UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO COMPARATIVO DE UNA MODIFICACIÓN DE LA ECUACIÓN DE ESTADO CÚBICA PR-FITTED EN COMPONENTES PUROS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

RAFAEL LUGO HERNÁNDEZ

MÉXICO, D.F. **2009**

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

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 esta 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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: ENRIQUE RODOLFO BAZUA RUEDA**

VOCAL: **Profesor: JOSÉ JORGE NÚÑEZ ALBA**

SECRETARIO: **Profesor: JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE**

1er. SUPLENTE: **Profesor: RUFINO TRINIDAD VELASCO**

2° SUPLENTE: **Profesor: HUMBERTO HINOJOSA GÓMEZ**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA

ASESOR DEL TEMA: FERNANDO BARRAGÁN AROCHE

SUPERVISOR TÉCNICO: HUMBERTO HINOJOSA GÓMEZ

SUSTENTANTE: RAFAEL LUGO HERNÁNDEZ

Índice

Introducción 4

Objetivo 5

Capítulo I – Marco Teórico

I.1 – Ecuaciones de Estado Cúbicas 6

I.2 – Peng-Robinson 10

Capítulo II – Metodología

II.1 - Algoritmo de Cálculo 12

II.1.1 – Peng-Robinson 12

II.1.2 – Peng-Robinson fitted 14

II.1.3 – Propuesta de Modificación a Peng-Robinson fitted 18

II.1.4 – Propuesta de a y b para PR 27

II.2 – Sistemas a Revisar 31

II.3 – Procedimiento de Comparación 34

Capítulo III – Resultados y Discusión

III.1 – Resultados Alcanos 36

III.2 – Discusión Alcanos 62

III.3 – Resultados Alcoholes 65

III.4 – Discusión Alcoholes 84

III.5 – Resultados Compuestos Varios 86

III.6 – Discusión Compuestos Varios 107

III.7 – Discusión General 108

Conclusiones y Recomendaciones 112

Referencias 113

Introducción:

En la actualidad, existe una problemática para el modelado y simulación del crudo, debido a su composición, la cual presenta hidrocarburos con un amplio intervalo de pesos moleculares, por lo que la implementación de ecuaciones de estado cúbicas para representar a la mezcla no es suficiente, es por eso que se complementa con otros modelos para generar en conjunto todas las propiedades que caracterizan al sistema.

La predicción confiable de las propiedades termodinámicas es muy importante en la extracción, transporte y procesamiento de crudo, entre ellas la densidad del líquido y la presión de saturación.

Es por eso que en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química de la UNAM se desarrolló una modificación a la ecuación de estado cúbica de Peng-Robinson fitted (Ting 2003, Voutsas 2006), la cual pretende mejorar la representación de la curva de densidad del líquido saturado sin detrimento de la curva de presión de saturación para el componente puro. Esta modificación tiene como objetivo final convertirse en una herramienta con solidez de cálculos, utilizada para el modelado del equilibrio de fases de fluidos de yacimiento.

El trabajo está dividido en tres capítulos:

El primer capítulo trata sobre las ecuaciones básicas que describen los modelos a utilizar, así como sobre los antecedentes y el desarrollo de cada uno de ellos.

El segundo capítulo provee información referente a la forma de resolución de cada modelo y las consideraciones particulares de cada uno de ellos. También nombra la fuente a partir de la cual se obtienen los datos experimentales y se presenta la metodología de comparación entre modelos.

El capitulo tres muestra los resultados obtenidos con cada modelo de ecuación de estado cúbica para tres categorías: sustancias no polares (serie de hidrocarburos lineales), sustancias polares (serie de alcoholes lineales) y algunos compuestos varios.

Objetivo:

El objetivo de este trabajo es comparar el desempeño de los modelos Peng-Robinson, Peng-Robinson fitted, y una modificación a Peng-Robinson fitted en el cálculo de la densidad del líquido saturado para sustancias puras.

Capítulo I: Marco teórico

I.1 – Ecuaciones de Estado Cúbicas:

Cualquier relación funcional entre la Presión, el Volumen y la Temperatura definida para una cantidad fija de material es llamada ***ecuación de estado***. Una ecuación de estado provee una función que permite representar datos Presión***(P)***-Volumen***(V)***-Temperatura***(T)***. Sin esta relación solamente existirían innumerables tablas con series de datos experimentales, sin la esperanza de poder ser representados ó comparados y por lo tanto, analizados y generalizados. Las ecuaciones de estado reducen el número de variables para un sistema dado. Cuando una ecuación de estado es conocida, si se considera cualquier propiedad de un gas, solamente dos de las tres posibles variables ***P-V-T*** tienen que ser especificadas y medidas para poder determinar dicha propiedad. Estos argumentos han dado origen a la creación y análisis de diversos modelos que tratan de establecer una relación funcional entre las diferentes variables en fases fluidas. Estos modelos han evolucionado desde la ecuación del gas ideal hasta ecuaciones de estado que contienen más de diez parámetros con la consecuente precisión y exactitud en el pronóstico de las propiedades termodinámicas.

La ecuación de estado de un gas ideal, el cual es un gas imaginario en el que las interacciones entre moléculas son despreciables y sus moléculas no ocupan volumen alguno, es:

$$Pv = RT \qquad \text{(I.1)}$$

Donde P representa la presión, T la temperatura, ***v*** el volumen molar y R es la constante de los gases ideales. Al construir un diagrama de presión vs volumen, obtenemos la siguiente curva, denominada isoterma:

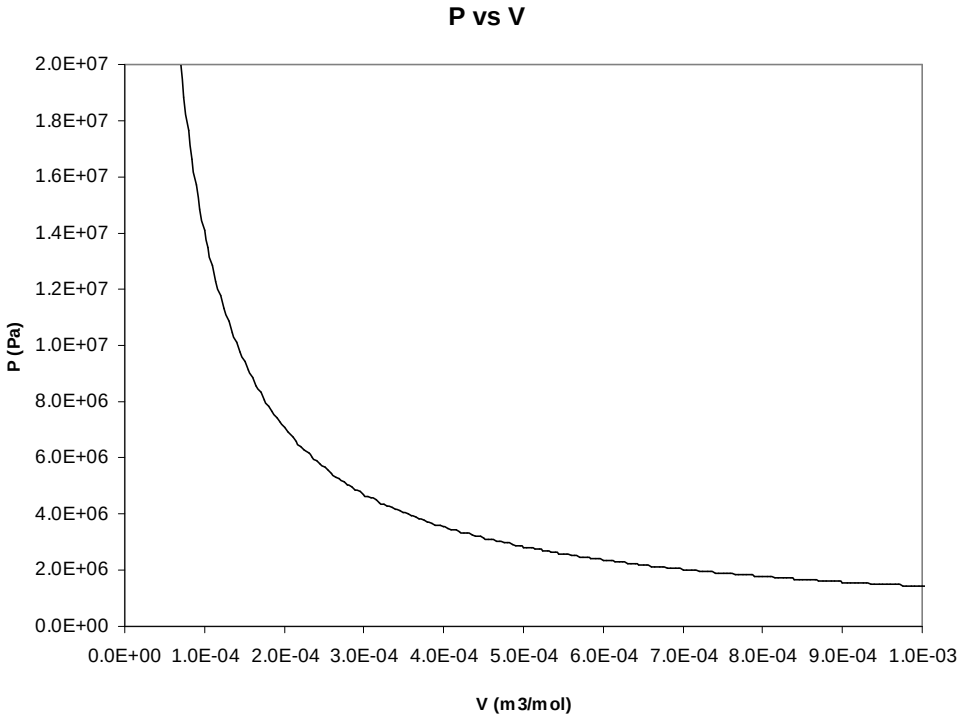


Figura I-1: Isoterma de un gas ideal.

Este comportamiento representa un gas real a temperaturas altas y presiones bajas, donde el comportamiento del gas puede ser representado con las consideraciones de gas ideal.

En 1879, van der Waals propuso la siguiente ecuación, como una modificación de la ecuación de estado de gas ideal:

$$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT \qquad \text{(I.2)}$$

donde, a y b son constantes únicas para cada sustancia; La constante a representa las interacciones moleculares y también es referido como el término de "atracción" entre las moléculas. El parámetro b**,** denominado término de "repulsión" o de co-volumen, intenta representar el volumen propio de las moléculas del gas.

La ecuación de van der Waals provee una estructura teórica para la descripción de varios fenómenos, entre ellos la existencia del punto crítico, así como la transición entre los estados líquido y vapor. La gráfica P-V de la ecuación de van der Waals, es:

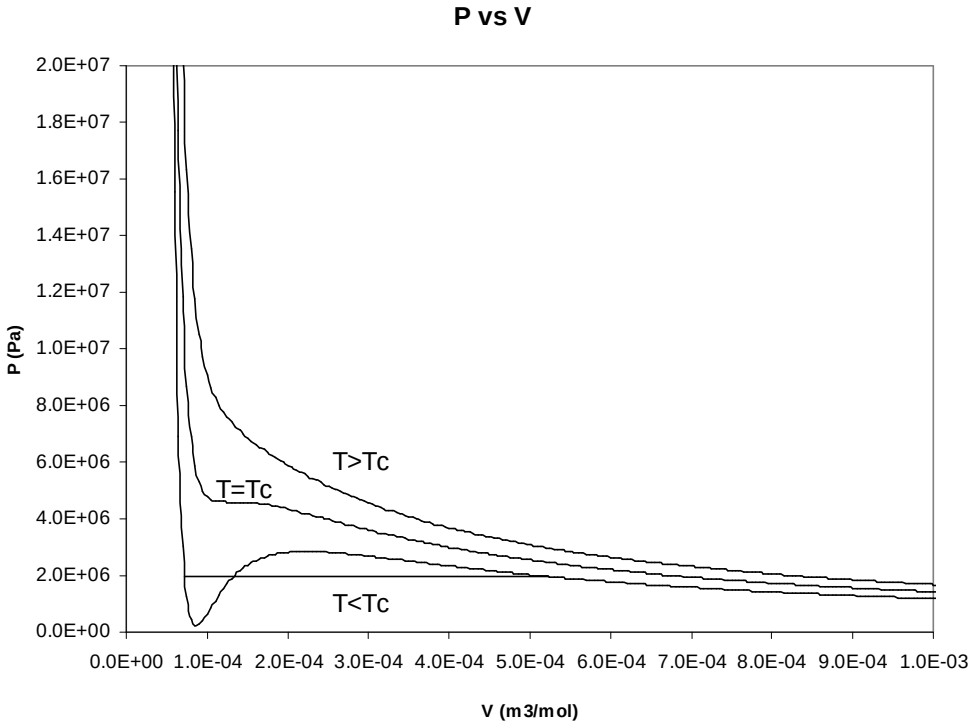


Figura I-2: Isotermas con la ecuación de estado cúbica de van der Waals por debajo, igual y encima de la temperatura critica.

Cuando un vapor es comprimido isotérmicamente a una temperatura por debajo de su temperatura crítica ($T<T_c$), este condensará. En la gráfica anterior se observa un comportamiento que puede referirse a la condensación del gas. La presión en la cual se presenta la condensación se obtiene al trazar una línea horizontal entre las regiones de vapor y líquido, de tal forma que divida el área en dos partes iguales.

Por encima de la temperatura critica ($T>T_c$) los gases no presentan fenómeno de condensación, lo cual se puede observar en la gráfica.

Se dice que la ecuación de estado de van der Waals es de naturaleza cúbica respecto al volumen, y esto provoca la existencia de tres diferentes valores de volumen molar para una misma presión cuando $T<T_c$, de las cuales la raíz intermedia no tiene significado físico alguno. Para demostrar la forma cúbica de la ecuación es necesario poner en términos del volumen molar, la ecuación de van der Waals:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \qquad \text{(I.3)}$$

Multiplicando por ($\boldsymbol{v}^2$/P)(v-$\boldsymbol{b}$):

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)v^2 + \frac{a}{P}v - \frac{ab}{P} = 0 \qquad \text{(I.4)}$$

Ahora, introduciendo el factor de compresibilidad z, que se define como la relación entre el volumen real entre el volumen ideal:

$$z = \frac{v}{v_{id}} = \frac{Pv}{RT} \quad \text{(I.5)}$$

se obtiene la ecuación cúbica en términos de z:

$$z^3 - \left(\frac{bP}{RT} + 1\right)z^2 + \frac{aP}{(RT)^2}z - \frac{abP^2}{(RT)^3} = 0 \qquad \text{(I.6)}$$

La ecuación de van der Waals es capaz de predecir un punto crítico, el cual se obtiene a partir de su definición matemática en la temperatura y la presión cumplen con lo siguiente:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 \qquad \text{(I.7)}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad \text{(I.8)}$$

A partir de estas ecuaciones, denominadas condiciones de van der Waals, se dispone de tres ecuaciones y de cinco parámetros únicos para el modelado de una sustancia. Estos parámetros se tratan de a, b, T_c, P_c y $\boldsymbol{v}_c$. La forma general de resolver las ecuaciones cúbicas de estado es fijando T_c y P_c como sus valores experimentales, definiendo así automáticamente los valores de a, b y $\boldsymbol{v}_c$.

La ecuación de estado cúbica de van der Waals es un gran avance con respecto a la ecuación de gas ideal, al ofrecer en una sola ecuación, la predicción de una gran cantidad de fenómenos que existen en los fluidos, como la presencia de una transición líquido - vapor, así como la existencia de un punto crítico. Sin

embargo, de manera cuantitativa, la ecuación propuesta por van der Waals muestra desviaciones fuertes respecto a datos experimentales, por lo que fue necesario el desarrollo de nuevos modelos, basados en la ecuación de van der Waals, al conservar sus propiedades. Entre estas ecuaciones desarrolladas se encuentran la ecuación de estado de Peng-Robinson.

I.2 – Peng-Robinson (PR)

La ecuación de estado cúbica Peng-Robinson (1976) para sustancias puras es expresada de la siguiente manera:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2vb - b^2} \qquad \text{(I.9)}$$

El parámetro de repulsión b es independiente de la temperatura y se calcula utilizando la presión crítica (P_c) y la temperatura crítica (T_c) de la sustancia del modo siguiente:

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \qquad \text{(I.10)}$$

Y el parámetro de repulsión a se calcula con la expresión:

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (T_r) \qquad \text{(I.11)}$$

Donde el término de corrección dependiente de la temperatura α fue propuesto inicialmente por Soave (1972) para la Ecuación de Estado Cúbica Redlich-Kwong (1949) y fue reutilizada por Peng y Robinson en su ecuación de estado:

$$(T_r) = \left[1 + m\left(1 - T_r^{0.5}\right)\right]^2 \qquad \text{(I.12)}$$

donde T_r es la temperatura reducida, definida como (T/T_c)

El parámetro ***m*** correlacionado por Peng y Robinson con el factor acéntrico (ω) de la sustancia, tiene la siguiente forma:

$$m = 0.37464 + 1.54226 \quad - 0.26992 \quad ^2 \qquad \text{(I.13)}$$

Posteriormente Stryjek y Vera mejoraron la correlación entre ***m*** y el factor acéntrico (1986), la cual se utilizará en este trabajo:

$$m = 0.378893 + 1.4897153 \quad - 0.1713184 \quad ^2 + 0.0196554 \quad ^3 \qquad \text{(I.14)}$$

Capítulo II: Metodología de cálculo

II.1 – Algoritmo de cálculo:

II.1.1 – Peng-Robinson (PR)

Para hacer uso de la ecuación de estado cúbica Peng-Robinson para calcular el equilibrio líquido – vapor para un componente puro, es necesario contar con los datos experimentales de temperatura crítica, presión crítica y factor acéntrico para cada sustancia pura.

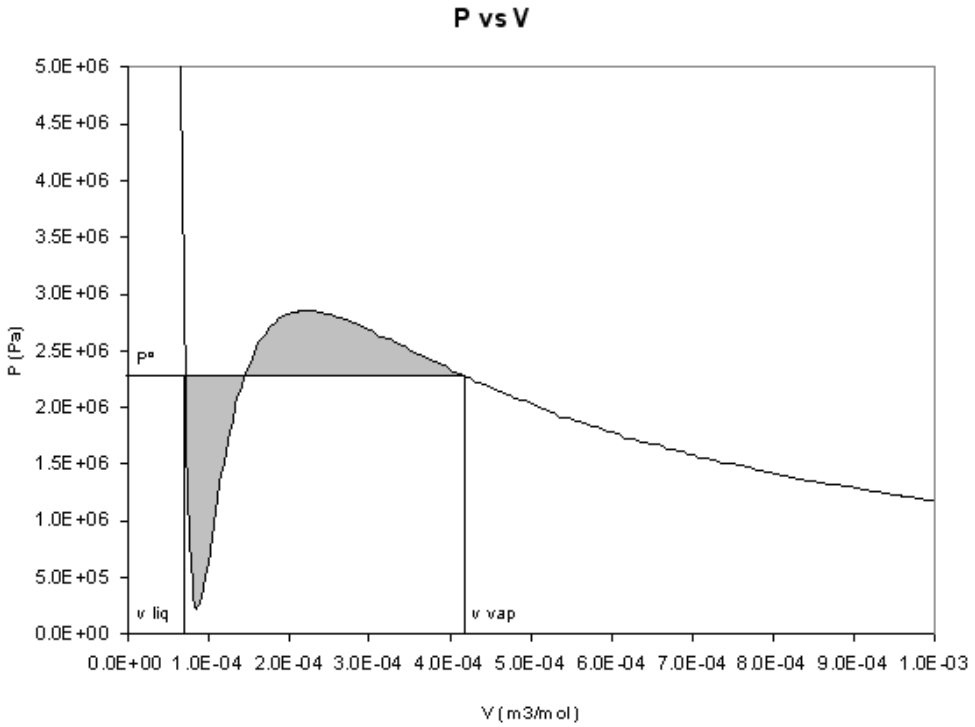


Figura II-1: Isoterma de metano, donde la presión que satisface la igualdad de fugacidades es la presión de vapor, a la cual se obtienen los volúmenes de vapor y de líquido saturados.

Se selecciona una temperatura (por debajo de la temperatura crítica) a la cual se tiene reportado un dato de presión de vapor ó de densidad de líquido

saturado para una sustancia dada. Se busca resolver el equilibrio líquido - vapor, al fijar la temperatura se tiene como única incógnita la presión de vapor, presión a la cual se satisface la siguiente relación:

$$f^L = f^V \qquad \text{(II.1)}$$

Donde la fugacidad (f^L o f^V) del líquido o del vapor puede definirse como:

$$f^L = {}^L P \qquad \text{(II.2)}$$

donde es el coeficiente de fugacidad calculado con la ecuación de estado.

Entonces, la ecuación de equilibrio es la igualdad de coeficientes de fugacidad (^{L} y ^{V}) del líquido y el vapor:

$$^L = {}^V \qquad \text{(II.3)}$$

Los coeficientes de fugacidad para el líquido y el vapor se calculan con la siguiente expresión para componentes puros:

$$\ln \quad = -\ln(z-B) + (z-1) - \frac{A}{B}\frac{1}{2\sqrt{2}} \ln\left[\frac{z+B\left(1+\sqrt{2}\right)}{z+B\left(1-\sqrt{2}\right)}\right] \qquad \text{(II.4)}$$

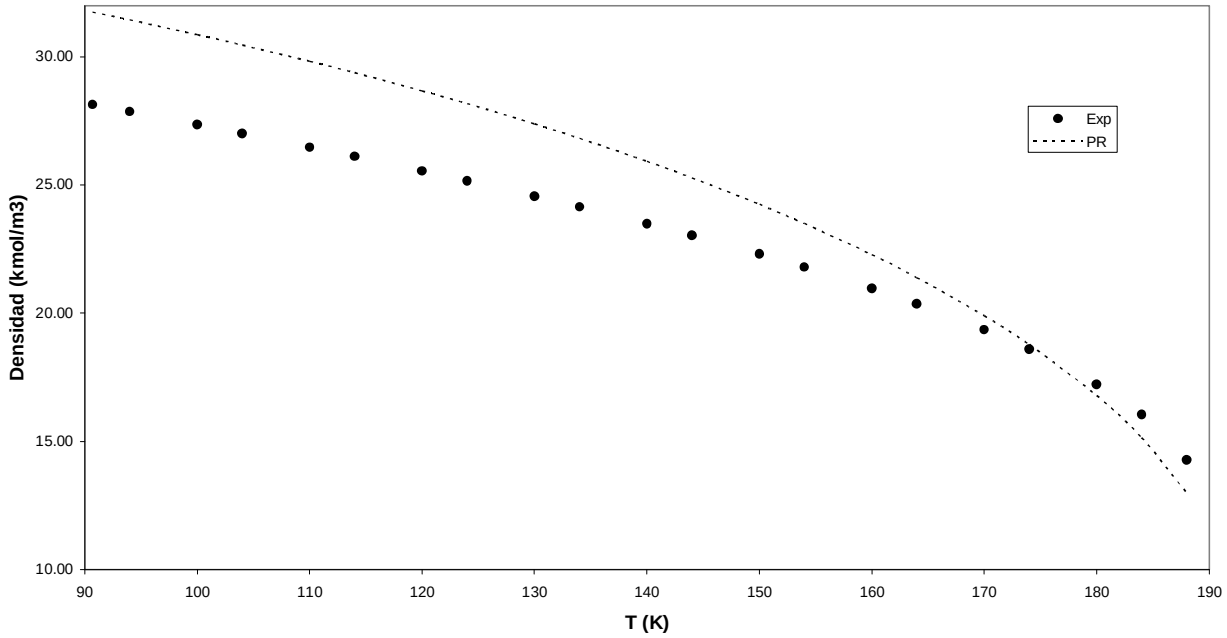


Figura II-2: Resultados de Peng-Robinson para la densidad de líquido saturado de metano

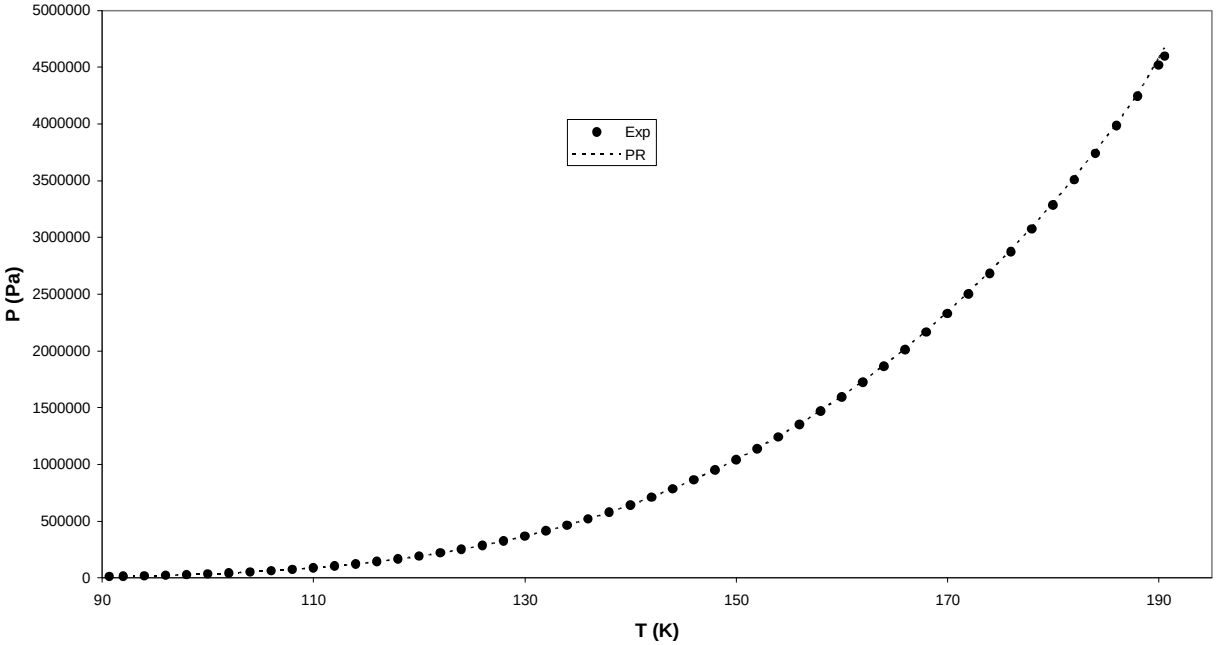


Figura II-3: Resultados de Peng-Robinson para la presión de vapor de metano

En las figuras II-2 y II-3 se presentan los datos experimentales de densidad de líquido saturado y presión de vapor respectivamente, contrastados con los resultados a partir de la ecuación de estado PR. Se observa que en el caso de la densidad, la curva teórica no corresponde a la curva experimental. Mientras que

para el cálculo de la presión de vapor, se logra obtener una buena representación de la curva experimental.

II.1.2 – Peng-Robinson fitted (Ting et al. 2003) (Voutsas et al. 2006)

La forma clásica de utilizar la ecuación de estado PR es hacer uso de los parámetros experimentales de T_c, P_c y ω del compuesto, lo cual fija la ecuación de estado en el punto crítico. Es a partir de este punto que se describe el comportamiento del componente puro.

La ecuación Peng-Robinson fitted propone que los parámetros T_c, P_c y ω del compuesto puro se conviertan en parámetros de ajuste, nombrándolos T_c', P_c' y ω', y serán determinados mediante un ajuste de estos con respecto a datos de presión de vapor y de densidad de líquido saturado (la densidad es el reciproco al volumen especifico, $\rho=1/\boldsymbol{v}$) en un amplio intervalo de temperaturas.

Los tres parámetros del componente puro (T_c', P_c' y ω') se ajustan simultáneamente a la densidad de líquido saturado (ρ_i^{liq}) y la presión de vapor (P_i^{vap}) al minimizar el error de cada dato experimental con respecto los datos calculados, obtenidos de la siguiente manera:

$$f(T_c', P_c', \omega') = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{\rho_{i,calc}^{liq} - \rho_{i,exp}^{liq}}{\rho_{i,exp}^{liq}}\right| + \frac{1}{m}\sum_{j=1}^{m}\left|\frac{P_{j,calc}^{vap} - P_{j,exp}^{vap}}{P_{j,exp}^{vap}}\right| \qquad \text{(II.5)}$$

Donde n y m son el número de datos de densidad y presión de vapor, respectivamente.

La idea de ajustar parámetros en la ecuación de estado cúbica con respecto a datos de presión de vapor y densidad de líquido saturado no es nueva, y fue aplicada por primera vez a la ecuación de estado Redlich-Kwong, por Zudkevitch y Joffe (1970).

En particular, este tratamiento de la ecuación PR ha sido presentada con anterioridad por Ting et al. (2003) obteniendo resultados satisfactorios en el modelado de sistemas binarios asimétricos de alcanos (por ejemplo C_6-C_{16}, C_6-C_{24} y C_6-C_{32}), resultados inclusive mejores que con ecuaciones de estado más complejas como la ecuación de la Teoría Estadística de Líquidos Asociantes (SAFT).

Más recientemente utilizado por Voutsas et al. (2006) que examinó los resultados obtenidos de sustancias puras (por ejemplo C_1, C_{16}, C_{24}), mezclas binarias (C_1-C_{10} y C_1-C_{24}), ternarias (C_1-C_3-C_{10} y C_2-C_4-C_7) y multicomponentes (C_1-C_4-C_7-C_{16}), calculados con PR y PR-f (que denominó ecuaciones “simples”) y dos versiones de ecuaciones de la Teoría Estadística de Líquidos Asociantes (SAFT) (que nombró “complejas”). Voutsas concluyó que el uso de ecuaciones “complejas” no ofrece ventajas significativas sobre el uso de ecuaciones “simples”, sugiriendo el uso de PR, y en especial PR-f podría convertirse en una herramienta muy útil en el modelado del equilibrio de fases de fluidos de yacimiento.

El ajuste se realiza al resolver la ecuación Peng-Robinson, al buscar el equilibrio líquido - vapor de la sustancia, para obtener los datos de presión de vapor y densidad de líquido saturado a cada temperatura a la cual se tenga disponible información experimental. Esta resolución se hace simultáneamente al ir modificando los parámetros de temperatura crítica, la presión crítica y el factor acéntrico. Para lo anterior, se utilizó el algoritmo de Levenberg-Marquardt de la utilería IMSL de Fortran® para minimizar la función objetivo:

$$f(T_c', P_c', \quad') = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{{}^{liq}_{i,calc} - {}^{liq}_{i,exp}}{{}^{liq}_{i,exp}}\right| + \frac{1}{m}\sum_{j=1}^{m}\left|\frac{P^{vap}_{j,calc} - P^{vap}_{j,exp}}{P^{vap}_{j,exp}}\right| \qquad \text{(II.5)}$$

En las figuras II-4 y II-5 se presentan los resultados de PR y PR-f, en las cuales se observa el desempeño de cada modelo, para cada propiedad calculada.

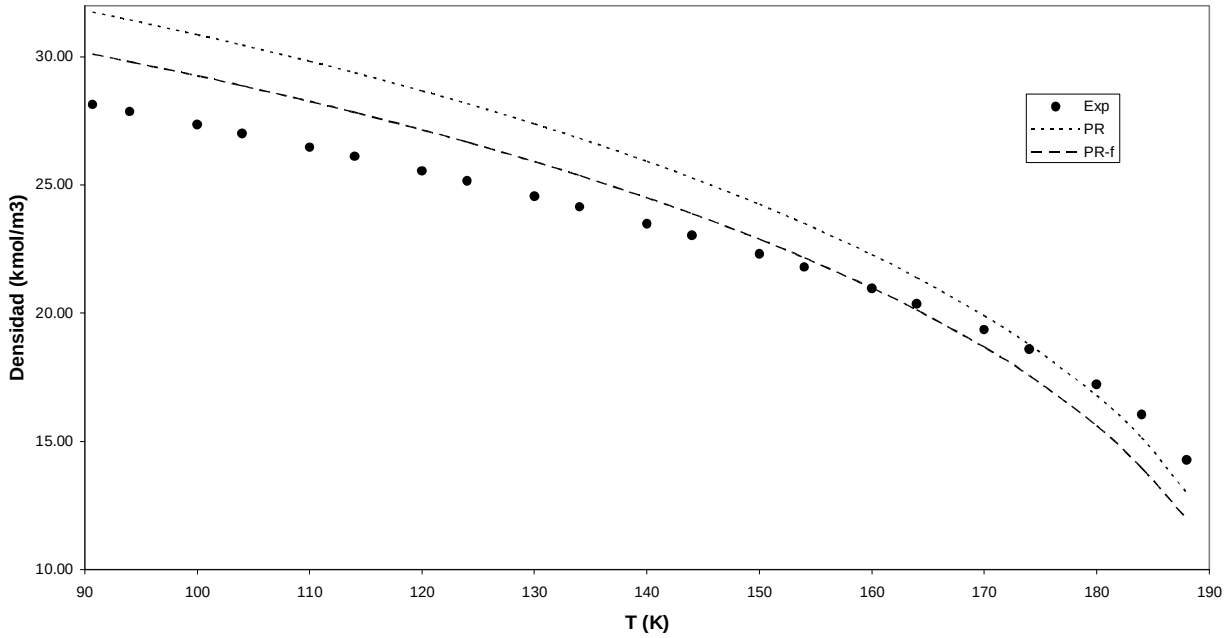


Figura II-4: Resultados de Peng-Robinson fitted para la densidad de líquido saturado de metano

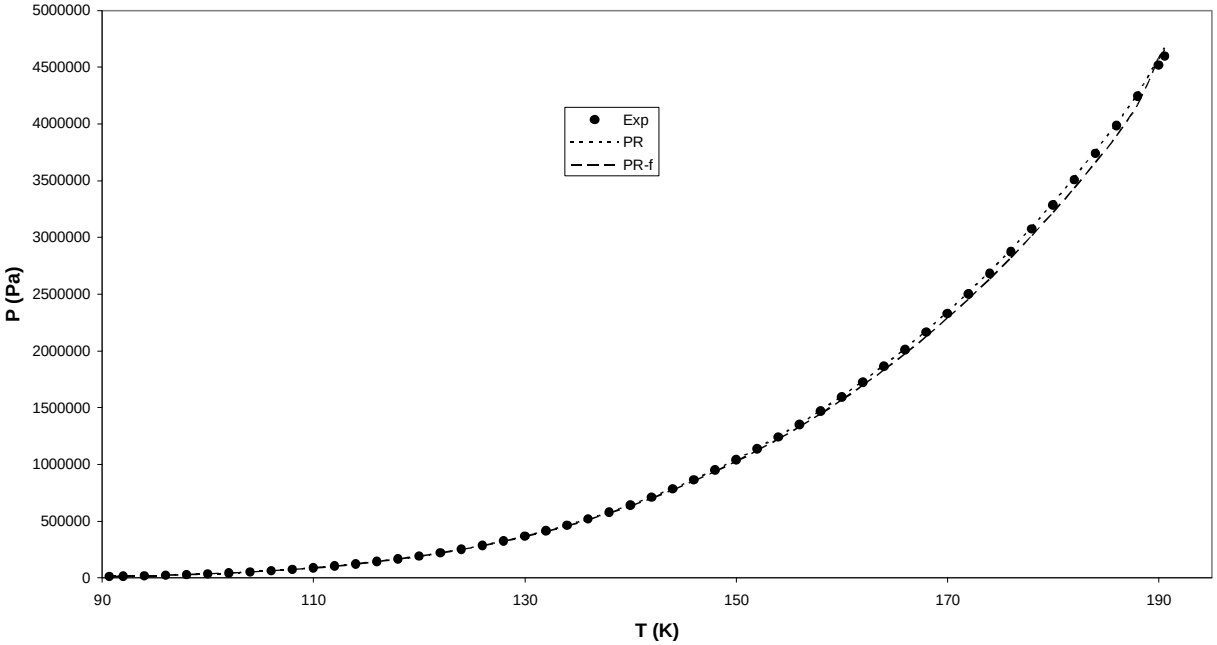


Figura II-5: Resultados de Peng-Robinson fitted para la presión de vapor de metano

En el caso del cálculo de la densidad de líquido saturado se observa que con PR muestra la misma tendencia que los datos experimentales, mientras que con PR-f se desplaza la curva de PR, acercando los resultados hacia los

experimentales, disminuyendo así el error global. En el caso de la presión de vapor, ambos modelos ofrecen resultados muy similares.

La mejora de PR-f contra PR se hace apreciable al calcular la desviación porcentual absoluta promedio (%AAD) para cada conjunto de datos de densidad de líquido saturado y de presión de vapor con las siguientes ecuaciones:

$$\%AAD = \frac{100}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{{}^{liq}_{i,calc} - {}^{liq}_{i,exp}}{{}^{liq}_{i,exp}}\right| \qquad \text{(II.6)}$$

$$\%AAD_P = \frac{100}{m}\sum_{j=1}^{m}\left|\frac{P^{vap}_{j,calc} - P^{vap}_{j,exp}}{P^{vap}_{j,exp}}\right| \qquad \text{(II.7)}$$

Tabla II.1: Desviación porcentual absoluta promedio de densidad y presión de vapor con PR y PR-f

	$\%AAD_\rho$	$\%AAD_P$
PR	9.1	0.4
PR-f	6.0	1.3

II.1.3 – Propuesta de Modificación a Peng-Robinson fitted (PR-mod)

En el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química de la UNAM se ha desarrollado una modificación a la ecuación de estado cúbica PR, tomando como base la premisa de PR-fitted donde los parámetros T_c, P_c y ω se consideran parámetros de ajuste y que son determinados a partir de datos de presión de vapor y de densidad de líquido saturado, para minimizar el error entre el dato experimental y el dato calculado. Sin embargo, el tratamiento de datos se realizara de un modo diferente: Se propone dividir el conjunto de datos de densidad de líquido saturado en seis diferentes subconjuntos procurando que contengan el mismo número de datos experimentales. Después, se ajustan los parámetros T_c', P_c' y ω' para cada subconjunto de datos de densidad y todos los datos de presión de vapor (P°). Como en el método anterior, se utiliza el algoritmo Levenberg-Marquardt de la utilería IMSL de Fortran® para minimizar la función objetivo (II.5).

$$f(T_c', P_c', \quad ') = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{{}^{liq}_{i,calc} - {}^{liq}_{i,exp}}{{}^{liq}_{i,exp}}\right| + \frac{1}{m}\sum_{j=1}^{m}\left|\frac{P_{j,calc}^{vap} - P_{j,exp}^{vap}}{P_{j,exp}^{vap}}\right| \qquad \text{(II.5)}$$

En este caso, n es el número de datos experimentales de densidad de cada subconjunto y m todos los datos de presión de vapor.

Se realiza este procedimiento para cada subconjunto, obteniendo un conjunto de parámetros ajustados T_c', P_c' y ω' para cada intervalo de temperatura. Estos parámetros, describen al sistema por intervalos de temperatura.

Por ejemplo, para el metano, con T_c = 190.564 K, P_c = 4599000 Pa, y ω = 0.0115478, se tienen los siguientes resultados para los ajustes de cada subconjunto:

Tabla II.2: Subconjuntos de datos y resultados de ajustes para metano

T (K)	ρ (mol/m³)	T_c'	P_c'	ω '
90.69	28.142	186.248	39.928	0.02827
94	27.866			
100	27.357			
104	27.01			
110	26.478	186.571	40.321	0.02670
114	26.113			
120	25.55			
124	25.163			
130	24.561	187.405	41.351	0.02269
134	24.144			
140	23.491			
144	23.034			
150	22.309	188.582	42.912	0.01756
154	21.794			
160	20.963			
164	20.36	190.076	44.951	0.01117
170	19.354			

174	18.591			
180	17.218			
184	16.043	191.857	47.466	0.00366
188	14.27			

De igual manera, a continuación se presentan los resultados de presión de vapor y densidad de líquido saturado obtenidos a partir de estos parámetros ajustados:

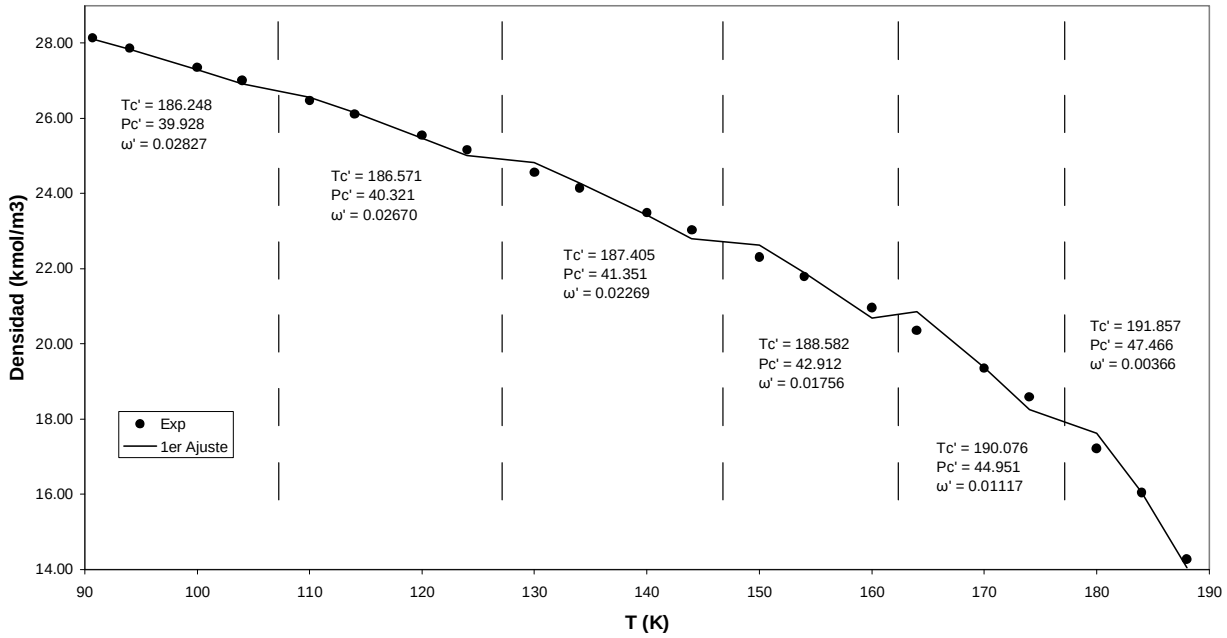


Figura II-6: Resultado de ajustes locales de la densidad de líquido saturado en metano

De manera similar, a continuación se presentan los siguientes resultados para una sustancia polar, en este caso, hexanol (T_c = 610.3 K, P_c = 3420000 Pa, y ω = 0.5764):

Tabla II.3: Subconjuntos de datos y resultados de ajustes para hexanol

T (K)	ρ (mol/m³)	T_c'	P_c'	ω '
333.15	7.7257	603.2501	34.20019	0.678315
343.15	7.6494			
353.15	7.574			
363.15	7.4967			
373.15	7.4194	603.25	34.19006	0.678273
383.15	7.3411			
393.15	7.2618			
403.15	7.1835			
413.15	7.1052	603.2502	34.20505	0.678358

423.15	6.9968			
433.15	6.9047			
443.15	6.8099			
453.15	6.7120			
463.15	6.6109			
473.15	6.5060			
483.15	6.3970	604.1296	34.68827	0.675715
493.15	6.2833			
503.15	6.1643			
513.15	6.0390			
523.15	5.9064			
533.15	5.7651	607.1474	36.24255	0.665451
543.15	5.6131			
553.15	5.4477			
563.15	5.2646			
573.15	5.0572			
583.15	4.8132	613.0696	39.38746	0.645368
593.15	4.5061			
603.15	4.0495			

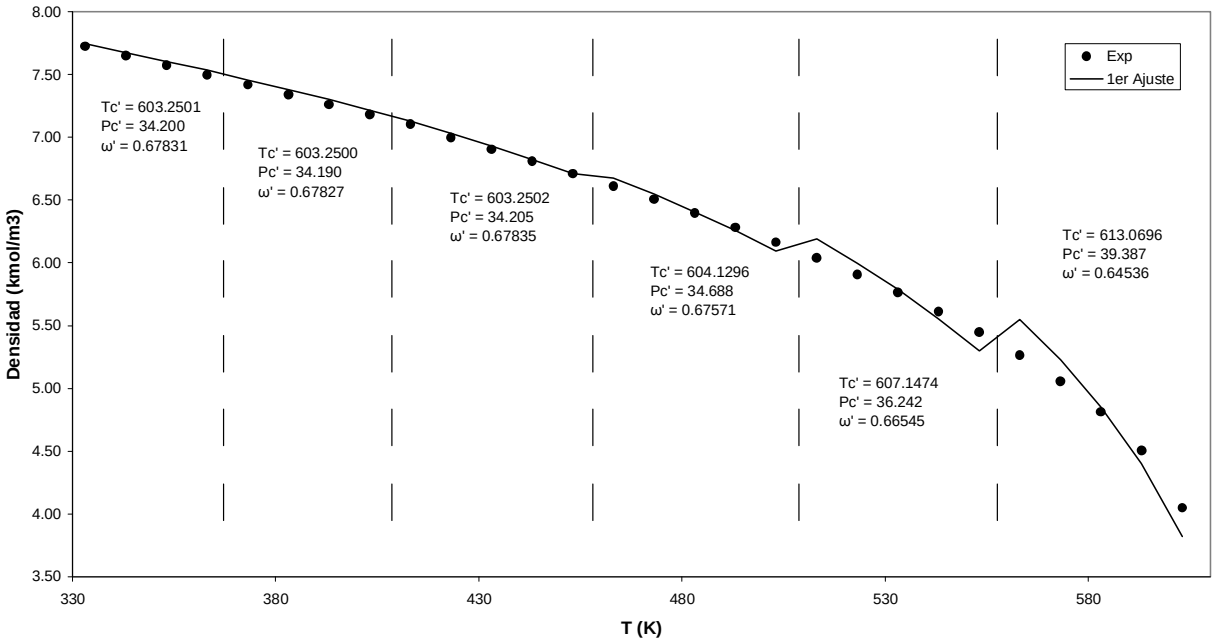


Figura II-7: Resultado de ajustes locales de la densidad de líquido saturado en hexanol

Las figuras II-6 y II-7 ejemplifican el resultado del ajuste previo a lo largo de todos los datos experimentales. Este método mejora la representación de la curva de líquido saturado con respeto a PR-f, sin detrimento en la representación de la

curva de presión de vapor. Sin embargo, se observa claramente que es discontinua ya que la curva total está formada por secciones obtenidas a partir de diferentes parámetros de T_c', P_c' y ω'. Esta condición hace inapropiada a la ecuación de estado para realizar cálculos y muestra la necesidad de proponer una función de los parámetros de T_c', P_c' y ω' respecto a la temperatura.

Sin embargo, se encontró que los parámetros no son independientes entre sí, si no que están correlacionados entre ellos, tal y como se muestra en las siguientes figuras:

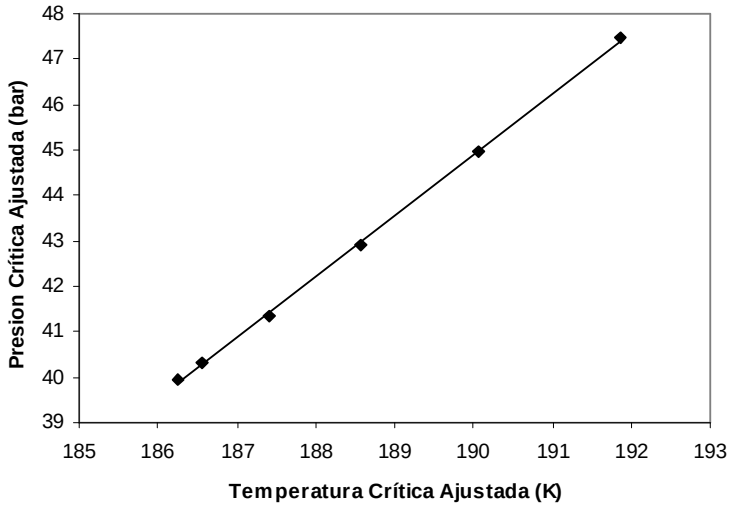


Figura II-8: Gráfica de P_c' en función de T_c' para metano

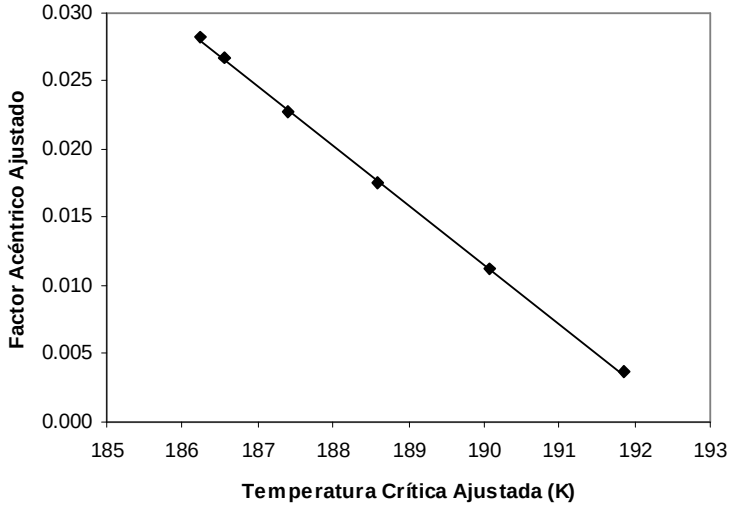


Figura II-9: Gráfica de ω' en función de T_c' para metano

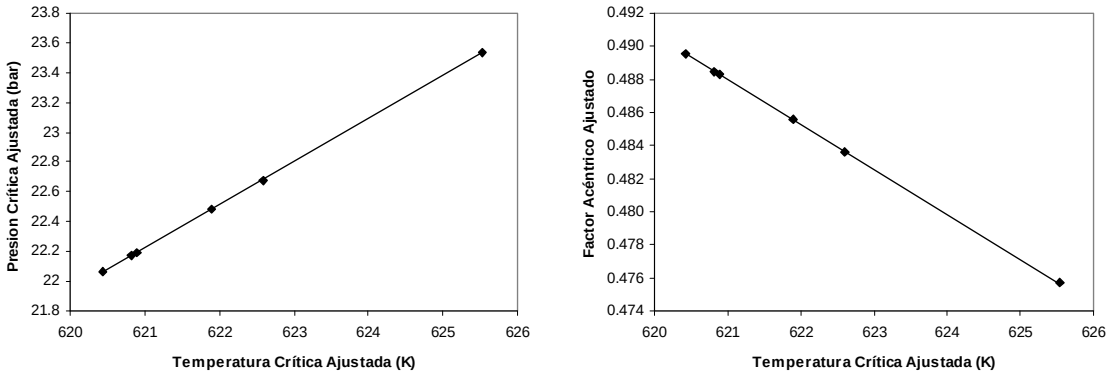


Figura II-10: Gráficas de P_c' y ω' en función de T_c' para n-decano

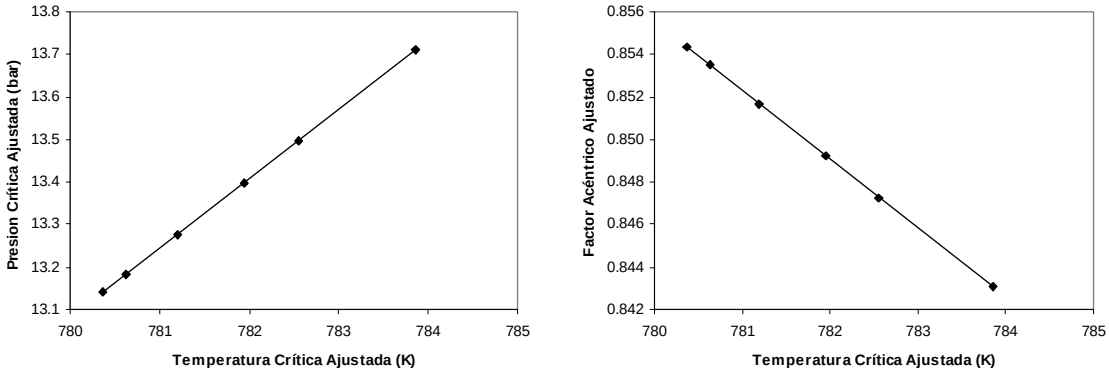


Figura II-11: Gráficas de P_c' y ω' en función de T_c' para n-uneicosano

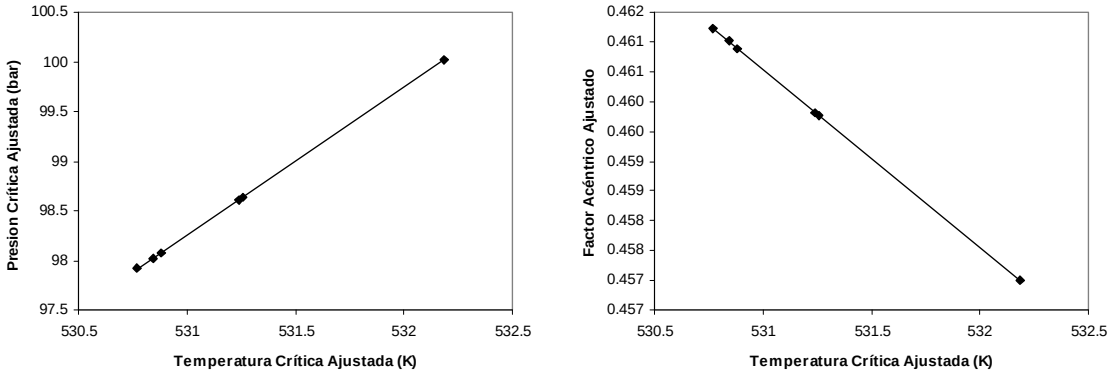


Figura II-12: Gráficas de P_c' y ω' en función de T_c' para metanol

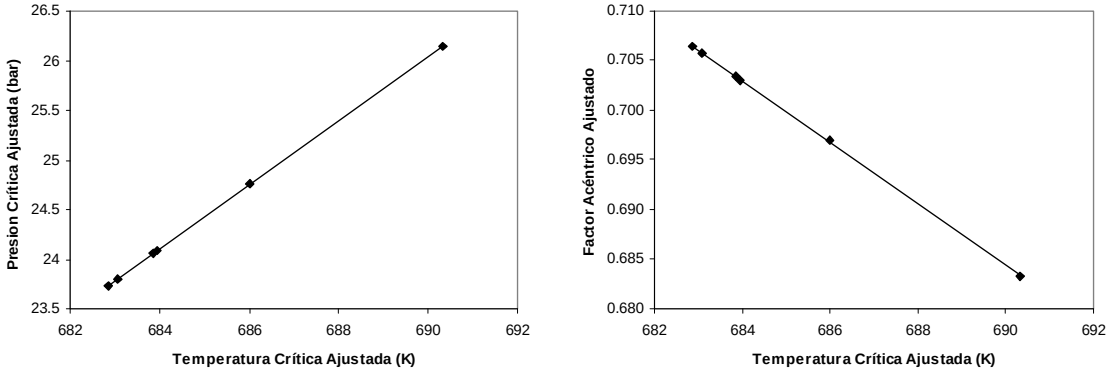


Figura II-13: Gráficas de P_c' y ω' en función de T_c' para 1-decanol

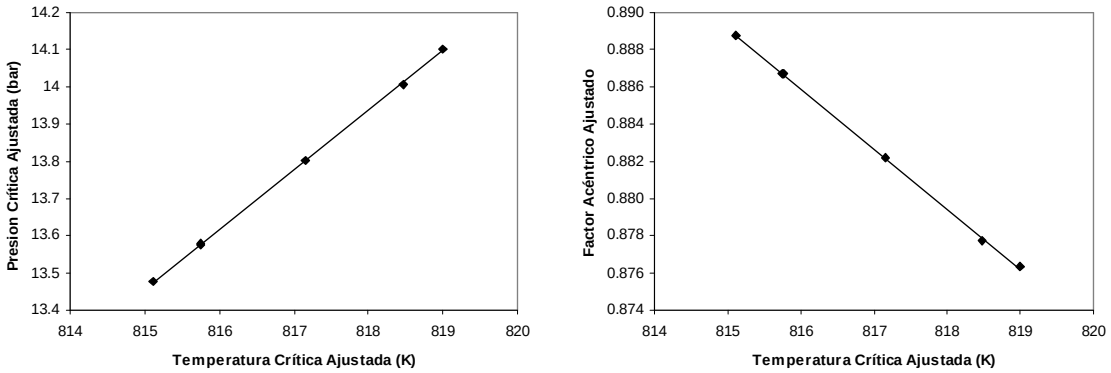


Figura II-14: Gráficas de P_c' y ω' en función de T_c' para 1-uneicosanol

Por lo que se observa que P_c' y ω' dependen linealmente de T_c', aun en sustancias polares; se propone las siguientes relaciones.

$$P_c' = {}_P + {}_P T_c' \qquad \text{(II.8)}$$

$$' = \quad + \quad T_c' \qquad \text{(II.9)}$$

Con una regresión lineal se obtienen los parámetros η_P, η_ω, μ_P, μ_ω que ponen en función de la temperatura crítica a la presión crítica así como al factor acéntrico.

Con P_c' y ω' siendo correlacionadas con T_c', si se conoce la dependencia de el parámetro T_c' la respecto a la temperatura, quedan especificados todos los parámetros.

Esta relación es desconocida, por lo que se propone la siguiente función:

$$T_c' = j_1 + j_2 T + j_3 T^2 \quad \text{(II.10)}$$

Para obtener los parámetros j_1, j_2 y j_3, es necesario un ajuste adicional, para minimizar los errores de todos los datos de densidad de líquido saturado y presión de vapor. Este ajuste, utiliza las ecuaciones de PR (I.9)-(I.14) donde se han sustituido las ecuaciones (II.8), (II.9) y (II.10). Con esto se ha logrado que la ecuación de estado cúbica PR, donde el parámetro de co-volumen b y el de repulsión a sean dependientes únicamente de la temperatura del compuesto, y no de los valores experimentales del punto crítico. Para determinar los parámetros j_1, j_2 y j_3 se utiliza la función objetivo:

$$f(j_1, j_2, j_3) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{{}^{liq}_{i,calc} - {}^{liq}_{i,exp}}{{}^{liq}_{i,exp}}\right| + \frac{1}{m}\sum_{j=1}^{m}\left|\frac{P_{j,calc}^{vap} - P_{j,exp}^{vap}}{P_{j,exp}^{vap}}\right| \quad \text{(II.11)}$$

Después del ajuste, se dispone de todos los parámetros necesarios para la caracterización de un componente puro con este modelo (η_P, η_ω, μ_P, μ_ω, j_1, j_2 y j_3) y se pueden obtener las curvas de presión de vapor y densidad de líquido saturado en función de la temperatura.

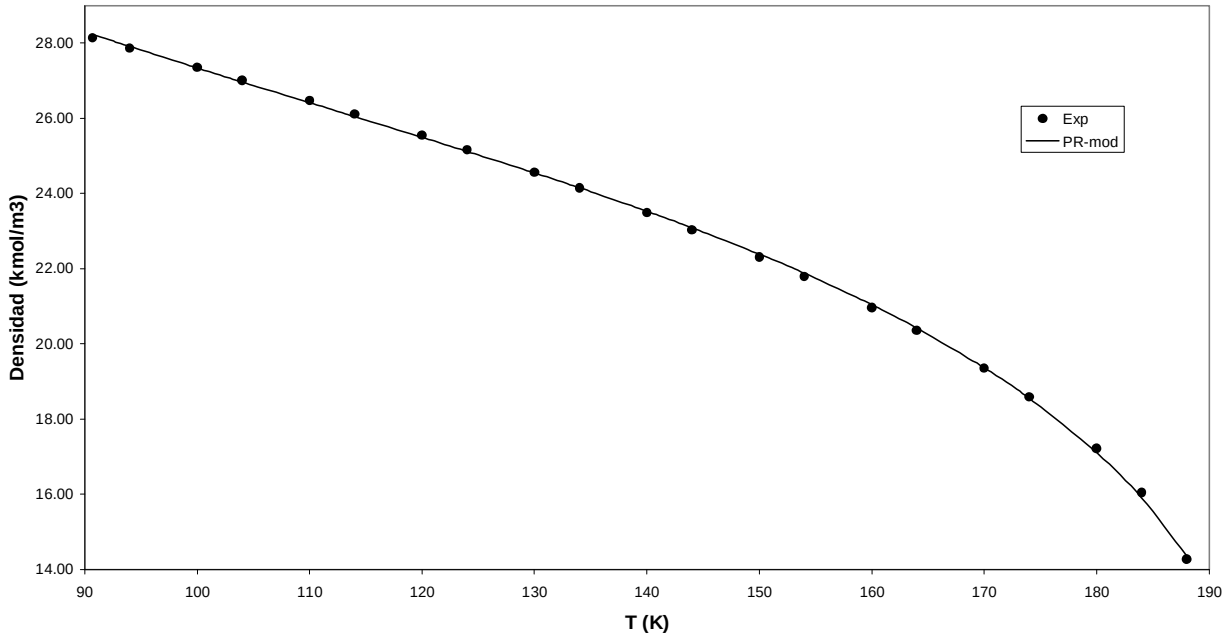


Figura II.15: Resultados de la modificación de PR-f para la densidad de líquido saturado de metano

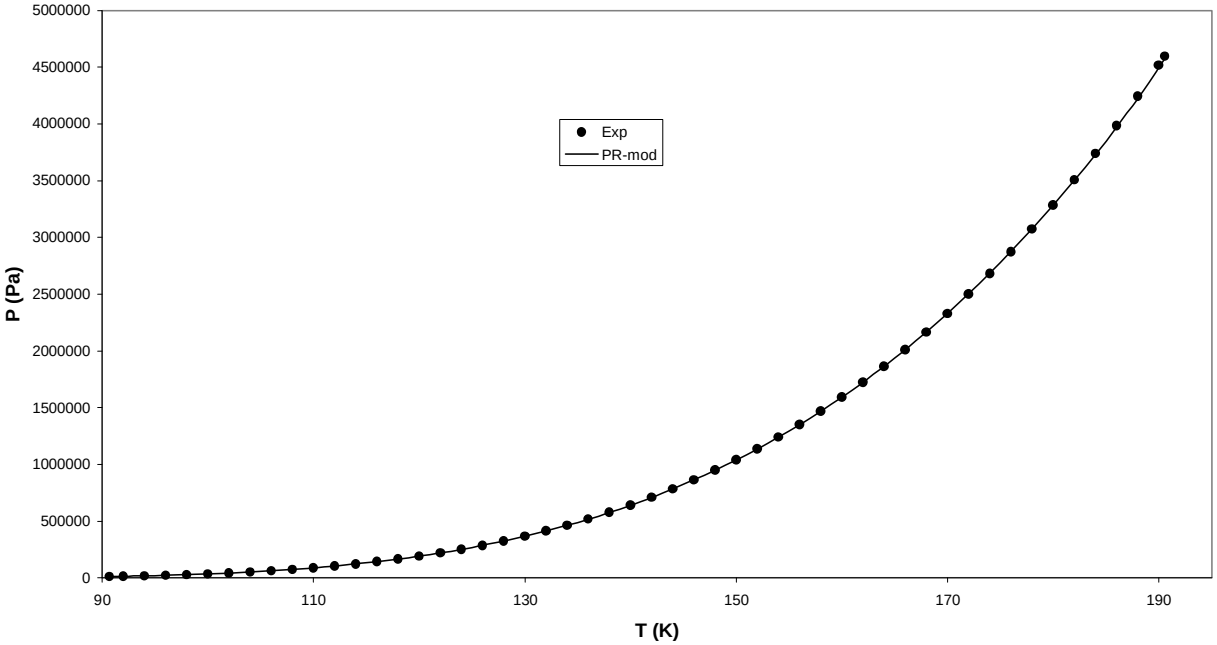


Figura II-16: Resultados de la modificación de PR-f para la presión de vapor de metano

El modelo PR-mod tiene la capacidad de predecir un punto crítico mediante la definición matemática del punto crítico:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 \qquad \text{(I.7)}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \qquad \text{(I.8)}$$

Sin embargo, también se puede obtener a partir de la siguiente ecuación:

$$T_c' = j_1 + j_2 T + j_3 T^2 \qquad \text{(II.10)}$$

Esta ecuación presenta como cambia el parámetro de temperatura crítica ajustada de la sustancia pura con respecto a la temperatura. Al encontrar el valor de una temperatura que sea igual a la temperatura crítica, se habrá determinado la temperatura crítica calculada con la ecuación, el cual se denotará como T_c*:

$$T_c^* = j_1 + j_2 T_c^* + j_3 T_c^{*2} \qquad \text{(II.12)}$$

Con (II.8) se obtiene P_c* (presión crítica predicha), al evaluar P_c a T_c*:

$$P_c^* = {}_P + {}_P T_c^* \qquad \text{(II.13)}$$

II.1.4 – Propuesta de *a* y *b* para PR (PR-prop)

Como se observó en el modelo anterior, se obtuvieron los parámetros T_c', P_c' y ω' como funciones dependientes de la temperatura, esto provoca directamente un cambio en el comportamiento de *a* y *b* de PR, ya que ahora *b* deja de ser constante y se convierte en una función dependiente de la temperatura, además el parámetro *a* modifica su dependencia de la temperatura.

La propuesta para simplificar el modelo anterior es mantener la misma estructura que la ecuación de estado de Peng-Robinson, en la que se emplean los puntos críticos del componente puro, para el cálculo de *a* y *b*, y utilizar un factor de corrección análogo al utilizado en PR para *a* (α). Entonces, se propone que el parámetro *a* se calcule como sigue:

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c *^2}{P_c *} \quad (T_c *) \quad \text{(II.14)}$$

El parámetro *b* se define en una forma análoga al cálculo de *a*, teniendo la siguiente forma:

$$b = 0.07880 \frac{R T_c *}{P_c *} \quad (T_r *) \qquad \text{(II.15)}$$

Donde ξ es un factor de corrección dependiente a la temperatura, análogo al parámetro α de *a*.

De las ecuaciones anteriores, T_c* y P_c* son los parámetros pseudocríticos calculados con PR-mod. A partir de esto, es necesario observar la dependencia existente entre la temperatura y los factores de corrección de *a* y *b* (α y ξ). En este caso, se grafica α en contra de la temperatura reducida T_r* en términos de T_c* (T_r*=T/T_c*).

El parámetro α se obtiene de la siguiente manera para cada temperatura dada:

$$(T_r *) = \frac{a}{0.45724 \frac{R^2 T_c *^2}{P_c *}} \qquad \text{(II.16)}$$

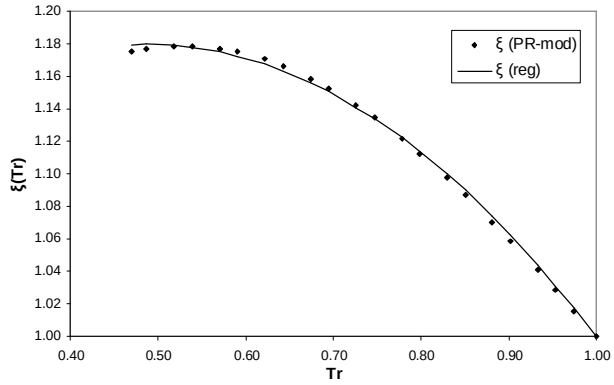
donde *a* se calcula con las ecuaciones (I.11) (I.12) y (I.14) sustituyendo en esta las ecuaciones (II.8) (II.9) y (II.10). Esto se realiza para un amplio intervalo de temperaturas, desde 0.50 hasta 0.95 la temperatura reducida del compuesto.

Para la obtención de ξ en función de T, se obtiene ξ de la siguiente manera:

$$(T_r *) = \frac{b}{0.07880 \frac{R T_c *}{P_c *}} \qquad \text{(II.17)}$$

Se obtiene el parámetro *b* con la ecuación (I.10) y las relaciones de T_c', y P_c' en función de T de PR-mod (II.8) y (II.10)

Las funciones de α(T) y ξ(T) se observan en las figuras II-17, II-18, II-19 y II-20.



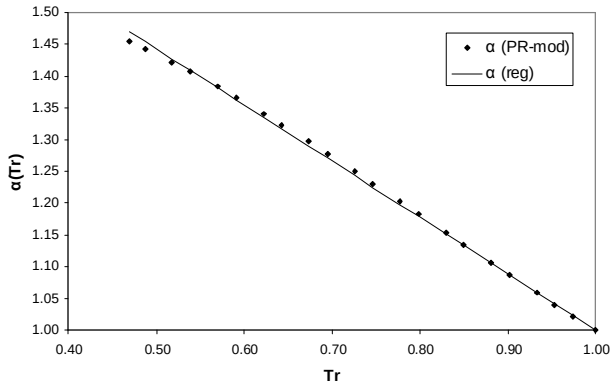
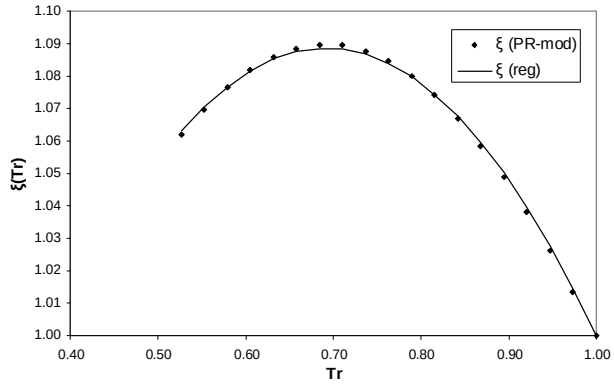


Figura II-17: ξ y α vs T_r* de metano calculados con PR-mod y PR-final (obtenida con la regresión)



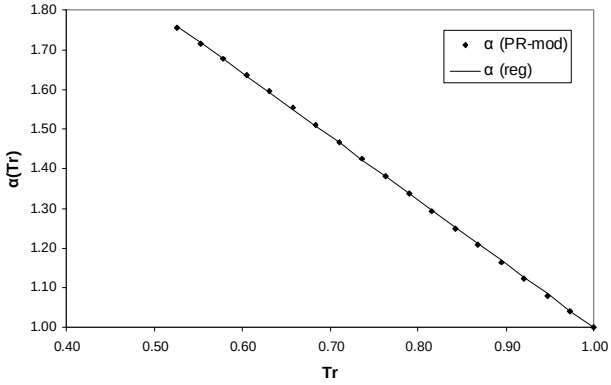
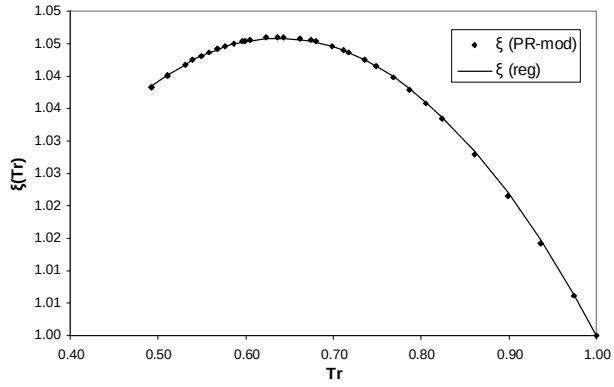


Figura II-18: ξ y α vs T_r* de decano calculados con PR-mod y PR-final (obtenida con la regresión)



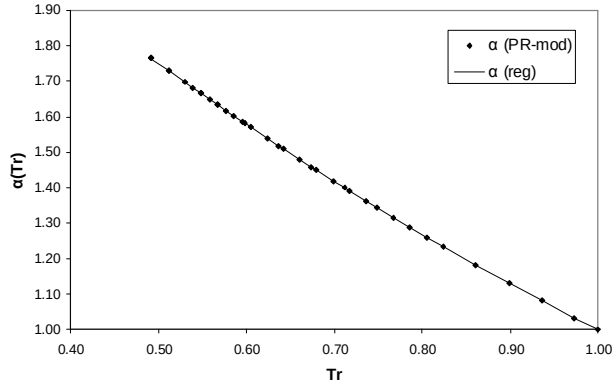
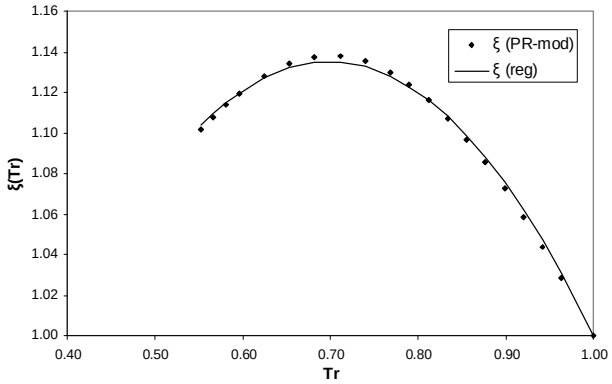


Figura II-19: ξ y α vs T_r* de metanol calculados con PR-mod y PR-final (obtenida con la regresión)



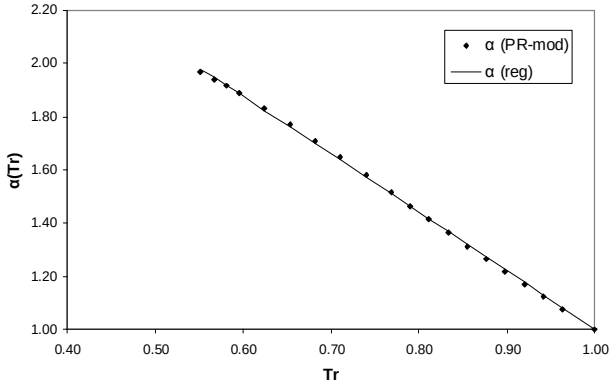


Figura II-20: ξ y α vs T_r* de 1-decanol calculados con PR-mod y PR-final (obtenida con la regresión)

En el caso de *b*, se observa una dependencia cuadrática del término de corrección ξ con respecto a la temperatura. La propuesta para simplificar el cálculo de este término es la siguiente:

$$(T_r^*) = 1 + o(1 - T_r^*) + n(1 - T_r^*)^2 \quad \text{(II.18)}$$

donde ***o*** y ***n*** son parámetros de ajuste obtenidos a partir del cambio de modelo. Estos son únicos para cada componente.

En el caso de *a*, existe un cambio sustancial con respecto a la dependencia de α con T existente en PR. En el caso de los componentes no polares, observamos una dependencia lineal, mientras que en compuestos polares existe una ligera curvatura. La propuesta de $\alpha(T_r^*)$ es la siguiente:

$$(T_r^*) = 1 + m(1 - T_r^*) + q(1 - T_r^*)^2 \qquad \text{(II.19)}$$

Debido al cambio matematico realizado, al pasar de una funcion racional (presente en PR-mod), a una funcion cuadratica en el calculo de a y b, el modelo tiene una ligera desviación en los resultados. Disponiendo de todos los parámetros necesarios para hacer uso de este modelo, se procede a realizar una obtención de parámetros optimos, al minimizar de nueva cuenta la funcion objetivo:

$$f(T_c^*, P_c^*, m, q, o, n) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{{}^{liq}_{i,calc} - {}^{liq}_{i,exp}}{{}^{liq}_{i,exp}}\right| + \frac{1}{m}\sum_{j=1}^{m}\left|\frac{P_{j,calc}^{vap} - P_{j,exp}^{vap}}{P_{j,exp}^{vap}}\right| \qquad \text{(II.20)}$$

Este ajuste, se realiza mediante la herramienta de optimizacion incorporada en el programa Excel, Solver, al resolver la ecuación simultaneamente para cada temperatura a la cual existe un dato experimental (ya sea presión de vapor o densidad de líquido saturado) obteniendo de manera conjunta los parámetros (T_c*, P_c*, ***m***, ***q***, ***o*** y ***n***) con una ligera modificación en sus valores iniciales.

Las siguientes gráficas son creadas a partir la resolución de esta ecuación utilizando los parámetros ajustados con anterioridad.

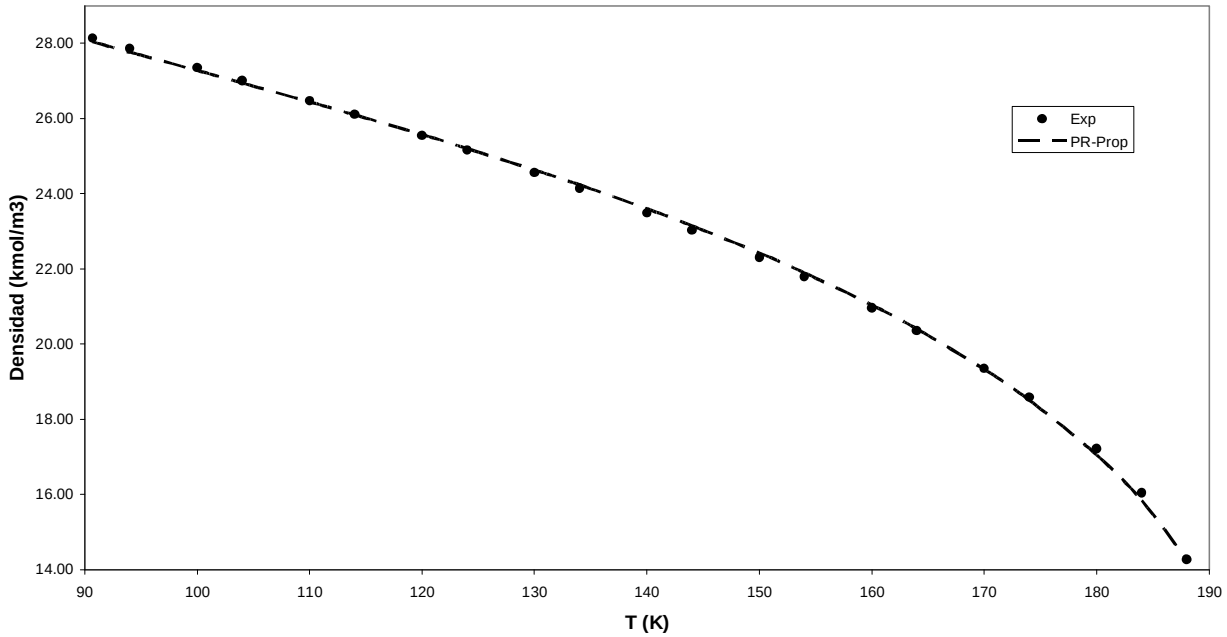


Figura II-21: Resultados de la propuesta para Peng-Robinson para la densidad de líquido saturado de metano

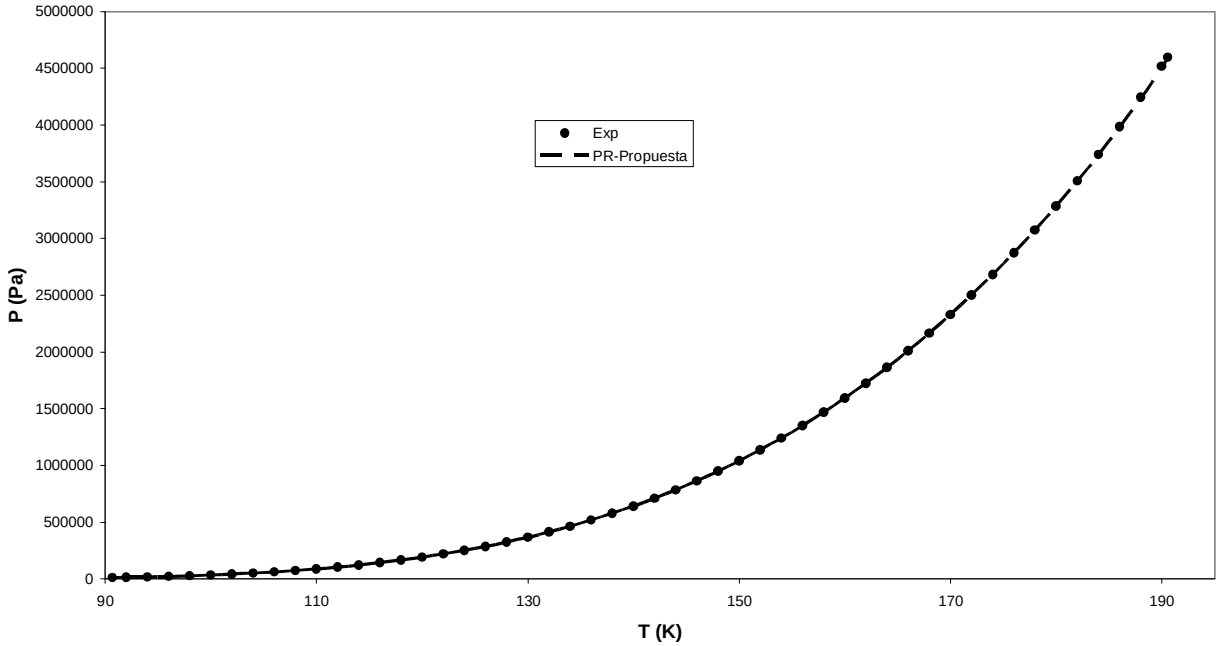


Figura II-22: Resultados de la propuesta para Peng-Robinson para la presión de vapor de metano

II.2 – Sistemas a Revisar

La importancia del modelado de hidrocarburos en la industria petrolera va desde la extracción del crudo, transportación, hasta su refinación. El crudo tiene una composición de una gran cantidad de compuestos químicos, que cubren un amplio intervalo de pesos moleculares.

Los compuestos más simples se encuentran en el gas natural, que está compuesto por alcanos de bajo peso molecular (metano hasta butano), CO_2, SO_2, N_2 y en ocasiones He, H_2 o CO.

La mayor parte del crudo está compuesto principalmente por hidrocarburos. Estos poseen una cantidad de carbonos, que va de 1 hasta 60 los cuales incluyen alcanos, iso-alcanos, cicloalcanos, bencenos y moléculas aun más complejas (insaturadas y ramificadas).

Es por su importancia en los fluidos de yacimiento que se trabajará con la descripción de la familia de los alcanos lineales, desde el metano (CH_4) hasta alcanos de alto peso molecular, como el hexatriacontano ($C_{36}H_{74}$).

Otra familia de compuestos a estudiar, se trata de los alcoholes lineales, debido a que presentan polaridad. El motivo del estudio es para comprobar la versatilidad de las ecuaciones en el modelado de estas sustancias puras. Se estudiara desde el metanol (CH_3OH) hasta el eicosanol ($C_{20}H_{41}OH$).

También entre algunos compuestos que presenten polaridad, se incluirán en el estudio a las cetonas, desde la propanona hasta los isómeros lineales de la nonanona.

De todos los compuestos mencionados con anterioridad, los parámetros de temperatura crítica, presión crítica y factor acéntrico, así como los datos experimentales de presión de vapor y densidad de líquido saturado en función de la temperatura se obtendrán a partir del DIPPR. De no haber una cantidad suficiente de datos experimentales, se recurrirá a correlaciones, ya sea para la densidad con la ecuación de Rackett:

$$^{liq} = \frac{A}{B^{\left(1+\left(1-\frac{T}{C}\right)^{D}\right)}} \qquad \text{(II.21)}$$

y en el caso de la presión de vapor, con el método de Riedel:

$$P^{vap} = \exp\left[A + \frac{B}{T} + C\ln T + DT^{E}\right] \quad \text{(II.22)}$$

Los parámetros de cada correlación para cada sustancia se obtienen en la base de datos del DIPPR presentes en el Anexo II.

Los intervalos de temperatura, número de puntos, así como información acerca de la fuente de los datos utilizados (de presión de vapor y densidad) se encuentran reportados en la Tabla II.3:

Tabla II.3: Información de datos utilizados

	Rango de T (K)		Densidad de líquido saturado		Presión de vapor	
Compuesto	T baja	T alta	Tipo de datos	Puntos	Tipo de datos	Puntos
Metano	90.7	188.0	Experimentales	21	Experimentales	52
Etano	124.0	304.0	Experimentales y Calculados	18	Experimentales	77
Propano	200.0	360.0	Experimentales	15	Experimentales	20
n-Butano	240.0	400.0	Experimentales y Calculados	18	Experimentales	29
n-Pentano	223.2	443.2	Experimentales	50	Experimentales	96
n-Hexano	263.2	477.6	Experimentales	43	Experimentales	53
n-Heptano	273.2	513.2	Experimentales	26	Experimentales	136
n-Octano	333.2	553.2	Experimentales	23	Experimentales	58
n-Nonano	310.9	581.2	Experimentales y Calculados	42	Experimentales y Calculados	73
n-Decano	323.2	603.2	Experimentales	29	Experimentales y Calculados	73
n-Undecano	353.2	606.0	Experimentales y Calculados	43	Experimentales y Calculados	59
n-Dodecano	373.2	643.2	Experimentales	28	Experimentales y Calculados	50
n-Tridecano	383.2	659.2	Experimentales y Calculados	30	Experimentales y Calculados	60
n-Tetradecano	383.2	658.2	Experimentales y Calculados	18	Experimentales y Calculados	35
n-Pentadecano	393.2	693.2	Experimentales y Calculados	24	Experimentales y Calculados	43
n-Hexadecano	418.2	703.2	Experimentales y Calculados	24	Experimentales y Calculados	53
n-Heptadecano	433.2	723.2	Experimentales y Calculados	30	Experimentales y Calculados	33
n-Octadecano	443.2	743.2	Experimentales y Calculados	30	Experimentales y Calculados	33
n-Nonadecano	458.2	727.2	Experimentales y Calculados	30	Experimentales y Calculados	33
n-Eicosano	463.2	743.2	Experimentales y Calculados	22	Experimentales y Calculados	66
n-Uneicosano	473.2	763.2	Calculados	30	Experimentales y Calculados	30
n-Docosano	488.2	778.2	Calculados	30	Experimentales y Calculados	30
n-Tricosano	493.2	783.2	Calculados	30	Experimentales y Calculados	30
n-Tetracosano	503.2	793.2	Calculados	30	Experimentales y Calculados	30
n-Pentacosano	513.2	803.2	Calculados	30	Experimentales y Calculados	33
n-Hexacosano	523.2	803.2	Calculados	30	Experimentales y Calculados	33
n-Heptacosano	533.2	815.2	Calculados	30	Experimentales y Calculados	30
n-Octacosano	543.2	817.2	Calculados	30	Experimentales y Calculados	33
n-Nonacosano	543.2	823.2	Calculados	30	Experimentales y Calculados	33
n-Triacontano	553.2	813.2	Calculados	30	Experimentales y Calculados	33
n-Dotriacontano	563.2	839.2	Calculados	30	Experimentales y Calculados	33
n-Hexatriacontano	593.2	849.2	Calculados	30	Experimentales y Calculados	30
Metanol	263.1	490.0	Experimentales y Calculados	36	Experimentales	71
Etanol	273.1	273.2	Experimentales	38	Experimentales	69
1-Propanol	293.2	505.0	Experimentales y Calculados	36	Experimentales	87

1-Butanol	303.2	535.0	Experimentales y Calculados	30	Experimentales	75
1-Pentanol	320.0	560.0	Experimentales y Calculados	28	Experimentales	46
1-Hexanol	333.2	603.2	Experimentales y Calculados	28	Experimentales y Calculados	40
1-Heptanol	333.2	623.2	Experimentales y Calculados	30	Experimentales y Calculados	59
1-Octanol	360.0	640.0	Experimentales y Calculados	30	Experimentales y Calculados	69
1-Nonanol	373.2	658.2	Calculados	22	Experimentales y Calculados	53
1-Decanol	383.2	673.2	Experimentales y Calculados	24	Experimentales y Calculados	45
1-Undecanol	403.2	693.2	Experimentales y Calculados	30	Experimentales y Calculados	30
1-Dodecanol	413.2	708.2	Experimentales y Calculados	24	Experimentales y Calculados	76
1-Tridecanol	423.2	728.2	Experimentales y Calculados	22	Experimentales	66
1-Tetradecanol	433.2	723.2	Experimentales y Calculados	24	Experimentales y Calculados	78
1-Pentadecanol	443.2	753.2	Calculados	24	Experimentales	18
1-Hexadecanol	453.2	743.2	Experimentales y Calculados	30	Experimentales y Calculados	42
1-Heptadecanol	465.0	760.0	Calculados	24	Experimentales	59
1-Octadecanol	473.2	763.2	Experimentales y Calculados	30	Experimentales	38
1-Nonadecanol	490.0	780.0	Calculados	30	Experimentales y Calculados	33
1-Eicosanol	493.2	783.2	Calculados	30	Experimentales y Calculados	33
Propanona (Acetona)	243.15	503.35	Experimentales	35	Experimentales	111
Butanona	257.00	533.15	Experimentales y Calculados	30	Experimentales	79
2-Pentanona	283.15	553.15	Experimentales y Calculados	33	Experimentales	91
3-Pentanona	288.15	553.15	Experimentales y Calculados	36	Experimentales	80
2-Hexanona	298.15	577.15	Experimentales y Calculados	30	Experimentales y Calculados	51
3-Hexanona	293.15	572.05	Experimentales y Calculados	30	Experimentales y Calculados	108
2-Heptanona	313.15	599.15	Experimentales y Calculados	30	Experimentales y Calculados	124
3-Heptanona	323.00	597.00	Experimentales y Calculados	30	Experimentales y Calculados	33
4-Heptanona	313.15	595.15	Experimentales y Calculados	24	Experimentales y Calculados	57
2-Octanona	333.15	619.15	Experimentales y Calculados	30	Experimentales y Calculados	49
3-Octanona	323.30	613.25	Experimentales y Calculados	30	Experimentales y Calculados	33
4-Octanona	323.30	613.30	Experimentales y Calculados	30	Experimentales y Calculados	33
2-Nonanona	343.15	637.00	Experimentales y Calculados	30	Experimentales y Calculados	53
3-Nonanona	343.15	638.35	Experimentales y Calculados	30	Experimentales y Calculados	33
4-Nonanona	343.15	635.15	Calculados	30	Experimentales y Calculados	33
5-Nonanona	333.75	629.75	Experimentales y Calculados	30	Experimentales y Calculados	53
Ciclohexano	280.15	529.15	Experimentales	27	Experimentales	118
Benceno	278.70	561.15	Experimentales	123	Experimentales	143
Dióxido de Azufre	233.15	413.15	Experimentales	30	Experimentales	41
Dietiléter	273.15	463.15	Experimentales	31	Experimentales	52

II.3 – Procedimiento de comparación:

En este estudio se comparó los resultados del cálculo de densidad de líquido saturado así como de presión de vapor para 32 alcanos lineales, 20 alcoholes primarios lineales, 16 cetonas lineales y otros, a diferentes temperaturas. Un método de comparación se puede apreciar en la construcción de gráficas de Y vs T (donde Y es el resultado, ya sea la densidad o la presión).

Otro método de comparación es en la obtención de la desviación relativa de cada punto, con respecto a la temperatura:

$$\%D = 100 * \frac{{}^{liq}_{i,calc} - {}^{liq}_{i,exp}}{{}^{liq}_{i,exp}} \qquad \text{(II.23)}$$

$$\%D_P = 100 * \frac{P^{vap}_{j,calc} - P^{vap}_{j,exp}}{P^{vap}_{j,exp}} \qquad \text{(II.24)}$$

Por último, para cada sustancia, se obtiene una desviación porcentual absoluta promedio (%AAD) de todos los datos para cada modelo; el cual nos representa el valor global del error presente, ya sea para la presión de vapor o la densidad de líquido saturado:

$$\%AAD = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^{n} \left| \frac{{}^{liq}_{i,calc} - {}^{liq}_{i,exp}}{{}^{liq}_{i,exp}} \right| \qquad \text{(II.6)}$$

$$\%AAD_P = \frac{100}{m} \sum_{j=1}^{m} \left| \frac{P^{vap}_{j,calc} - P^{vap}_{j,exp}}{P^{vap}_{j,exp}} \right| \qquad \text{(II.7)}$$

Capitulo III: Resultados y Discusión

III.1 – Resultados Alcanos:

A continuación se encuentran tabulados los parámetros de cada uno de los modelos (PR, PR-f, PR-mod y PR-prop) para la familia de los alcanos lineales hasta C_{36}. Los parámetros de PR fueron obtenidos a partir de la base de datos de la DIPPR, mientras que para PR-f, PR-mod y PR-prop se obtuvieron mediante los ajustes previamente descritos.

Se puede observar que en el caso de PR-prop, al tratarse de compuestos no polares, hace falta la presencia de el parámetro $\boldsymbol{q}$ que proporciona la interacción polar en el parámetro de atracción a.

Tabla III.1: Parámetros utilizados para la resolución de cada uno de los modelos para la familia de alcanos.

	PR			PR-f			PR-mod							PR-prop					
Compuesto	T_c (K)	P_c (bar)	ω	T_c' (K)	P_c' (bar)	ω '	η_P	μ_P	η_ω	μ_ω	j_1	j_2	j_3	T_c* (K)	P_c* (bar)	m	q	n	o
Metano	190.6	46.0	0.0115	189.6	43.5	0.0082	-210.48	1.344	0.843	-4.38E-03	194.67	-0.1626	7.96E-04	192.8	48.8	0.857	---	0.6214	-0.6750
Etano	305.3	48.7	0.0995	304.6	47.4	0.1012	-251.24	0.983	1.073	-3.18E-03	311.78	-0.1346	4.02E-04	308.2	51.9	0.984	---	0.6645	-0.6215
Propano	369.8	42.5	0.1523	369.8	41.8	0.1552	-223.39	0.720	1.277	-3.02E-03	390.42	-0.2244	4.89E-04	375.3	46.5	1.112	---	0.8597	-0.7289
n-Butano	425.1	38.0	0.2002	424.4	37.2	0.2034	-208.08	0.579	1.403	-2.82E-03	452.48	-0.2308	4.24E-04	432.2	42.0	1.174	---	0.9378	-0.7349
n-Pentano	469.7	33.7	0.2515	469.4	33.6	0.2567	-196.75	0.491	1.534	-2.72E-03	493.10	-0.1822	3.11E-04	477.2	37.6	1.263	---	0.9444	-0.7144
n-Hexano	507.6	30.3	0.3013	509.1	30.6	0.2976	-184.19	0.423	1.677	-2.70E-03	537.87	-0.1934	2.95E-04	516.5	34.3	1.337	---	0.9799	-0.7097
n-Heptano	540.2	27.4	0.3495	541.4	28.1	0.3541	-178.24	0.381	1.804	-2.68E-03	571.26	-0.1833	2.60E-04	548.6	31.2	1.425	---	0.9970	-0.6939
n-Octano	568.7	24.9	0.3996	573.6	26.2	0.3839	-168.56	0.340	1.934	-2.70E-03	604.33	-0.1758	2.27E-04	577.2	28.4	1.453	---	0.9871	-0.6316
n-Nonano	594.6	22.9	0.4435	598.8	24.3	0.4383	-160.94	0.310	2.096	-2.76E-03	631.53	-0.1771	2.19E-04	603.0	26.4	1.563	---	1.0216	-0.6519
n-Decano	617.7	21.1	0.4923	623.0	22.6	0.4805	-156.99	0.289	2.174	-2.71E-03	660.46	-0.1845	2.12E-04	628.5	24.5	1.607	---	1.0854	-0.6599
n-Undecano	639.0	19.5	0.5303	645.3	21.1	0.5164	-147.19	0.261	2.320	-2.79E-03	688.75	-0.1942	2.08E-04	646.9	22.4	1.624	---	0.9478	-0.5360
n-Dodecano	658.0	18.2	0.5764	665.7	19.9	0.5555	-143.67	0.246	2.433	-2.82E-03	710.93	-0.1960	2.02E-04	666.8	21.1	1.698	---	0.9892	-0.5449
n-Tridecano	675.0	16.8	0.6174	683.1	18.7	0.5994	-137.27	0.228	2.574	-2.89E-03	743.92	-0.2446	2.37E-04	685.9	19.6	1.696	---	1.0591	-0.5251
n-Tetradecano	693.0	15.7	0.6430	701.0	17.7	0.6342	-134.14	0.217	2.639	-2.86E-03	748.78	-0.1862	1.76E-04	703.0	18.6	1.745	---	1.0162	-0.4963
n-Pentadecano	708.0	14.8	0.6863	717.5	16.9	0.6673	-129.68	0.204	2.772	-2.93E-03	765.88	-0.1855	1.71E-04	719.2	17.7	1.827	---	1.1204	-0.5429
n-Hexadecano	723.0	14.0	0.7174	732.7	16.1	0.7004	-126.04	0.194	2.872	-2.71E-03	787.39	-0.1999	1.77E-04	732.4	16.7	1.873	---	1.0437	-0.4856
n-Heptadecano	736.0	13.4	0.7697	746.7	15.3	0.7394	-121.86	0.184	3.018	-3.05E-03	799.99	-0.1893	1.63E-04	745.6	15.8	1.923	---	0.9904	-0.4445
n-Octadecano	747.0	12.7	0.8114	758.9	14.6	0.7717	-119.88	0.177	3.089	-3.05E-03	798.85	-0.1336	1.09E-04	758.4	15.0	1.908	---	1.0027	-0.4068
n-Nonadecano	758.0	12.1	0.8522	770.5	13.9	0.8090	-115.79	0.168	3.242	-3.16E-03	830.46	-0.1978	1.60E-04	768.5	14.2	1.959	---	0.9500	-0.3636
n-Eicosano	768.0	11.6	0.9069	781.5	13.3	0.8506	-113.96	0.163	3.373	-3.23E-03	839.69	-0.1878	1.49E-04	778.7	13.6	2.046	---	0.9816	-0.3807
n-Eneicosano	778.0	11.1	0.9420	794.0	12.9	0.8685	-110.58	0.155	3.430	-3.23E-03	848.39	-0.1672	1.26E-04	790.6	13.0	2.011	---	0.8601	-0.2896
n-Docosano	787.0	10.6	0.9722	804.6	12.4	0.8883	-107.02	0.148	3.487	-3.23E-03	851.45	-0.1346	9.55E-05	799.0	12.3	1.988	---	0.6448	-0.1598
n-Tricosano	796.0	10.2	1.0262	811.3	11.9	0.9552	-106.59	0.146	3.734	-3.43E-03	869.95	-0.1753	1.29E-04	807.6	12.0	2.156	---	0.9323	-0.3064
n-Tetracosano	804.0	9.8	1.0710	819.6	11.5	0.9931	-104.41	0.141	3.860	-3.50E-03	877.57	-0.1697	1.22E-04	815.5	11.5	2.197	---	0.9087	-0.2820
n-Pentacosano	812.0	9.5	1.1053	829.5	11.1	1.0124	-101.61	0.136	3.943	-3.54E-03	881.50	-0.1450	9.96E-05	826.0	11.1	2.191	---	0.9579	-0.2761
n-Hexacosano	819.0	9.1	1.1544	836.6	10.7	1.0602	-100.31	0.133	4.098	-3.63E-03	898.32	-0.1735	1.20E-04	832.2	10.7	2.268	---	0.9502	-0.2636
n-Heptacosano	826.0	8.8	1.2136	843.5	10.3	1.1097	-98.51	0.129	4.318	-3.81E-03	902.85	-0.1630	1.11E-04	838.6	10.4	2.392	---	1.0338	-0.3023
n-Octacosano	832.0	8.5	1.2375	851.3	10.0	1.1214	-95.71	0.124	4.344	-3.79E-03	910.72	-0.1589	1.05E-04	844.5	9.9	2.371	---	0.7804	-0.1855
n-Nonacosano	838.0	8.3	1.2653	861.4	9.7	1.1174	-92.82	0.119	4.321	-3.72E-03	913.25	-0.1290	7.86E-05	855.0	9.5	2.249	---	0.7263	-0.1082
n-Triacontano	844.0	8.0	1.3072	867.5	9.4	1.1649	-92.47	0.117	4.484	-3.83E-03	929.87	-0.1599	1.01E-04	860.2	9.2	2.280	---	0.6143	-0.0465
n-Dotriacontano	855.0	7.5	1.3766	879.5	8.8	1.2097	-88.14	0.110	4.662	-3.93E-03	932.40	-0.1257	7.30E-05	871.5	8.6	2.280	---	0.5818	-0.0134
n-Hexatriacontano	874.0	6.8	1.5260	905.5	7.9	1.2877	-81.32	0.098	4.965	-4.07E-03	955.97	-0.1074	5.39E-05	896.0	7.6	2.336	---	0.4072	0.1211

A continuación, se presentan gráficamente los resultados de densidad de líquido saturado, en los cuales solo se presentan los datos experimentales, así como los resultados obtenidos por las ecuaciones de PR, PR-f y PR-mod. Se omitieron los resultados derivados de PR-prop ya que estos poseen un desempeño similar que los obtenidos por el modelo PR-mod:

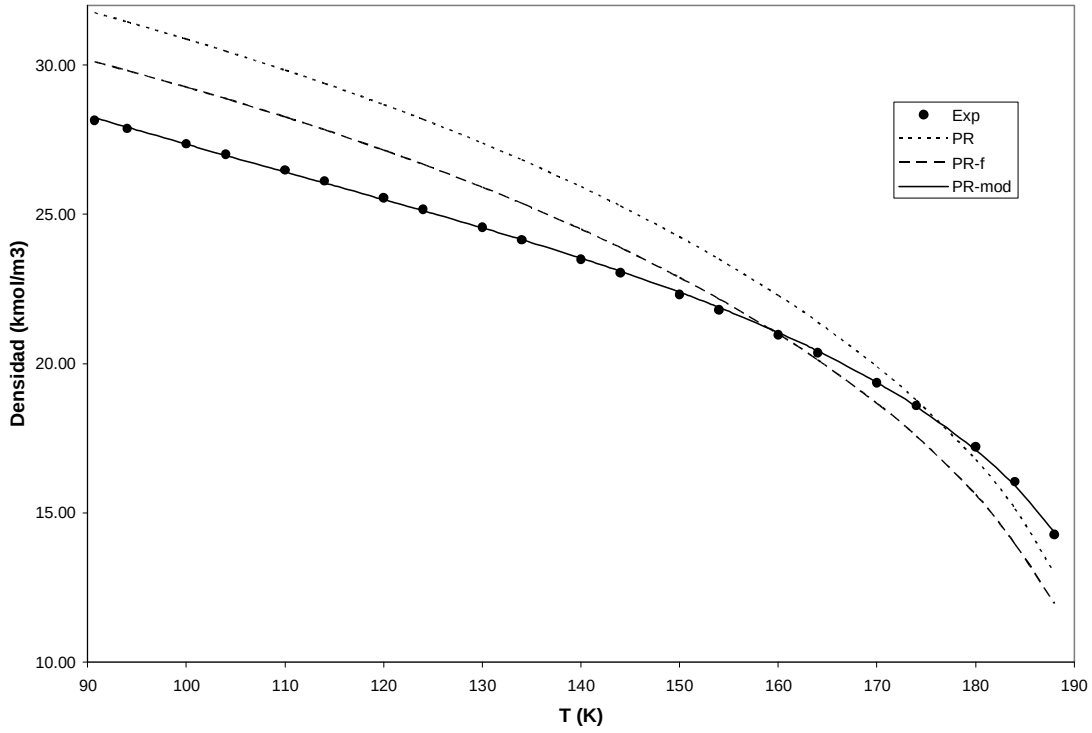


Figura III-1: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para Metano

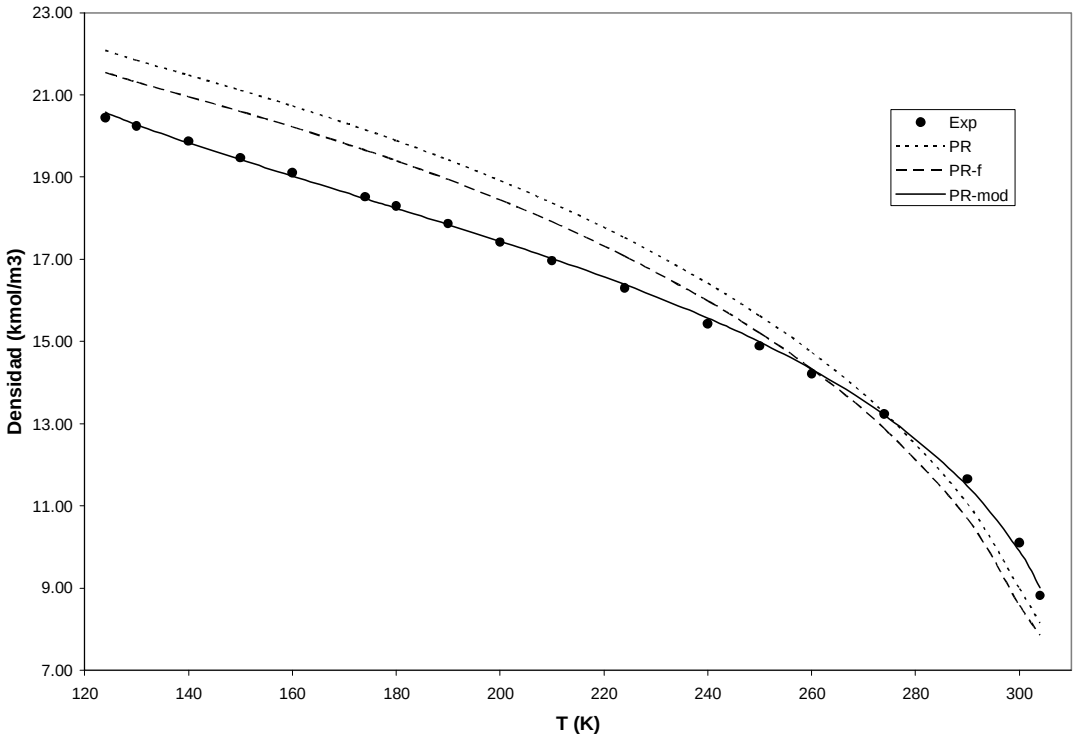


Figura III-2: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para Etano

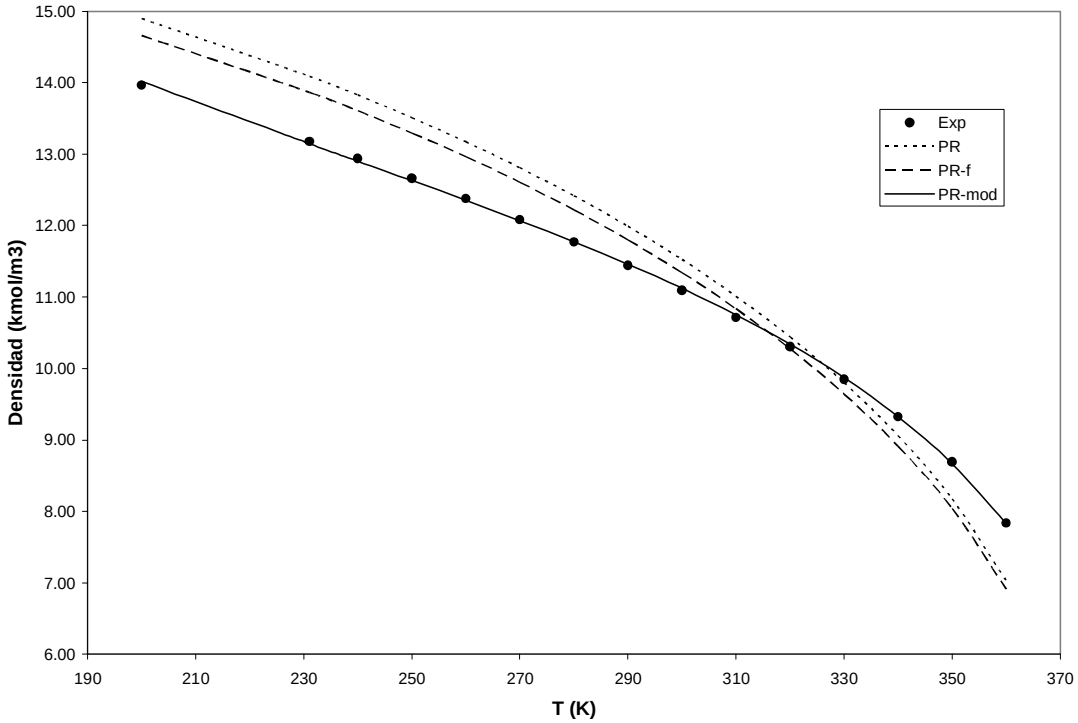


Figura III-3: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para Propano

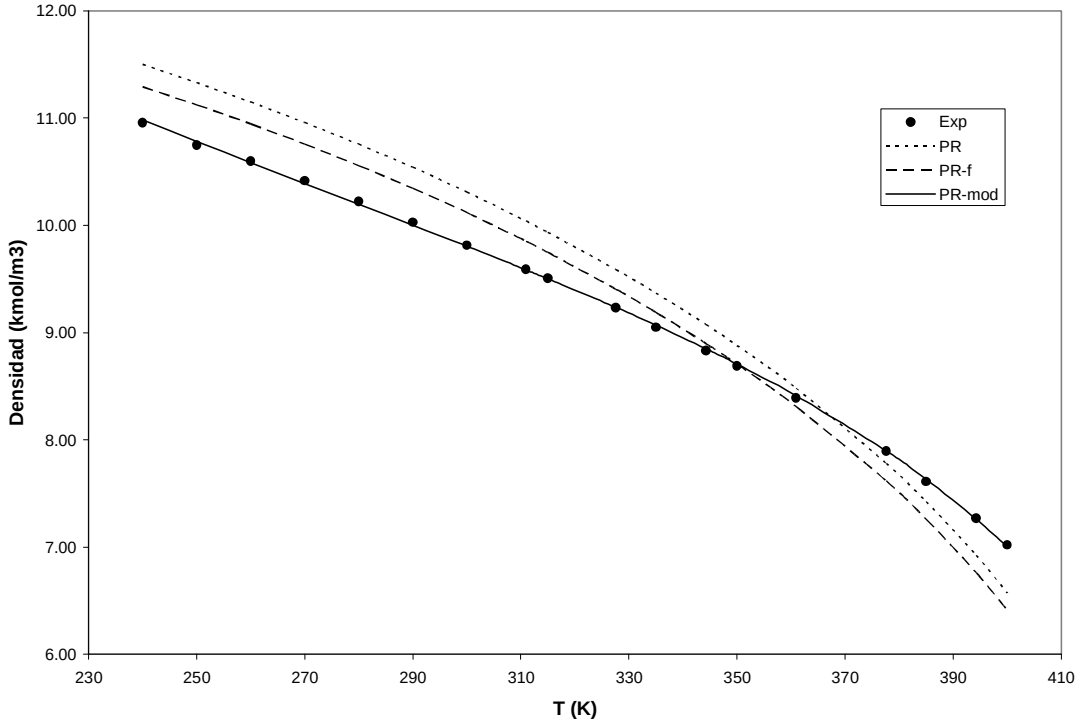


Figura III-4: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Butano

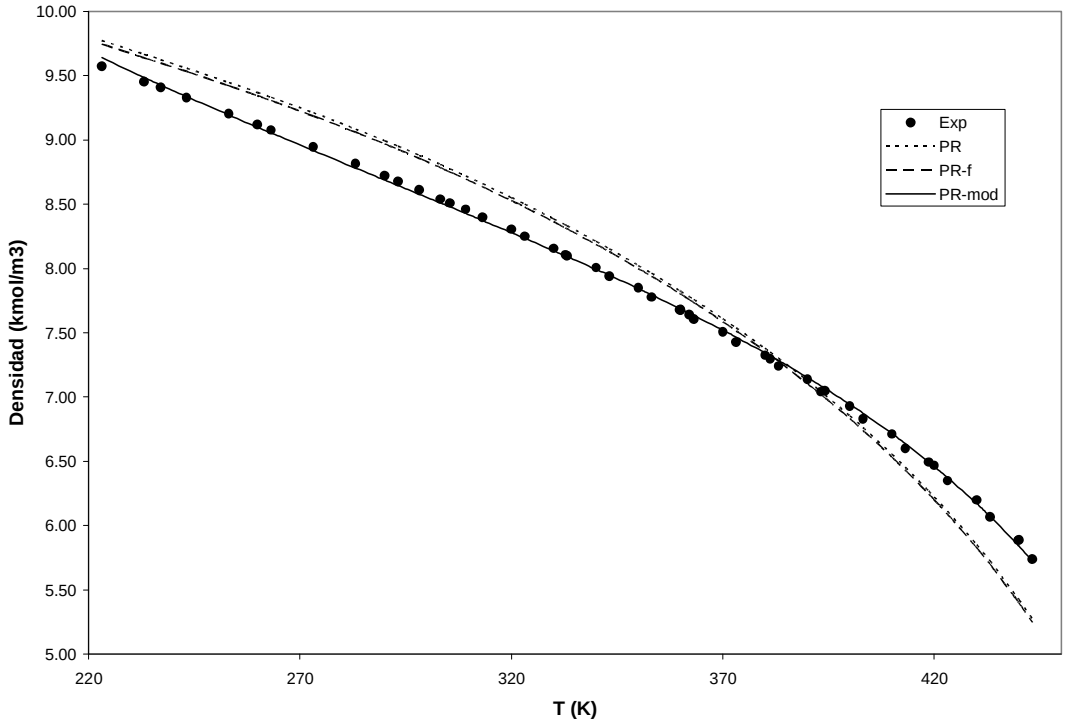


Figura III-5: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Pentano

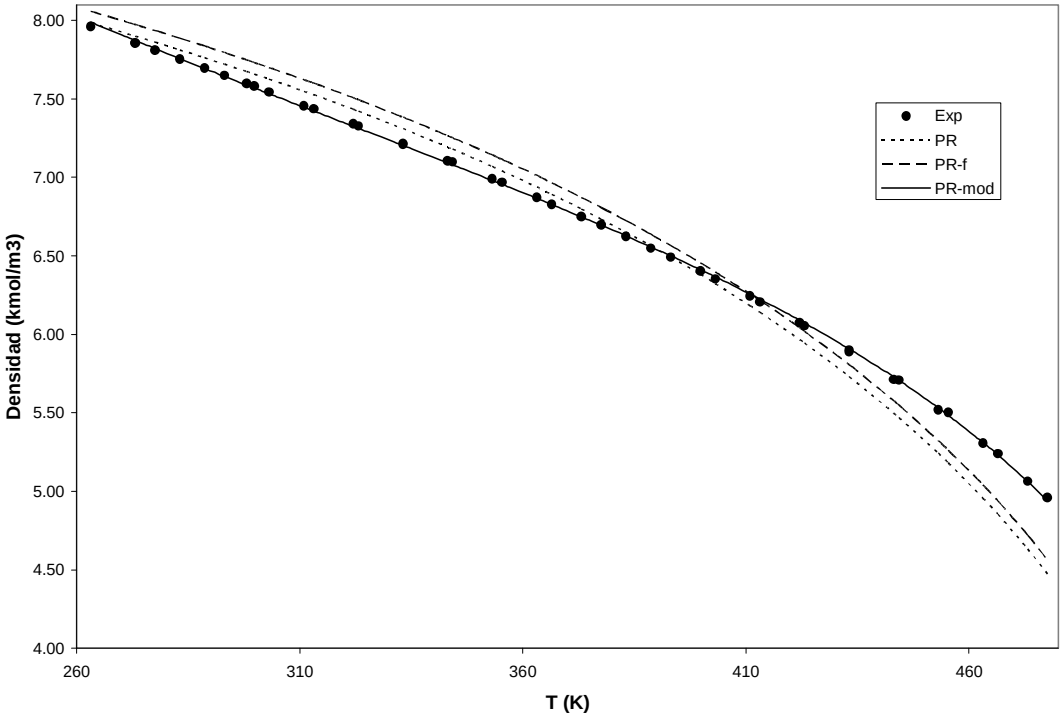


Figura III-6: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Hexano

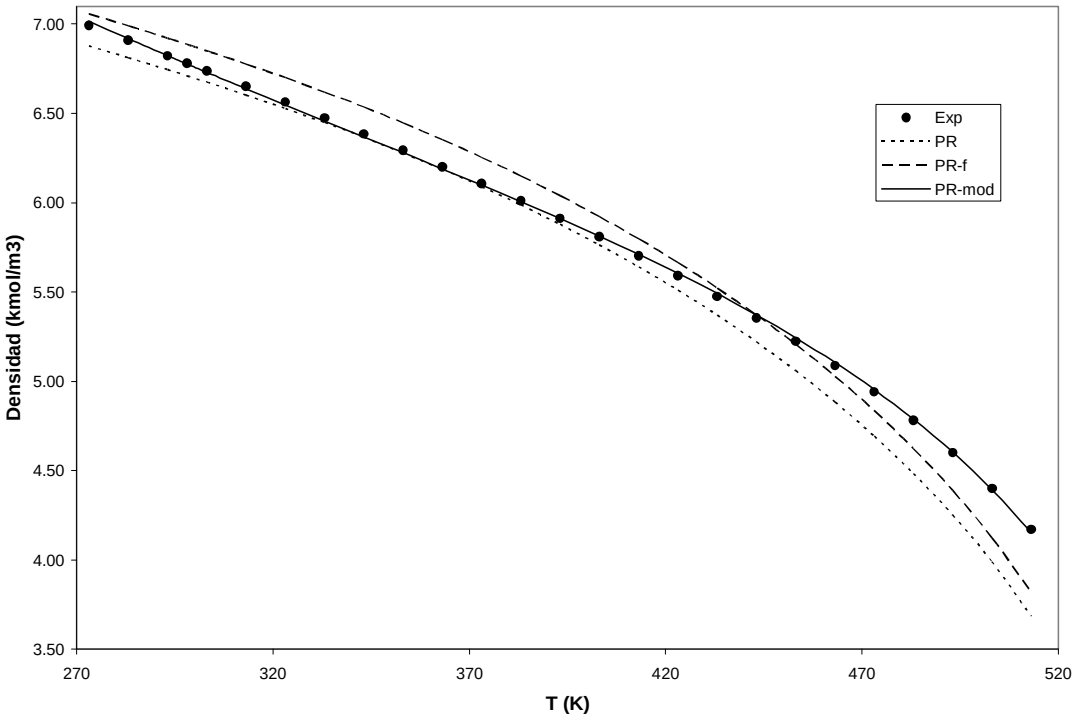


Figura III-7: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Heptano

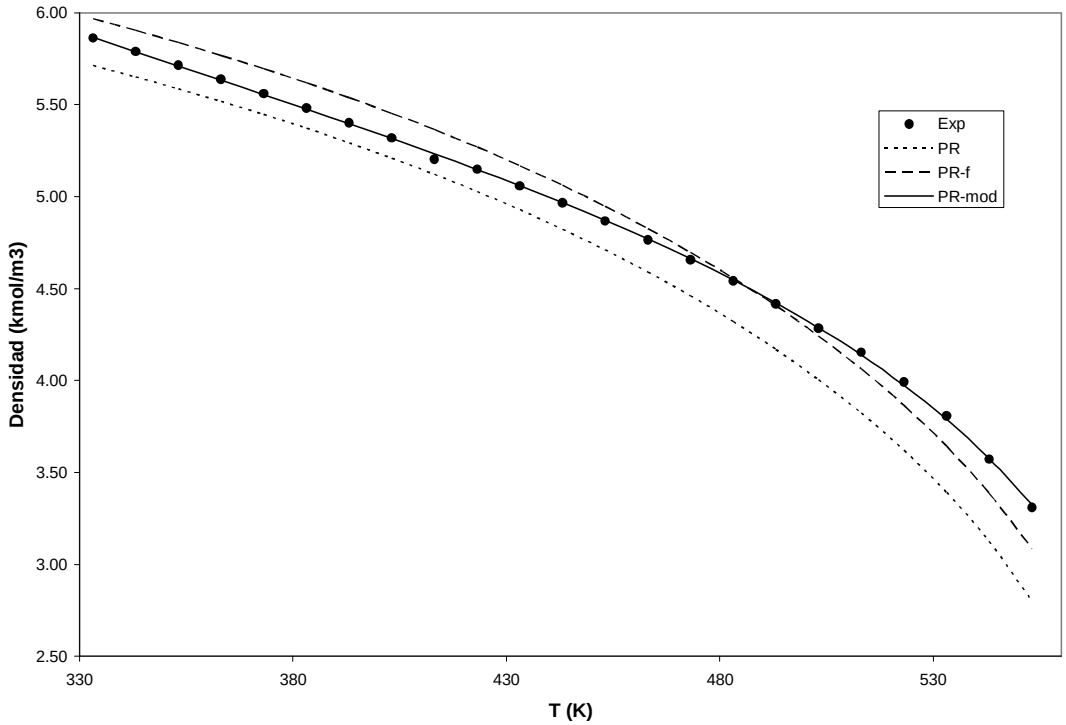


Figura III-8: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Octano

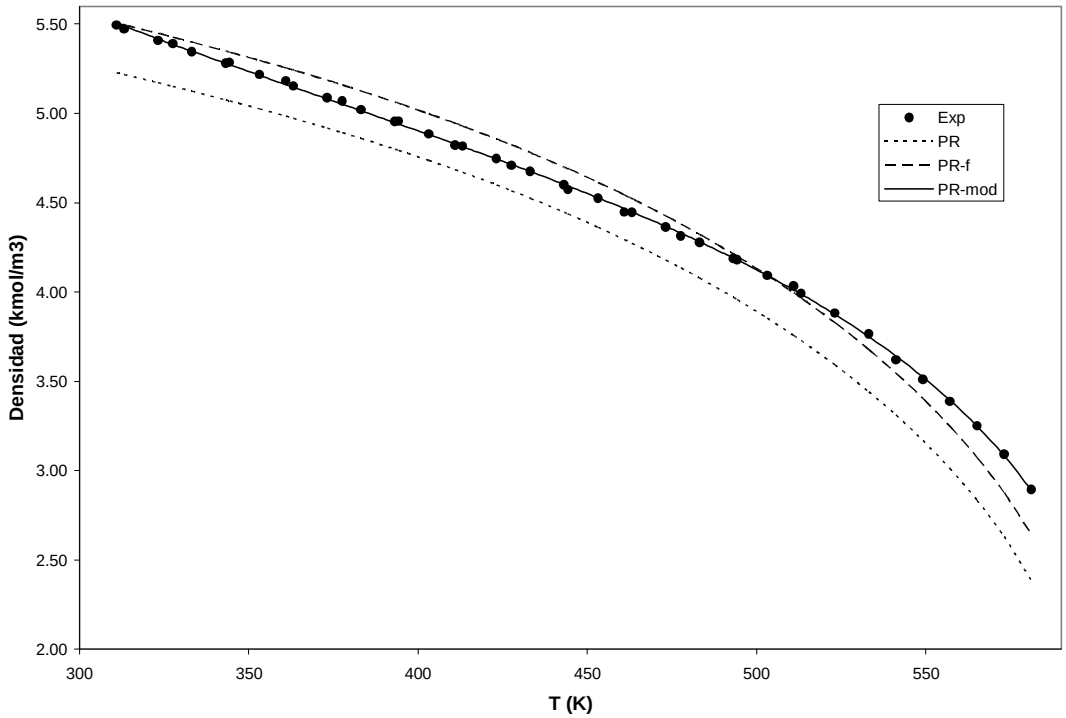


Figura III-9: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Nonano

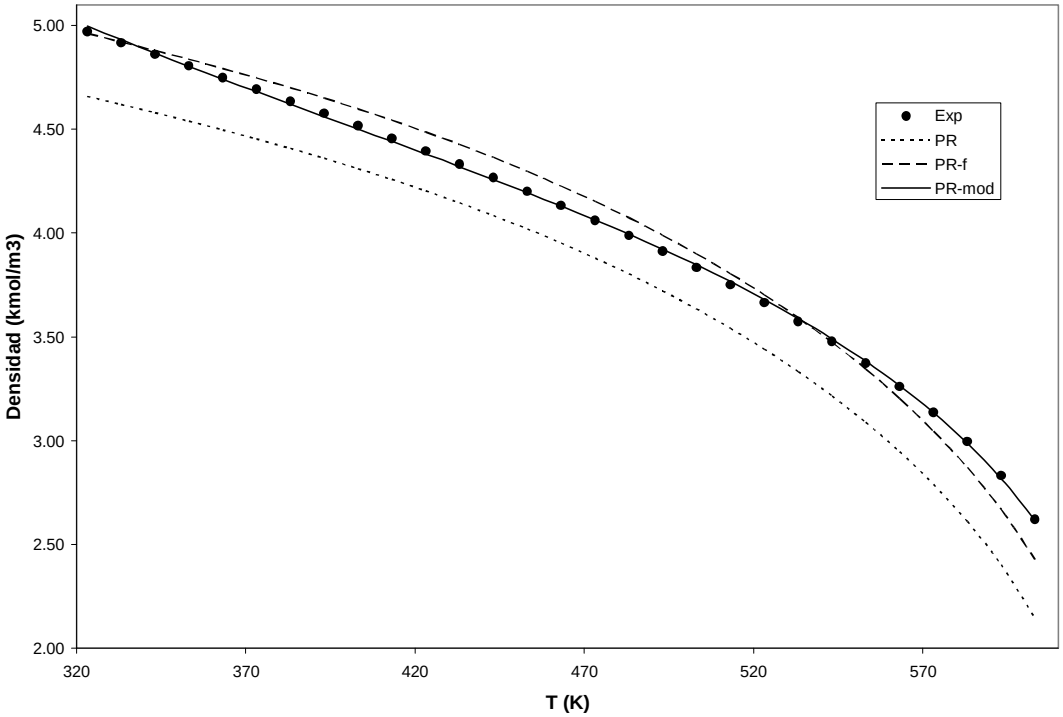


Figura III-10: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Decano

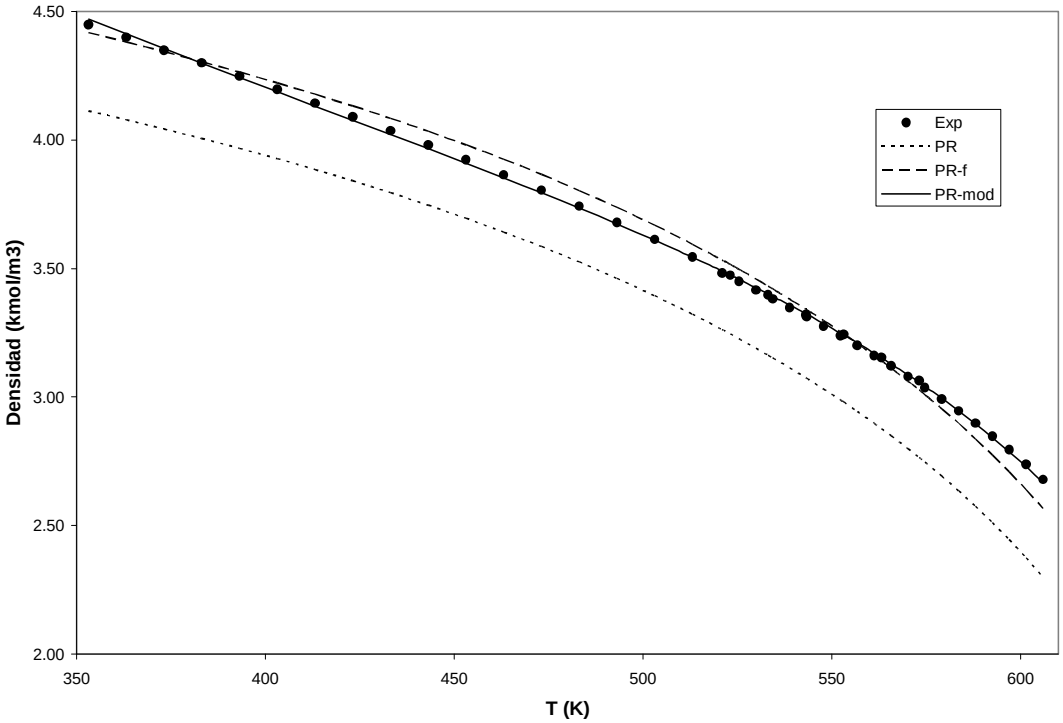


Figura III-11: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Undecano

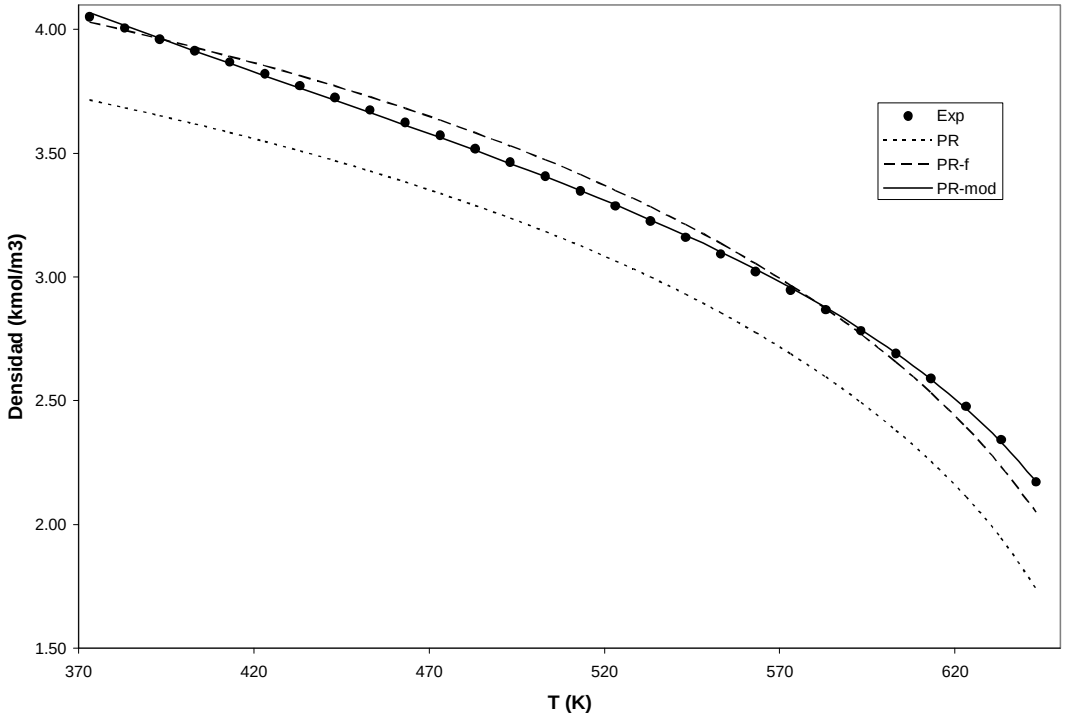


Figura III-12: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Dodecano

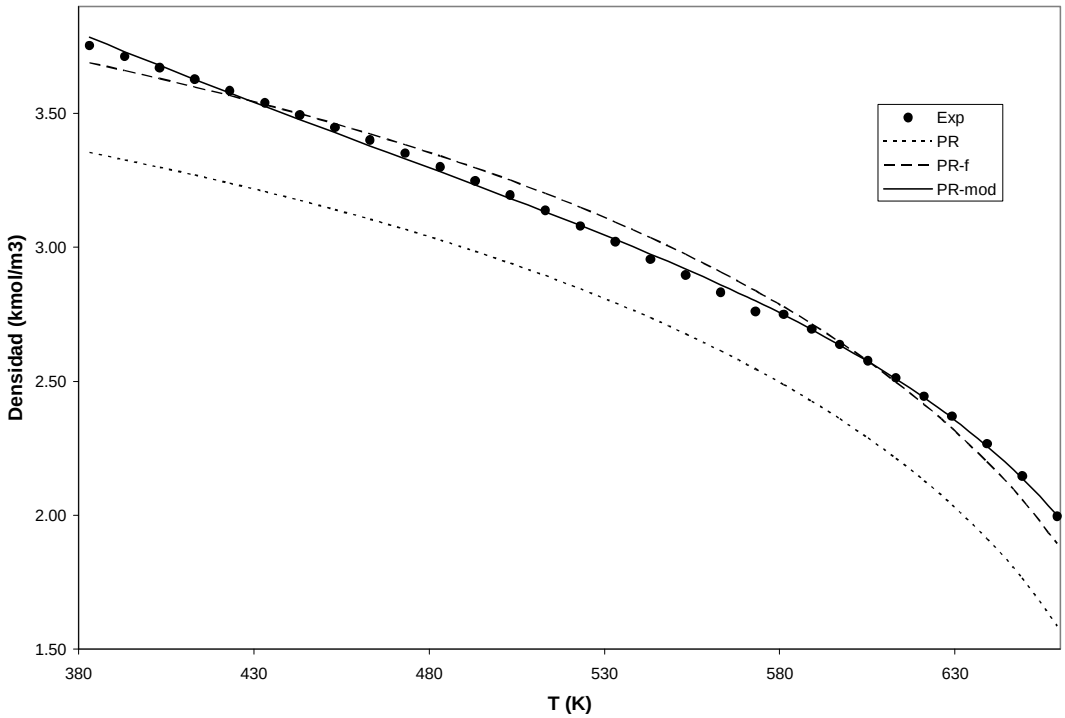


Figura III-13: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Tridecano

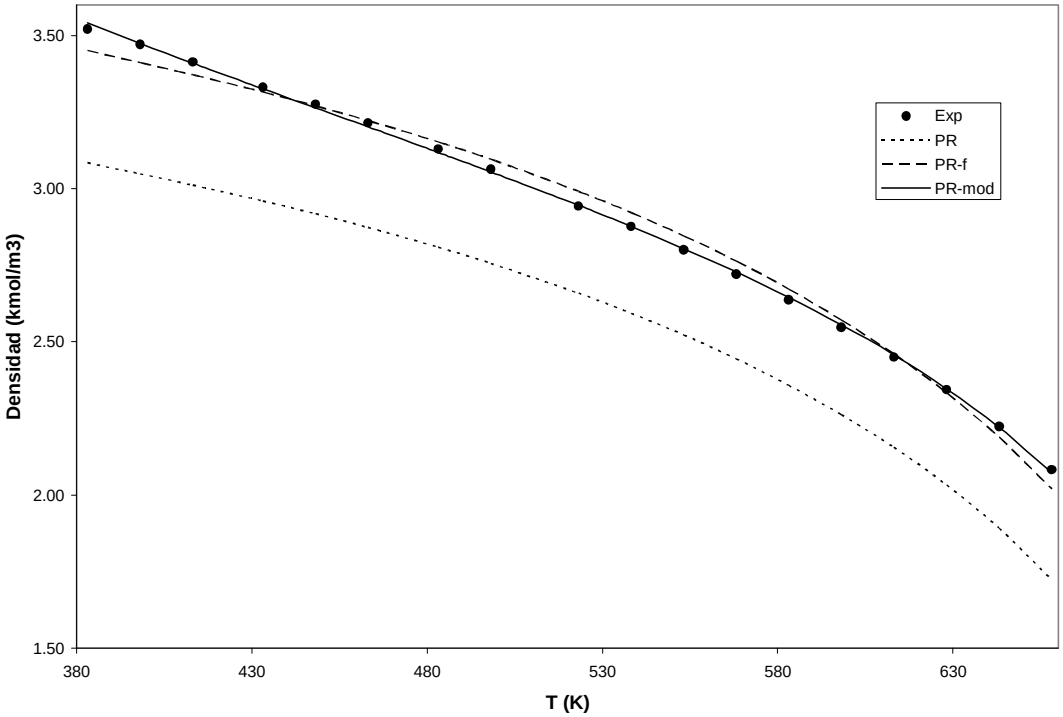


Figura III-14: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Tetradecano

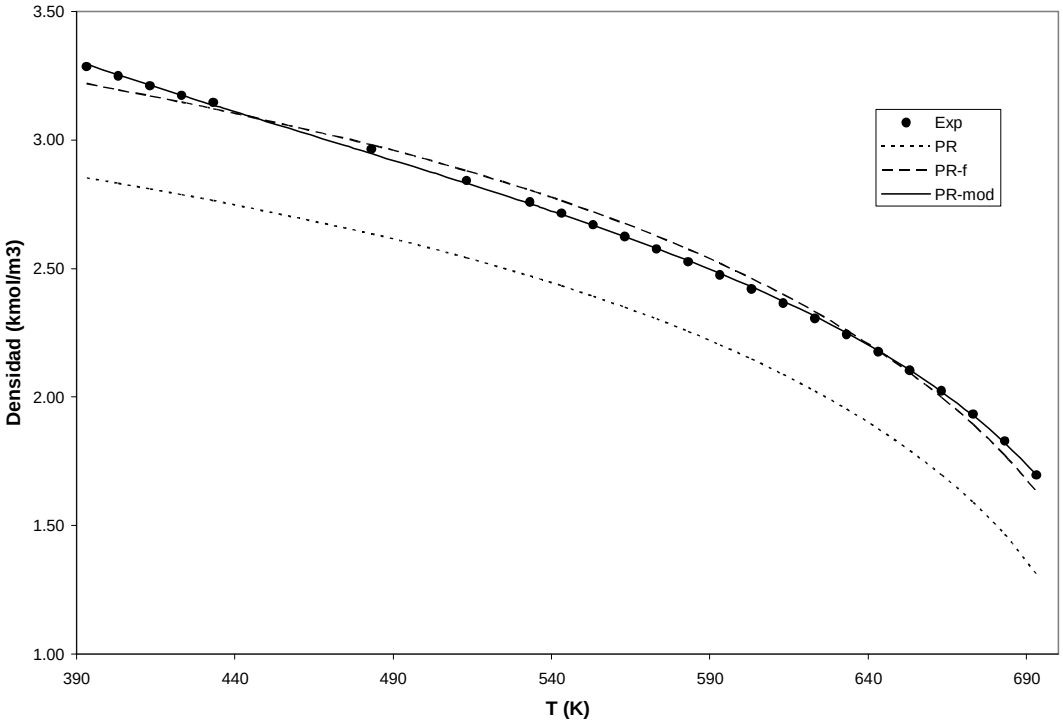


Figura III-15: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Pentadecano

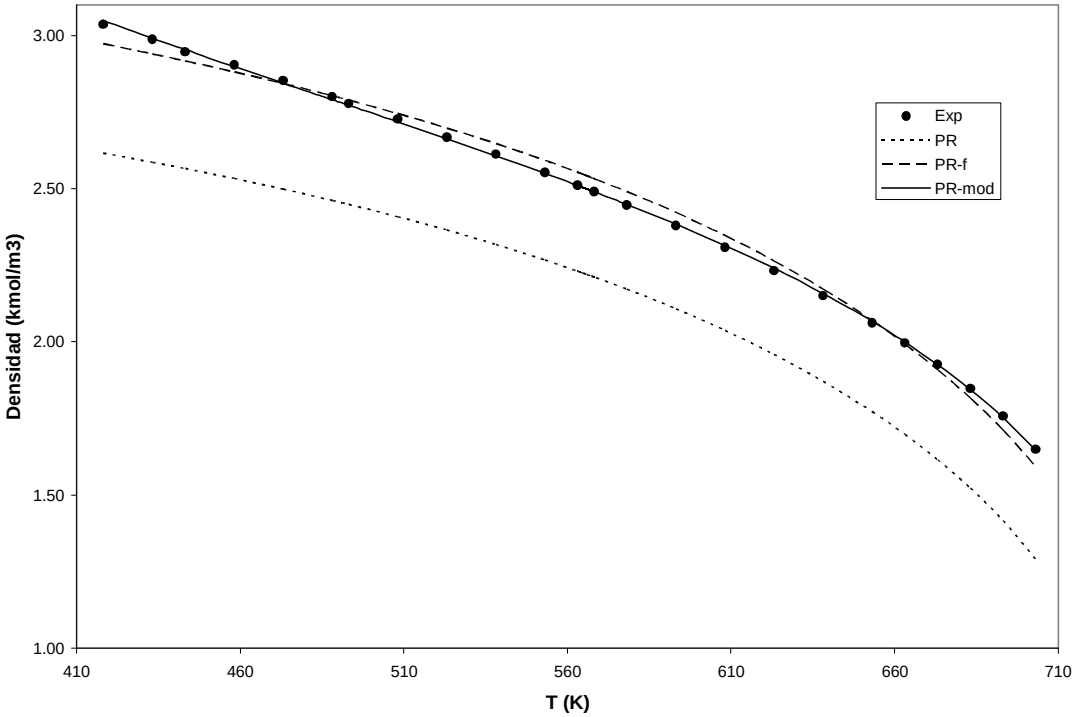


Figura III-16: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Hexadecano

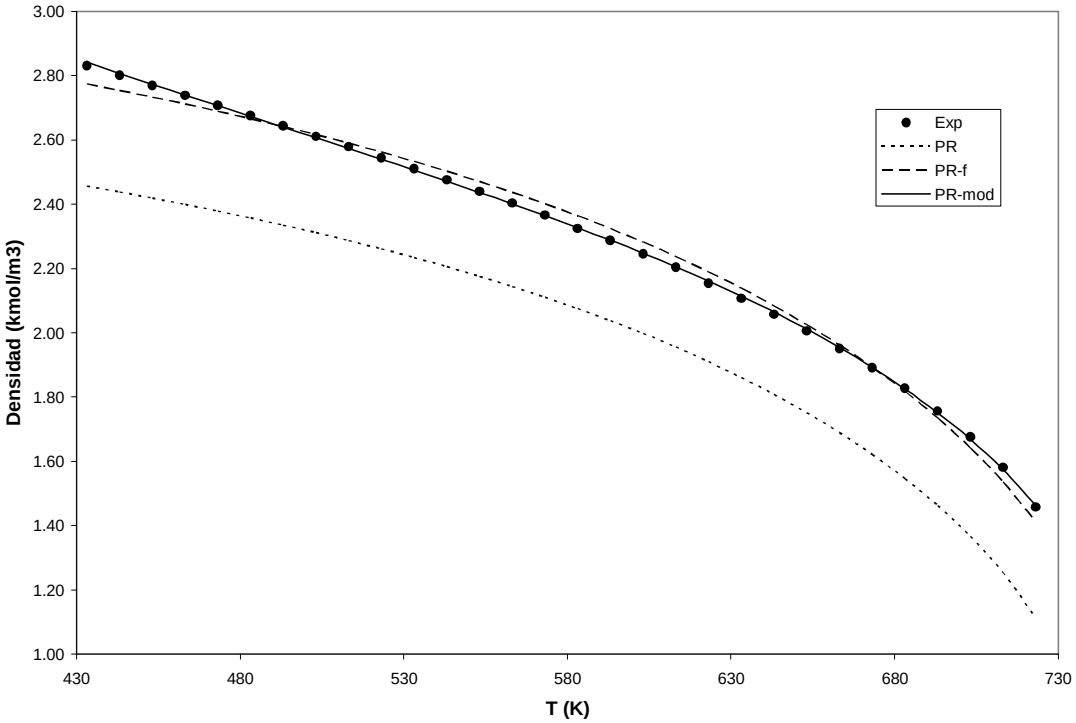


Figura III-17: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Heptadecano

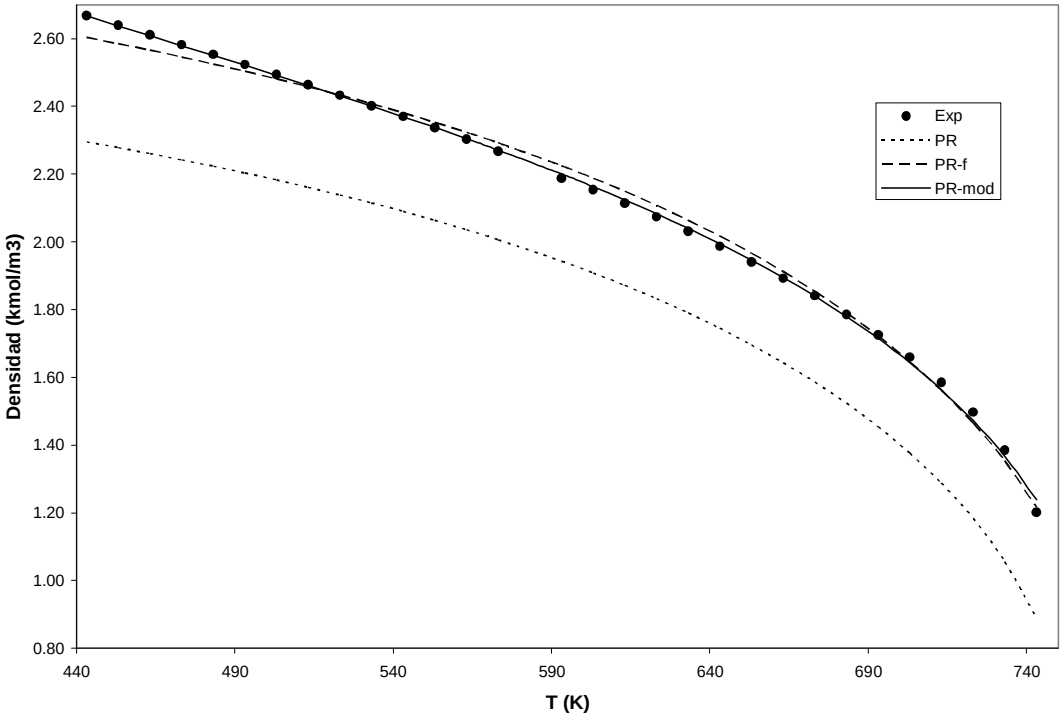


Figura III-18: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Octadecano

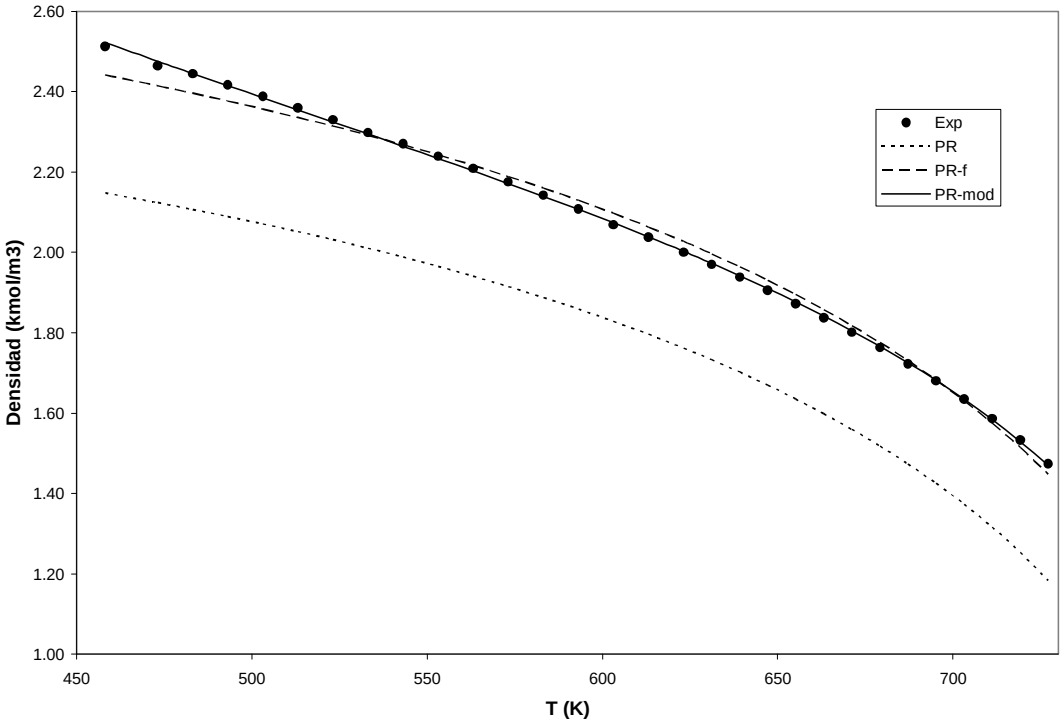


Figura III-19: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Nonadecano

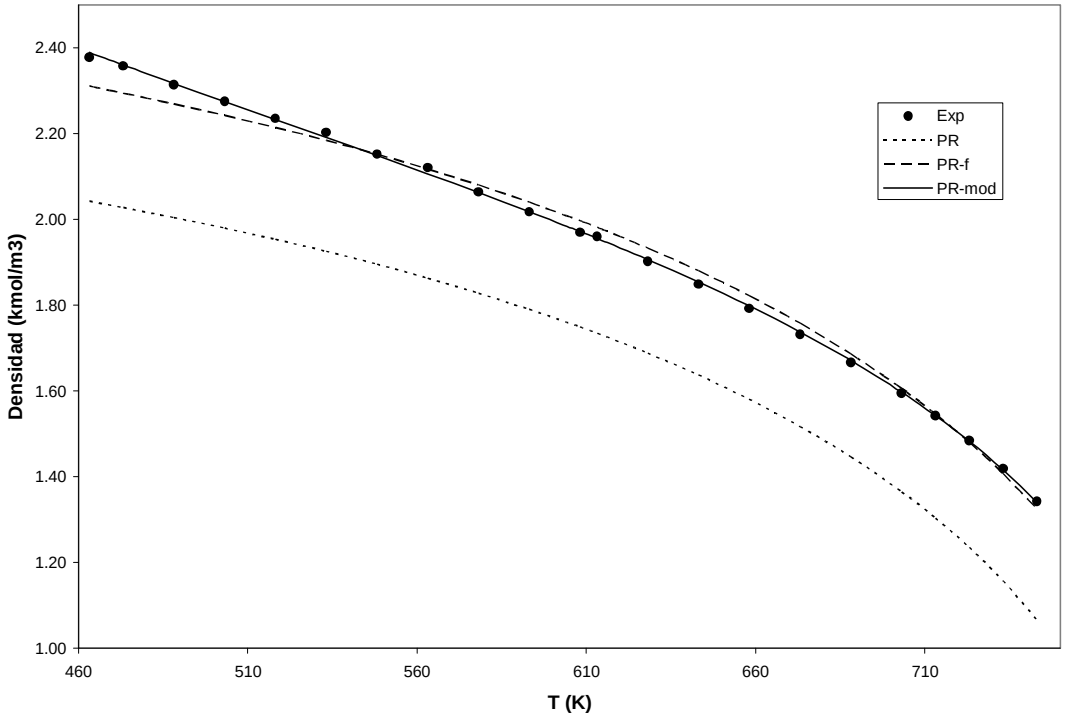


Figura III-20: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Eicosano

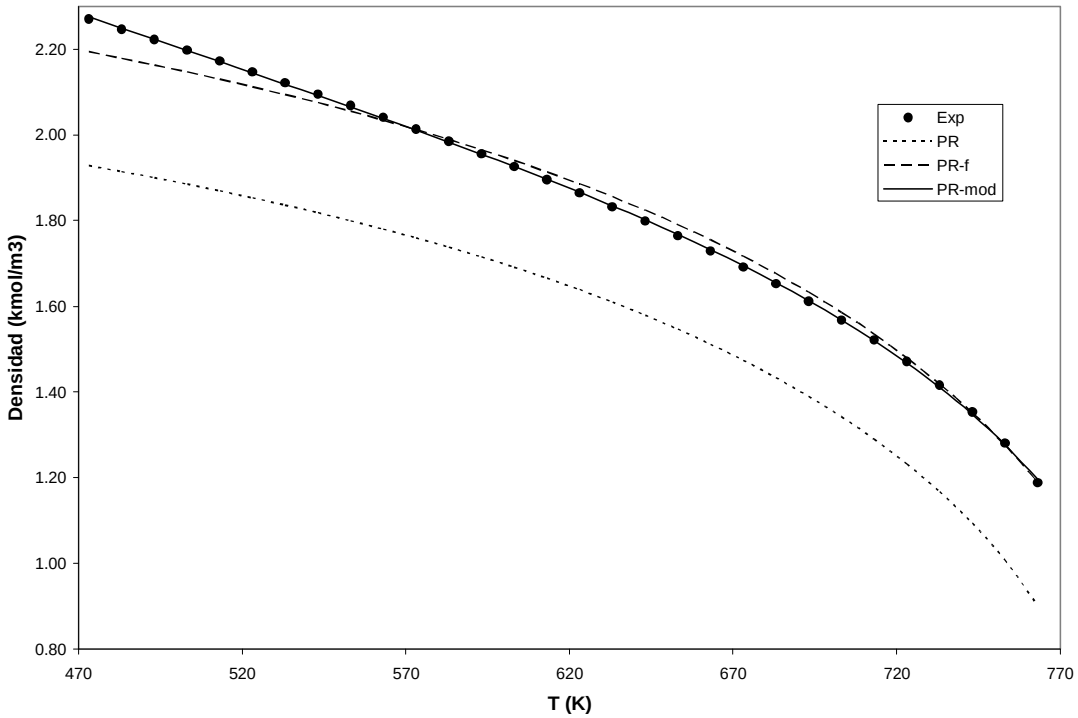


Figura III-21: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Uneicosano

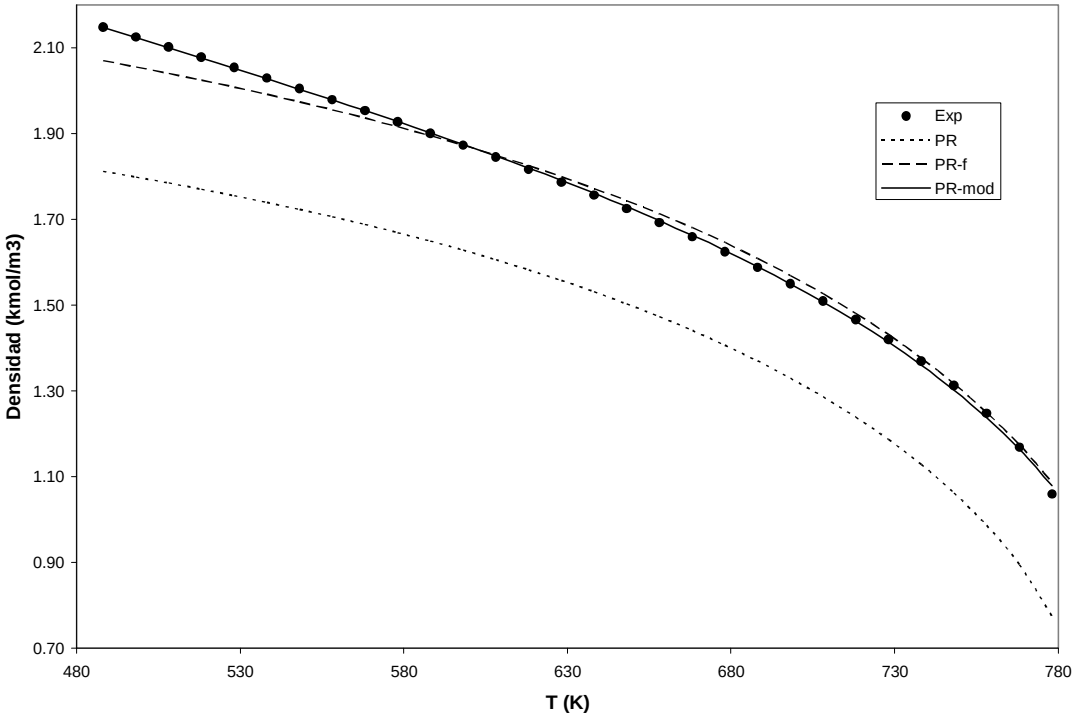


Figura III-22: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Docosano

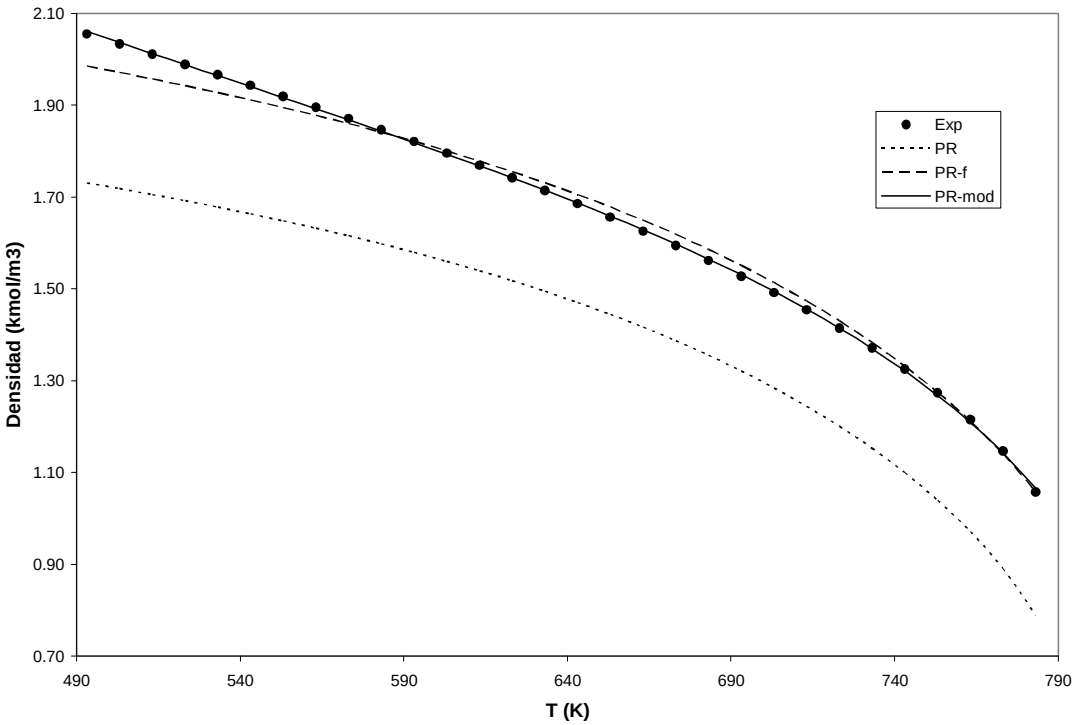


Figura III-23: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Tricosano

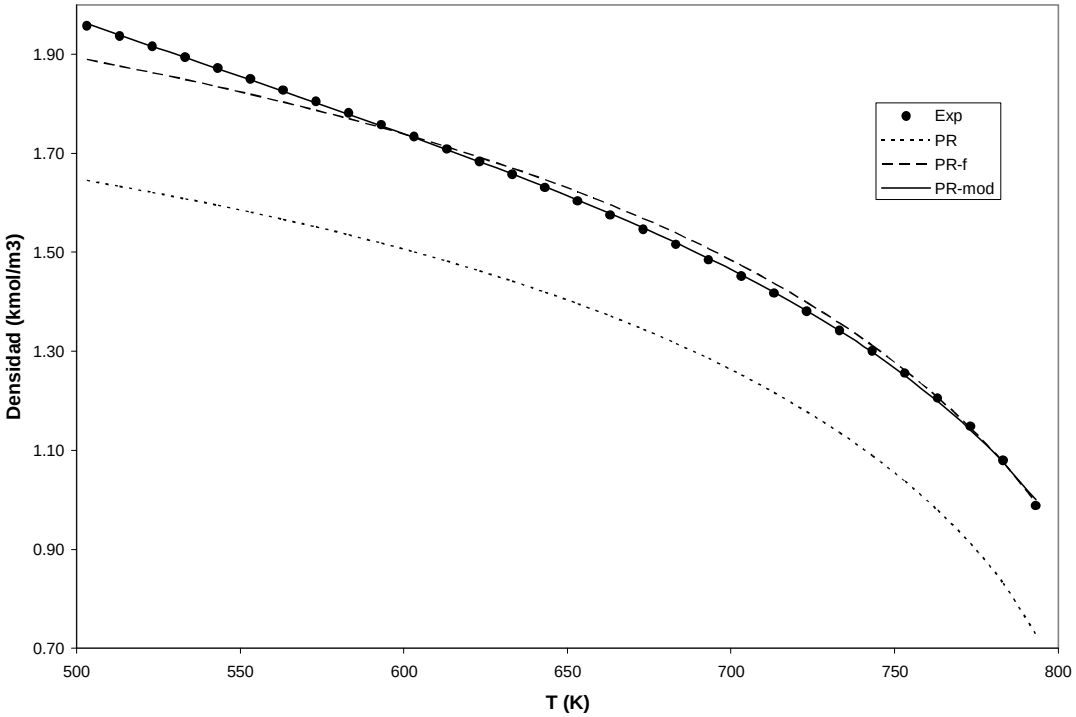


Figura III-24: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Tetracosano

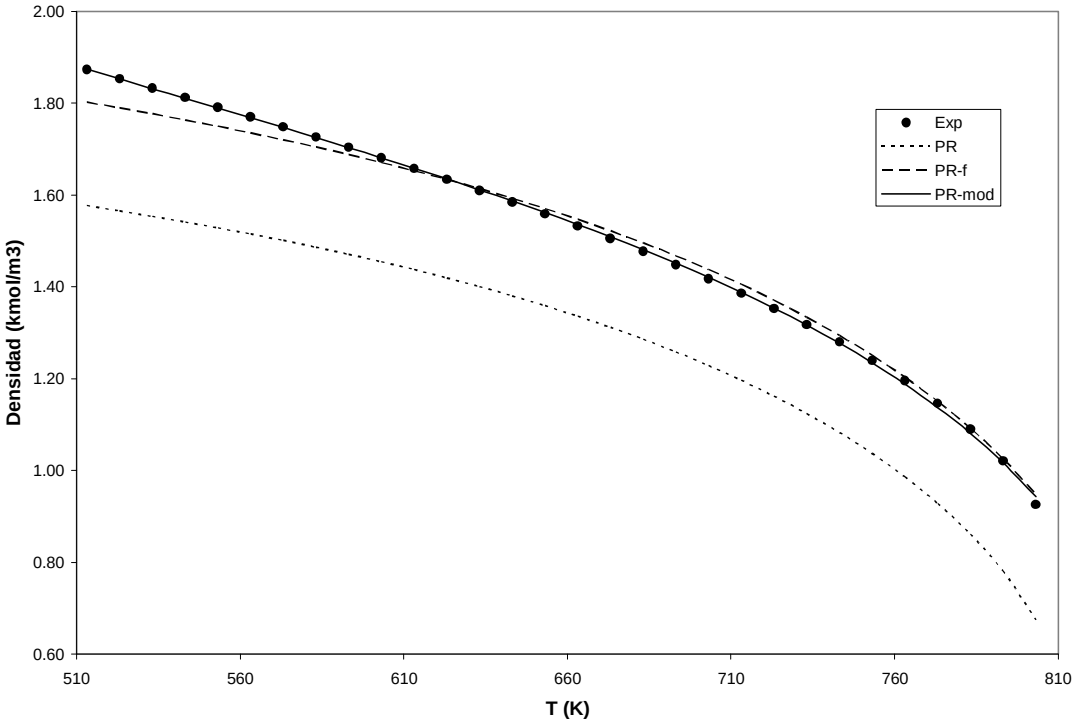


Figura III-25: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Pentacosano

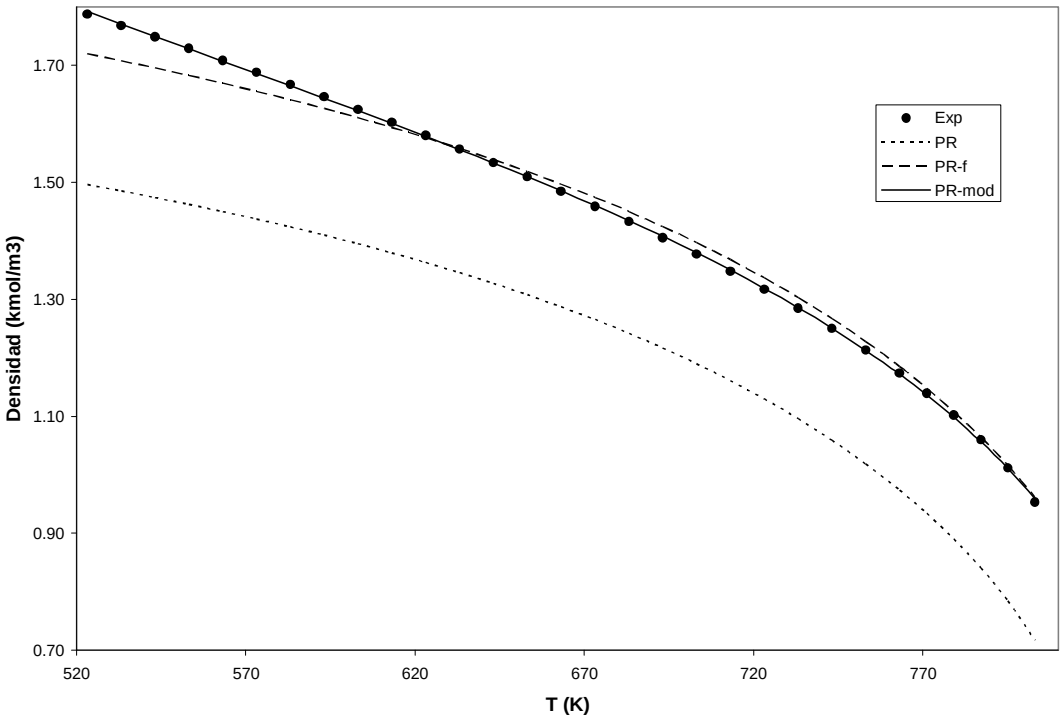


Figura III-26: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Hexacosano

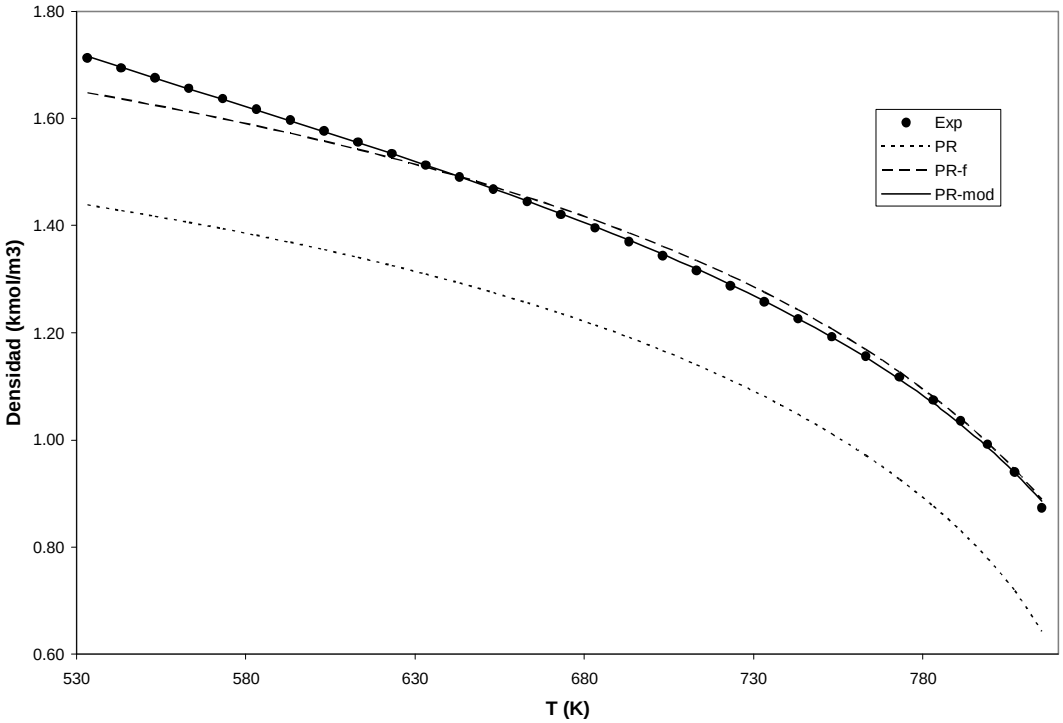


Figura III-27: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Heptacosano

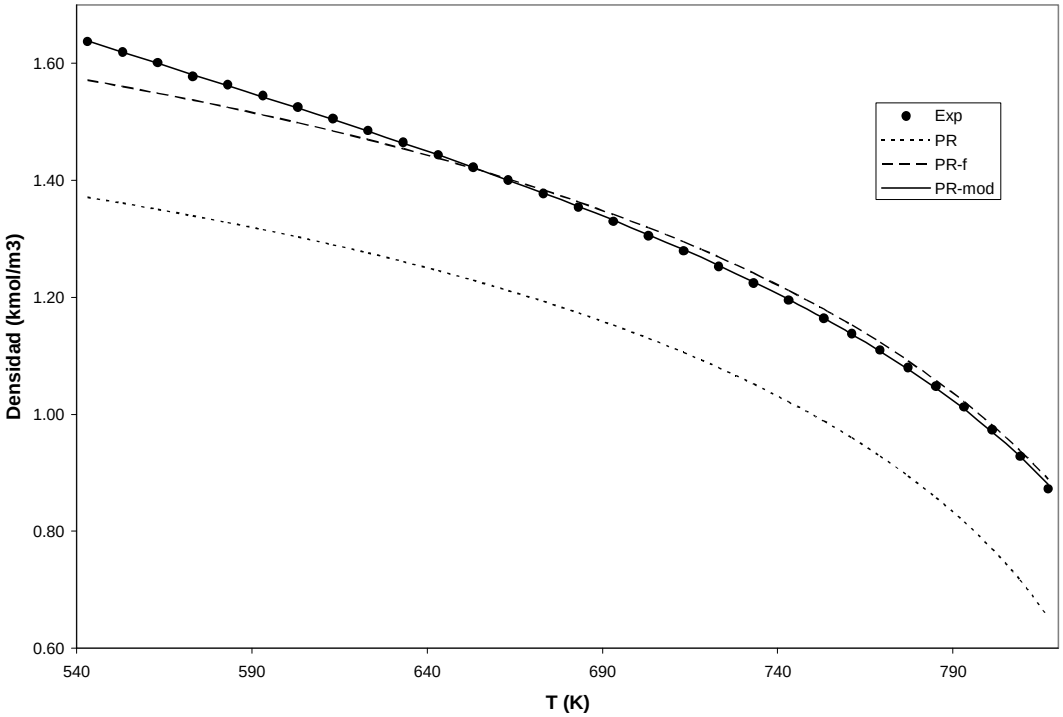


Figura III-28: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Octacosano

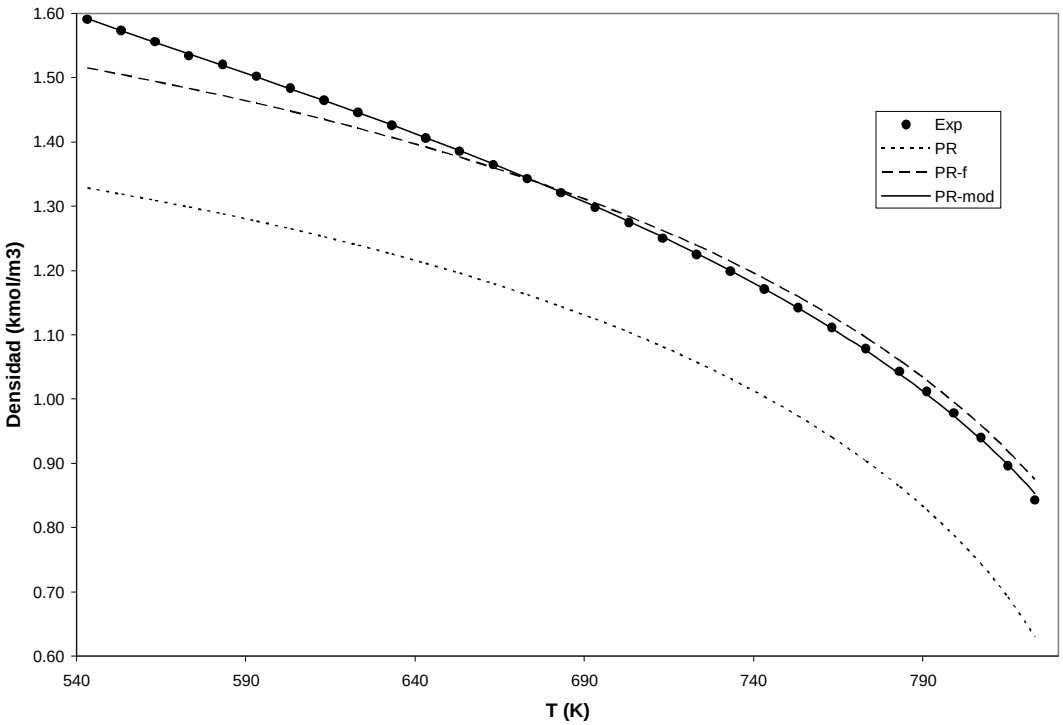


Figura III-29: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Nonacosano

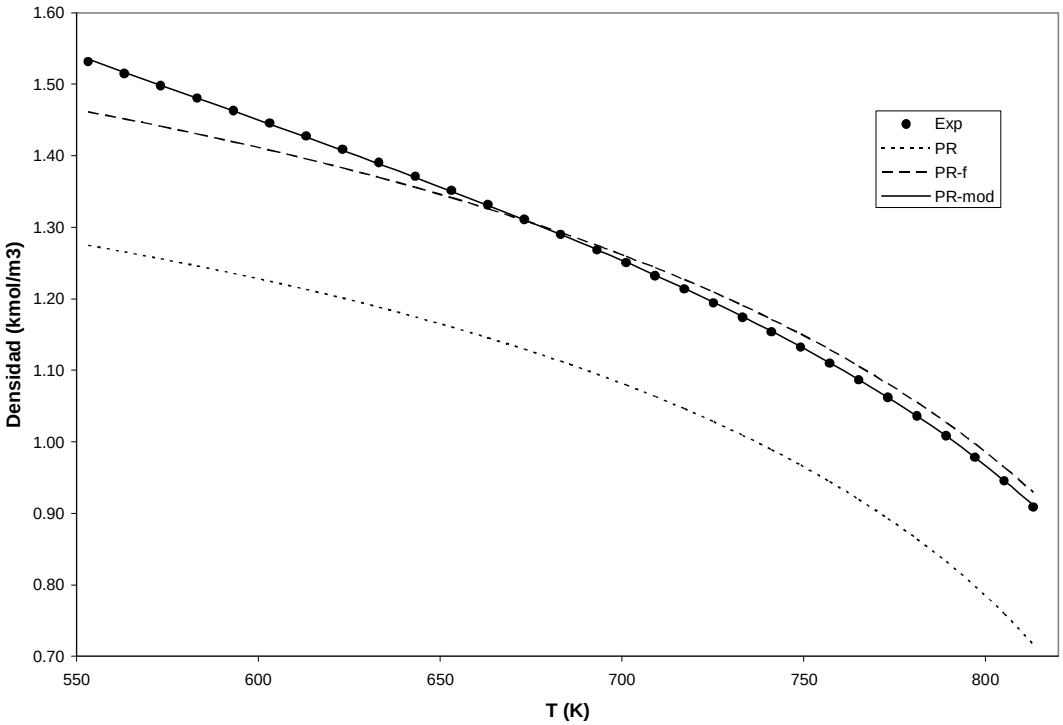


Figura III-30: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Triacontano

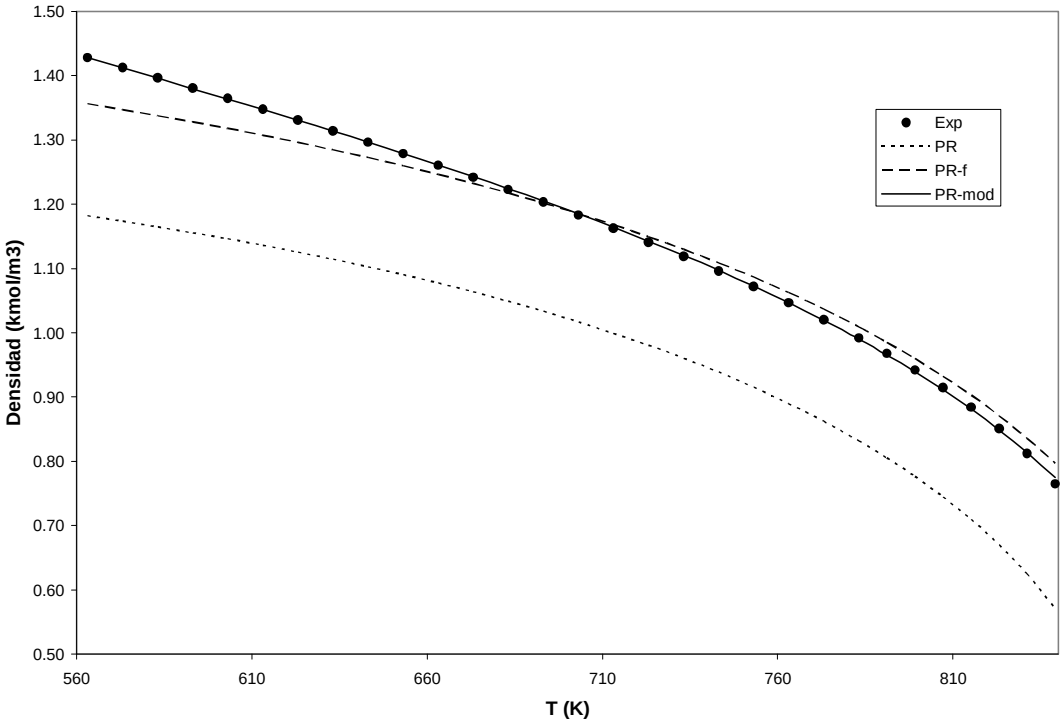


Figura III-31: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Dotriacontano

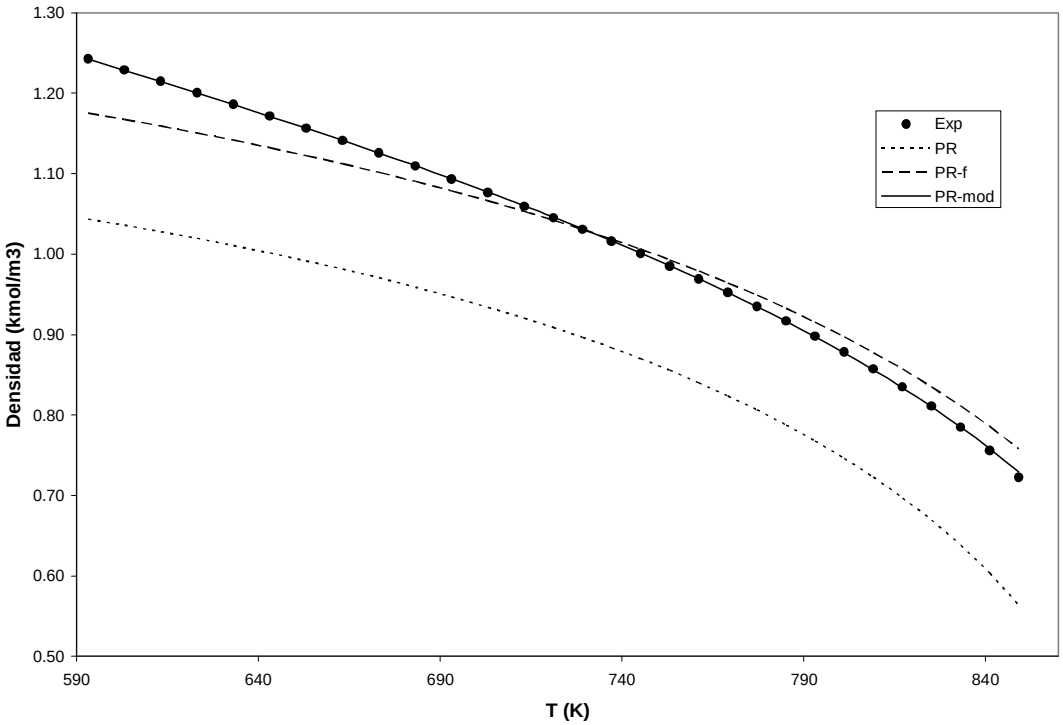


Figura III-32: Densidad de líquido saturado calculado para n-Hexatriacontano

La comparación de los resultados se puede apreciar mejor en las figuras III-33 - III-38, donde se muestra el porcentaje de desviación relativa en la densidad de líquido saturado en función de la temperatura reducida. En este caso, se presentan las 4 ecuaciones utilizadas:

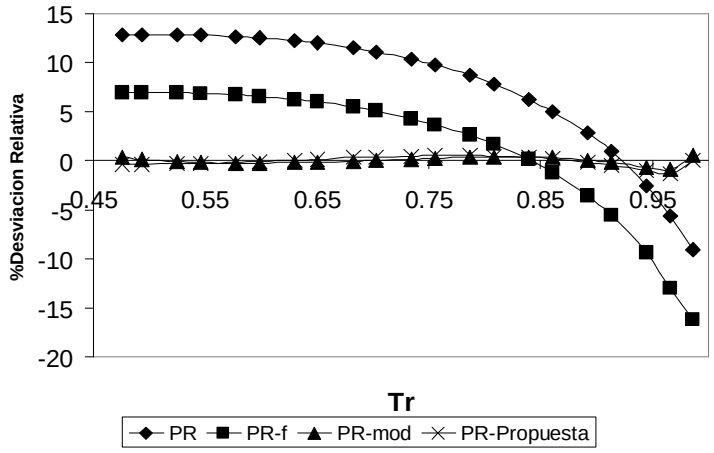


Figura III-33: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en Metano

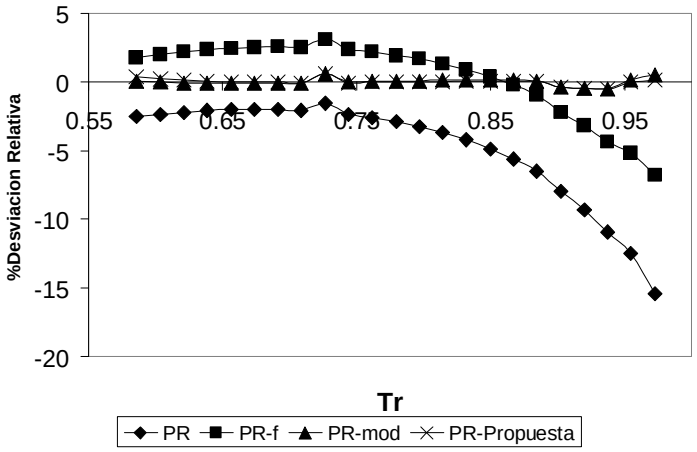


Figura III-34: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en n-Octano

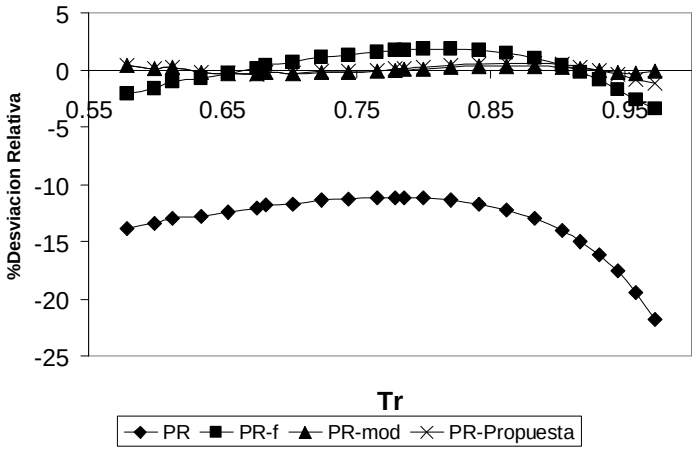


Figura III-35: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en n-Hexadecano

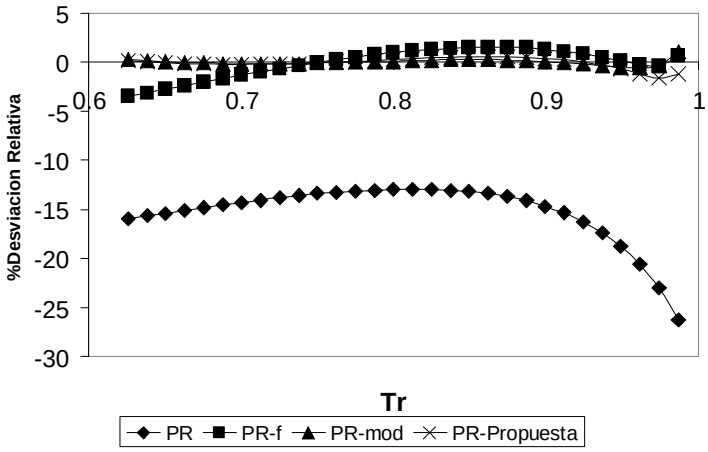


Figura III-36: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en n-Tetracosano

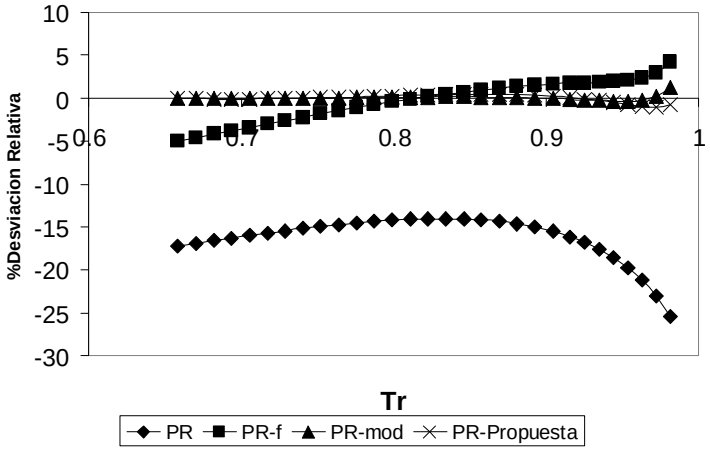


Figura III-37: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en n-Dotriacontano

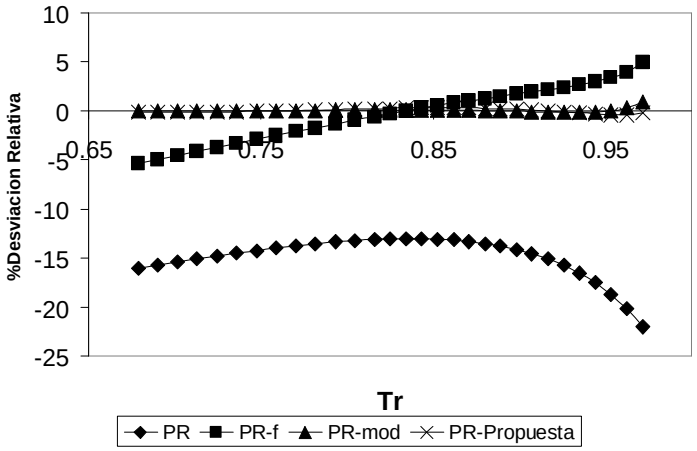


Figura III-38: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en n-Hexatriacontano

De manera similar, a continuación se presenta gráficamente los resultados de presión de vapor para alcanos selectos así como su desviación porcentual relativa:

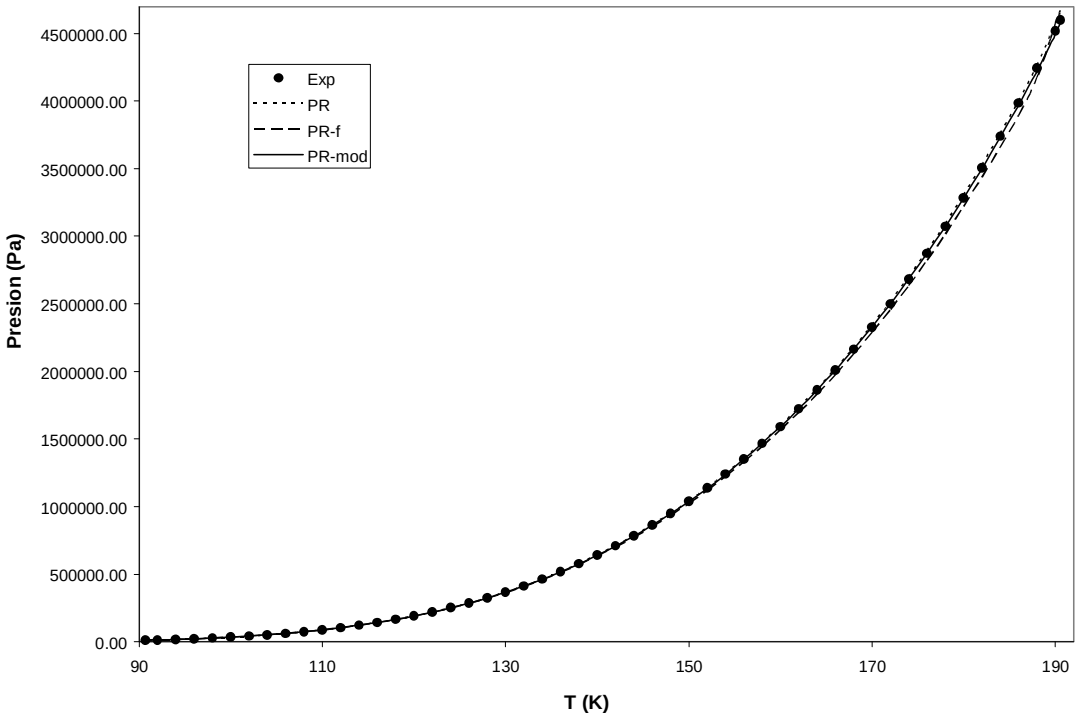


Figura III-39: Presión de vapor calculado con PR, PR-f y PR-mod para Metano

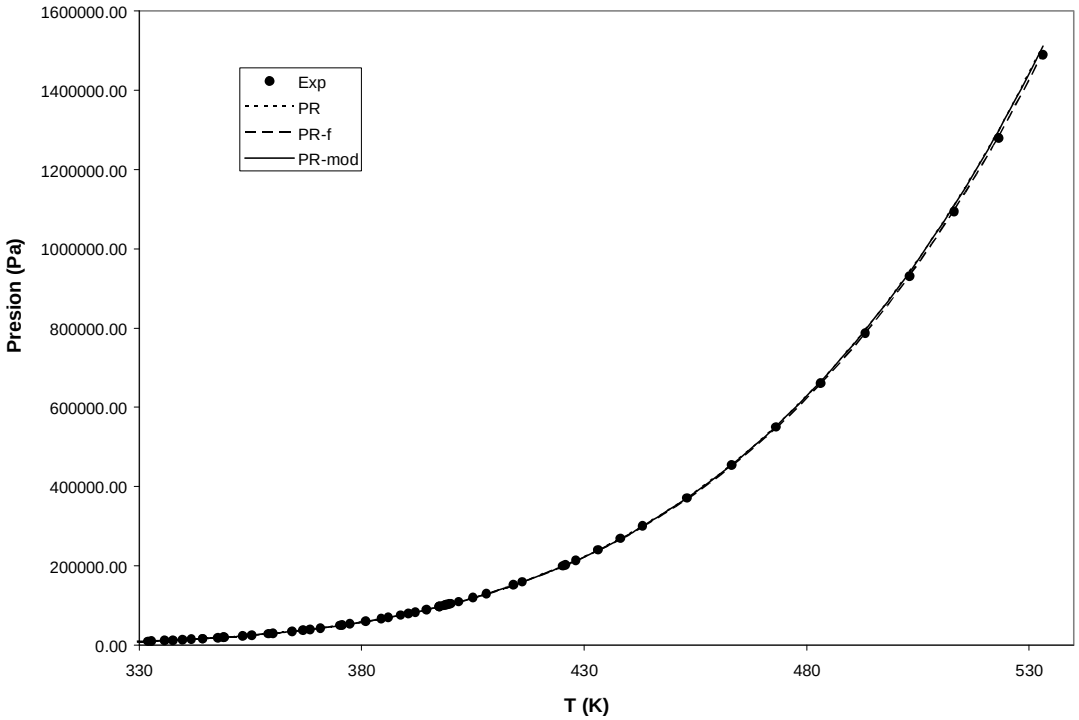


Figura III-40: Presión de vapor calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Octano

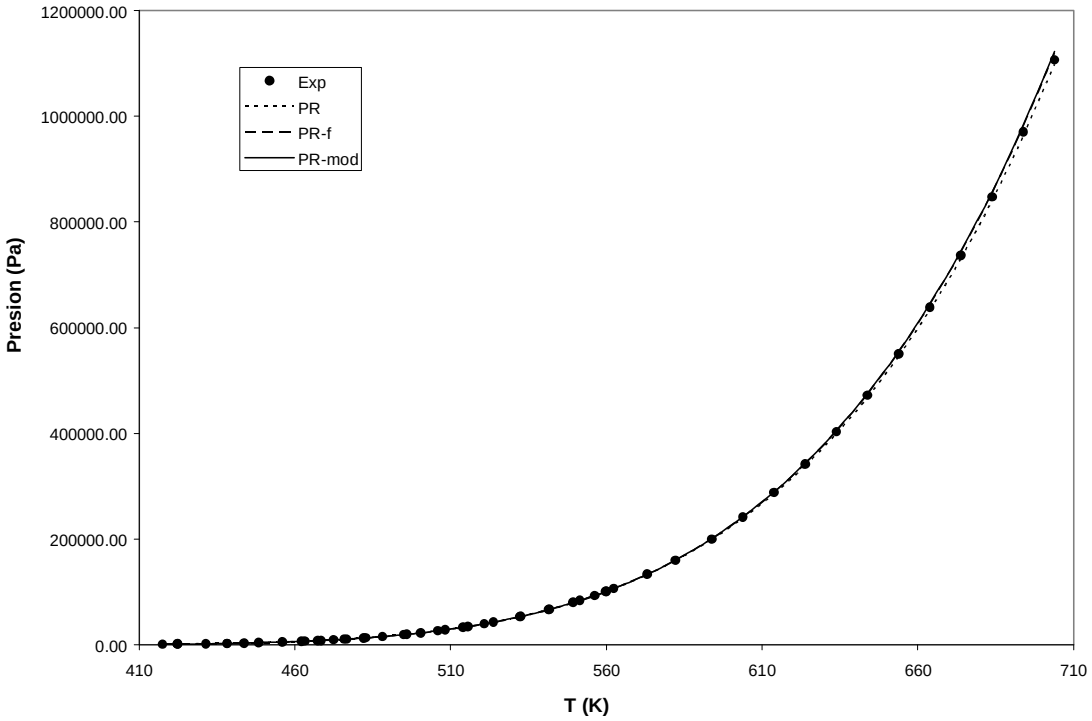


Figura III-41: Presión de vapor calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Hexadecano

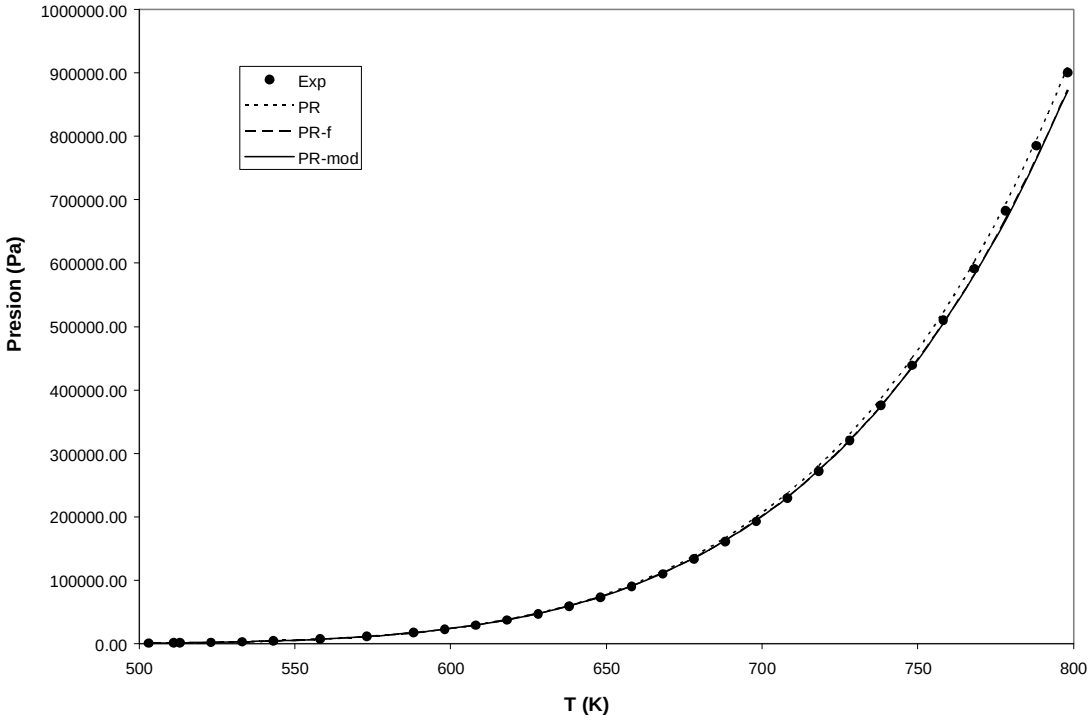


Figura III-42: Presión de vapor calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Tetracosano

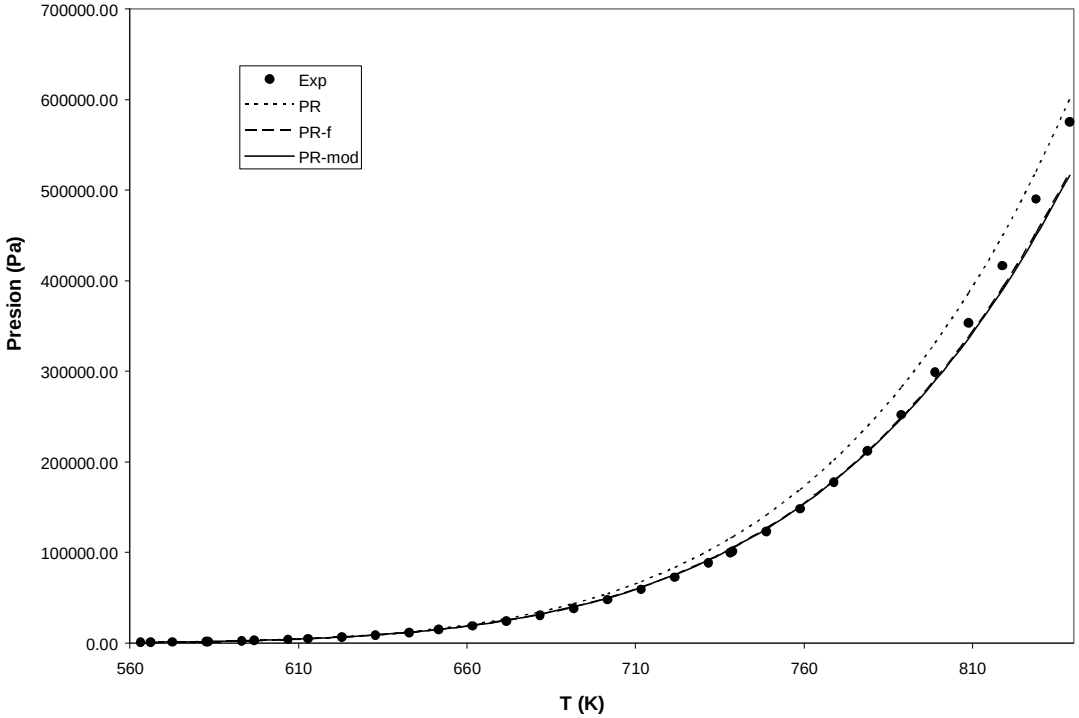


Figura III-43: Presión de vapor calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Dotriacontano

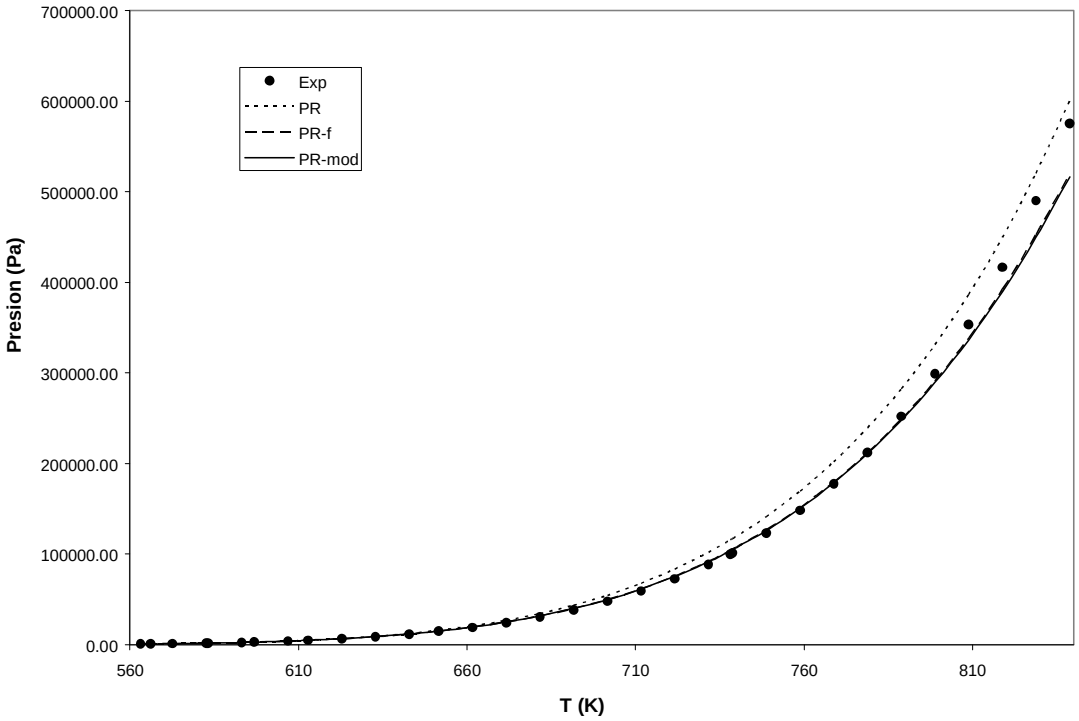


Figura III-44: Presión de vapor calculado con PR, PR-f y PR-mod para n-Hexatriacontano

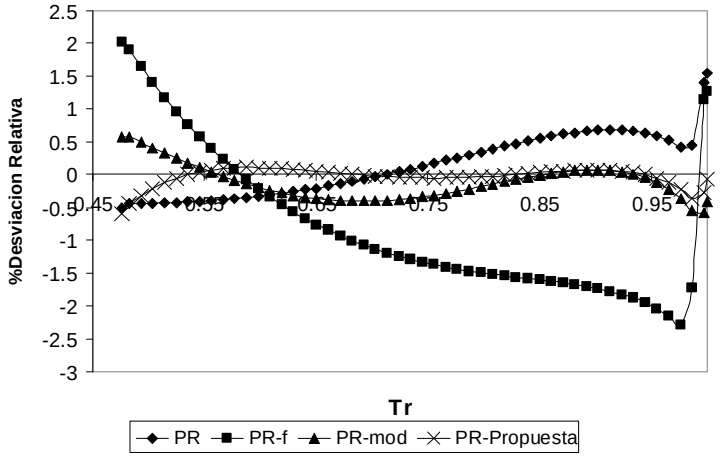


Figura III-45: Desviación relativa de la presión de vapor en Metano

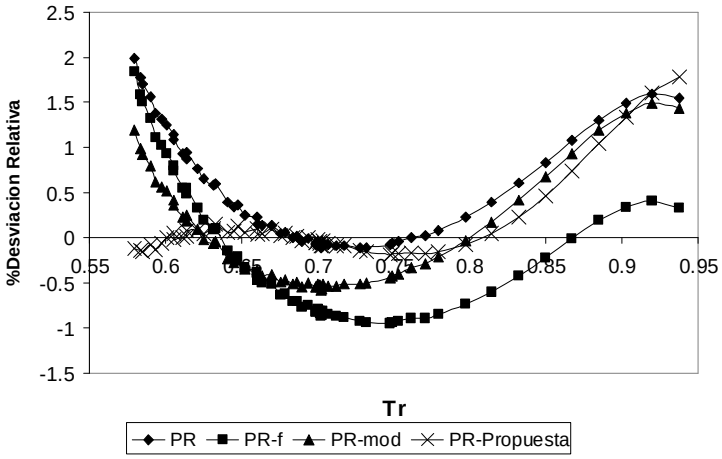


Figura III-46: Desviación relativa de la presión de vapor en n-Octano

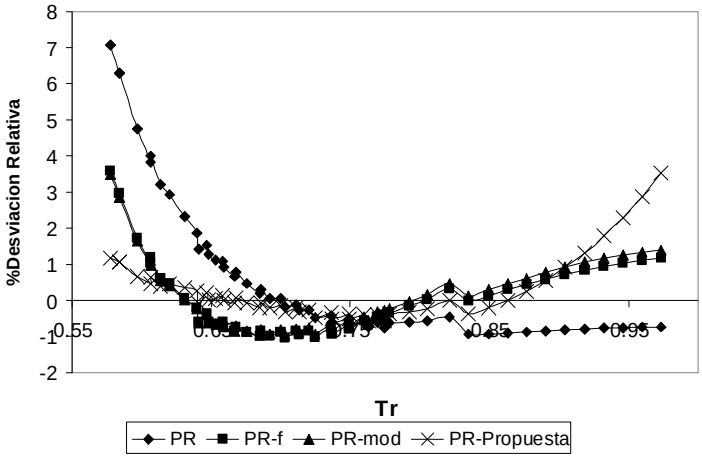


Figura III-47: Desviación relativa de la presión de vapor en n-Hexadecano

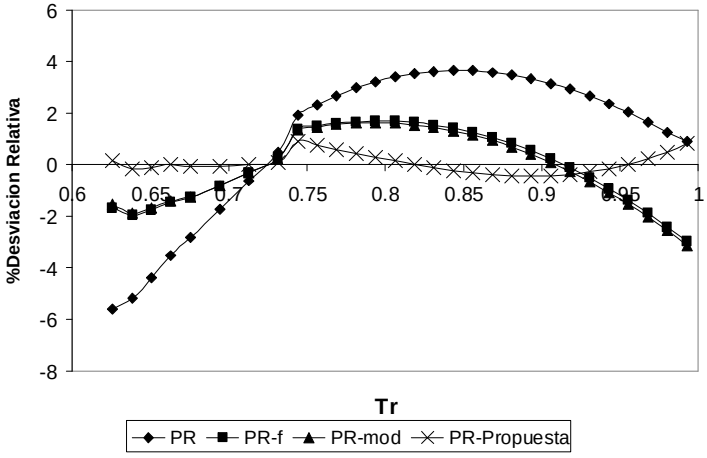


Figura III-48: Desviación relativa de la presión de vapor en n-Tetracosano

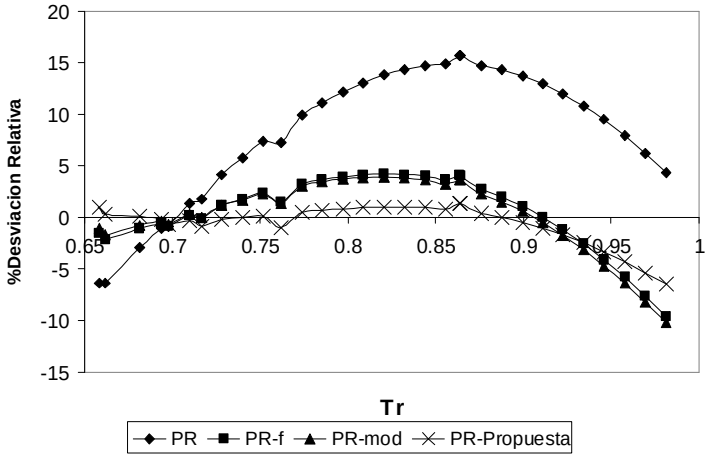


Figura III-49: Desviación relativa de la presión de vapor en n-Dotriacontano

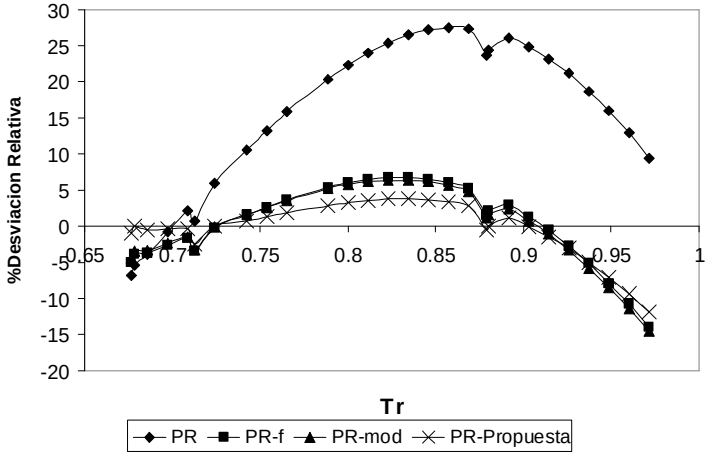


Figura III-50: Desviación relativa de la presión de vapor en n-Hexatriacontano

Tabla III.2: Desviación porcentual absoluta promedio (%AAD) para cada modelo en presión de vapor y densidad de líquido saturado para la familia de alcanos lineales.

	Rango de T (K)		%AAD en presión de vapor				%AAD en densidad			
Compuesto	T baja	T alta	PR	PR-f	PR-mod	PR-prop	PR	PR-f	PR-mod	PR-prop
Metano	90.7	188.0	0.4	1.3	0.2	0.1	9.1	6.0	0.3	0.4
Etano	124.0	304.0	0.6	1.0	0.7	0.6	7.2	5.9	0.6	0.6
Propano	200.0	360.0	1.5	1.6	0.8	0.3	5.2	4.4	0.2	0.2
n-Butano	240.0	400.0	0.8	0.8	0.6	0.3	4.1	3.2	0.2	0.2
n-Pentano	223.2	443.2	0.9	0.8	0.8	0.3	2.7	2.7	0.3	0.2
n-Hexano	263.2	477.6	1.0	1.0	0.9	0.6	2.0	2.2	0.2	0.1
n-Heptano	273.2	513.2	1.4	0.7	0.7	0.4	2.5	2.3	0.2	0.2
n-Octano	333.2	553.2	0.5	0.7	0.5	0.2	4.8	2.4	0.2	0.1
n-Nonano	310.9	581.2	1.2	0.6	0.5	0.2	5.4	2.0	0.2	0.2
n-Decano	323.2	603.2	0.8	0.9	0.8	0.3	6.7	1.9	0.3	0.4
n-Undecano	353.2	606.0	0.8	0.7	0.7	0.6	7.9	1.2	0.2	0.3

n-Dodecano	373.2	643.2	0.6	0.6	0.6	0.5	8.9	1.6	0.2	0.3
n-Tridecano	383.2	659.2	0.7	0.5	0.5	0.3	10.2	1.6	0.4	0.5
n-Tetradecano	383.2	658.2	1.5	0.9	0.9	0.8	11.6	1.2	0.3	0.3
n-Pentadecano	393.2	693.2	1.0	0.8	0.8	0.4	13.0	1.5	0.2	0.3
n-Hexadecano	418.2	703.2	1.4	0.9	0.9	0.7	13.4	1.3	0.2	0.3
n-Heptadecano	433.2	723.2	1.1	0.8	0.8	1.4	13.0	1.2	0.2	0.3
n-Octadecano	443.2	743.2	0.7	0.7	0.7	0.9	14.1	1.2	0.5	0.4
n-Nonadecano	458.2	727.2	1.0	0.8	0.8	1.0	13.5	1.0	0.2	0.3
n-Eicosano	463.2	743.2	1.7	1.0	1.0	0.8	13.4	1.2	0.2	0.4
n-Eneicosano	473.2	763.2	2.7	1.0	0.9	1.0	14.3	1.2	0.2	0.3
n-Docosano	488.2	778.2	6.0	3.9	3.8	3.6	15.2	1.3	0.3	0.5
n-Tricosano	493.2	783.2	2.3	0.9	0.9	0.4	15.0	1.2	0.2	0.4
n-Tetracosano	503.2	793.2	2.8	1.3	1.3	0.4	15.3	1.2	0.2	0.4
n-Pentacosano	513.2	803.2	4.3	1.7	1.6	1.0	15.3	1.3	0.3	0.3
n-Hexacosano	523.2	803.2	3.9	1.5	1.5	0.8	15.6	1.3	0.1	0.3
n-Heptacosano	533.2	815.2	4.6	2.3	2.3	1.2	15.5	1.3	0.2	0.3
n-Octacosano	543.2	817.2	5.3	2.0	1.9	0.6	15.7	1.4	0.2	0.5
n-Nonacosano	543.2	823.2	9.3	3.3	3.2	2.3	15.7	1.9	0.2	0.2
n-Triacontano	553.2	813.2	9.9	4.3	4.3	2.9	15.4	1.8	0.1	0.3
n-Dotriacontano	563.2	839.2	9.3	3.1	3.0	1.5	16.3	2.0	0.2	0.3
n-Hexatriacontano	593.2	849.2	16.0	4.4	4.3	2.8	14.9	2.3	0.1	0.2

III.2 – Discusión alcanos:

Al observar los resultados, es posible notar que para la ecuación de estado PR que es la base de los otros modelos, las desviaciones aumentan conforme el peso molecular del compuesto se ve incrementado, hasta que ya no es útil para la descripción del volumen específico saturado para los alcanos de cadena larga.

En el caso de los resultados obtenidos por la ecuación PR-f es un notorio avance con respecto a la disminución del error. Se puede observar que existe una cierta rigidez en la curva con respecto a PR, ya que la forma de la curva se mantiene ligeramente. Lo que hace este método es un traslado de esta curva hacia los puntos experimentales, lo que provoca zonas donde el error sigue siendo alto, principalmente en los extremos del intervalo de temperaturas utilizado. Este mismo fenómeno ocurre aun en compuestos de alto peso molecular.

Se puede apreciar el desempeño de la ecuación de PR-mod, como los valores de densidad de líquido saturado se asemejan a los datos experimentales, con una reducción drástica del error en comparación con PR, y un mejor ajuste al que se obtiene utilizando PR-f. Cabe señalar, que como se observa en las gráficas de desviación relativa, el error es casi constante a través casi toda la curva, habiendo una ligera desviación en la zona cercana al punto crítico.

Se puede ver, en las gráficas de la desviación relativa porcentual, como se modifican los resultados del modelo PR-mod con respecto a PR-prop. Y es notable que no exista diferencia significativa alguna con respecto a los resultados generados.

Con respecto al error total reportado en la tabla III.2 como desviación porcentual absoluta promedio para la densidad de líquido saturado, la mejora más evidente conforme la ecuación evoluciona, teniendo errores globales oscilando entre un 2% a un 15%, con un máximo de hasta 16.3% con PR en alcanos pesados. Estos errores disminuyen a un promedio de 1.0% o 2.0% al utilizar PR-f (presentando el error más alto en metano de 6.0%) obteniendo mejores resultados en cada compuesto.

En el caso de la desviación para los dos modelos propuestos PR-mod y PR-prop se obtiene un promedio de error del 0.2-0.4% (con el error más alto en etano con 0.6% en ambos modelos).

Para el cálculo de la presión de vapor, la ecuación de estado PR ofrece muy buenos resultados con sustancias de peso molecular bajo oscilando el error global de 0.5 a 2.0%, pero el desempeño empeora conforme el tamaño de cadena aumenta, al aumentar el error desde el C_{20} y con resultados con errores del 16.0% para el n-hexatriacontano.

De manera similar, PR-f logra mantener mejores los resultados en compuestos de bajo peso molecular, y mejorando la exactitud para los compuestos pesados, obteniendo así un error máximo de 4.4% para el n-hexatriacontano.

El desempeño de estas ecuaciones en el cálculo de la presión de vapor para alcanos de cadena corta se aprecia de mejor manera en las gráficas III-45-III-50 en las cuales se observa que en los compuestos más pequeños (metano y n-octano) la desviación a través de la curva no sobrepasa el 2.5%. El decaimiento de la calidad de los resultados de PR es visible en los alcanos de cadena más larga.

Con respecto a PR-mod para la predicción de la presión de vapor, no se observa diferencias significativas con respecto a las obtenidas por PR-f, obteniendo errores similares para cada compuesto. La ecuación PR-prop, nos provee algunas mejoras en el cálculo de la presión de vapor, observando cierta mejora en algunos compuestos,

mientras mantiene los buenos resultados generados por PR-mod. Esto se logró, utilizando la ecuación II.19 como una simple dependencia lineal con respecto a la temperatura (***q***=0):

$$\left(T_r^*\right) = 1 + m\left(1 - T_r^*\right)$$

III.3 – Resultados de Alcoholes:

Los parámetros utilizados para la el cálculo de densidad de líquido saturado y presión de vapor para la familia de alcoholes lineales se muestra en la Tabla III.3. A diferencia de los alcanos con PR-prop, en este caso se encuentra presente el parámetro de interacción polar de *a*, ***q***, el cual describe de mejor manera los compuestos polares.

Tabla III.3: Parámetros utilizados para la resolución de cada uno de los modelos para la familia de alcoholes.

	PR			PR-f			PR-mod							PR-prop					
Compuesto	T_c (K)	P_c (bar)	ω	T_c' (K)	P_c' (bar)	ω '	η_P	μ_P	η_ω	μ_ω	j_1	j_2	j_3	T_c* (K)	P_c* (bar)	m	q	n	o
Metanol	512.5	80.8	0.5658	531.2	98.4	0.4595	-690.69	1.486	2.045	-2.98E-03	541.40	-0.0635	9.31E-05	525.3	103.4	1.592	0.1098	0.5439	-0.3922
Etanol	514.0	61.4	0.6436	520.0	67.0	0.6113	-509.89	1.110	2.537	-3.70E-03	535.88	-0.1072	1.67E-04	525.6	73.6	1.521	0.9734	0.5377	-0.4730
1-Propanol	536.8	51.7	0.6204	534.1	53.7	0.6747	-424.58	0.896	2.741	-3.87E-03	565.77	-0.1978	2.85E-04	544.8	58.9	1.410	1.3792	0.5726	-0.4925
1-Butanol	563.0	44.1	0.5895	557.7	45.6	0.6779	-358.09	0.725	2.800	-3.80E-03	596.72	-0.2362	3.23E-04	578.4	52.6	1.336	1.7263	0.9095	-0.7512
1-Pentanol	588.1	39.0	0.5731	581.2	39.4	0.6667	-306.27	0.596	2.774	-3.62E-03	627.31	-0.2577	3.32E-04	602.4	45.8	1.500	1.2590	1.1514	-0.8484
1-Hexanol	610.3	34.2	0.5764	609.5	36.1	0.6478	-284.10	0.528	2.704	-3.36E-03	653.23	-0.2525	3.13E-04	629.9	41.2	1.325	1.6707	1.0675	-0.8261
1-Heptanol	632.6	30.6	0.5670	629.7	32.1	0.6554	-255.16	0.458	2.706	-3.24E-03	679.69	-0.2650	3.11E-04	652.5	36.3	1.293	1.5064	1.2047	-0.8187
1-Octanol	652.5	27.8	0.5829	649.0	29.1	0.6687	-234.61	0.407	2.706	-3.13E-03	705.69	-0.2747	3.05E-04	677.2	32.7	1.183	1.4994	1.1725	-0.7523
1-Nonnanol	670.7	25.3	0.5997	670.4	27.3	0.6654	-215.16	0.362	2.736	-3.08E-03	719.56	-0.2395	2.63E-04	691.0	30.3	1.379	1.3441	1.1059	-0.7464
1-Decanol	687.3	23.2	0.6219	687.0	24.7	0.6900	-196.39	0.322	2.808	-3.08E-03	744.19	-0.2557	2.64E-04	698.5	27.3	1.849	0.5668	1.4851	-0.8964
1-Undecanol	703.6	21.5	0.6247	703.9	23.0	0.6876	-184.35	0.295	2.827	-3.03E-03	768.03	-0.2735	2.69E-04	720.6	25.7	1.639	0.8363	1.5750	-0.8970
1-Dodecanol	719.4	19.9	0.6664	722.4	21.7	0.7082	-170.59	0.267	2.910	-3.04E-03	790.85	-0.2838	2.71E-04	734.5	23.1	1.631	0.6729	1.2512	-0.6688
1-Tridecanol	734.0	19.4	0.7124	737.9	20.3	0.7214	-160.61	0.245	2.960	-3.03E-03	803.89	-0.2590	2.40E-04	746.2	22.0	1.921	0.3228	1.4472	-0.7927
1-Tetradecanol	747.0	18.1	0.7432	748.8	18.8	0.7583	-152.71	0.229	3.062	-3.07E-03	824.14	-0.2829	2.55E-04	758.4	20.5	2.054	0.1155	1.5895	-0.8401
1-Pentadecanol	759.0	17.0	0.7797	765.1	17.9	0.7721	-142.33	0.210	3.220	-3.19E-03	840.96	-0.2804	2.44E-04	769.7	19.2	2.117	-0.0391	1.5642	-0.7852
1-Hexadecanol	770.0	16.1	0.8163	774.8	16.8	0.8071	-138.02	0.200	3.245	-3.14E-03	851.65	-0.2689	2.28E-04	780.2	18.0	2.133	0.0023	1.5050	-0.7363
1-Heptadecanol	780.0	15.0	0.8492	786.5	15.8	0.8251	-130.89	0.187	3.321	-3.17E-03	874.85	-0.2946	2.39E-04	787.4	16.4	2.065	-0.0560	1.2851	-0.5409
1-Octadecanol	790.0	14.4	0.8886	798.5	15.1	0.8431	-127.26	0.178	3.368	-3.16E-03	879.42	-0.2678	2.15E-04	797.7	15.8	2.104	0.0819	1.1988	-0.5259
1-Nonadecanol	799.0	13.8	0.9082	807.0	14.4	0.8634	-121.23	0.168	3.489	-3.25E-03	902.12	-0.3053	2.39E-04	805.2	15.1	2.461	-0.7227	1.6951	-0.7196
1-Eicosanol	809.0	13.0	0.9183	817.2	13.8	0.8810	-117.43	0.161	3.529	-3.24E-03	911.01	-0.2957	2.28E-04	817.0	14.5	2.357	-0.4290	1.6367	-0.6877

A continuación se presentan las gráficas de densidad de líquido saturado para la familia de alcoholes hasta el eicosanol (C_{20}) en las figuras III-51- III-70:

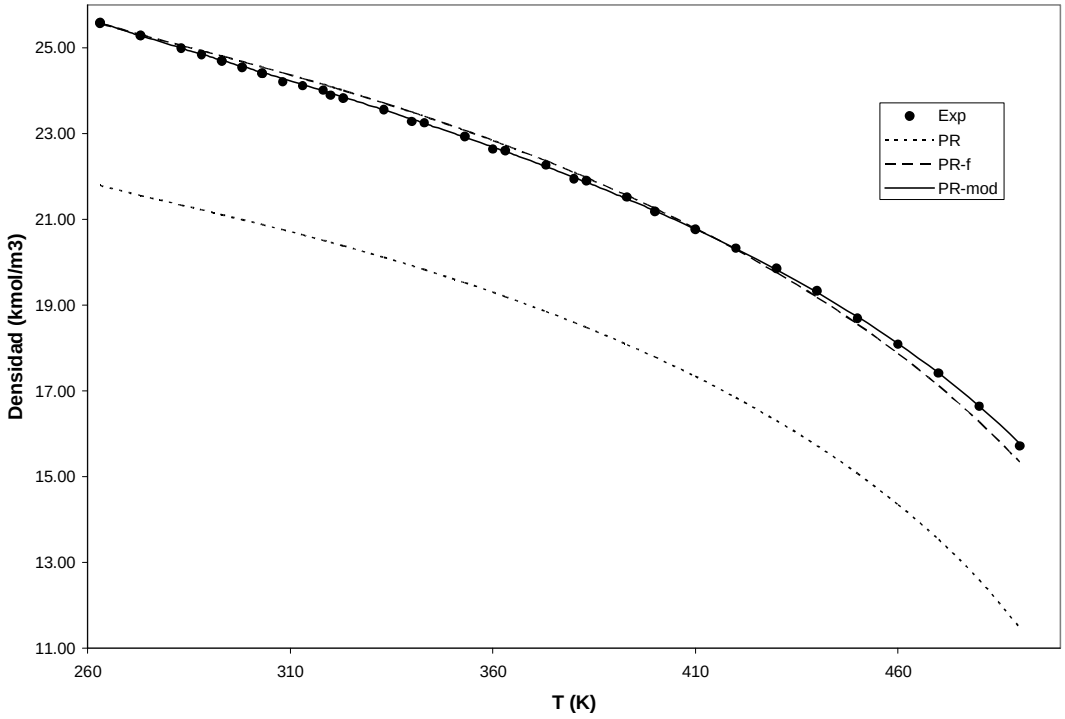


Figura III-51: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para Metanol

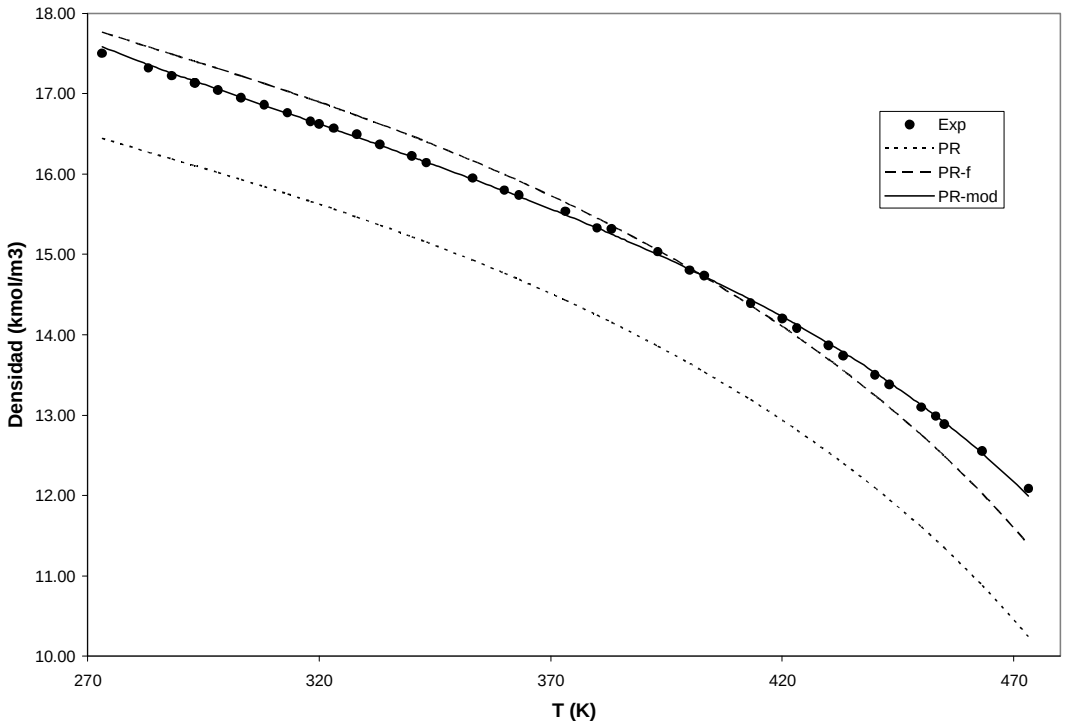


Figura III-52: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para Etanol

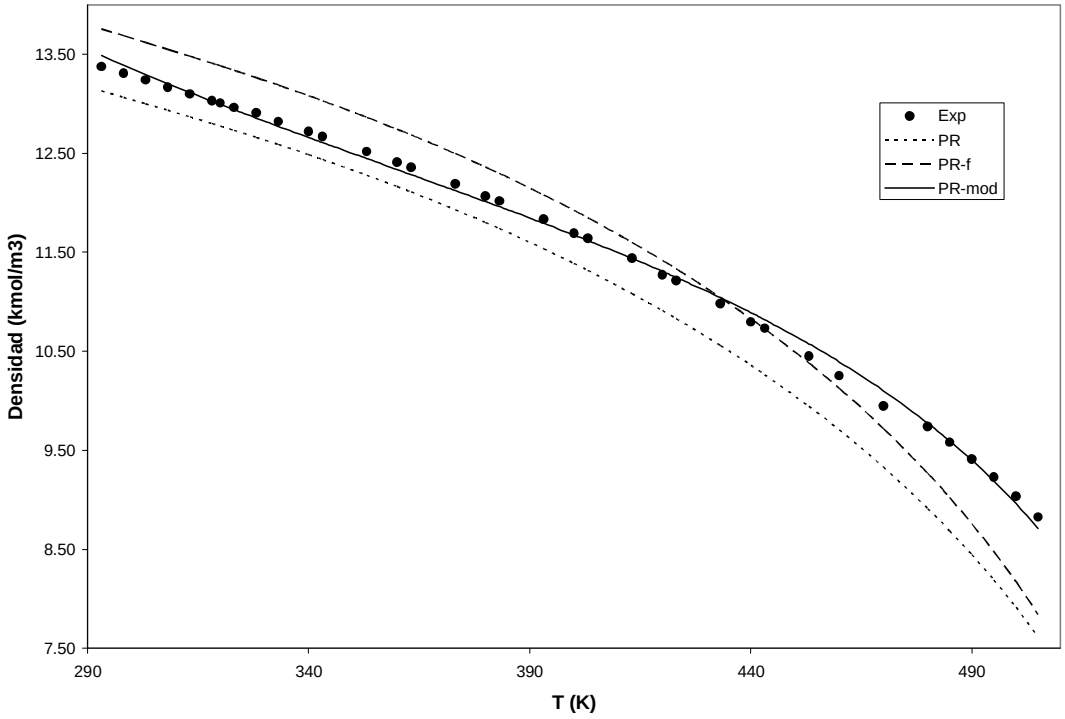


Figura III-53: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 1-Propanol

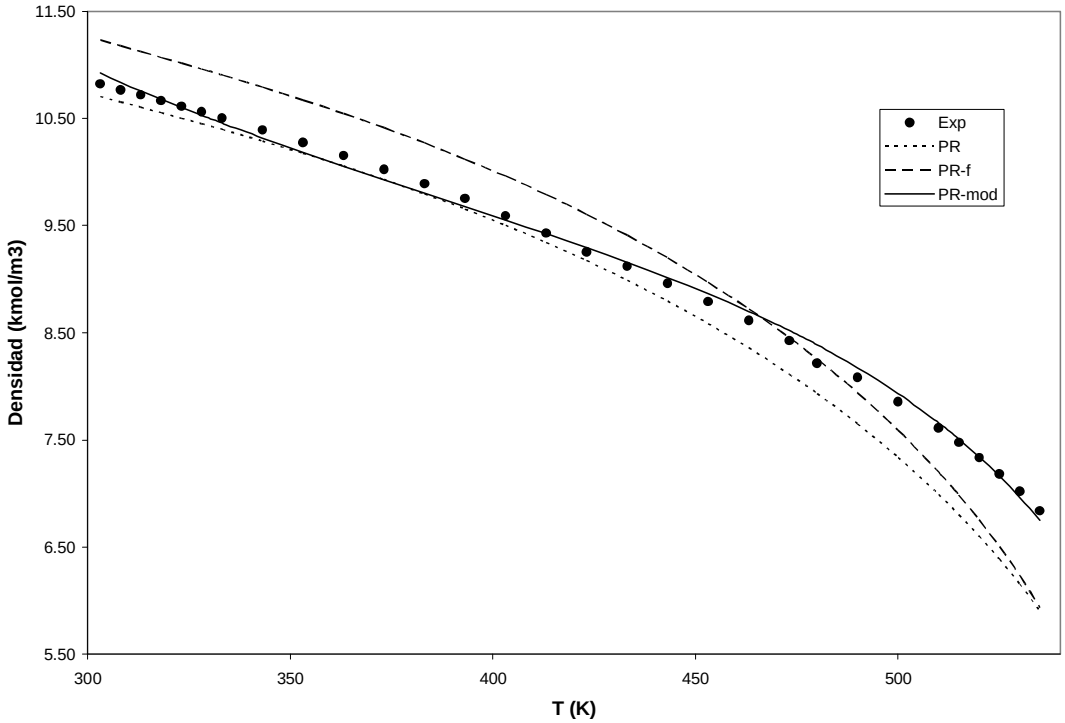


Figura III-54: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 1-Butanol

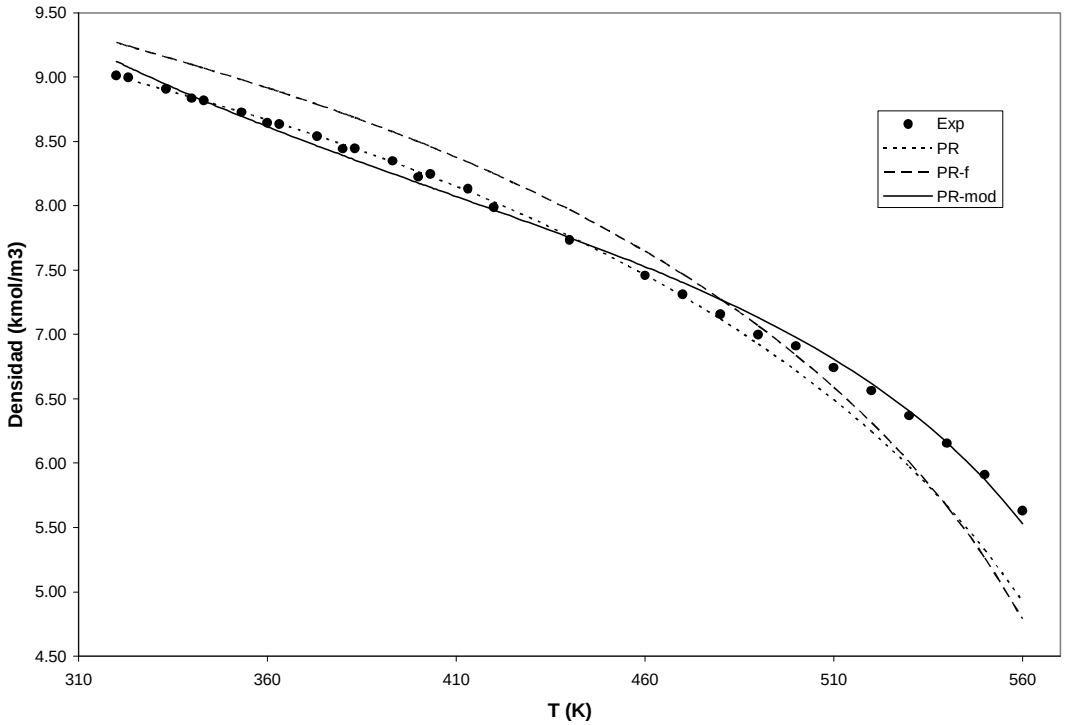


Figura III-55: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 1-Pentanol

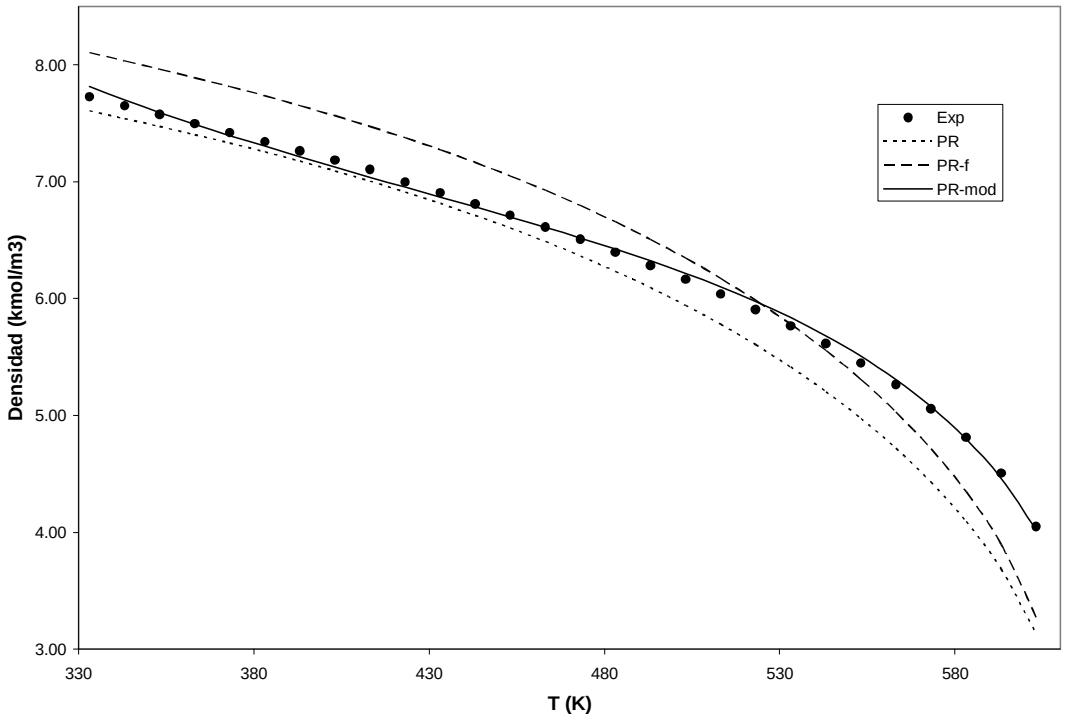


Figura III-56: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 1-Hexanol

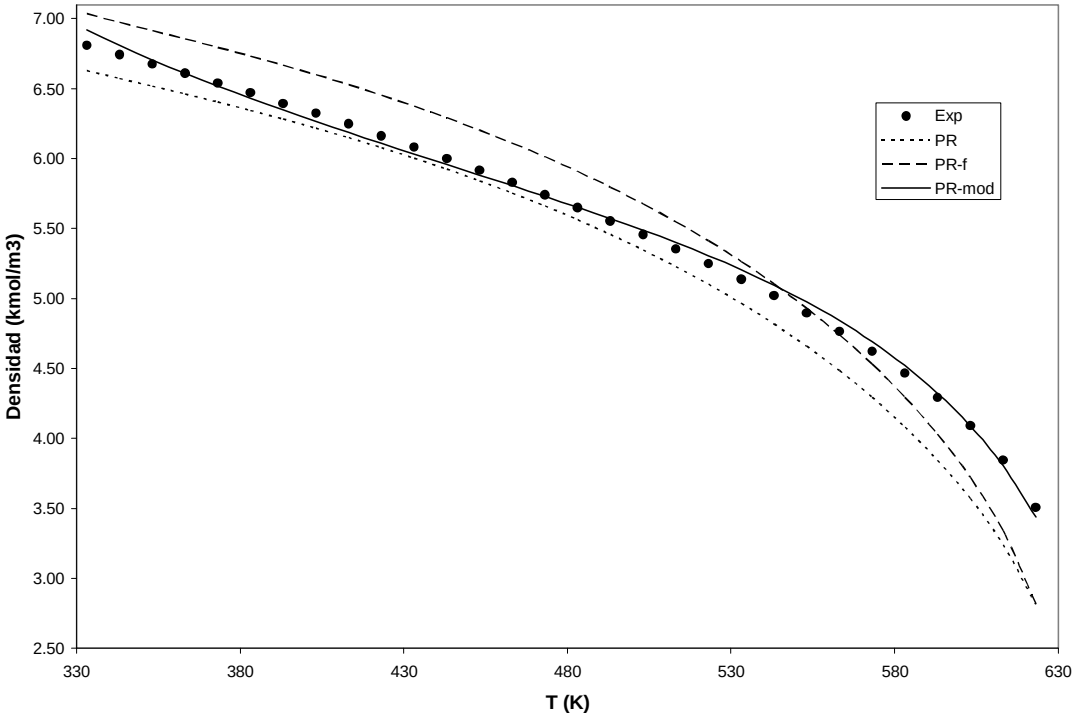


Figura III-57: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 1-Heptanol

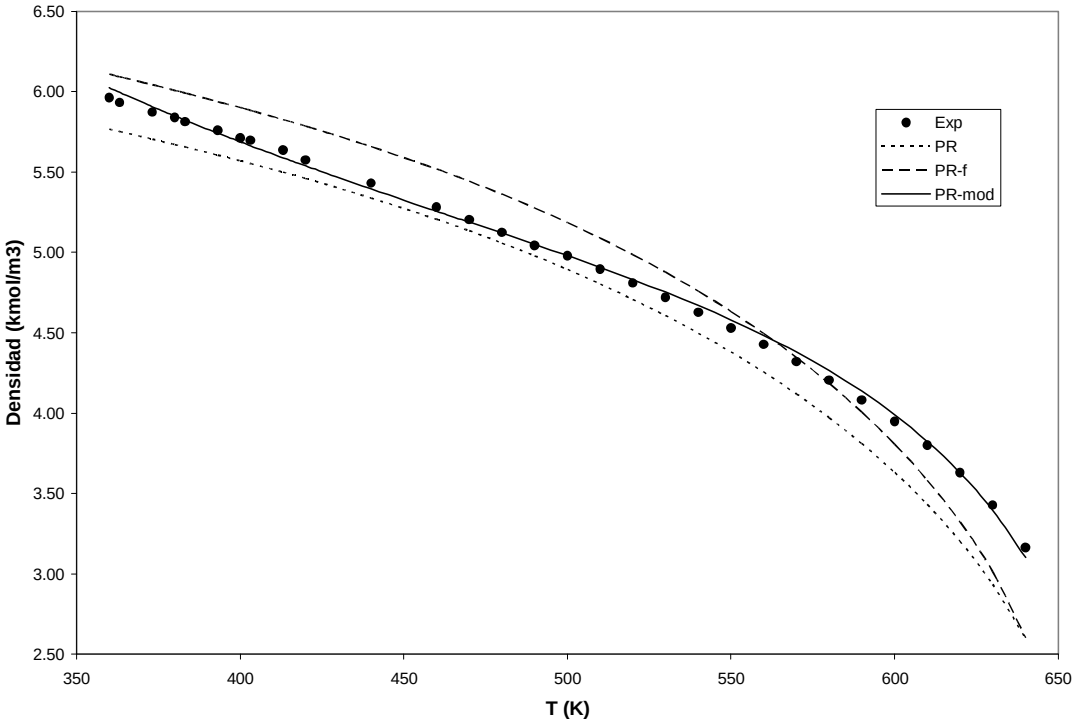


Figura III-58: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 1-Octanol

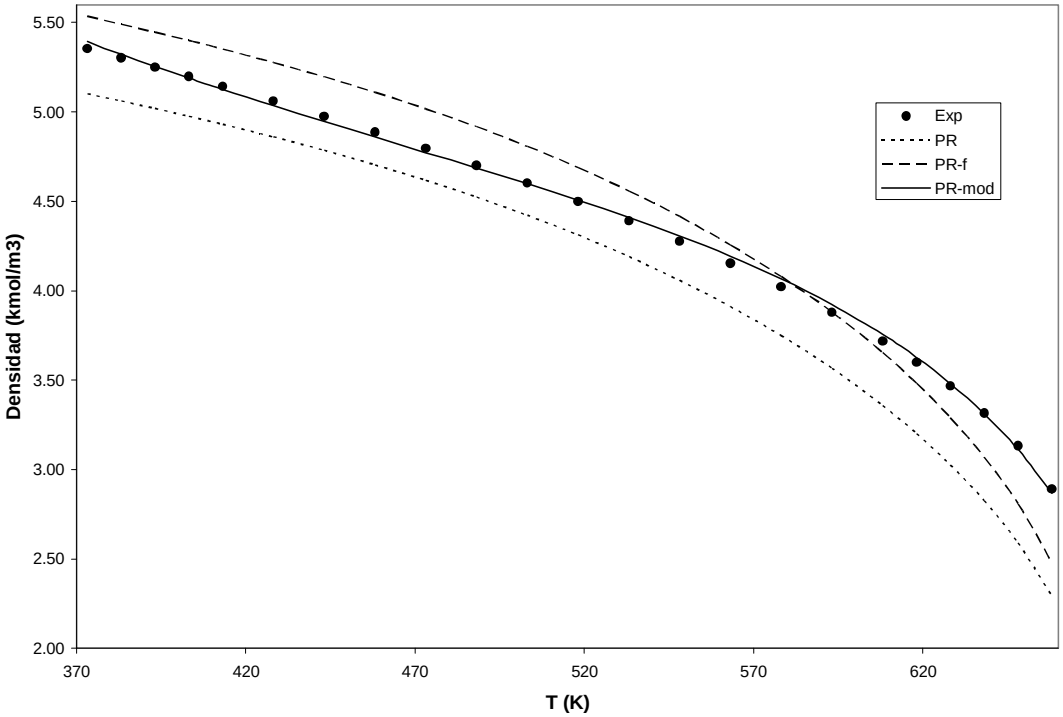


Figura III-59: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 1-Nonanol

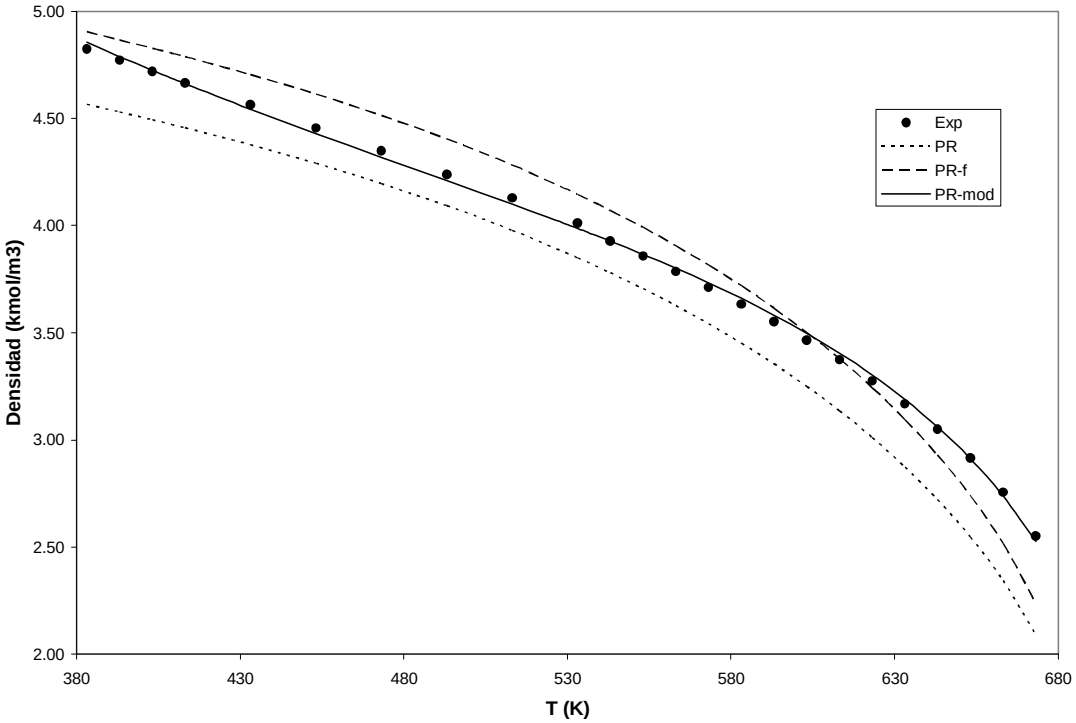


Figura III-60: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 1-Decanol

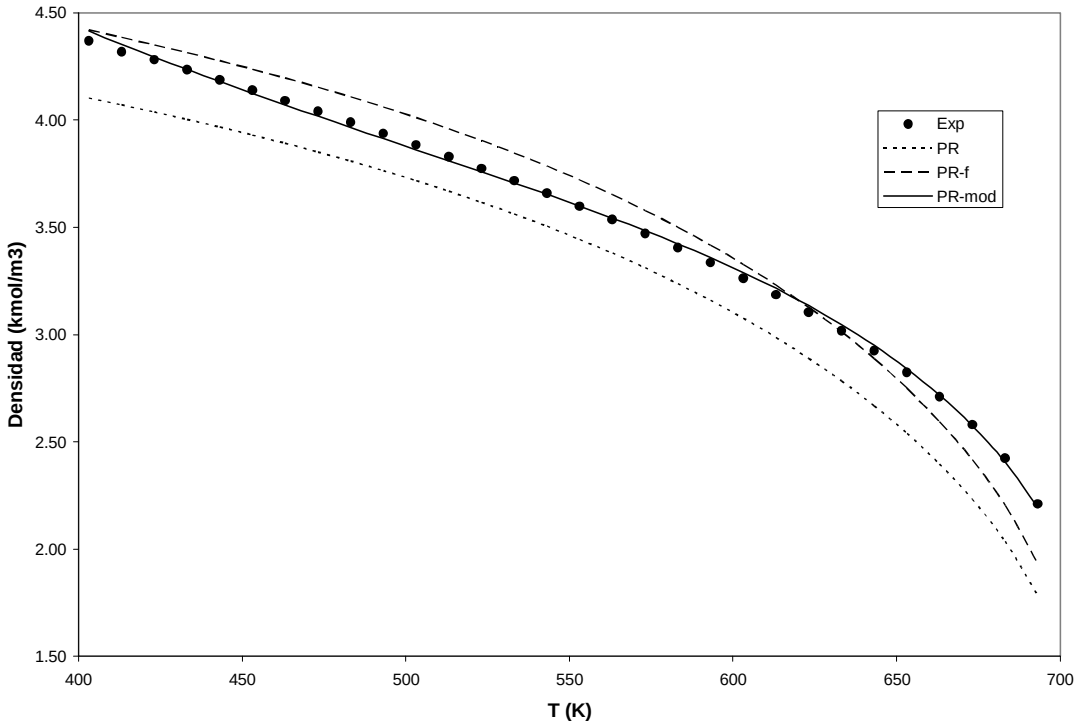


Figura III-61: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 1-Undecanol

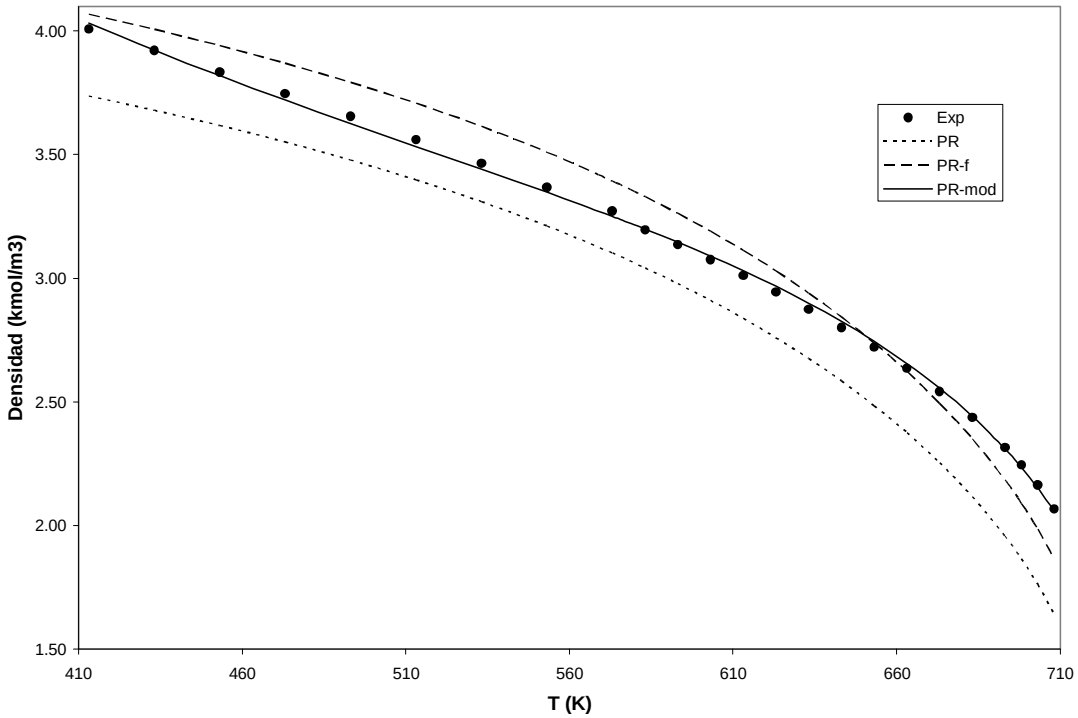


Figura III-62: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 1-Dodecanol

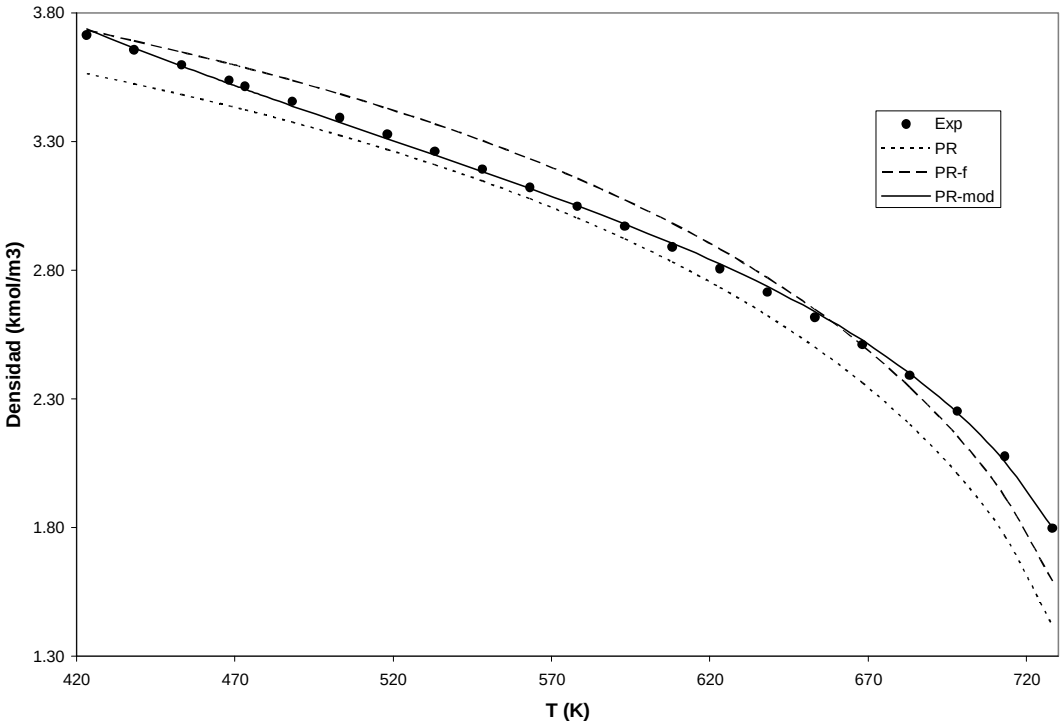


Figura III-63: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 1-Tridecanol

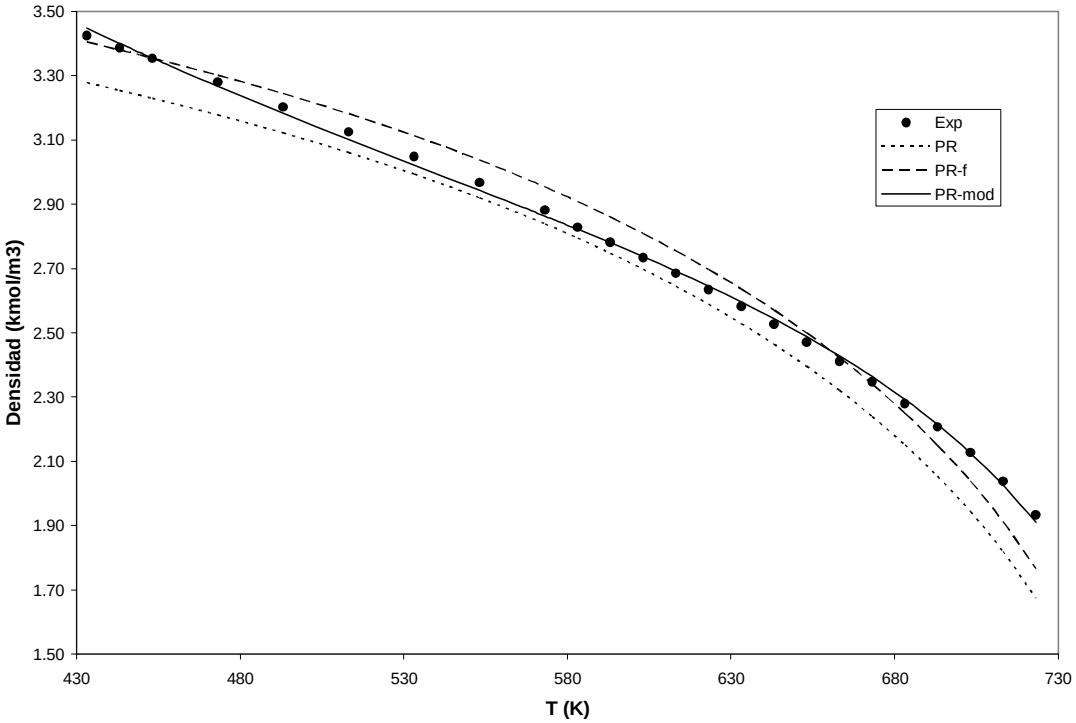


Figura III-64: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 1-Tetradecanol

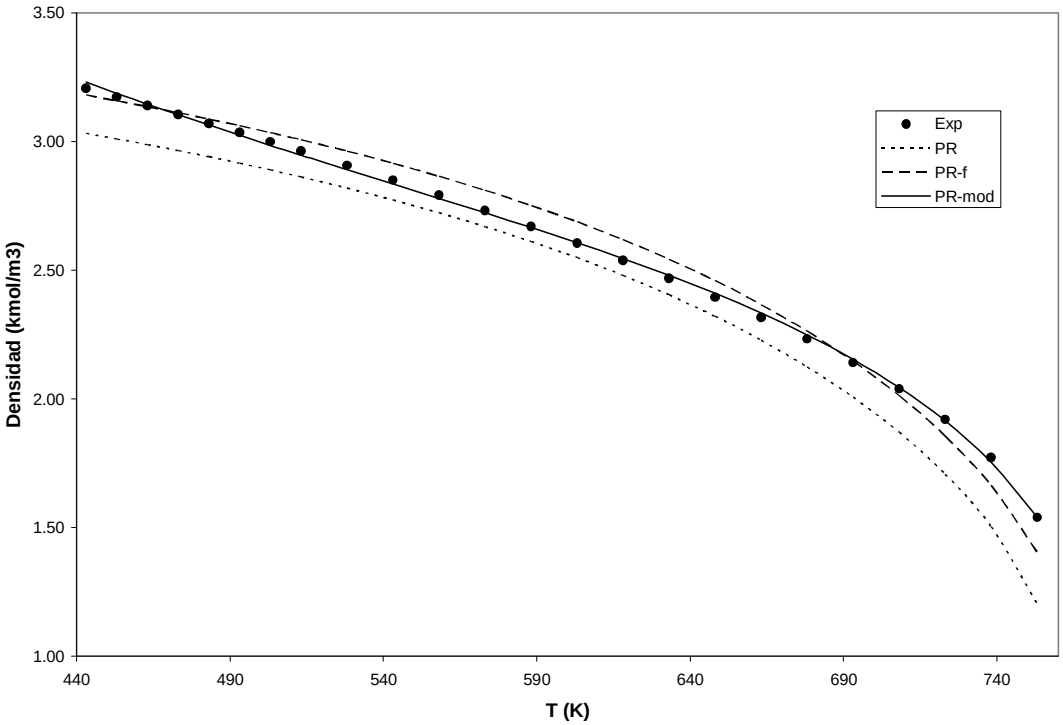


Figura III-65: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 1-Pentadecanol

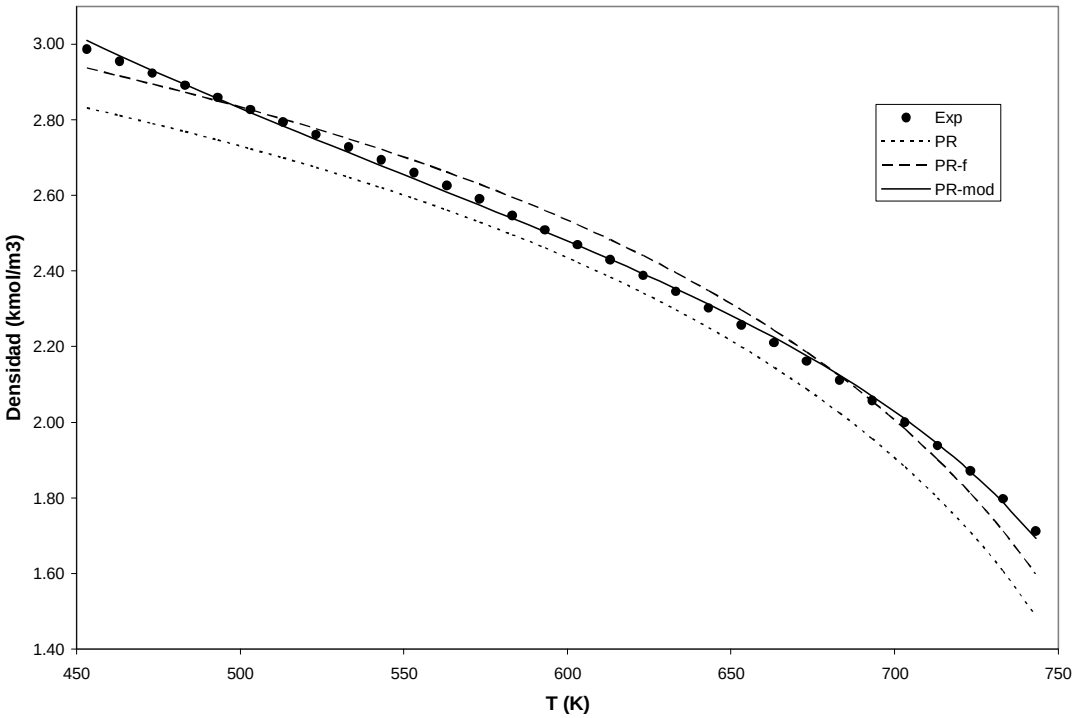


Figura III-66: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 1-Hexadecanol

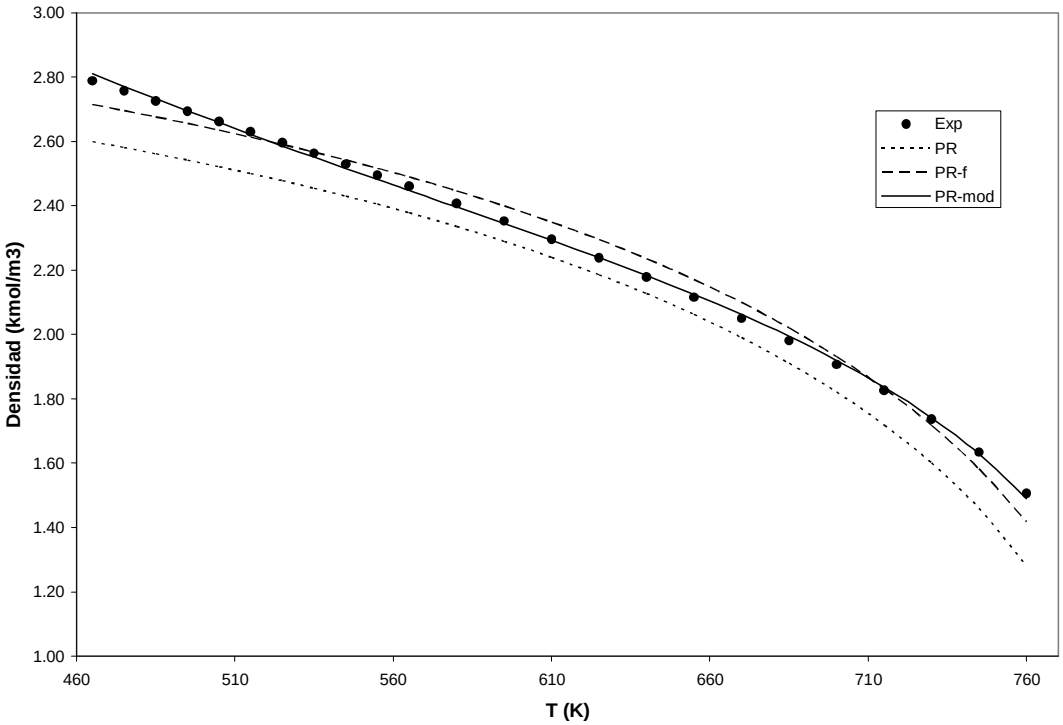


Figura III-67: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 1-Heptadecanol

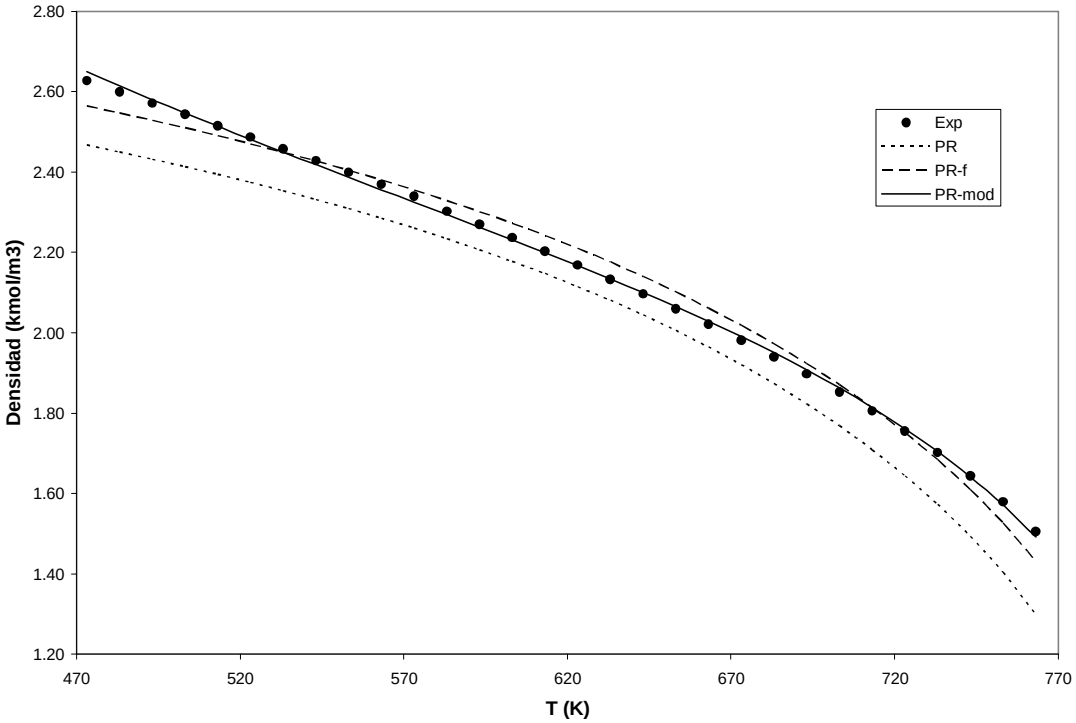


Figura III-68: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 1-Octadecanol

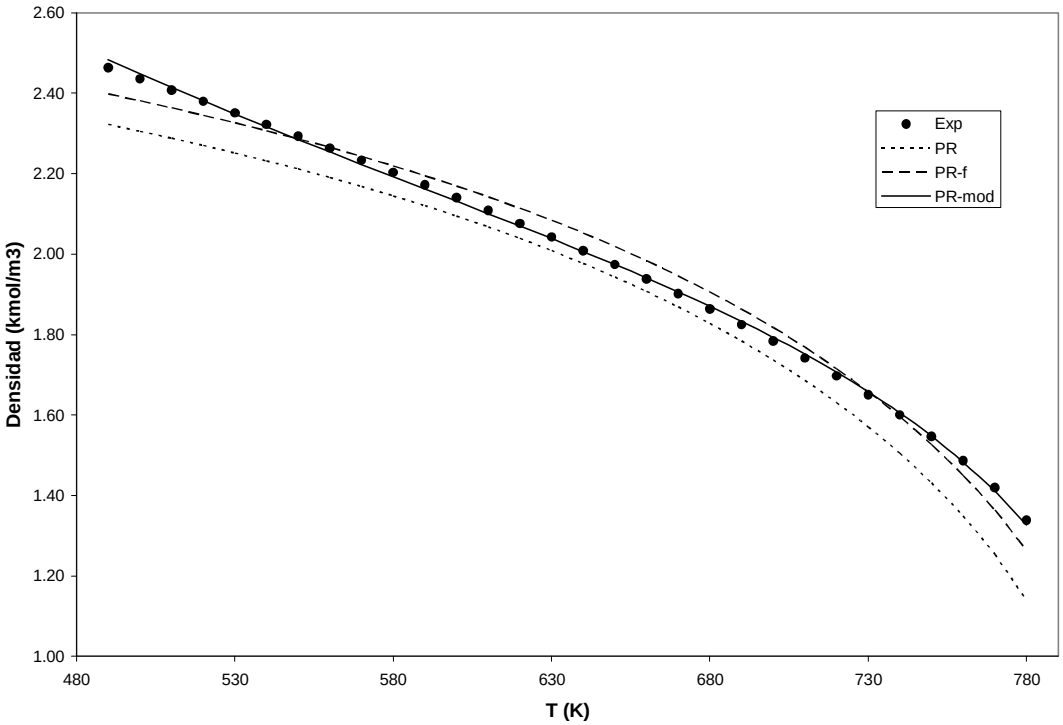


Figura III-69: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 1-Nonadecanol

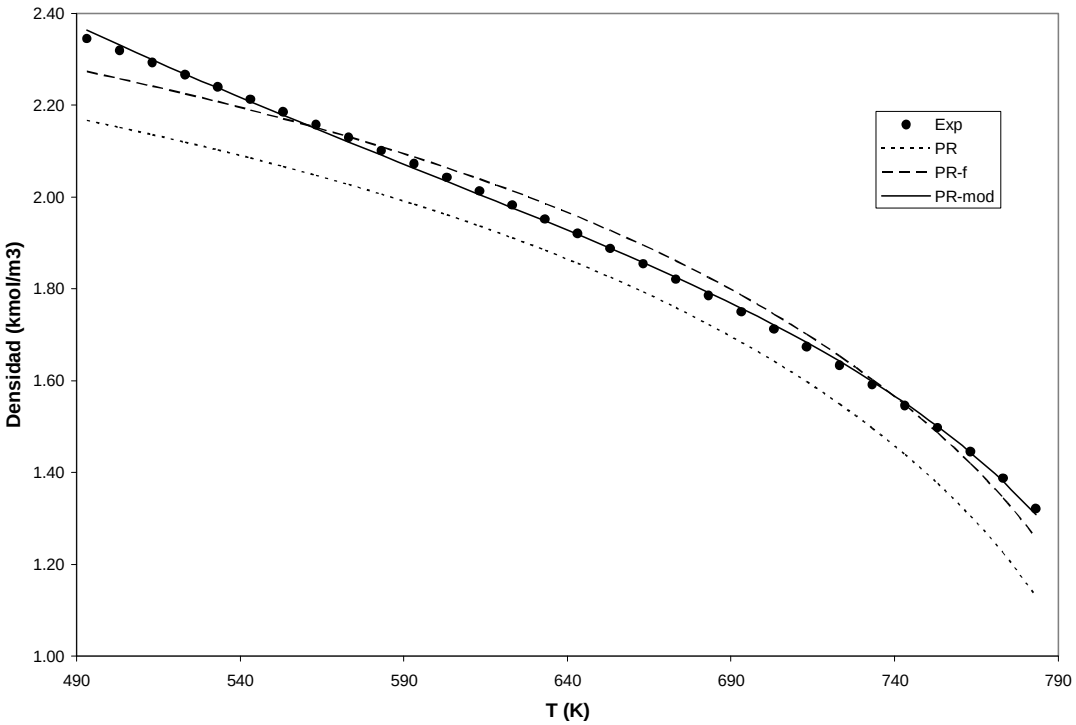


Figura III-70: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 1-Eicosanol

Las gráficas del porcentaje de desviación relativa de la densidad de líquido saturado, para compuestos selectos de la familia de alcoholes se presentan en las figuras III-71- III-76:

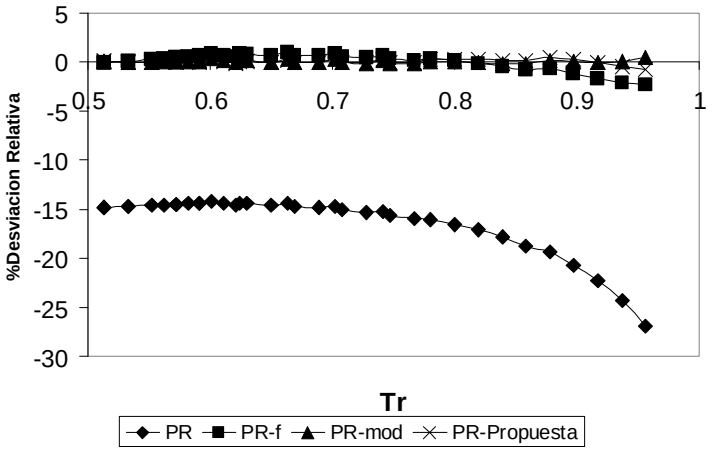


Figura III-71: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en Metanol

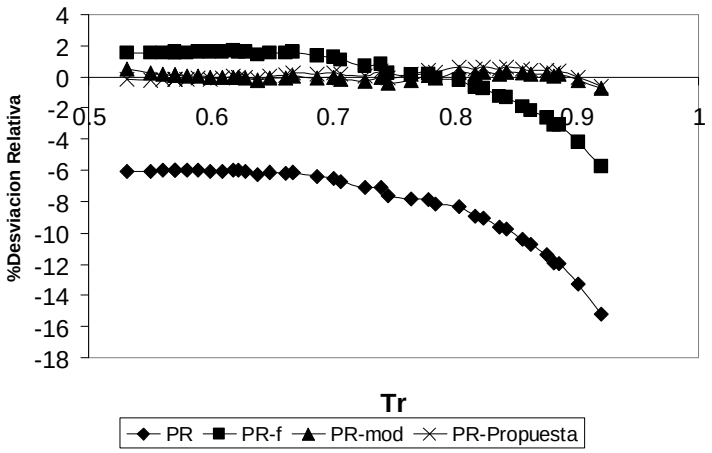


Figura III-72: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en Etanol

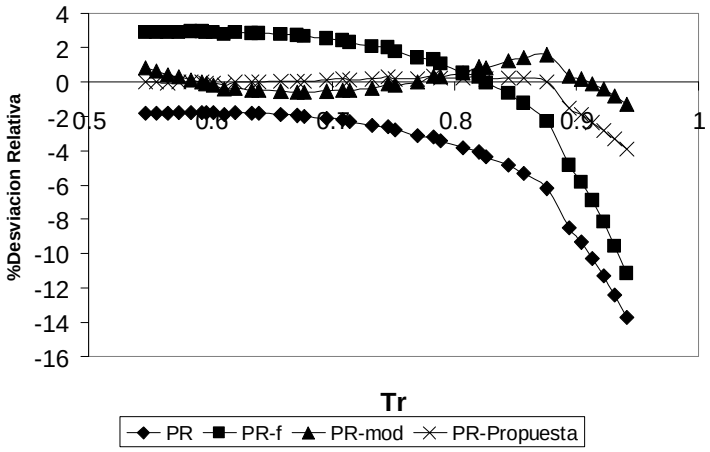


Figura III-73: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en 1-Propanol

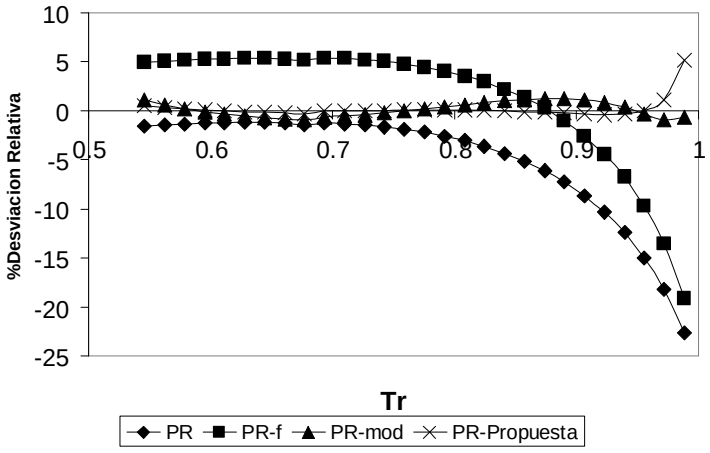


Figura III-74: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en 1-Hexanol

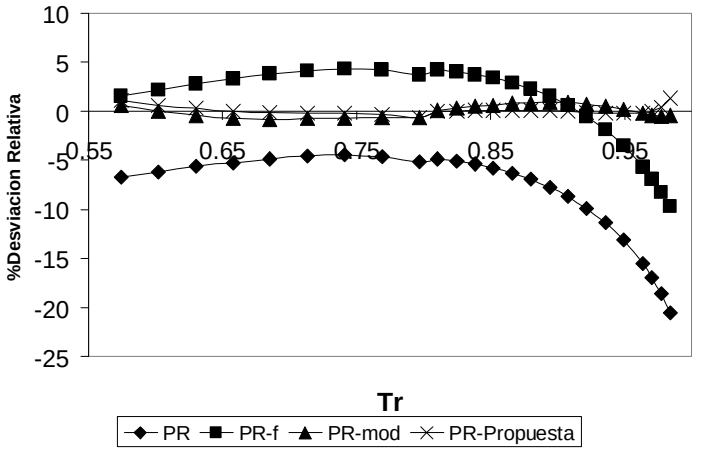


Figura III-75: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en 1-Dodecanol

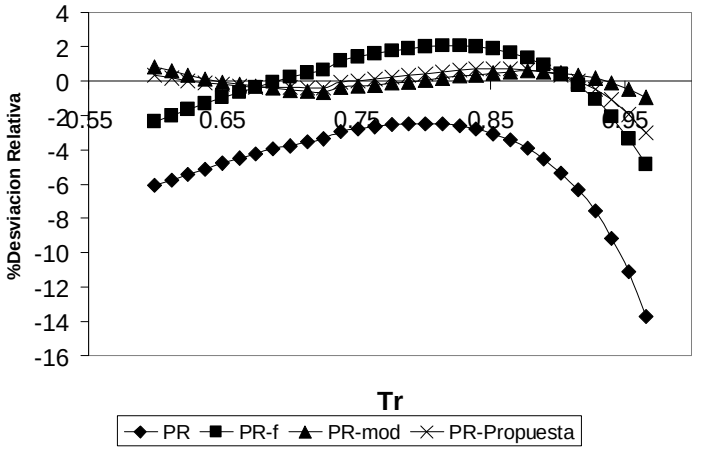


Figura III-76: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en 1-Octadecanol

Los resultados para el cálculo de la presión de vapor para compuestos selectos de la familia de alcoholes se encuentran a continuación:

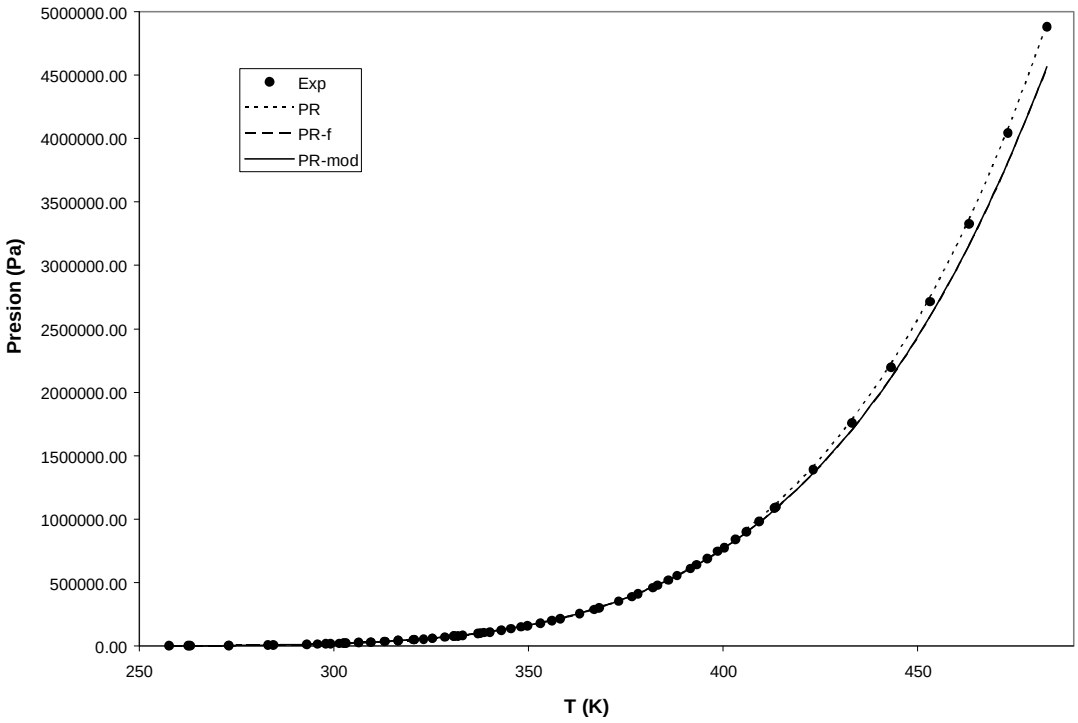


Figura III-77: Presión de vapor calculado con PR, PR-f y PR-mod para Metanol

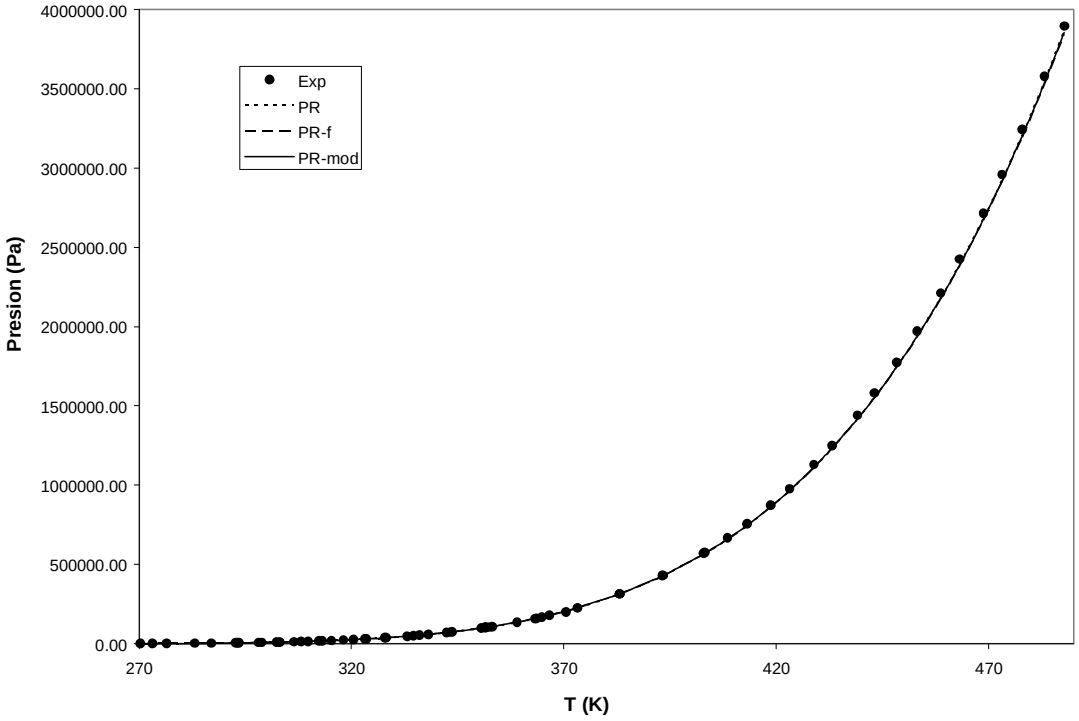


Figura III-78: Presión de vapor calculado con PR, PR-f y PR-mod para Etanol

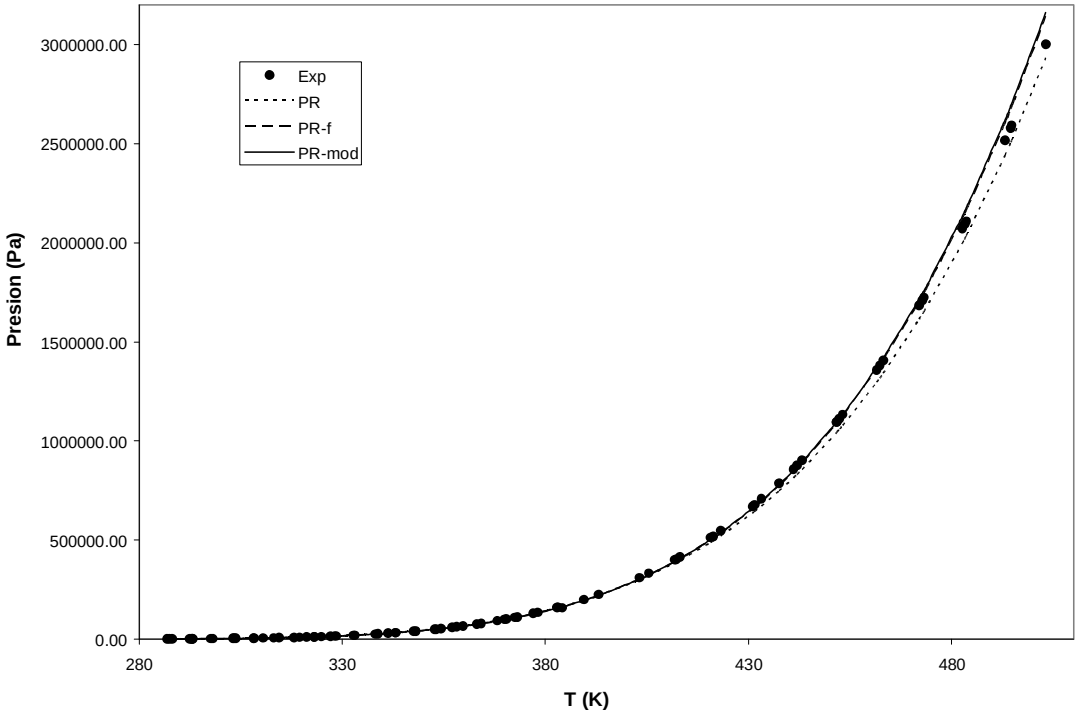


Figura III-79: Presión de vapor calculado con PR, PR-f y PR-mod para Propanol

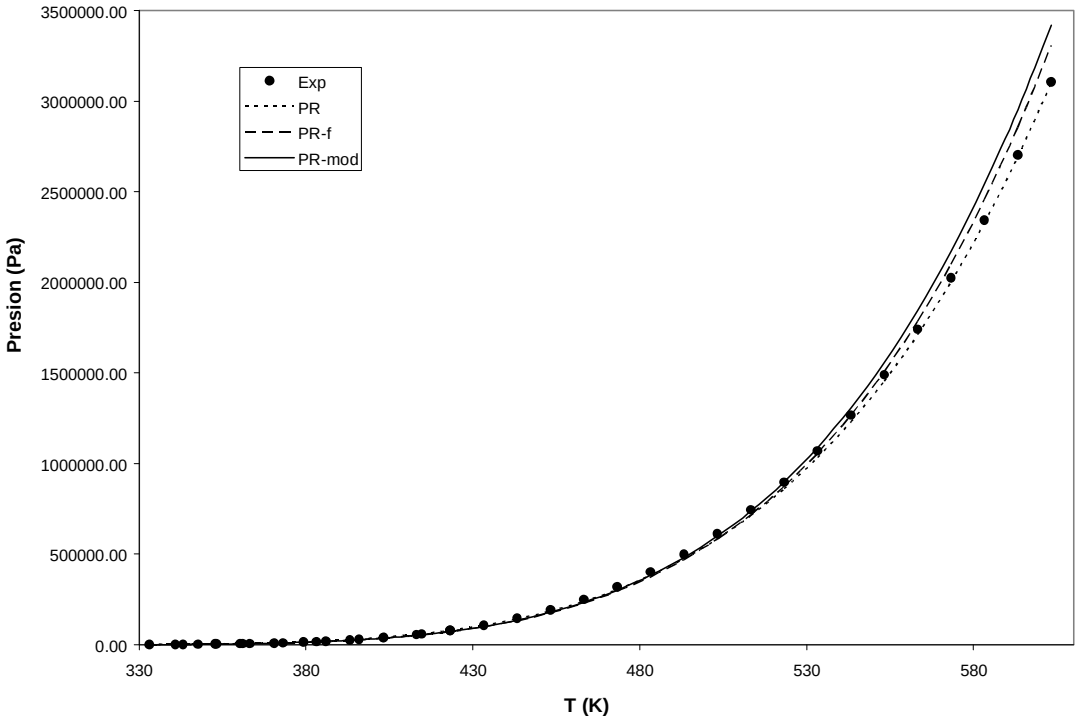


Figura III-80: Presión de vapor calculado con PR, PR-f y PR-mod para 1-Hexanol

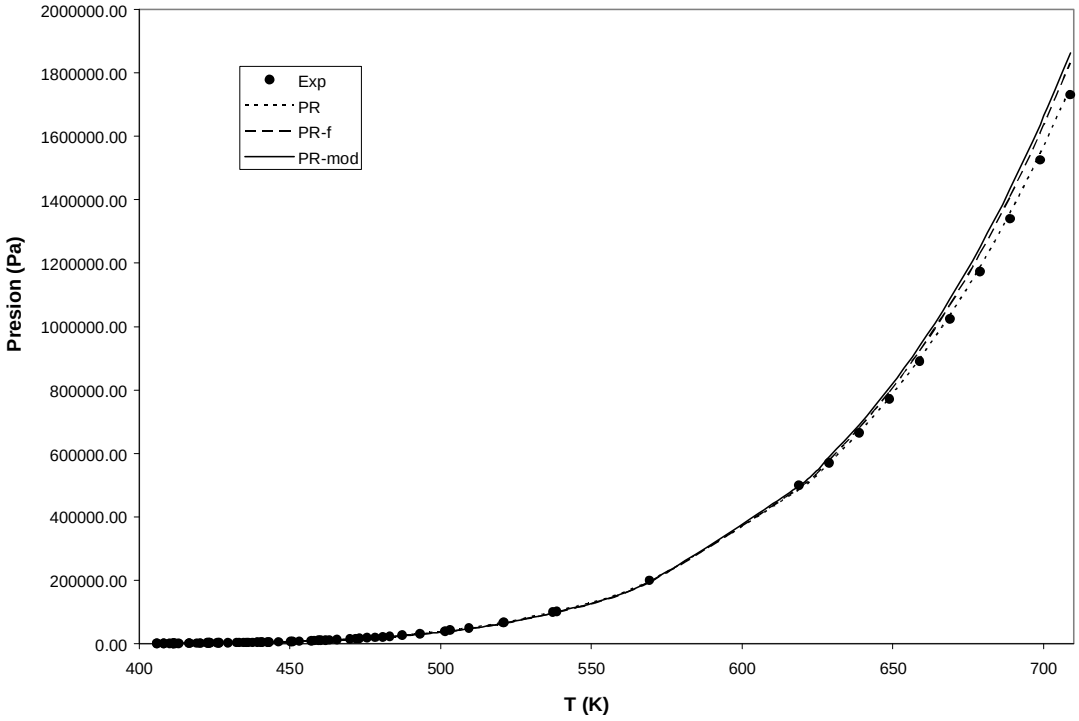


Figura III-81: Presión de vapor calculado con PR, PR-f y PR-mod para 1-Dodecanol

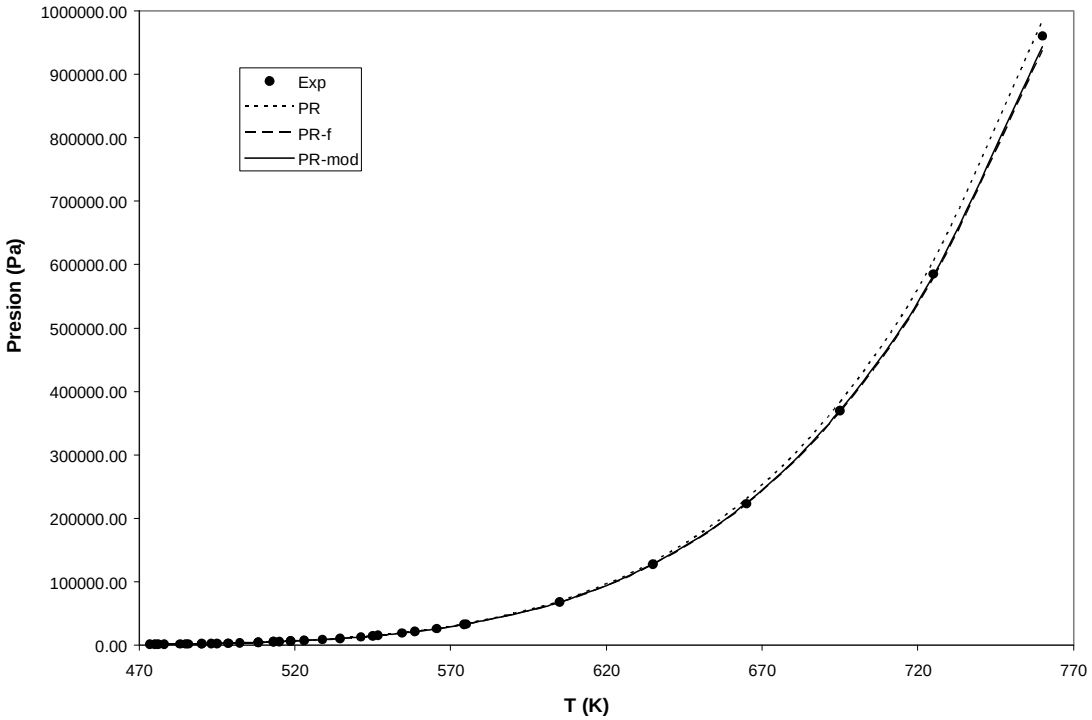


Figura III-82: Presión de vapor calculado con PR, PR-f y PR-mod para 1-Octadecanol

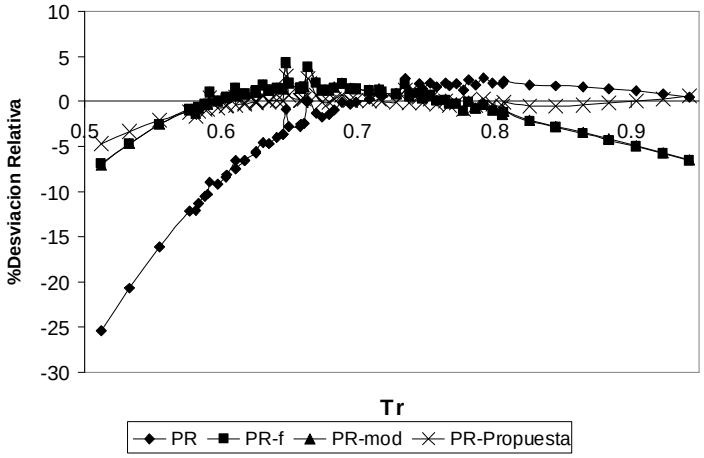


Figura III-83: Desviación relativa de la presión de vapor en Metanol

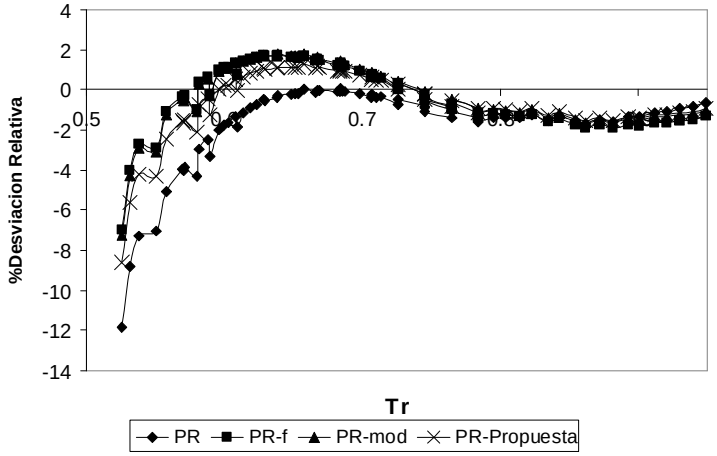


Figura III-84: Desviación relativa de la presión de vapor en Etanol

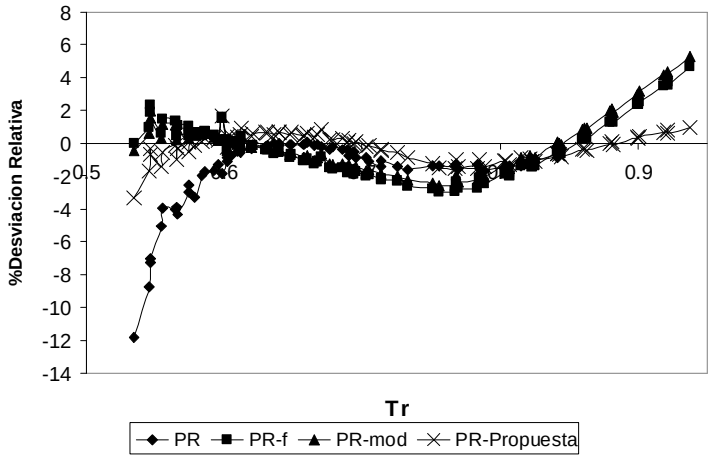


Figura III-85: Desviación relativa de la presión de vapor en Propanol

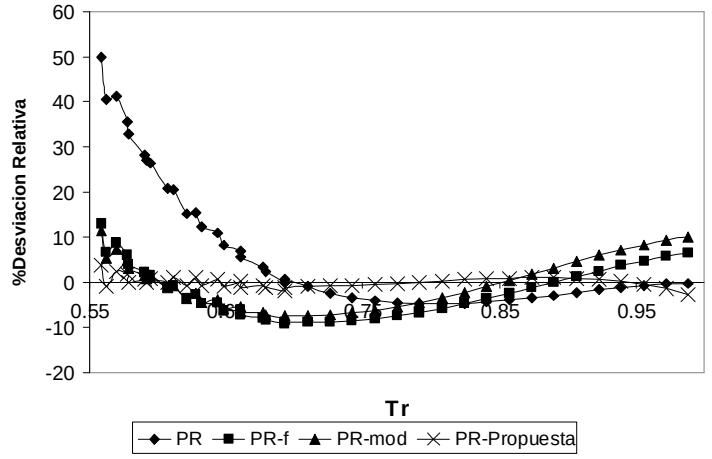


Figura III-86: Desviación relativa de la presión de vapor en 1-Hexanol

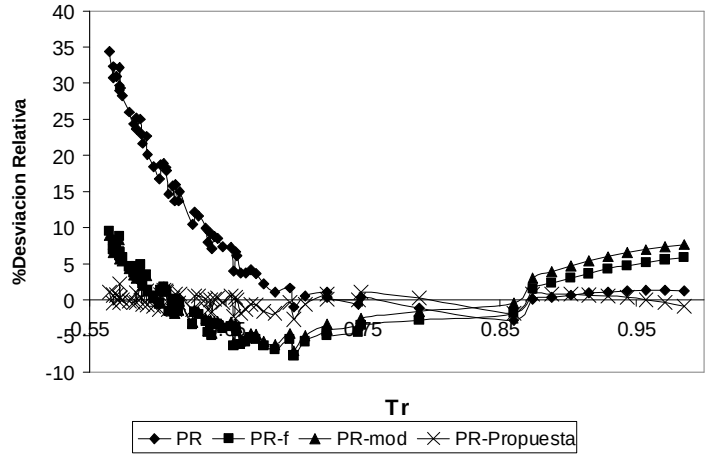


Figura III-87: Desviación relativa de la presión de vapor en 1-Dodecanol

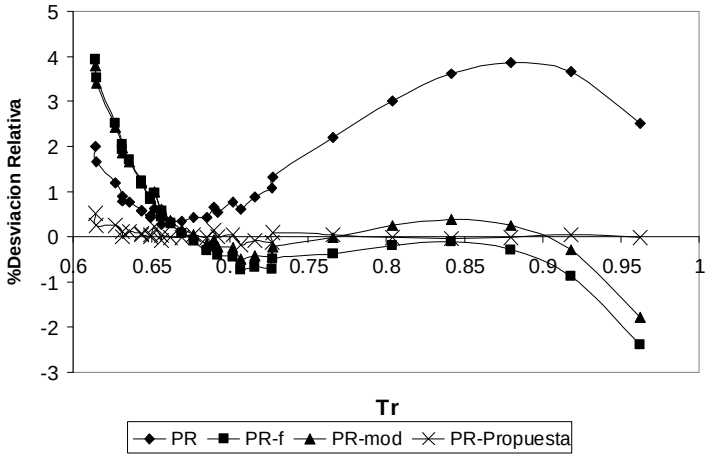


Figura III-88: Desviación relativa de la presión de vapor en 1-Octadecanol

Tabla III.4: Desviación porcentual absoluta promedio (%AAD) para cada modelo en presión de vapor y densidad de líquido saturado para la familia de alcoholes lineales.

	Rango de T (K)		%AAD en presión de vapor				%AAD en densidad			
Compuesto	T baja	T alta	PR	PR-f	PR-mod	PR-prop	PR	PR-f	PR-mod	PR-prop
Metanol	263.1	490.0	5.3	1.6	1.6	0.6	16.2	0.6	0.1	0.1
Etanol	273.1	273.2	1.7	1.4	1.3	1.3	7.9	1.6	0.2	0.3
1-Propanol	293.2	505.0	6.9	1.4	1.3	0.7	4.1	3.1	0.5	0.5
1-Butanol	303.2	535.0	8.8	3.4	3.2	0.5	3.6	4.3	0.7	0.4
1-Pentanol	320.0	560.0	10.0	3.4	3.3	0.5	1.9	3.7	0.8	0.4
1-Hexanol	333.2	603.2	12.6	5.4	5.1	1.0	5.0	5.3	0.6	0.4
1-Heptanol	333.2	623.2	15.9	5.8	5.6	1.1	4.3	4.8	0.9	0.4
1-Octanol	360.0	640.0	12.7	6.3	6.2	0.9	4.4	4.2	0.7	0.5
1-Nonnanol	373.2	658.2	9.0	4.8	4.7	1.1	7.2	4.5	0.5	0.3
1-Decanol	383.2	673.2	10.8	4.6	4.6	1.5	6.5	3.4	0.5	0.5
1-Undecanol	403.2	693.2	9.8	5.4	5.2	0.2	6.7	3.2	0.5	0.8

1-Dodecanol	413.2	708.2	12.4	4.5	4.4	1.8	8.5	3.7	0.6	0.3
1-Tridecanol	423.2	728.2	3.4	2.6	2.7	0.6	4.7	3.0	0.4	0.5
1-Tetradecanol	433.2	723.2	3.7	2.7	2.6	0.7	3.9	2.2	0.5	0.6
1-Pentadecanol	443.2	753.2	3.3	2.8	2.8	0.9	5.4	2.2	0.4	0.5
1-Hexadecanol	453.2	743.2	2.9	1.9	1.9	0.4	4.1	1.6	0.4	0.5
1-Heptadecanol	465.0	760.0	2.1	0.8	0.9	0.0	5.0	1.8	0.4	0.5
1-Octadecanol	473.2	763.2	1.9	1.4	1.3	1.3	4.8	1.5	0.4	0.5
1-Nonadecanol	490.0	780.0	3.1	1.3	1.3	0.2	4.2	1.7	0.4	0.6
1-Eicosanol	493.2	783.2	2.3	0.9	0.9	0.3	5.7	1.6	0.4	0.5

III.4 – Discusión de Alcoholes:

Es conocido que la ecuación de estado cúbica PR no fue desarrollada para la representación de sustancias polares. Era de esperarse un pobre desempeño de parte de esta ecuación, a partir de pesos moleculares bajos, donde la polaridad es más fuerte, hasta los alcoholes con cadenas más largas, donde, aunque la polaridad disminuye, PR no es capaz de describir cadenas largas de hidrocarburos, como se pudo observar con los alcanos.

Los resultados de PR para alcoholes son deficientes en el cálculo de densidad de líquido saturado, teniendo errores globales del 2% al 8%, con un máximo en el metanol de 16.2%. Con respecto al cálculo de presión de vapor de alcoholes, a diferencia de los alcanos, el modelo no logra describir correctamente la curva, obteniendo así desviaciones promedio del 2% hasta el 15%.

Los resultados con PR-f describen de un modo aceptable los alcoholes, principalmente el metanol. Es para las cadenas más largas, donde los resultados se desvían del dato experimental.

En el caso de los alcoholes, los mejores resultados se obtienen con las dos nuevas modificaciones a PR (PR-mod y PR-prop) donde los valores obtenidos tienden a caer cerca del los datos experimentales. Su efectividad, al igual que con los alcanos, se pierde cuando se acerca uno a la temperatura critica, donde este fenómeno se acrecienta en los alcoholes de alto peso molecular, y es más notorio en la ecuación PR-prop, donde las curvas se separan.

Aun considerando los errores que se generan al encontrarse cercanos al punto crítico, se observa que los mejores resultados se logran al utilizar cualquiera de las dos nuevas modificaciones a la ecuación de estado cúbica PR-f (PR-mod y PR-prop).

Para PR-prop, el efecto que proporciona la polaridad de los compuestos es descrito al agregar un simple término a la corrección del parámetro de atracción *a*, en este caso ***q***.

$$(T_r^*) = 1 + m(1 - T_r^*) + q(1 - T_r^*)^2$$

III.5 - Resultados Compuestos Varios:

Para completar, se obtienen los resultados de otra familia de compuestos polares, en este caso se usó la familia de cetonas, utilizando también los isómeros lineales de las cadenas más grandes. A continuación, se encuentran los resultados de densidad de líquido saturado para PR, PR-f y PR-mod en la familia de las cetonas; así como un pequeño estudio a diferentes sustancias con diferentes propiedades químicas.

Tabla III.5: Parámetros utilizados para la resolución de cada uno de los modelos para compuestos selectos.

	PR			PR-f			PR-mod							PR-prop					
Compuesto	T_c (K)	P_c (bar)	ω	T_c' (K)	P_c' (bar)	ω '	η_P	μ_P	η_ω	μ_ω	j_1	j_2	j_3	T_c* (K)	P_c* (bar)	m	q	n	o
Acetona	508.2	47.0	0.3065	519.5	54.5	0.2739	-325.52	0.732	1.547	-2.45E-03	531.56	-0.0686	9.15E-05	520.6	55.4	0.914	0.2212	0.3424	-0.1858
Butanona	535.5	41.5	0.3234	543.2	45.6	0.3014	-279.88	0.599	1.619	-2.43E-03	562.94	-0.1065	1.34E-04	544.8	46.6	1.014	0.1726	0.4789	-0.2609
2-Pentanona	561.1	36.9	0.3433	566.0	39.7	0.3393	-246.90	0.507	1.773	-2.53E-03	598.07	-0.1835	2.40E-04	571.7	42.9	1.288	0.0873	0.8257	-0.5577
3-Pentanona	561.0	37.4	0.3448	565.2	39.7	0.3380	-244.69	0.504	1.790	-2.57E-03	597.32	-0.1767	2.25E-04	569.6	42.2	1.234	0.0898	0.7740	-0.4859
2-Hexanona	587.6	32.9	0.3846	593.4	35.2	0.3726	-223.89	0.437	1.871	-2.52E-03	625.65	-0.1746	2.16E-04	598.4	37.7	1.349	0.0386	0.8877	-0.5591
3-Hexanona	582.8	33.2	0.3801	587.8	35.3	0.3718	-227.82	0.448	1.847	-2.51E-03	617.91	-0.1707	2.17E-04	593.1	38.0	1.354	0.1075	0.8721	-0.5832
2-Heptanona	611.4	29.4	0.4190	615.9	31.3	0.4158	-206.88	0.387	1.978	-2.53E-03	656.35	-0.1974	2.27E-04	621.2	33.5	1.422	0.0049	0.9462	-0.5648
3-Heptanona	606.6	29.2	0.4076	612.2	31.8	0.4152	-208.11	0.393	2.035	-2.64E-03	648.39	-0.1945	2.33E-04	617.2	34.4	1.462	0.0507	1.0277	-0.6433
4-Heptanona	602.0	29.2	0.4120	608.1	31.2	0.3943	-203.38	0.386	1.925	-2.51E-03	644.59	-0.1823	2.11E-04	612.1	33.0	1.317	0.1261	0.8285	-0.4942
2-Octanona	632.7	26.4	0.4549	637.3	28.5	0.4560	-192.74	0.348	2.122	-2.61E-03	684.11	-0.2187	2.39E-04	642.1	30.4	1.462	0.1429	0.9934	-0.5865
3-Octanona	627.7	27.0	0.4406	633.5	29.2	0.4394	-195.33	0.355	2.056	-2.55E-03	668.89	-0.1835	2.14E-04	639.1	31.6	1.475	0.1456	0.9807	-0.6303
4-Octanona	623.8	27.0	0.4204	624.9	28.6	0.4625	-191.93	0.354	2.163	-2.71E-03	670.71	-0.2346	2.72E-04	631.1	31.3	1.578	0.0556	1.2815	-0.7731
2-Nonanona	652.5	24.1	0.4979	656.5	26.3	0.5079	-183.25	0.319	2.289	-2.71E-03	704.31	-0.2173	2.32E-04	662.1	28.3	1.560	0.1852	1.0562	-0.6235
3-Nonanona	648.1	24.5	0.4629	651.6	26.4	0.4840	-179.17	0.316	2.226	-2.67E-03	697.32	-0.2164	2.36E-04	657.1	28.5	1.523	0.1977	1.0793	-0.6482
4-Nonanona	643.7	24.5	0.4988	647.1	25.8	0.5038	-176.36	0.313	2.297	-2.77E-03	699.82	-0.2366	2.49E-04	651.6	27.4	1.574	-0.0185	1.1569	-0.6197
5-Nonanona	640.0	23.2	0.5137	651.1	26.1	0.4827	-179.41	0.316	2.189	-2.62E-03	681.96	-0.1406	1.51E-04	654.6	27.4	1.387	0.2107	0.7719	-0.4226
Ciclohexano	553.8	40.8	0.2081	550.9	39.7	0.2260	-239.72	0.508	1.383	-2.10E-03	580.85	-0.1970	2.88E-04	560.5	45.2	1.253	---	0.9397	-0.7566
Benceno	562.1	49.0	0.2103	563.8	49.3	0.2119	-277.23	0.582	1.459	-2.20E-03	586.73	-0.1690	2.43E-04	569.8	54.1	1.166	---	0.8702	-0.6582
Dióxido de Azufre	430.8	78.8	0.2454	429.0	79.1	0.2762	-467.96	1.278	1.597	-3.07E-03	455.44	-0.2077	3.69E-04	434.5	86.7	1.224	---	0.7916	-0.5765
Dietiléter	466.7	36.4	0.2811	468.0	37.2	0.2902	-222.46	0.557	1.652	-2.90E-03	490.49	-0.1815	3.06E-04	474.0	41.0	1.297	---	0.9549	-0.6852

Los gráficos de densidad de líquido saturado se encuentran en las figuras III-89 al III-119 y de presión de vapor en las figuras III-120 al III-133:

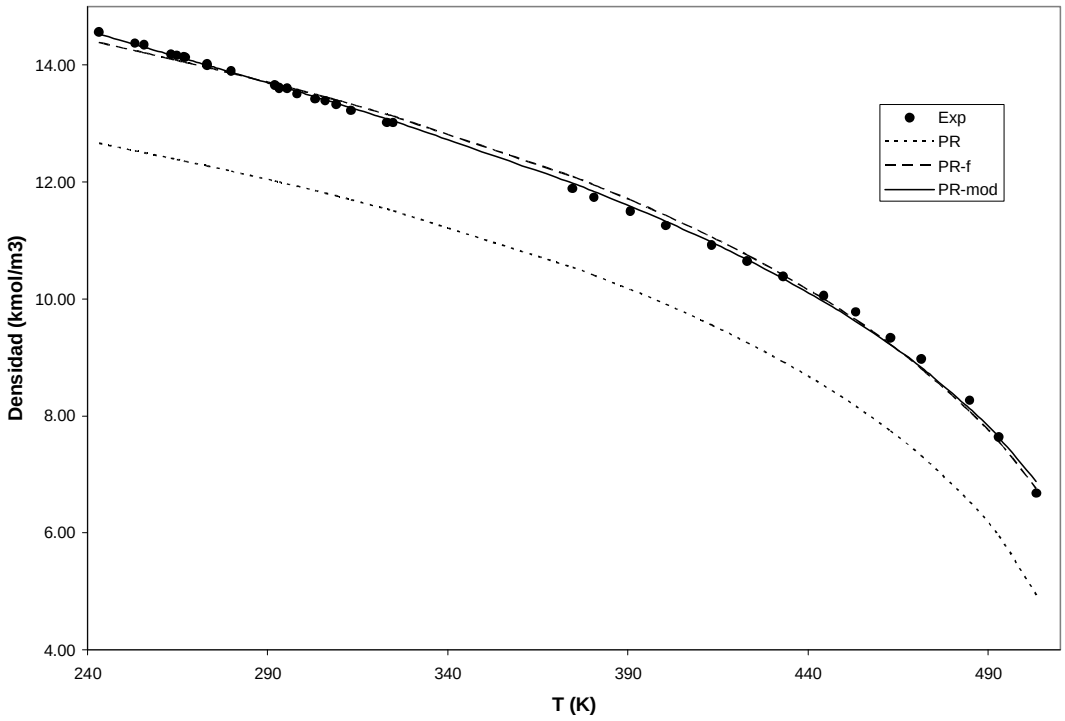


Figura III-89: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para Acetona

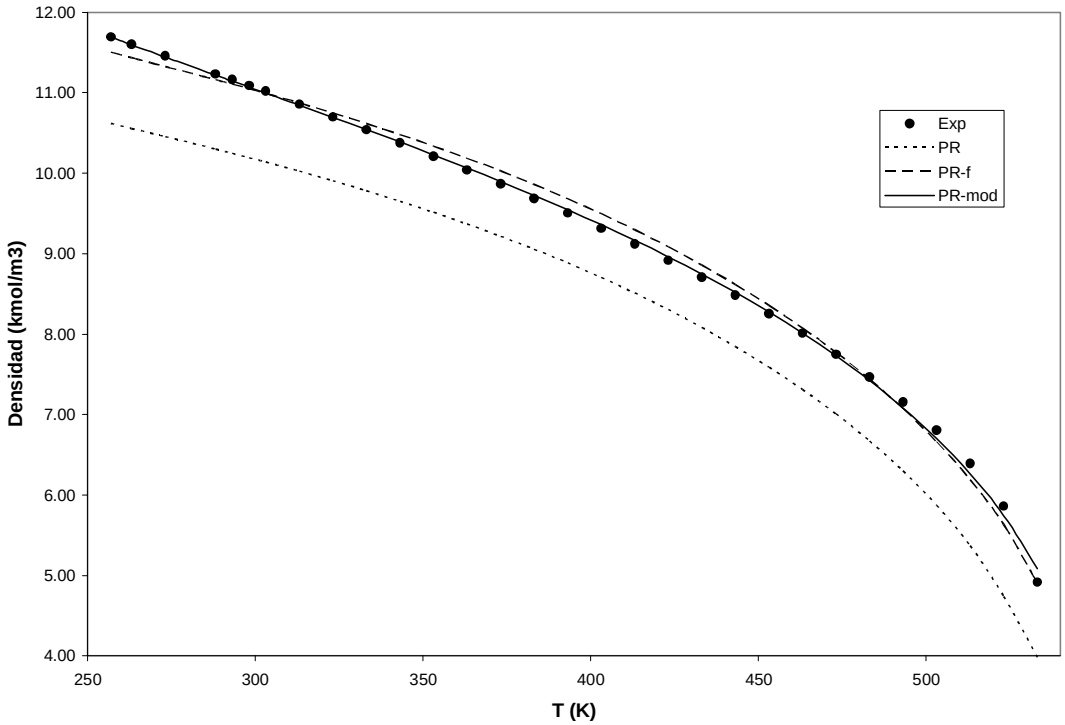


Figura III-90: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para Butanona

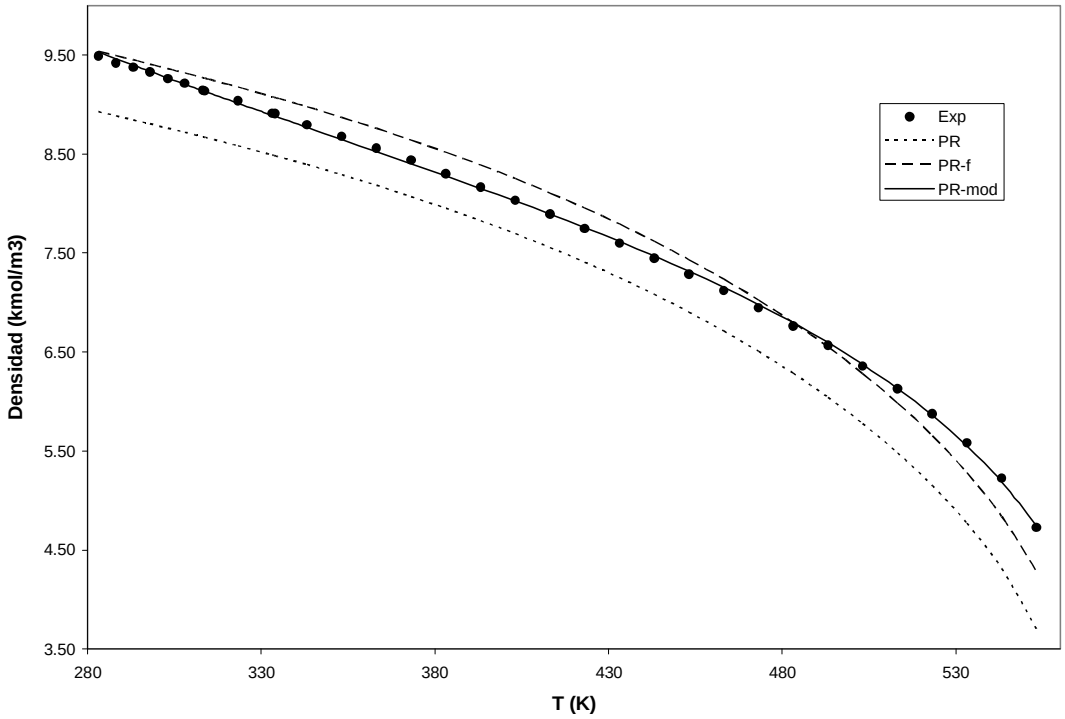


Figura III-91: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 2-Pentanona

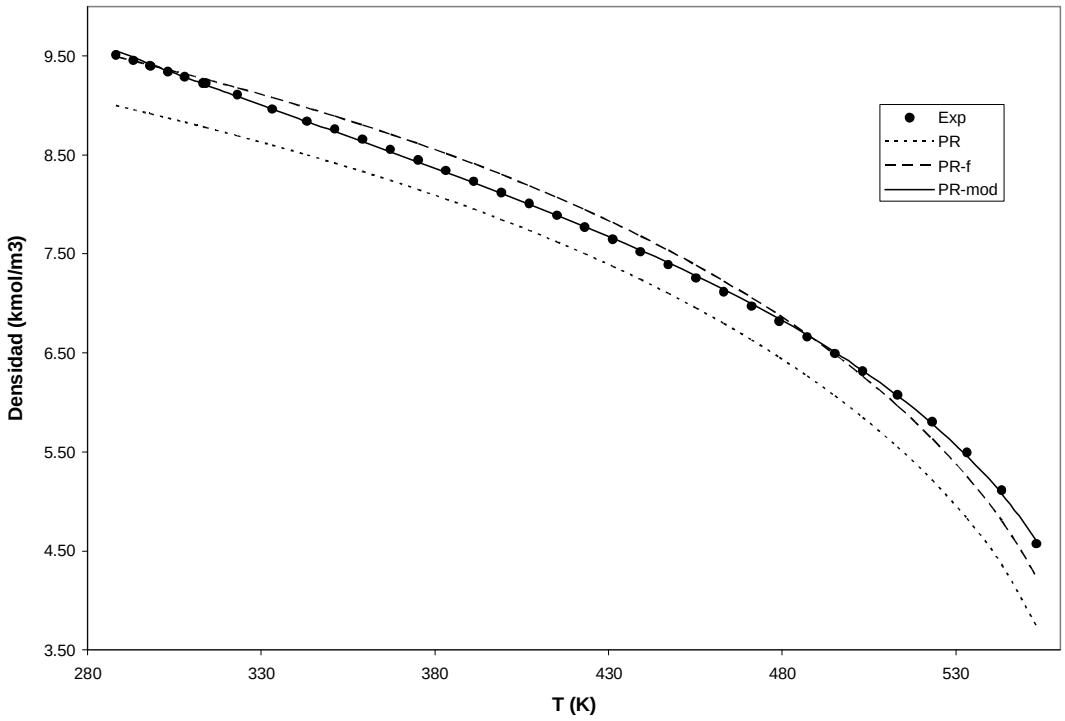


Figura III-92: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 3-Pentanona

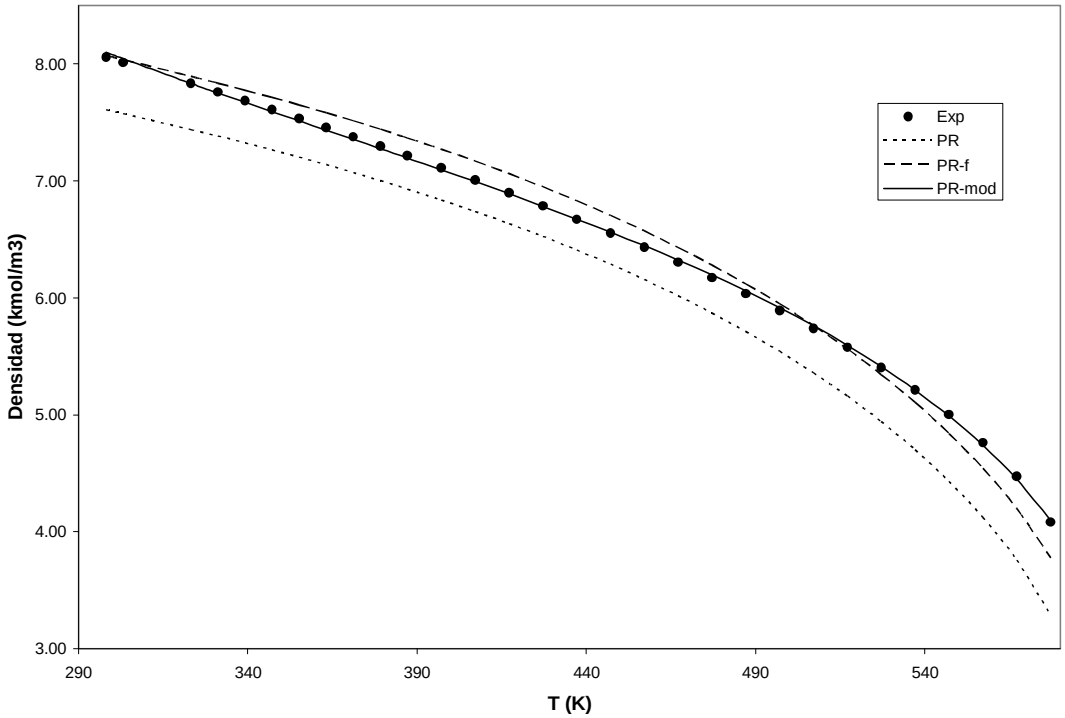


Figura III-93: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 2-Hexanona

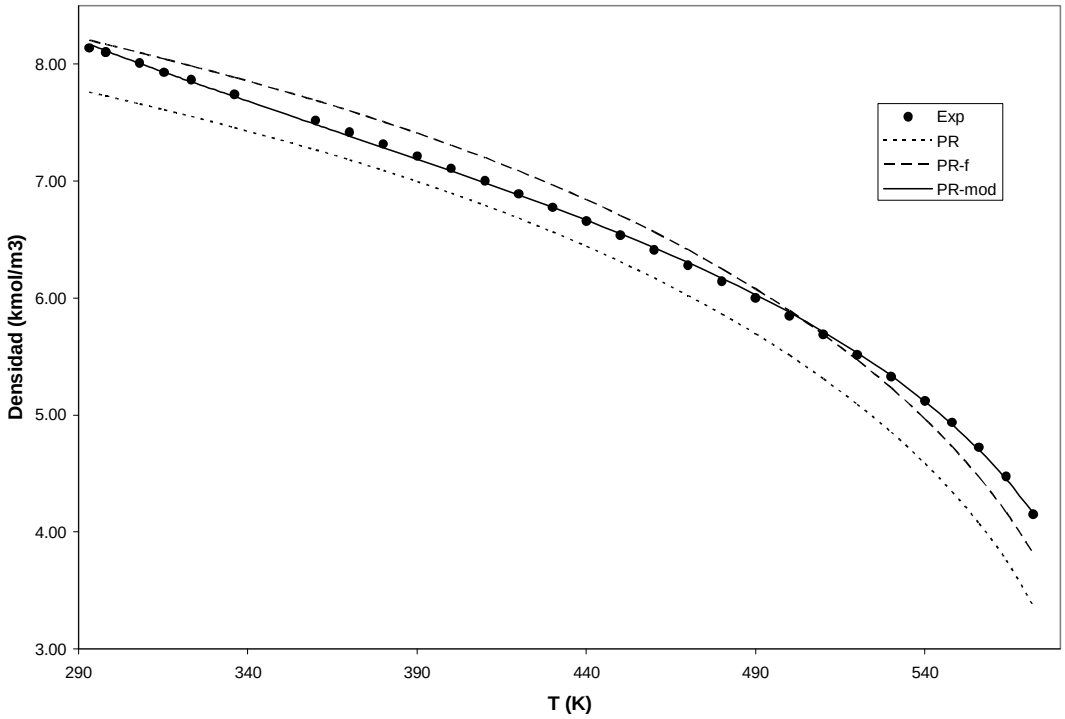


Figura III-94: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 3-Hexanona

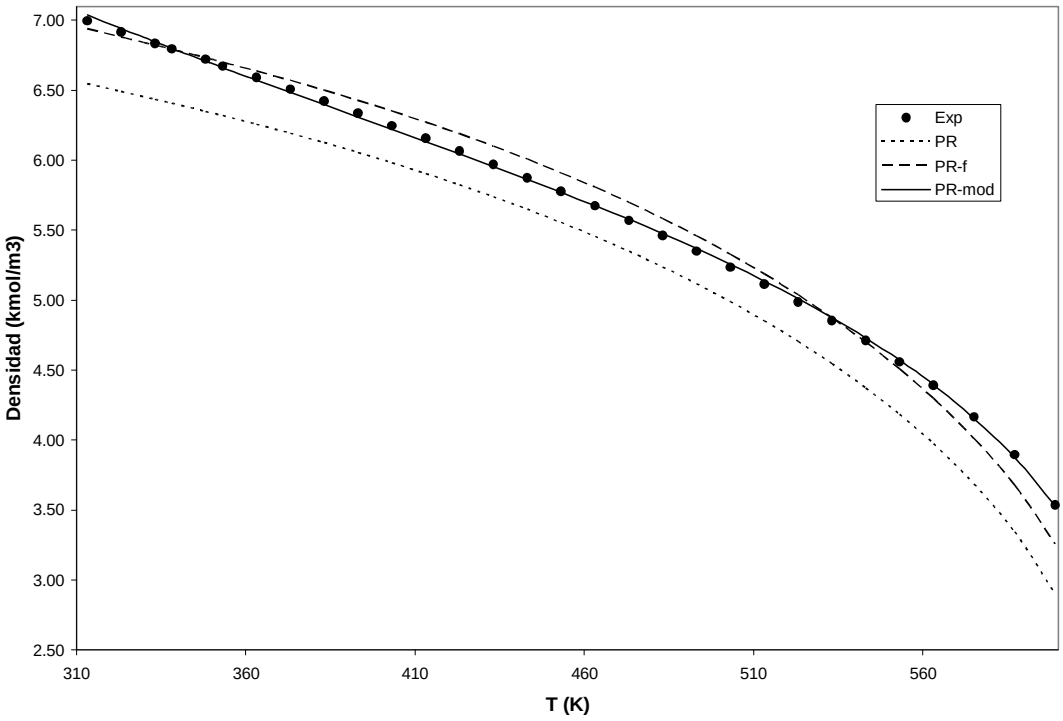


Figura III-95: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 2-Heptanona

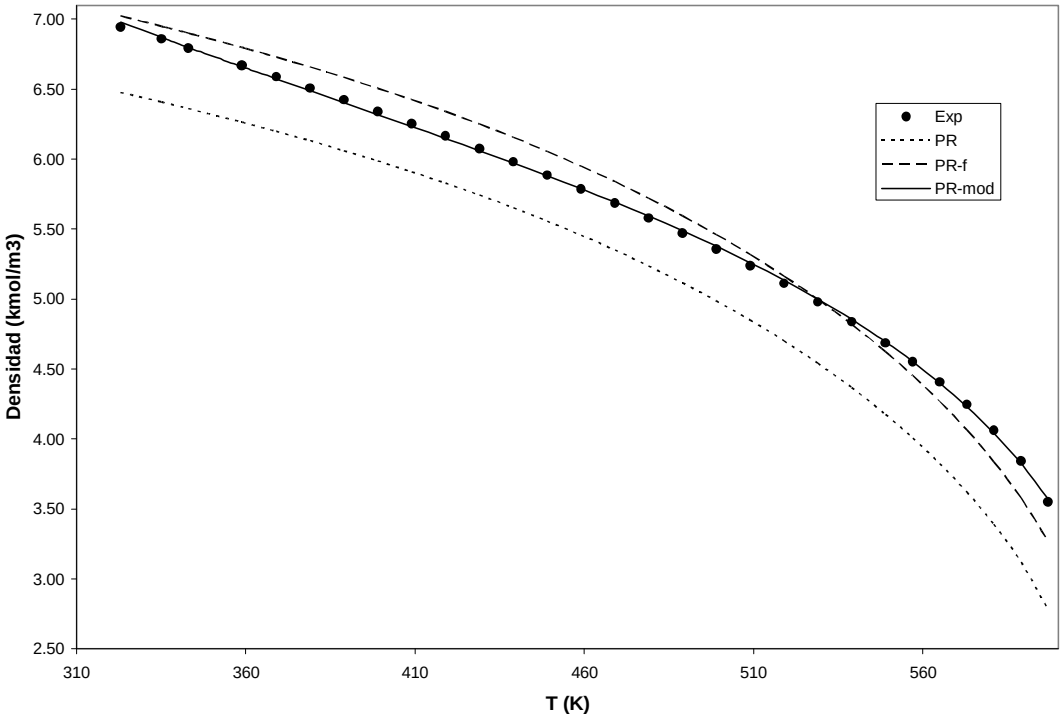


Figura III-96: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 3-Heptanona

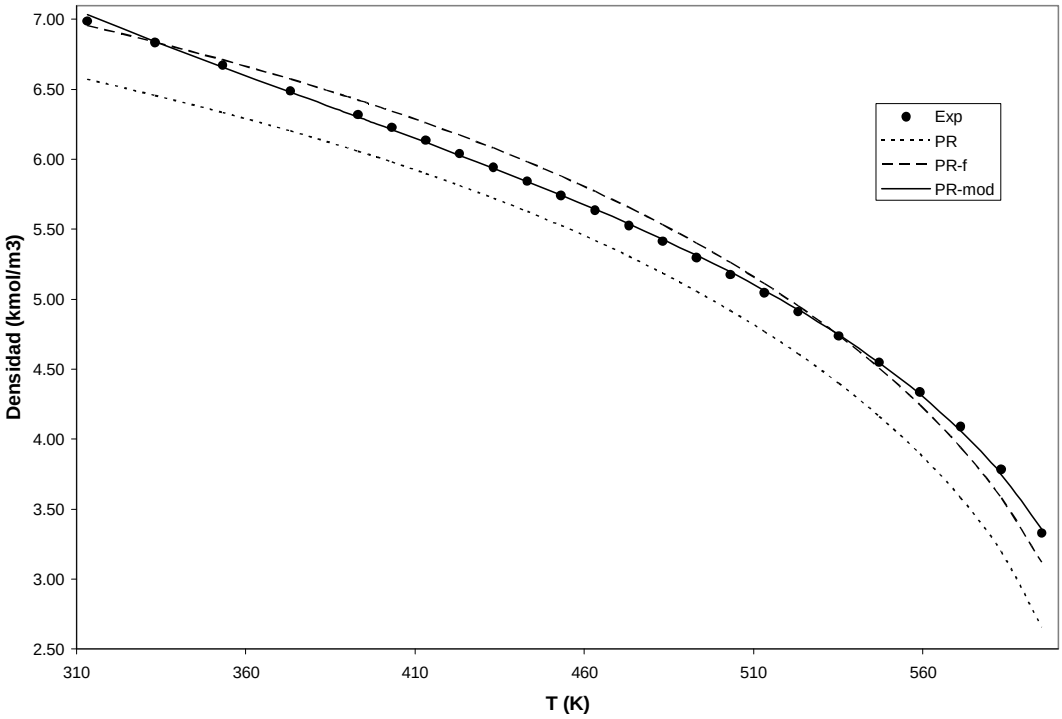


Figura III-97: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 4-Heptanona

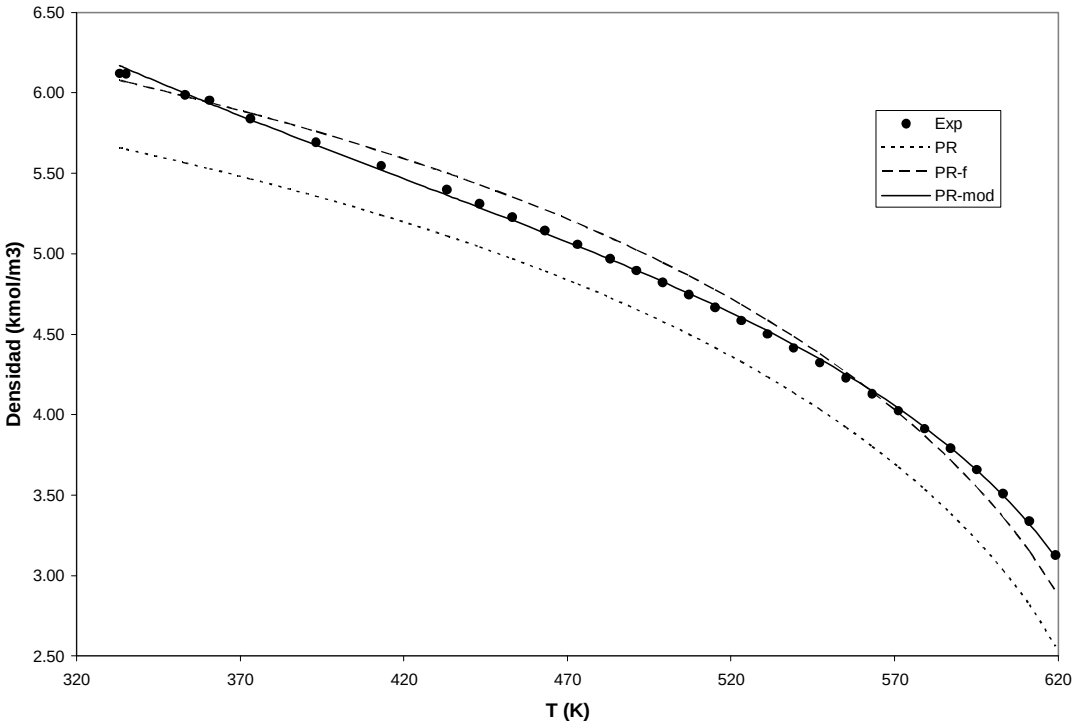


Figura III-98: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 2-Octanona

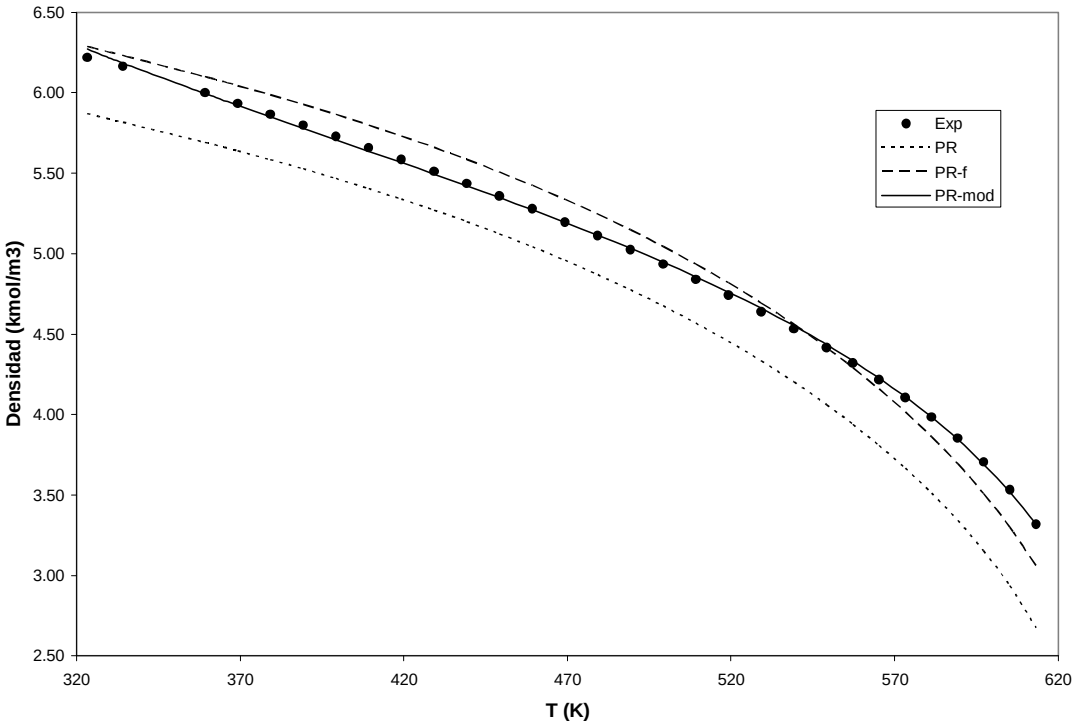


Figura III-99: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 3-Octanona

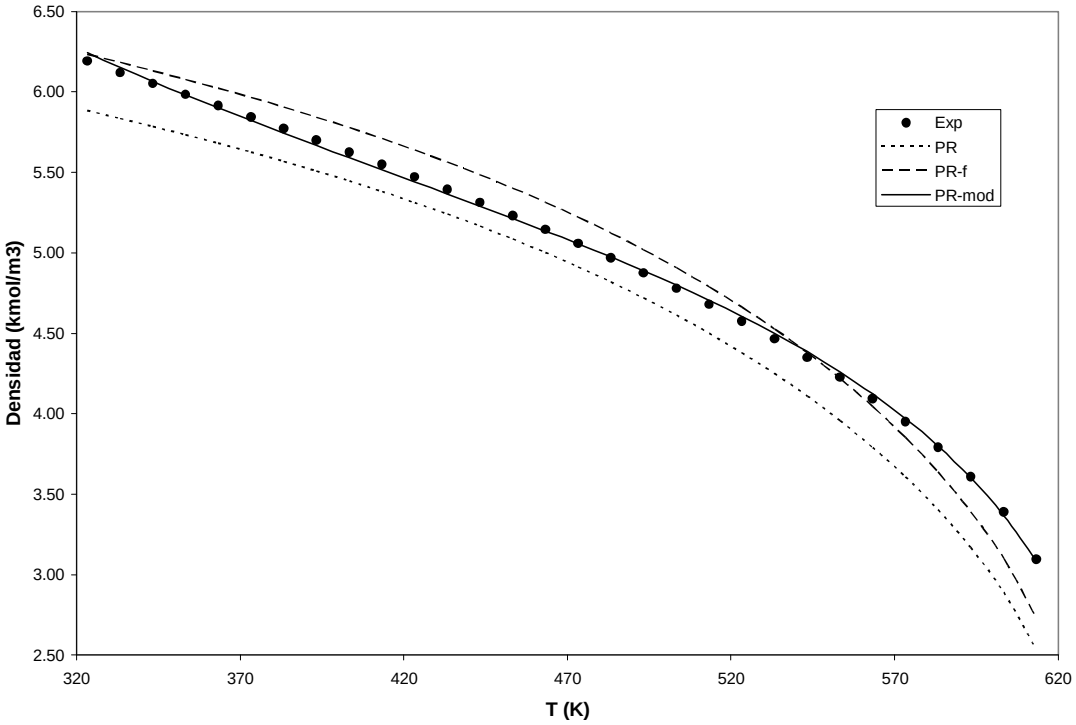


Figura III-100: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 4-Octanona

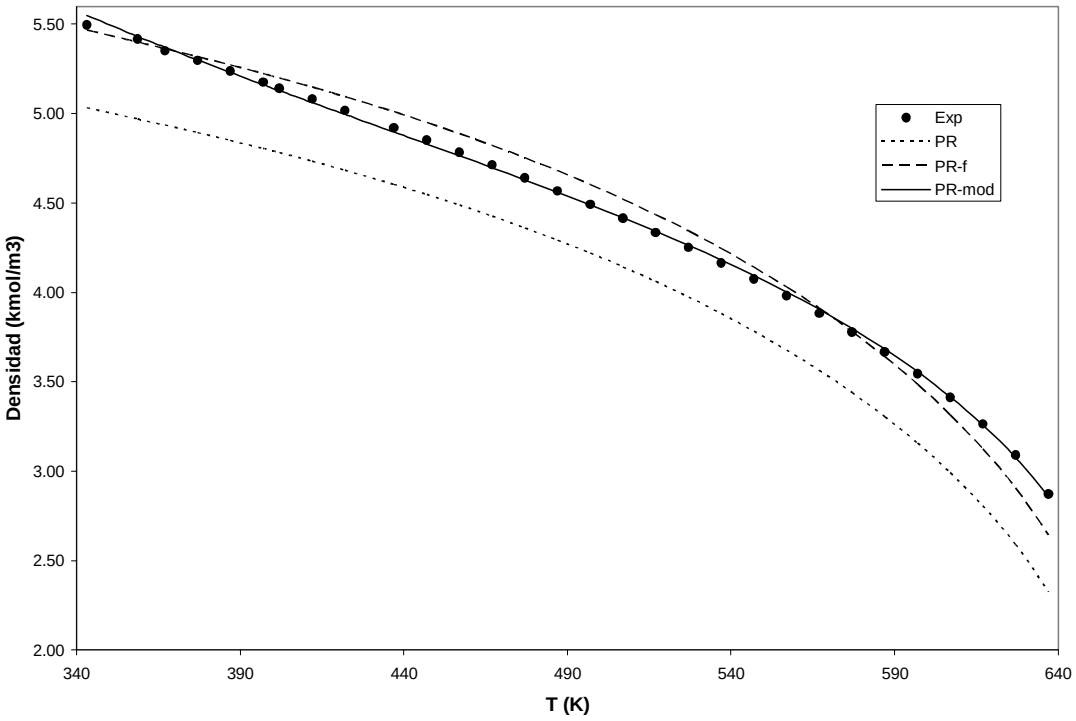


Figura III-101: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 2-Nonanona

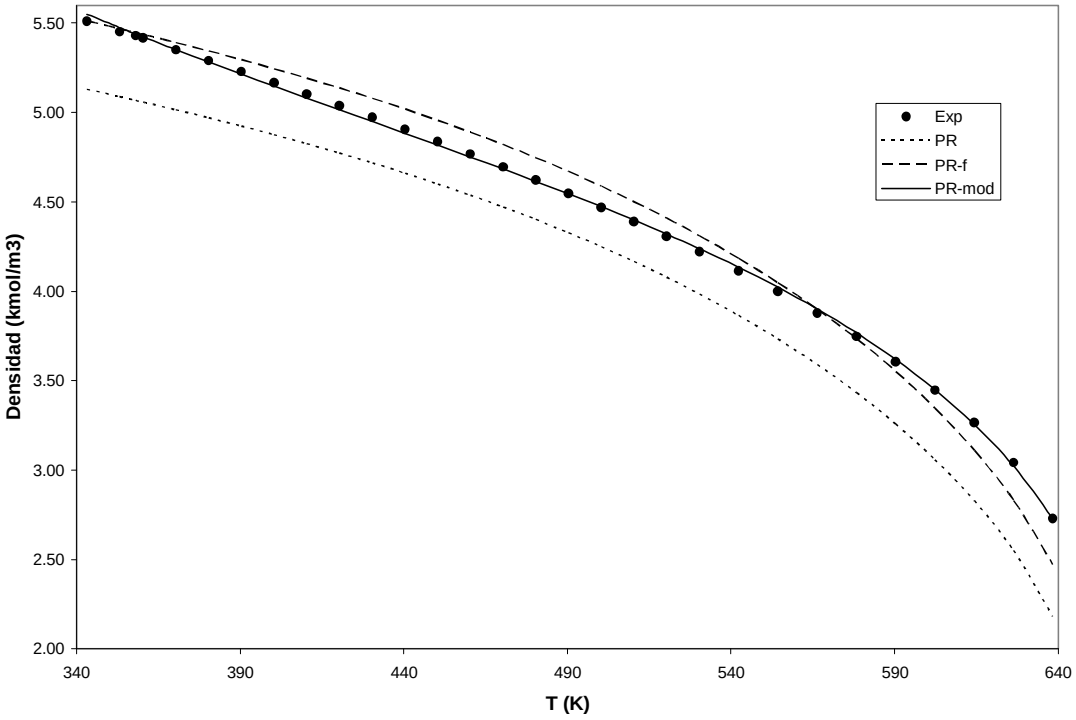


Figura III-102: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 3-Nonanona

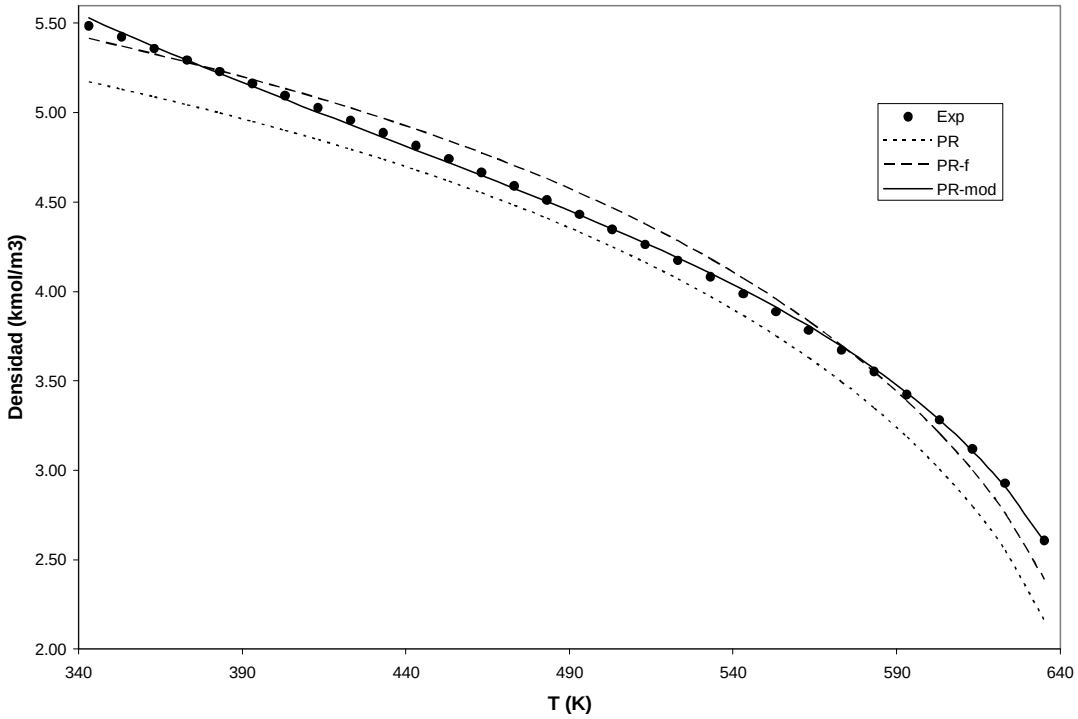


Figura III-103: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 4-Nonanona

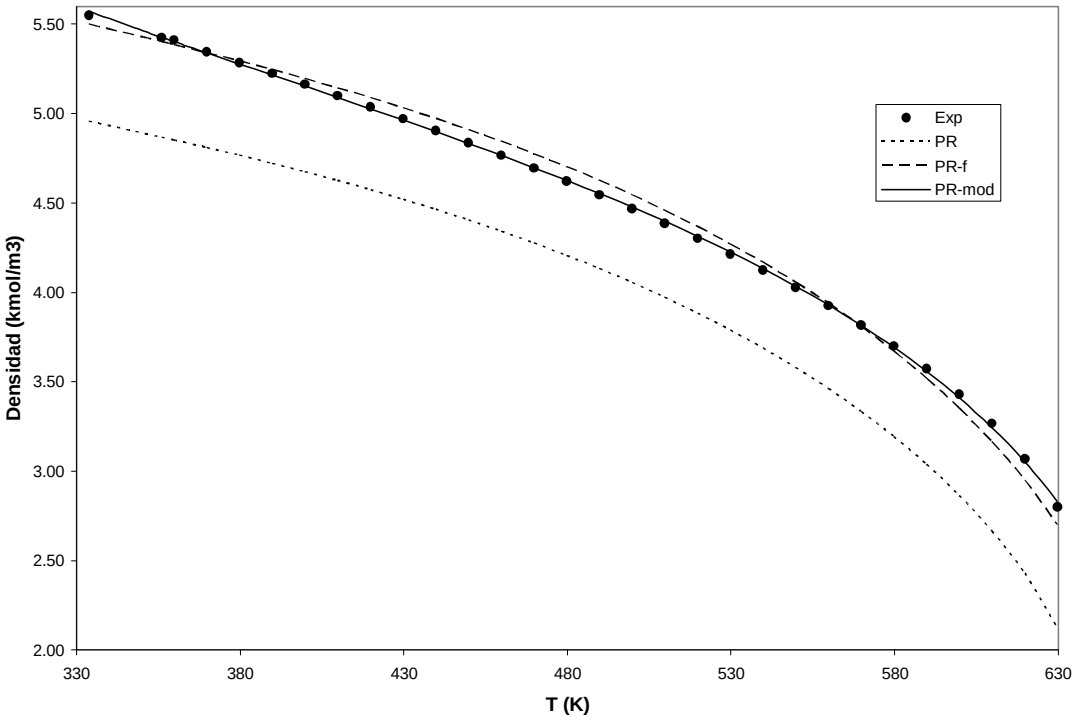


Figura III-104: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para 5-Nonanona

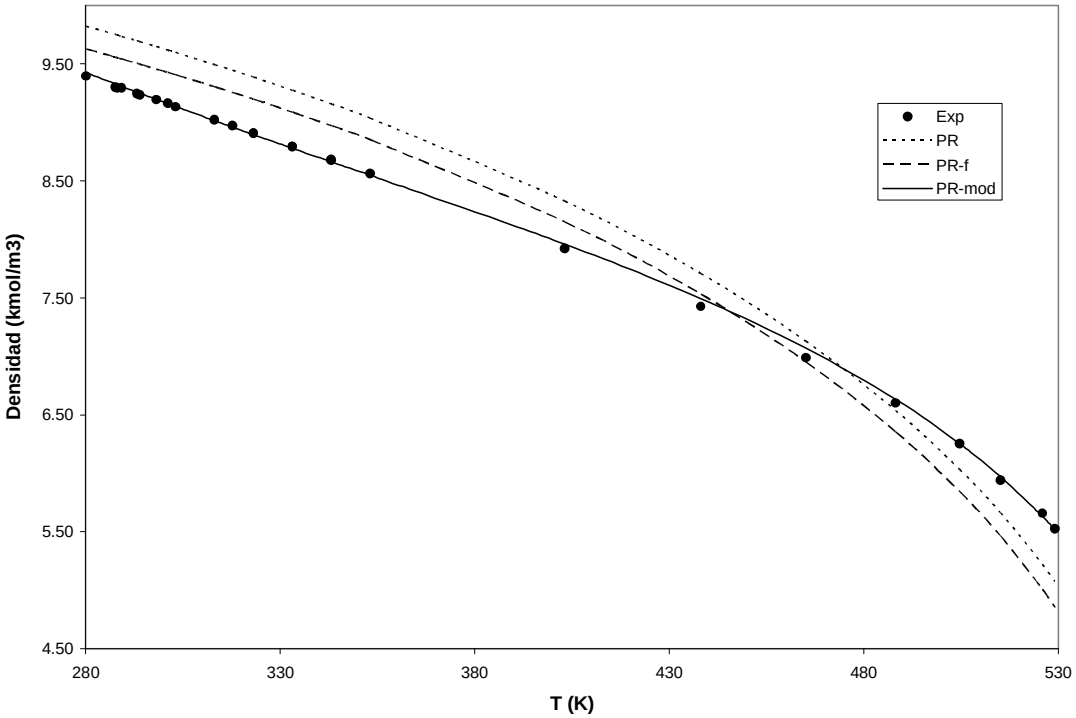


Figura III-105: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para Ciclohexano

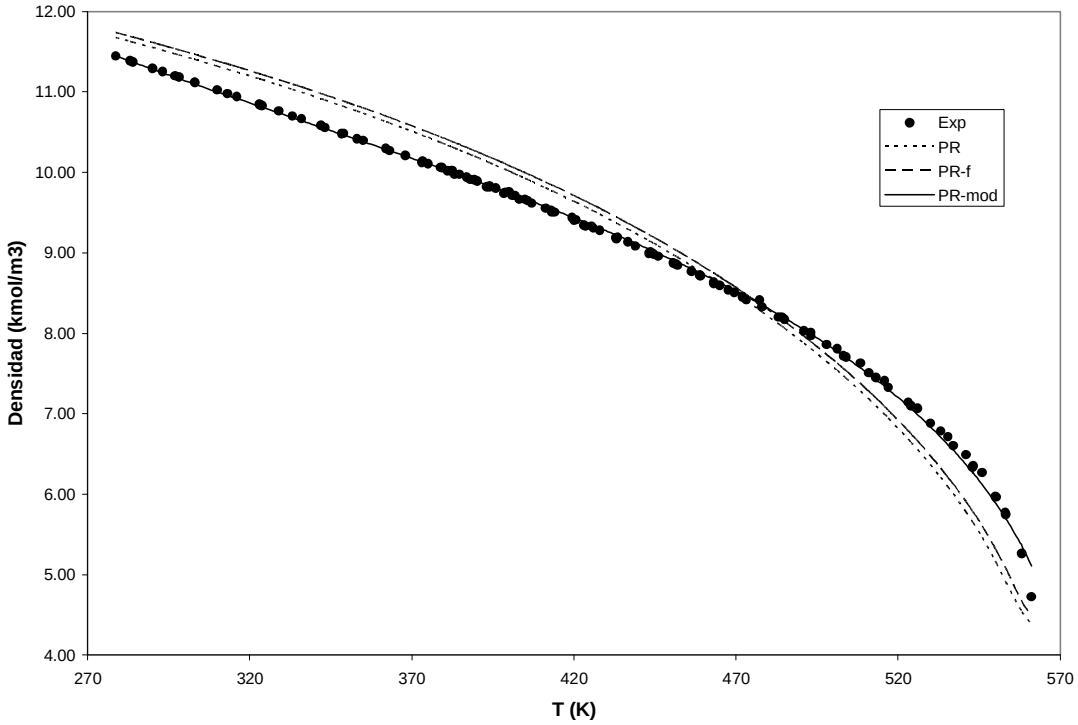


Figura III-106: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para Benceno

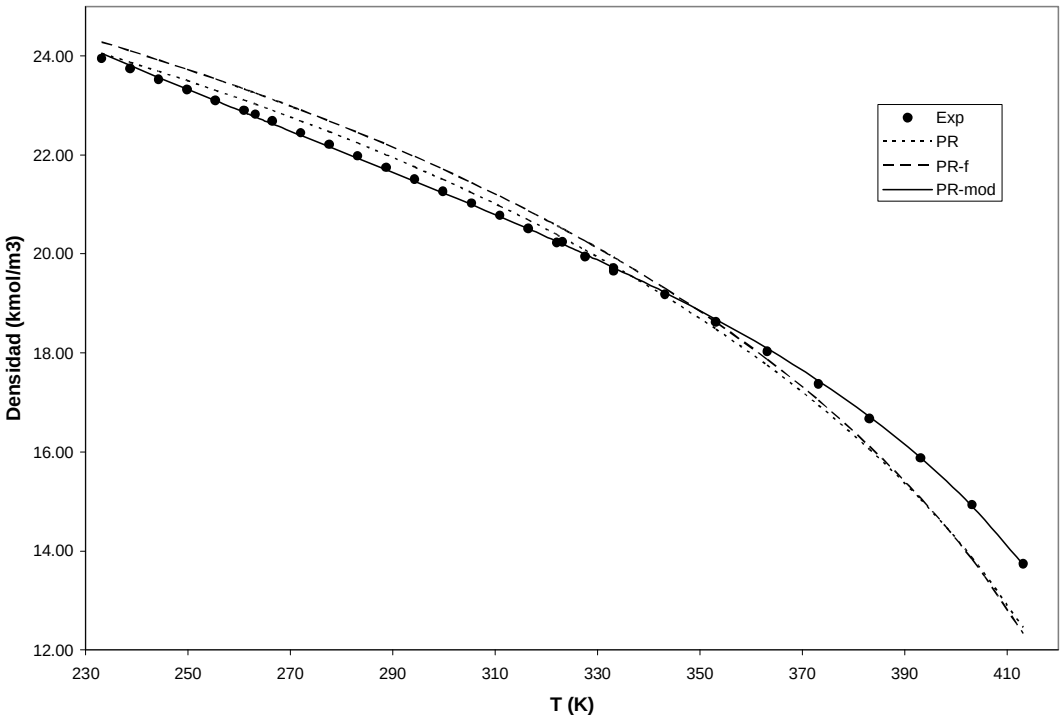


Figura III-107: Densidad calculado con PR, PR-f y PR-mod para Dióxido de azufre

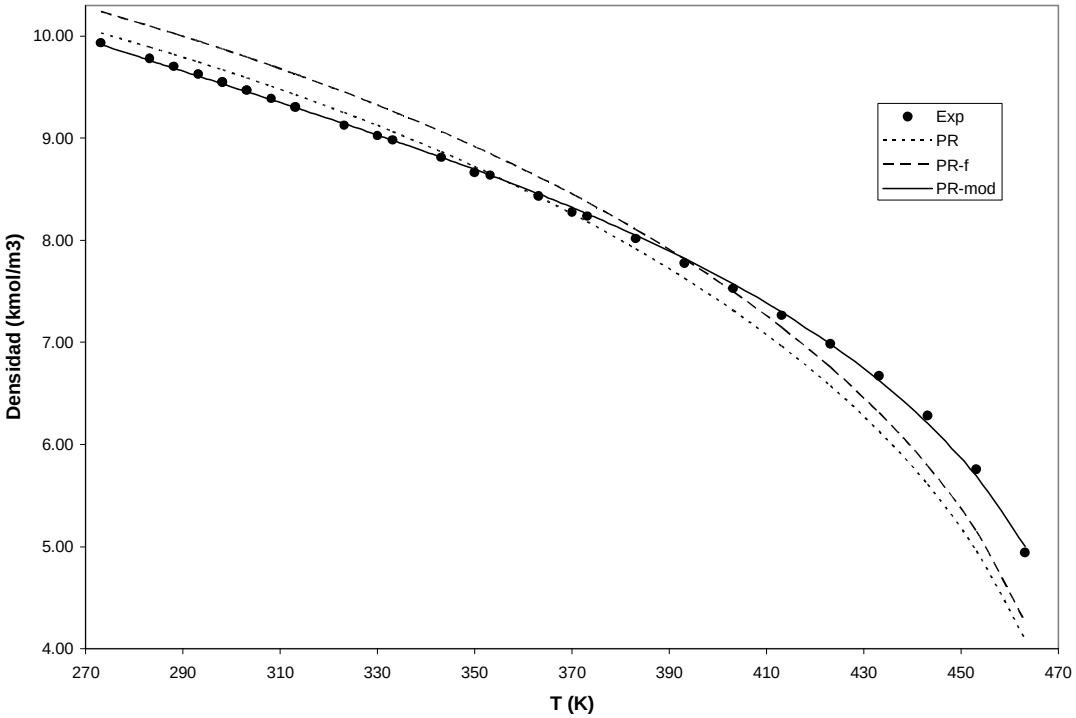


Figura III-108: Densidad de líquido saturado calculado con PR, PR-f y PR-mod para Dietiléter

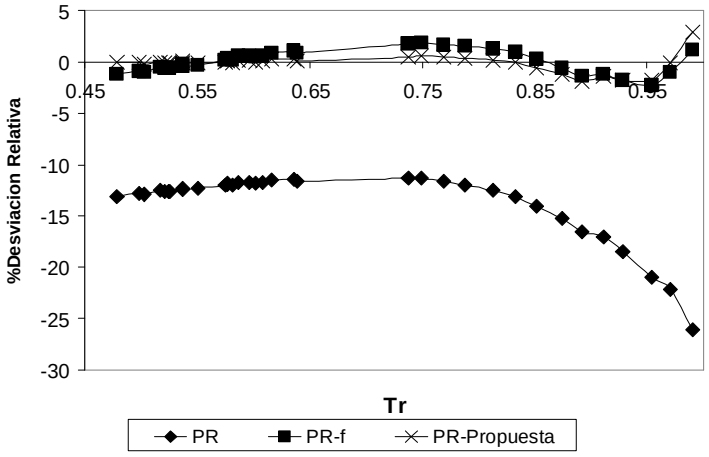


Figura III-109: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en Acetona

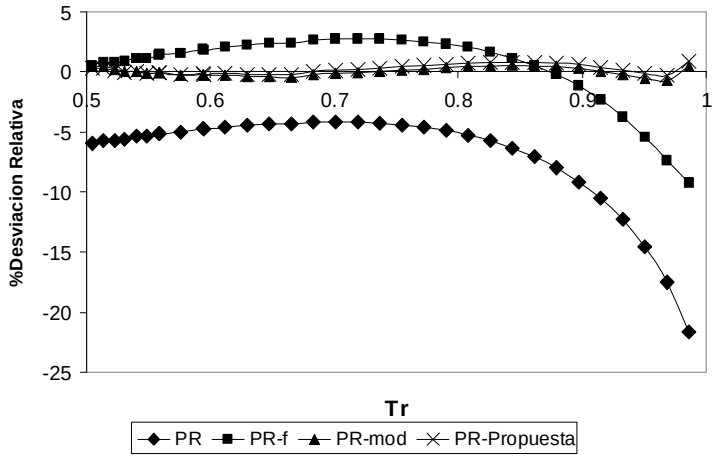


Figura III-110: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en 2-Pentanona

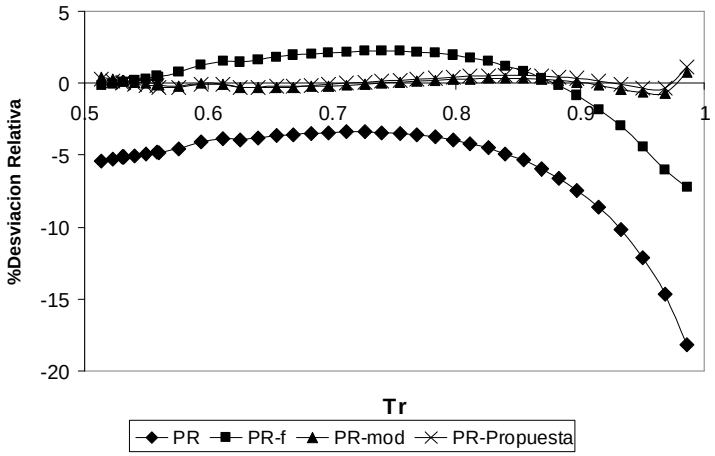


Figura III-111: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en 3-Pentanona

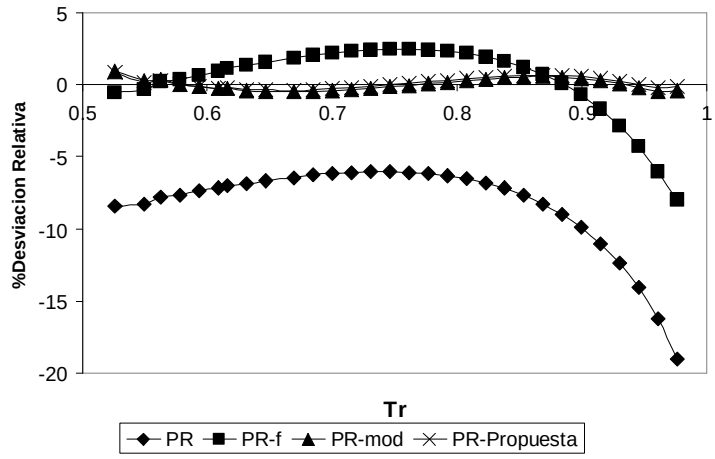


Figura III-112: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en 2-Nonanona

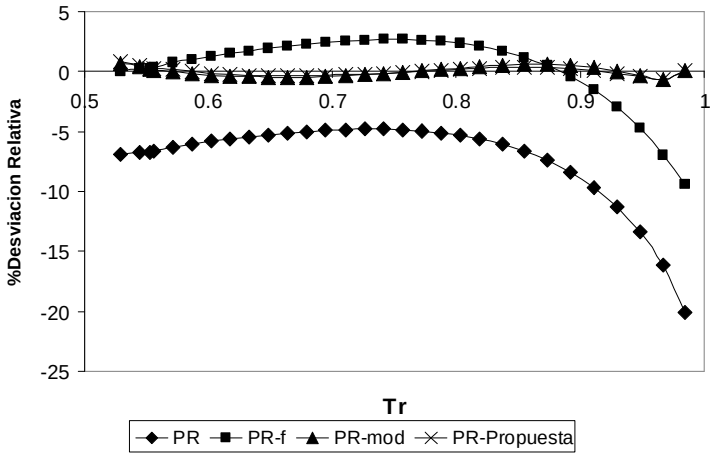


Figura III-113: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en 3-Nonanona

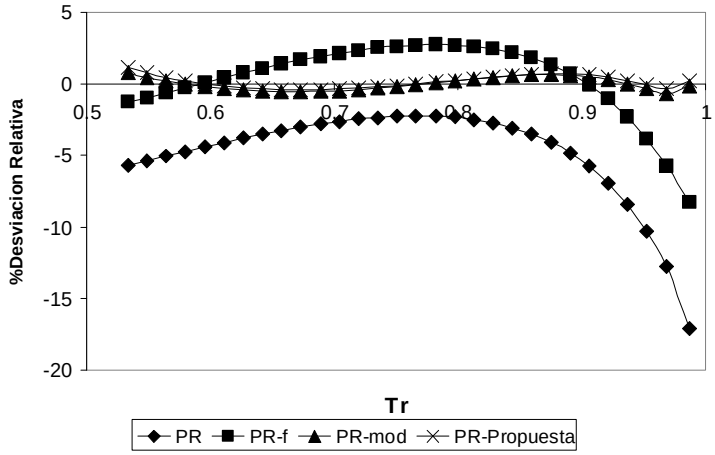


Figura III-114: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en 4-Nonanona

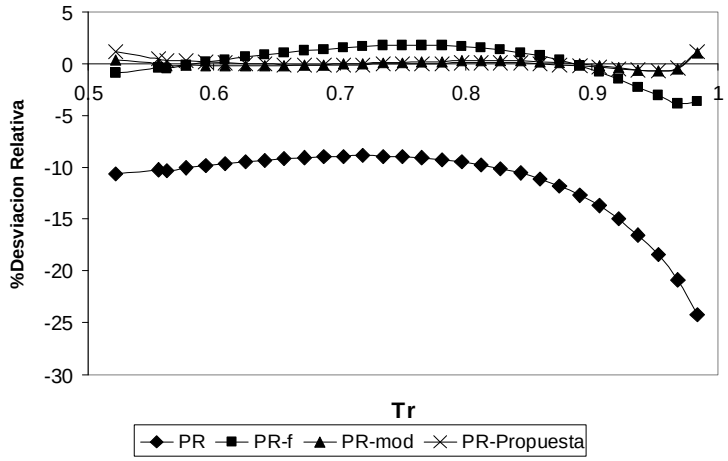


Figura III-115: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en 5-Nonanona

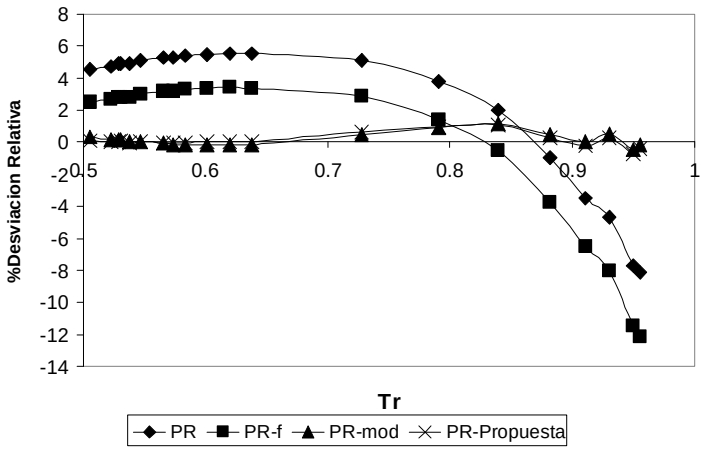


Figura III-116: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en Ciclohexano

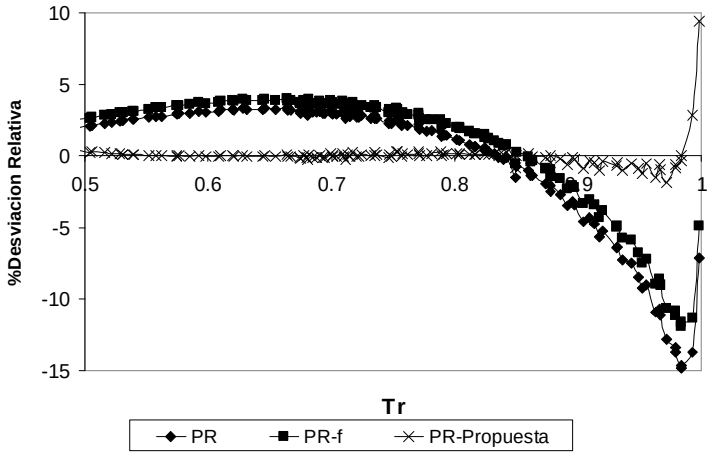


Figura III-117: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en Benceno

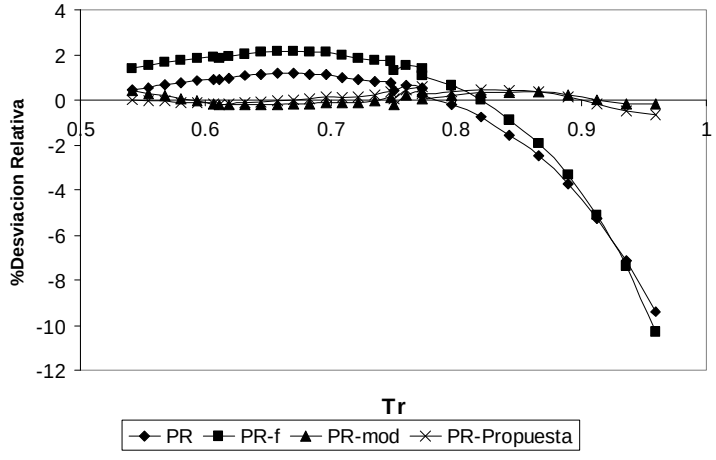


Figura III-118: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en Dióxido de Azufre

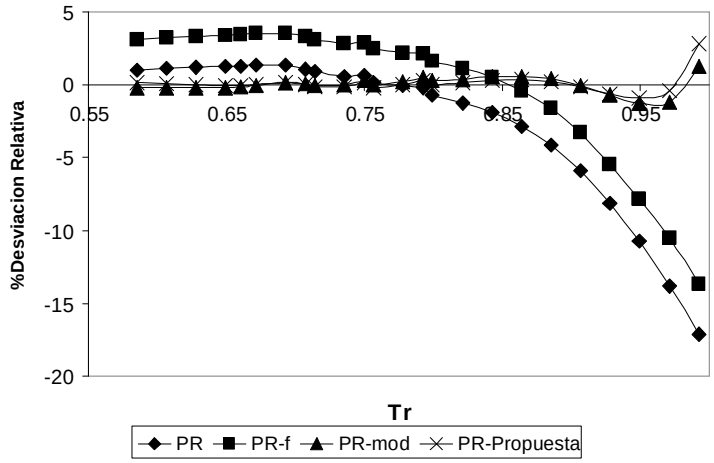


Figura III-119: Desviación relativa de la densidad de líquido saturado en Dietiléter

Para estos compuestos, se calcula presentan los resultados de presión de vapor su desviación relativa:

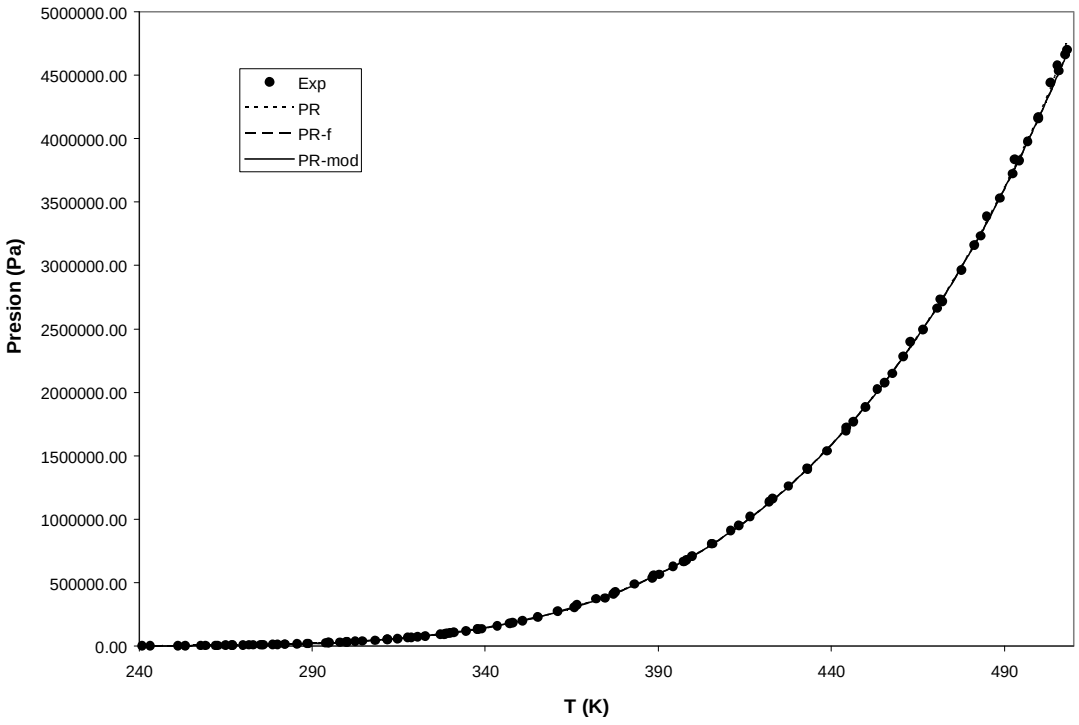


Figura III-120: Presión de vapor calculado con PR, PR-f y PR-mod para Acetona

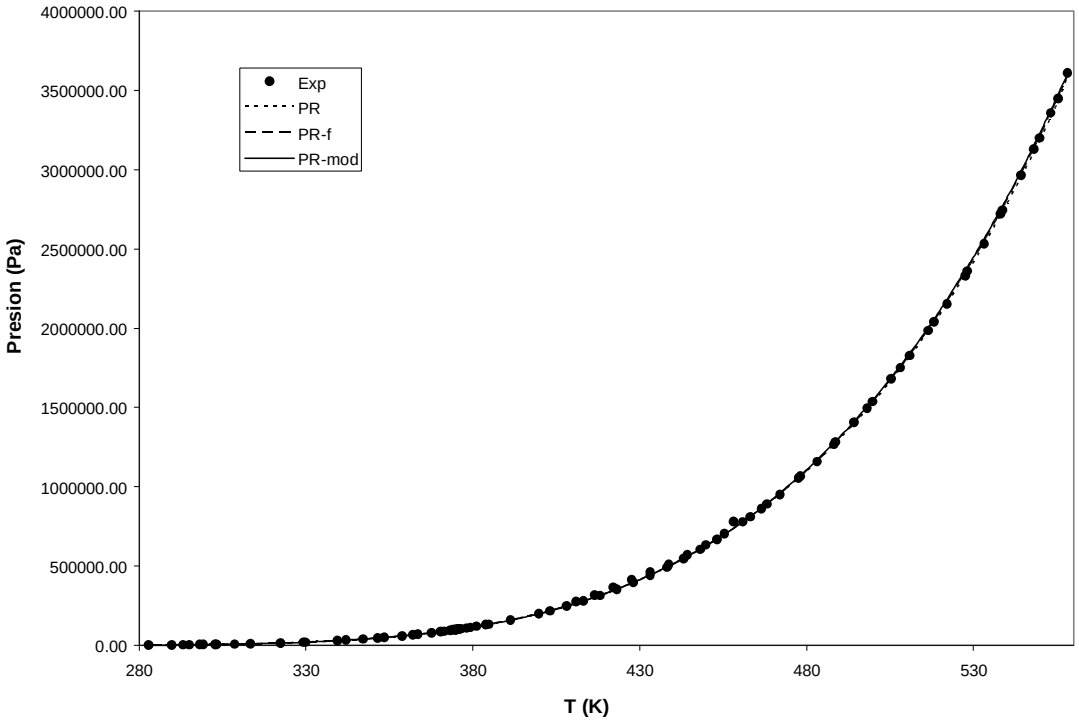


Figura III-121: Presión de vapor calculado con PR, PR-f y PR-mod para 2-Pentanona

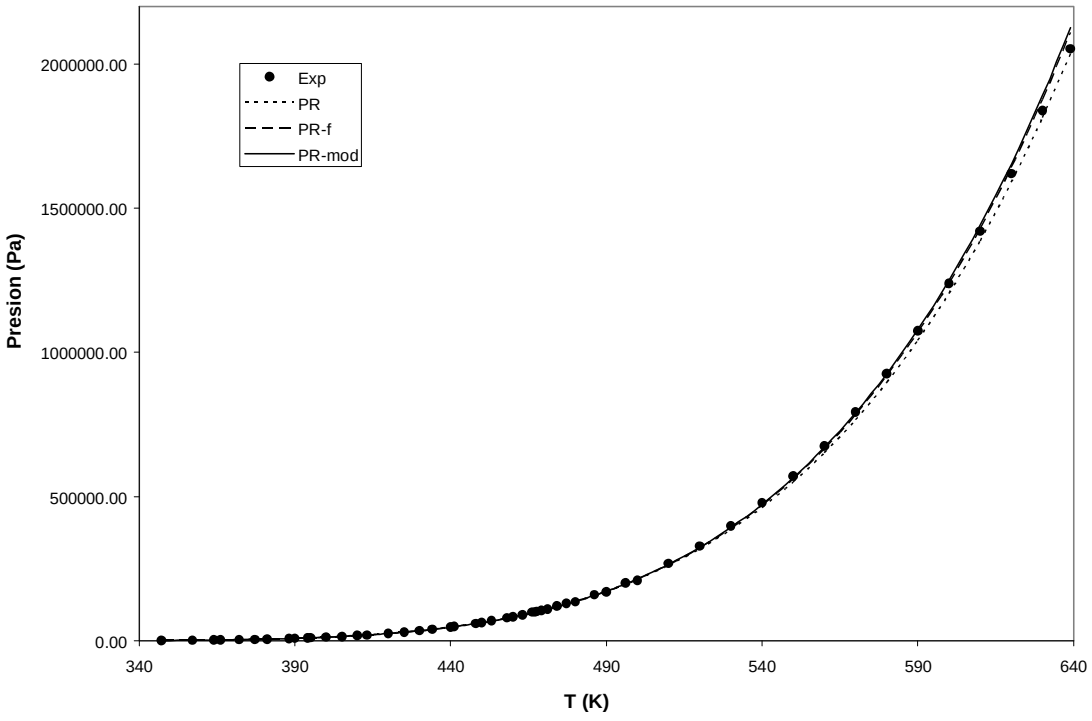


Figura III-122: Presión de vapor calculado con PR, PR-f y PR-mod para 2-Nonanona

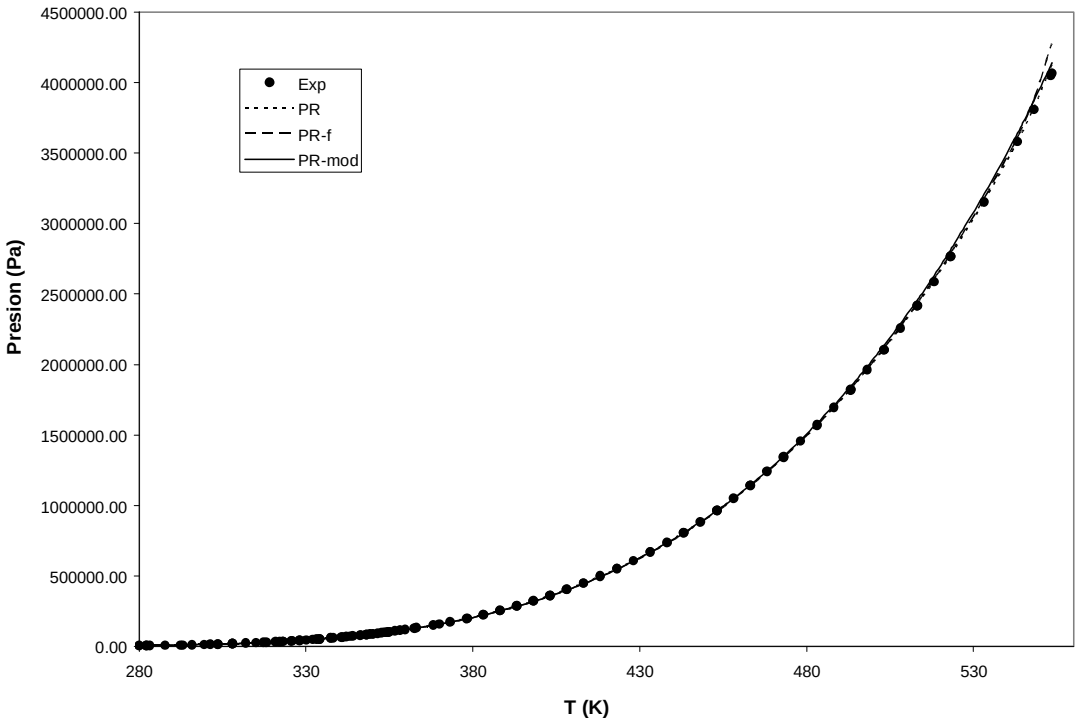


Figura III-123: Presión de vapor calculado con PR, PR-f y PR-mod para Ciclohexano

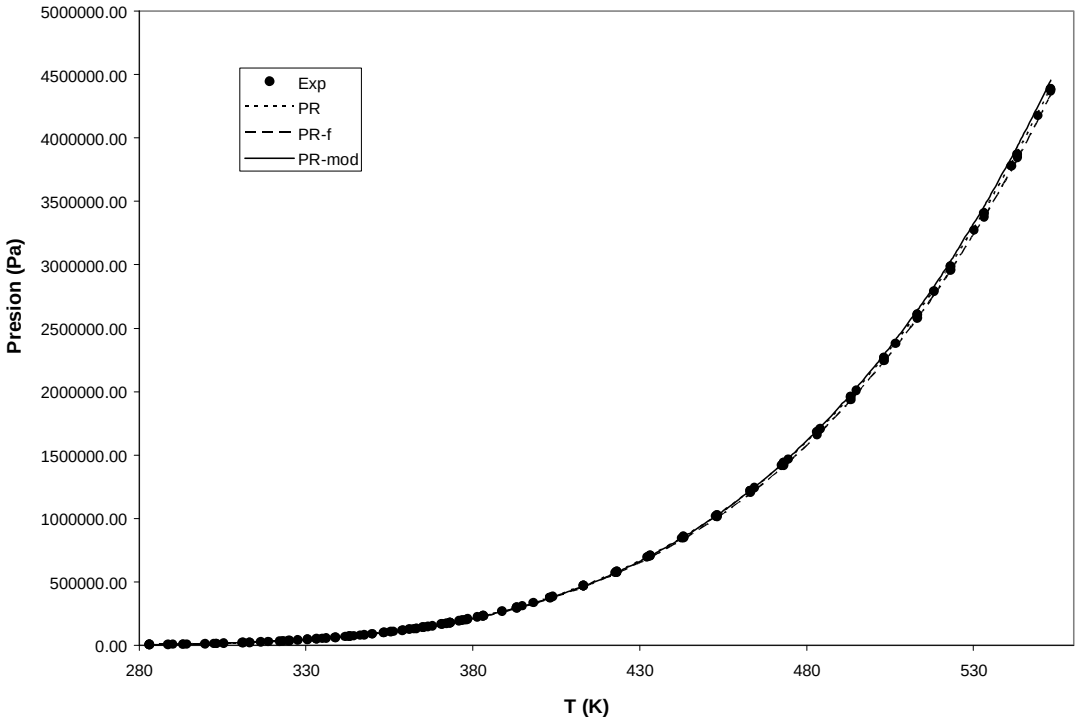


Figura III-124: Presión de vapor calculado con PR, PR-f y PR-mod para Benceno

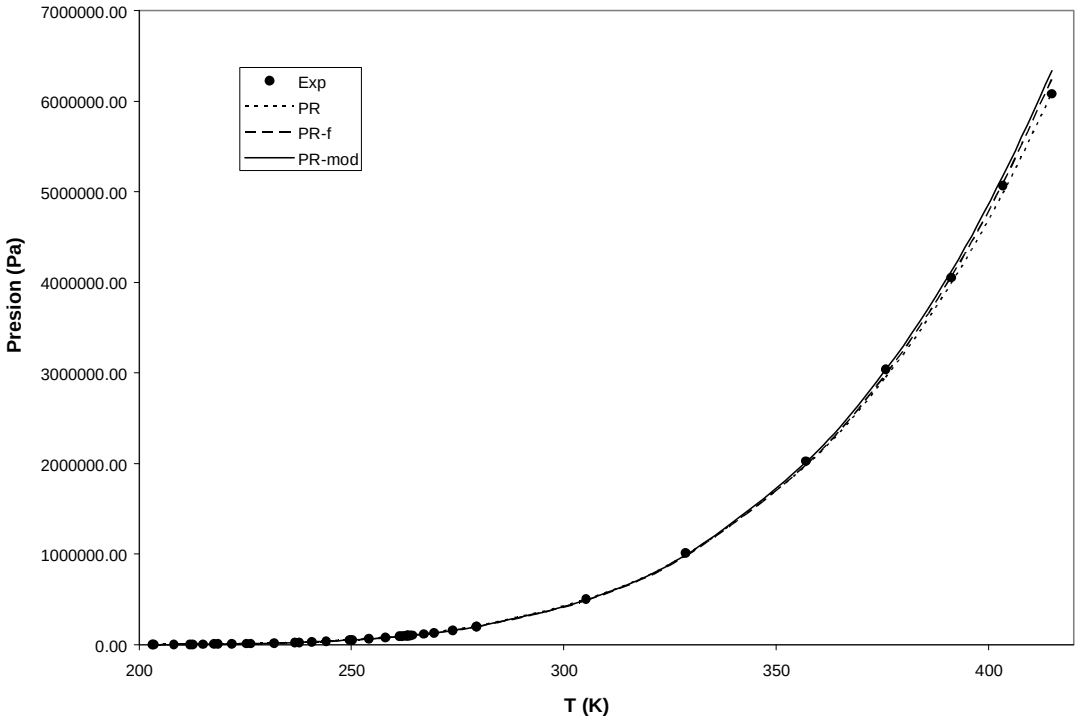


Figura III-125: Presión de vapor calculado con PR, PR-f y PR-mod para Dióxido de Azufre

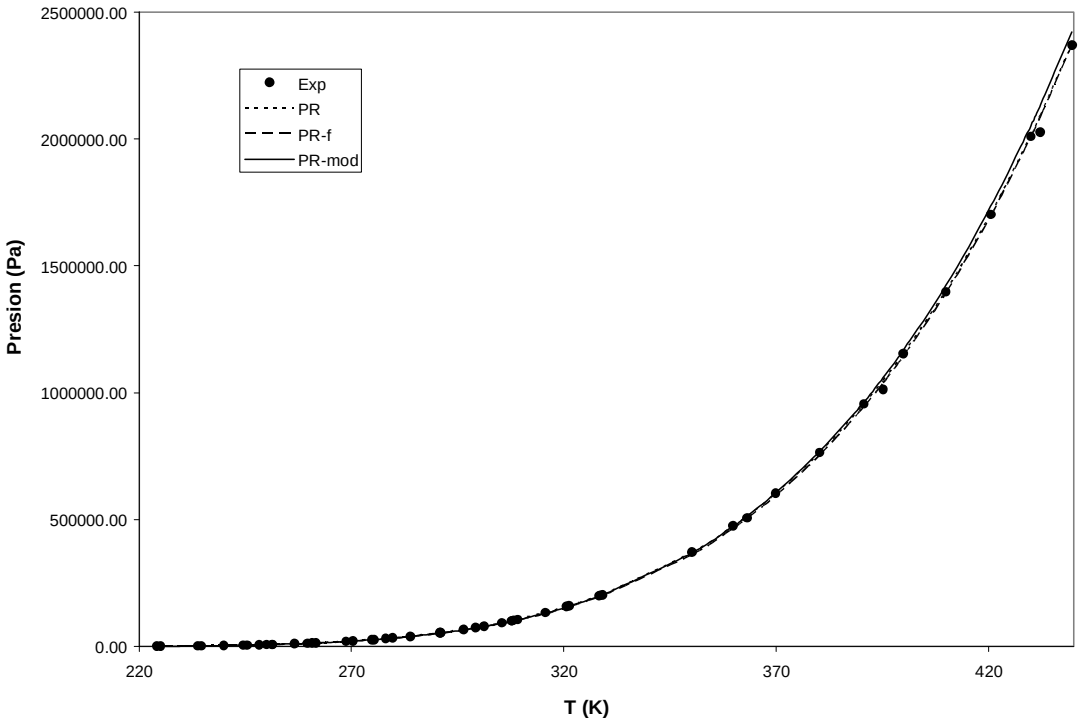


Figura III-126: Presión de vapor calculado con PR, PR-f y PR-mod para Dietiléter

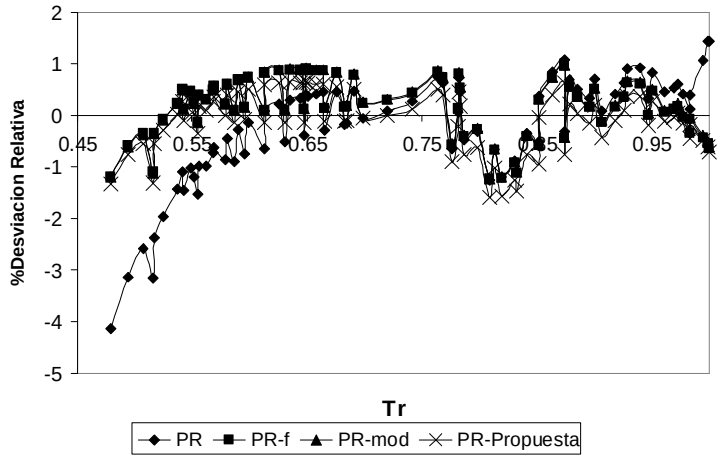


Figura III-127: Desviación relativa de la presión de vapor en Acetona

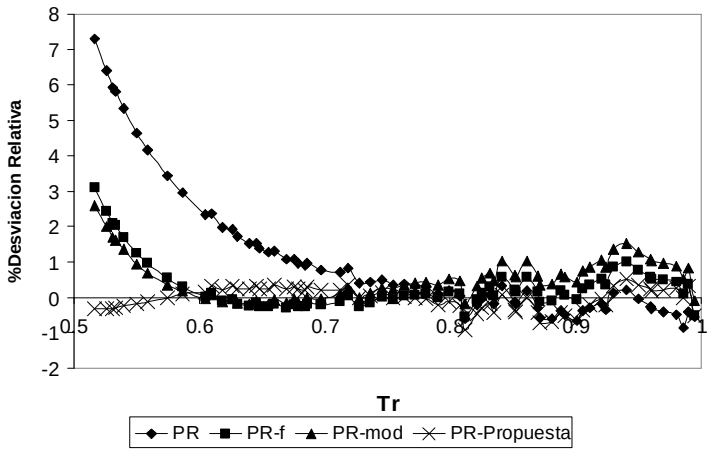


Figura III-128: Desviación relativa de la presión de vapor en 2-Pentanona

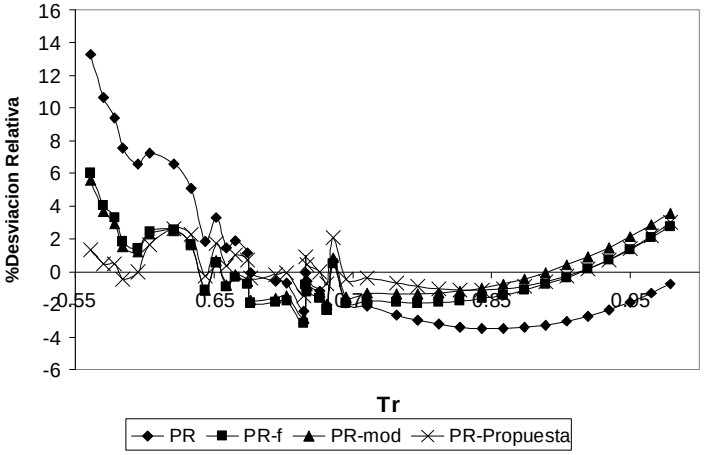


Figura III-129: Desviación relativa de la presión de vapor en 2-Nonanona

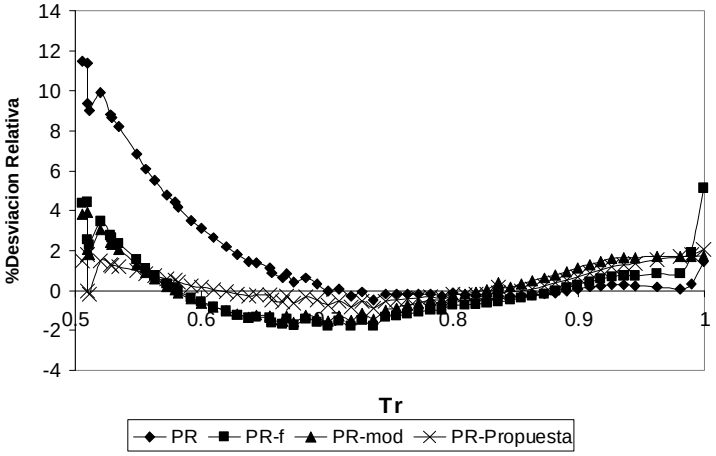


Figura III-130: Desviación relativa de la presión de vapor en Ciclohexano

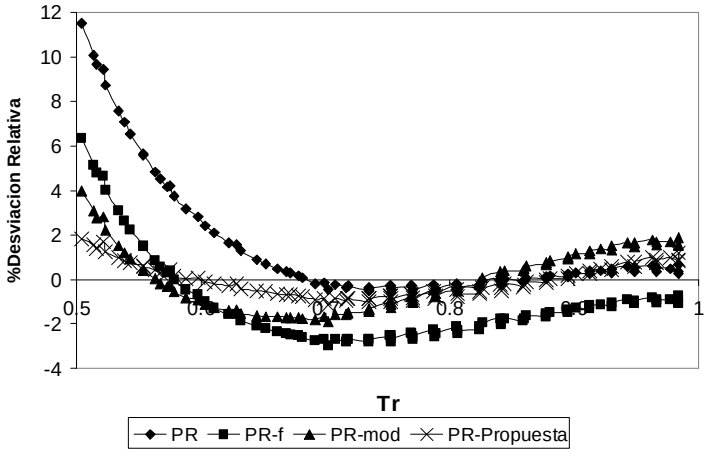


Figura III-131: Desviación relativa de la presión de vapor en Benceno

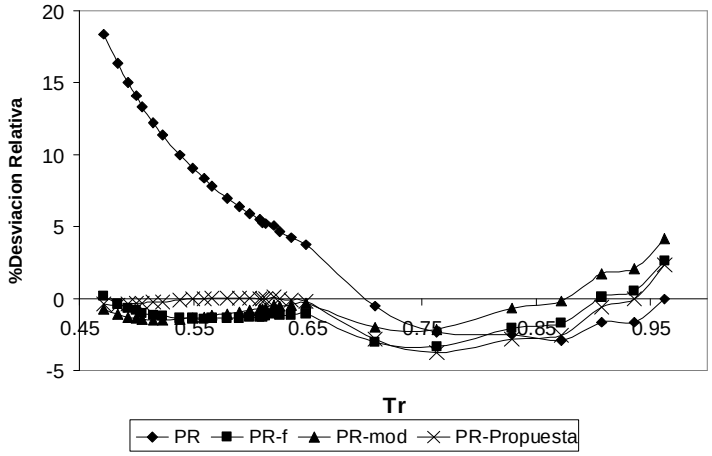


Figura III-132: Desviación relativa de la presión de vapor en Dióxido de Azufre

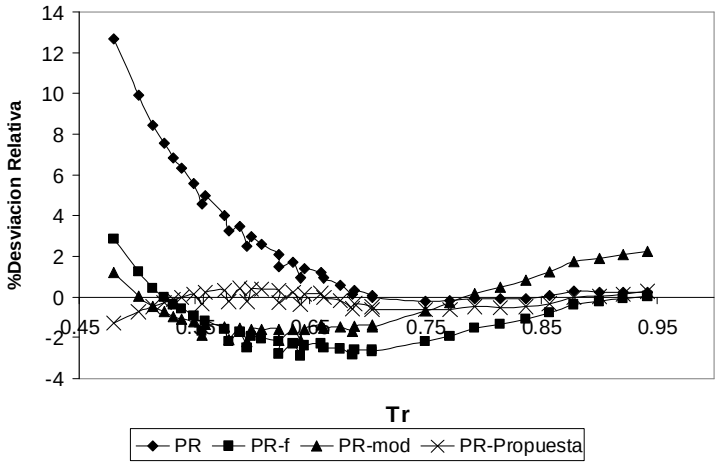


Figura III-133: Desviación relativa de la presión de vapor en Dietiléter

Tabla III.6: Desviación porcentual absoluta promedio (%AAD) para cada modelo en presión de vapor y densidad de líquido saturado para componentes selectos.

	Rango de T (K)		%AAD en presión de vapor				%AAD en densidad			
Compuesto	T baja	T alta	PR	PR-f	PR-mod	PR-prop	PR	PR-f	PR-mod	PR-prop
Acetona	243.15	503.35	1.2	1.0	1.0	0.9	13.6	0.9	0.5	0.5
Butanona	257.00	533.15	1.5	1.4	1.4	1.3	9.1	1.3	0.5	0.5
2-Pentanona	283.15	553.15	1.5	0.9	1.0	0.8	6.8	2.3	0.3	0.3
3-Pentanona	288.15	553.15	1.8	1.5	1.5	1.5	5.6	1.7	0.2	0.3
2-Hexanona	298.15	577.15	1.4	1.1	1.1	0.4	6.4	2.0	0.3	0.2
3-Hexanona	293.15	572.05	1.5	1.3	1.2	0.4	6.0	2.5	0.3	0.3
2-Heptanona	313.15	599.15	2.0	1.1	1.1	0.5	6.2	1.8	0.3	0.3
3-Heptanona	323.00	597.00	3.1	2.9	3.1	1.9	8.5	2.6	0.3	0.2
4-Heptanona	313.15	595.15	1.4	1.5	1.4	1.6	6.5	2.0	0.3	0.3
2-Octanona	333.15	619.15	3.1	2.3	2.3	2.5	7.5	2.0	0.3	0.4
3-Octanona	323.30	613.25	2.7	1.7	1.7	0.9	7.4	2.5	0.3	0.2
4-Octanona	323.30	613.30	7.0	3.8	3.8	1.9	5.4	2.9	0.5	0.4
2-Nonanona	343.15	637.00	3.0	1.7	1.6	1.5	8.4	2.0	0.3	0.3
3-Nonanona	343.15	638.35	5.1	2.8	2.7	1.6	7.2	2.2	0.3	0.3
4-Nonanona	343.15	635.15	2.0	1.6	1.6	0.7	4.8	2.0	0.4	0.4
5-Nonanona	333.75	629.75	1.2	1.0	1.0	0.3	11.5	1.3	0.2	0.2
Ciclohexano	280.15	529.15	2.2	1.2	1.1	0.6	4.9	3.9	0.3	0.2
Benceno	278.70	561.15	1.9	1.9	1.3	0.7	3.6	3.6	0.4	0.3
Dióxido de Azufre	233.15	413.15	8.3	1.7	1.5	1.2	1.6	2.3	0.2	0.2
Dietiléter	273.15	463.15	3.7	2.0	1.8	0.9	2.9	3.6	0.3	0.2

III.6 – Discusión Compuestos Varios:

Para todos los compuestos analizados se observa que los cálculos con PR tienen dificultades para describir las curvas de presión de vapor y de densidad de líquido saturado. Estos resultados mejoran al cambiar de ecuación de estado,

obteniendo un error para la densidad de líquido saturado del 0.2 al 0.5% y para la presión de vapor van de un 0.5% a un 3.0% con PR-mod y PR-prop.

III.7 – Discusión General:

En las tablas III.2, III.4 y III.6 observamos el desempeño de cada modelo en las curvas de presión de vapor y densidad de líquido saturado, principalmente, al analizar el error existente a través de todos los compuestos estudiados.

A partir de los datos de presión de vapor, se encontró mejora significativa en los métodos propuestos PR-f y PR-mod para los valores obtenidos con PR. En general, las dos ecuaciones tienen la misma cantidad de errores, oscilando entre un 1 a un 5%, siendo menores de 1% para alcanos de bajo peso molecular. Mientras que el %AAD de PR oscila de un 1 a un 10 %, con errores que llegan hasta el 15 y 16% (1-heptanol y n-hexatriacontano respectivamente).

Sin embargo, una mejora sustancial se aprecia al utilizar PR-prop, al obtenerse errores que oscilan entre 0.2 y 3.0% llegando a un %AAD máximo de 3.6% (solo para el n-docosano) para los datos de presión de vapor. Lo anterior indica que, aunque gráficamente no se es posible observar diferencia alguna entre las ecuaciones en las curvas de presión de vapor, existen variaciones en los resultados, debido a la resolución del grafico en el cual se utilizaron escalas grandes en la presión de vapor.

La desviación porcentual absoluta promedio de la densidad de líquido saturado es la que tiene un mejor desempeño conforme a la ecuación de estado utilizada:

La ecuación de estado PR no describe adecuadamente el comportamiento de densidad de líquido saturado de sustancias de alto peso molecular, así como de sustancias que presentan polaridad (siendo este detalle obvio, debido a que no fue desarrollada para este propósito). El intervalo de desviación presente para PR en este caso oscila del 4 al 10% en promedio, con resultados de más del 10% en alcanos de alto peso molecular y algunos compuestos polares; aunque se obtienen valores más aceptables en cadenas cortas de alcanos con porcentajes del 2-4%.

La ecuación PR-f ofrece mejores resultados que PR, principalmente en el caso particular de los compuestos pesados. Se debe hacer notar que la disminución del error se deriva de que la ecuación PR-f traslada la curva rígida de densidad calculada con PR, incapaz de adaptarse correctamente a los valores experimentales. Este traslado se origina de la optimización de T_c', P_c' y ω', principalmente T_c' y P_c' que son datos utilizados para el cálculo del parámetro de co-volumen b, parámetro ligado a la densidad del compuesto. Este método se ayuda de una técnica estadística la cual busca en este caso aproximar la curva de resultados hacia los datos experimentales, sin hacer una modificación de la ecuación, lo que entrega resultados que se acercan a los datos experimentales (reducen el error), mas no se acomodan a la curva experimental.

De los resultados emanados con PR-f, se observa como en algunos compuestos como el metano, sólo disminuye el %AAD calculado con PR de 9.1% a 6.0%. Para el resto de los compuestos, el error global por sustancia va desde un 1.0% hasta un 4.0% en promedio, con el mejor resultado para el metanol (0.6%).

Un caso especial se puede observar en los resultados del dióxido de azufre, en el cual la desviación de la presión de vapor disminuye drásticamente entre PR y PR-f (de 8.3% a 1.7%) pero el error de la densidad aumenta (de 1.6% a 2.6%).

El problema anterior fue generado en parte por la rigidez de la curva de densidad de líquido saturado, así como por la metodología empleada, en la cual se minimizó simultáneamente el error de los datos de presión de vapor y de densidad de líquido saturado, ofreciendo a ambos conjuntos la misma importancia para el ajuste.

Para los resultados de densidad con PR-mod y PR-prop, se encontró que el error con ambos modelos es prácticamente igual en cada sustancia, con desviaciones promedio desde 0.2% hasta 0.6% con máximos de 0.8% y 0.9% (1-pentanol y 1-heptanol con PR-mod respectivamente). No obstante, tal como se observó en las gráficas de densidad vs temperatura, se presentó un error mínimo al aproximarse al punto crítico, lo que confiere la mayor parte del error registrado en estos últimos datos.

La tendencia apreciada en los resultados de PR-mod y PR-prop se presentó para todos los compuestos, independientemente del peso molecular o la polaridad de la sustancia.

Lo anterior demuestra la flexibilidad en la representación de sustancias con cualquiera de estas dos modificaciones (PR-mod y PR-prop), aunque en general, PR-prop provee mejores resultados al disminuir de forma significativa el error obtenido en la presión de vapor.

En el caso de las modificaciones PR-mod y PR-prop, a diferencia de PR-f, el error se ve disminuido con un cambio en la dependencia de a y b, con respecto a la temperatura. La curva obtenida de densidad de líquido saturado deja de ser rígida, y se adapta a los datos de una mejor manera.

Ahora bien, como se puede observar en la forma como se comporta el parámetro de co-volumen b (en las figuras II-17, II-18, II-19 y II-20) que deja de ser constante, es decir, la molécula deja de ser totalmente rígida y va modificando su tamaño (volumen efectivo molar) conforme la temperatura cambia.

Este comportamiento se logró correlacionar fácilmente ξ con una ecuación de segundo grado con respecto a la temperatura, lo cual no aumenta la complejidad del modelo.

En el caso del parámetro de repulsión *a*, obtenemos un comportamiento diferente al que se utilizaba con anterioridad, ahora se obtuvo una relación lineal (figuras II-17 y II-18) para compuestos no polares. Para compuestos polares, se observa una ligera curvatura (figuras II-19 y II-20), la cual se puede corregir al añadir un segundo término a la correlación (***q***). Este parámetro q intenta representar la polaridad de la sustancia, ya que si se observa en la tabla III.3, donde se encuentran tabulados los parámetros, este tiende a disminuir conforme el tamaño de la cadena va aumentando (se observa en la familia de los alcoholes) por lo que el término ***m***, que en este caso actuaria como el parámetro no-polar, va creciendo en relevancia para el cálculo del parámetro de repulsión *a*.

En su conjunto, todos estos resultados dan una respuesta favorable para las modificaciones de PR-f, en las cuales el desempeño depende únicamente de la naturaleza de los datos experimentales (presión de vapor y densidad de líquido saturado) hacia los cuales son ajustados.

Lo anterior provoca un aumento en la complejidad de la resolución, así como una necesidad de datos experimentales confiables. Es por eso, que de convertirse estas ecuaciones en una herramienta común en la representación futura de fluidos, para una simplicidad similar a PR, es necesario la creación una base de datos la cual contenga los parámetros únicos da cada modelo, calculados a partir de datos experimentales confiables, que abarquen un amplio rango de temperatura, por debajo del crítico.

Las modificaciones a la ecuación de estado PR-fitted, han demostrado su potencial en el cálculo de la densidad de líquido saturado, una propiedad muy importante en el modelado del crudo. Por lo pronto los resultados encontrados son muy favorables en el caso de sustancias puras, pero es necesario hacer estudios más extensivos los cuales tengan como objetivo representar mezclas, y analizar el

desempeño de la ecuación de estado en estas condiciones, análisis que están previstos dentro del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química de la UNAM con la finalidad de que estas ecuaciones propuestas lograsen convertirse en una herramienta útil dentro del modelado del equilibrio de fases de fluidos de yacimiento.

Conclusiones y Recomendaciones

1. La modificación a la ecuación de estado cúbica PR, PR-prop es un modelo que permite el cálculo de densidad de líquido saturado en sustancias puras con desviaciones promedio menores al 1%. Esto supera los resultados obtenidos con PR-f siendo la modificación PR-prop una buena opción en el cálculo de esta propiedad.

2. Existe un aumento de la complejidad en el cálculo de propiedades con PR-mod y PR-prop con respecto a PR debido a la necesidad de ajustes previos. Esta complejidad disminuiría con el uso directo de los parámetros, obtenidos a partir de una nueva base de datos conteniéndolos, que se generen a partir de datos experimentales con poca dispersión. Lo anterior, favorecería una simplificación en el cálculo con PR-mod y PR-prop similar a la encontrada con PR.

3. Para obtener mejores resultados en la representación de las curvas de densidad de líquido y de presión de vapor, en las ecuaciones de PR-mod y PR-prop, se pierde el punto crítico experimental, entonces estos modelos están acotados en su uso a temperaturas menores a la crítica.

4. Es necesario efectuar el estudio de sistemas multicomponentes para verificar si las modificaciones desarrolladas pueden representar el equilibrio líquido – vapor así como la dependencia de la densidad del líquido y la presión de saturación de la composición de las fases.

Referencias:

1. Bazúa-Rueda, E. R.: Notas del Curso “Equilibrio Físico”, Facultad de Química, UNAM. 1994.
2. McCarthy, R.D.; “*Mathematical Models for the Prediction of Liquefied-Natural-Gas Densities*”, J. Chem. Thermodyn.: 14, 837-854, 1982
3. Peng, D. Y., y D. B. Robinson: “*A New Two-Constant Equation of State*”. Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59-64, 1976.
4. Redlich, O. y Kwong, J.N.S.: *“On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions”.* Chem. Rev. 44, 233, 1949
5. Soave, G.: *“Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State.”* Chem. Eng. Sci. 27, No. 6, 1197, 1972
6. Stryjek, R. y J. H. Vera: PRSV: “*An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures*”. Can. J. Chem. Eng. 64, 323-333, 1986.
7. Ting, P.D., Joyce, P.C., Jog, P.K., Chapman, W.G., Thies, M.C.: “*Phase equilibrium modeling of mixtures of long-chain and short-chain alkanes using Peng–Robinson and SAFT*”. Fluid Phase Equilib. 206, 267 – 286, 2003.
8. Voutsas, E., Pappa, G., Magoulas, K., Tassios, D.P.: “*Vapor liquid equilibrium modeling of alkane systems with Equations of State: “Simplicity versus complexity”*”. Fluid Phase Equilib. 240, 127-139, 2006.
9. Zudkevitch, D. y J. Joffe: “*Correlation and Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium with the Redlich-Kwong Equation of State*”. AIChE J. 16, 112-119, 1970

Anexo I: Solución de la ecuación de estado cúbica (Bazúa 1994)

A partir de la ecuación de estado Peng-Robinson:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2}$$

Se pone en términos del factor de compresibilidad z, al reemplazar al volumen molar como incógnita:

$$z = \frac{Pv}{RT}$$

$$z^3 - [1-B]z^2 + \left[A - 2B - 3B^2\right]z - \left[AB - B^2 - B^3\right] = 0$$

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

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

Los coeficientes de la ecuación están definidos como:

$$= 1 - B$$

$$= A - 2B - 3B^2$$

$$= AB - B^2 - B^3$$

Para la resolución, utilizamos

$$C = 3 \quad - \quad ^2$$

$$D = - \quad ^3 + 4.5 \quad -13.5$$

Como discriminante tenemos:

$$Q = C^3 + D^2$$

Donde, si $Q \leq 0$, se presentan 3 raíces positivas, por lo que nos encontramos en la zona líquido - vapor. Una de las raíces no tiene sentido físico mientras que la del líquido y la del vapor se obtienen del siguiente modo:

$$= \cos^{-1}\left[\frac{-D}{\sqrt{-C^3}}\right]$$

Resultado líquido:

$$z = \frac{1}{3}\left[\quad + 2\sqrt{-C}\cos\left(\frac{}{3} + 120^\circ\right)\right]$$

Resultado vapor:

$$z = \frac{1}{3}\left[\quad + 2\sqrt{-C}\cos\left(\frac{}{3}\right)\right]$$

(En caso de que ***z*** del líquido sea menor que ***B***, entonces hay que calcularla como si fuera vapor.)

Si el discriminante $Q > 0$, el sistema posee una sola raíz, la cual se calcula de la siguiente manera:

$$z = \frac{1}{3}\left[\quad + \left(-D + \sqrt{Q}\right)^{1/3} + \left(-D - \sqrt{Q}\right)^{1/3}\right]$$

Anexo II: Parámetros de correlaciones

Parámetros utilizados para la correlación de densidad de líquido saturado con ecuación de Rackett:

$$liq = \frac{A}{B^{\left(1+\left(1-\frac{T}{C}\right)^{D}\right)}} \qquad \text{(II.21)}$$

Compuesto	A	B	C	D
Etano	1.9122	0.27937	305.32	0.29187
n-Butano	1.0677	0.27188	425.12	0.28688
n-Nonano	0.46321	0.25444	594.6	0.28571
n-Undecano	0.36703	0.24876	639	0.28571
n-Tridecano	0.29934	0.2433	675	0.28571
n-Tetradecano	0.27248	0.24007	693	0.28571
n-Pentadecano	0.25142	0.23837	708	0.28571
n-Hexadecano	0.23289	0.23659	723	0.28571
n-Heptadecano	0.21897	0.23642	736	0.28571
n-Octadecano	0.20448	0.23474	747	0.28571
n-Nonadecano	0.19199	0.23337	758	0.28571
n-Eicosano	0.18166	0.23351	768	0.28571
n-Heneicosano	0.1716	0.23153	778	0.28571
n-Docosano	0.16199	0.22994	787	0.28571
n-Tricosano	0.15412	0.22928	796	0.28571
n-Tetracosano	0.1466	0.22839	804	0.28571
n-Pentacosano	0.14071	0.22812	812	0.28571
n-Hexacosano	0.13364	0.22674	819	0.28571
n-Heptacosano	0.12857	0.22647	826	0.28571
n-Octacosano	0.12287	0.22561	832	0.28571
n-Nonacosano	0.11855	0.22525	838	0.28571
n-Triacontano	0.114	0.22422	844	0.28571
n-Dotriacontano	0.1055	0.22289	855	0.28571
n-Hexatriacontano	0.093576	0.22289	874	0.28571
Metanol	2.3267	0.27073	512.5	0.24713
1-Propanol	1.246	0.27254	536.8	0.24108
1-Butanol	0.97473	0.26799	563	0.24486
1-Pentanol	0.81754	0.26732	588.1	0.25348
1-Hexanol	0.68425	0.26477	610.3	0.24395
1-Heptanol	0.60531	0.26329	632.6	0.27375
1-Octanol	0.51836	0.25771	652.5	0.27713
1-Nonanol	0.44231	0.253	670.7	0.25261
1-Decanol	0.37384	0.24241	687.3	0.26646
1-Undecanol	0.33013	0.23703	703.6	0.27001
1-Dodecanol	0.35818	0.25626	719.4	0.29963
1-Tridecanol	0.35093	0.26286	734	0.31074
1-Tetradecanol	0.32737	0.26236	747	0.32417
1-Pentadecanol	0.30614	0.26143	759	0.3268
1-Hexadecanol	0.28956	0.26241	770	0.33171

1-Heptadecanol	0.26744	0.25673	780	0.35596
1-Octadecanol	0.26043	0.26287	790	0.34339
1-Nonadecanol	0.24019	0.25701	799	0.35565
1-Eicosanol	0.23038	0.25803	809	0.36001
Butanona	0.93767	0.25035	535.5	0.29964
2-Pentanona	0.90411	0.27207	561.08	0.30669
3-Pentanona	0.71811	0.24129	560.95	0.27996
2-Hexanona	0.67816	0.25634	587.61	0.28365
3-Hexanona	0.67666	0.25578	582.82	0.27746
2-Heptanona	0.58247	0.25279	611.4	0.29818
3-Heptanona	0.59268	0.25663	606.6	0.27766
4-Heptanona	0.58029	0.25186	602	0.29502
2-Octanona	0.50006	0.24851	632.7	0.29942
3-Octanona	0.5108	0.25386	627.7	0.26735
4-Octanona	0.50438	0.25065	623.8	0.28571
2-Nonanona	0.44319	0.24818	652.5	0.28763
3-Nonanona	0.44161	0.24749	648.1	0.28351
4-Nonanona	0.43243	0.24235	643.7	0.30538
5-Nonanona	0.44636	0.24996	640	0.27222

Parámetros utilizados para la correlación de presión de vapor por el método de Riedel:

$$P^{vap} = \exp\left[A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^{E} \right] \quad \text{(II.22)}$$

Compuesto	A	B	C	D	E
n-Nonano	109.35	-9030.4	-12.882	7.854E-06	2
n-Decano	112.73	-9749.6	-13.245	7.127E-06	2
n-Undecano	131	-11143	-15.855	8.187E-06	2
n-Dodecano	137.47	-11976	-16.698	8.091E-06	2
n-Tridecano	137.45	-12549	-16.543	7.128E-06	2
n-Tetradecano	140.47	-13231	-16.859	6.588E-06	2
n-Pentadecano	135.57	-13478	-16.022	5.614E-06	2
n-Hexadecano	156.06	-15015	-18.941	6.817E-06	2
n-Heptadecano	156.95	-15557	-18.966	6.456E-06	2
n-Octadecano	157.68	-16093	-18.954	5.927E-06	2
n-Nonadecano	182.54	-17897	-22.498	7.401E-06	2
n-Eicosano	203.66	-19441	-25.525	8.838E-06	2
n-Eneicosano	140.79	-17129	-15.87	3.546E-18	6
n-Docosano	154.31	-18406	-17.694	3.937E-18	6
n-Tricosano	219.83	-21841	-27.531	8.42E-06	2
n-Tetracosano	211.42	-21711	-26.255	7.749E-06	2
n-Pentacosano	159.15	-19976	-18.161	3.054E-18	6
n-Hexacosano	155.64	-20116	-17.616	2.673E-18	6
n-Heptacosano	155.76	-20612	-17.548	2.317E-18	6
n-Octacosano	292.12	-28200	-37.544	1.135E-05	2
n-Nonacosano	208.56	-24971	-24.748	4.162E-18	6

n-Triacontano	386.27	-34581	-50.953	1.632E-05	2
n-Dotriacontano	399.52	-36347	-52.626	1.613E-05	2
n-Hexatriacontano	574.98	-48715	-77.445	2.452E-05	2
1-Hexanol	125.08	-11692	-14.258	1.11E-17	6
1-Heptanol	243.31	-17320	-32.183	1.644E-05	2
1-Octanol	153.9	-14181	-18.251	1.226E-17	6
1-Nonanol	252.34	-18775	-33.278	1.554E-05	2
1-Decanol	250.59	-19169	-32.903	1.463E-05	2
1-Undecanol	225.21	-18532	-28.939	1.098E-05	2
1-Dodecanol	386.78	-24382	-56.17	0.043253	1
1-Tetradecanol	411.46	-26293	-59.876	0.045908	1
1-Hexadecanol	439.81	-28664	-63.961	0.047822	1
1-Nonadecanol	461.95	-30963	-67.042	0.048825	1
1-Eicosanol	479.78	-32652	-69.443	0.048997	1
2-Hexanona	107.44	-8528.6	-12.679	8.461E-06	2
3-Hexanona	73.155	-7242.9	-7.2569	1.274E-17	6
2-Heptanona	75.494	-7896.5	-7.5047	8.913E-18	6
3-Heptanona	78.463	-8077.2	-7.9062	8.052E-18	6
4-Heptanona	100.52	-8525	-11.568	7.086E-06	2
2-Octanona	63.775	-7711.3	-5.7359	3.09E-18	6
3-Octanona	72.382	-8054.8	-7.0002	5.828E-18	6
4-Octanona	85.95	-8875.4	-8.9044	6.708E-18	6
2-Nonanona	59.16	-7873.9	-5.0102	9.159E-19	6
3-Nonanona	87.367	-9429	-9.0376	5.453E-18	6
4-Nonanona	81.346	-9052.8	-8.189	5.492E-18	6
5-Nonanona	85.161	-9193.1	-8.7685	7.54E-18	6