar la presión de vapor de fluidos polares con una muy buena aproximación con respecto a los valores experimentales. Para el parámetro k_0 Mathias utiliza la correlación de Graboski y Daubert mencionada en el capítulo I. Para la región supercrítica Boston y Mathias sugieren una manera particularmente interesante para el parámetro α , esto es:

$$\alpha^{1/2} = \text{EXP}[C(1-T_r^d)] \quad (2.2)$$

donde :

$$d = 1 + \frac{k_0}{2} + 0.3k_1 \quad (2.3)$$

y

$$C = \frac{(d-1)}{d} \quad (2.4)$$

Estos parámetros se estiman igualando las expresiones (2.1) (2.2) en $T_r = 1$, mediante el siguiente procedimiento:

El punto de partida son las relaciones (2.1) y (2.2) :

para $T < T_c$:

$$\alpha^{1/2}(T_r) = 1 + k_0(1-T_r^{1/2}) - k_1(1-T_r)(0.7-T_r)$$

para $T > T_c$:

$$\alpha^{1/2}(T_r) = \text{EXP}[C(1-T_r^d)]$$

las primeras derivadas:

si $T < T_c$

$$\frac{\partial \alpha^{1/2}}{\partial T_r} = \frac{1}{2} k_0 T_r^{-1/2} - k_1 (-1.7 + 2T_r) \quad (2.5)$$

con $T > T_c$:

$$\frac{\partial \alpha^{1/2}}{\partial T_r} = -\alpha^{1/2} (T_r) C d T_r^{d-1} \quad (2.6)$$

La segunda derivada de (2.6) es:

$$\frac{\partial^2 \alpha^{1/2}}{\partial T_r^2} = \alpha^{1/2} (C d)^2 T_r^{2(d-1)} - \alpha^{1/2} C d (d-1) T_r^{d-2} \quad (2.7)$$

Siendo esta:

$$\frac{\partial^2 \alpha^{1/2}}{\partial T_r^2} = 0$$

entonces:

$$(C d)^2 = C d (d-1) = 0$$

de donde:

$$C = \frac{d-1}{d}$$

Igualando (2.5) con (2.6) :

$$\frac{1}{2} k_0 T_r^{-1/2} - k_1 (-1.7 + 2T_r) = -\alpha^{1/2} (C d) T_r^{d-1}$$

Para $T_r = 1$:

$$\frac{1}{2}k_0 + 0.3k_1 = Cd$$

por tanto:

$$d = 1 + \frac{1}{2}k_0 + 0.3k_1$$

La modificación de Mathias y Boston aunque fue hecha originalmente para la ecuación de Soave, su extensión a la ecuación de Peng-Robinson, a dado buenos resultados en las diferentes aplicaciones de la ingeniería básica, de diseño y en la simulación de procesos [12].

La tabla (2.1) muestra los resultados que obtuvo P. Mathias (SKRM) para la presión de vapor de fluido polares comparados con la ecuación de Soave(SKR).

TABLA (2.1)

COMPARACION ENTRE LA ECUACION ORIGINAL DE SOAVE Y LA ECUACION DE SOAVE CON LA MODIFICACION DE P. M. MATHIAS

SUSTANCIA	T _c (K)	P _c (atm)	W	k	intervalo de T(K)	% Desv.	
						promedio SRK	SKRM
agua	647.30	218.3	0.3439	0.1277	273-647	10.2	0.3
acetona	506.10	46.38	0.3070	0.0715	259-580	2.5	0.4
metanol	512.64	79.91	0.5650	0.2359	288-513	4.6	0.4
etanol	513.92	60.68	0.6460	0.1006	293-514	1.5	0.7
1-pentanol	588.15	38.58	0.5850	-0.2615	348-512	5.3	0.7
1-octanol	652.50	28.23	0.5980	-0.2109	386-554	4.0	2.2

SRK ecuación original de Soave-Redlich-Kwong.

SKRM ecuación SRK modificada por Mathias.

2.3 MODIFICACION DE R. M. GIBBONS Y A. P. LAUGHTON.

En 1984 R. M. Gibbons y A. P. Laughton[16] proponen una modificación a la forma funcional del parámetro α con respecto a la temperatura para extender el intervalo de aplicación de la ecuación de Soave a fluidos polares y no polares tanto de sustancias puras como de mezclas. Estos autores toman la forma original de la expresión de α propuesta por Soave :

$$\alpha(T_r) = [1 + k(1 - T_r^{1/2})]^2$$

Desarrollando la expresión cuadrática, α tiene la siguiente forma funcional con respecto a la temperatura reducida:

$$\alpha = 1 + X(T_r - 1) + Y(T_r^{1/2} - 1)$$

donde ; X y Y son parámetros que dependen de la sustancia en cuestión. De tal manera que los parámetros X y Y se pueden relacionar con el parámetro k mediante las expresiones:

$$X = k^2$$

$$Y = -2k(k+1)$$

Gibbons y Laughton (GL) calculan X y Y para diferentes sustancias, mediante un procedimiento de mínimos cuadrados vía el cálculo de la presión de vapor. La tabla (2.2) muestra las constantes X y Y para 12 sustancias tanto polares como no polares, también en esta tabla se comparan los resultados con la ecuación original de Redlich-Kwong-Soave (RKS).

TABLA(2.2)

COMPARACION ENTRE LA ECUACION ORIGINAL DE SOAVE Y LA ECUACION DE SOAVE CON LA MODIFICACION DE GIBBONS

SUSTANCIA	X	Y	GL % error	SRK % error
H ₂	-0.590	0.884	0.8	50.1
HCL	0.007	-1.468	0.8	2.3
H ₂ O	0.165	-2.465	0.5	14.1
CH ₃ OH	-0.444	-2.112	1.1	13.9
ANTRACENO	-1.863	0.528	0.5	23.2
CO ₂	0.196	-2.102	0.2	0.5
C ₆ H ₆	0.728	-3.048	0.9	1.9
CH ₄	-0.070	-0.907	0.4	1.6
n-C ₅ H ₁₂	0.567	-2.895	0.7	1.6
n-C ₈ H ₁₈	0.900	-4.012	1.2	2.7
CS ₂	0.112	-1.566	1.3	10.3
C ₂ H ₆	0.262	-1.810	0.5	1.4

Los resultados obtenidos por Gibbons y Laughton muestran que esta metodología se puede aplicar para una gran variedad de sustancias tanto polares como no polares incluyendo virtualmente algunos ácidos.

2.4 MODIFICACION DE R. STRYJEK Y J. H. VERA

En 1986 Styjek y Vera[13] siguiendo las ideas desarrolladas en trabajos previos, sugieren una modificación a la ecuación de Peng-Robinson, la cual ha mostrado mejoras significativas con respecto a otras versiones para compuestos incluidos en sus estudios. En su trabajo retienen la funcionalidad de α (T_r) propuesta por Soave, y después de un cuidadoso examen de las desviaciones en las presiones de vapor calculadas a temperaturas reducidas bajas, para compuestos con un amplio rango de factores acéntricos, modifican la dependencia funcional de k . La figura (2.1) muestra las desviaciones entre las presiones de vapor calculadas y experimentales como una función de la temperatura reducida para la ecuación original de Peng-Robinson. Como puede observarse los errores son grandes para todas las temperaturas

y para los compuestos con factor acéntrico grande (y aún para compuestos no polares como el hexadecano), además los errores se incrementan rápidamente a temperaturas reducidas bajas para todos los compuestos.

Una mejoría es obtenida con la siguiente modificación para k :

$$k = k_0 + k_1 (1 + T_r^{1/2}) (0.7 - T_r) \quad (2.8)$$

con:

$$k_0 = 0.378893 + 1.489715\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3$$

k_1 es el mismo parámetro ajustable propuesto por Mathias.

A la ecuación de estado con estas modificaciones se le denomina ecuación PRSV (Peng-Robinson-Strijek-Vera). Con esta ecuación calculan ω y k_1 , para 90 compuestos de interés industrial partiendo de datos de presión de vapor, junto con los valores de ω y k_1 reportan un intervalo de temperatura para el cual es confiable la aplicación de la ecuación PRSV (tabla 2.3).

Las Desviaciones porcentuales, obtenidas con la ecuación PRSV son presentadas en la figura(2.2) para los mismos compuestos que la figura(2.1). La máxima desviación en las presiones de vapor calculadas fue menor al 1% y las desviaciones absolutas están del orden de 0.2% y 0.3%. No obstante los buenos resultados, no es recomendable el uso de esta ecuación por debajo de la mínima temperatura del intervalo reportado.

Debido a la naturaleza totalmente empírica de k_1 , Stryjek y Vera no proponen ninguna correlación en términos de las propiedades del componente puro. Así para hidrocarburos y compuestos ligeramente polares, los valores de k_1 son positivos y menores que 0.1, para agua y amoníaco, k_1 es pequeño y negativo, mientras que para ácido acético y metanol grandes y negativos y para alcoholes grandes los valores son grandes y positivos.

Desviación relativa de la Presión
Ec. de Peng-Robinson

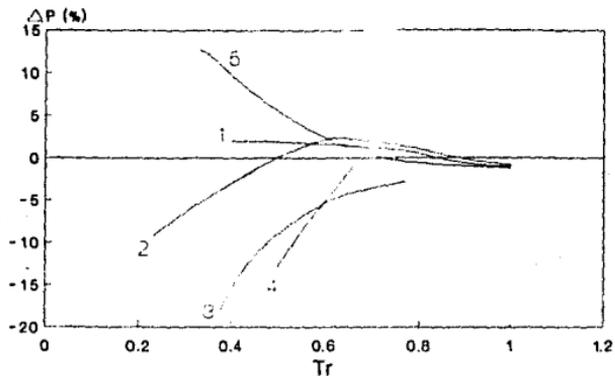


FIG. 2.1 1 acetona 2 oxígeno 3 hexadecano
4 1-butanol 5 agua

Desviación relativa de la Presión
Ec. de Peng-Robinson-Stryjek-Vera

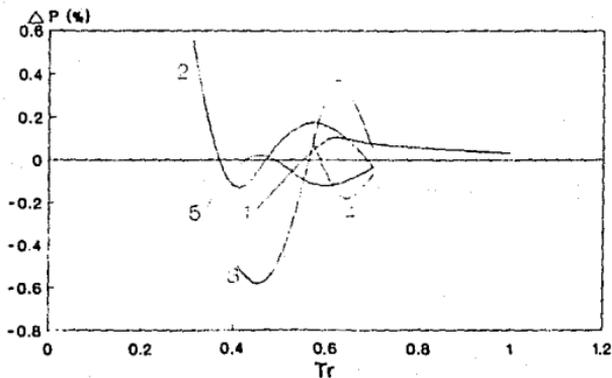


FIG. 2.2 1 acetona 2 oxígeno 3 hexadecano
4 1-butanol 5 agua

PARÁMETROS DE COMPRESIONES PUROS Y PORCIENTO DE DESVIACION EN LA PREDICCIÓN DE SATURACION

	NP	Tr,k	Pc,10 ⁶ Pa	ω	K1	T, INTERVALO (°C)	DP, % (Tr,ω, T)	DP, % (Tr,ω, T)
ALCANOLES								
METANOL	43	512,58	8095,79	0,56533	-0,18816	103-405	0,274	0,915
ETANOL	47	511,32	6140,0	0,64439	-0,03274	131-405	0,463	0,949
1-PROPANOL	19	536,71	5169,25	0,62013	0,21419	511-370	0,196	0,076
2-PROPANOL	17	510,40	4764,25	0,66372	0,22674	329-312	0,039	0,042
1-BUTANOL	10	582,38	4417,66	0,59022	0,13431	362-399	0,054	0,077
2-BUTANOL	17	535,15	5246,52	0,58254	-0,39045	341-406	0,036	0,017
2-METIL-1-PROPANOL	18	547,73	4593,12	0,59005	0,37200	344-309	0,052	0,049
2-METIL-2-PROPANOL	16	509,15	3971,7	0,61365	0,43099	330-363	0,108	0,006
1-PENTANOL	35	580,15	3909,1	0,77639	0,36781	348-514	0,073	1,124
1-HEXANOL	29	591,23	3460,15	0,77526	-0,00217	313-458	0,290	0,009
1-OCTANOL	46	640,8	2860,00	0,32420	0,82940	320-554	0,180	3,302
1-DECANOL	32	717,34	2349,17	0,38355	0,30848	311-504	0,705	0,079
ETERES								
DIMETIL ETIL	34	590,1	5240,0	0,18804	0,07717	103-504	0,451	0,100
METIL ETIL ETIL	12	477,1	4100,0	0,23479	0,10246	271-315	0,503	1,662
METIL n-HEXIL ETIL	22	476,25	3811,9	0,27215	0,02580	254-454	0,736	---
METIL 1-PROPIIL ETIL	20	464,46	3762,0	0,26001	0,04123	250-317	0,194	---
METIL n-BUTIL ETIL	29	511,78	3721,9	0,31672	0,01622	260-387	0,270	0,027
METIL 1-BUTIL ETIL	16	497,1	3430,0	0,36746	0,05129	208-351	0,060	0,112
ETIL n-PROPIIL ETIL	29	509,23	3370,0	0,33612	-0,01668	261-359	0,495	0,178
DI-n-PROPIIL ETIL	25	530,0	3020,0	0,37070	-0,03162	294-388	0,351	0,191
DI-n-PROPIIL ETIL	20	510,32	2631,0	0,33164	0,03971	285-365	0,150	0,063
METIL FENIL ETIL	17	649,6	4501,0	0,34017	0,01610	304-427	0,122	---
VARIOS								
NITROMETANOL	10	580,0	6312,49	0,34700	-0,10299	241-274	1,109	---
ACETONITRILLO	35	545,50	4630,0	0,32710	-0,15991	280-530	0,280	5,632
ACIDO ACETICO	27	592,71	5786,0	0,45940	0,19724	301-415	0,379	0,023
OXIMETILFORMAMIDA	7	660,07	5240,66	0,26600	0,18999	301-363	0,648	---
2-METOXIETANOL	19	574,39	5240,78	0,66629	-0,52503	329-397	0,275	---
1-PROPIILAMINA	12	497,0	4742,0	0,28037	0,14326	296-351	0,112	0,232
2-PROPIILAMINA	13	479,0	5066,20	0,28530	0,06001	277-334	0,334	0,0301
2-METOXIPROPIILAMINILLO	14	636,11	3601,75	0,47656	-0,09508	294-436	0,731	---
2-METIL-2-PROPIILAMINA	12	403,00	3040,0	0,27417	0,13440	292-349	0,135	1,424
TETRAHIDROFURANO	15	540,10	5190,0	0,22550	0,03961	296-373	0,136	---
PIRIDINA	15	620,0	5595,28	0,23716	0,06946	340-421	0,116	---
FURFURAL	34	624,48	4345,45	0,39983	-0,03471	324-454	0,067	---
N-METILPIPIROLIDINA	15	719,33	4051,72	0,34478	0,11367	374-470	1,403	---
HEXAMETILDIOROBENCENO	23	810,70	3273,0	0,39610	0,02752	270-387	0,282	0,021
METACROLOLENO	16	743,0	3207,0	0,42200	-0,00001	417-494	0,133	---
n-CRESOL	25	705,15	4554,58	0,41492	0,24705	401-504	1,439	2,009
TIAMFENO	30	752,0	3080,71	0,28356	0,06043	424-671	0,367	1,924

Para la región supercrítica la ecuación de Peng-Robinson da resultados satisfactorios para los componentes de interés industrial, y la dependencia de k con la temperatura no es requerida. De hecho en estudios preliminares Stryjek y Vera muestran que no hay ventaja significativa al usar la ecuación PRSV con $k=0$ en esta región, y el uso de $k=k_0$ es recomendable como puede verse en la tabla(2.4) en la que se muestra la desviación porcentual de la fugacidad del metano calculada a condiciones supercríticas para la ecuación PRSV y la ecuación de Peng-Robinson.

TABLA(2.4)

DESVIACION PORCENTUAL DE LA FUGACIDAD DEL METANO CALCULADA A CONDICIONES SUPERCRITICAS PARA LAS ECUACIONES DE PENG-ROBINSON ORIGINAL Y DE PENG-ROBINSON-STRYJEK-VERA

P, MPa							
T, K							
(T _r)		0.5	1.0	5.0	10	20	30
195 (1.0233)	PR	0.591	1.141	4.136	3.782	5.310	7.522
	PRSV	0.590	1.140	4.128	3.765	5.291	7.502
240 (1.2595)	PR	0.424	0.824	3.319	4.854	5.246	6.469
	PRSV	0.421	0.819	3.288	4.784	5.126	6.332
290 (1.5219)	PR	0.288	0.561	1.304	3.674	4.830	5.704
	PRSV	0.284	0.554	1.287	3.602	4.698	5.535
380 (1.9942)	PR	0.158	0.311	1.335	2.258	3.483	4.428
	PRSV	0.155	0.304	1.304	2.196	3.364	4.275
480 (2.5190)	PR	0.094	0.186	0.837	1.492	2.517	3.405
	PRSV	0.092	0.181	0.811	1.443	2.426	3.280

Las modificaciones de Stryjek y Vera permiten realizar cálculos de equilibrio líquido-vapor con la exactitud suficiente para cualquier aplicación de tipo práctico.

2.5 EXTENSION DE LAS ECUACIONES DE ESTADO A MEZCLAS.

Para extender la aplicación de la ecuaciones de estado a mezclas, se han sugerido diversas modificaciones que generalmente incluyen una variable adicional, la composición. La casi totalidad de estas modificaciones, consideran a la mezcla como un fluido hipotético, al hacer suposiciones en los parámetros de

la ecuación de estado. Esencialmente para todos los casos la inclusión de la composición es acompañada de promedios para los parámetros a y b de los componentes puros con la finalidad de obtener un juego de parámetros que caracterice a la mezcla. A estas relaciones se les conoce como reglas de mezclado, las cuales engloban una gran cantidad de relaciones algebraicas.

En forma general se puede decir que una regla de mezclado expresa un parámetro de mezcla Q_m en términos de la composición y los parámetros de los componentes puros de acuerdo a [17] :

$$Q_m = \sum_i \sum_j y_i y_j Q_{ij} \quad (2.9)$$

Las fracciones molares y_i y y_j , pueden referirse a una fase líquida o vapor. En esta expresión Q_{ii} y Q_{jj} involucran propiedades de los compuestos puros i y j , en tanto, que Q_{ij} propiedades de ambos compuestos. Las reglas utilizadas para encontrar Q_{ij} son llamadas reglas de combinación. Si Q_{ij} es calculada ya sea por un promedio aritmético o algebraico, la ecuación (2.9) se reduce a una suma simple. para

$$Q_{ij} = \frac{Q_{ii} + Q_{jj}}{2} \implies Q_m = \sum_i y_i Q_i \quad (2.10)$$

y para

$$Q_{ij} = (Q_{ii} Q_{jj})^{1/2} \implies Q_m = \left(\sum_i y_i Q_i^{1/2} \right)^2 \quad (2.11)$$

Las ecuaciones (2.10) y (2.11) corresponden a las reglas de combinación y de mezclado originalmente propuestas por van der Waals para su ecuación. El uso de estas reglas para la representación del equilibrio de fases sólo se tienen buenos resultados para mezclas de fluidos simples, es decir, compuestos formados por moléculas pequeñas y esféricas.

Cabe mencionar que las reglas de mezclado para los parámetros a y b , que han tenido una aplicación generalizada en las ecuaciones de estado tipo van der Waals son:

$$b = \sum_i x_i b_i$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$$

Para mejorar la predicción del comportamiento de mezclas utilizando ecuaciones de estado, Prausnitz sugiere adición de parámetros de interacción binaria K_{ij} a las expresiones de a_{ij} . En esta suposición los valores K_{ii} se asumen igual a cero y los valores de los parámetros de interacción binaria K_{ij} , se determinaron por la regresión experimental de datos de mezclas. En un principio se sugirió que K_{ij} fuera independiente de la temperatura, de la presión y la composición, quedando definida por las siguientes expresiones.

$$Q_{ij} = (1 - K_{ij}) (Q_{ii} Q_{jj})^{1/2} \quad (2.12)$$

$$Q_{ij} = \frac{(1 - K_{ij}) (Q_{ii} + Q_{jj})}{2} \quad (2.13)$$

Con estas reglas se logra la correlación de datos de equilibrio líquido-vapor para mezclas simples y de hidrocarburos, pero en general, la presencia de sustancias polares o líquidos asociados en una mezcla, no es suficiente esta suposición.

En búsqueda de reglas más eficientes se han propuesto una gran variedad de reglas de dos y tres parámetros en las que el término cruzado a_{ij} es función de la composición. En este grupo se encuentran las reglas propuestas por Huron-Vidal (1979), Penengiotopoulos-Ried (1985), Stryjek-Vera (1986), Adachi-Sugie (1986), y Sandoval-Vera (1989). Todas estas reglas tratan de superar el desempeño de la regla clásica que utiliza un sólo parámetro de interacción binaria. A continuación se describen los aspectos más relevantes de cada una de ellas[2].

2.5.1 REGLAS DE COMBINACION DE DOS PARAMETROS.

Huron y Vidal estudian las limitaciones de las reglas convencionales de mezclado en las ecuaciones cúbicas y encuentran una relación entre estas y el comportamiento de las soluciones regulares, que en parte explican los pobres resultados que se obtienen en general, en la predicción del equilibrio de mezclas de componentes polares. Estos autores proponen una regla en la que introducen los modelos de energía de Gibbs de exceso como paso intermedio para determinar la forma de la regla de mezclado. Cabe mencionar que esta fue una de las primeras reglas en la que se introduce una función de la composición para el cálculo del término cruzado a_{ij} en las ecuaciones de estado.

El desarrollo parte de identificar que los parámetros determinantes en el comportamiento de una mezcla son, el covolumen b y el parámetro energético a/b . Posteriormente establecen una relación entre estos y la energía de exceso de Gibbs. La expresión matemática para el parámetro de mezcla es:

$$a = b \left[\sum x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g_m^E}{C} \right] \quad (2.14)$$

donde g_m^E es la energía de exceso de Gibbs a presión infinita y C es una constante que depende de la ecuación de estado utilizada. El número de constantes asociadas a esta regla depende del modelo para describir la energía de exceso de Gibbs.

La regla de Huron-Vidal establece que se requiere al menos dos constantes empíricas dentro de la regla de mezclado para describir las condiciones de equilibrio de sistemas altamente no ideales. Esto responde a las ideas de Panagiotopoulos y Ried al proponer una regla lineal que corrige la media geométrica clásica de acuerdo a la expresión:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} [1 - K_{ij} + (K_{ij} - K_{ji}) x_j] \quad (2.15)$$

donde K_{ij} y K_{ji} son las dos constantes empíricas que se obtienen a partir de sistemas binarios. Al igual que la regla de Huron-Vidal proporciona resultados aceptables para aplicaciones a nivel industrial.

Casi en forma simultánea Stryjek y Vera presentaron dos reglas de combinación para obtener el parámetro a_{ij} como una función de la composición y dos parámetros binarios de interacción (K_{ij} y K_{ji}) [14]. La primera de estas reglas es una expresión tipo Margules (SVA):

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} [1 - x_i K_{ij} - x_j K_{ji}] \quad (2.16)$$

con $K_{ij} \neq K_{ji}$.

La segunda regla es una expresión del tipo van Laar(SVB) :

$$a_{ij} = (a_{ij}a_{jj})^{0.5} \left[1 - \frac{K_{ij}K_{ji}}{x_iK_{ij} + x_jK_{ji}} \right] \quad (2.17)$$

Claramente, cuando $K_{IJ} = K_{JI}$ para un sistema binario, ambas expresiones (2.16) y (2.17), se reducen a la regla clásica de un parámetro.

Aplicando estas reglas de combinación para el cálculo del parámetro a de mezclas binarias altamente no ideales, Stryjek-Vera, obtienen buenos resultados utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson, inclusive mejores que aquellos obtenidos con modelos que hacen uso de la energía libre de exceso, tales como la ecuación de Wilson, NRTL y UNIQUAC.

En el mismo año surgió otra regla de dos parámetros como un intento para dar a las reglas de mezclado un mayor soporte teórico. Adachi y Sugie reportan una regla que es equivalente con la de Panagiotopoulos-Ried para sistemas binarios y que para multicomponentes la suya es superior. Sin embargo, posteriormente Sandoval y Vera demuestran que ambas reglas son totalmente equivalentes. Adachi y Sugie reportan resultados para la predicción de sistemas ternarios fuertemente no ideales donde los errores porcentuales en la presión se encuentran entre 1 y 3%.

En un trabajo posterior Sandoval y Bazúa, afirman que de las dos reglas propuestas por Stryjek y Vera, la primera en general da mejores resultados para mezclas binaria. Sin embargo, para sistemas multicomponentes ambas reglas dan resultados muy pobres, siendo la regla de Panagiotopoulos-Ried mejor para estos sistemas. Sin embargo, como se verá más adelante esta afirmación es parcialmente cierta.

Recientemente, Sandoval y Vera, con la finalidad de mejorar el comportamiento de la regla de Stryjek-Vera, proponen una nueva expresión de dos parámetros, que denominan regla generalizada de dos parámetros (RG2):

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} [1 - \bar{K}_{ij} - \Delta K_{ij} x_i - \Delta K_{ji} x_j] \quad (2.18)$$

donde

$$\bar{K}_{ij} = \frac{K_{ij} + K_{ji}}{2}$$

Y

$$\Delta K_{ij} = K_{ij} - \bar{K}_{ij}$$

Esta regla engloba las reglas Stryjek-Vera, Panangiotopoulos-Ried y Adachi-Sugie, en la descripción de sistemas binarios y a dos de ellas en la de multicomponentes.

2.5.2 REGLA DE COMBINACION DE TRES PARAMETROS.

La posibilidad de mejorar el comportamiento de las reglas de dos parámetros motivó el desarrollo de reglas que contemplan la inclusión de tres parámetros ajustables para cada sistema binario. Wilczek y Vera (1987) proponen una regla de tres parámetros dependiente de la densidad, pero este intento no logra una mejora sustancial respecto a las reglas existentes.

Posteriormente Sandoval y Vera proponen una regla de tres parámetros (RG3) que muestra una mejora sistemática en la correlación de datos de sistemas binarios y tratan de mostrar su bondad en la predicción de sistemas ternarios. La expresión matemática es:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - \bar{K}_{ij} - \Delta K_{ij} x_i - \Delta K_{ji} x_j - l_{ij} (x_i (1 - x_i) + x_j (1 - x_j))) \quad 2.9$$

donde $l_{ij} = l_{ji}$. A pesar de ser una expresión empírica, esta regla se reduce a las reglas antes mencionadas, excepto la de Huron-Vidal que se deriva de modelos para la energía libre de exceso. Por ejemplo, la expresión (2.19) se reduce a la expresión (2.18) (RG2) cuando el parámetro $l=0$ y a la regla clásica de un parámetro cuando los parámetros K_{ij} y K_{ji} son iguales.

Sandoval y Bazúa en el V coloquio de termodinámica (1990) [2], presentan un análisis de todas estas reglas; en la tabla 2.5 se ilustra las desviaciones porcentuales en la presión del sistema agua-etanol-acetona a 323.15 K para las reglas de dos parámetros de Stryjek y Vera (SVA) y la de Sandoval-Vera.

TABLA 2.5
DESVIACIONES PORCENTUALES EN PRESION PARA
EL SISTEMA: agua(1)-Etanol(2)-Acetona(3)
323.15 K

x1	x2	x3	P(exp)	Err1	Err2
0.6580	0.2876	0.0544	34.81	35.13	0.71
0.6207	0.2713	0.1080	41.72	34.10	0.48
0.5842	0.2554	0.1604	47.29	27.28	1.17
0.5478	0.2395	0.2127	51.89	20.72	1.60
0.4772	0.2087	0.3141	58.90	11.33	1.57
0.4434	0.1939	0.3627	61.61	8.29	1.33
0.4086	0.1788	0.4126	64.07	5.90	1.01
0.3750	0.1640	0.4610	66.19	4.18	0.69
0.3410	0.1492	0.5098	68.16	2.86	0.35
0.1603	0.3344	0.5053	66.72	3.40	0.08

P(exp) = presión experimental kPa
 fuente de datos experimentales: Chaudhry et Al. (1980)
 Err1 = error obtenido aplicando la regla (SVA)
 Err2 = error obtenido aplicando la regla Sandoval-Vera

TABLA 2.6

ERROR ABSOLUTO PROMEDIO EN LA PRESION (KPa)

Sistema	T[K]	Err1	Err2	Err3	ref
Acetona-Agua	323.15	0.099	0.253	0.266	a
Acetona-Etanol	323.15	0.108	0.111	0.051	a
Etanol-Agua	323.15	0.119	0.225	0.055	a
Ternario	323.15	1.450	0.483	0.344	a
Dioxano-Etanol	323.15	0.057	0.056	0.056	b
Dioxano-Agua	323.15	0.062	0.062	0.061	b
Etanol-Agua	323.15	0.123	0.231	0.055	b
Ternario	323.15	0.358	0.328	0.264	b
Acetona-Acetonit.	323.15	0.099	0.099	0.079	b
Acetona-Met.Acet.	323.15	0.040	0.040	0.039	b
Acetonit.-Met.Acet	323.15	0.050	0.051	0.048	b
Ternario	323.15	0.144	0.132	0.125	b
Acetona-cloroformo	298.15	0.190	0.133	0.056	b
Acetona-Metano	298.15	0.027	0.029	0.028	b
Cloroformo-Metanol	298.15	0.222	0.497	0.249	b
Ternario	298.15	0.693	0.403	0.254	b

TABLA 2.7

ERROR ABSOLUTO PROMEDIO EN LA TEMPERATURA

Sistema	Err1	Err2	Err3
Acetona-Cloroformo	0.105	0.087	0.042
Acetona-Metanol	0.067	0.068	0.042
Cloroformo-Metanol	0.091	0.214	0.099
Ternario	0.096	0.135	0.154
Benceno-Ciclohexano	0.071	0.073	0.033
Benceno-Tolueno	0.081	0.084	0.049
Ciclohexano-Tolueno	0.050	0.056	0.049
Ternario	3.784	3.783	3.731
Ciclohexano-Heptano	0.046	0.045	0.035
Ciclohexano-Tolueno	0.050	0.056	0.048
Heptano-Tolueno	0.039	0.155	0.038
Ternario	0.038	0.105	0.027

Err1= error obtenido con la regla de Huron-Vidal
 Err2= error obtenido con la regla de Sandoval-Vera (RG2)
 Err3= error obtenido con la regla de Sandoval-Vera (RG3)
 ref a Chaudry et Al. (1980)
 ref b Gmehling et Al. (1977)

Para calcular los parámetros de interacción binaria de los sistemas nitrógeno -hidrocarburos y dióxido de carbono -hidrocarburos, se eligió la regla de combinación tipo Margules (SVA). Esta elección se basa en los buenos resultados que esta regla tiene en la predicción del comportamiento de sistemas binarios. No obstante el método que se desarrollará para el cálculo de los parámetros será aplicable a cualquier regla de combinación.

ALGORITMO PARA UNA SOLUCION EFECTIVA
DE LA ECUACION DE ESTADO

3.1 INTRODUCCION

En el diseño de procesos asistido por computadoras, las ecuaciones de estado son utilizadas en forma creciente para el cálculo de los coeficientes de fugacidad, entalpías, entropías y densidades de mezclas líquido-vapor. El punto de partida para estos cálculos es la solución de la ecuación estado. Dado que esta es una ecuación cúbica en la densidad, hay regiones del espacio temperatura-presión-composición en que se tienen tres raíces reales y otras regiones en que sólo existe una raíz real; esto implica que la selección de la densidad para la fase en cuestión debe realizarse cuidadosamente.

Al considerar el equilibrio de fases, es condición necesaria que se tenga la misma temperatura en todas ellas y la misma presión, pero la composición en cada fase será distinta (excepto para mezclas azeotrópicas), lo cual exige resolver la ecuación de estado para cada fase. Así, para el caso en que se tengan tres raíces reales sólo una corresponderá a la fase considerada. En el caso de que para una fase se encuentre una sola raíz, esta puede o no corresponder a la densidad de la fase considerada. Surgiendo entonces el problema de determinar si la raíz encontrada es válida a las condiciones (T-P-x) o (T-P-y) dadas. Si esa fase existe físicamente a las condiciones establecidas, entonces la raíz es válida; de lo contrario, se habrá encontrado una raíz correspondiente a una fase que no es la buscada y que carece de significado, a esta solución se le ha denominado solución trivial de la ecuación de estado. Lo anterior conduce a una deficiencia en la capacidad del algoritmo de simulación.

El propósito de este capítulo es establecer los criterios a seguir para establecer la validez de una raíz única, además de mostrar los algoritmos de cálculo que se utilizarán para "corregir" una solución trivial, elevando de esta manera la capacidad computacional y la eficiencia en los cálculos termodinámicos.

3.2 PROBLEMAS DE LA SOLUCION TRIVIAL.

Quando la ecuación cúbica se representa como un polinomio del factor de compresibilidad Z, se puede hacer un análisis similar al descrito anteriormente para la densidad, de este modo cuando se tengan tres raíces de densidad se tendrán también tres valores para el factor de compresibilidad. En este caso, si se

trata de un vapor, se escoge como solución el valor de Z mayor y si se trata de un líquido, el de Z menor. De tenerse únicamente una raíz de densidad, se tendrá solo una raíz de Z , cabiendo igualmente la posibilidad de que se trate de una solución trivial.

Estas situaciones pueden ilustrarse esquemáticamente en las siguientes figuras para la fase vapor y la fase líquida.

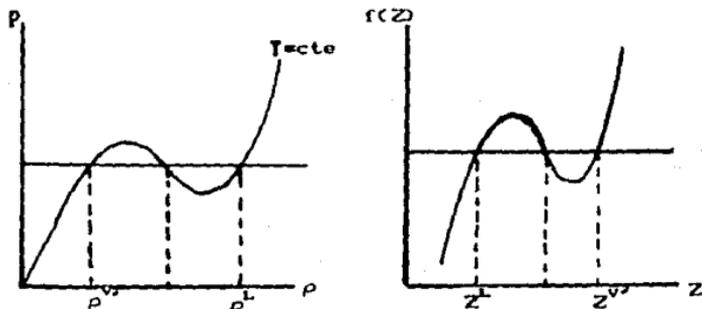


FIG. 3.1

Solución para el caso de tres raíces reales en las que no hay solución trivial para la fase vapor

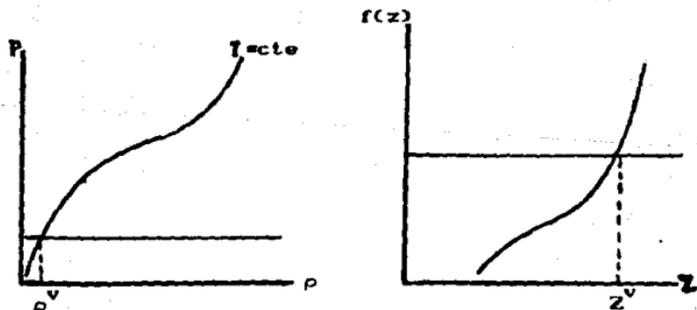


FIG. 3.2

Solución para el caso de una raíz real en la que no hay solución trivial para la fase vapor

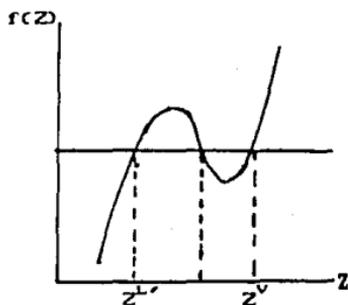
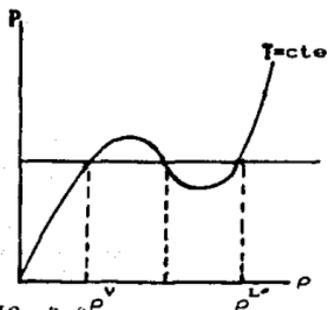


FIG. 3.3

Solución para el caso de tres raíces reales en las que no hay solución trivial para la fase líquida

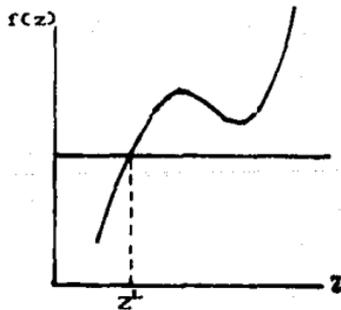
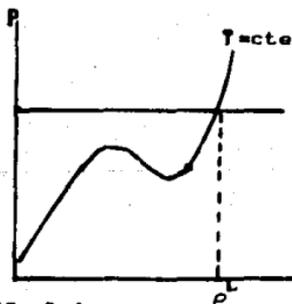


FIG. 3.4

Solución para el caso de una raíz real en la que no hay solución trivial para la fase líquida

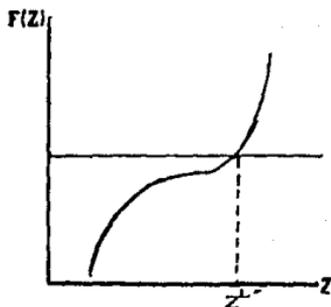
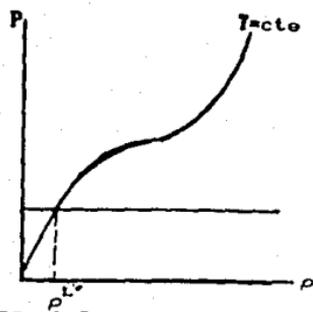


FIG. 3.5

Solución trivial para la fase líquida

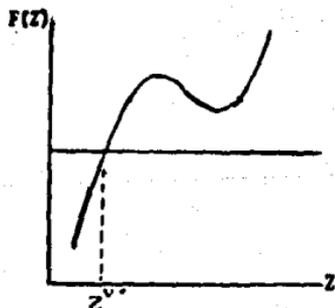
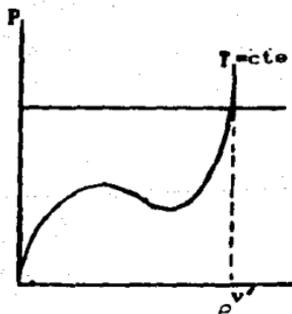


FIG. 3.6

Solución trivial para la fase vapor

El problema de la solución trivial puede darse durante el cálculo de puntos de rocío y burbuja o de separación instantánea debido a:

- a) Una mala inicialización de la composición de la o las fases buscadas. (los valores iniciales se encuentran muy alejados de los valores reales).
- b) Estimación de presión o temperatura alejada de la solución en cálculos de presiones o temperaturas de rocío y burbuja.
- c) Mala estimación inicial de la relación de fases en una separación isotérmica.
- d) Cálculos de equilibrio en la cercanía del punto crítico.

Por tanto, la solución trivial no es resultado de que la ecuación de estado sea incapaz de predecir las densidades correctas, sino que, congruente con lo que ocurre físicamente, está indicando que solamente se tiene una fase.

Si durante el cálculo iterativo del equilibrio se encuentra que antes de llegar a la convergencia una de las fases no existe a la temperatura y presión del sistema, entonces la composición de esta representa una "pseudofase" y por tanto la ecuación de estado no predice su densidad. Para poder proseguir hacia la solución, es necesario generar una "pseudodensidad" que permita obtener valores de $(T-P-x)$ o $(T-P-y)$ en que esta fase esté presente. De no tomarse esta medida, se calcularán densidades que serán muy parecidas para la "pseudofase" y la o las otras fases presentes, densidades que solo diferirán entre sí en la medida en que las composiciones de dichas fases sean diferentes. Esto dará lugar a que los coeficientes de fugacidad tiendan a igualarse y en consecuencia, durante la iteración siguiente, las composiciones también. Al continuar el algoritmo eventualmente se llegarán a tener las mismas composiciones y los mismos coeficientes de fugacidad para todos los componentes en estas fases. Si esto sucede se caerá en lo que algunos autores han llamado solución trivial en el cálculo de las constantes de equilibrio, en la cual los valores de estas constantes se hacen prácticamente iguales a la unidad para todos los componentes. En consecuencia, no se encontrará el número real de fases, sino un número menor (y por lo tanto una solución falsa) o bien no habrá convergencia. Desde luego, hay muchos casos donde la solución que indica la desaparición de una fase es correcta. Por ejemplo, en el punto crítico.

Tomando en cuenta que la solución trivial en el cálculo de las constantes de equilibrio es consecuencia de la solución trivial de la ecuación de estado, se referirá en lo posterior como solución trivial a esta última, a menos que se indique lo contrario.

Se han propuesto varias alternativas para evitar la solución trivial de la ecuaciones de estado. Sin embargo, en este trabajo solo se enfocarán dos, la propuesta por P.M. Mathias, J.F. Boston y S. Watanasiri [19] y la propuesta por Bazúa et al. [28] que

esta basada en una modificación al algoritmo de Mathias-Boston.

3.3 Algoritmo de Mathias, Boston y Watanasiri.

P. M. Mathias, J. F. Boston y S. Watanasiri, desarrollan un método en el cual "el modelo de la ecuación de estado maneja las especificaciones no factibles retornando pseudopropiedades determinadas adecuadamente y que son continuas a través de la frontera de la región factible", asegurando la convergencia en el algoritmo de alto nivel a pesar de haber incursionado en regiones no permitidas.

Su estrategia se basa en analizar la estabilidad del sistema multicomponente, tomando en cuenta que en regiones dentro del domo "espinodal" la mezcla es intrínsecamente inestable, en forma análoga a como para un componente puro el límite de estabilidad está dado por el domo de inestabilidad mecánica incipiente, formado por la unión de puntos en que $(\partial P/\partial \rho)_T = 0$. Para el caso de mezclas, la región de inestabilidad es más amplia que para componentes puros, de modo que el domo "espinodal" se encuentra siempre por fuera del domo de inestabilidad mecánica y dentro del domo de equilibrio, encontrándose tangencialmente con éste en el punto crítico (pc). Entre el domo de equilibrio y el domo "espinodal" se encuentra una región en la que la mezcla es metaestable, lo cual sucede para un componente puro entre el domo de equilibrio y el de inestabilidad mecánica. En la parte superior del domo de inestabilidad mecánica se encuentra el punto mecánico crítico (pmc), en el cual se cumple $(\partial^2 P/\partial \rho^2)_{T,x} = 0$, que corresponde al punto crítico para componentes puros, pero no para una mezcla. Esto se muestra en las figuras (3.7) y (3.8).

Debido a que los puntos dentro del domo "espinodal" no corresponden a condiciones de equilibrio, es necesario que cuando se entra en esta región no permitida se calculen "pseudopropiedades" que aseguren la continuidad de las variables derivadas de la ecuación de estado. Desafortunadamente, el límite de la región inestable no puede determinarse en forma explícita y de acuerdo con los autores mencionados, su cálculo resulta demasiado costoso (computacionalmente) para ser realizado rutinariamente, pues "requiere encontrar el cero del determinante de una matriz cuyo orden es igual al número de componentes y cuyos elementos son funciones complejas". Por tanto, hay que establecer algún criterio eficiente para detectar especificaciones no factibles. Ellos emplean un criterio heurístico basado en la variación de la presión respecto a la densidad molar a temperatura y composición constante, $P_p = (\partial P/\partial \rho)_{T,x}$. Proponen que se calculen "pseudopropiedades" cuando se está dentro de una región en forma de domo cuyo límite se localiza donde P_p tiene un mínimo, que empíricamente establecen como un décimo del producto de la constante universal de los gases por la temperatura, es decir, donde $P_p^* = 0.1RT$, en que "*" indica el

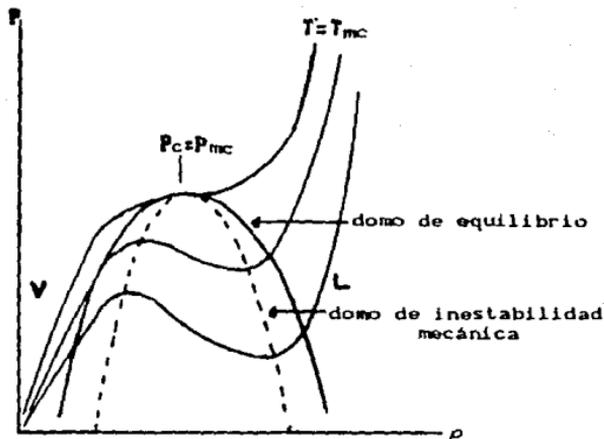


FIG. 3.7

Diagrama presión Vs densidad para un componente puro donde se ilustra el domo de equilibrio y el domo de inestabilidad mecánica.

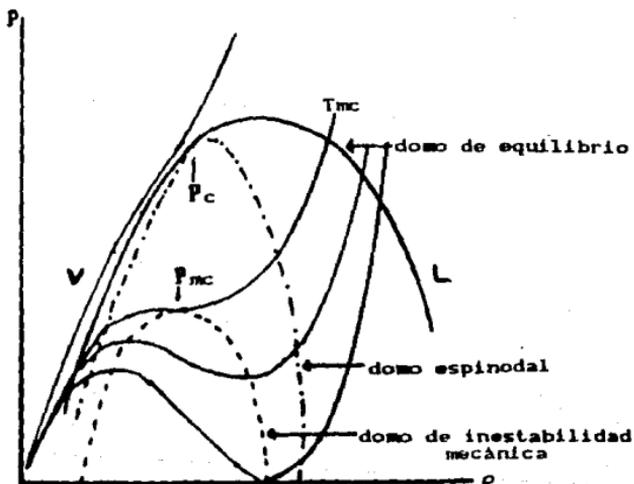


FIG. 3.7

Diagrama presión Vs densidad para mezclas multicomponentes donde se ilustra el domo de equilibrio, el domo de inestabilidad mecánica y el domo espinodal.

valor de la propiedad en la frontera de la región permitida. En consecuencia, este domo queda por fuera del domo de inestabilidad mecánica.

Otra región no permitida en la que puede ocurrir la solución trivial y que no es detectada por el criterio anterior puede darse en el cálculo de propiedades para la fase líquida a temperaturas por arriba de la temperatura mecánica crítica y bajas presiones. Basados en la observación de que para muchos sistemas distintas ecuaciones de estado predicen que la densidad crítica es apenas mayor que la densidad mecánica crítica (ρ_{mc}), sugieren que para esta fase se calculen "pseudopropiedades" cuando su densidad es menor que ρ_{mc} .

En resumen los criterios que consideran para establecer que se tiene especificaciones dentro de la región permitida en donde la raíz de la densidad es válida son:

$$P_p > P_p^* = 0.1 RT \quad (\text{líquido y vapor}) \quad (3.1)$$

$$\rho > \rho_{mc} \text{ ó } Z < Z_{mc} \quad (\text{solo líquido}) \quad (3.2)$$

Para especificaciones fuera de la región permitida el objetivo es obtener "pseudopropiedades" que sean continuas y varíen en forma apropiadas para la fase especificada. Estas propiedades se calculan a partir de "pseudodensidades" extrapoladas al valor de la presión especificada en el algoritmo de alto nivel.

La extrapolación propuesta para el líquido es de tipo logarítmica y tiene la forma siguiente:

$$P = C_0 + C_1 \ln(\rho - 0.7\rho_{mc}) \quad (3.3)$$

donde las constantes C_0 y C_1 se determinan obteniendo P de la ecuación de estado y P_p en el límite de la región permitida.

Para la fase vapor la extrapolación propuesta es:

$$\frac{1}{P} = C_2 + C_3\rho + C_4\rho^2 \quad (3.4)$$

imponiéndose la condición de que $1/P=0$ cuando $\rho = (\rho^* + \rho_{mc})/2$ donde ρ^* es el valor de la densidad al cual $P_p = P_p^*$. Las constantes C_2 , C_3 y C_4 se evalúan en la frontera de la región permitida y aplicando la condición anterior. La forma de estas extrapolaciones se presentan en línea punteada en las figuras (3.9) y (3.10).

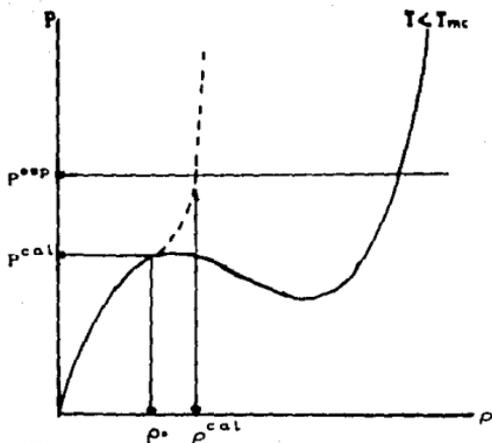


FIG. 3.9 Extrapolación para la fase vapor

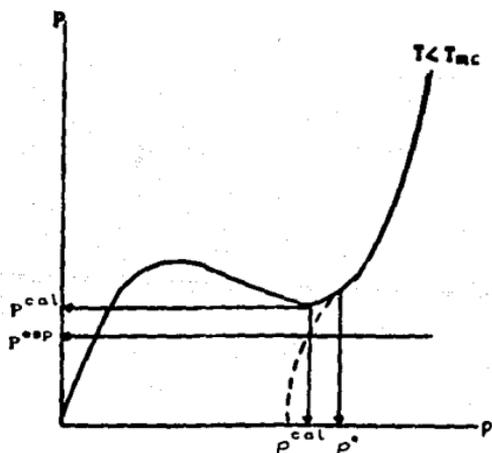


FIG. 3.10 Extrapolación para la fase líquida

Para encontrar la raíz de densidad diseñan un proceso iterativo aplicable a todas las ecuaciones de estado, incluyendo aquellas en que la solución puede determinarse analíticamente, que consiste en ir calculando la raíz de la ecuación y evaluando el límite de la región no permitida en forma simultánea. Cuando se trata de la fase líquida, el algoritmo primero encuentra una densidad a la cual $P_{cal} > P_{esp}$ y $P_p > P_p^*$. Después se encuentra un segundo punto al cual $P_p > P_p^*$. Si en este punto $P_{cal} < P_{esp}$, empleado un método de Newton se garantiza la convergencia hacia la solución en la región permitida. Si en este segundo punto $P_{cal} > P_{esp}$, se sigue empleando el método de Newton para encontrar la raíz de la densidad (figura 3.11). Para el vapor el algoritmo es análogo, de modo que cuando se detecta que se está en la región no permitida el valor de la densidad se calcula extrapolando.

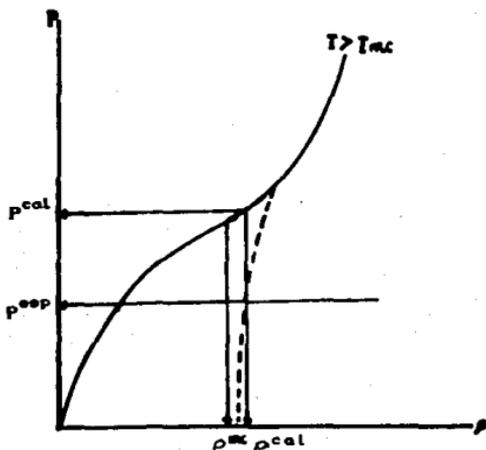


FIG. 3.11

Proceso iterativo para la extrapolación

3.4 MODIFICACION DE BAZUA ET AL.

El método propuesto por Bazúa et al. [28] está basado en las ecuaciones planteadas en el algoritmo de Mathias et al., que es un algoritmo general aplicable a todas las ecuaciones de estado explícitas en la presión, solo que en este método primero se resuelve analíticamente la ecuación de estado y después se determina la validez de la solución encontrada a diferencia del de Mathias et al. donde se calcula la raíz de la densidad y se encuentra el límite de la región permitida en forma simultánea y de manera iterativa. De esta manera en este algoritmo, el límite de la región no permitida se calcula únicamente cuando es necesario extrapolar, evitándose cálculos adicionales cuando la raíz es válida. Por lo tanto, el método que proponen consiste en obtener analíticamente la solución de la ecuación de estado, determinar su validez y en caso de que no sea válida, encontrar el límite de la región no permitida para obtener un valor de densidad extrapolado.

Cabe mencionar que este es el método que se implementará en este trabajo para el cálculo de la raíz de la densidad.

3.4.1 CALCULO DE LA RAIZ DE ρ (SOLUCION ANALITICA) .

La ecuación de estado escrita en forma general es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + (c+b)V - db} \quad (3.5)$$

Para la ecuación de Soave se tiene que $c=0$ y $d=0$, mientras que para la ecuación de Peng-Robinson $c=b$ y $d=b$.

Si se introduce en la ecuación (3.5) los siguientes parámetros de reducción :

$$A = \frac{Pa}{(RT)^2}$$

$$B = \frac{Pb}{RT}$$

$$C = \frac{Pc}{RT}$$

$$D = \frac{Pd}{RT}$$

la ecuación (3.5) toma la siguiente forma:

$$Z = \frac{Z}{Z-B} - \frac{A}{Z^2 + (C+B)Z - DB} \quad (3.6)$$

donde Z es el factor de compresibilidad.

Desarrollando en términos de Z la ecuación anterior se obtiene una función cúbica en Z como la siguiente:

$$Z^3 - (1-C)Z^2 + (A-B-C-B^2-BC-BD)Z - AB+DB+DB^2 = 0 \quad (3.7)$$

La ecuación (3.7) se resolverá analíticamente aplicando la fórmula de Cardano cuando la ecuación tenga una sola raíz real y un procedimiento que consiste en aplicar valores auxiliares calculados mediante tablas en el caso de que la ecuación tenga tres raíces reales [29].

La ecuación (3.7) es de la forma canónica

$$Z^3 + \lambda Z^2 + \beta Z + \gamma = 0 \quad (3.8)$$

donde:

$$\lambda = -1 + C$$

$$\beta = A - B - C - B^2 - BC - BD$$

$$\gamma = -AB + DB + DB^2$$

Para la solución analítica se hace el siguiente cambio de variable:

$$z = \frac{1}{3}(t - \lambda)$$

y se sustituye en la ecuación (3.8), para obtener la siguiente ecuación:

$$t^3 + t(9\beta - 3\lambda^2) + (2\lambda^3 - 9\lambda\beta + 27\gamma) = 0 \quad (3.9)$$

la ecuación anterior puede ser escrita de la siguiente manera:

$$t^3 + 3pt + 2q = 0 \quad (3.10)$$

donde

$$p = 3\beta - \lambda^2$$

y

$$q = \lambda^3 - \frac{9}{2}\lambda\beta + \frac{27}{2}\gamma$$

El discriminante esta dado por:

$$D_1 = q^2 + p^3$$

Si $D_1 < 0$ existen tres raíces reales:

$$\theta = \cos^{-1}\left(-\frac{q}{\sqrt{-p^3}}\right)$$

Y las raíces para el líquido y el vapor son:

$$Z_L = \frac{1}{3} \left\{ -\lambda + 2\sqrt{-p} \cos\left(\frac{\theta}{3} + 120^\circ\right) \right\}$$

$$Z_V = \frac{1}{3} \left\{ -\lambda + 2\sqrt{-p} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) \right\}$$

En caso de que $Z_L < B$ entonces se toma Z_V como Z_L .

Si $D_1 > 0$ existe una raíz real

$$M = \sqrt[3]{-q + \sqrt{D_1}}$$

$$N = \sqrt[3]{-q - \sqrt{D_1}}$$

$$Z = \frac{1}{3} (M + N - \lambda)$$

3.4.2 EVALUACION DE LA VALIDEZ DE LA RAIZ ENCONTRADA Y CALCULO DE LOS VALORES EXTRAPOLADOS.

Los límites de validez expresados anteriormente en las ecuaciones (3.1) y (3.2) se pueden escribir en forma adimensional de la siguiente manera:

para el líquido

$$\rho > \rho_c \quad (Z < Z_c) \quad \text{y} \quad \theta \geq 0.1$$

para el vapor

$$(\alpha < \alpha_c) \quad \text{ó} \quad (\alpha > \alpha_c \quad \text{y} \quad \rho < \rho_c)$$

donde $\alpha = A/B$ y $\rho = B/Z$

La $\theta = (\partial P / \partial \rho) / RT$ y esta dada por la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right) = \frac{1}{(1-\beta)^2} - \frac{\left(\frac{A}{B} \left(2 + \left(1 + \frac{C}{B} \right) \beta \right) \beta \right)}{\left[1 + \left(1 + \frac{C}{B} \right) \beta - \frac{D}{B} \beta^2 \right]^2} \quad (3.11)$$

a) Cálculo de y_c y de α_c .

En el punto crítico se cumple que:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial \beta} \right) = \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial \beta^2} \right) = 0$$

De modo que igualando la ecuación (3.11) y su derivada a cero se llega a la siguiente expresión:

$$g(y_c) = y_c^3 - 3y_c^2 - 3 \left(1 + \frac{C}{B} - \frac{D}{B} \right) y_c - \left[1 + \frac{C}{B} \left(2 + \frac{C}{B} - \frac{D}{B} \right) \right] \quad (3.12)$$

donde

$$y_c = \frac{1}{\beta_c}$$

La ecuación (3.12) puede resolverse por el método de Newton-Rapson para encontrar el valor de y_c . El valor obtenido se utilizará en la extrapolación de la densidad y en el cálculo de α_c .

Escribiendo la ecuación de estado en función de α se tiene:

$$Z = \frac{Z}{Z-B} - \frac{\alpha B Z}{Z(Z+B) + C(Z-B)}$$

la cual puede desarrollarse para obtener la siguiente ecuación:

$$Z^3 + Z^2(1-C) + Z(\alpha B - 2CB - B^2 - B-C) - (\alpha B - CB - C)B = 0$$

Resolviéndose la ecuación anterior para α en el punto crítico se obtiene que:

$$\alpha_c = \frac{3y_c^2 + 1 + 2\frac{C}{B}}{3y_c + \frac{C}{B}} + 1 + \frac{C}{B} \quad (3.13)$$

Los resultados que se obtienen son los siguientes:

Para Soave : $Y_c = 3.8473221019$ y $\alpha_c = 4.933962452$

y

Para Peng-Robinson: $Y_c = 3.9513730356$ y $\alpha_c = 5.877359948$

b) Extrapolación.

Cuando se viola alguno de los criterios de validez de la raíz es necesario generar un valor de densidad extrapolado a partir de las ecuaciones (3.3) y (3.4) que en términos dimensionales pueden escribirse, respectivamente de la siguiente forma:

$$B = C_0 + C_1 \ln(\beta - 0.7\beta)$$

y

$$\frac{1}{B} = C_2 + C_3\beta + C_4\beta^2$$

Debido a que el valor de las constantes de estas ecuaciones deben de evaluarse en el límite de la región permitida, hay que encontrar el valor de la densidad en este límite, lo cual se logra haciendo cero la siguiente función:

$$E = \frac{1}{(1-\rho)^2} - \frac{\left(\frac{A}{B}\right)\rho\left(2 + \left(1 + \frac{C}{B}\right)\rho\right)}{\left[1 + \left(1 + \frac{C}{B}\right)\rho - \left(\frac{D}{B}\right)\rho^2\right]^2} - 0.1$$

La ρ debe de estar acotada entre 0 y 1, si esto no es así $\rho_{ext} = 1/Y_c$.

Si después de un cierto número de iteraciones $E \geq$ que 0.001, entonces $\rho = 1/Y_c$.

c) Cálculo de $Z_{L, ext}$ y $Z_{v, ext}$.

Para el líquido se efectúan los siguientes pasos:

$$\phi = \frac{1}{(1-\rho_{ext})} - \frac{\left(\frac{A}{B}\right)\rho_{ext}\left(2+\left(1+\frac{C}{B}\right)\rho_{ext}\right)}{\left[1+\left(1+\frac{C}{B}\right)\rho_{ext}-\left(\frac{D}{B}\right)\rho_{ext}^2\right]^2}$$

Determinación de las constantes C_0 y C_1 de la ecuación (3.3)

$$C_1 = \phi \left(\rho_{ext} - \frac{0.7}{y_c} \right)$$

$$B_{ext} = \frac{\rho_{ext}}{1-\rho_{ext}} - \frac{\left(\frac{A}{B}\right)\rho_{ext}^2}{1+\left(1+\frac{C}{B}\right)\rho_{ext}-\left(\frac{D}{B}\right)\rho_{ext}^2}$$

$$C_0 = B_{ext} - C_1 \ln \left(\rho_{ext} - \frac{0.7}{y_c} \right)$$

$$\rho = \text{EXP} \left(\frac{B-C_0}{C_1} \right) + \frac{0.7}{y_c}$$

y finalmente

$$Z = \frac{B}{\rho}$$

Para el vapor se efectúan los siguientes pasos:

Para calcular ϕ y B_{ext} se realiza igual que para el líquido

$$C_2 = \frac{\rho \left[\frac{\rho_{\text{ext}} + \frac{1}{y_c}}{2} - \rho_{\text{ext}} \right] - B_{\text{ext}}}{2B_{\text{ext}}^2 + \rho_{\text{ext}} \left[\frac{\rho_{\text{ext}} + \frac{1}{y_c}}{2} - \rho_{\text{ext}} \right] + B_{\text{ext}}^2 \left[\rho_{\text{ext}}^2 - \left(\frac{\rho_{\text{ext}} + \frac{1}{y_c}}{2} \right)^2 \right]}$$

$$C_1 = \frac{-[\rho + C_2(2B_{\text{ext}}^2\rho_{\text{ext}})]}{B_{\text{ext}}^2}$$

$$C_0 = \frac{1}{B_{\text{ext}}} - C_1\rho_{\text{ext}} - C_2\rho_{\text{ext}}^2$$

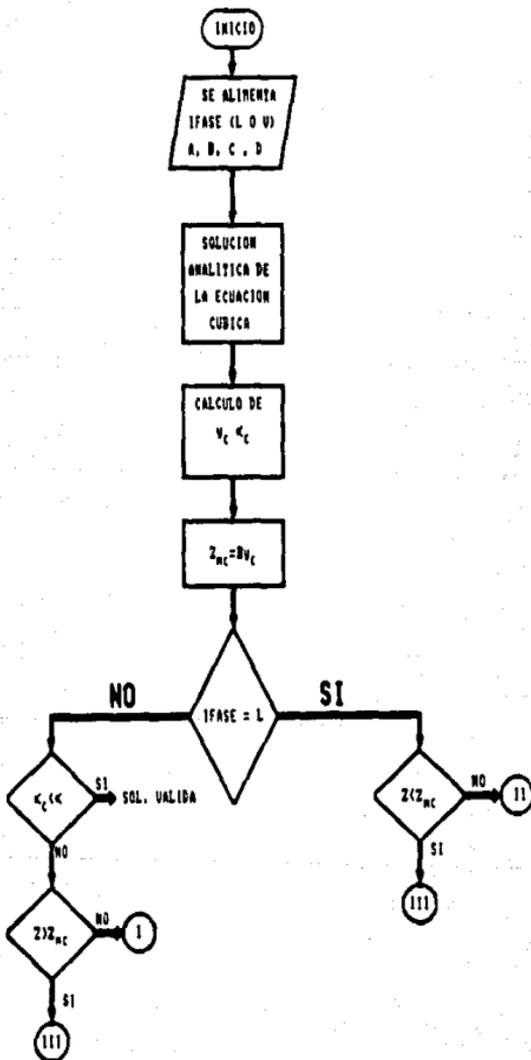
$$\rho = \frac{-C_1 - \sqrt{C_1^2 - 4C_2\left(C_0 - \frac{1}{B}\right)}}{2C_2}$$

y finalmente

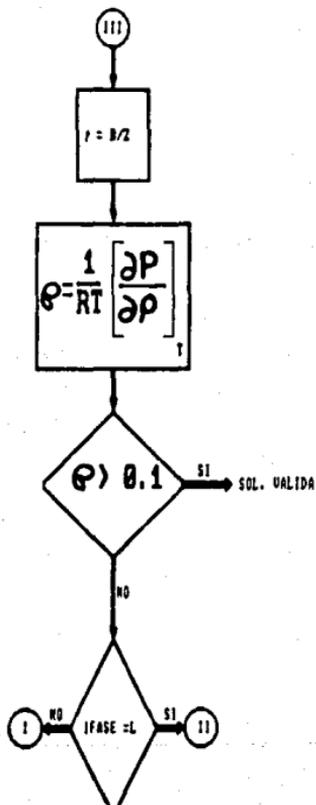
$$Z = \frac{B}{\rho}$$

Todos los pasos se visualizan mejor en el siguiente diagrama de flujo:

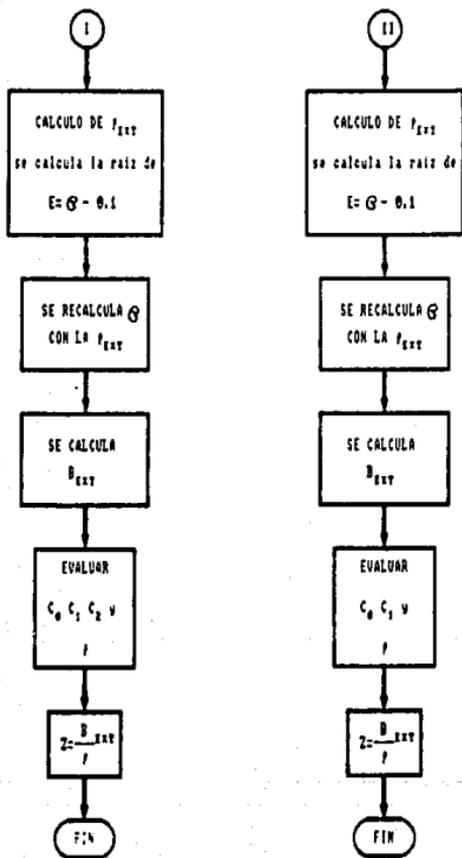
DIAGRAMA DE FLUJO PARA EVALUAR LA RAIZ DE Z



CALCULO Y EVALUACION DEL LIMITE DE VALIDEZ



EXTRAPOLACION



CAPITULO IV

EL EQUILIBRIO DE FASES.

4.1 INTRODUCCION.

El equilibrio termodinámico de un sistema, es aquel en el cual las variables que lo describen no varían con respecto al tiempo. Esta condición de la termodinámica es de utilidad en la Ingeniería Química, para el análisis y el diseño de procesos [1].

En este capítulo se hará un breve análisis respecto a las condiciones del equilibrio termodinámico, en particular, sobre los criterios que establecen la existencia del mismo en un sistema, con la finalidad de plantear los problemas de equilibrio entre fase.

El punto de partida será la integración del potencial termodinámico energía libre de Helmholtz A , para la deducción de los coeficientes de fugacidad de las fases presentes en un sistema, utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson.

Finalmente se presentará el algoritmo matemático para el cálculo del equilibrio de fase.

4.2 DEFINICION DE LAS FUNCIONES TERMODINAMICAS

La energía interna, la entalpía, la entropía, la energía libre de Helmholtz, la energía libre de Gibbs, la fugacidad, etc. son funciones termodinámicas importantes para estudiar el comportamiento de una gran variedad de sustancias. El punto de partida para la estimación de estas funciones, es la ecuación que sintetiza la primera y la segunda ley de la termodinámica en su forma diferencial, esto es:

$$dU = TdS - PdV \quad (4.1)$$

la entalpía es definida como:

$$H = U + PV \quad (4.2)$$

derivando la ecuación anterior se puede escribir:

$$dH=dU+PdV+VdP \quad (4.3)$$

substituyendo la ecuación (4.1) en la ecuación (4.3) se obtiene que:

$$dH=TdS+VdP \quad (4.4)$$

Otra función de suma importancia es la energía libre de Helmholtz, la cual se define de la siguiente forma:

$$A=U-TS \quad (4.5)$$

teniendo en cuenta un proceso reversible e infinitesimal la derivada de la ecuación (4.5) es la siguiente:

$$dA=dU-TdS-SdT \quad (4.6)$$

la sustitución de la ecuación (4.1) en la ecuación (4.6) conduce a la siguiente expresión para la energía libre de Helmholtz

$$dA=-SdT-PdV \quad (4.7)$$

La energía libre de Gibbs se define por la relación:

$$G=H-TS \quad (4.8)$$

para un proceso reversible e infinitesimal se tiene que:

$$dG=dH-TdS-SdT \quad (4.9)$$

la sustitución de la ecuación (4.4) en la ecuación (4.9) da origen a la siguiente ecuación:

$$dG = -SdT + VdP \quad (4.10)$$

que es la forma diferencial para la energía libre de Gibbs.

4.3 INTEGRACION DE LA FUNCION TERMODINAMICA ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ

Para la integración de las funciones termodinámicas, se utiliza un estado de referencia arbitrario, El mas común es la condición del gas ideal a condiciones normales, de presión y temperatura.

Si se considera un sistema en el que ocurre un proceso isotérmico a composición constante, la ecuación (4.7) se expresa:

$$dA = -PdV \quad (4.11)$$

integrando la ecuación anterior desde un volumen V^0 (condición de gas ideal) hasta un volumen V se obtiene:

$$A - A_0 = - \int_{V^0}^V PdV \quad (4.12)$$

para evaluar la integral anterior, se divide en dos integrales

$$A - A_0 = - \int_{V^0}^V PdV - \int_{V^0}^V PdV \quad (4.13)$$

La segunda integral se puede realizar sustituyendo la ecuación del gas ideal; sin embargo, la primera requiere propiedades del gas real. Para la evaluación de las integrales en términos de Z se suma y resta la expresión:

$$\int_{V^0}^V RT \frac{dV}{V}$$

quedando:

$$A - A_0 = - \int_{V^0}^V PdV + \int_{V^0}^V RT \frac{dV}{V} - \int_{V^0}^V PdV - \int_{V^0}^V RT \frac{dV}{V}$$

agrupando se obtiene como resultado:

$$A-A_0 = - \int_{V_0}^V \left[P - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln \frac{V}{V_0} \quad (4.14)$$

La ecuación anterior escrita en términos del factor de compresibilidad Z queda

$$\frac{A-A_0}{RT} = - \int_{V_0}^V (Z-1) \frac{dV}{V} - \ln \frac{V}{V_0} \quad (4.15)$$

La expresión de Z dada por la ecuación de estado de Peng-Robinson es la siguiente:

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{aV/RT}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (4.16)$$

Y

$$Z-1 = \frac{b}{V-b} - \frac{aV/RT}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (4.17)$$

Resolviendo la integral indicada en la ecuación (4.15) se obtiene:

$$\frac{A-A_0}{RT} = - \ln \frac{V-b}{V} + \frac{a}{2\sqrt{2}RT} \ln \frac{V+b(1-\sqrt{2})}{V+b(1+\sqrt{2})} - \ln \frac{V}{V_0} \quad (4.18)$$

Esta expresión será utilizada para calcular el coeficiente de fugacidad.

4.4 CONDICIONES DEL EQUILIBRIO TERMODINAMICO.

Bajo ciertas condiciones de presión y temperatura en un sistema coexisten en equilibrio la fase líquida y la fase vapor. Las isothermas descritas en el espacio termodinámico P-V, con temperatura menor que la temperatura crítica, deberán pasar por los puntos de saturación de este espacio generándose la

envolvente de equilibrio líquido-vapor. Cualquier punto en esta envolvente deberá cumplir las siguientes condiciones de equilibrio:

a) La temperatura de ambas fases deberá ser la misma, de no cumplirse ésto existirá un gradiente de temperatura que se manifestaría como un flujo de calor entre las fases.

b) La presión de la fase líquida y la del vapor deberán ser iguales, si ésto no se cumple, existirá una diferencia de presión lo cual desplazaría la frontera que separa a las dos fases.

c) Los potenciales químicos de las fases deberán ser iguales, si esta condición no se cumple, existirá una acumulación de materia en alguna de las fases.

Estas condiciones de equilibrio pueden expresarse matemáticamente de la manera siguiente:

$$T^L = T^V = T$$

$$P^L(T, V) = P^V(T, V)$$

$$\mu^L(T, V) = \mu^V(T, V)$$

4.5 PLANTEAMIENTO DE LOS PROBLEMAS DE EQUILIBRIO.

Considérese un sistema de dos fases con m componentes. Las variables intensivas que definen este sistema son: $T, P, X_1^\alpha, X_2^\alpha, X_1^\beta, \dots, X_m^\alpha, X_1^\beta, X_2^\beta, X_3^\beta, \dots, X_m^\beta$, donde X_i^α , es la fracción mol del componente i en la fase α y m es el número de componentes en la mezcla. Las dos fases se encuentran en equilibrio y por ello la temperatura y presión de ambas fases es la misma. El número de variables intensivas es $(2m + 2)$. El equilibrio con respecto a la trasferencia de masa establece que :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i= 1, 2, \dots, m)$$

Las m ecuaciones anteriores son relaciones entre las variables intensivas del sistema ya que los potenciales químicos son funciones de ellas. Además, las fracciones mol deben sumar la unidad.

$$X_1^\alpha + X_2^\alpha + X_3^\alpha + \dots + X_m^\alpha = 1$$

$$y_1^\beta + y_2^\beta + y_3^\beta + \dots + y_m^\beta = 1$$

Se tiene entonces, $(m + 2)$ ecuaciones con $(2m + 2)$ incógnitas. Para poder resolver un problema de equilibrio de

fases es necesario especificar el valor de m variables intensivas. Las m variables intensivas a especificar pueden ser la temperatura y la composición de una fase ó la presión y la composición de una fase.

Problemas típicos de equilibrio de fases que ilustran lo anterior son los siguientes casos:

- 1) Cálculo de la presión de burbuja:
 Datos: T , composición del líquido
 Incógnitas: P , composición del vapor.
- 2) Cálculo de la temperatura de burbuja:
 Datos: P , composición del líquido
 Incógnitas: T , composición del vapor.
- 3) Cálculo de la presión de rocío:
 Datos: T , composición del vapor
 Incógnitas: P , composición del líquido.
- 4) Cálculo de la temperatura de rocío:
 Datos: P , composición del vapor
 Incógnitas: T , composición del líquido.
- 5) Evaporación instantánea (flash).
 Datos: T, P y composición de alimentación (Z).
 Incógnitas: fracción evaporada, composición de la fase líquida y de la fase vapor.

El número de variables intensivas que es necesario especificar se conoce como grados de libertad del sistema.

4.6 FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD.

En la práctica se ha encontrado una función termodinámica que resulta más cómoda para resolver problemas de equilibrio entre fases. A esta función se le ha dado el nombre de fugacidad, y se define como:

$$\mu_i^a - \mu_i^b = RT \ln \frac{f_i^a}{f_i^b} \quad (4.19)$$

donde f_i^a es la fugacidad del componente i en la fase a .
 En el equilibrio se tiene que:

$$\bar{f}_i^a = \bar{f}_i^b \quad (4.20)$$

Los coeficientes de fugacidad se definen como:

$$\bar{\phi}_i^v = \frac{\bar{f}_i^v}{P y_i} \quad (4.21)$$

para la fase vapor

y

$$\bar{\phi}_i^l = \frac{\bar{f}_i^l}{P x_i} \quad (4.22)$$

para la fase líquida

El potencial químico está relacionado con la energía libre de Helmholtz por la siguiente expresión:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial nA}{\partial n_i} \right]_{j \neq i} \quad (4.23)$$

la ecuación anterior también puede ser escrita de la manera siguiente:

$$\frac{\mu_j - \mu_j^0}{RT} = \frac{\partial}{\partial n_j} n \left[\frac{A - A_0}{RT} \right] \quad (4.24)$$

Un análisis de las ecuaciones (4.19) y (4.21) permite ver que:

$$\ln \bar{\phi}_i^v = \frac{\partial}{\partial n_i} n \left[\frac{A - A_0}{RT} \right] \quad (4.25)$$

La derivada anterior se realiza haciendo uso de la ecuación (4.18), para obtener:

$$\ln \bar{\varphi}_i^* = \frac{b_i}{b} (Z^* - 1) - \ln(Z^* - b) - \frac{a}{2\sqrt{2}b} \left[\frac{\bar{a}_i}{a} + 1 - \frac{b_i}{b} \right] \ln \frac{Z^* + b(1 + \sqrt{2})}{Z^* + b(1 - \sqrt{2})}$$

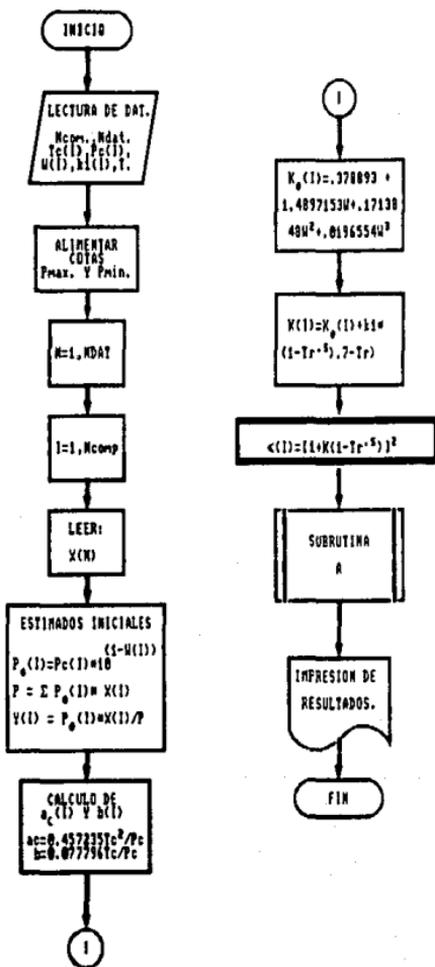
donde

$$\bar{a}_i = \left[\frac{\partial na}{\partial n_i} \right]_{n_j = \text{cte}} \quad (4.26)$$

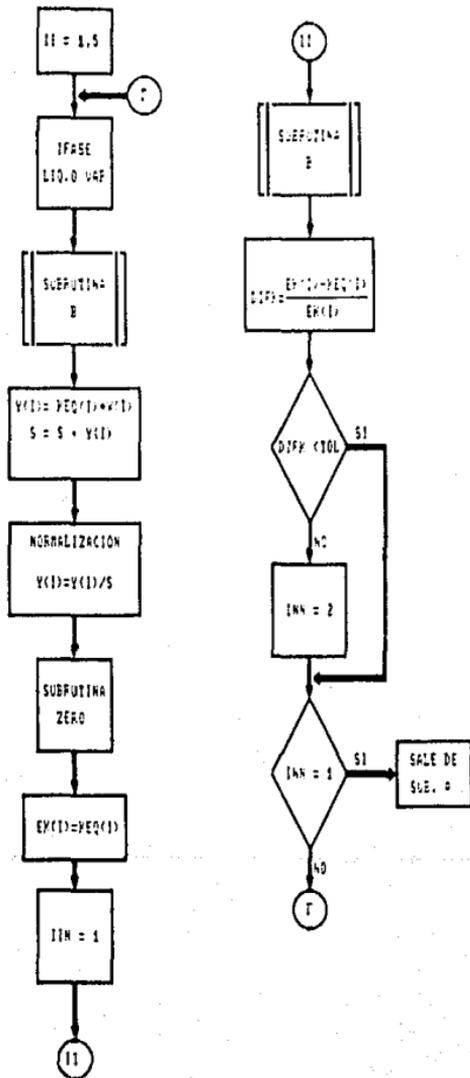
El desarrollo de esta derivada se encuentra en el apéndice de este trabajo.

A continuación se presenta un diagrama de flujo que muestra el algoritmo computacional para calcular la presión de burbuja, en este diagrama se incluyen las expresiones desarrolladas hasta este momento.

DIAGRAMA DE FLUJO PARA CALCULAR
LA PRESION DE BURBUJA
UTILIZANDO LA ECUACION DE ESTADO
DE PENG-ROBINSON-STRYJEK-VERA



SUBROUTINA A



SUBROUTINA B

APLICAR REGLAS DE
COMBINACION
 $A_{ij} = f(X_{iJ}, X_{jI}, X_i O_{ji})$
 $B_{ij} = (B_i + B_j) / 2$

APLICAR REGLAS DE MEZCLADO
 $A = \sum X_{iK} X_{jI} \text{ O } A = \sum Y_{iV} Y_{jW}$
 $B = \sum X_{iK} B_{ij} = \sum X_i B_i$
 $B = \sum Y_{iV} B_{ij} = \sum Y_i B_i$

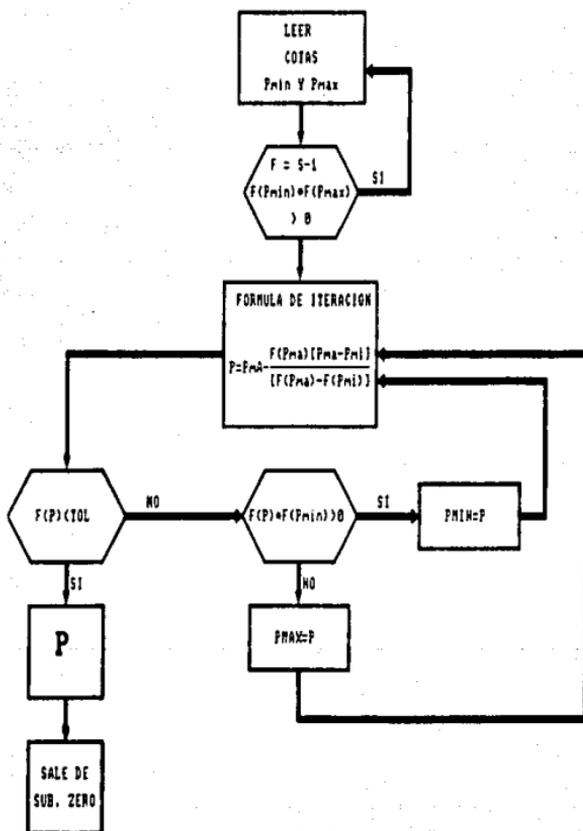
SUBROUTINA
PARA CAL.
Z1 Y Z2
DE SUS
NATIVAS
Y BOSTON

$\phi(1)^2 = f(Z1, \dots)$
 $\phi(1)^2 = f(Z2, \dots)$
 $MEQ(1) = \phi(1)^2 / \phi(1)^2$

SALE DE
SUB. B

ALGORITMO PARA CALCULAR RAICES DE Ecuaciones NO LINEALES COMBINA BISECCION Y SECANTE

SUBROUTINA ZERO



CAPITULO V

OPTIMIZACION DE LOS PARAMETROS DE INTERACCION BINARIA

5.1 INTRODUCCION.

Teniendo definidos los algoritmos que se van a utilizar para calcular el equilibrio de fases, el siguiente paso es realizar el estimado de los parámetros de interacción binaria (K_{1j} y K_{j1}) que mejor predicción haga de los datos experimentales. Los valores más confiables de los parámetros se obtienen haciendo uso de los datos experimentales disponibles en la literatura; En este trabajo se utilizaron datos del equilibrio líquido-vapor.

El punto de partida para lograr lo anterior es seleccionar de los datos medibles las variables dependientes e independientes. Por ejemplo, en el equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios, las variables medibles son cuatro (las fracciones molares en la fase líquida x_1 , las fracciones molares en la fase vapor y_1 , la temperatura T y la presión P); del conjunto de estas, se puede escoger dos como variables independientes y las otras se compararán con los valores calculados por el modelo haciendo uso de un juego inicial de parámetros. Un valor óptimo para los parámetros será aquel que minimice la diferencia entre los valores calculados y los experimentales. A continuación se describirá el procedimiento que se siguió para la estimación de los parámetros de la ecuación de estado de Peng-Robinson.

5.2 ALGORITMO PARA LA ESTIMACION DE LOS PARAMETROS DE INTERACCION BINARIA.

En la descripción de la función objetivo se adoptará la siguiente nomenclatura: C_i ($i=1, \dots, n$) como los parámetros, donde n es el número de parámetros del modelo. X_k las variables independientes y Y_1 las variables dependientes. El subíndice 1 es utilizado para diferenciar su naturaleza. Si J es el número de experimentos del mismo tipo, para los cuales Y_1 es medida, cada dato experimental se designará por Y_1^{exp} , con $j=1, \dots, J$.

Cada valor de Y_1^{exp} se comparará con el valor de la variable calculada con la ayuda del modelo Y_1^c . Así la desviación entre los valores calculados y medidos será ($Y_1^{exp} - Y_1^c$).

La función objetivo a minimizar esta representada por la ecuación (5.1), que es la suma de los cuadrados de las desviaciones, afectada por un coeficiente de ponderación individual ρ_j y de un coeficiente de ponderación π_1 característico de la variable Y_1 .

$$Q = \sum_i \pi_i \sum_j \rho_j (y_{ij}^{\text{exp}} - y_{ij}^c) \quad (5.1)$$

El coeficiente de ponderación ρ_j permite que la función objetivo Q sea una suma de desviaciones en valor absoluto, siendo generalmente de la forma:

$$\rho_j = \frac{1}{(y_{ij}^{\text{exp}})^2} \quad (5.2)$$

Los coeficientes π_i toman en cuenta la naturaleza de la variable y^c .

Los parámetros C_i que minimicen la ecuación (5.1) deben satisfacer el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial C_i} \right)_{C_i} = 0, i=1, \dots, p \quad (5.3)$$

La función Q es no lineal en los parámetros C_i , por tanto, el sistema de ecuaciones (5.3) no puede ser resuelto directamente, por lo que es necesario utilizar algún método iterativo. El método que se aplicó fué el de Newton-Gauss.

5.3 METODO DE NEWTON PARA RESOLVER SISTEMAS DE ECUACIONES NO LINEALES.

El método de Newton consiste en reemplazar el sistema de ecuaciones no lineales (5.3) por un sistema lineal que sea equivalente en la vecindad de un juego inicial de parámetros C_i^0 ($i=1, \dots, n$). La solución de este "nuevo" sistema permite obtener un juego de parámetros más próximo a la solución.

El procedimiento para obtener el sistema lineal equivalente a (5.3), es el siguiente:

Se hace un desarrollo en Taylor de primer orden de y^c en función de la diferencia $C_i - C_i^0 = \Delta C_i$:

$$Y_{ij}^c(C_i) = Y_{ij}^c(C_i^0) + \sum_i \Delta C_i \left(\frac{\partial Y_{ij}^c}{\partial C_i} \right)_{C_{k=1}} \quad (5.4)$$

donde la derivada se toma para los valores iniciales de los parámetros C_i^0 .

Sustituyendo (5.4) en (5.3) se genera un sistema lineal en donde las incógnitas son los incrementos de los parámetros ΔC_i :

$$\sum_i A_{ik} \Delta C_i = B_{k(i=1, \dots, p)} \quad (5.5)$$

con:

$$A_{ik} = \sum_j \pi_j \sum_j \rho_j \left(\frac{\partial Y_{ij}^c}{\partial C_i} \right) \left(\frac{\partial Y_{ij}^c}{\partial C_k} \right)$$

y

$$B_k = - \sum_i \pi_i \sum_j \rho_j \left(\frac{\partial Y_{ij}^c}{\partial C_k} \right) (Y_{ij}^c(C_i^0) - Y_{ij}^{exp})$$

Una vez resuelto el sistema (5.5) para ΔC_i se incrementan los valores iniciales de los parámetros por $C_i^0 + \Delta C_i$, lo cual permite iniciar una nueva iteración, es decir una nueva solución del sistema (5.5), generando así un método iterativo hacia la convergencia.

5.4 METODO DE SUBRELAJACION MATEMATICA.

Para obtener una convergencia segura, se utiliza el método de subrelajación matemática que consiste en multiplicar los incrementos ΔC_i por un número λ inferior a la unidad. Así los valores nuevos de C_i^0 para iniciar una nueva iteración será: $C_i^0 + \lambda \Delta C_i$.

En cada iteración se verifica el sentido de la variación de la función Q , ya que es posible que a causa de la no linealidad de Y_{ij}^c los ΔC_i sean demasiado grandes y provocando en consecuencia que $Q(C_i^0 + \Delta C_i)$ sea superior a $Q(C_i^0)$, como lo ilustra la figura(5.1), introduciendo el caso de un sólo parámetro C_1 .

Así todos los ΔC_i son multiplicados por el mismo coeficiente

λ . Si un cálculo de $Q(C_1^0 + \lambda \Delta C_1)$ resulta superior a $Q(C_1^0)$ se repite la reducción del incremento multiplicando nuevamente por λ hasta que $Q(C_1^0 + \lambda^n \Delta C_1)$ sea inferior a $Q(C_1^0)$.

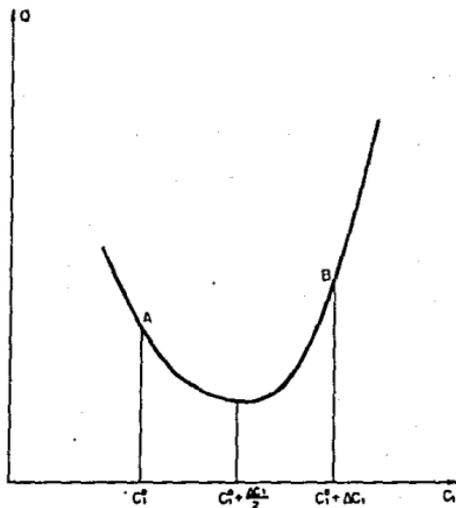


FIG. 5.1 Ilustración que muestra el método de mínimos cuadrados y el procedimiento de subrelajación matemática

5.4 FUNCION OBJETIVO PARA EL CALCULO DE LA PRESION DE BURBUJA.

Para realizar la optimización de los parámetros de interacción se utilizaron datos de equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias dióxido de carbono-hidrocarburos y nitrógeno-hidrocarburos. De los datos experimentales se alimentaron a la ecuación de estado las fracciones molares en la fase líquida y la temperatura (variables independientes), quedando como variables dependientes las fracciones molares en la fase vapor y la presión, es decir se realizaron cálculos de la presión de burbuja para estos sistemas. Para este caso, la función Q queda como la suma de desviaciones entre los valores calculados y experimentales para las fracciones molares en la fase vapor Y_i y la presión P , esto es

$$Q = \sum_{j=1}^J \left[\frac{(P_j^{\text{exp}} - P_j^c)^2}{(P_j^{\text{exp}})^2} + (y_j^{\text{exp}} - y_j^c) \right] \quad (5.6)$$

El valor del coeficiente característico π_1 se tomó igual a uno, y el valor del coeficiente de ponderación individual ρ , para la fracción mol en la fase vapor igual a la unidad.

Siendo dos el número de parámetros en el modelo, el sistema de ecuaciones (5.3) queda:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q}{\partial K_{12}} &= 0 \\ \frac{\partial Q}{\partial K_{21}} &= 0 \end{aligned} \quad (5.7)$$

Sustituyendo la ecuación (5.6) en el sistema (5.7) se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones no lineales:

$$\begin{aligned} -2 \sum_j \frac{(P_j^{\text{exp}} - P_j^c)}{P_j^{\text{exp}}} \left(\frac{\partial P_j^c}{\partial K_{12}} \right) - 2 \sum_j (y_j^{\text{exp}} - y_j^c) \left(\frac{\partial y_j^c}{\partial K_{12}} \right) &= 0 \\ -2 \sum_j \frac{(P_j^{\text{exp}} - P_j^c)}{P_j^{\text{exp}}} \left(\frac{\partial P_j^c}{\partial K_{21}} \right) - 2 \sum_j (y_j^{\text{exp}} - y_j^c) \left(\frac{\partial y_j^c}{\partial K_{21}} \right) &= 0 \end{aligned} \quad (5.8)$$

Desarrollando en Taylor $(P_j^{\text{exp}} - P_j^c)$ y $(y_j^{\text{exp}} - y_j^c)$ en función de ΔK_{12} y ΔK_{21} se tiene:

$$(P_j^{*cr} - P_j^c) = (P_j^{*cr} - P_j^c)_0 - \left(\frac{\partial P_j^c}{\partial K_{12}} \right)_0 \Delta K_{12} - \left(\frac{\partial P_j^c}{\partial K_{21}} \right)_0 \Delta K_{21} \quad (5.9)$$

$$(y_j^{*cr} - y_j^c) = (y_j^{*cr} - y_j^c)_0 - \left(\frac{\partial y_j^c}{\partial K_{12}} \right)_0 \Delta K_{12} - \left(\frac{\partial y_j^c}{\partial K_{21}} \right)_0 \Delta K_{21} \quad (5.10)$$

El subíndice $_0$ significa que las propiedades y derivadas se calculan con los valores iniciales de los parámetros.

La sustitución de las últimas dos ecuaciones en el sistema (5.8), da origen a un sistema lineal como el mostrado en la ecuación (5.5), donde las incógnitas son ΔK_{12} y ΔK_{21} .

$$A = \begin{vmatrix} \sum \left(\frac{\partial P_i^c}{\partial K_{12}} \right)_0^2 - \sum \left(\frac{\partial y_i^c}{\partial K_{12}} \right)_0^2 & \sum \left(\frac{\partial P_i^c}{\partial K_{12}} \right)_0 \left(\frac{\partial P_i^c}{\partial K_{21}} \right)_0 + \sum \left(\frac{\partial y_i^c}{\partial K_{12}} \right)_0 \left(\frac{\partial y_i^c}{\partial K_{21}} \right)_0 \\ \sum \left(\frac{\partial P_i^c}{\partial K_{21}} \right)_0 \left(\frac{\partial P_i^c}{\partial K_{12}} \right)_0 + \sum \left(\frac{\partial y_i^c}{\partial K_{21}} \right)_0 \left(\frac{\partial y_i^c}{\partial K_{12}} \right)_0 & \sum \left(\frac{\partial P_i^c}{\partial K_{21}} \right)_0^2 + \sum \left(\frac{\partial y_i^c}{\partial K_{21}} \right)_0^2 \end{vmatrix} \quad (5.11)$$

$$\Delta C_1 = \begin{vmatrix} \Delta K_{12} \\ \Delta K_{21} \end{vmatrix} \quad (5.12)$$

Y

$$B_F = \left[\begin{array}{l} \sum \frac{(P_i^{exp} - P_i^c)}{P_i^{exp}} \left(\frac{\partial P_i^c}{\partial K_{12}} \right)_0 + \sum (y_i^{exp} - y_i^c) \left(\frac{\partial y_i^c}{\partial K_{12}} \right)_0 \\ \sum \frac{(P_i^{exp} - P_i^c)}{P_i^{exp}} \left(\frac{\partial P_i^c}{\partial K_{21}} \right)_0 + \sum (y_i^{exp} - y_i^c) \left(\frac{\partial y_i^c}{\partial K_{21}} \right)_0 \end{array} \right] \quad (5.13)$$

Para resolver este sistema se necesita contar con las derivadas de la presión P y la fracción molar en la fase vapor y_i con respecto a los parámetros K_{12} y K_{21} .

Las derivadas de y_i se realizaron a partir de la siguiente expresión:

$$y_i = K_{eq_i} X_i \quad (5.14)$$

en la que K_{eq_i} es la constante de equilibrio líquido-vapor.

$$K_{eq_i} = \frac{\phi_i^l}{\phi_i^v}$$

que escrita en términos de los logaritmos de los coeficientes de fugacidad del líquido y el vapor queda:

$$K_{eq_i} = \exp[\ln \phi_i^l - \ln \phi_i^v] \quad (5.15)$$

Substituyendo 5.15 en 5.14 se tiene:

$$y_i = X_i \text{EXP}[\ln \phi_i^l - \ln \phi_i^v] \quad (5.16)$$

y la derivada con respecto a los parámetros es:

$$\frac{\partial y_i^f}{\partial K_{ij}} = X_i \frac{\partial K_{\alpha ij}}{\partial K_{ij}} = X_i K_i \left[\frac{\partial \ln \phi_i^l}{\partial K_{ij}} - \frac{\partial \ln \phi_i^v}{\partial K_{ij}} \right] \quad (5.17)$$

donde

$$\frac{\partial \ln \phi_i^*}{\partial K_{ij}} = \left[\frac{B_i}{B} - \frac{1}{Z_* - B} \right] \frac{\partial Z_*}{\partial K_{ij}} - \frac{1}{2\sqrt{2}B} \left[\frac{\partial \bar{A}_i}{\partial K_{ij}} - \left(\frac{B_i}{B} - 1 \right) \frac{\partial A}{\partial K_{ij}} \right] \ln \frac{Z_* + (1 + \sqrt{2})B}{Z_* + (1 - \sqrt{2})B} +$$

$$\left(\frac{\bar{A}_i}{B} + 1 - \frac{B_i}{B} \right) \frac{\frac{\partial Z_*}{\partial K_{ij}}}{(Z_* + (1 + \sqrt{2})B)(Z_* + (1 - \sqrt{2})B)} \quad (5.18)$$

siendo α la fase, líquida o vapor.

Las derivadas que aparecen en la ecuación 5.18 se encuentran desarrolladas en el apéndice de este trabajo.

Para la derivada de la presión P el punto de partida es la ecuación de estado, quedando esta como:

$$\frac{\partial P}{\partial K_{ij}} = -P \frac{\frac{\partial A}{\partial K_{ij}}}{Z^2 + 2ZB - B} \quad (5.19)$$

Durante la optimización de los parámetros el equilibrio se calculó para cada iteración hasta que se encontró el juego que mejor representación hizo para los datos experimentales.

En el siguiente capítulo se presentarán los resultados que se obtuvieron en la aplicación del algoritmo aquí descrito.

CAPITULO VI

ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En este capítulo se presentarán los resultados que se obtuvieron de la aplicación sistemática del algoritmo descrito en el capítulo anterior. Uno de los objetivos que se habían propuesto en el desarrollo de este trabajo fue, el de disponer de una infraestructura de computo para la generación de parámetros utilizando diferentes reglas de combinación para las ecuaciones tipo van der Waals, en particular para la ecuación de estado de Peng-Robinson.

De la revisión bibliográfica, se visualizó que las reglas de combinación tipo Margules y van Laar propuestas por Stryjek y Vera y las reglas generalizadas de dos y tres parámetros propuestas por Sandoval y Vera eran las que potencialmente se podían aplicar a los sistemas CO_2 - hidrocarburos y N_2 - hidrocarburos.

Los programas de computo generados contienen la reglas de combinación arriba indicadas, sin embargo, solo se llevó a cabo un estudio sistemático de los sistemas mencionados con la regla de combinación tipo Margules. En un trabajo posterior se realizará un estudio comparativo de las cuatro reglas.

La validación del algoritmo de optimización de parámetros se verificó con la información de Stryjek y Vera [14]. En particular para el sistema ciclohexano - acetona a la temperatura $T=298.15$, estos autores encontraron los siguientes valores para la regla tipo Margules: $K_{12}=0.0902$ y $K_{21}=1400$; en tanto los valores calculados con el algoritmo aquí propuesto fueron: $K_{12}=0.08807$ y $K_{21}=0.01389$.

A continuación se presentarán los resultados que se obtuvieron con la regla tipo Margules.

6.1 EQUILIBRIO ENTRE FASES DE SISTEMAS NITROGENO-HIDROCARBUROS

El estudio de estos sistemas son de interés para la industria petrolera, en particular para la explotación de yacimientos. Recientemente, Petróleos Mexicanos estudia la posibilidad de utilizar técnicas de recuperación mejorada del petróleo; entre estas técnicas una de las prometedoras es la inyección de gases a condiciones supercríticas. Los gases que potencialmente pueden utilizarse son el nitrógeno y el dióxido de carbono.

En la literatura especializada hay una gran cantidad de información de los sistema nitrógeno-hidrocarburos; en este aspecto ha existido un gran interés por representar estos

sistemas mediante las ecuaciones de estado. Después de revisar la literatura se ha constatado que estos sistemas presentan una dificultad en la estimación de los parámetros (según la regla de combinación) cuando se utiliza cualquier programa de optimización. En este trabajo se manifestó una sensibilidad en las suposiciones iniciales de los parámetros, asimismo fue difícil lograr la convergencia. A medida que el número de carbonos de los hidrocarburos aumentaba, estas dificultades eran más manifiestas. A continuación y a título de ejemplo, las tablas (6.1) a (6.6), muestran algunos resultados típicos de los sistemas nitrógeno - hidrocarburos. En estas tablas las desviaciones entre los valores experimentales y calculados son estimados de la siguiente manera:

Para la presión y temperatura de burbuja o rocío el valor absoluto de:

$$dP/P = (P^e - P^c)/P^e * 100$$

$$dT/T = (T^e - T^c)/T^e * 100$$

para las fracciones mol el valor absoluto de:

$$dy(i) = (y_i^e - y_i^c) * 100$$

$$dx(i) = (x_i^e - x_i^c) * 100$$

La tabla (6.1) muestra los resultados de un calculo de presión de burbuja para el sistema nitrógeno-metano a 180 K. Al final de la tabla aparecen las desviaciones absolutas promedio para la presión y la fracción mol en la fase vapor. Como puede apreciarse, la representación de este sistema es aceptable.

TABLA (6.1)

RESULTADOS PARA LA MEZCLA NITROGENO - METANO A 180 K

Nombres de los componentes de la mezcla:

- (1) NITROGENO
- (2) METANO

T = 180.00 [K]

k(1,1) = .0000 k(1,2) = .0428
 k(2,1) = .0603 k(2,2) = .0000

X(1)	P exp	P cal	dp/P	Y1 exp	Y1 cal	DY
	Bar					
.0000	32.883	33.052	.514	.0000	.0000	.000
.0089	34.110	34.133	.067	.0230	.0219	.110
.0202	35.400	35.482	.232	.0494	.0471	.230
.0327	36.720	36.942	.605	.0738	.0721	.170
.0434	37.870	38.162	.771	.0936	.0913	.230
.0588	39.450	39.871	1.067	.1192	.1157	.350
.0632	40.240	40.349	.271	.1260	.1220	.400
.0863	42.720	42.770	.117	.1572	.1508	.640
.1083	44.750	44.926	.393	.1786	.1724	.620
.1254	46.590	46.485	.225	.1919	.1851	.680
.1567	48.700	48.862	.333	.1992	.1903	.890

Desviación absoluta promedio dp/p = .418

Desviación absoluta promedio dy = .393

En las tablas (6.2) a la (6.6) se muestran los resultados para los sistemas nitrógeno - etano a 230 K, nitrógeno - propano a 198.15 K, nitrógeno - n-pentano a 344.26 K, nitrógeno - n-hexano a 344.26 K y nitrógeno - n-decano a 410.93 K respectivamente.

TABLA (6.2)
RESULTADOS PARA LA MEZCLA NITROGENO - ETANO A 230K

Nombres de los componentes de la mezcla:

- (1) NITROGENO
- (2) ETANO

T = 230.00 [K]

k(1,1) = .0000 k(1,2) = -.0523
 k(2,1) = .0372 k(2,2) = .0000

X(1)	P exp	P cal	dP/P	Y1 exp	Y1 cal	DY
Bar						
.0000	7.004	7.037	.471	.0000	.0000	.000
.0094	10.538	10.461	.731	.2927	.2890	.370
.0240	15.695	15.730	.223	.4889	.4920	.310
.0399	21.562	21.383	.830	.6029	.5982	.470
.0776	34.521	34.402	.345	.7129	.7055	.740
.1372	54.046	53.828	.403	.7660	.7586	.740
.3120	101.769	101.809	.039	.7566	.7524	.420
.4110	119.582	121.949	1.979	.7047	.7140	.930

Desviación absoluta promedio dp/p = .628

Desviación absoluta promedio dy = .497

TABLA (6.3)

RESULTADOS PARA LA MEZCLA NITROGENO - PROPANO A 198.15K

Nombres de los componentes de la mezcla:

- (1) NITROGENO
(2) PROPANO

T = 198.15 [K]

k(1,1) = .0000 k(1,2) = .0310
k(2,1) = .0823 k(2,2) = .0000

X(1)	P exp	P cal	dp/P	Y1 exp	Y1 cal	DY
Bar						
.0290	13.789	13.767	.161	.9812	.9823	.111
.0850	41.368	41.362	.015	.9900	.9888	.116
.1370	68.947	68.972	.037	.9880	.9874	.062
.1860	96.526	97.114	.609	.9842	.9834	.078
.2300	124.105	124.304	.160	.9798	.9776	.215
.2510	137.894	137.915	.015	.9774	.9741	.330

Desviación absoluta promedio dp/p = .166

Desviación absoluta promedio dy = .152

TABLA (6.4)

RESULTADOS PARA LA MEZCLA NITROGENO - n-PENTANO A 344.26K

Nombres de los componentes de la mezcla:

- (1) NITROGENO
- (2) n-PENTANO

T = 344.26 [K]

k(1,1) = .0000 k(1,2) = -.0526
 k(2,1) = .0365 k(2,2) = .0000

X(1)	P exp	P cal	dP/P	Y1 exp	Y1 cal	DY
Bar						
.0190	14.203	14.122	.571	.7700	.7569	1.313
.0320	21.443	21.848	1.887	.8380	.8300	.801
.0480	30.750	31.426	2.197	.8770	.8703	.672
.0660	42.196	42.292	.228	.9010	.8932	.779
.1040	64.328	65.544	1.890	.9240	.9149	.911
.1460	92.251	91.719	.577	.9300	.9237	.633
.1960	122.105	123.492	1.136	.9310	.9263	.468
.2520	161.681	159.779	1.176	.9300	.9243	.574
.3300	207.806	211.243	1.654	.9220	.9160	.600

Desviación absoluta promedio dp/p = 1.257

Desviación absoluta promedio dy = .750

TABLA (6.5)

RESULTADOS PARA LA MEZCLA NITROGENO - n-HEXANO A 344.26

Nombres de los componentes de la mezcla:

- (1) NITROGENO
(2) n-HEXANO

T = 344.26 [K]

k(1,1) = .0000 k(1,2) = .1584
k(2,1) = .0338 k(2,2) = .0000

X(1)	P exp	P cal	dp/P	Y1 exp	Y1 cal	DY
	Bar					
.0990	68.947	68.858	.129	.9640	.9714	.740
.1440	103.420	104.787	1.322	.9730	.9757	.269
.1820	137.894	138.140	.178	.9730	.9770	.404
.2110	172.367	165.699	3.869	.9720	.9773	.535
.2440	206.841	199.558	3.521	.9640	.9772	1.321
.2780	241.314	237.585	1.545	.9590	.9766	1.764
.3110	275.788	277.970	.791	.9580	.9758	1.777

Desviación absoluta promedio dp/p = 1.622

Desviación absoluta promedio dy = .973

TABLA (6.6)

RESULTADOS PARA LA MEZCLA NITROGENO - n-DECANO A 410.93

Nombres de los componentes de la mezcla:

(1) NITROGENO

(2) n-DECANO

T = 410.93 [K]

k(1,1) = .0000 k(1,2) = .0326

k(2,1) = .0326 k(2,2) = .0000

X(1)	P exp	P cal	dP/P	Yi exp	Yi cal	DY
Bar						
.0550	34.473	34.745	.790	.9899	.9853	.455
.0825	55.158	53.100	3.731	.9936	.9888	.485
.1064	68.947	69.740	1.150	.9938	.9902	.364
.1365	93.078	91.676	1.506	.9910	.9911	.009
.1520	103.420	103.425	.005	.9935	.9914	.214
.1930	134.447	136.112	1.238	.9930	.9917	.132
.2380	172.367	174.948	1.497	.9932	.9916	.160
.2420	172.367	178.563	3.595	.9924	.9916	.083
.2670	203.394	201.811	.778	.9933	.9914	.192
.2770	213.736	211.437	1.076	.9940	.9913	.272
.2800	224.078	214.363	4.336	.9924	.9912	.115
.2970	241.314	231.282	4.157	.9920	.9910	.095
.3245	261.998	259.941	.785	.9914	.9907	.075
.3320	275.788	268.050	2.806	.9906	.9905	.007
.3510	293.025	289.186	1.310	.9902	.9902	.001

Desviación absoluta promedio dp/p = 1.917

Desviación absoluta promedio dy = .177

El volumen VI de la Serie DECHEMA: "Vapor - Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances", editado por H. Knapp et al. [22], presenta una colección amplia de los sistemas binarios que se estudiaron en este trabajo y además proponen los parámetros de interacción binaria de estos sistemas, utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson y una regla de combinación de un solo parámetro.

Los resultados que se obtienen para los sistemas ilustrados en las tablas (6.1) a (6.6), a las mismas condiciones y utilizando los parámetros propuestos por Knapp et al. se muestran en las tablas (6.7) a (6.12).

TABLA (6.7)

PREDICCIÓN CON LA REGLA DE UN PARAMETRO DE INTERACCIÓN BINARIA PARA LA MEZCLA NITROGENO - METANO A 180K

Nombres de los componentes de la mezcla:

- (1) NITROGENO
- (2) METANO

$$T = 180.00 \text{ [K]}$$

REGLA DE COMBINACIÓN DE UN SOLO PARAMETRO

$$K(1,2) = .0300$$

X(1)	P exp	P cal	dp/P	Y1 exp	Y1 cal	DY
Bar						
.0000	32.883	33.140	.770	.0000	.0000	.000
.0089	34.110	34.120	.030	.0230	.0207	.227
.0202	35.400	35.350	.140	.0494	.0449	.447
.0327	36.720	36.690	.080	.0738	.0692	.462
.0434	37.870	37.820	.140	.0936	.0880	.557
.0588	39.450	39.410	.110	.1192	.1124	.684
.0632	40.240	39.850	.960	.1260	.1187	.726
.0863	42.720	42.140	1.360	.1572	.1484	.875
.1083	44.750	44.200	1.360	.1786	.1484	.875
.1254	46.590	45.720	1.800	.1919	.1854	.650

Desviación absoluta promedio dp/p = .662

Desviación absoluta promedio dy = .536

TABLA (6.8)

PREDICCIÓN CON LA REGLA DE UN PARAMETRO DE INTERACCIÓN BINARIA
 PARA LA MEZCLA NITROGENO - ETANO A 230K

Nombres de los componentes de la mezcla:

- (1) NITROGENO
- (2) ETANO

$$T = 230.00 \text{ [K]}$$

REGLA DE COMBINACIÓN DE UN SOLO PARAMETRO

$$K(1,2) = .0344$$

X(1)	P exp	P cal	dP/P	Y1 exp	Y1 cal	DY
	Bar					
.0000	7.004	7.010	.040	.0000	.0000	.000
.0094	10.538	10.420	1.080	.2927	.2893	.338
.0240	15.695	15.730	.230	.4889	.4942	.530
.0399	21.562	21.510	.250	.6029	.6027	.015
.0776	34.521	35.170	1.870	.7129	.7144	.154
.1372	54.046	56.550	4.630	.7660	.7715	.551
.3120	101.769	114.980	12.980	.7566	.7683	1.169
.4110	119.582	141.440	18.280	.7047	.7312	2.649

Desviación absoluta promedio $dp/p = 4.920$

Desviación absoluta promedio $dy = .676$

TAHIA (6.9)

PREDICCIÓN CON LA REGLA DE UN PARAMETRO DE INTERACCIÓN BINARIA
PARA LA MEZCLA NITROGENO - PROPANO A 198.15K

- (1) NITROGENO
(2) PROPANO

$$T = 198.15 \text{ [K]}$$

REGLA DE COMBINACIÓN DE UN SOLO PARAMETRO

$$K(1,2) = .0870$$

X(1)	P exp	P cal	dP/P	Y1 exp	Y1 cal	DY
Bar						
.0290	13.789	14.040	1.830	.9812	.9821	.094
.0850	41.368	43.510	5.180	.9900	.9891	.086
.1370	68.947	75.130	8.970	.9880	.9878	.025
.1860	96.526	110.060	14.020	.9842	.9835	.067
.2300	124.105	146.780	18.270	.9798	.9772	.258
.2510	137.894	166.340	20.630	.9774	.9734	.404

Desviación absoluta promedio dp/p = 11.482

Desviación absoluta promedio dy = .156

TABLA (6.10)

RESULTADOS CON LA REGLA DE UN PARAMETRO DE INTERACCION BINARIA
PARA LA MEZCLA NITROGENO - n-PENTANO A 344.26K

Nombres de los componentes de la mezcla:

- (1) NITROGENO
- (2) n-PENTANO

$$T = 344.26 \text{ [K]}$$

REGLA DE COMBINACION DE UN SOLO PARAMETRO

$$K(1,2) = .100$$

X(1)	P exp	P cal	dp/P	Y1 exp	Y1 cal	DY
Bar						
.0190	14.203	15.210	7.110	.7700	.7741	.412
.0320	21.443	23.780	10.900	.8380	.8442	.619
.0480	30.750	34.510	12.230	.8770	.8826	.560
.0660	42.196	48.830	10.990	.9010	.9045	.352
.1040	64.328	73.760	14.660	.9240	.9255	.154
.1460	92.251	105.030	13.520	.9300	.9346	.458
.1960	122.105	144.500	18.340	.9310	.9381	.710
.2520	161.681	192.850	18.660	.9300	.9377	.767

Desviación absoluta promedio $dp/p = 13.301$

Desviación absoluta promedio $dy = .504$

TABLA (6.11)

RESULTADOS CON LA REGLA DE UN PARAMETRO DE INTERACCION BINARIA
 PARA LA MEZCLA NITROGENO - n-HEXANO A 344.26K

Nombres de los componentes de la mezcla:

- (1) NITROGENO
- (2) n-HEXANO

T = 344.26 [K]

REGLA DE COMBINACION DE UN SOLO PARAMETRO

$K(1,2) = .1490$

X(1)	P exp	P cal	dP/P	Y1 exp	Y1 cal	DY
	Bar					
.0990	68.947	80.110	16.190	.9640	.9725	.854
.1440	103.420	120.960	16.960	.9730	.9756	.256
.1820	137.894	158.320	14.810	.9730	.9761	.311
.2110	172.367	188.820	9.550	.9720	.9759	.389
.2440	206.841	225.870	9.200	.9640	.9752	1.117
.2780	241.314	266.920	10.610	.9590	.9740	1.502
.3110	275.788	309.960	12.370	.9580	.9726	1.457

Desviación absoluta promedio dp/p = 12.811

Desviación absoluta promedio dy = .841

TABLA (6.12)

RESULTADOS CON LA REGLA DE UN PARAMETRO DE INTERACCION BINARIA
PARA LA MEZCLA NITROGENO - n-DECANO A 410.93K

Nombres de los componentes de la mezcla:

- (1) NITROGENO
- (2) n-DECANO

$$T = 410.93 \text{ [K]}$$

REGLA DE COMBINACION DE UN SOLO PARAMETRO

$$K(1,2) = .1122$$

X(1)	P exp	P cal	dP/P	Y1 exp	Y1 cal	DY
	Bar					
.0550	34.473	37.400	8.500	.9899	.9863	.362
.0825	55.158	57.320	3.920	.9936	.9895	.405
.1064	68.947	75.470	9.470	.9938	.9908	.295
.1365	93.078	99.540	6.940	.9910	.9917	.074
.1520	103.420	112.500	8.780	.9935	.9920	.149
.1930	134.447	148.800	10.680	.9930	.9923	.065
.2670	203.394	222.960	9.620	.9933	.9922	.114
.2770	213.736	233.970	9.470	.9940	.9921	.191
.2800	224.078	237.970	5.910	.9924	.9921	.033
.2970	241.314	256.790	6.410	.9920	.9919	.001
.3245	261.998	290.020	10.700	.9914	.9916	.018
.3320	275.788	299.490	8.600	.9906	.9915	.088
.3510	293.025	324.310	10.680	.9902	.9912	.101

Desviación absoluta promedio dp/p = 8.436

Desviación absoluta promedio dy = .147

Como puede observarse de las tablas (6.1) a (6.12), la comparación entre los resultados propuestos en este trabajo y los que se obtienen según Knapp et al., se resumen en la tabla (6.13).

TABLA (6.13)

COMPARACION ENTRE LA REGLA DE UN PARAMETRO Y LA REGLA DE DOS PARAMETROS TIPO MARGULES

SISTEMA	REGLA DE DOS PARAMETROS		REGLA DE UN PARAMETRO	
	dP/P(%)	dy(%)	dP/P(%)	dy(%)
N ₂ - CH ₄	0.418	0.393	0.662	0.536
N ₂ - C ₂ H ₆	0.628	0.497	4.920	0.676
N ₂ - C ₃ H ₈	0.166	0.152	11.482	0.156
N ₂ - n-C ₅ H ₁₂	1.257	0.750	13.301	0.504
N ₂ - n-C ₆ H ₁₄	1.622	0.973	12.811	0.841
N ₂ - n-C ₁₀ H ₂₂	1.917	0.177	8.436	0.147

Un análisis de la tabla (6.13) permite afirmar que para representar el equilibrio de fases de sistemas nitrógeno-hidrocarburos utilizando la ecuación de estado de Peng -Robinson no es suficiente la regla de combinación de un solo parámetro, pues la desviación absoluta promedio en la presión es demasiado grande para cualquier fin práctico.

Por tanto, se justifica el uso de reglas de dos parámetros de interacción binaria optimizados.

En la tabla (6.14) se presentan los parámetros de interacción binaria optimizados para mezclas nitrógeno - n-alcanos a diferentes temperaturas. En la tabla se muestran también las desviaciones absolutas promedio que se obtienen con estos parámetros.

TABLA 6.14

PARAMETROS DE INTERACCION BINARIA OPTIMIZADOS PARA LA ECUACION DE PENG-ROBINSON-STRYJEK-VERA SIGUIENDO UNA REGLA DE COMBINACION TIPO MARGULES PARA MEZCLAS NITROGENO - n-ALCANOS

SOLUTO	T[K]	K12	K21	dP/P	dY	FUENTE
METANO	120.00	0.0236	0.0372	0.594	0.046	22
	140.00	0.0293	0.0286	0.811	0.271	22
	160.00	0.0293	0.0334	0.800	0.366	22
	180.00	0.0428	0.0603	0.418	0.393	22
ETANO	120.00	0.0187	0.0715	2.026	0.034	22
	125.00	0.0140	0.0747	1.629	0.045	22
	133.15	0.0240	0.0631	0.976	0.096	22
	194.26	-0.0427	0.0482	4.660	1.585	22
	200.00	-0.0586	0.0550	4.619	0.824	22
	230.00	-0.0523	0.0372	0.628	0.497	22
	260.00	-0.0457	0.0204	1.504	1.072	22
	290.00	-0.0145	0.0280	0.824	0.580	22
PROPANO	125.00	0.0670	0.1065	1.892	0.015	22
	126.00	0.0356	0.1144	0.762	0.035	22
	143.15	0.0813	0.0971	2.011	0.331	22
	173.15	0.0483	0.0987	0.834	0.179	22
	198.15	0.0310	0.0823	0.166	0.152	22
	223.15	-0.0036	0.0848	0.325	0.370	22
	248.15	0.0017	0.0489	0.669	0.259	22
	273.15	-0.0344	0.0179	0.329	0.281	22
	298.15	-0.0909	0.0521	1.230	1.035	22
	323.15	-0.1245	0.0436	2.442	2.173	22
	333.15	-0.4721	0.1071	1.440	1.140	22
	343.15	-0.5306	0.0642	1.440	1.333	22
n-PENTANO	277.43	0.0251	0.0682	3.782	0.193	22
	310.71	-0.0731	0.0611	2.492	0.509	22
	344.26	-0.0526	0.0365	1.257	0.750	22
	377.59	-0.0173	-0.1605	3.461	1.918	22

TABLA 6.14 (CONT)

SOLUTO	T[K]	K12	K21	dp/P	dY	FUENTE
n-HEXANO	310.93	0.1281	0.0668	6.189	0.405	22
	344.26	0.1584	0.0338	1.622	0.973	22
	377.59	-0.0584	0.1382	2.245	1.561	22
	410.93	-0.1857	0.2118	2.011	1.595	22
	444.26	-0.3700	0.3295	2.169	2.197	22
n-HEPTANO	305.37	0.0682	0.0938	3.573	0.475	22
	352.29	-0.0119	0.0772	2.029	0.261	22
	399.82	-0.0764	0.1059	3.089	3.582	22
n-DECANO	310.93	0.0065	0.0433	3.378	0.034	22
	344.26	0.0255	0.0370	4.951	0.056	22
	377.59	0.0063	0.0048	4.059	0.102	22
	410.93	0.0504	0.0326	1.706	0.165	22

En la figura (6.1) se ilustra la desviación entre los valores experimentales (línea continua) y los calculados con los parámetros de interacción binaria optimizados (símbolos) para el sistema nitrógeno - metano a tres temperaturas.

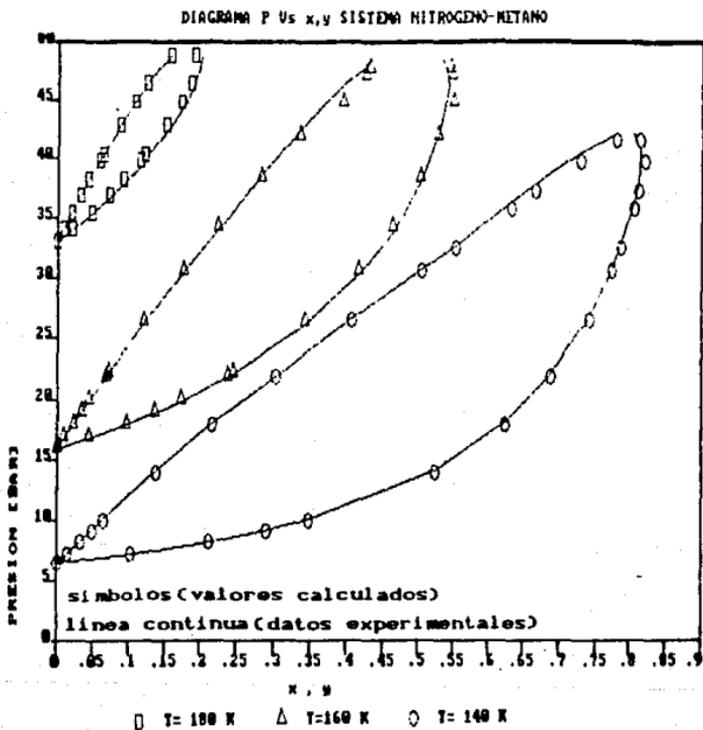


FIG. 6.1

Diagrama P Vs x, y para el sistema nitrógeno - metano a tres temperatura.

6.2 EQUILIBRIO ENTRE FASES DE SISTEMAS DIOXIDO DE CARBONO - HIDROCARBUROS.

Como se comento anteriormente el dióxido de carbono es, además del nitrógeno, el otro gas con posibilidades de uso en los procesos de recuperación mejorada de petróleo. Esto motivó a que se hiciera un estudio similar al que se hizo para el nitrógeno. A continuación se presenta en la tabla (6.15) un resumen de la comparación de resultados entre la regla de dos parámetros y la regla de un solo parámetro para los sistemas dióxido de carbono - hidrocarburos a una temperatura.

TABLA (6.15)

COMPARACION ENTRE LA REGLA DE UN PARAMETRO Y LA REGLA DE DOS PARAMETROS TIPO MARGULES

SISTEMA	REGLA DE DOS PARAMETROS		REGLA DE UN PARAMETRO	
	dP/P(%)	dy(%)	dP/P(%)	dy(%)
CO ₂ - C ₃ H ₈	1.854	1.547	0.507	1.103
CO ₂ - n-C ₄ H ₁₀	0.645	0.550	1.303	0.603
CO ₂ - n-C ₅ H ₁₂	0.913	0.392	3.405	0.421
CO ₂ - n-C ₆ H ₁₄	1.385	0.401	6.304	0.494
CO ₂ - n-C ₇ H ₁₆	1.012	0.547	1.300	0.492
CO ₂ - n-C ₁₀ H ₂₂	0.712	0.597	5.371	0.275

Del análisis de la tabla (6.15) se puede afirmar que, para los sistemas dióxido de carbono - hidrocarburos la regla de dos parámetros es superior. A continuación se presenta en la tabla (6.16) los parámetros de interacción optimizados y las desviaciones con los datos experimentales para sistemas dióxido de carbono - hidrocarburos (lineales y no lineales) a diferentes temperaturas.

TABLA 6.16

PARAMETROS DE INTERACCION BINARIA OPTIMIZADOS PARA LA ECUACION DE PENG-ROBINSON-STRYJEK-VERA SIGUENDO UNA REGLA DE COMBINACION TIPOMARGULES PARA MEZCLAS DIOXIDO DE CARBONO - HIDROCARBUROS

SOLUTO	T[K]	K12	K21	dP/P	DY	FUENTE
PROPANO	310.93	0.1026	0.1362	1.854	1.547	22
	327.59	0.1750	0.1300	1.193	1.193	22
	344.26	0.3599	0.1016	1.773	1.176	22
n-BUTANO	310.93	0.1241	0.1378	0.645	0.550	22
	344.26	0.1393	0.1334	0.874	0.767	22
	377.59	0.1721	0.1394	1.075	0.613	22
	410.93	0.3113	0.2352	1.830	1.024	22
n-PENTANO	277.65	0.0957	0.1555	0.913	0.392	22
	311.04	0.1218	0.1457	2.936	0.910	22
	344.15	0.1223	0.1419	1.729	1.323	22
n-HEXANO	298.15	0.9300	0.1389	1.492	0.380	22
	313.15	0.0796	0.1232	1.385	0.401	22
n-HEPTANO	352.59	0.0970	0.1007	1.012	0.547	22
	394.26	0.0957	0.0436	1.322	1.128	22
n-DECANO	377.59	0.1043	0.0975	0.857	0.103	22
	410.93	0.0918	0.0881	1.242	0.412	22
	444.26	0.0967	0.0856	0.712	0.597	22
	477.59	0.1025	0.0937	0.763	0.951	22
	510.93	0.1074	0.1475	1.687	1.059	22
n-HEXA- DECANO	463.05	0.0114	0.0250	0.578	0.040	23
	542.85	0.0792	-0.0308	0.358	0.358	23
	623.55	0.1281	0.0454	1.360	1.361	23
	663.15	0.1848	0.2176	2.994	2.144	23
n-EICOSANO	323.20	0.1096	0.0909	0.428		24
	373.20	0.0645	0.0650	2.267		24
n-OCTA- EICOSANO	348.20	0.1037	0.0244	0.251		24
	373.20	0.0962	0.0079	0.741		24
n-HEXA- TRIACONTANO	373.20	0.1030	-0.0089	0.695		24
	423.20	0.1156	-0.6670	0.699		24
CICLOHEXANO	348.20	0.1224	0.1859	4.372	4.391	25
	373.20	0.1244	0.1839	7.072	7.096	25
	423.20	0.1286	0.2231	16.765	16.876	25

TABLA 6.16 (CONT)

SOLUTO	T[K]	K12	K21	dP/P	dY	FUENTE
1-METIL- NAFTELENO	463.05	0.0837	0.1144	0.627	0.085	26
	543.45	0.0405	0.0988	0.462	0.228	26
	623.55	0.2155	0.0566	0.843	0.699	26
	703.55	-0.5892	0.2130	2.851	1.954	26
BENCENO	298.15	0.0711	0.0869	1.150	0.132	22
	313.15	0.0684	0.0874	2.240	0.299	22
TOLUENO	393.25	0.0682	0.1062	0.328	0.381	27
	422.45	0.0542	0.0997	0.681	0.534	27
	476.85	0.0850	0.0981	2.289	1.360	27
	502.75	0.1104	0.0935	2.095	2.037	27
	542.85	0.7913	0.0792	2.502	3.709	27
n-BUTIL- BENCENO	273.15	0.0929	0.1438	0.401	0.003	22
	293.15	0.0930	0.1585	0.163	0.016	22
m-XILENO	462.15	0.0818	0.1011	0.368	0.461	27
	502.05	0.1404	0.8980	0.527	1.528	27
	543.35	0.1952	0.1037	0.440	1.965	27
	582.55	0.2230	0.1063	2.199	2.716	27

En la figura (6.2) se ilustra la desviación entre los valores experimentales (línea continua) y los calculados con los parámetros de interacción binaria optimizados (símbolos) para el sistema dióxido de carbono - propano a tres temperaturas.

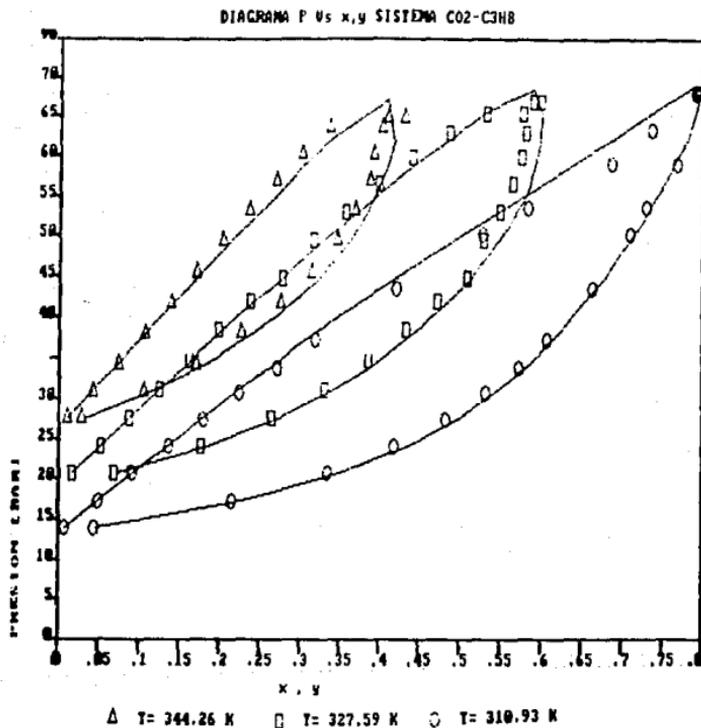


FIG. 6.2

Diagrama P Vs x, y para el sistema dióxido de carbono - propano a tres temperatura.

6.3 EQUILIBRIO ENTRE FASES DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES

En esta sección se mostrará la capacidad predictiva de la ecuación de estado de Peng-Robinson utilizando la regla de combinación de Margules para sistemas de más de dos componentes. Así mismo se incluyen cálculos de las diferentes opciones de que consta el programa de cómputo, esto es, presión y temperatura de burbuja y rocío y cálculos de vaporización instantánea isobárica e isotérmica (Flash).

La tabla (6.17) resume la predicción del equilibrio entre fases para tres sistemas ternarios, tomando como opción la presión de burbuja. Los parámetros de interacción binaria K12, K13, K21 y K31 son los presentados en la tabla (6.14). Para los parámetros de interacción hidrocarburo - hidrocarburo se consideró el valor de estos iguales, es decir $K23 = K32$.

TABLA (6.17)

DESVIACIONES PROMEDIO ABSOLUTAS PARA SISTEMA TERNARIOS

SISTEMA	$\frac{dP}{P}$ %	$dy(1)$ %	$dy(2)$ %	$dy(3)$ %	ref
(1) nitrógeno (2) metano (3) etano	1.600	0.856	0.348	0.872	32
		(T=270 K)			
(1) dióxido de carbono (2) tolueno (3) 1-metil-naftaleno	3.041	0.054	0.055	0.044	33
		(T=353.15 K)			
(1) nitrógeno (2) metano (3) dióxido de carbono	5.467	1.728	0.841	2.167	34
		(T=270 K)			

La tabla (6.18) resume la predicción del equilibrio entre fases para dos sistemas ternarios, tomando como opción la temperatura de burbuja.

TABLA (6.18)

DESVIACIONES PROMEDIO ABSOLUTAS PARA SISTEMA TERNARIOS

SISTEMA	dT/T %	$dy(1)$ %	$dy(2)$ %	$dy(3)$ %	ref
(1) benceno (2) ciclohexano (3) tolueno	1.843	2.853	2.825	2.101	30
(1) ciclohexano (2) n-heptano (3) tolueno	0.563	2.191	3.022	4.588	31

Los pobres resultados en esta tabla se pueden deber a que todos los parámetros de interacción se consideraron iguales, lo cual reduce la regla de dos parámetros a una regla de un solo parámetro.

En la tabla (6.19) se muestran las desviaciones absolutas para una mezcla de seis componentes para la opción de presión de burbuja.

TABLA (6.19)
DESVIACION ABSOLUTA PROMEDIO PARA
UN SISTEMA DE SEIS COMPONENTES

SISTEMA	dP/P	$dy(1)$	$dy(2)$	$dy(3)$	$dy(4)$	$dy(5)$	$dy(6)$
(1) nitrógeno (2) metano (3) etano (4) propano (5) butano (6) pentano	7.482	1.184	0.928	0.289	0.229	0.159	0.121
							REF. (35)

Finalmente en la tabla (6.20) se muestran los resultados que se obtiene para una separación flash en dos sistemas ternarios.

TABLA (6.20)

CALCULO FLASH PARA MEZCLAS TERNARIA

SISTEMA	Z (%MOL)	X(%MOL)	Y(%MOL)	K(I)	ref
(1) metano	0.10000	0.02797	0.26618	9.5162	
(2) etano	0.20000	0.16061	0.29088	1.8111	
(3) propano	0.70000	0.81142	0.44294	0.5458	
condiciones de operación:					
T = 283.15 K P = 13.789 Bar (15)					
(1) pentano	0.25000	0.14874	0.39952	2.6839	
(2) n-hexano	0.45000	0.45310	0.44543	0.9831	
(3) n-heptano	0.30000	0.39813	0.15505	0.3894	
condiciones de operación:					
T = 342.15 K P = 1.0132 Bar (21)					

CONCLUSIONES.

- 1) El método de optimización presentado en este trabajo es confiable para obtener los parámetros de interacción binaria para la predicción del equilibrio de fases utilizando una regla de combinación tipo Margules. Este método está diseñado de tal manera que permite la generación de los parámetros según las opciones de cálculo (Puntos de burbuja, de rocío o flash) y de la disponibilidad de la información experimental.
- 2) El método de optimización propuesto es aplicable a cualquier regla de combinación o ecuación de estado tipo van der Waals.
- 3) La utilización de una regla de combinación de más de un parámetro de interacción binaria en la ecuación de estado de Peng-Robinson, mejora notablemente su capacidad predictiva en los problemas de equilibrio en sistemas multicomponentes.
- 4) En la representación del comportamiento de fases de mezclas asimétricas, tales como los sistemas nitrógeno - hidrocarburos y dióxido de carbono - hidrocarburos la utilización de una regla de combinación de dos parámetros es adecuada para este tipo de mezclas.
- 5) La capacidad predictiva de la ecuación de estado de Peng-Robinson se probó en el cálculo del equilibrio entre fases de sistemas ternarios y hasta de seis componentes utilizando la regla de combinación de dos parámetros.
- 6) Como continuación de este trabajo se sugiere la realización de un estudio comparativo de la ecuación de estado de Peng-Robinson con diferentes reglas de combinación para sistemas asimétricos; pero quizá la sugerencia que tiene más interés es la relativa a la predicción de las propiedades críticas y del equilibrio entre fases de mezclas utilizando los mismos parámetros para ambas regiones.
- 7) Este trabajo contribuye a reforzar la infraestructura termodinámica del Instituto de Investigaciones en Materiales, para abordar problemas de interés práctico para la industria química en general.

APENDICE

Cálculo de $\partial na / \partial n_1$.

La regla de mezclado para el parámetro a es:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad A1$$

que escrita en términos del número de moles es:

$$n^2 a = \sum_i \sum_j n_i n_j a_{ij} \quad A2$$

donde n es el número total de moles.

Para obtener $\partial na / \partial n_1$ se descompone $n^2 a$ como $n(na)$ y se realiza la derivada, obteniéndose así la siguiente expresión:

$$\frac{\partial(n^2 a)}{\partial n_1} = na + n \frac{\partial na}{\partial n_1} \quad A3$$

de la cual se despeja $\partial na / \partial n_1$

$$\frac{\partial na}{\partial n_1} = \frac{1}{n} \frac{\partial(n^2 a)}{\partial n_1} - a \quad A4$$

desarrollando la expresión A2 para una mezcla binaria se tiene que:

$$n^2 a = n_1^2 a_{11} + 2n_1 n_2 a_{12} + n_2^2 a_{22} \quad A5$$

derivando la última expresión con respecto a n_1 se tiene

$$\frac{\partial(n^2 a)}{\partial n_1} = 2n_1 a_{11} + 2n_2 a_{12} + 2n_1 n_2 \frac{\partial a_{12}}{\partial n_1} \quad A6$$

sustituyendo A6 en A4 se obtiene la siguiente expresión :

$$\frac{\partial na}{\partial n_1} = \frac{1}{n} 2 [n_1 a_1 + n_2 a_{12}] - a + \frac{2}{n} n_1 n_2 \frac{\partial a_{12}}{\partial n_1} \quad A7$$

la expresión anterior escrita en forma general queda:

$$\frac{\partial na}{\partial n_1} = 2 \sum_k x_k a_{1k} - a + \frac{2}{n} \sum_{k \neq 1} n_1 n_k \frac{\partial a_{1k}}{\partial n_1} \quad A8$$

Las derivadas que aparecen en el lado derecho de las últimas dos ecuaciones son evaluadas según la regla de combinación que se utilice para obtener el término cruzado a_{1j} . A continuación se desarrolla dicha derivada para 3 diferentes reglas de combinación para una mezcla binaria.

Regla tipo Margules.

$$a_{12} = (a_1 a_2)^{1/2} [1 - x_1 K_{12} - x_2 K_{21}] \quad A9$$

Esta expresión se puede escribir en términos del número de moles de la siguiente manera :

$$a_{12} = (a_1 a_2)^{1/2} \left[1 - \frac{n_1}{n} K_{12} - \frac{n_2}{n} K_{21} \right]$$

y la derivada es:

$$\frac{\partial a_{12}}{\partial n_1} = (a_1 a_2)^{1/2} \left[-\frac{K_{12}}{n} + \frac{n_1 K_{12}}{n^2} + \frac{n_2 K_{21}}{n^2} \right]$$

sacando $1/n$ como factor común

$$\frac{\partial a_{12}}{\partial n_1} = \frac{1}{n} (a_1 a_2)^{1/2} [-K_{12} + x_1 K_{12} + x_2 K_{21}]$$

factorizando

$$\frac{\partial a_{12}}{\partial n_1} = \frac{1}{n} (a_1 a_2)^{1/2} [K_{11} (x_1 - 1) + x_2 K_{21}]$$

como $-x_2 = (x_1 - 1)$ se tiene que

$$\frac{\partial a_{12}}{\partial n_1} = \frac{1}{n} (a_1 a_2)^{1/2} [x_2 (K_{21} - K_{12})]$$

para finalmente obtener

$$\frac{\partial a_{12}}{\partial n_1} = \frac{x_2}{n} (a_1 a_2)^{1/2} (K_{21} - K_{12}) \quad A10$$

Sustituyendo A10 en A7 se tiene:

$$\frac{\partial na}{\partial n_1} = 2 \sum_k x_k a_{1k}^{-a} + \frac{2}{n} n_1 n_2 \left[\frac{x_2}{n} (a_1 a_2)^{1/2} (K_{21} - K_{12}) \right]$$

Reareglando se obtiene la expresión final

$$\frac{\partial na}{\partial n_1} = 2 \sum_k x_k a_{1k}^{-a} + 2 x_1 x_2^2 (a_1 a_2)^{1/2} [k_{21} - k_{12}] \quad A11$$

Regla tipo Van Laar.

$$a_{12} = (a_1 a_2)^{1/2} \left[1 - \frac{K_{12} K_{21}}{x_1 K_{12} + x_2 K_{21}} \right]$$

A12

Escrita en términos del número de moles la regla queda:

$$a_{12} = (a_1 a_2)^{1/2} \left[1 - \frac{K_{12} K_{21}}{\frac{n_1}{n} K_{12} + \frac{n_2}{n} K_{21}} \right]$$

rearrreglando

$$a_{12} = (a_1 a_2)^{1/2} \left[1 - \frac{n [K_{12} K_{21}]}{n_1 K_{12} + n_2 K_{21}} \right]$$

y la derivada con respecto a n_1 es:

$$\frac{\partial a_{12}}{\partial n_1} = (a_1 a_2)^{1/2} \left[\frac{(n_1 K_{12} + n_2 K_{21}) K_{12} K_{21} - K_{12} n (K_{12} K_{21})}{(n_1 K_{12} + n_2 K_{21})^2} \right]$$

agrupando

$$\frac{\partial a_{12}}{\partial n_1} = (a_1 a_2)^{1/2} \left[\frac{K_{12} K_{21} [(n_1 K_{12} + n_2 K_{21}) - n K_{12}]}{(n_1 K_{12} + n_2 K_{21})^2} \right]$$

considerando que $n = n_1 + n_2$ se tiene que:

$$\frac{\partial a_{12}}{\partial n_1} = (a_1 a_2)^{1/2} \left[\frac{(n_1 K_{12} n_2 K_{21}) - n_1 K_{12} - n_2 K_{12}}{(n_1 K_{12} + n_2 K_{21})^2} \right]$$

factorizando

$$\frac{\partial a_{12}}{\partial n_1} = (a_1 a_2)^{1/2} K_{12} K_{21} \left[\frac{n_2 (K_{21} - K_{12})}{(n_1 K_{12} n_2 K_{21})^2} \right]$$

escrita en términos de las fracciones molares se tiene que

$$\frac{\partial a_{12}}{\partial n_1} = \frac{n_2}{n^2} (a_1 a_2)^{1/2} (K_{21} - K_{12}) \left[\frac{K_{12} K_{21}}{(x_1 K_{12} + x_2 K_{21})^2} \right] \quad A13$$

substituyendo A13 en A7 se tiene la expresión para la derivada

$$\frac{\partial n a}{\partial n_1} = 2 \sum_k x_k a_{1k} - a + 2 x_1 x_2 (a_1 a_2)^{1/2} (K_{21} - K_{12}) \left[\frac{K_{12} K_{21}}{(x_1 K_{12} + x_2 K_{21})^2} \right] \quad A14$$

Regla de Sandoval-Vera.

$$a_{12} = (a_1 a_2)^{1/2} \left[1 - \frac{(K_{12} + K_{21})}{2} x_1 - \left(K_{12} - \frac{K_{12} + K_{21}}{2} \right) x_1 - \left(K_{21} - \frac{K_{12} + K_{21}}{2} \right) x_2 \right] \quad A15$$

escrita en términos del número de moles se tiene:

$$a_{12} = \frac{1}{n} (a_1 a_2)^{1/2} \left[n - \frac{n}{2} (K_{12} + K_{21}) - \left(K_{12} - \frac{K_{12} + K_{21}}{2} \right) n_1 - \left(K_{21} - \frac{K_{12} + K_{21}}{2} \right) n_2 \right]$$

la derivada de esta última expresión con respecto a n_1 es:

$$\frac{\partial a_{12}}{\partial n_1} = -\frac{1}{n^2} (a_1 a_2)^{1/2} \left[n - \frac{n}{2} (K_{12} + K_{21}) - \left(K_{12} - \frac{K_{12} + K_{21}}{2} \right) n_1 - \left(K_{21} - \frac{K_{12} + K_{21}}{2} \right) n_2 \right] +$$

$$\frac{1}{n} (a_1 a_2)^{1/2} \left[1 - \frac{K_{12} - K_{21}}{2} - \left(K_{12} - \frac{K_{12} + K_{21}}{2} \right) \right]$$

agrupando

$$\frac{\partial a_{12}}{\partial n_1} = -\frac{1}{n^2} (a_1 a_2)^{1/2} \left[n - \frac{K_{12} + K_{21}}{2} (n - n_1 - n_2) - K_{12} n_1 - K_{21} n_2 \right] + \frac{1}{n} (1 - K_{12}) (a_1 a_2)^{1/2}$$

$$\frac{\partial a_{12}}{\partial n_1} = -\frac{1}{n^2} (a_1 a_2)^{1/2} [n - K_{12} n_1 - K_{21} n_2 - n + K_{12} n_1 + K_{12} n_2]$$

$$\frac{\partial a_{12}}{\partial n_1} = \frac{1}{n^2} (a_1 a_2)^{1/2} [n_2 (K_{12} - K_{21})]$$

y finalmente

$$\frac{\partial a_{12}}{\partial n_1} = \frac{n_2}{n^2} (a_1 a_2)^{1/2} (K_{21} - K_{12})$$

que es la misma expresión que la obtenida con la regla tipo Margules.

Cálculo de $\partial a / \partial K_{ij}$.

Esta derivada también depende de la regla de combinación que se adopte para el término cruzado a_{ij} . A continuación se presentan para una mezcla binaria para las tres reglas de combinación utilizadas anteriormente.

Regla tipo Margules.

$$\frac{\partial a}{\partial K_{11}} = -2x_1^2 x_2 (a_1 a_2)^{1/2} \quad A16$$

$$\frac{\partial a}{\partial K_{12}} = -2x_1 x_2^2 (a_1 a_2)^{1/2} \quad A17$$

Regla tipo Van Laar.

$$\frac{\partial a}{\partial K_{12}} = 2x_2 x_2 (a_1 a_2)^{1/2} \left[\frac{x_2 K_{21}^2}{(x_1 K_{12} + x_2 K_{21})^2} \right] \quad A18$$

$$\frac{\partial a}{\partial K_{21}} = 2x_1 x_1 (a_1 a_2)^{1/2} \left[\frac{x_1 K_{12}^2}{(x_1 K_{12} + x_2 K_{21})^2} \right] \quad A19$$

Regla de Sandoval-Vera.

$$\frac{\partial a}{\partial K_{12}} = -2x_1^2 x_2 (a_1 a_2)^{1/2} \quad A20$$

$$\frac{\partial a}{\partial K_{21}} = -2x_1 x_2^2 (a_1 a_2)^{1/2} \quad A21$$

Cálculo de $\partial^2(na)/\partial n_i \partial K_{ij}$.

Regla tipo Margules.

$$\frac{\partial \bar{a}_1}{\partial K_{12}} = -4x_1 x_2^2 (a_1 a_2)^{-1/2} \quad A22$$

$$\frac{\partial \bar{a}_1}{\partial K_{21}} = -2x_2^2 (a_1 a_2)^{-1/2} \quad A22$$

$$\frac{\partial \bar{a}_2}{\partial K_{12}} = -2x_1^2 (a_1 a_2)^{-1/2} \quad A23$$

$$\frac{\partial \bar{a}_2}{\partial K_{21}} = -4x_1^2 x_2 (a_1 a_2)^{-1/2} \quad A24$$

Regla tipo Van Laar.

$$\frac{\partial \bar{a}_1}{\partial K_{12}} = \frac{2x_2^2 K_{21}^2 (a_1 a_2)^{1/2}}{(x_1 K_{12} + x_2 K_{21})^2} \left[x_2 + \frac{[K_{12}(2x_2 + x_1) - K_{21}x_2]x_1}{(x_1 K_{12} + x_2 K_{21})} \right] \quad A25$$

$$\frac{\partial \bar{a}_1}{\partial K_{21}} = \frac{2x_1 x_2^2 K_{12}^2 (a_1 a_2)^{1/2}}{(x_1 K_{12} + x_2 K_{21})^2} \left[1 + \frac{K_{12}x_1 - K_{21}(2x_1 + x_2)}{(x_1 K_{12} + x_2 K_{21})} \right] \quad A26$$

$$\frac{\partial \bar{a}_2}{\partial K_{12}} = \frac{2x_1^2 x_2 K_{12}^2 (a_1 a_2)^{1/2}}{(x_1 K_{12} + x_2 K_{21})^2} \left[1 + \frac{K_{21} x_2 - K_{12} (2x_2 + x_1)}{(x_1 K_{12} - x_2 K_{21})} \right] \quad A27$$

$$\frac{\partial \bar{a}_2}{\partial K_{21}} = \frac{2x_1^2 K_{12} (a_1 a_2)^{1/2}}{(x_1 K_{12} + x_2 K_{21})^2} \left[x_1 + \frac{[K_{21} (2x_1 + x_2) - K_{12} x_1] x_2}{(x_1 K_{12} + x_2 K_{21})} \right] \quad A28$$

Regla de Sandoval-Vera.

$$\frac{\partial \bar{a}_2}{\partial K_{12}} = -4x_1 x_2^2 (a_1 a_2)^{1/2} \quad A29$$

$$\frac{\partial \bar{a}_1}{\partial K_{21}} = -2x_2^2 (a_1 a_2)^{1/2} (1 - 2x_1) \quad A30$$

$$\frac{\partial \bar{a}_2}{\partial K_{12}} = -2x_1^2 (a_1 a_2)^{1/2} (1 - 2x_2) \quad A31$$

$$\frac{\partial \bar{a}_2}{\partial K_{21}} = -4x_1^2 x_2 (a_1 a_2)^{1/2} \quad A32$$

Cálculo de $\partial z/\partial K_{ij}$.

Se parte de la siguiente expresión

$$1 = \frac{1}{Z-B} - \frac{A}{Z^2 + 2ZB - B^2} \quad A33$$

y derivando implícitamente se tiene

$$\frac{\partial Z}{\partial K_{ij}} = \frac{(Z-B)^2 (Z^2 + 2ZB - B^2)}{(Z^2 + 2ZB - B^2)^2 + 2(Z+B)(Z-B)^2 A} \frac{\partial A}{\partial K_{ij}} \quad A34$$

La derivada en el lado derecho de la última ecuación se definió anteriormente en este mismo apéndice.

Cabe recordar que $B = P_b/RT$ y $A = P_a/(RT)^2$.

REFERENCIAS

1. Enrique Bazúa Rueda.
Apúntes de termodinámica
publicado por la Facultad de Química (1986)
2. Reynaldo Sandoval G. y Enrique Bazúa R.
Reglas de mezclado para ecuaciones cúbicas
Memorias del V Colóquio de Termodinámica (1990)
publicado por la Universidad Nacional Autónoma de México
3. García Colin Scherer Leopoldo.
Introducción a la termodinámica clásica
Ed. Trillas, S.A., México (1980)
4. Piña García Eduardo.
Termodinámica
Ed. Limusa, S.A., México (1978)
5. Valdivieso Terán Margarito.
Análisis numérico de la ecuación de estado de Peng-Robinson
Tesis, Escuela Superior de Física y Matemáticas. Instituto
Politecnico Nacional (1982)
6. Soave G.
Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong
equation of state
Chemical Engineering Science, 1972, 27 (1197-1203)
7. Margarito Valdivieso Terán, Luis Ponce Ramírez y Rafael
Vizcano Tapia.
Análisis numérico de la ecuación de estado de Peng-Robinson
Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, 1984, 16, num.
1 (21-31)
8. Graboski M. S. y Daubert T. F.
Ind. Chem. Process Des. Dev. 1978, 17, 443
9. José Escamilla Cortés.
Las ecuaciones de estado tipo van der Waals y el cálculo
del equilibrio entre fases
Tesis, Facultad de Química de la Universidad Nacional
Autónoma de México (1989)
10. Uspensky J. V.
Teoría de ecuaciones
Ed. Limusa México (1987)
11. Mathias P. M.
A versatile phase equilibrium equation of state
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1983, 22, (385-391).

12. Dong-Yu Peng and D. B. Robinson.
Industrial & Engineering Chemistry fundamentals.
13. Stryjek R. and Vera J. H.
PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures
The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1986, 64, (323-333)
14. Stryjek R. and Vera J. H.
PRS : An imprived Peng-Robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal Mixtures
The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1896, 64, 334
15. Smith J. M. y C. Van Ness.
Introducción a la Termodinámica en ingeniería química
Ed. McGraw-Hill (1983)
16. Gibbons R. M. and Laughton A. P.
An equation of state for polar and non-polar substances and mixtures
Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 1894, 80, (1019-1038)
17. John M. Prausnitz, Robert C. Reid and Bruce E. Poling.
The properties of gases and liquids
Forth Edition McGraw-Hill 1986, cap 4
18. Jean Vidal.
Mixing rules and excess properties in cubic equations of state
Chemical Engineering Science, 1978, 33, (787-791)
19. P. M. Mathias, J. P. Boston, and S. Watanasiri.
Effective Utilization of equations of state for thermodynamic properties in process simulation
AIChE Journal 1984, 30, (182-186)
20. H. Renon, L. Asselineau, G. Cohen et C. Raimbault.
Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide.
Editions TECHNIP PARIS 15^e 1971
21. Stanley I. Sandler.
Termodinámica en la ingeniería química
Ed. Interamericana S.A. México 1980
22. H. Knapp, R. Döring, L. Oellrich, U. Plöcker and J. M. Prausnitz.
Vapor-Liquid Equilibria for Mixture of low Boiling Substances
Chemistry Data Series Vol. VI, Published by DECHEMA
Federal Republic of Germany 1982.
23. Herbert M. Sebastian, James J. Ho-Mu Lin, and Kwang-Chu Chao.

Vapor-liquid equilibrium in Binary Mixtures of Carbon dioxide + n-Decane and Carbon dioxide + Hexadecane.

J. Chem. Eng. Data 1980 a, 25, (138-140)

24. Khaled A. M. Gasem and Robert L. Robinson, Jr.
Solubilities of Carbon dioxide in heavy normal paraffins (C20-C44) at pressures to 9.6 MPa and Temperatures from 323 to 423 K
J. Chem Eng. Data 1985, 30, (53-56)
25. J. McRay Anderson, Mark W. Barrick, and Robert L. Robinson, Jr.
Solubilities of Carbon dioxide in Cyclohexane and trans-Decalin at Pressures to 10.7 MPa and temperatures from 323 to 423 K
J. Chem Eng. Data 1986, 31, (172-175)
26. Herbert M. Sebastian, James J. Simnik, Ho-Mu Lin and Kwang-Chu Chao.
Vapor-liquid equilibrium in binary mixtures of Carbon dioxide + Difenil metano and Carbon dioxide + 1-Methylnaphtalene
J. Chem. Eng. Data 1980 b, 25, (246-248)
27. Herbert M. Sebastian, James J. Simnik, Ho-Mu Lin and Kwang-Chu Chao.
Gas-liquid equilibrium in mixtures of Carbon dioxide + Toluene and Carbon dioxide + m-Xilene
J. Chem. Eng. Data 1980 c, 25, (246-248).
28. Molina Ortiz Monasterio, F., Romero Martinez del Sobral, Alejandro A.
Cálculo del equilibrio líquido-líquido-vapor para sistemas multicomponentes utilizando ecuaciones de estado cúbicas en el volumen.
Tesis mancomunada, Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (1987).
29. I. Bronshtein, K. Semendiev.
Manual de matemáticas para ingenieros y estudiantes
Ediciones quinto sol, S. A. México.
30. Deraiko, L. I., Liakumovich, A. G., Serafimov, L. A., Zh. Prikl, Khim
(Leningrad), 1973, 46, 230.
31. Mayers, H. S.
Aiche J., 1957, 3, (467)
32. K, Gupta, M. G. Gardner, G. C., Heagarty, M. J., Kidnay, A. J.
J. Chem. Eng. Data, 1980, 25, (313-318).
33. K, Morris, W. O., Donohue, M. D.
J. Chem. Eng. Data, 1985, 30, (256-263).

34. K, Somait, F. A., Kidnay, A. J.
J. Chem. Eng. Data, 1978, 23, (301-305).
35. Cunningham, J.R., Oscarson, J.L., Jenson, M.L.
GPA Research Report RR-40, 1980.