



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio Comparativo en la predicción de la densidad del Metano, Etano, Etileno y CO_2 con tres Ecuaciones Cúbicas de Estado (PR, PR-f y PR-f-prop), así como un análisis del ELV de sistemas binarios asimétricos.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A
CRUZ SÁNCHEZ MARIO EDUARDO



MÉXICO, DF

AÑO 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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: Dr. ENRIQUE RODOLFO BAZUA RUEDA

VOCAL: Profesor: Dr. RAFAEL HERRERA NAJERA

SECRETARIO: Profesor: Dr. JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE

1er. SUPLENTE: Profesor: Dr. MILTON THADEU GARCIA MEDEIROS DE OLIVEIRA

2° SUPLENTE: Profesor: M.I. HUMBERTO HINOJOSA GÓMEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Ciudad Universitaria

ASESOR DEL TEMA:

Dr. José Fernando Barragán Aroche

ASESOR TÉCNICO:

M.I. Humberto Hinojosa Gómez

SUSTENTANTE:

Mario Eduardo Cruz Sánchez

A mi familia principalmente, por todo su cariño y apoyo brindado en todas mis decisiones sin importar cuales fueran, por estar siempre en todos esos momentos de incertidumbre y felicidad, a Mamá Mari por todo su amor dado desde los primeros minutos de vida. A mis tías y tíos, primos y hermanos por creer en mí y en lo que hago, así como compartir y enseñarme los valores primordiales de mi familia.

A mi Karen porque sólo ella supo llegar en el momento indicado a mi vida, por permitirme amarla y amarme, hacer de mi locura su ciencia y dejar que su locura sea la mía, por hacer que todos los revoloteos de mi mente se tranquilicen, por mostrarme que las casualidades no existen y que siempre hay un porque, por cuidarme, por todo lo compartido y por el porvenir que se nos avecina.

A mis grandes amigos de la Fac. Chuy, Magdix, Fausto, Marta, Fer, Chynthia, HugOH, Thalía, Chavita, Blanca, Edgar, Gabriel, Samara, Fabián y Pada por toda su tolerancia y paciencia hacia conmigo, por hacerme madurar a su lado, por esos desvelos y llantos compartidos, por no permitirme flaquear, por dejar conmigo atrás lo cotidiano y por todas esas cervezas y jacks destapados en tan innumerables momentos. A Adriuxxx, por toda su amistad y comprensión en las mejores y no tan buenas situaciones, por caminar 6 años a mi lado, por su respeto y cariño.

A toda mi bandita del CCH-O TE, porque también son parte fundamental de mi formación por dejarme crecer a su lado Kikis, Román, Gaby, Alejandro, Magali, Alexis, Chiquis, Alaíde, a todos los de Radio Oriente H-99 y los del "S" que me mostraron el valor de expresión.

A todos mis profesores Carlos Álvarez, Kira Padilla, Reynaldo Sandoval, Esteban López, Rosa Elva, Mariano Pérez, Guadalupe Lemus, Milton Medeiros, José Fernando Barragán y Enrique Bauza que me hicieron crecer personal y académicamente, por mostrarme el poder y la responsabilidad de la enseñanza y el aprendizaje. En especial a Humberto Hinojosa por su confianza depositada en mí y todo el apoyo que me brindó desde el comienzo de este andar.

*Porque no somos lo que somos, sino, lo que nos ha formado...*a la UNAM, por cobijarme desde el bachillerato, a la Facultad de Química, por todas las oportunidades dadas y al programa 127 “Formación Básica en Investigación” por el apoyo brindado para este trabajo.

ÍNDICE

Introducción.....	3
Objetivo.....	5
Capítulo 1. Ecuaciones de Estado Cúbicas.....	6
1.1. Ecuaciones de Estudio.....	6
1.1.1.Peng-Robinson (PR).....	7
1.1.2.Peng-Robinson-fitted (PR-f).....	8
1.1.3. Peng-Robinson-fitted-propuesta (PR-f-prop).....	9
Capítulo 2. Propuesta para las funciones supercríticas $\alpha'(T)$ y $\xi(T)$ de PR-f-prop.	13
Capítulo 3. Análisis de densidad vs T para los componentes seleccionados.....	18
3.1. Densidad de Metano.....	18
3.2. Densidad del Etano.....	26
3.3. Densidad del Etileno.....	34
3.4. Densidad del Dióxido de Carbono.....	42
3.5. Resultados.....	49
Capítulo 4. Obtención de los parámetros de PR-f-prop de componentes puros de interés.....	51
4.1. Parámetros de las ecuaciones de estado.....	52
4.1. Densidad de líquido saturado vs Temperatura para compuestos varios.....	55
4.2. Presión de vapor vs Temperatura para compuestos varios.....	59

4.3. Resultados.....	62
Capítulo 5. Equilibrio Líquido – Vapor (ELV) y obtención del parámetro de interacción binaria k_{ij} de sistemas binarios que contengan los componentes puros en estudio.....	64
5.1. Parámetros de Ajuste k_{ij}	65
5.2. Resultado del Equilibrio Líquido-Vapor en sistemas binarios.....	68
Análisis y Discusión de Resultados.....	78
Conclusiones.....	81
Bibliografía.	82



Introducción.

La descripción, correlación y predicción de propiedades volumétricas y de fase de sistemas multicomponentes mediante el uso de ecuaciones de estado es de gran importancia para diversos sectores, que pueden ir desde la investigación y desarrollo o hasta su aplicación sistemática a nivel industrial. Es por esta razón que, sin importar el sector de aplicación, existe siempre la necesidad en una descripción precisa y confiable de las propiedades de fases. Una de las herramientas más utilizadas para este fin en el área de ingeniería son las ecuaciones de estado, en particular las ecuaciones cúbicas del tipo *van der Waals*, debido a que cuentan con gran flexibilidad en su uso y no requieren un gran esfuerzo computacional en su evaluación y solución. Uno de los objetivos de este trabajo está enfocado en la densidad, en particular la densidad de líquido subenfriado, región donde las ecuaciones de estado son conocidas por presentar desviaciones importantes respecto a los datos experimentales. Es por eso que en este trabajo se prueba la capacidad de correlación y predicción de densidad del Metano, Etano, Etileno y CO₂, así como la representación del Equilibrio Líquido – Vapor (ELV) de sistemas binarios utilizando tres ecuaciones de estado cúbicas: Peng – Robinson (PR), Peng – Robinson – fitted (PR-f) y una propuesta de modificación de Peng – Robinson – fitted (PR-f-prop) desarrollada en el departamento de Ingeniería Química, en la Facultad de Química de la UNAM.

En el capítulo 1 se describen las ecuaciones de estado de PR, PR-f y PR-f-prop, junto con los parámetros característicos de cada modelo.

En el capítulo 2 se muestran las funciones necesarias para realizar cálculos con PR-f-prop en la región supercrítica y así como el procedimiento para la obtención de los parámetros de dichas funciones



En el capítulo 3 se realiza el estudio comparativo en el cálculo de la densidad de Metano, Etano, Etileno y CO_2 con las ecuaciones de PR, PR-f y PR-f-prop y su comparación contra datos de referencia.

En el capítulo 4 se reportan los parámetros obtenidos para PR-f y PR-f-prop de Etileno, CO_2 , Nitrógeno, Acetonitrilo, Cloroformo, Sulfuro de Carbono y Tolueno.

Finalmente, en el capítulo 5 se muestran los resultados en el cálculo del Equilibrio Líquido – Vapor (ELV) de diversos sistemas binarios utilizando PR, PR-f y PR-f-prop que contengan alguno de los compuestos descritos y utilizados en este trabajo.



Objetivo.

Utilizar las ecuaciones de estado cúbicas **Peng–Robinson** (PR), **Peng–Robinson– fitted** (PR-f) y **Peng–Robinson–fitted–propuesta** (PR-f-prop) en el cálculo y predicción de densidad de Metano, Etano, Etileno y Dióxido de Carbono, para regiones de temperatura supercrítica (T_{sup}) y subcrítica (T_{sub}) y analizar la representación del Equilibrio Líquido-Vapor (ELV) de sistemas binarios que contengan los compuestos en estudio.



Capítulo 1. Ecuaciones de Estado Cúbicas.

Una Ecuación de Estado es cualquier relación funcional entre Presión (P), Volumen (V) y Temperatura (T) definidas para una cantidad de material. Sin éstas relaciones solamente existirían innumerables tablas de datos experimentales sin poder ser comparados o validados y por lo tanto analizados y generalizados. Por esta razón existe la necesidad de desarrollar ecuaciones de estado para su uso en la correlación y predicción de propiedades volumétricas y de equilibrio de fases.

Cuando se tiene una Ecuación de Estado, definida para una cantidad de material, sólo dos de las tres posibles variables (Presión – Volumen - Temperatura) se especifican para determinar la tercera. Esta es una de las razones por las cuales estos modelos han ido evolucionando desde la ecuación de gas ideal que generaliza observaciones empíricas, hasta ecuaciones de estado que cuentan con decenas de parámetros con la consecuente mejora en su precisión y exactitud, pero con una estructura matemática compleja y con un gran costo numérico en su implementación.

1.1. Ecuaciones de Estado.

Para este trabajo se utilizan tres Ecuaciones de Estado Cúbicas a fin de realizar un estudio comparativo sobre la capacidad predictiva sobre la densidad de cuatro componentes puros: Metano, Etano, Etileno y CO₂, y además analizar su desempeño en la representación del Equilibrio Líquido-Vapor (ELV) de sistemas binarios que contengan al menos uno de estos componentes.



Las Ecuaciones de Estado Cúbicas utilizadas son las siguientes:

- Peng-Robinson (PR).
- Peng-Robinson-fitted (PR-f).
- Peng-Robinson-fitted-propuesta (PR-f-prop).

1.1.1. Peng-Robinson (PR).

La ecuación de estado de Peng – Robinson (PR) [1] para componentes puros puede ser escrita como:

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

donde P es la presión, T es la temperatura, v es volumen molar y R es la constante universal de los gases. El parámetro de repulsión, b , es:

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2)$$

donde T_c y P_c son la temperatura y presión críticas, respectivamente. El parámetro de atracción $a(T)$ está dado por una expresión semejante a la propuesta por Soave [2]:

$$a(T) = a_c \left[1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (3)$$

donde

$$a_c = 0.457235 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (4)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (5)$$



Stryjek y Vera [3] también correlacionaron el parámetro m con el factor acéntrico utilizando el mismo método que Peng y Robinson:

$$m = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \quad (6)$$

La expresión anterior será utilizada en todos los cálculos de este trabajo.

1.1.2. Peng-Robinson-fitted (PR-f)

La Ecuación de Estado de PR-f [4-5] es la EOS de PR [1], donde las propiedades críticas y el factor acéntrico de componente puro son tratados como parámetros de ajuste, los cuales son denotados como Tc' , Pc' y ω' . Estos parámetros son determinados al ajustar simultáneamente datos de presión de vapor y densidad de líquido saturado de componente puro para un intervalo dado de temperatura. Con esta aproximación, Tc' y Pc' ya no corresponden al valor experimental de temperatura y presión críticas de componente puro, si no que se convierten en parámetros de ajuste. Ting y col. [6] obtienen Tc' , Pc' y m' (en lugar de ω') al ajustar todos los datos experimentales disponibles de densidad de líquido saturado y de presión de vapor mediante la minimización de la siguiente función objetivo:

$$\min f(T_c', P_c', m') = \sum_i^{ndp} \left(\frac{\rho(i)_{calc}^{liq} - \rho(i)_{exp}^{liq}}{\rho(i)_{exp}^{liq}} \right)^2 + \sum_i^{ndp} \left(\frac{P(i)_{calc}^{sat} - P(i)_{exp}^{sat}}{P(i)_{exp}^{sat}} \right)^2 \quad (7)$$



1.1.3. Peng-Robinson-fitted-propuesta (PR-f-prop).

Una reformulación de la ecuación de estado PR-f, denominada Peng-Robinson-fitted-propuesta (PR-f-prop) [7] consiste en las siguientes ecuaciones:

$$P = \frac{RT}{v - b(T)} - \frac{a(T)}{v(v + b(T)) + b(T)(v - b(T))}$$

donde:

$$a(T) = a_c \alpha'(T) \quad (8)$$

$$b(T) = b_c \xi(T) \quad (9)$$

$$a_c = 0.457235 \frac{(RT_c^*)^2}{P_c^*} \quad (4)$$

$$b_c = 0.077796 \frac{RT_c^*}{P_c^*} \quad (2)$$

$$\alpha'(T) = 1 + [C_1 + C_2(1 - Tr^*)](1 - Tr^*) \quad (10)$$

$$\xi(T) = 1 + [C_3 + C_4(1 - Tr^*)](1 - Tr^*) \quad (11)$$

Los parámetros de los componentes puros T_c^* , P_c^* , C_1 , C_2 , C_3 y C_4 se obtienen mediante ajuste de presión de vapor y densidad de líquido saturado de componente puro al minimizar una función objetivo similar a la propuesta por Ting [6]. En la tabla 1, se muestran los resultados de PR-f-prop junto con los resultados de PR y PR-f, obtenidos por Hinojosa-Gómez. y col. [7] para diversos componentes, incluyendo alcanos, alcoholes, cetonas y compuestos varios.



Cabe hacer mención que las ecuaciones (10) y (11) son válidas únicamente para Temperaturas menores o iguales a la temperatura crítica, ya que en este intervalo es donde se realiza el ajuste y no pueden ser extrapoladas hacia temperaturas mayores a la crítica. Trabajo adicional es necesario para poder extender la aplicación de la ecuación de PR-f-prop a temperaturas mayores a la temperatura crítica, tal y como se muestra en el capítulo 2.

Tabla 1.- (Continuación)

	PR			PR-f			PR-f mod						PR-f prop						
	T_c (K)	P_c (bar)	ω	T_c' (K)	P_c' (bar)	ω'	η_p	μ_p	η_w	μ_w	j_1	j_2	j_3	T_c^* (K)	P_c^* (bar)	c_1	c_2	c_3	c_4
1-Tridecanol	734.0	19.4	0.7124	737.9	20.3	0.7214	-160.61	0.2454	2.9599	-3.030E-03	803.89	-0.2590	2.397E-04	746.2	22.0	1.9214	0.3228	0.7927	-1.4472
1-Tetradecanol	747.0	18.1	0.7432	748.8	18.8	0.7583	-152.71	0.2292	3.0617	-3.074E-03	824.14	-0.2829	2.545E-04	758.4	20.5	2.0541	0.1155	0.8401	-1.5895
1-Pentadecanol	759.0	17.0	0.7797	765.1	17.9	0.7721	-142.33	0.2100	3.2199	-3.191E-03	840.96	-0.2804	2.439E-04	769.7	19.2	2.1168	-0.0391	0.7852	-1.5642
1-Hexadecanol	770.0	16.1	0.8163	774.8	16.8	0.8071	-138.02	0.1999	3.2450	-3.144E-03	851.65	-0.2689	2.284E-04	780.2	18.0	2.1326	0.0023	0.7363	-1.5050
1-Heptadecanol	780.0	15.0	0.8492	786.5	15.8	0.8251	-130.89	0.1865	3.3215	-3.173E-03	874.85	-0.2946	2.392E-04	787.9	16.7	2.2576	-0.3578	0.7163	-1.6209
1-Octadecanol	790.0	14.4	0.8886	798.5	15.1	0.8431	-127.26	0.1784	3.3684	-3.160E-03	879.42	-0.2678	2.155E-04	797.2	16.0	2.3018	-0.2606	0.6707	-1.4888
1-Nonadecanol	799.0	13.8	0.9082	807.0	14.4	0.8634	-121.23	0.1681	3.4889	-3.251E-03	902.12	-0.3053	2.391E-04	805.2	15.1	2.4615	-0.7227	0.7196	-1.6951
1-Eicosanol	809.0	13.0	0.9183	817.2	13.8	0.8810	-117.43	0.1606	3.5289	-3.239E-03	911.01	-0.2957	2.280E-04	817.0	14.5	2.3573	-0.4290	0.6877	-1.6367
Acetone	508.2	47.0	0.3065	519.5	54.5	0.2739	-325.52	0.7316	1.5474	-2.452E-03	531.56	-0.0686	9.151E-05	520.1	55.3	0.9053	0.2508	0.1602	-0.2870
Methyl Ethyl Cetone	535.5	41.5	0.3234	543.2	45.6	0.3014	-279.88	0.5993	1.6195	-2.425E-03	562.94	-0.1065	1.344E-04	544.6	46.6	1.0074	0.1833	0.2489	-0.4563
2-Pentanone	561.1	36.9	0.3433	566.0	39.7	0.3393	-246.90	0.5069	1.7731	-2.530E-03	598.07	-0.1835	2.401E-04	571.0	42.8	1.3229	0.0208	0.5767	-0.8687
3-Pentanone	561.0	37.4	0.3448	565.2	39.7	0.3380	-244.69	0.5037	1.7903	-2.566E-03	597.32	-0.1767	2.246E-04	568.9	42.1	1.2638	0.0292	0.4969	-0.8052
2-Hexanone	587.6	32.9	0.3846	593.4	35.2	0.3726	-223.89	0.4372	1.8714	-2.521E-03	625.65	-0.1746	2.158E-04	598.8	37.7	1.3165	0.1188	0.5406	-0.8340
3-Hexanone	582.8	33.2	0.3801	587.8	35.3	0.3718	-227.82	0.4483	1.8474	-2.507E-03	617.91	-0.1707	2.173E-04	594.5	38.1	1.3112	0.1745	0.5716	-0.8452
2-Heptanone	611.4	29.4	0.4190	615.9	31.3	0.4158	-206.88	0.3871	1.9782	-2.535E-03	656.35	-0.1974	2.267E-04	621.8	33.5	1.4099	0.0182	0.5660	-0.9498
3-Heptanone	606.6	29.2	0.4076	612.2	31.8	0.4152	-208.11	0.3929	2.0353	-2.638E-03	648.39	-0.1945	2.332E-04	621.6	34.6	1.3099	0.3353	0.6190	-0.9481
4-Heptanone	602.0	29.2	0.4120	608.1	31.2	0.3943	-203.38	0.3862	1.9253	-2.514E-03	644.59	-0.1823	2.109E-04	611.3	33.0	1.3483	0.0582	0.5043	-0.8585
2-Octanone	632.7	26.4	0.4549	637.3	28.5	0.4560	-192.74	0.3476	2.1219	-2.610E-03	684.11	-0.2187	2.387E-04	642.1	30.4	1.4971	0.0229	0.6062	-1.0609
3-Octanone	627.7	27.0	0.4406	633.5	29.2	0.4394	-195.33	0.3590	2.0557	-2.547E-03	668.89	-0.1835	2.143E-04	641.3	31.6	1.3990	0.3005	0.6140	-0.9233
4-Octanone	623.8	27.0	0.4204	624.9	28.6	0.4625	-191.93	0.3537	2.1627	-2.714E-03	670.71	-0.2346	2.722E-04	637.9	31.6	1.3736	0.4298	0.7491	-1.1787
2-Nonanone	652.5	24.1	0.4979	656.5	26.3	0.5079	-183.25	0.3196	2.2885	-2.708E-03	704.31	-0.2173	2.320E-04	662.6	28.3	1.5650	0.1617	0.6387	-1.0996
3-Nonanone	648.1	24.5	0.4629	651.6	26.4	0.4840	-179.17	0.3161	2.2265	-2.669E-03	697.32	-0.2164	2.362E-04	661.9	28.7	1.4105	0.3573	0.6518	-1.0787
4-Nonanone	643.7	24.5	0.4988	647.1	25.8	0.5038	-176.36	0.3128	2.2972	-2.767E-03	699.82	-0.2366	2.494E-04	652.9	27.5	1.5298	0.0712	0.6198	-1.1431
5-Nonanone	640.0	23.2	0.5137	651.1	26.1	0.4827	-179.41	0.3159	2.1889	-2.619E-03	681.96	-0.1406	1.509E-04	656.4	27.4	1.3092	0.3814	0.3955	-0.6874
Ciclohexane	553.8	40.8	0.2081	550.9	39.7	0.2260	-239.72	0.5079	1.3825	-2.096E-03	580.85	-0.1970	2.881E-04	560.5	45.2	1.2527	-	0.7566	-0.9397
Benzene	562.1	49.0	0.2103	563.8	49.3	0.2119	-277.23	0.5817	1.4586	-2.198E-03	585.73	-0.1690	2.426E-04	568.0	53.7	1.1750	-	0.6109	-0.7661
Sulfur Dioxide	430.8	78.8	0.2454	429.0	79.1	0.2762	-467.96	1.2783	1.5971	-3.071E-03	455.44	-0.2077	3.689E-04	435.9	88.1	1.2523	-	0.6708	-0.9350
Diethyl Ether	466.7	36.4	0.2811	468.0	37.2	0.2902	-222.46	0.5567	1.6523	-2.899E-03	490.49	-0.1815	3.058E-04	470.6	40.7	1.3603	-	0.6407	-0.8157



Capítulo 2. Propuesta para las funciones supercríticas $\alpha'(T)$ y $\xi(T)$ de PR-f-prop.

Para poder extender la aplicación de PR-f-prop a temperaturas mayores a la temperatura crítica, se proponen las siguientes funciones $\alpha'(T)$ y $\xi(T)$, como se describe a continuación:

En el caso de $\alpha'(T)$:

Para $T \leq T_c^*$

$$\alpha'(T) = 1 + C_1(1 - Tr^*) + C_2(1 - Tr^*)^2 \quad (10)$$

Para $T > T_c^*$

$$\alpha'(T) = \exp[Ca(1 - Tr^*)] \quad (12)$$

En el caso de $\xi(T)$:

Para $T \leq T_c^*$

$$\xi(T) = 1 + C_3(1 - Tr^*) + C_4(1 - Tr^*)^2 \quad (11)$$

Para $T > T_c^*$

$$\xi'(T) = \exp\left[Cb\left(1 - \frac{1}{Tr^{*2}}\right)\right] Tr^* \quad (13)$$

Los parámetros Ca y Cb se calculan al igualar las primeras derivadas de las funciones subcríticas y supercríticas evaluadas en $Tr^* = 1$, tal y como es propuesto por Mathias [8].



Entonces, se tiene para Ca :

Para $T \leq T_c^*$

$$\alpha'(T) = 1 + C_1(1 - Tr^*) + C_2(1 - Tr^*)^2 \quad (10)$$

$$\frac{d\alpha'(sub)}{dTr^*} = -C_1 - 2C_2(1 - Tr^*) \quad (14)$$

$$\left. \frac{d\alpha'(sub)}{dTr^*} \right|_{Tr^*=1} = -C_1 \quad (15)$$

Para $T > T_c^*$

$$\alpha'(T) = \exp[Ca(1 - Tr^*)] \quad (12)$$

$$\frac{d\alpha'(sup)}{dTr^*} = -\exp[Ca(1 - Tr^*)]Ca \quad (16)$$

$$\left. \frac{d\alpha'(sup)}{dTr^*} \right|_{Tr^*=1} = -Ca \quad (17)$$

Al igualar las ecuaciones (15) y (17), se obtiene:

$$\left. \frac{d\alpha'(sub)}{dTr^*} \right|_{Tr^*=1} = \left. \frac{d\alpha'(sup)}{dTr^*} \right|_{Tr^*=1} \quad (18)$$

$$Ca = C_1 \quad (19)$$



Se tiene para Cb :

Para $T \leq Tc^*$

$$\xi(T) = 1 + C_3(1 - Tr^*) + C_4(1 - Tr^*)^2 \quad (11)$$

$$\frac{d\xi(sub)}{dTr^*} = -C_3 - 2C_4(1 - Tr^*) \quad (20)$$

$$\left. \frac{d\xi(sub)}{dTr^*} \right|_{Tr^*=1} = -C_3 \quad (21)$$

Para $T > Tc^*$

$$\xi'(T) = \exp \left[Cb \left(1 - \frac{1}{Tr^{*2}} \right) \right] Tr^* \quad (13)$$

$$\frac{d\xi(sup)}{dTr^*} = \exp \left[Cb \left(1 - \frac{1}{Tr^{*2}} \right) \right] + 2 \frac{1}{Tr^{*2}} Cb \exp \left[Cb \left(1 - \frac{1}{Tr^{*2}} \right) \right] \quad (22)$$

$$\left. \frac{d\xi(sup)}{dTr^*} \right|_{Tr^*=1} = 1 + 2Cb \quad (23)$$

Al igualar las ecuaciones (21) y (23), se obtiene:

$$\left. \frac{d\xi(sub)}{dTr^*} \right|_{Tr^*=1} = \left. \frac{d\xi(sup)}{dTr^*} \right|_{Tr^*=1} \quad (24)$$

$$-C_3 = 1 + 2Cb \quad (25)$$



$$Cb = \frac{-(1+C_3)}{2} \quad (26)$$

Las expresiones anteriores permiten hacer cálculos de densidad y de ELV para todo el intervalo de temperatura.

En las Figuras 1 y 2 se muestra el comportamiento de las funciones $\alpha'(T)$ y $\xi(T)$, respectivamente, para un intervalo de $0.1 < Tr^* < 2.5$, donde se muestra la continuidad de las funciones $\alpha'(T)$ y $\xi(T)$ en $Tr^*=1$. Esta continuidad también existe en la primera derivada, asegurando de esta manera que el cálculo de entalpías y entropías en esta región no presente discontinuidades.

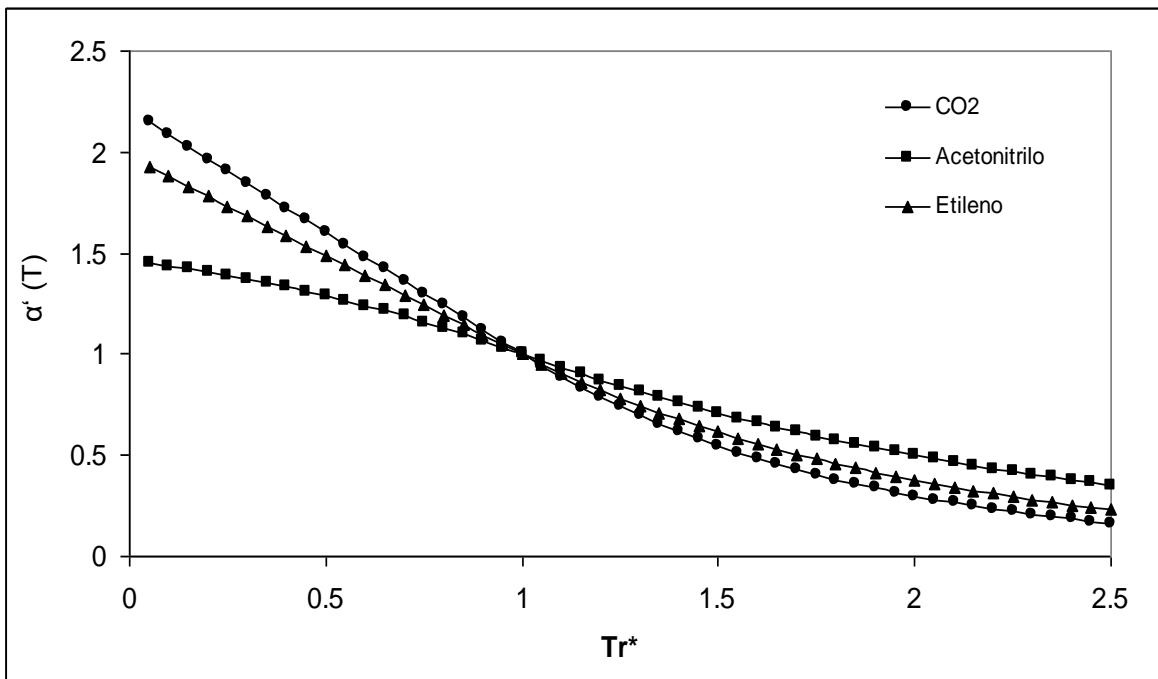


Figura 1.- Función $\alpha'(T)$ para compuestos seleccionados

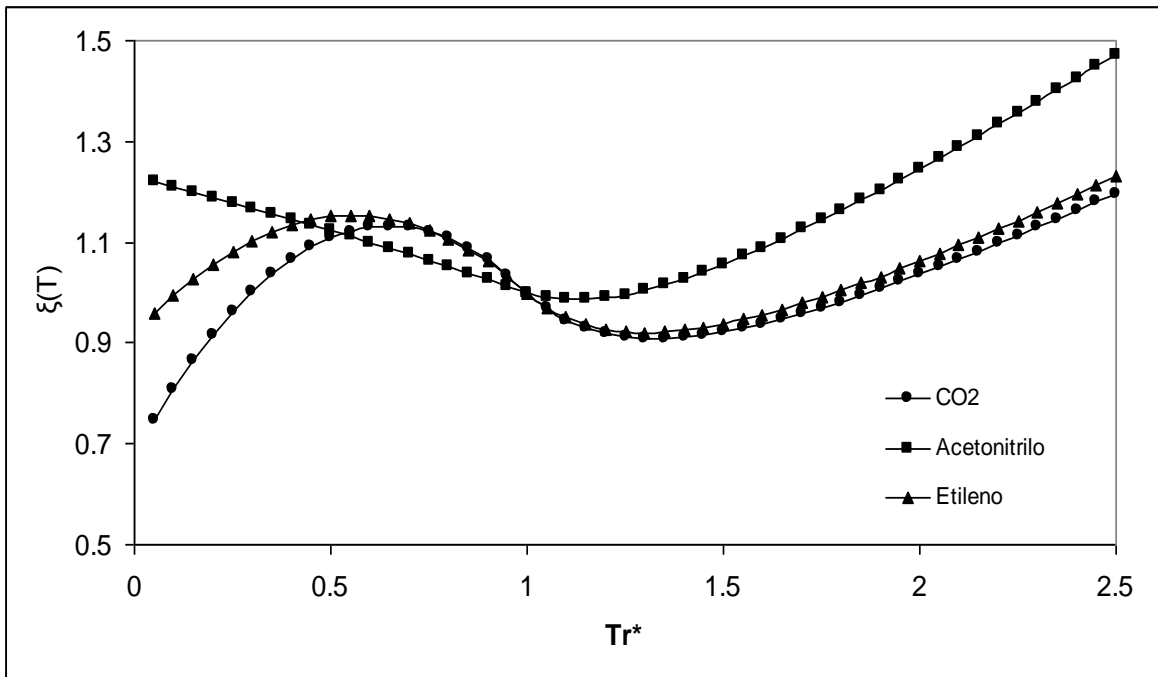


Figura 2.- Función $\xi(T)$ para compuestos seleccionados.



Capítulo 3. Análisis de densidad vs T para los componentes seleccionados.

En este trabajo se busca evaluar la capacidad de cálculo y predicción de la densidad para cuatro componentes puros con intervalos de temperatura subcrítica y supercrítica y presiones de hasta cuatro veces la presión crítica utilizando las ecuaciones de estado PR, PR-f y PR-f-Prop. Estos componentes puros son el Metano, Etano, Etileno y Dióxido de Carbono, cuyos datos de densidad se obtuvieron a partir de las ecuaciones de estado de referencia de Wagner [9-12]. En las siguientes gráficas se incluyen los datos de referencia y las líneas calculadas con las tres ecuaciones de estado utilizadas.

3.1. Densidad de Metano

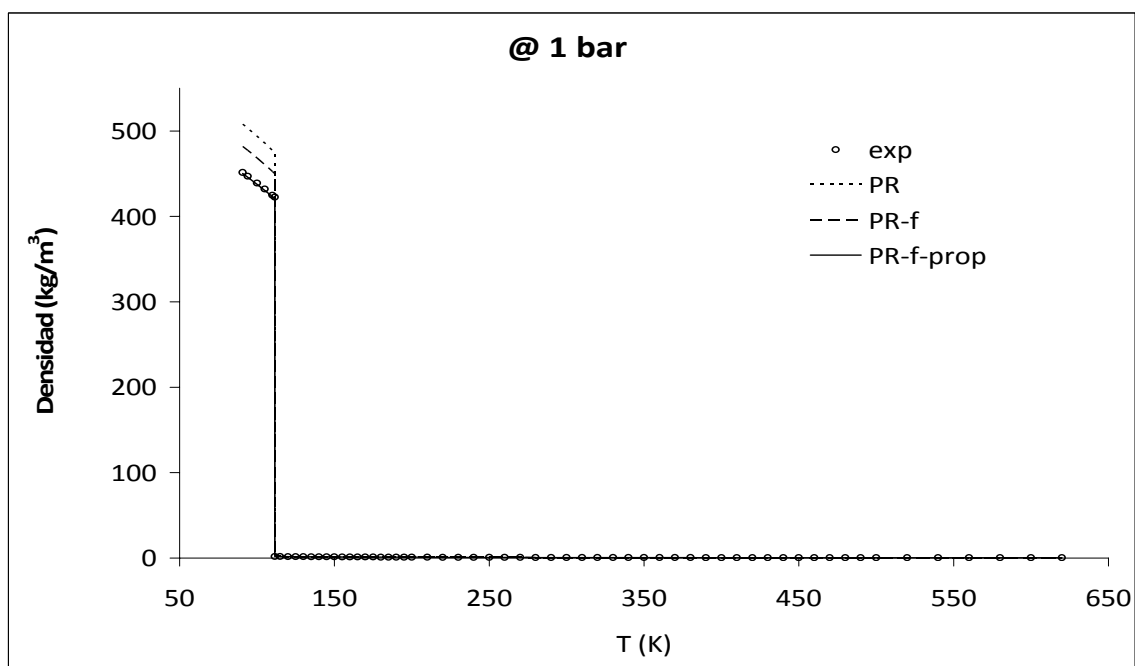


Figura 3.- Densidad del Metano a 1 bar.

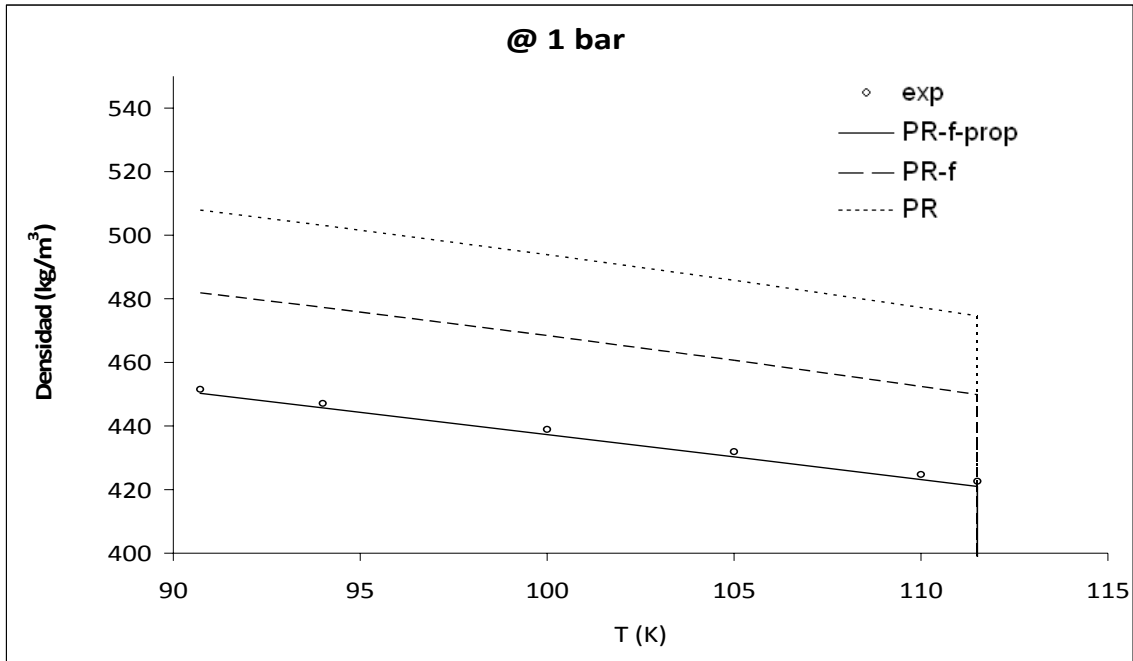


Figura 4.- Ampliación de la zona de Líquido subenfriado del Metano a 1 bar.

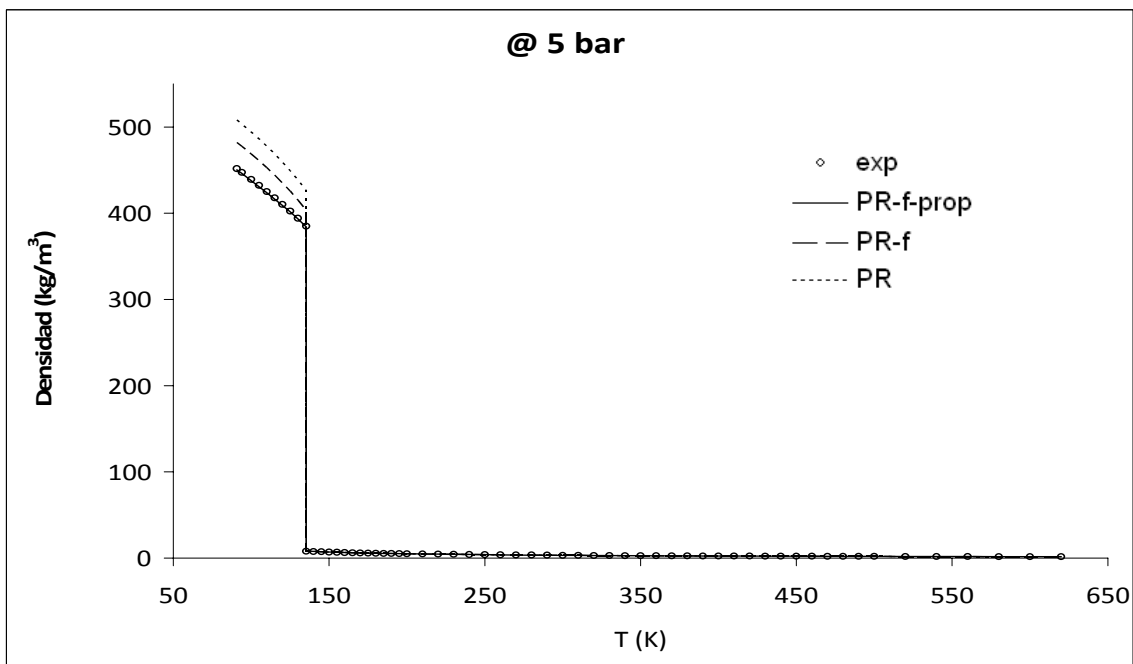


Figura 5.- Densidad del Metano a 5 bar.

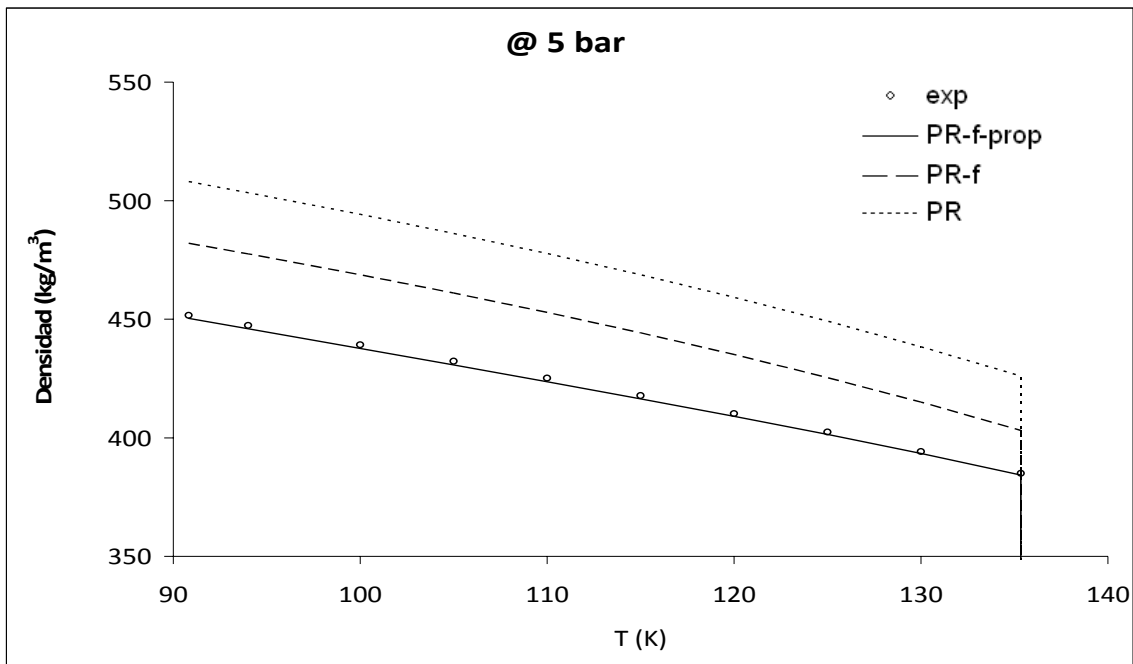


Figura 6.- Ampliación de la zona de Líquido subenfriado del Metano a 5 bar.

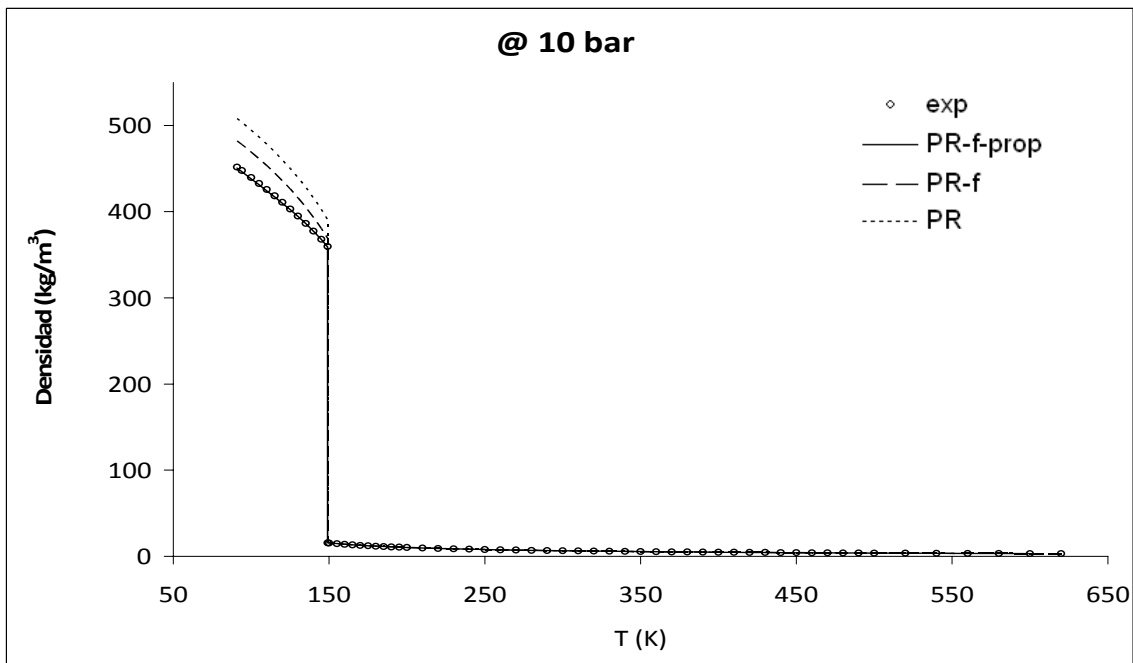


Figura 7.- Densidad del Metano a 10 bar.

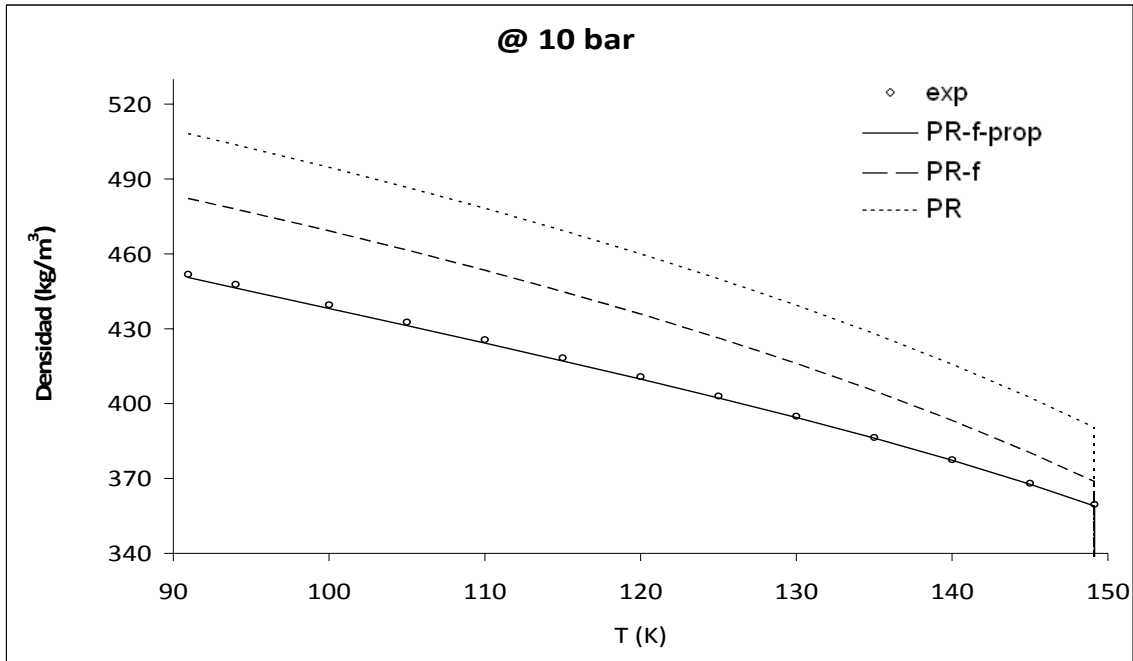


Figura 8.- Ampliación de la zona de Líquido subenfriado del Metano a 10 bar.

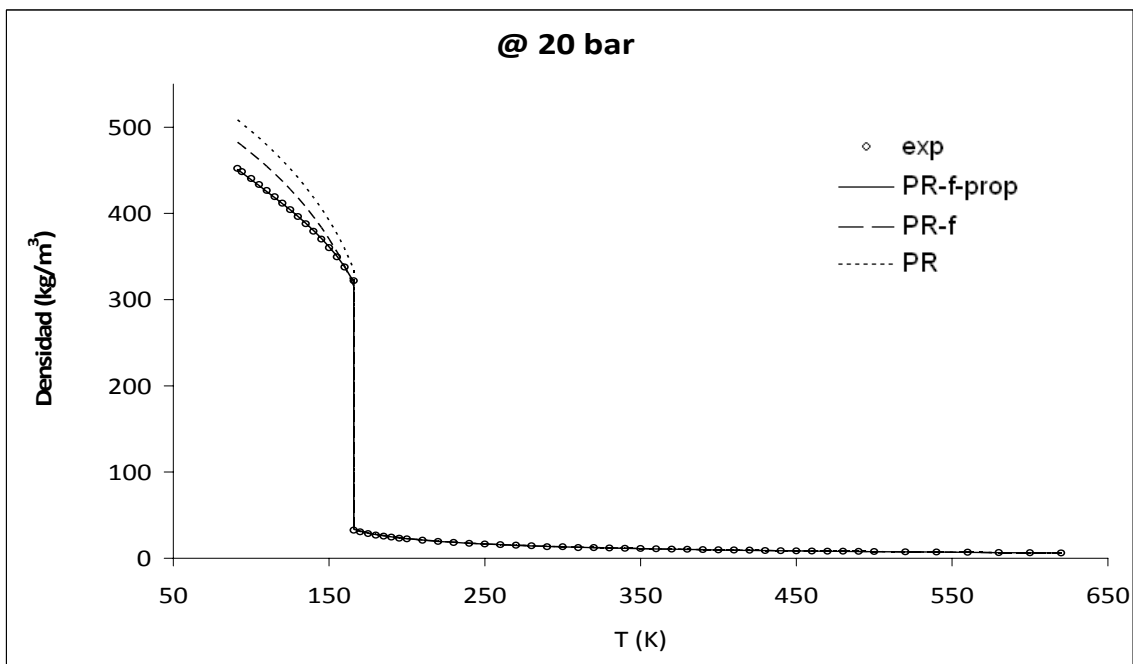


Figura 9.- Densidad del Metano a 20 bar.

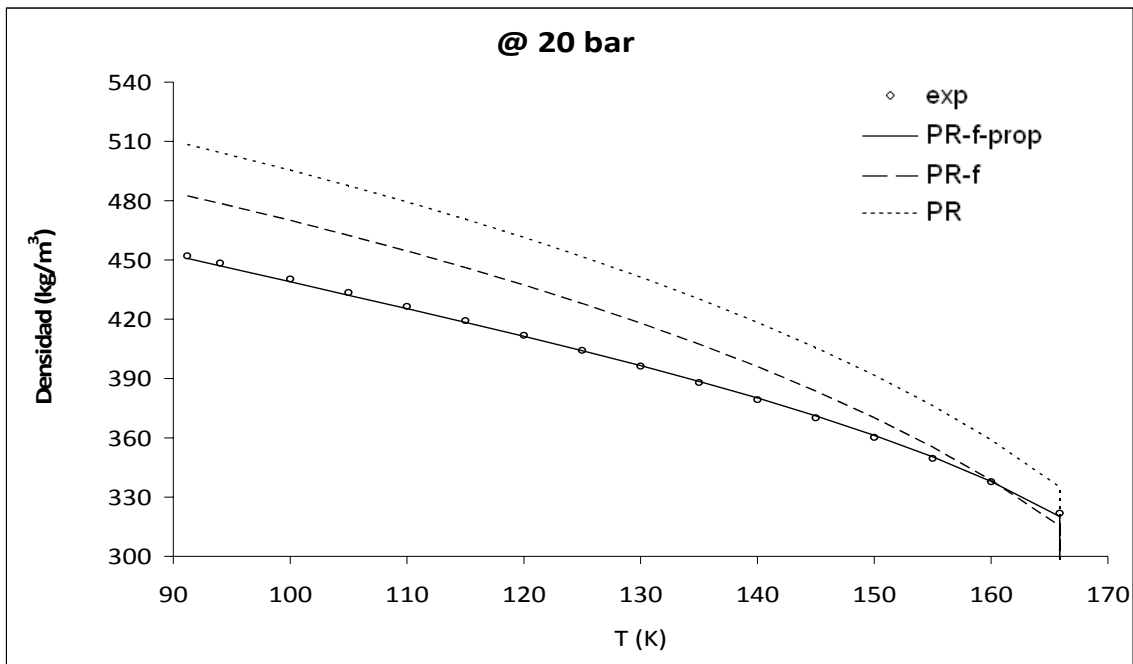


Figura 10.- Ampliación de la zona de Líquido subenfriado del Metano a 20 bar.

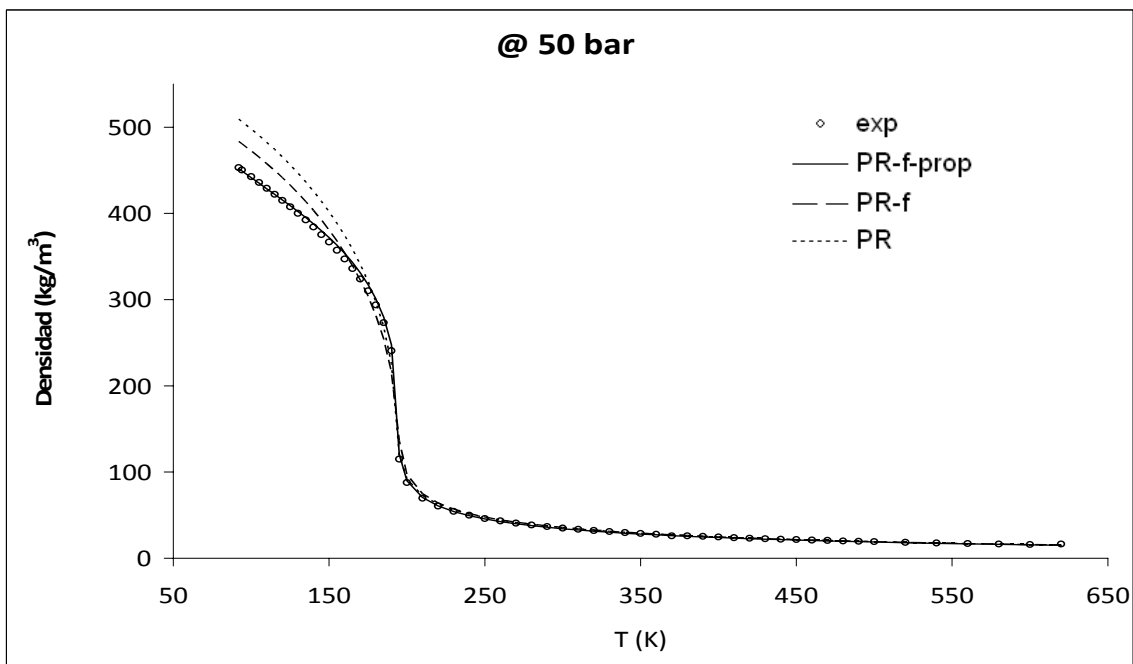


Figura 11.- Densidad del Metano a 50 bar.

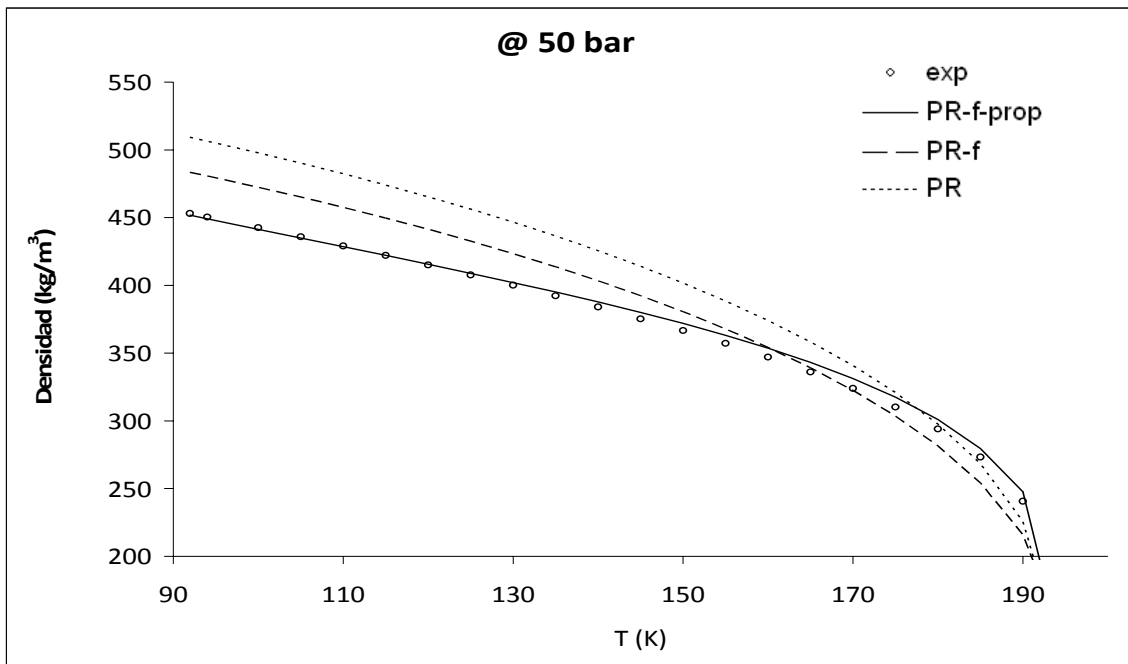


Figura 12.- Ampliación de la zona de alta densidad del Metano a 50 bar.

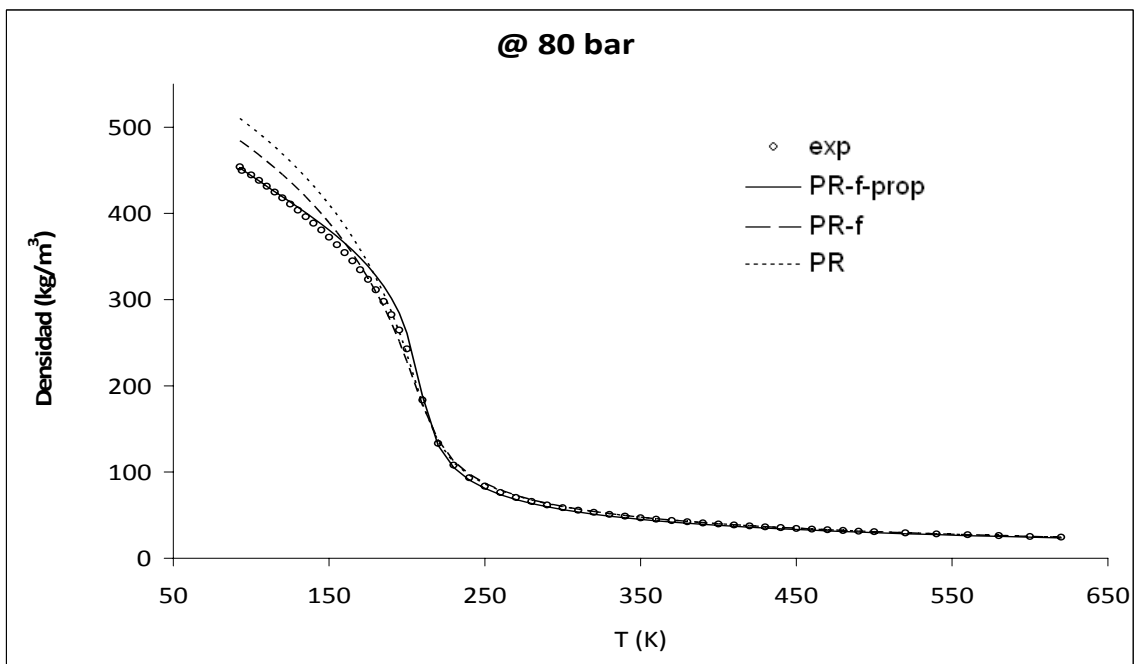


Figura 13.- Densidad del Metano a 80 bar.

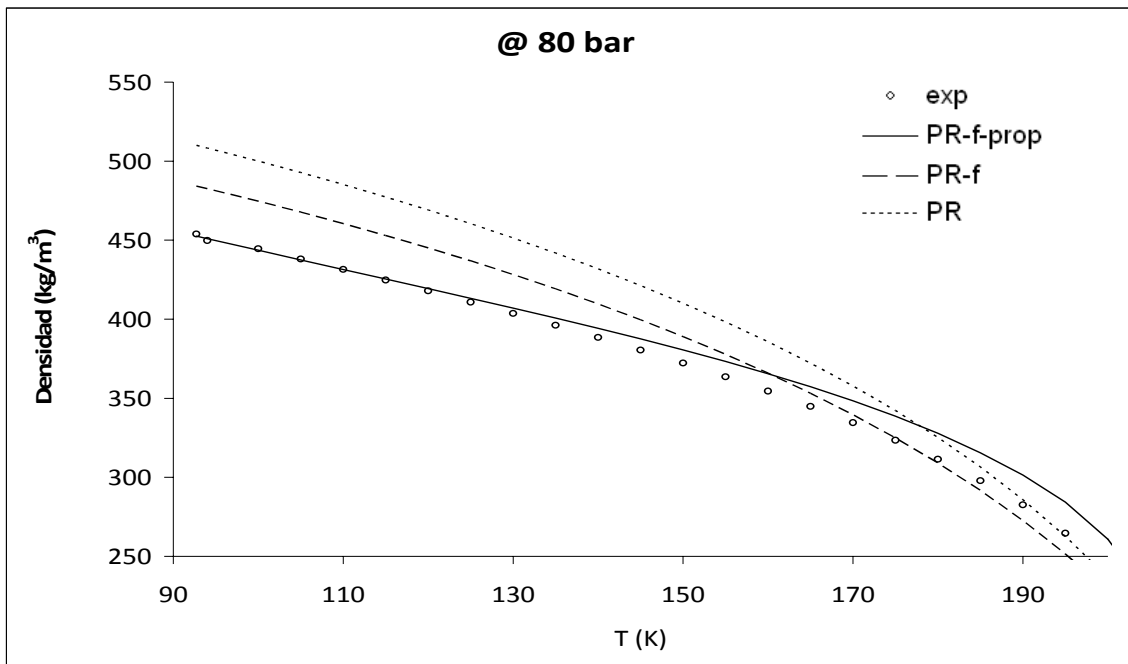


Figura 14.- Ampliación de la zona de alta densidad del Metano a 80 bar.

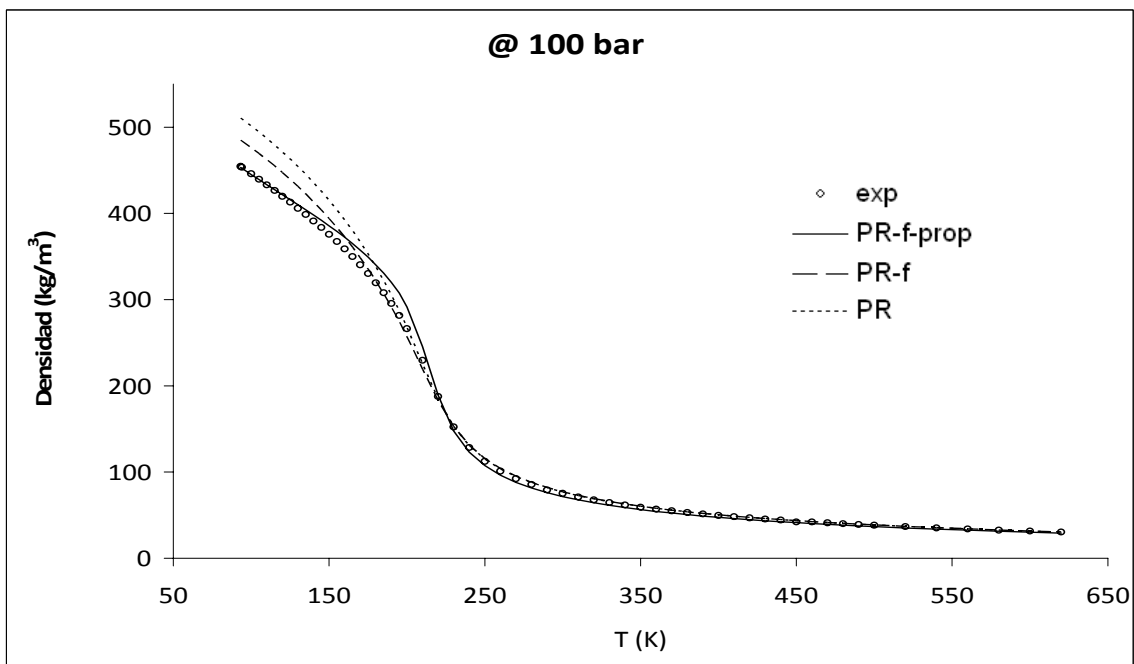


Figura 15.- Densidad del Metano a 100 bar.

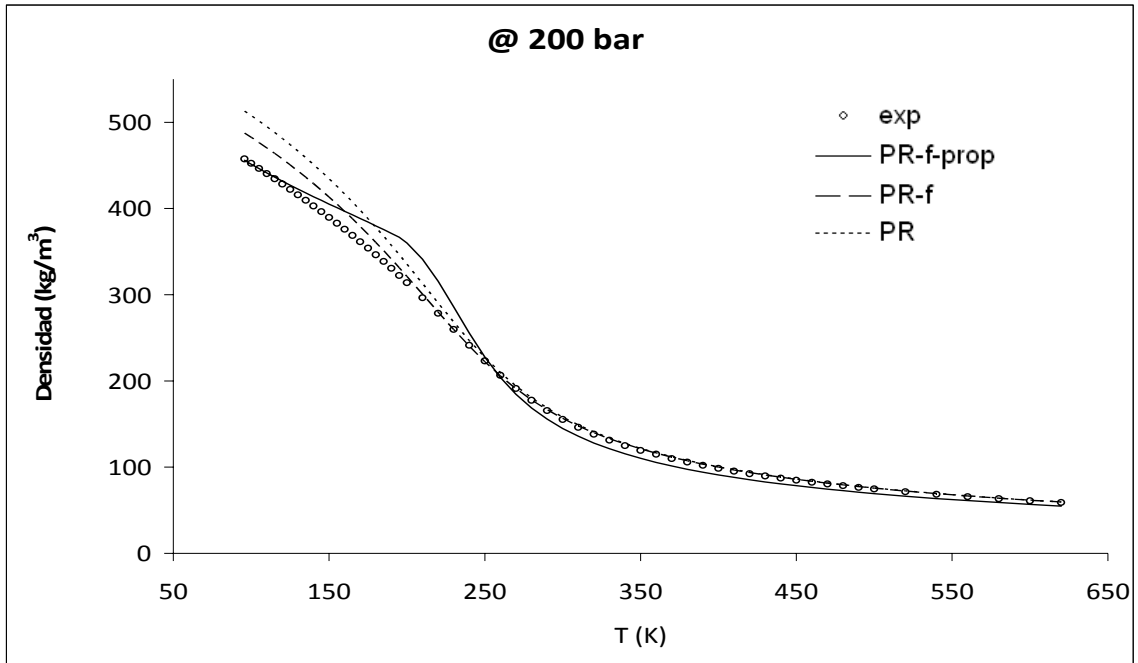


Figura 16.- Densidad del Metano a 200 bar.



3.2. Densidad del Etano

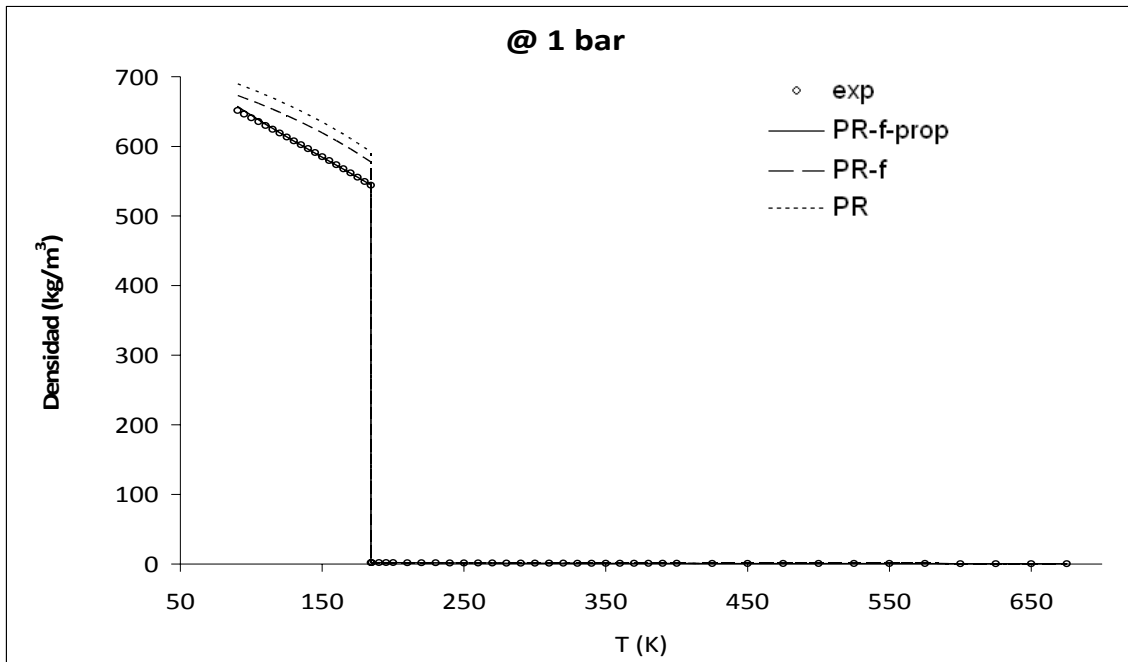


Figura 17.- Densidad del Etano a 1 bar

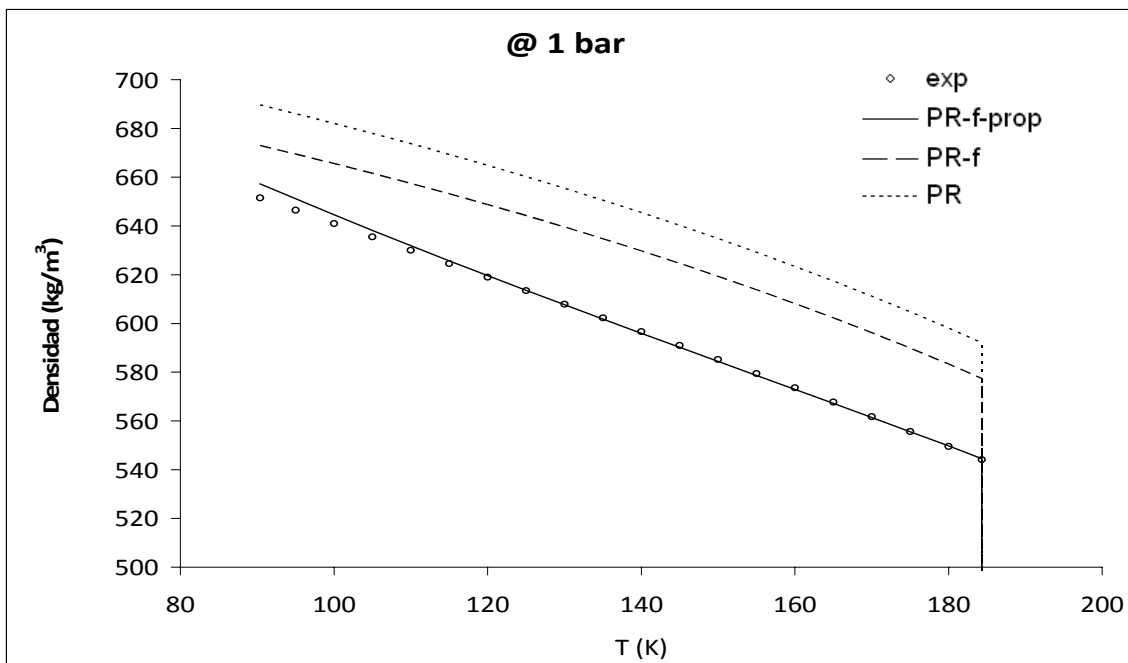


Figura 18.- Ampliación de la zona de Líquido subenfriado del Etano a 1 bar.

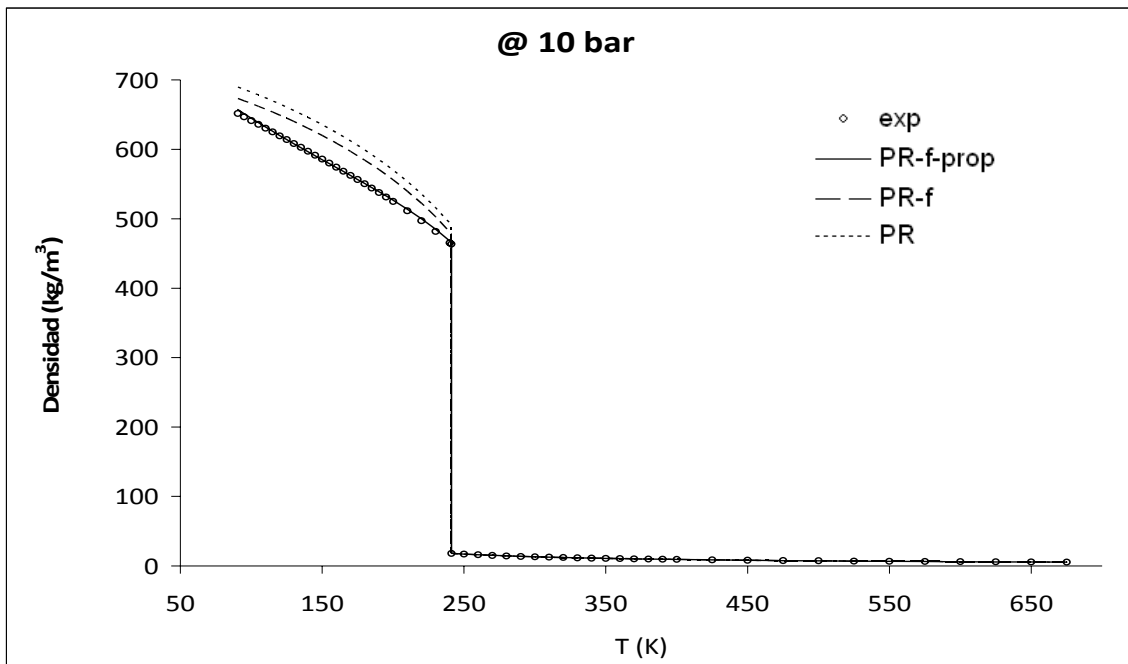


Figura 19.- Densidad del Etano a 10 bar

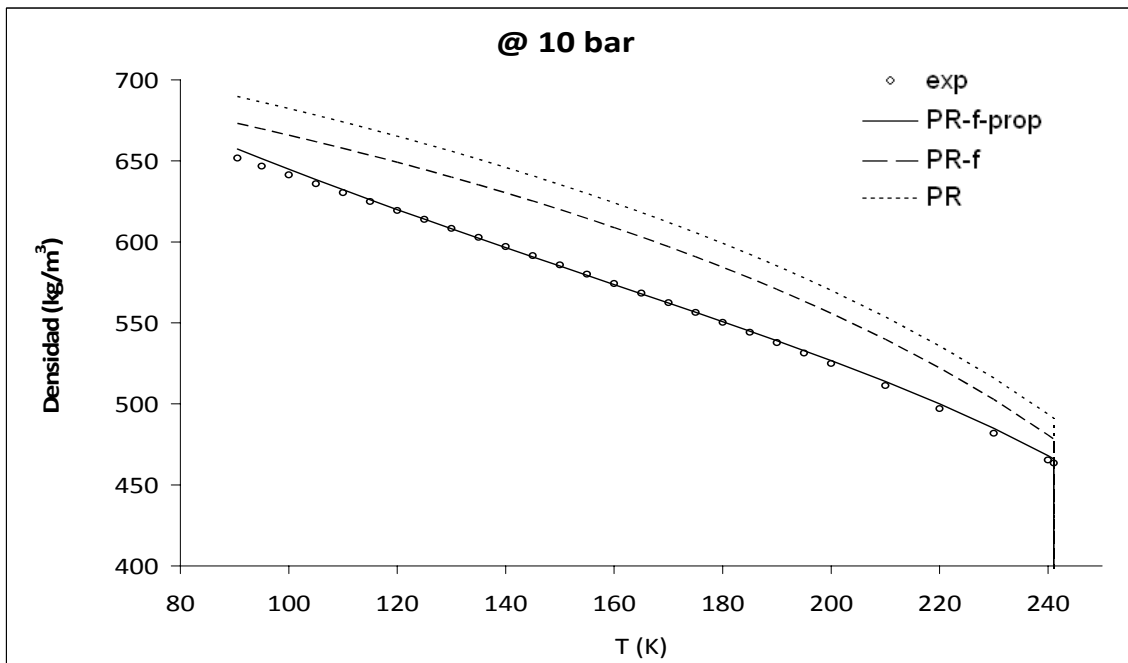


Figura 20.- Ampliación de la zona de Líquido subenfriado del Etano a 10 bar.

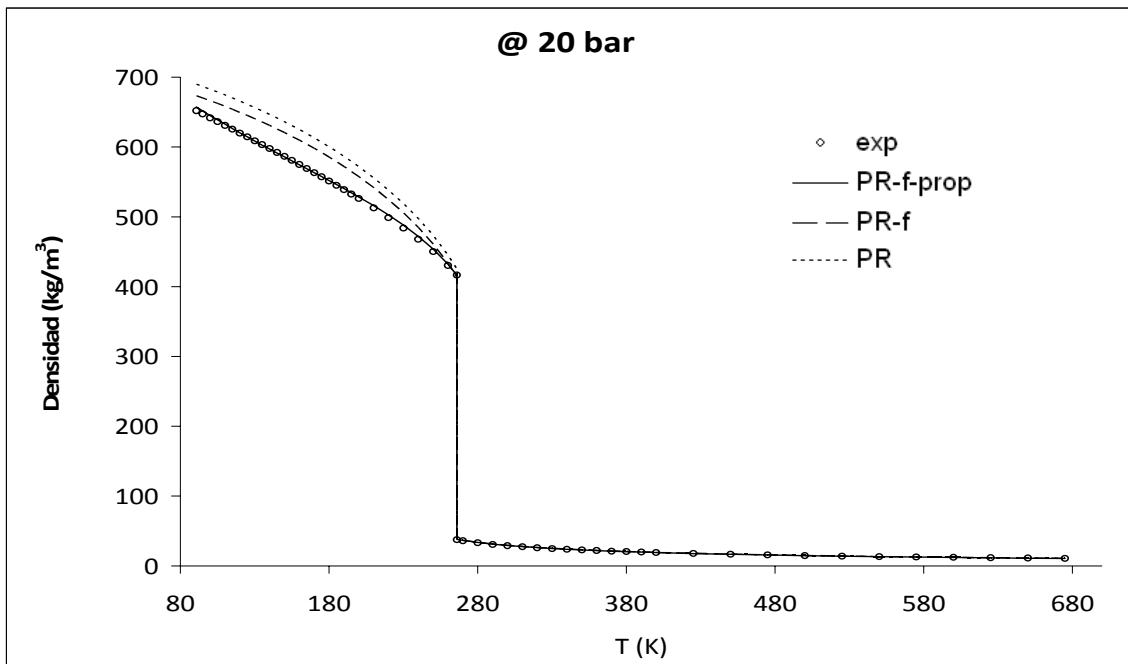


Figura 21.- Densidad del Etano a 20 bar

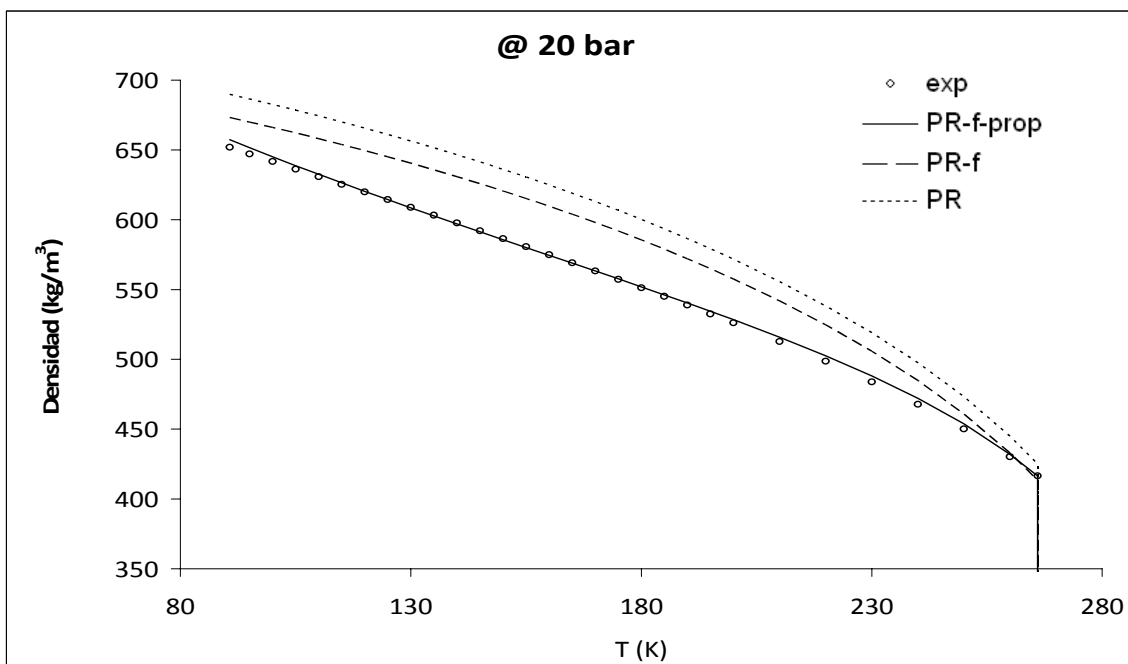


Figura 22.- Ampliación de la zona de Líquido subenfriado del Etano a 20 bar.

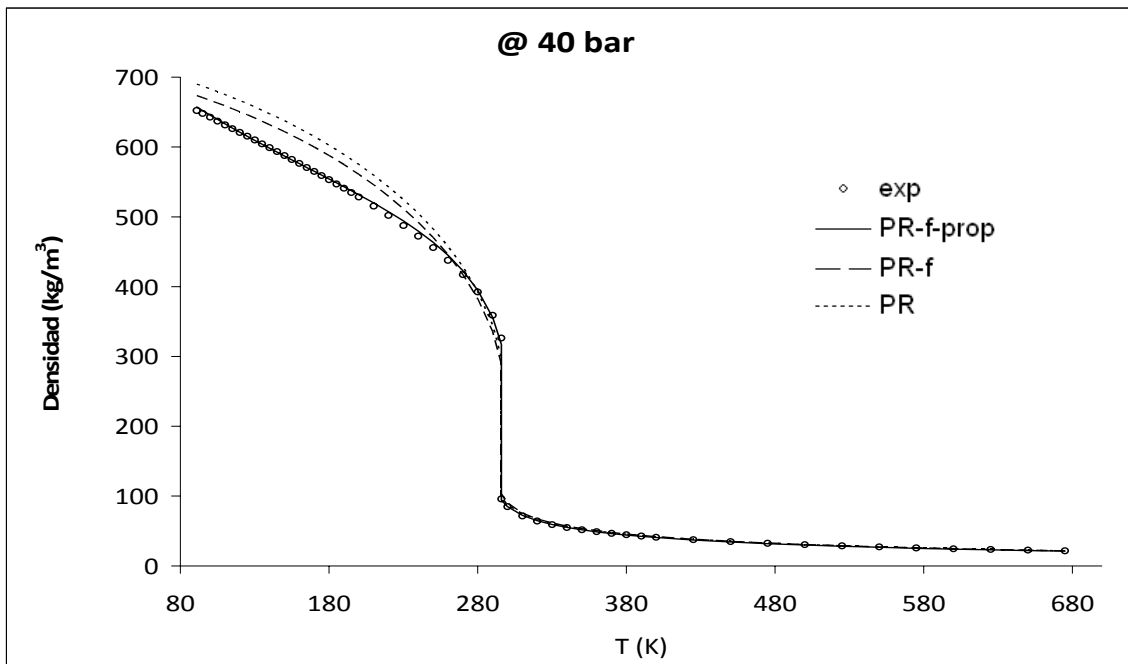


Figura 23.- Densidad del Etano a 40 bar

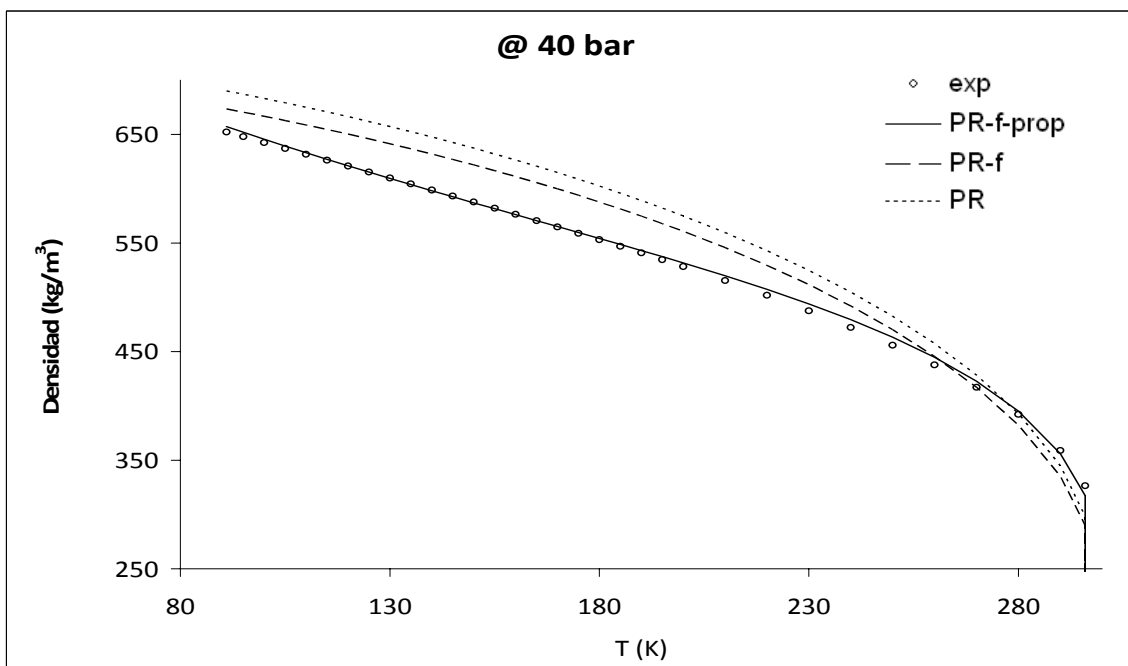


Figura 24.- Ampliación de la zona de Líquido subenfriado del Etano a 40 bar.

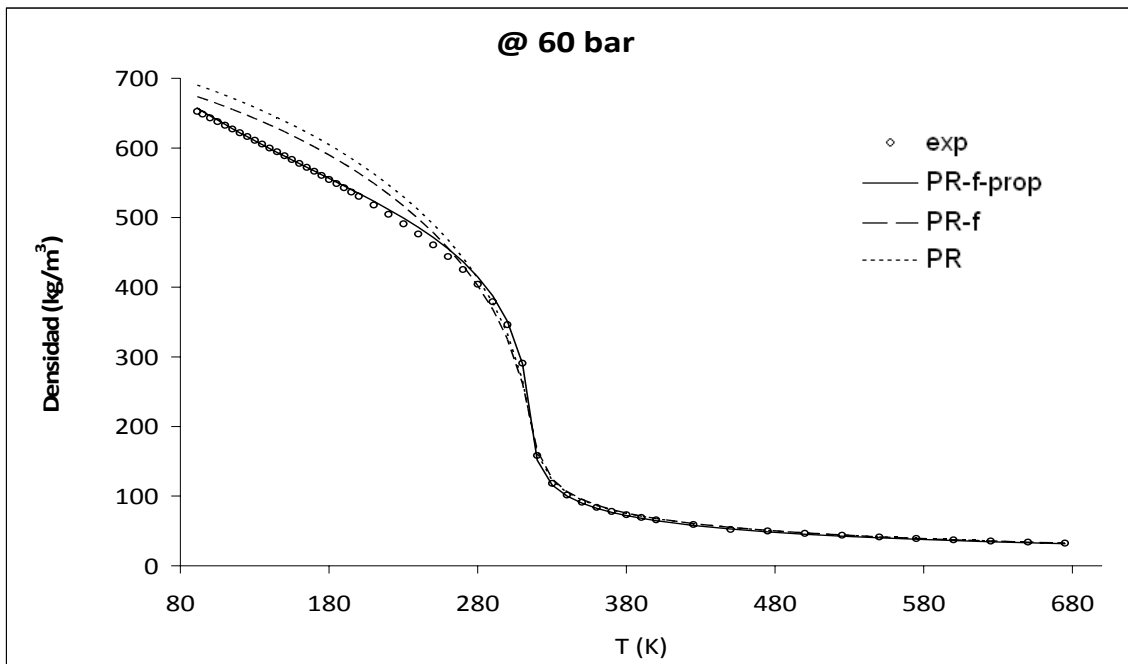


Figura 25.- Densidad del Etano a 60 bar

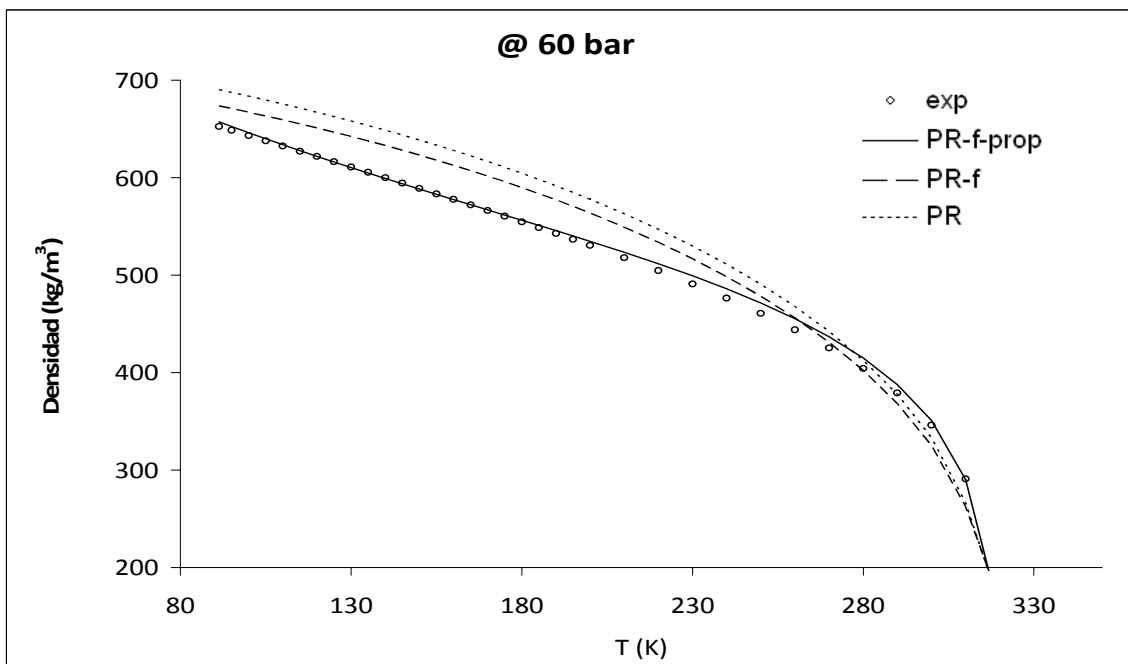


Figura 26.- Ampliación de la zona de alta densidad del Etano a 60 bar.

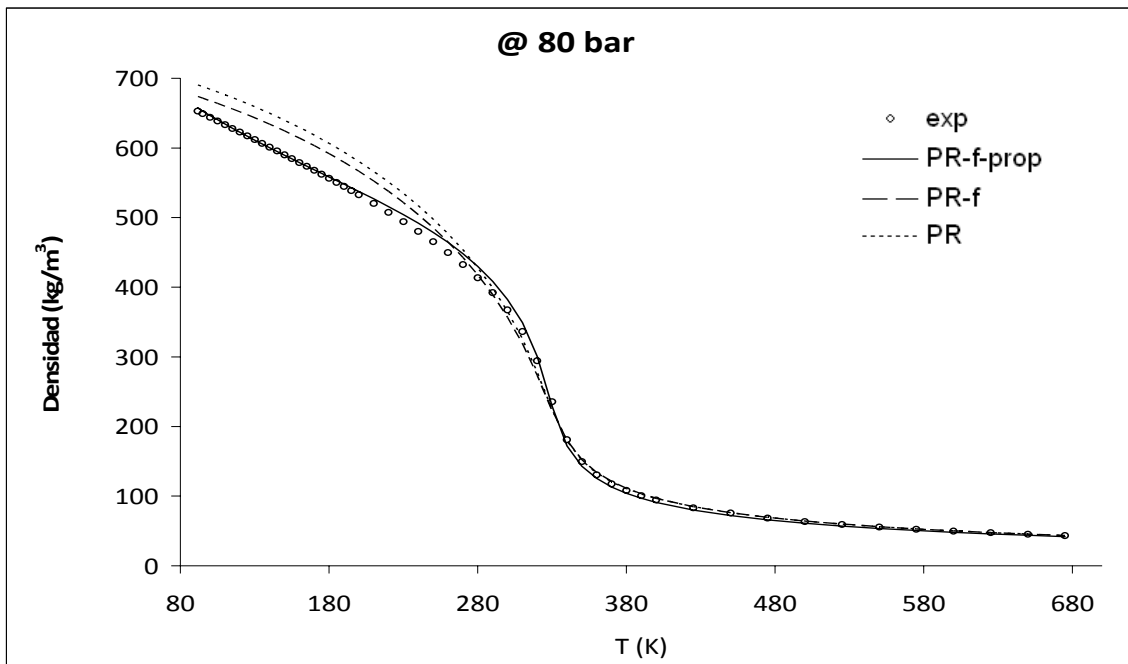


Figura 27.- Densidad del Etano a 80 bar

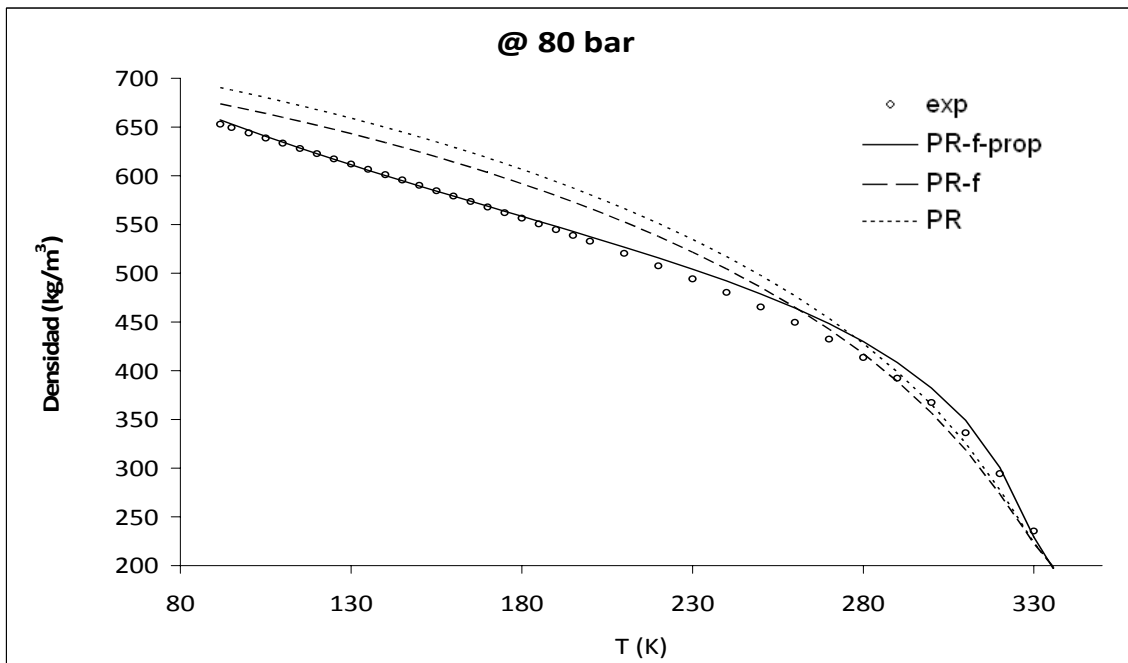


Figura 28.- Ampliación de la zona de alta densidad del Etano a 80 bar.

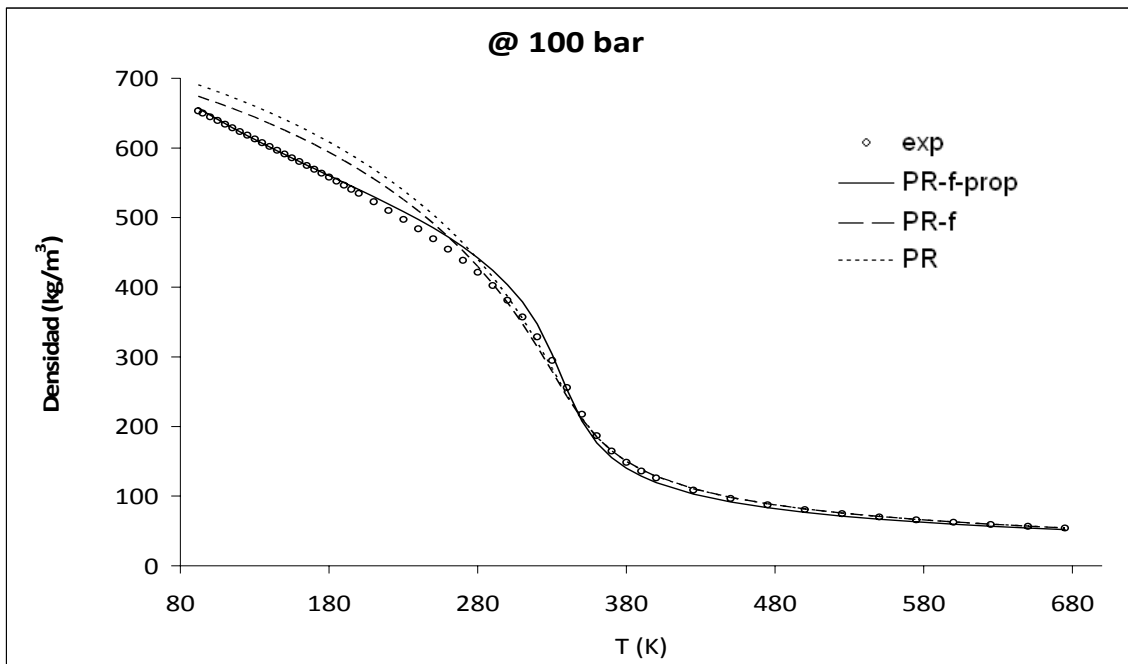


Figura 29.- Densidad del Etano a 100 bar

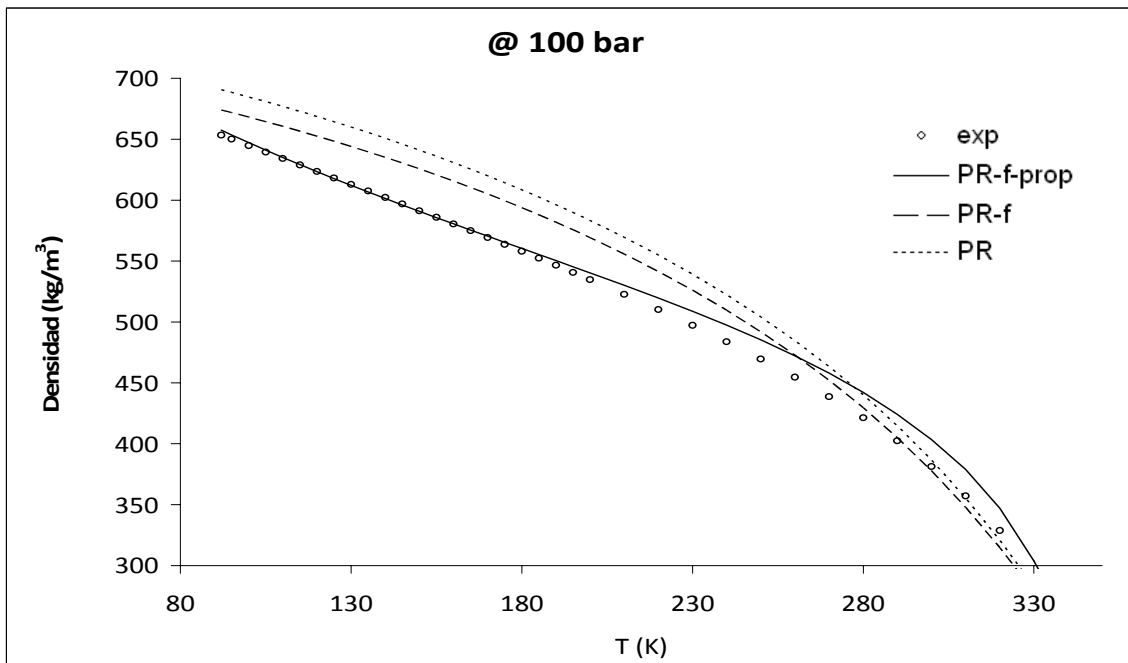


Figura 30.- Ampliación de la zona alta densidad para el Etano a 100 bar.

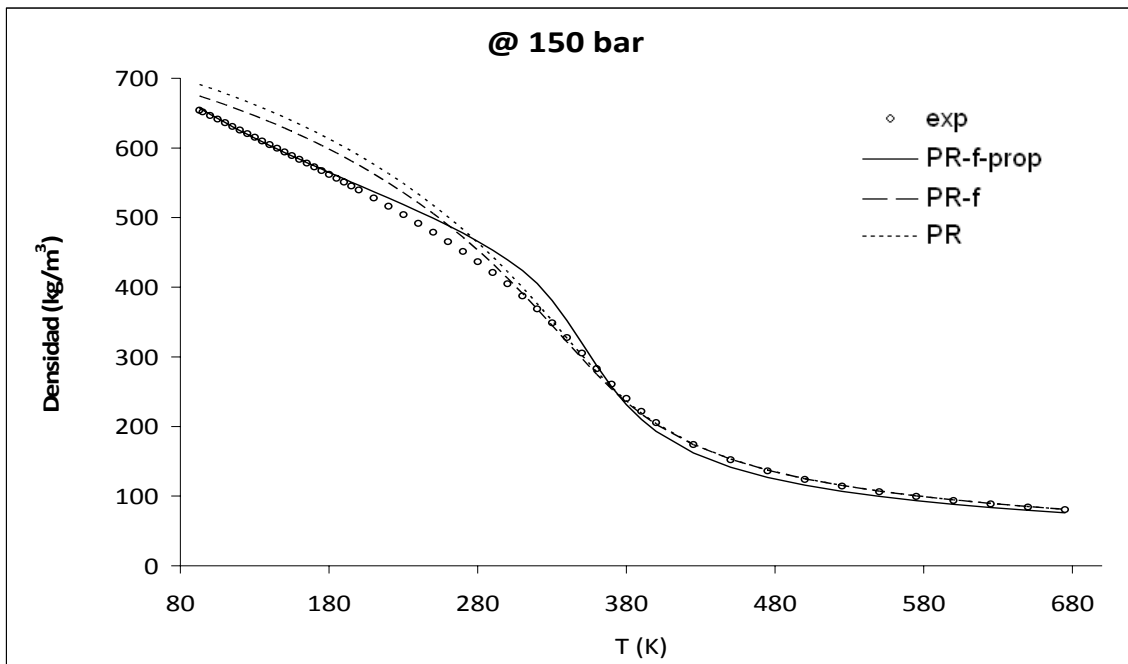


Figura 31.- Densidad del Etano a 150 bar.

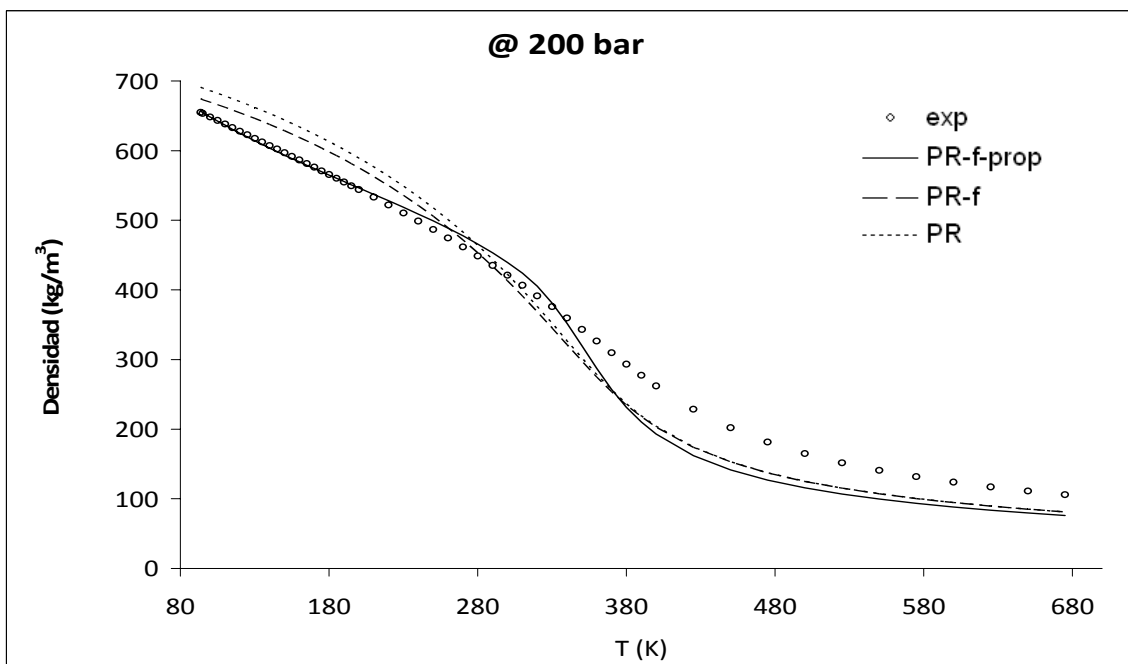


Figura 32.- Densidad del Etano a 200 bar.



3.3. Densidad del Etileno

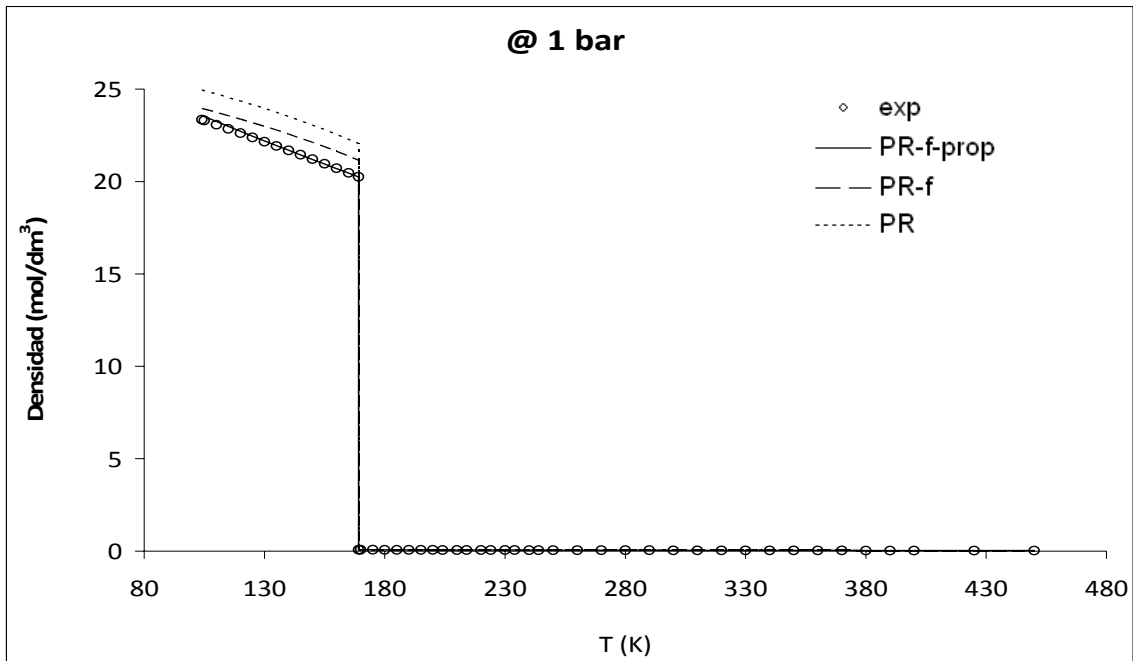


Figura 33.- Densidad del Etileno a 1 bar.

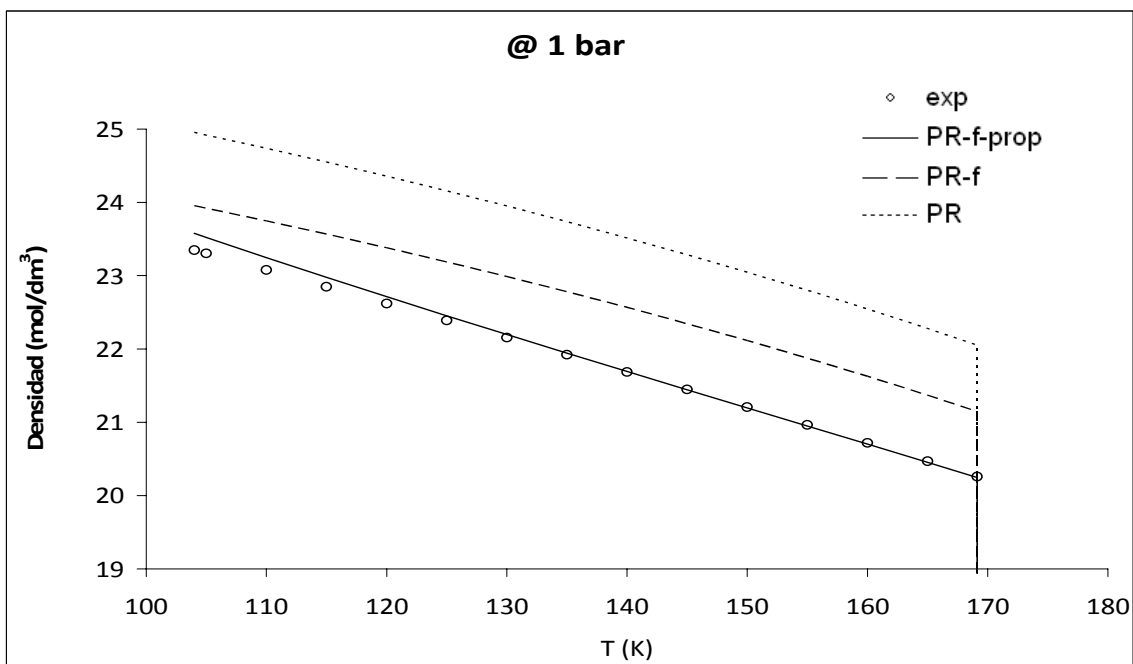


Figura 34.- Ampliación de la zona de Líquido subenfriado del Etileno a 1 bar.

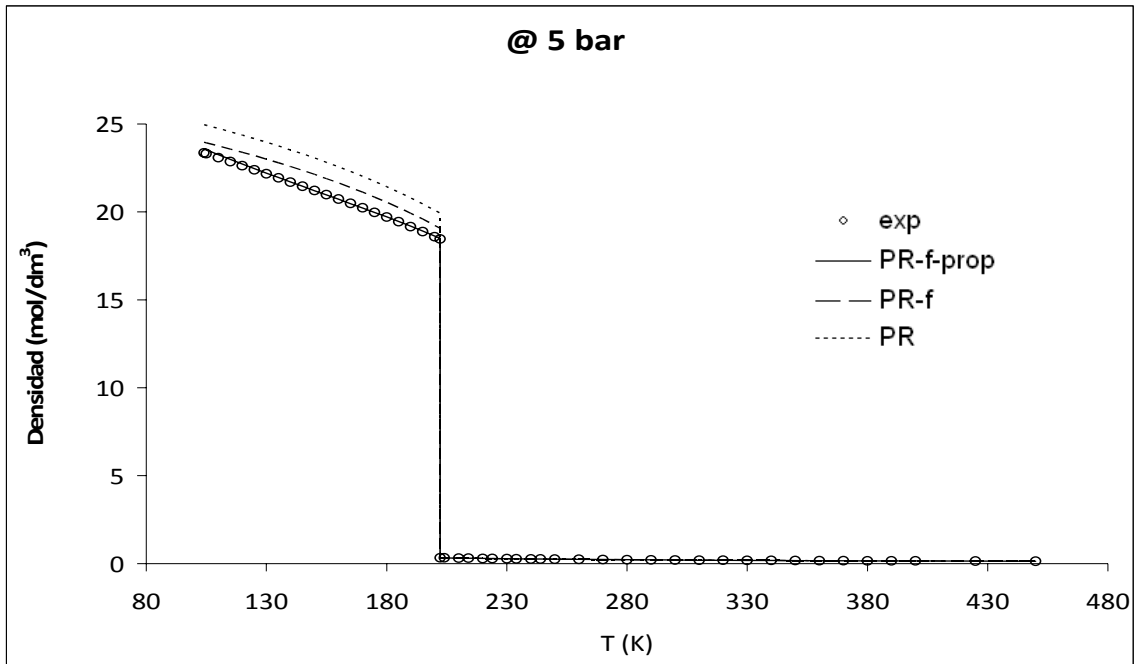


Figura 35.- Densidad del Etileno a 5 bar.

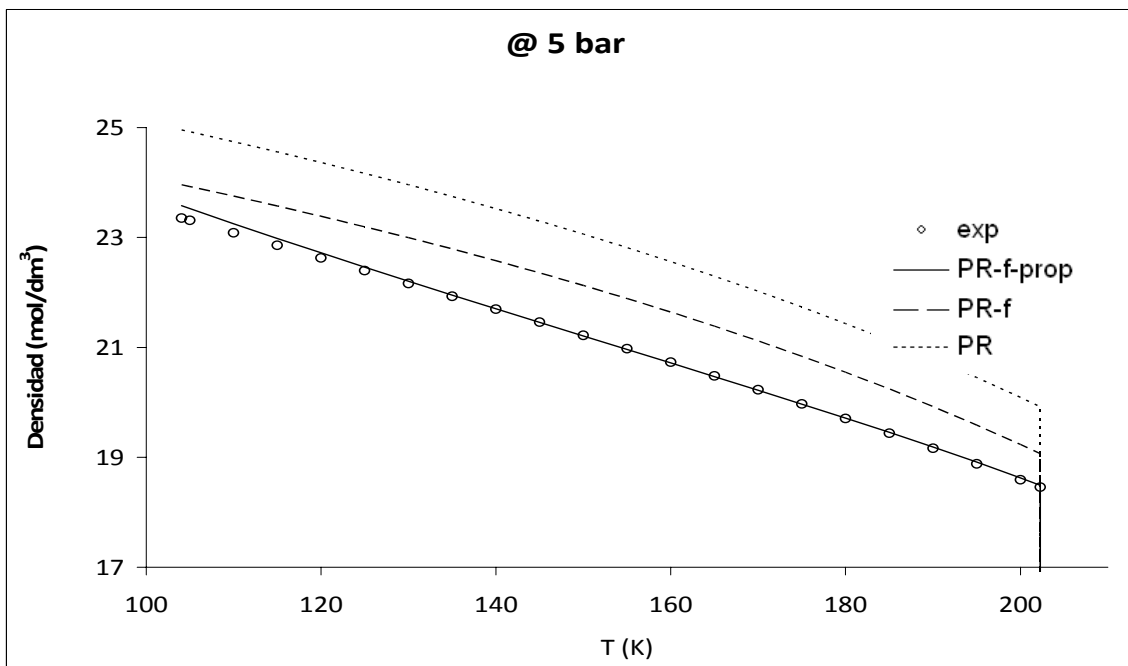


Figura 36.- Ampliación de la zona de Líquido subenfriado del Etileno a 5 bar.

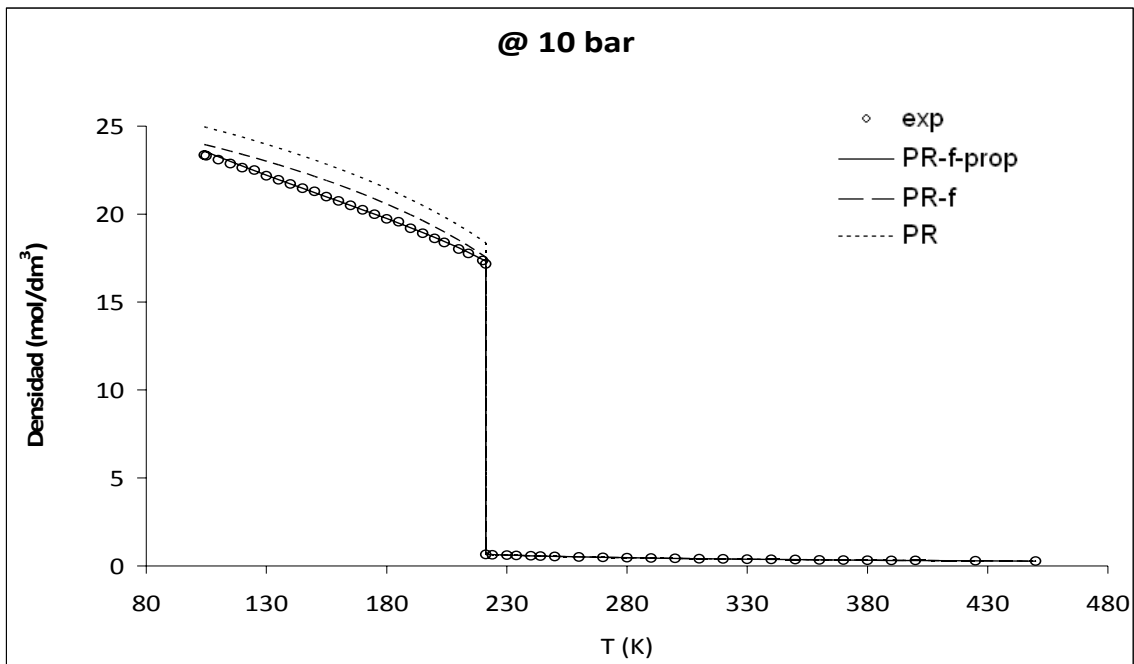


Figura 37.- Densidad del Etileno a 10 bar.

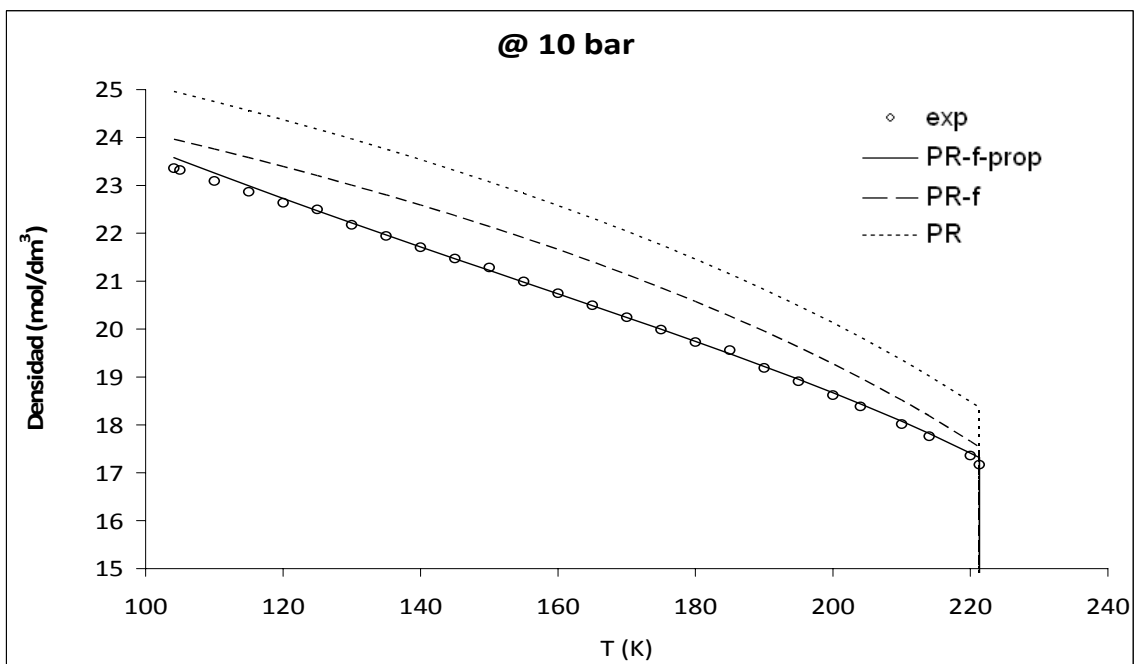


Figura 38.- Ampliación de la zona de Líquido subenfriado del Etileno a 10 bar.

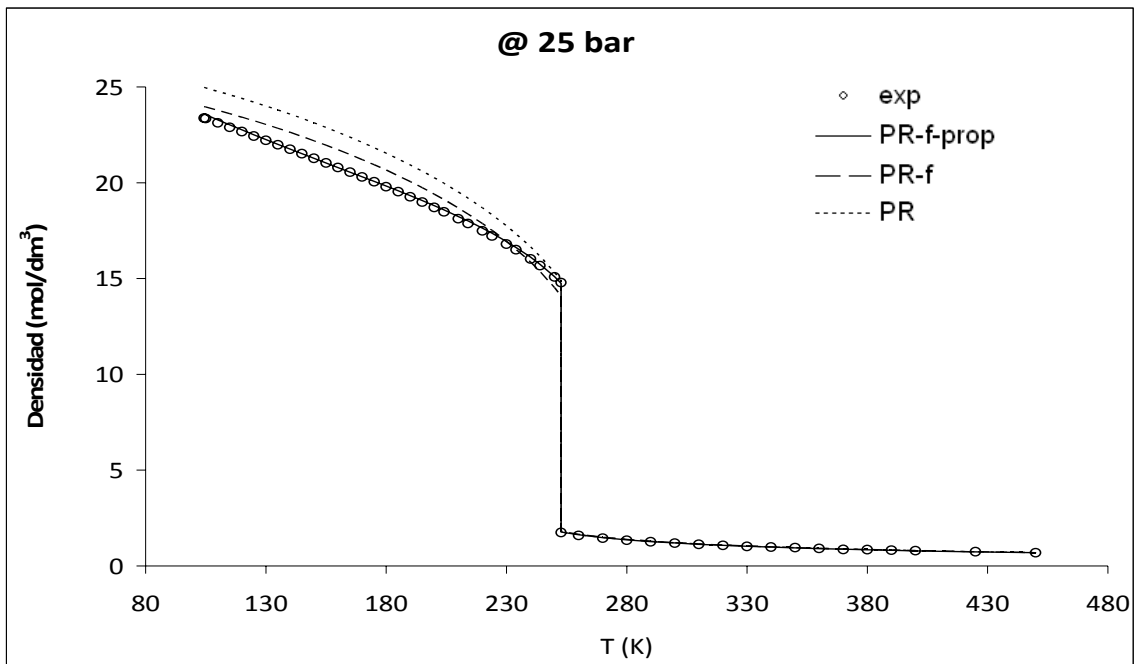


Figura 39.- Densidad del Etileno a 25 bar.

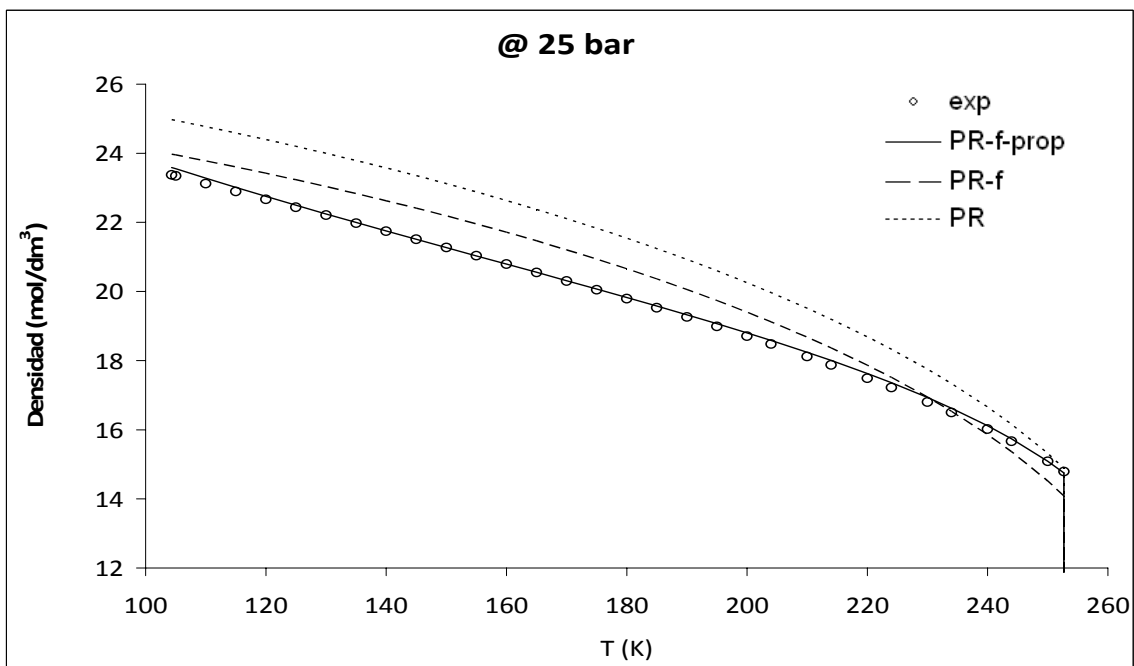


Figura 40.- Ampliación de la zona de Líquido subenfriado del Etileno a 25 bar.

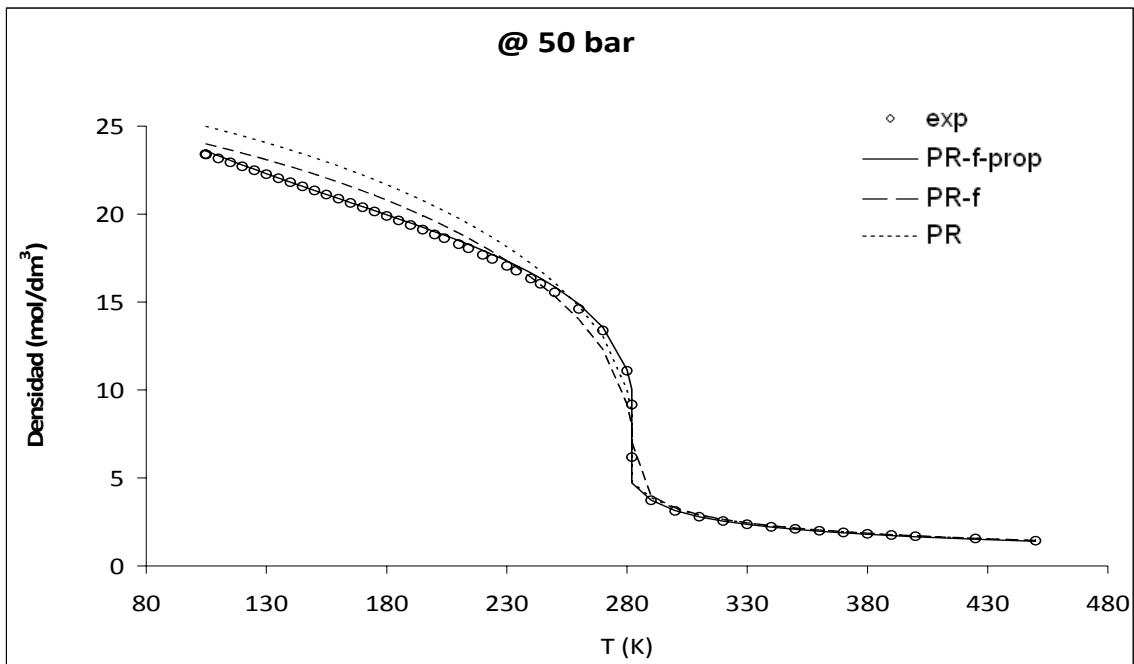


Figura 41.- Densidad del Etileno a 50 bar.

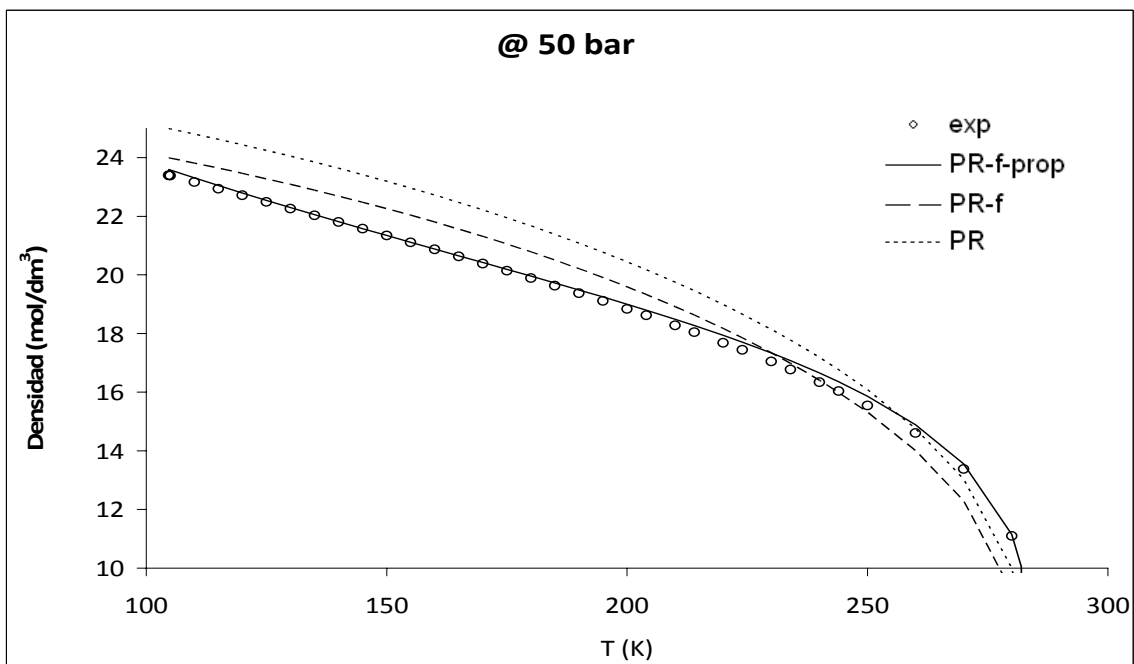


Figura 42.- Ampliación de la zona de alta densidad del Etileno a 50 bar.

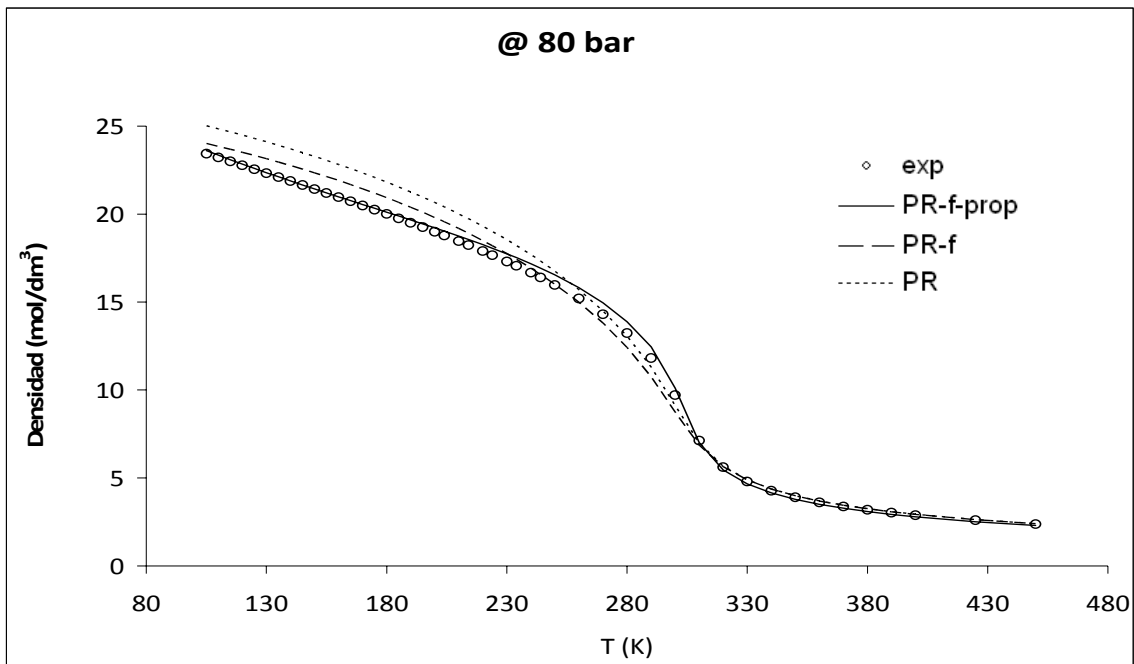


Figura 43.- Densidad del Etileno a 80 bar.

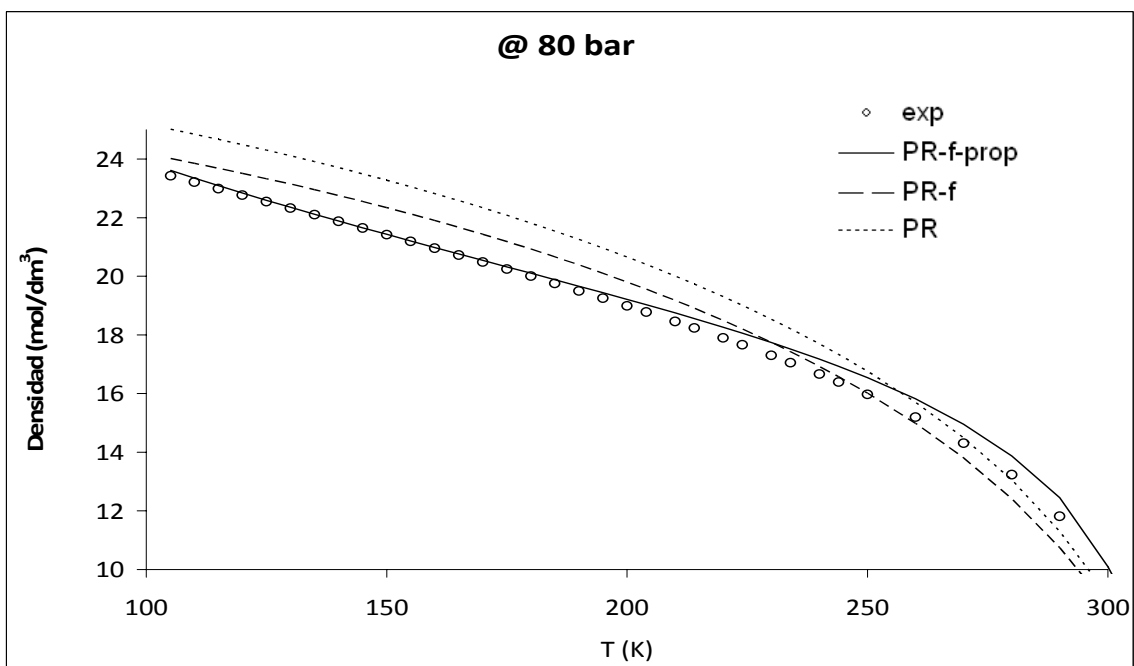


Figura 44.- Ampliación de la zona de alta densidad del Etileno a 80 bar.

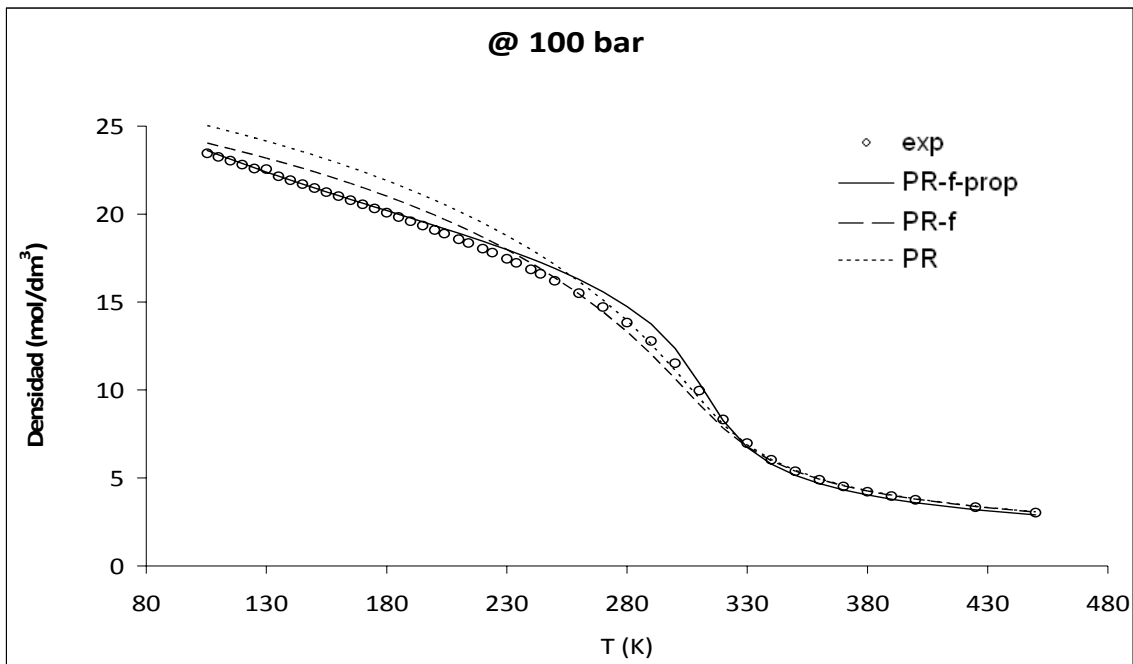


Figura 45.- Densidad del Etileno a 100 bar.

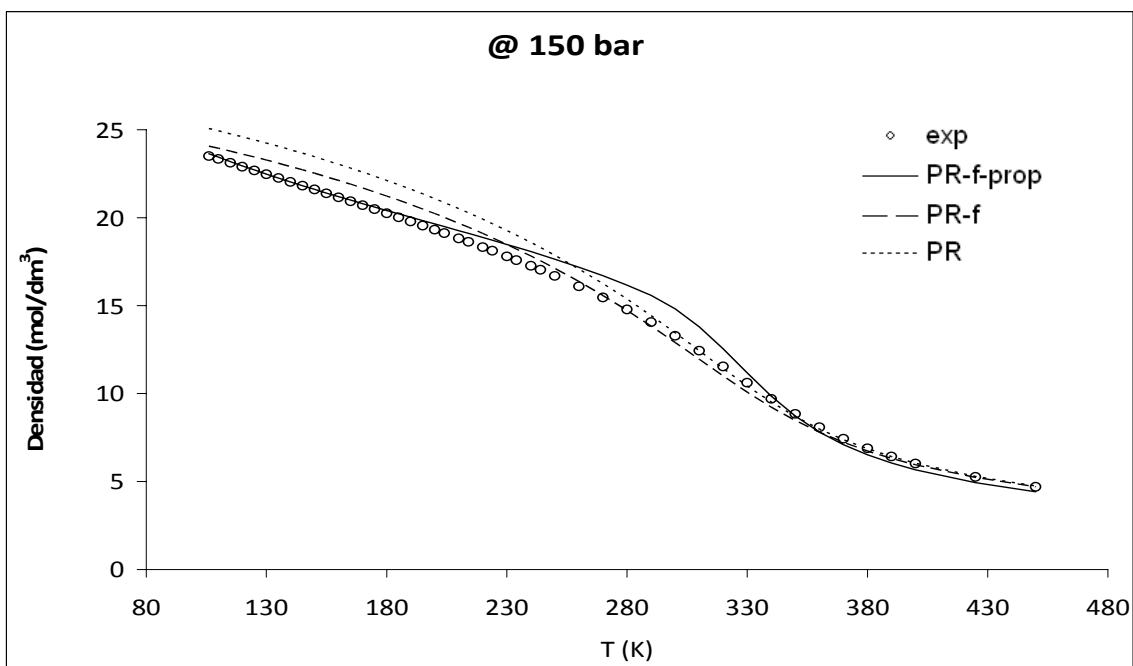


Figura 46.- Densidad del Etileno a 150 bar.

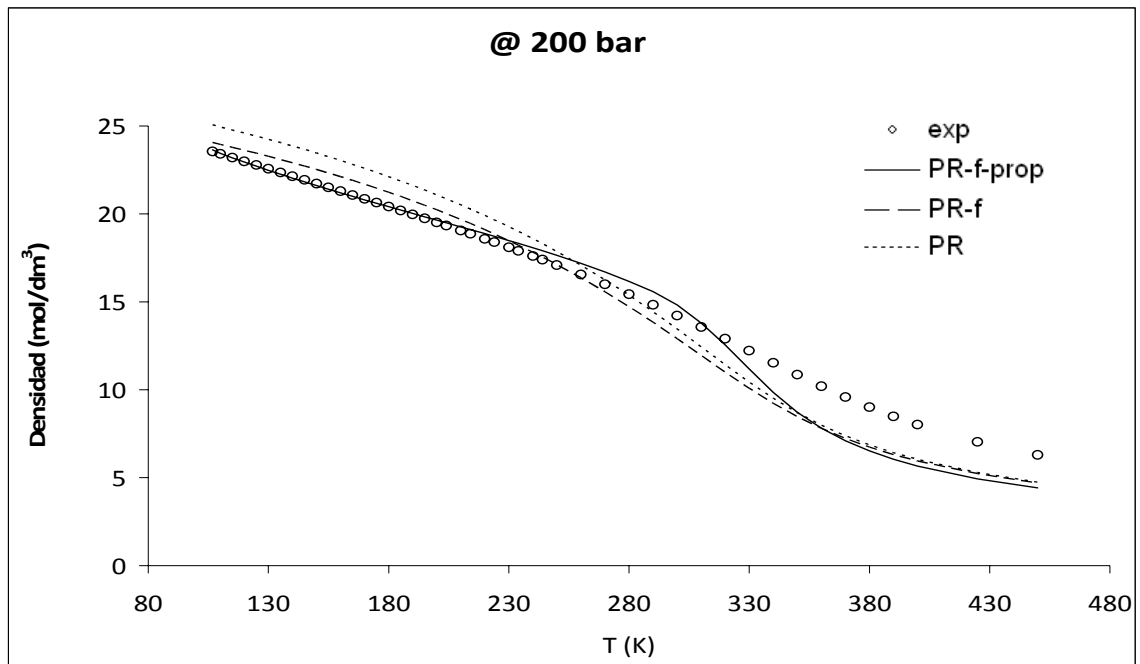


Figura 47.- Densidad del Etileno a 200 bar.



3.4. Densidad del Dióxido de Carbono

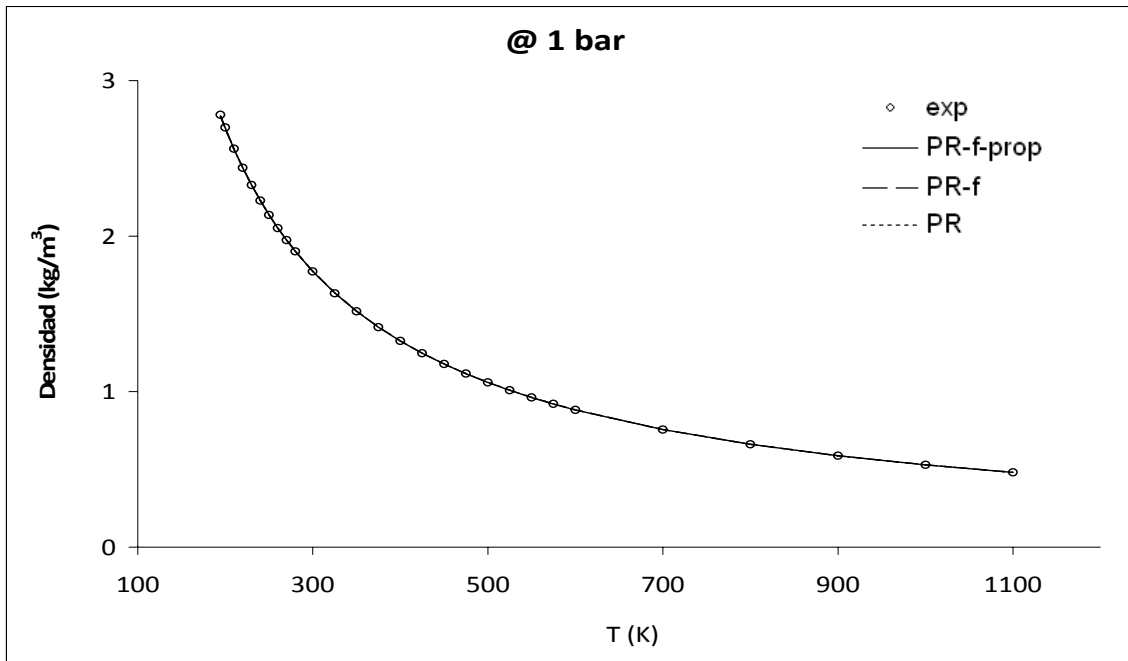


Figura 48.- Densidad del Dióxido de Carbono a 1 bar.

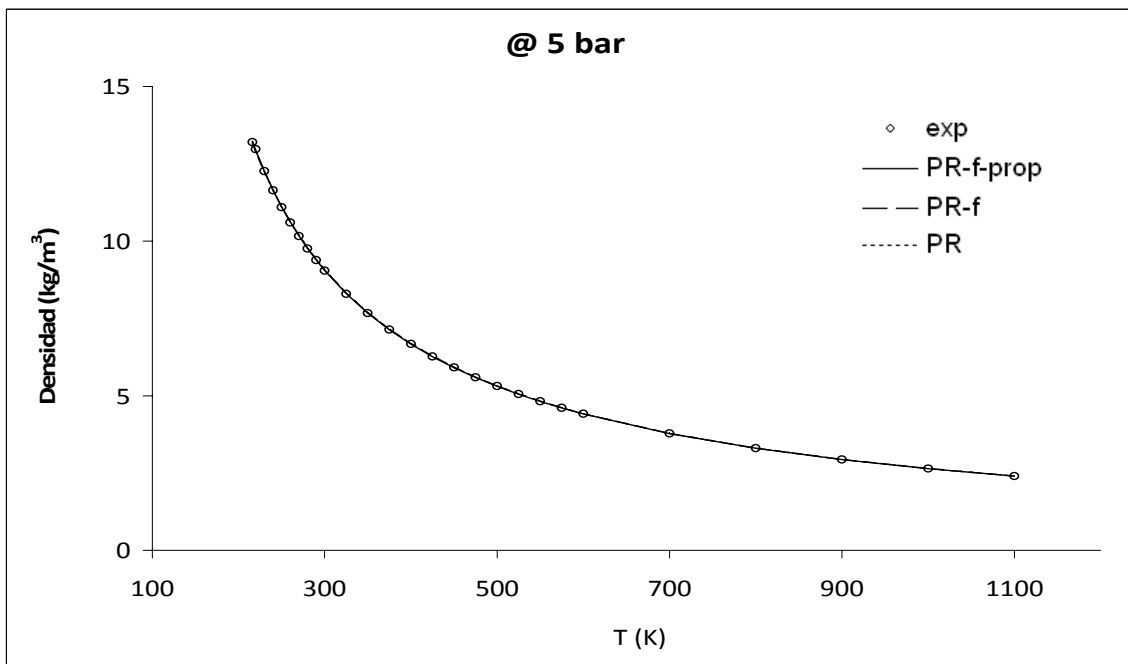


Figura 49.- Densidad del Dióxido de Carbono a 5 bar.

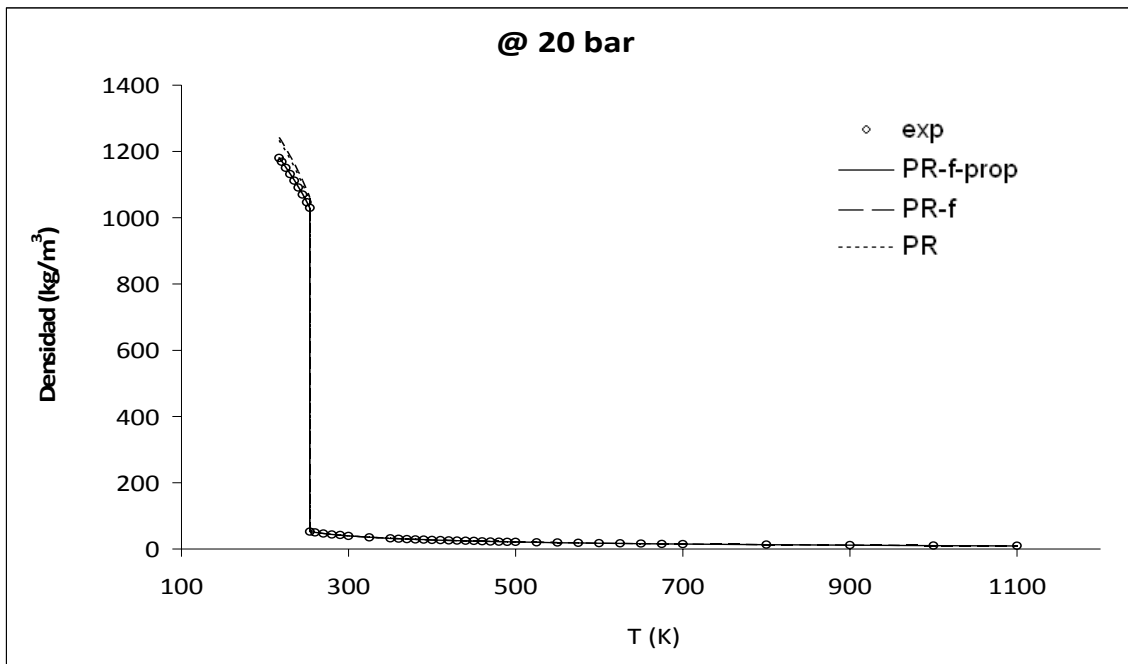


Figura 50.- Densidad del Dióxido de Carbono a 20 bar.

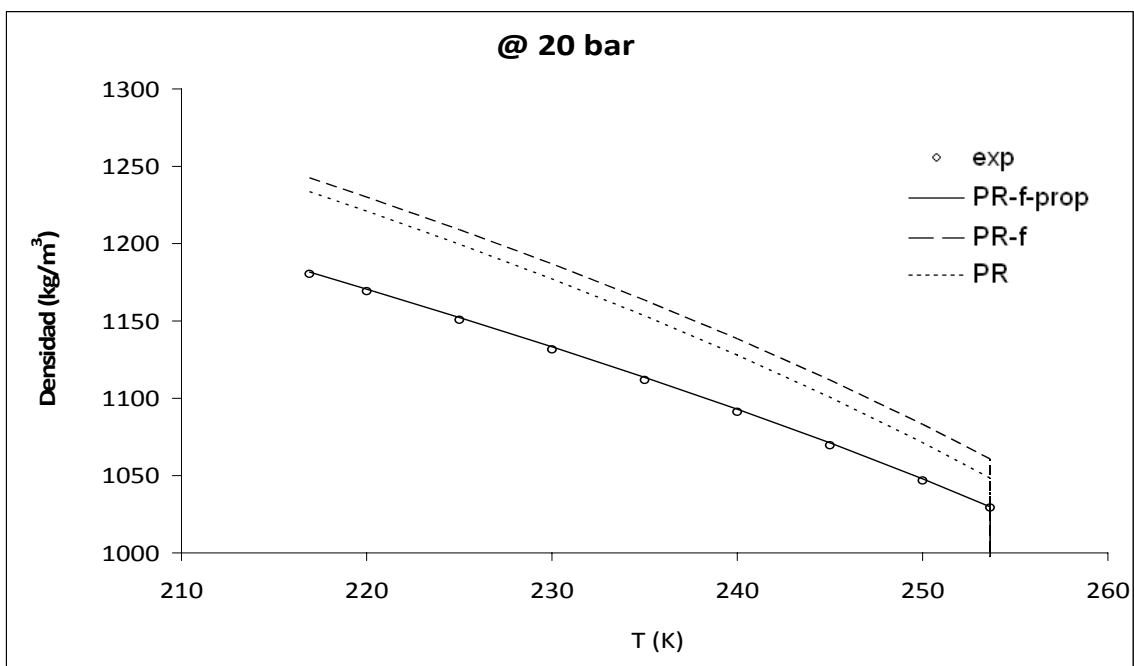


Figura 51.- Ampliación de la zona de Líquido subenfriado del Dióxido de Carbono a 20 bar.

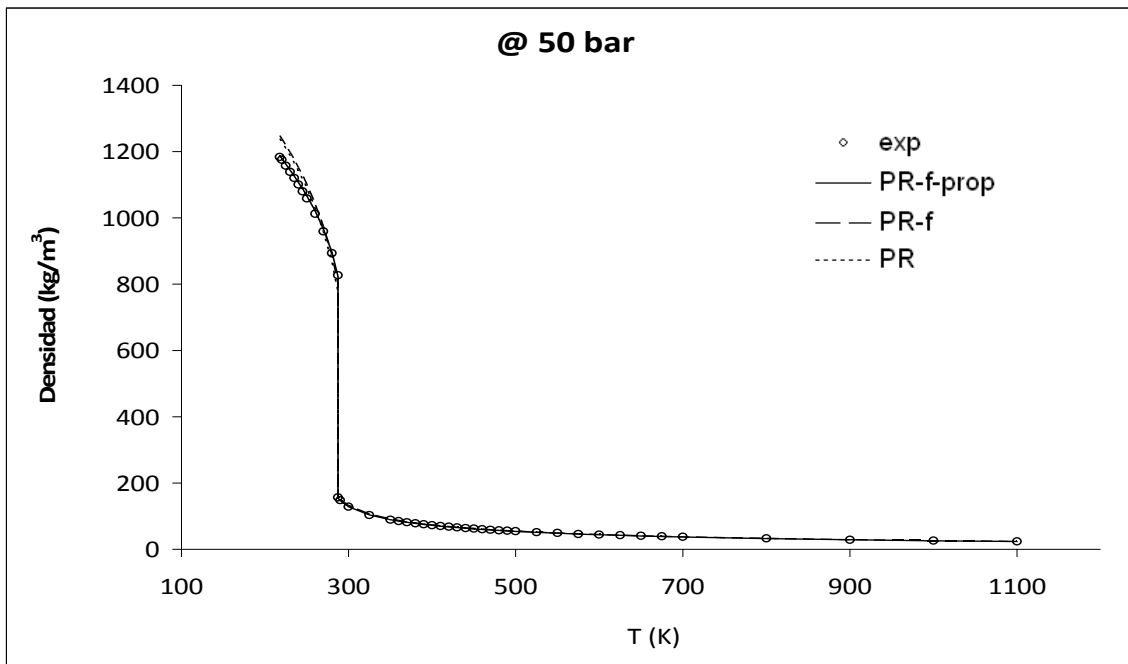


Figura 52.- Densidad del Dióxido de Carbono a 50 bar.

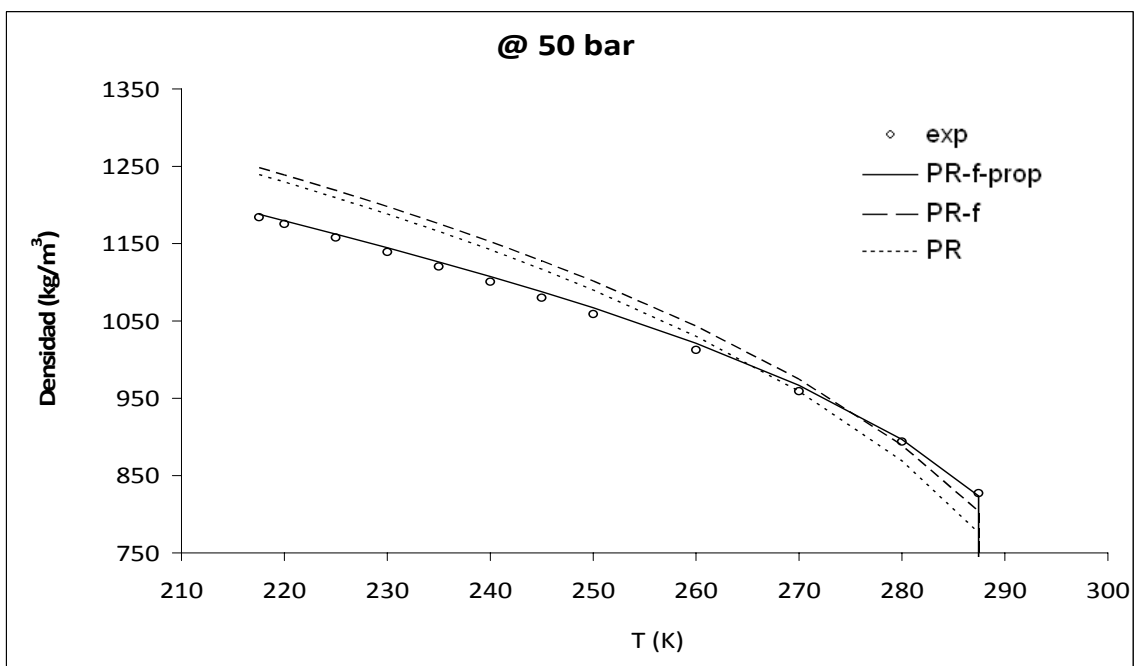


Figura 53.- Ampliación de la zona de Líquido subenfriado del Dióxido de Carbono a 50 bar.

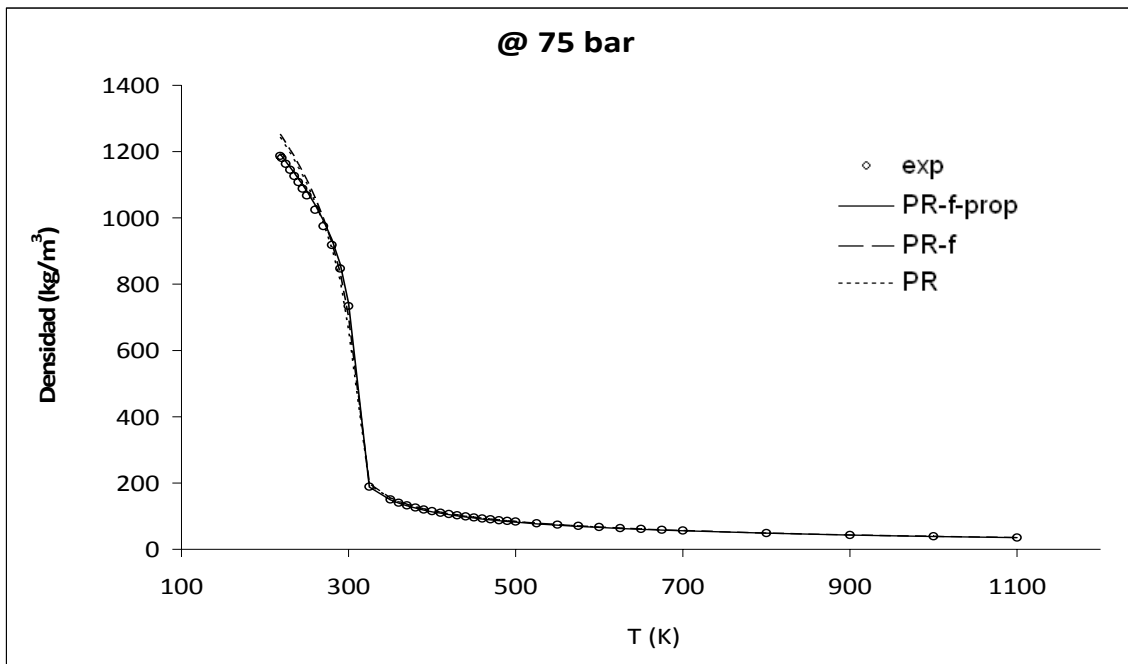


Figura 54.- Densidad del Dióxido de Carbono a 75 bar.

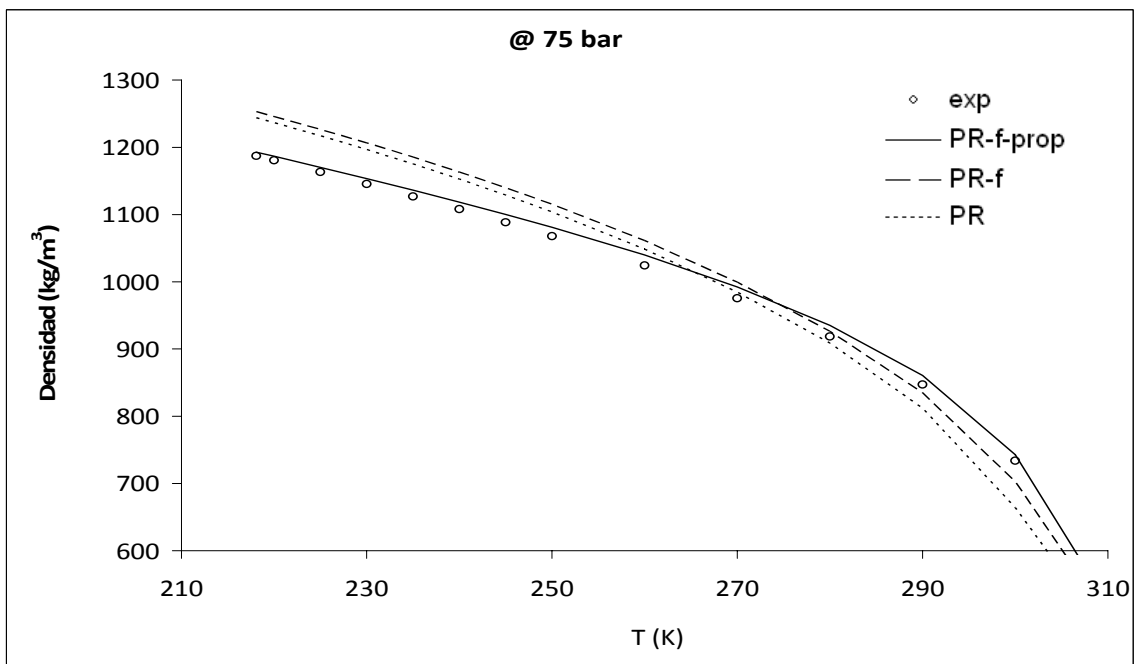


Figura 55.- Ampliación de la zona de alta densidad del Dióxido de Carbono a 75 bar.

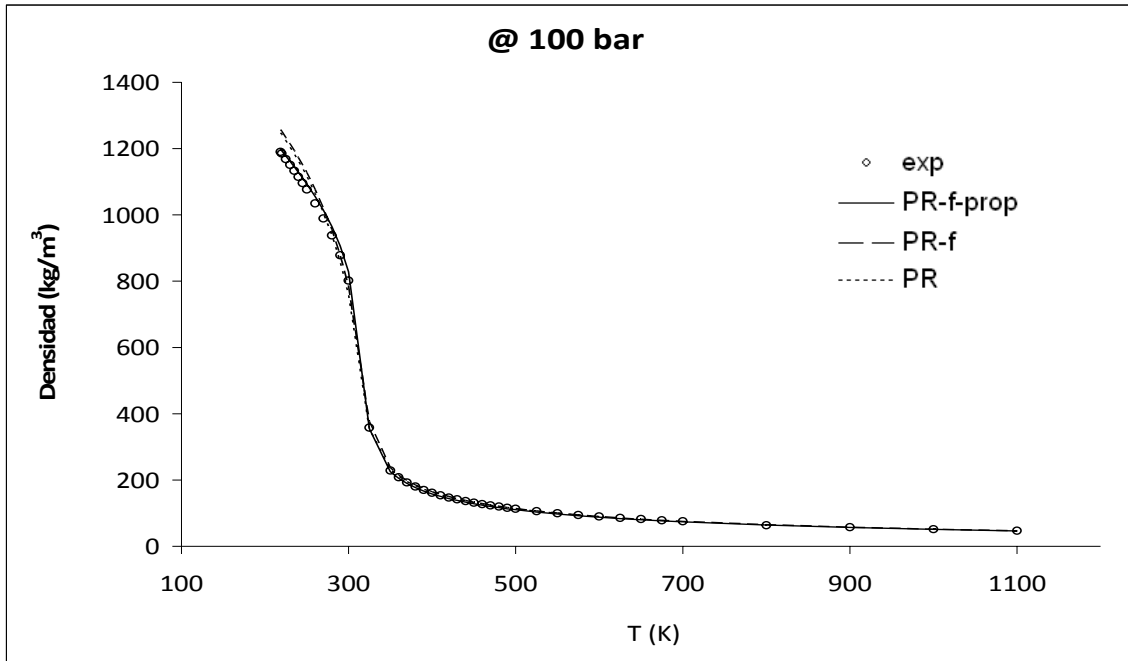


Figura 56.- Densidad del Dióxido de Carbono a 100 bar.

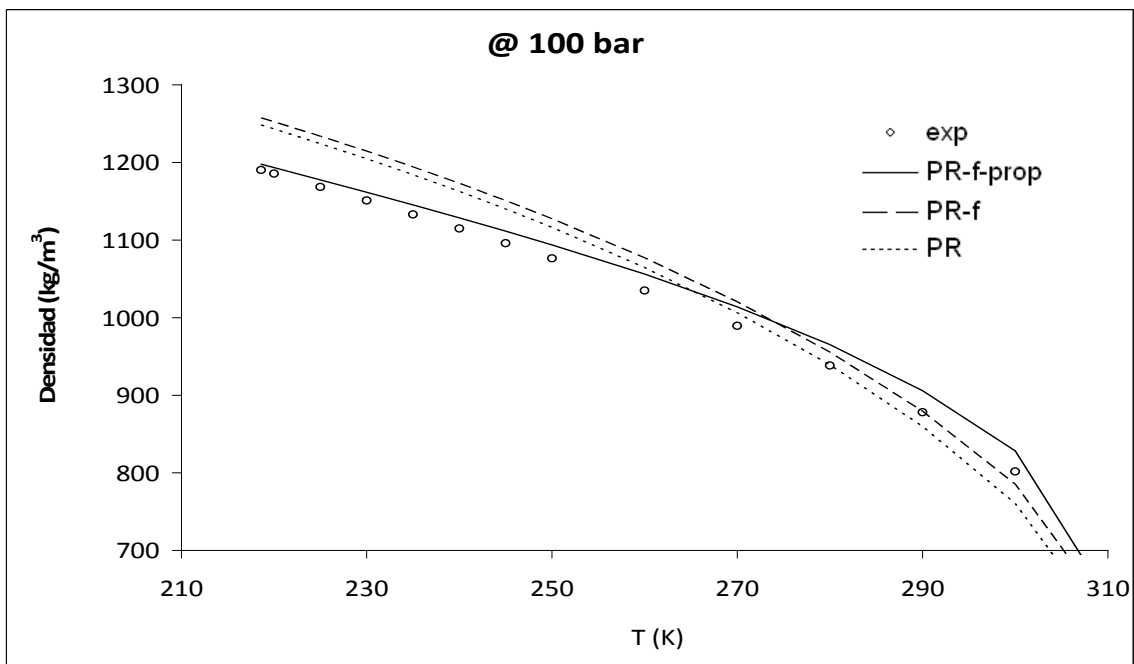


Figura 57.- Ampliación de la zona de alta densidad del Dióxido de Carbono a 100 bar.

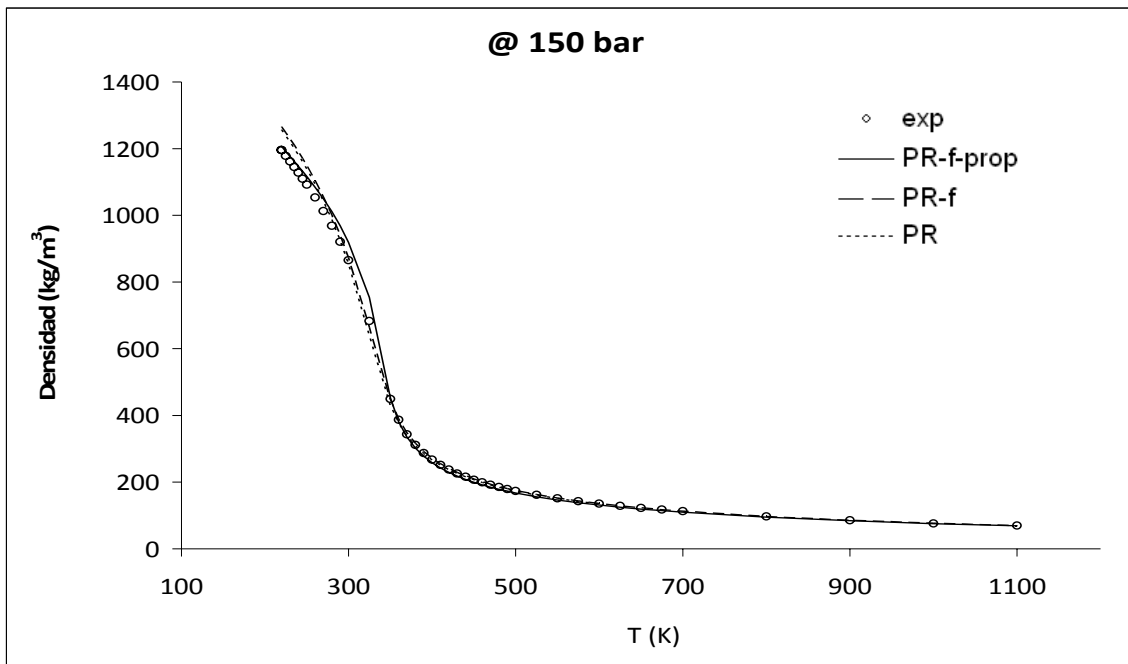


Figura 58.- Densidad del Dióxido de Carbono a 150 bar.

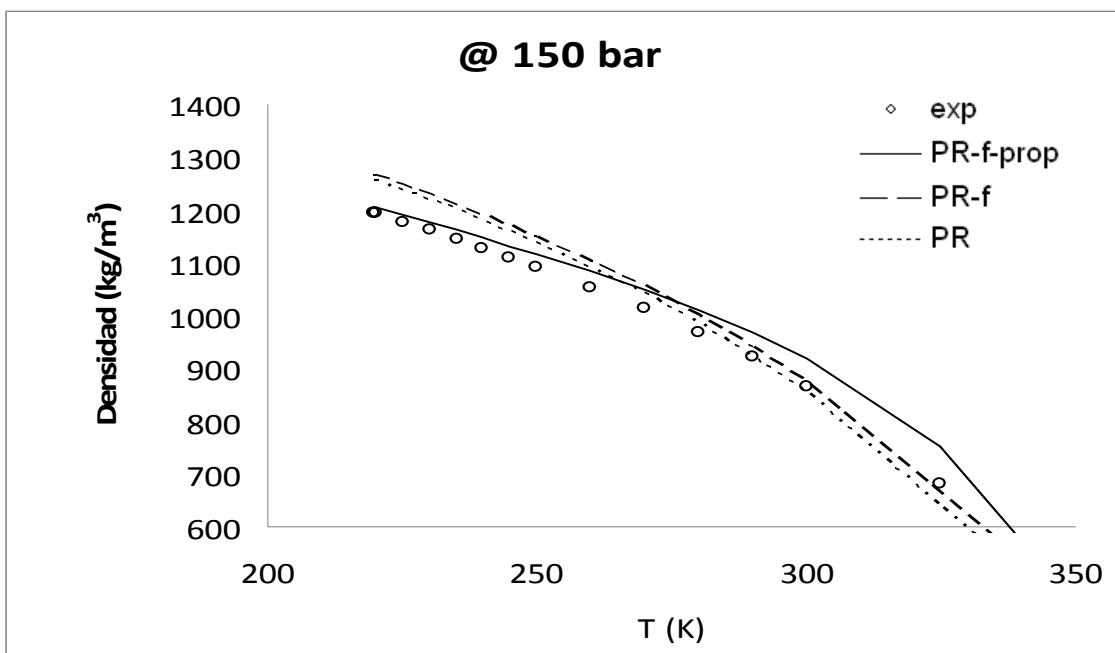


Figura 59.- Ampliación de la zona de alta densidad del Dióxido de Carbono a 150 bar.

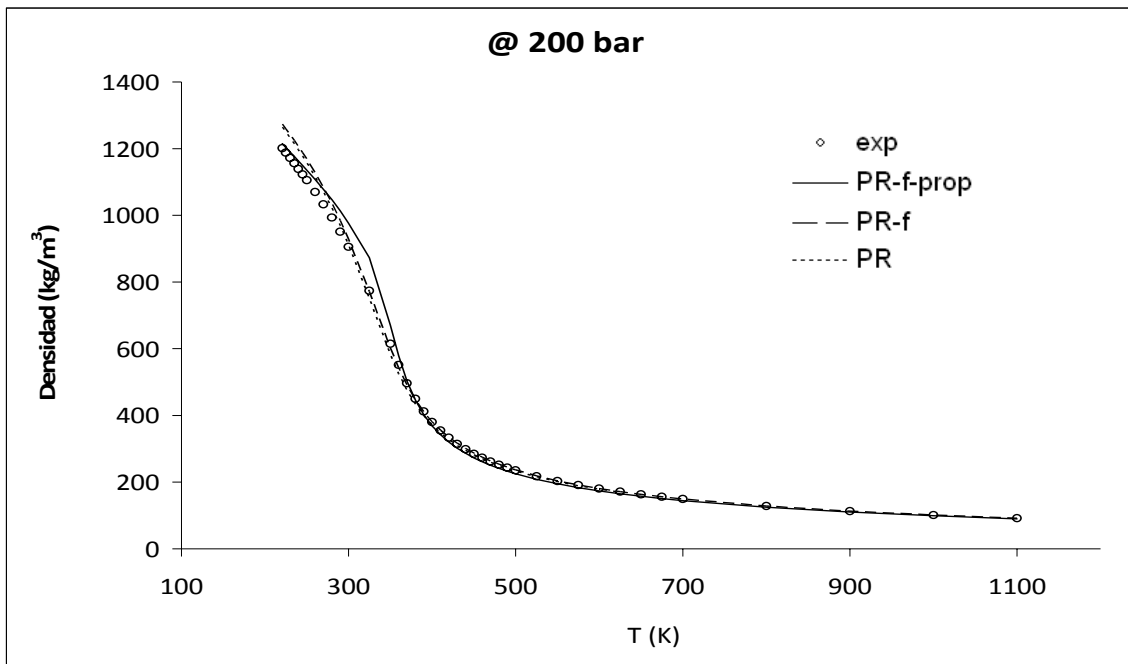


Figura 60.- Densidad del Dióxido de Carbono a 200 bar.

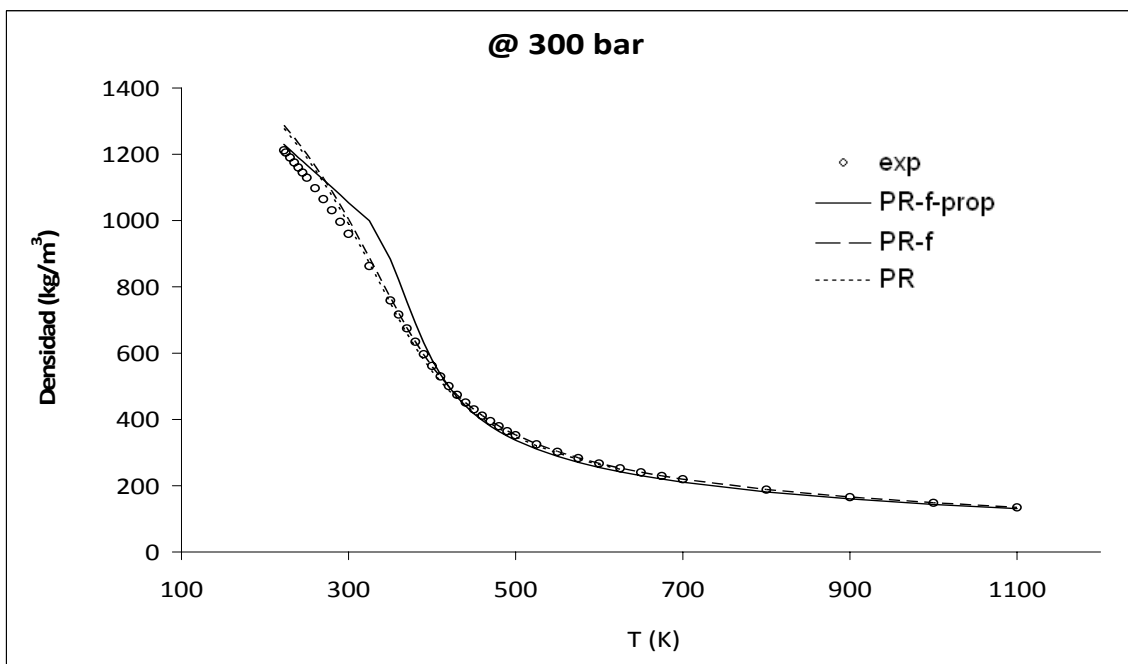


Figura 61.- Densidad del Dióxido de Carbono a 300 bar.



3.5. Resultados.

Se evaluó la Desviación Porcentual Absoluta Promedio (%AAD) en densidad para los tres modelos utilizados y se reporta en la tabla 2. El %AAD representa el error promedio sobre todos los datos experimentales de cada modelo, y se calcula con la siguiente expresión:

$$\%AAD\rho = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{\rho_{i,cal}^{liq} - \rho_{i,exp}^{liq}}{\rho_{i,exp}^{liq}} \right] \quad (27)$$



Tabla 2.- %AADp para PR, PR-f y PR-f-prop.

Componente	P (bar)	%AADp			Núm. Datos
		PR	PR-f	PR-f-Prop	
Metano	1	1.5604	0.9629	0.3724	61
	5	2.1401	1.2248	0.3925	60
	10	2.6539	1.5656	0.5739	61
	20	3.3902	3.6279	0.9400	60
	50	4.3379	3.4421	1.8652	59
	80	4.3726	2.9221	3.1623	59
	100	4.5330	2.8374	3.9143	59
	200	5.2697	2.7354	6.4352	58
Etano	1	2.8435	1.9072	0.1092	56
	10	4.1449	2.8845	0.3567	56
	20	4.4603	3.1876	0.5215	56
	40	5.0194	4.0233	0.8050	56
	60	5.3061	4.1220	1.3178	54
	80	5.1475	3.8023	2.0840	54
	100	5.1138	3.7022	2.5965	54
	200	11.3166	10.1042	8.7961	54
Etileno	1	2.5242	1.2196	0.1726	50
	5	3.7798	1.9067	0.2746	50
	10	4.4436	2.2500	0.4043	50
	25	5.1745	2.8825	0.5910	50
	50	6.2959	4.0178	1.4994	50
	80	5.9348	3.3698	2.0056	47
	100	5.8634	3.2677	2.6043	47
	200	10.0426	8.0097	6.3983	47
CO ₂	1	0.0482	0.0508	0.0492	28
	5	0.1063	0.1244	0.1210	27
	20	1.0001	1.2554	0.3540	44
	50	1.5389	1.8609	0.8066	44
	75	1.7302	2.1043	1.3255	42
	100	1.5839	2.2814	1.9139	42
	150	1.7299	2.0410	2.9996	42
	200	2.2919	1.8584	3.8318	41
	300	2.5677	1.9960	4.9511	41



Capítulo 4. **Obtención de los parámetros de PR-f-prop de componentes puros de interés.**

En este capítulo se muestra el resultado de la obtención de los parámetros PR-f y PR-f-prop de diversos componentes puros cuyos parámetros no están reportados en la literatura y que son utilizados en el análisis del Equilibrio Líquido-Vapor de sistemas binarios mostrado en el Capítulo 5 de este trabajo.

La tabla 3 muestra los parámetros obtenidos para PR-f y PR-f-prop junto con los parámetros de PR.

4.1. Parámetros de las ecuaciones de estado..

Tabla 3.- Parámetros de componente puro de PR, PR-f y PR-f-prop.

Componente	PR			PR-f			PR-f-Prop					
	Tc (K)	Pc (bar)	ω	Tc '(K)	Pc' (bar)	ω'	Tc* (K)	Pc* (bar)	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
Metano	190.60	46.00	0.0115	189.60	43.50	0.0082	193.30	48.90	0.8467	-	0.7028	-0.6869
Etano	305.30	48.70	0.0995	304.60	47.40	0.1012	308.20	51.90	0.9845	-	0.6215	-0.6645
Etileno*	282.34	50.41	0.0862	280.22	48.00	0.1011	285.90	54.19	0.9756	-	0.6880	-0.7712
CO ₂ *	304.22	73.80	0.2236	306.40	74.97	0.1915	308.68	81.32	1.2073	-	0.7535	-1.0732
Nitrógeno*	126.20	34.00	0.0372	125.51	31.47	0.0337	128.69	36.47	0.9095	-	0.8251	-0.9209
Metanol	512.50	80.80	0.5658	531.20	98.40	0.4595	524.90	101.00	1.4424	0.2624	0.2532	-0.3495
Butano	425.10	38.00	0.2002	424.40	37.20	0.2034	432.60	42.00	1.1724	-	0.7483	-0.9673
Decano	617.70	21.10	0.4923	623.00	22.60	0.4805	624.50	24.20	1.6176	-	0.5360	-0.9478
Heptano	540.20	27.40	0.3495	541.40	28.10	0.3541	544.80	31.00	1.4651	-	0.6513	-0.8980
Acetonitrilo *	545.50	48.30	0.3379	585.94	75.52	0.2074	574.25	70.62	0.6946	-0.2337	0.2613	-0.0318
Cloroformo*	536.40	54.72	0.2219	526.33	52.11	0.2720	543.72	59.84	1.2602	-	0.8031	-1.0262
CS ₂ *	552.00	79.00	0.1107	551.31	73.75	0.0991	558.31	79.98	0.9007	-	0.5360	-0.6173
Tolueno*	591.80	41.10	0.2640	593.44	41.94	0.2694	600.92	46.24	1.2484	-	0.6418	-0.8660

Nota: * - Parámetros obtenidos en este trabajo.



La Figura 62 muestra la densidad de líquido saturado calculada con PR-f-prop junto con datos experimentales para diferentes compuestos puros. Los datos experimentales fueron obtenidos de la base de datos de DIPPR [13]. Las figuras 63 y 64 muestran las funciones $\xi(T)$ y $\alpha'(T)$ en la región sub-crítica.

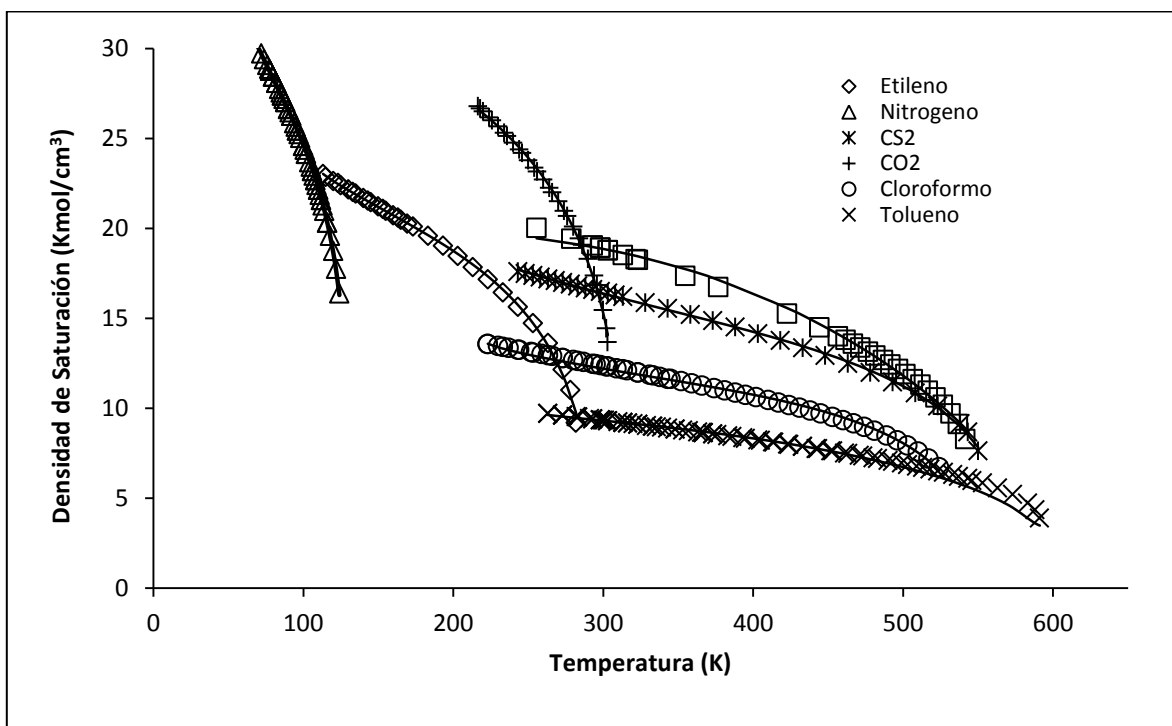


Figura 62.- Comparación de la densidad calculada de líquido saturado de compuestos seleccionados con la Ecuación de Estado de PR-f prop y datos experimentales.

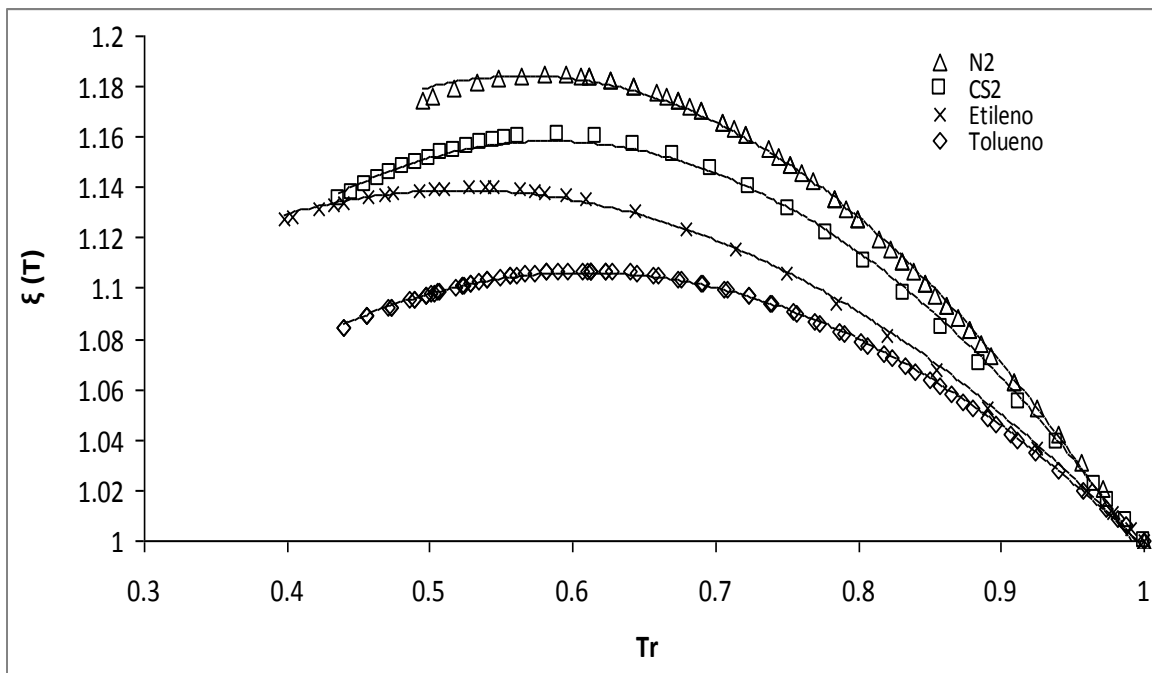


Figura 63.- Parámetro $\xi(T)$ vs Tr^* para compuestos seleccionados.

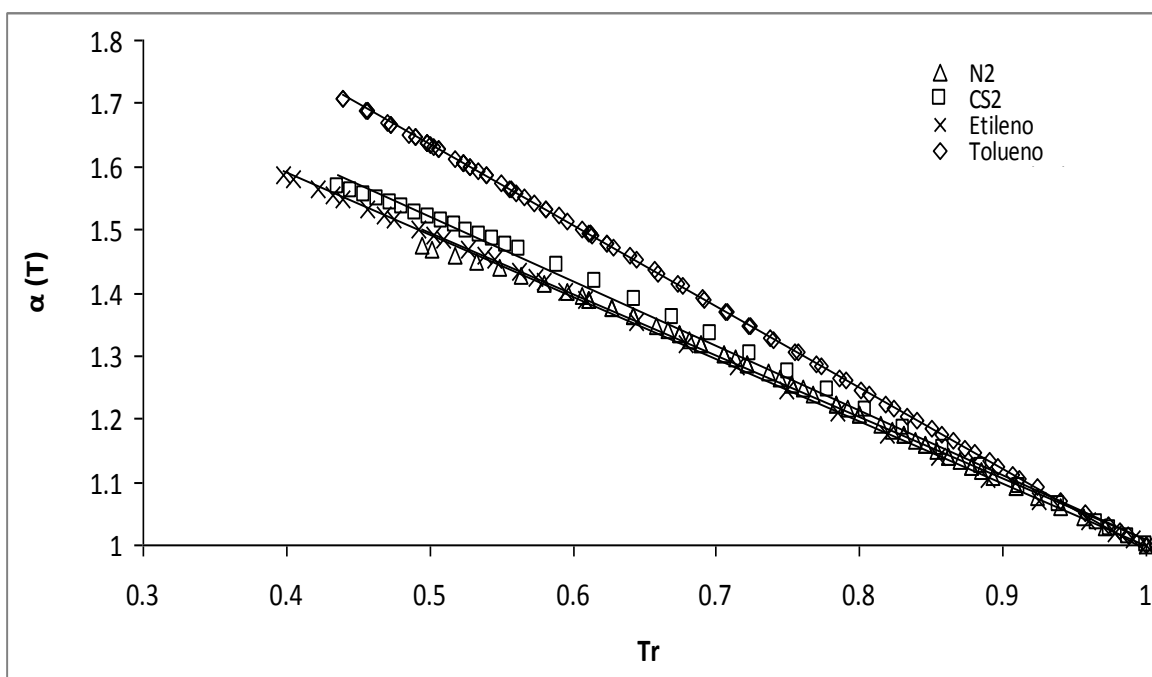


Figura 64.- Parámetro $\alpha(T)$ vs Tr^* para compuestos seleccionados.



En el caso del parámetro $\xi(T)$ (figura 63), se observa una dependencia cuadrática con respecto a Tr^* . El parámetro $\alpha'(T)$ muestra una dependencia lineal en compuestos no-polares, mientras que para sustancias polares se observa una ligera curvatura (figura 64), mismos resultados obtenidos por Hinojosa-Gómez y Col. [7].

4.1. Densidad de líquido saturado vs Temperatura para compuestos varios.

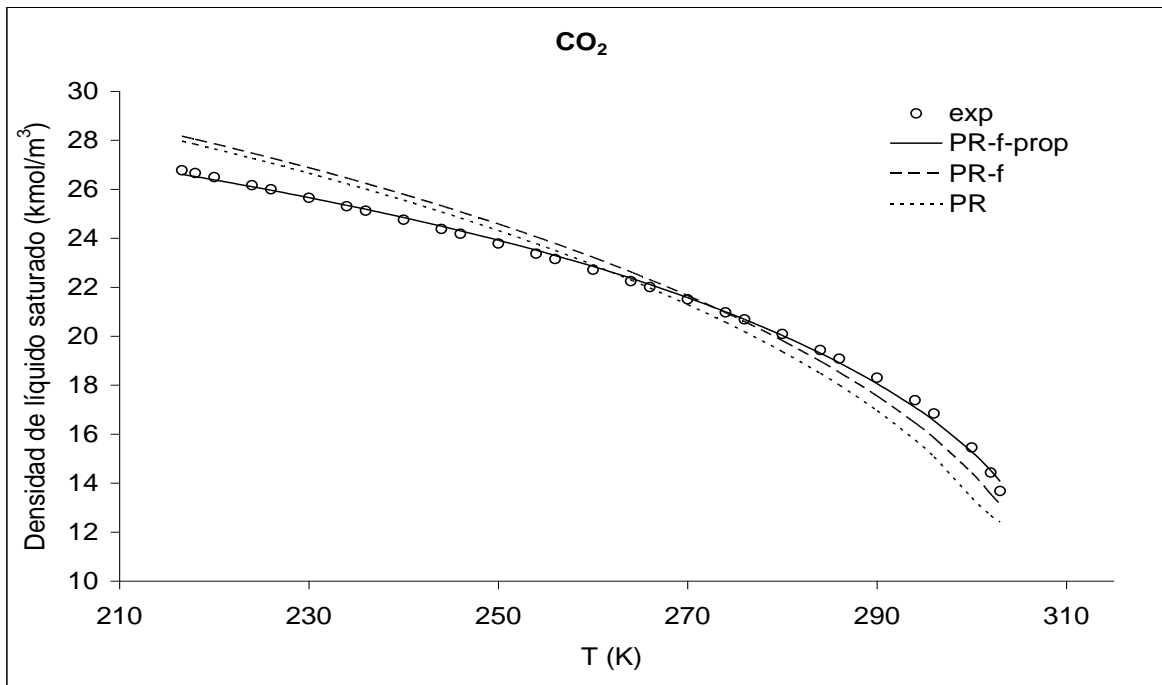


Figura 65.- Densidad de Líquido Saturado del Dióxido de Carbono.

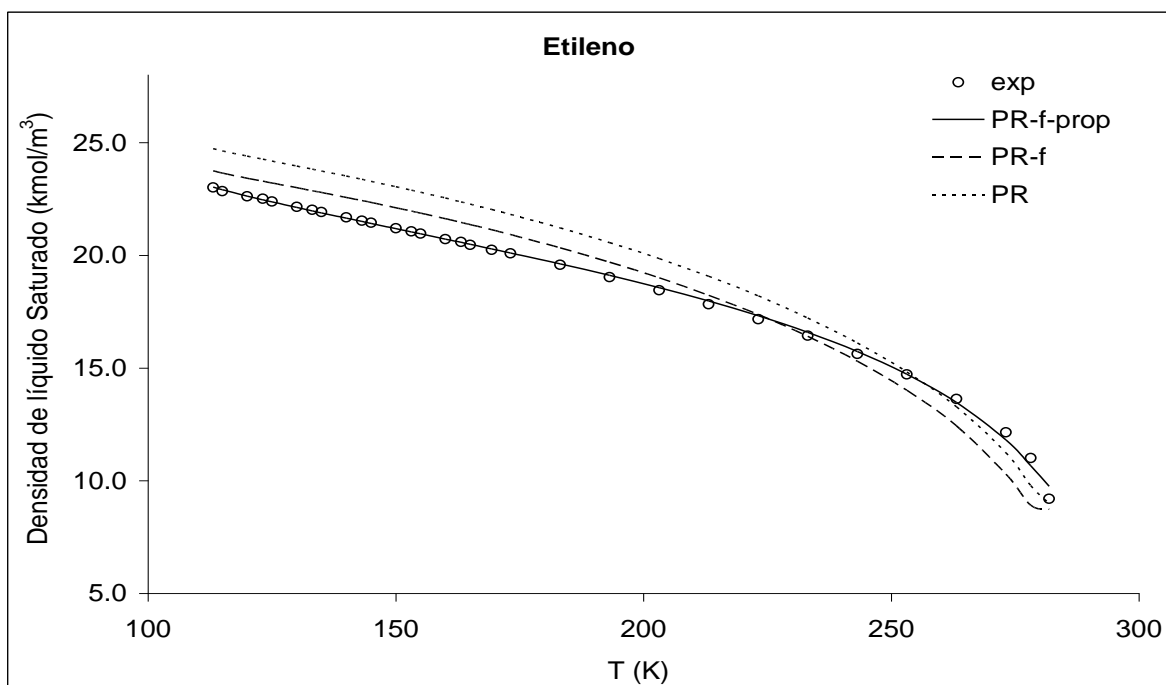


Figura 66.- Densidad de Líquido Saturado del Etileno.

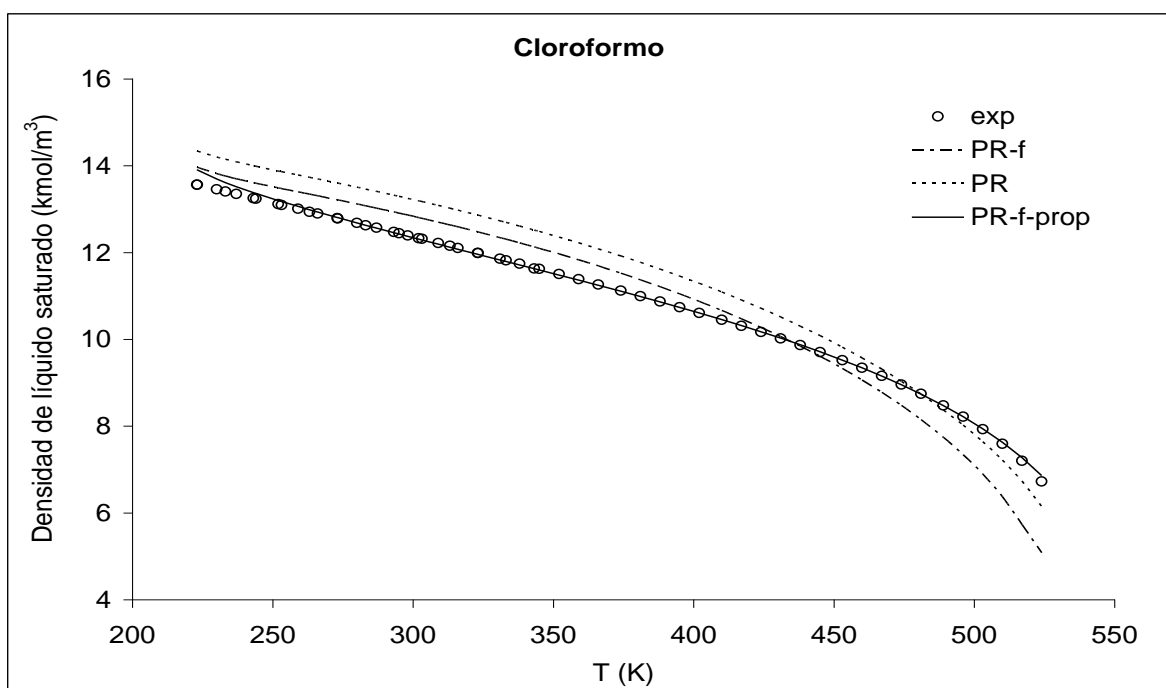


Figura 67.- Densidad de Líquido Saturado del Cloroformo.

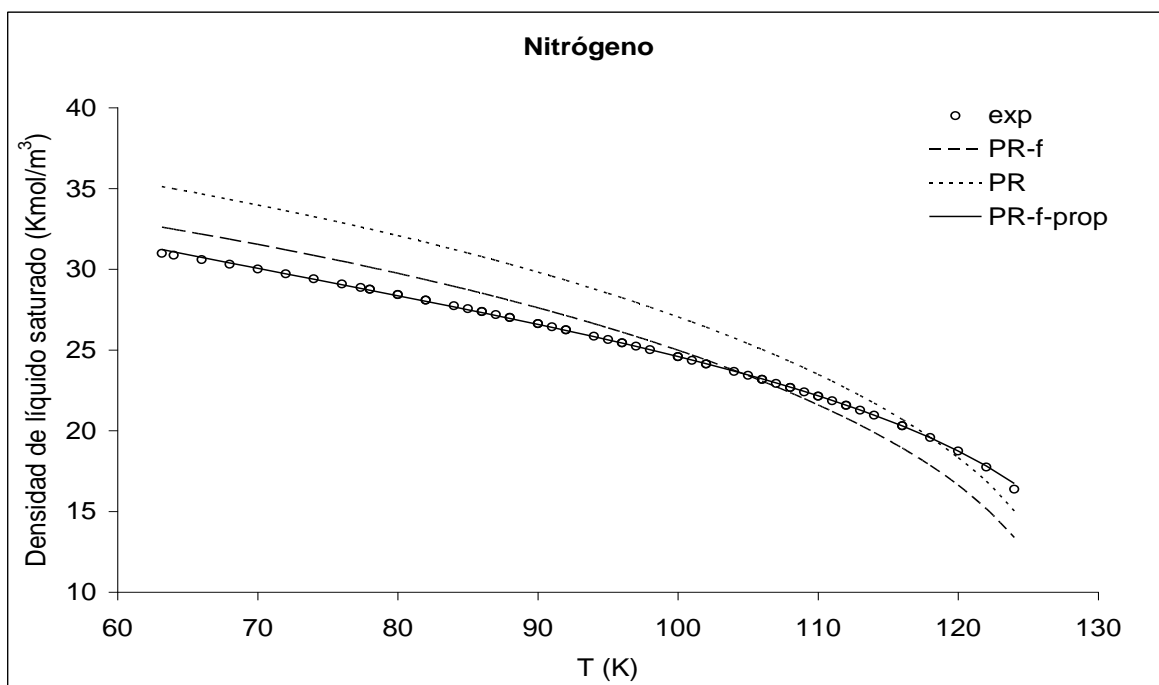


Figura 68.- Densidad de Líquido Saturado del Nitrógeno

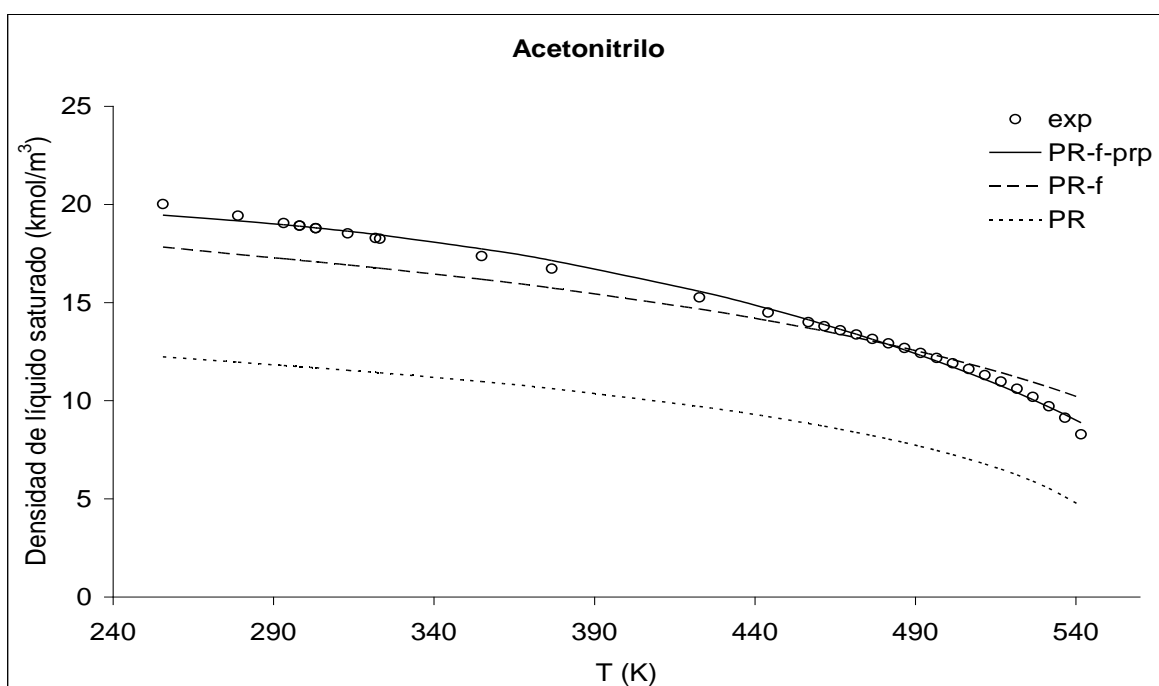


Figura 69.- Densidad de Líquido Saturado del Acetonitrilo.

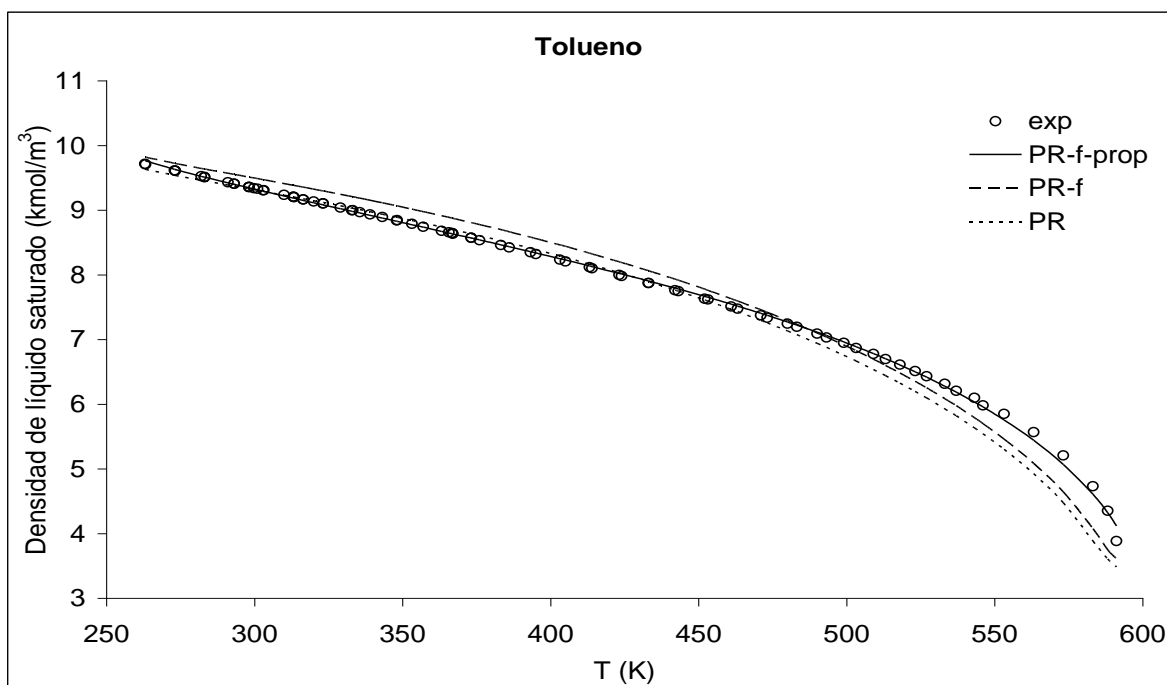


Figura 70.- Densidad de Líquido Saturado del Tolueno.

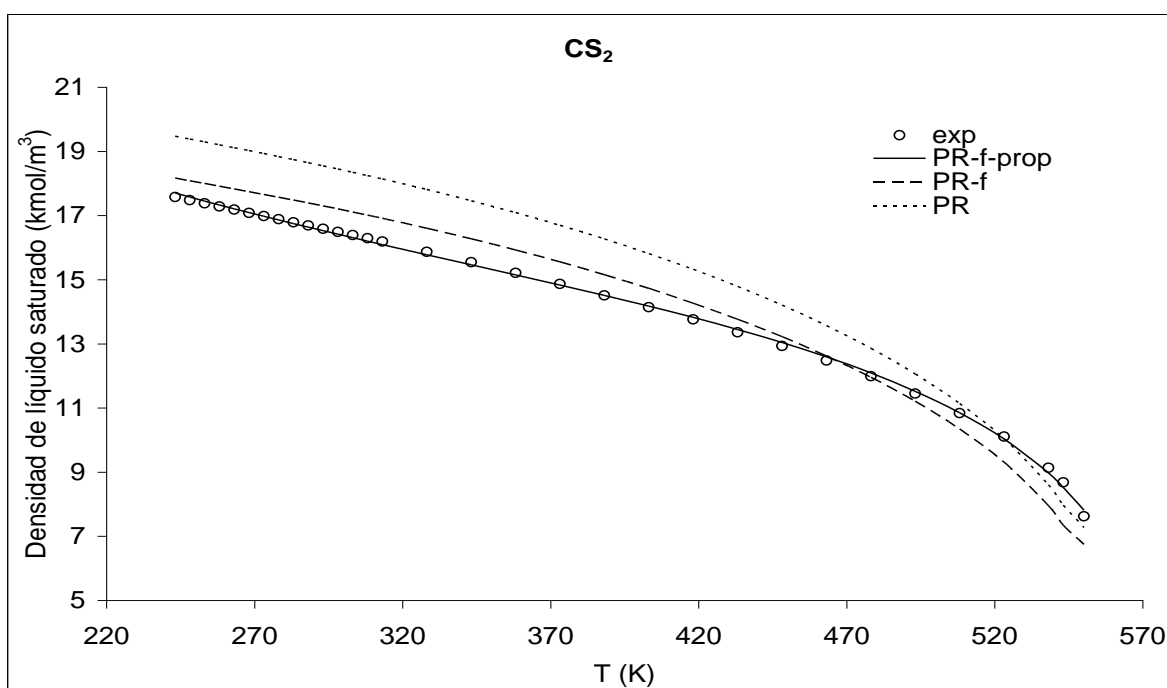


Figura 71.- Densidad de Líquido Saturado del CS₂.



4.2. Presión de vapor vs Temperatura para compuestos varios.

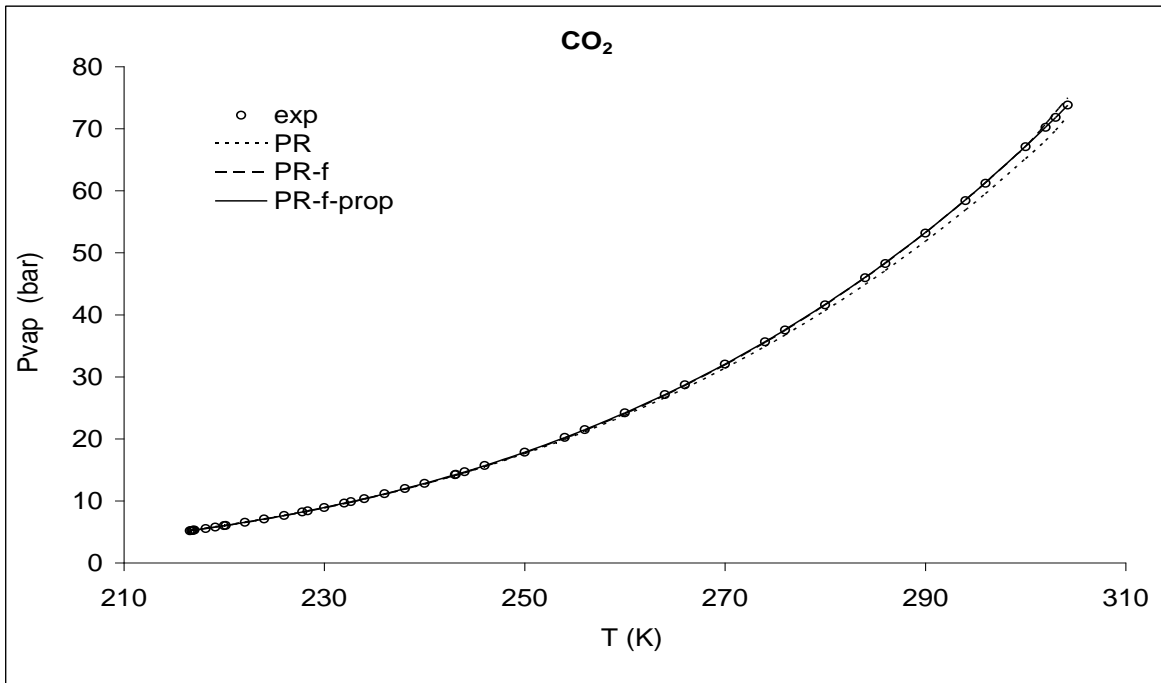


Figura 72.- Presión de Vapor del Dióxido de Carbono.

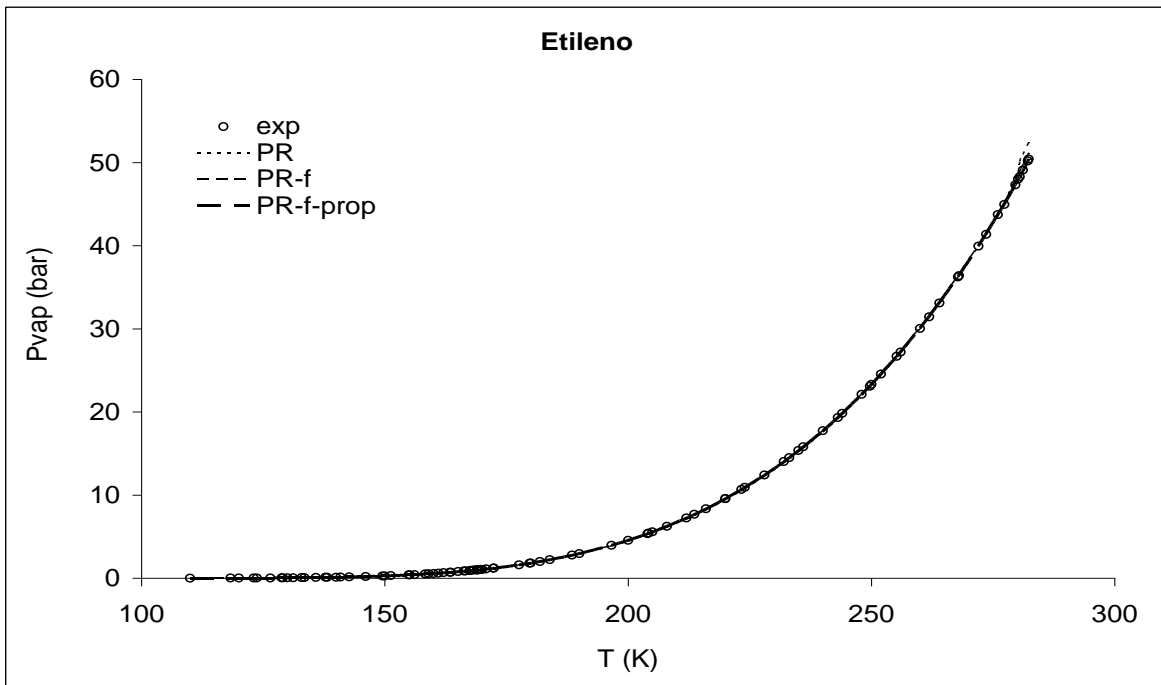


Figura 73.- Presión de Vapor del Etileno.

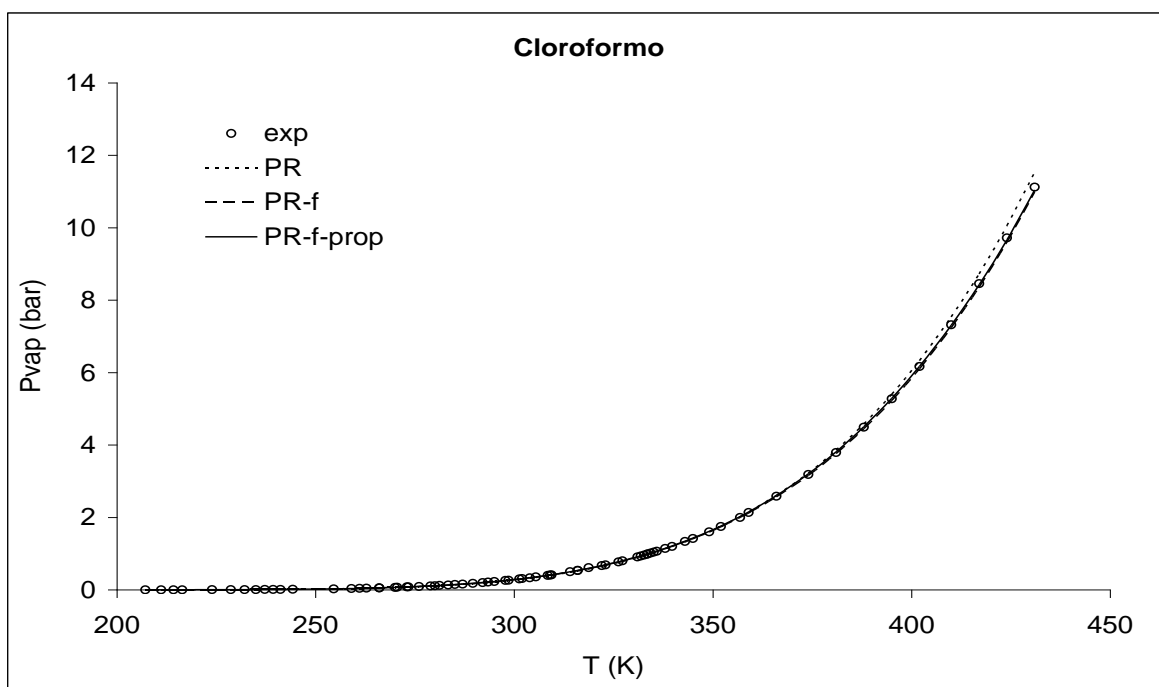


Figura 74.- Presión de Vapor del Cloroformo.

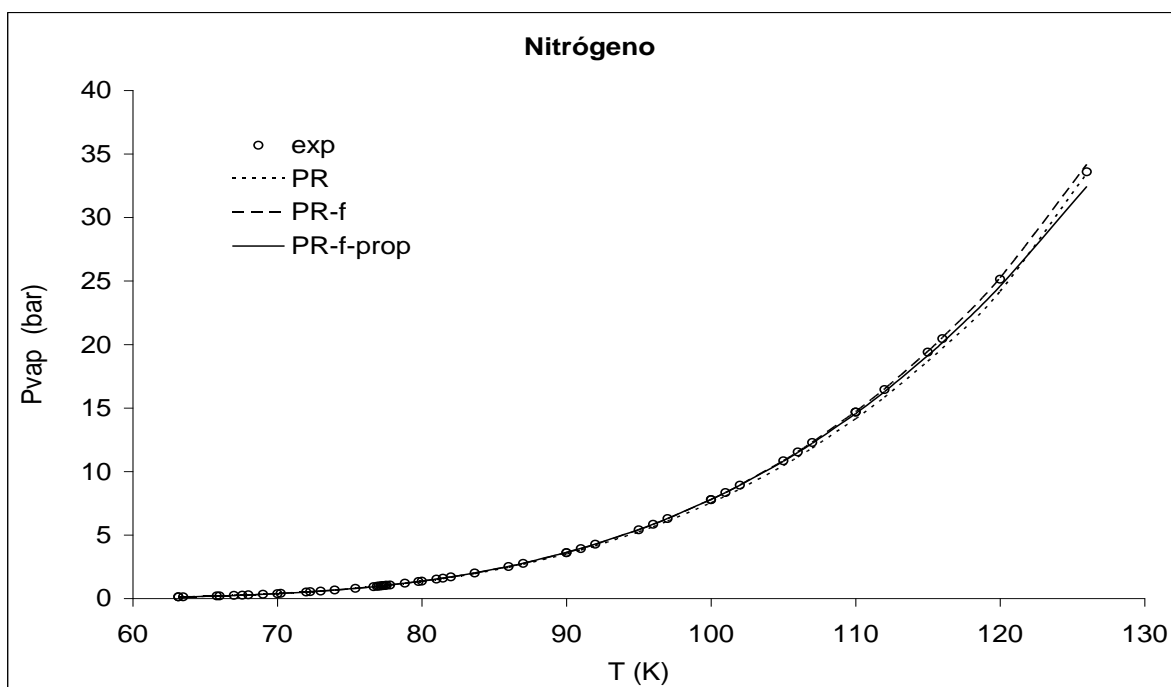


Figura 75.- Presión de Vapor del Nitrógeno

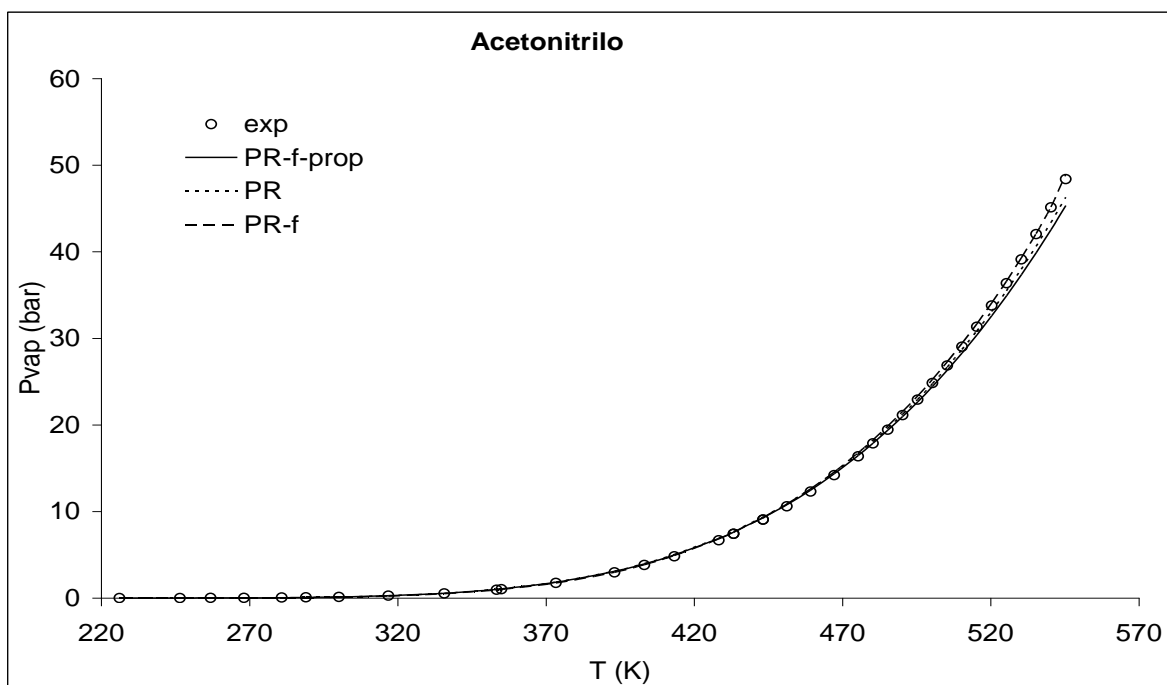


Figura 76.- Presión de Vapor del Acetonitrilo.

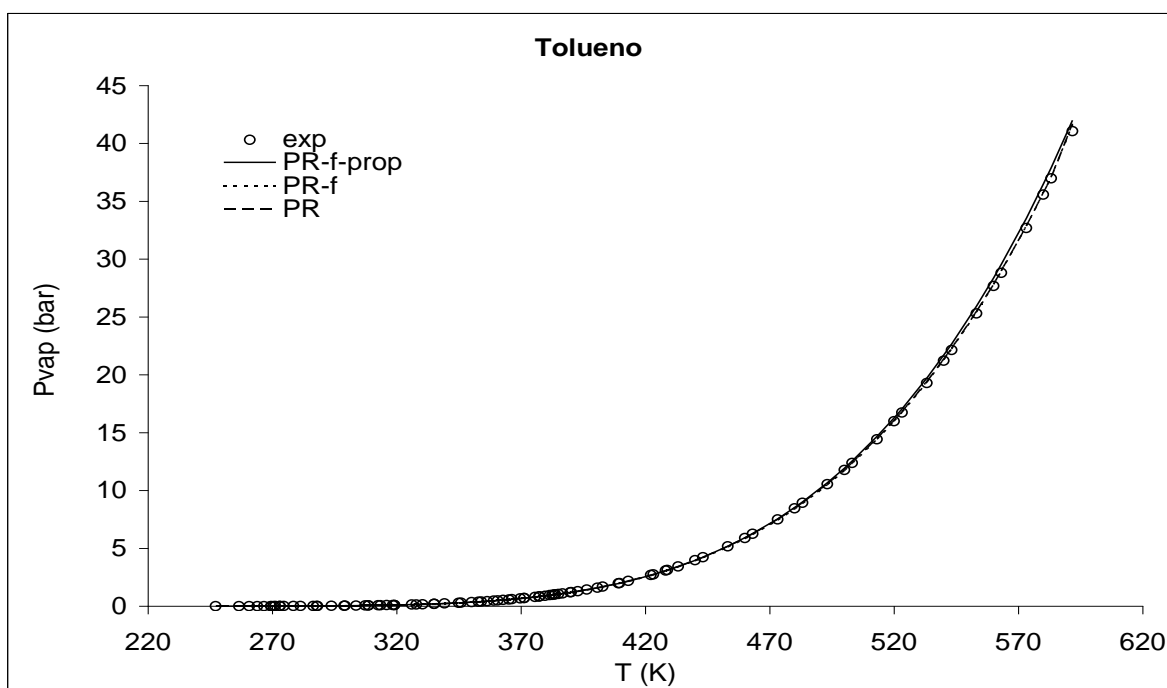


Figura 77.- Presión de Vapor del Tolueno.

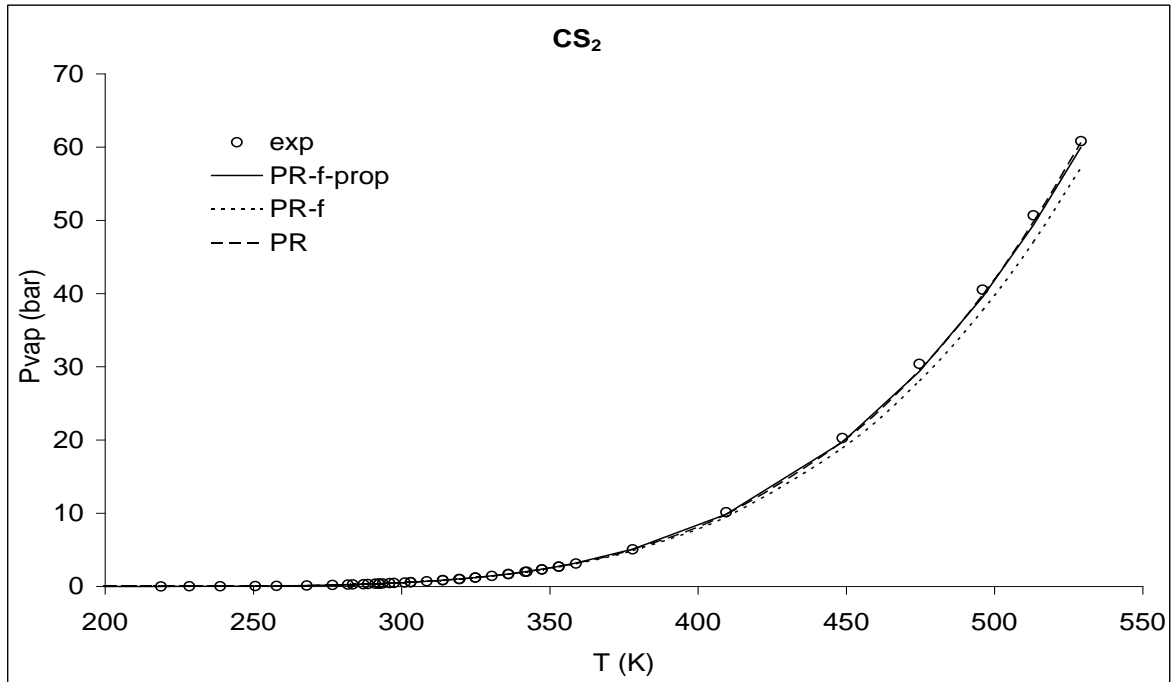


Figura 78.- Presión de Vapor del CS_2 .

4.3. Resultados.

A continuación se muestra el análisis de los resultados en el cálculo de densidad de líquido saturado y de presión de vapor con PR, PR-f y PR-f-prop. Estas ecuaciones de estado son comparadas al calcular la Desviación Promedio Absoluta porcentual (%AAD) en densidad de líquido saturado y en presión de vapor entre los datos experimentales y el modelo utilizado. Las ecuaciones para calcular el %AAD son:

$$\%AAD_{\rho} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{\rho_{i,cal}^{liq} - \rho_{i,exp}^{liq}}{\rho_{i,exp}^{liq}} \right] \quad (27)$$

$$\%AAD_P = \frac{100}{m} \sum_{j=1}^m \left[\frac{P_{i,cal}^{vap} - P_{i,exp}^{vap}}{P_{i,exp}^{vap}} \right] \quad (28)$$



donde n y m son los números de datos experimentales de densidad de líquido saturado y presión de vapor, respectivamente. En la tabla 4 se reporta el %AAD_p para Presión de Vapor y el %AAD_ρ Densidad de Líquido Saturado para los componentes estudiados.

Tabla 4.- Comparación del %AAD_p y %AAD_ρ, para las tres ecuaciones de estado.

Componente	%AAD _ρ			Núm. Datos Densidad	%AAD _p			Núm. Datos Presión
	PR	PR-f	PR-f-prop		PR	PR-f	PR-f-prop	
Etileno	6.8712	4.6639	0.5439	31	6.8712	1.8258	0.6489	97
CO ₂	4.4620	3.6299	0.5566	29	0.5123	1.4834	0.1000	44
Nitrógeno	9.2433	4.0762	0.1925	59	0.7034	2.1364	0.8916	56
Acetonitrilo	38.7071	5.9855	1.2327	32	6.5444	3.0243	1.0266	38
Cloroformo	5.8179	4.5532	0.3910	57	5.3917	3.8827	1.6880	76
CS ₂	10.0279	4.7513	0.5120	32	1.6540	1.9933	1.2083	45
Tolueno	2.0280	2.6444	0.3769	86	2.8718	1.6992	0.5228	98



Capítulo 5. Equilibrio Líquido – Vapor (ELV) y obtención del parámetro de interacción binaria k_{ij} de sistemas binarios que contengan los componentes puros en estudio.

Uno de las principales objetivos en el desarrollo de ecuaciones de estado, es poder describir y predecir el comportamiento volumétrico, de fases y las propiedades fisicoquímicas de componentes puros y de mezclas o sistemas multicomponentes. Un ejemplo de aplicación directa es la industria petrolera, donde se trabaja con fluidos de yacimientos que muestran comportamientos extremadamente complejos y difíciles de describir.

Por esta razón, en este capítulo se resolverá el equilibrio de fases utilizando los modelos que se han propuesto con sistemas que contengan unos de los cuatro componentes ligeros en estudio. El cálculo del comportamiento de fases de mezclas multicomponentes se realiza a partir de propiedades de componentes puros y un parámetro de interacción binario ajustable.

Por otro lado, a pensar de la simplicidad de estos modelos y de los resultados que se obtienen de ellos, las ecuaciones de estado aquí utilizadas proporcionan un buen acercamiento para la comprensión de los fenómenos asociados al equilibrio de fases. Además, sirven para analizar la influencia que tienen las variables como temperatura, presión y composición en el equilibrio de fases.

Los resultados son comparados con datos experimentales extraídos del DECHEMA (ver tabla 5 para referencias por sistema). Estos sistemas binarios se encuentran a distintas Temperaturas, y se buscó que uno de los dos componentes esté en a una temperatura donde se encuentra en la región subcrítica y el otro en una temperatura supercrítica. Para evaluar los modelos, se calcula la Presión de Vapor y el error global %AAD_P con la ecuación (28).



5.1. Parámetros de Ajuste k_{ij}

Tabla.- 5 Resultados del parámetro de ajuste de la k_{ij} y la Desviación Porcentual Absoluta Promedio (%AAD_p) por cada modelo en Presión de vapor.

Sistema (X ₁ -X ₂)	T (K)	Núm. Datos	Referencia	k_{ij}			Error: %AAD _p		
				PR	PR-f	PR-f-prop	PR	PR-f	PR-f-prop
1) Nitrógeno-Etano	149.82	13	Stryjek, R., Chappellear, P. S., Kobayashi, R./ J. CHEM. ENG. DATA, 19(1974)4, 340-343	0.0425	0.0421	0.1016	1.6139	1.3337	1.8380
	172.04	12		0.0389	0.0335	0.0724	1.4436	1.4426	1.6621
	194.26	14		0.0343	0.0326	0.0141	1.4685	1.3841	1.9278
	200.00	10	Grauso, L., Fredenslund, A., Mollerup, J. / FLUID PHASE EQUILIBRIA, 1(1977), 13-26	0.0244	0.0235	-0.0108	0.5901	0.5507	0.8433
	230.00	10		0.0402	0.0449	-0.0928	0.4722	0.4462	0.6576
	260.00	8		0.0663	0.0782	-0.1895	0.0776	0.0831	0.2045
	290.00	7		0.0192	0.1513	-0.3168	0.2120	0.1032	0.1097
2) Metano-Butano	210.93	14	J. CHEM. ENG. DATA, 19(1974), Part 1, pp.340	0.0141	0.0138	0.0320	0.9950	1.0776	1.0606
	227.59	9		0.0133	0.0138	0.0239	0.3938	0.3484	0.4328
	244.26	25		0.0410	0.0443	0.0341	0.9433	0.9516	1.0932
	255.37	9		0.0194	0.0215	0.0023	0.3542	0.3246	0.5631
	277.59	30		0.0276	0.0318	-0.0293	2.5671	2.5788	2.6654
	410.93	7		0.1458	0.1871	-0.2272	0.1366	0.1092	0.1995
3) Metano-Decano	244.26	5	Koonce, K. T., Kobayashi, R./J. CHEM. ENG. DATA, 9(1964)	0.0537	0.0362	0.0035	0.0805	0.0691	0.1128
	344.26	26	Reamer, H. H., Olds, R. H., Sage, B. H., Lacey, W. N./IND. ENG. CHEM., 34(1942) 12, 1526	0.0317	0.0102	-0.1830	0.9860	0.9801	1.3839
	510.93	9		0.0391	-0.0197	-0.6390	0.2403	0.2543	0.4130
4) Metano-Heptano	233.15	12	J. CHEM. ENG. DATA, 19(1974), Vol. IV, Part 1, pp.	0.0287	0.0245	0.0324	1.0944	1.0683	0.8783
	277.59	15		0.0362	0.0241	-0.0235	0.3818	0.4361	0.4204
	344.26	16		0.0244	0.0135	-0.1665	0.2415	0.2132	0.3556
	377.59	15		0.0427	0.0173	-0.2397	0.9104	0.3091	0.6967
	410.93	14		0.0250	0.0500	-0.2741	1.4034	1.3132	1.1920
	477.59	10		0.1584	0.2000	0.1423	2.8295	2.1368	3.1095



Tabla 5.- (continuación)

Sistema (X_1 - X_2)	T (K)	Núm. Datos	Referencia	K_{ij}			Error: %AAD _p		
				PR	PR-f	PR-f-prop	PR	PR-f	PR-f-prop
5) Metano-Metanol	220.00	11	J.H. Hong, P.V. Malone, M.D. Jett, R. Kobayashi, Fluid Phase Equilib., 38 (1987) 83-96	-0.1092	-0.1922	-0.1130	0.7926	0.8171	0.5087
	250.00	11		-0.0863	-0.1737	-0.1115	0.6024	0.4649	0.2670
	273.15	12		-0.0661	-0.1571	-0.1309	0.7408	0.4457	0.2394
	290.00	12		-0.0362	-0.1329	-0.1363	1.9357	1.5783	1.1793
	310.00	16		-0.0254	-0.1258	-0.1805	1.1532	0.6839	0.2657
	330.00	11		0.0000	-0.1059	-0.2138	0.8359	0.4946	0.1177
6) Nitrógeno-Metano	113.71	10	J. CHEM. ENG. DATA, 19(1974), Vol. IV, Part 1, pp.285-297	0.0369	0.0425	0.0538	0.0485	0.1973	0.0771
	127.59	10		0.0278	0.0412	0.0654	0.0744	0.2228	0.1357
	133.15	9		0.0289	0.0432	0.0677	0.0794	0.1472	0.0763
	138.46	10		0.0316	0.0417	0.0621	0.0478	0.1545	0.0536
	144.26	9		0.0314	0.0492	0.0605	0.0501	0.0911	0.0861
	149.82	9		0.0289	0.0432	0.0677	0.0450	0.1502	0.2058
	155.37	10		0.0360	0.0551	0.0487	0.0243	0.0752	0.1248
	160.93	13		0.0330	0.0552	0.0316	0.0460	0.0831	0.1209
	166.48	9		0.0422	0.0683	0.0349	0.0337	0.0402	0.1211
	172.04	9		0.0433	0.0760	0.0268	0.0257	0.0758	0.0644
	177.59	6		0.0617	0.1113	0.0409	0.0200	0.0218	0.0499
	183.15	6		0.0641	0.0925	0.0063	0.0141	0.0167	0.0125
7) Metano-CO ₂	199.82	4	J. CHEM. ENG. DATA, 19(1974), Vol. IV, Part 1, pp.	0.0503	0.0840	0.0958	0.0777	0.0795	0.0660
	208.45	8		0.0922	0.1084	0.1023	0.2406	0.2412	0.0381
	209.75	7		0.1008	0.1049	0.1183	0.1220	0.2227	0.0263
	219.85	11		0.0825	0.0822	0.0931	0.1310	0.1721	0.2880
	223.71	12		0.1009	0.0964	0.1173	0.2818	0.3790	0.3189
	241.48	12		0.1079	0.1042	0.1271	0.3954	0.5051	0.3260
	259.82	11		0.1019	0.0966	0.0764	0.2215	0.2176	0.3285
	271.48	8		0.1019	0.0966	0.0764	0.1965	0.2196	0.1574



Tabla 5.- (continuación)

Sistema (X_1 - X_2)	T (K)	Núm. Datos	Referencia	K_{ij}			Error: %AAD _p		
				PR	PR-f	PR-f-prop	PR	PR-f	PR-f-prop
8) CO ₂ -Etano	223.15	10	Fredenslund, A., Mollerup, J. /J. CHEM. SOC., FARADAY TRANSACTIONS I, 70(1974), 1653-1660	0.1302	0.1270	0.1294	0.0798	0.1347	0.1086
	243.15	11		0.1276	0.1271	0.1259	0.0554	0.0995	0.0928
	250.00	13	Davalos, J., Anderson, W. R., Phelps, R. E., Kidnay, A./J. CHEM: ENG. DATA, 21(1976), 81-84	0.1311	0.1323	0.1301	0.0625	0.1057	0.1046
	263.15	9	Fredenslund, A., Mollerup, J. /J. CHEM. SOC., FARADAY TRANSACTIONS I, 70(1974), 1653-1660	0.1269	0.1302	0.1253	0.0357	0.0382	0.0573
	283.15	6		0.1319	0.1415	0.1253	0.0191	0.0503	0.0314
	293.15	8	Ohgaki, K., Katayama, T./FLUID PHASE EQUILIBRIA, 1(1977), 27-32	0.1210	0.1204	0.1332	0.1389	0.2661	0.0675
9) CO ₂ -Metanol	228.15	7	Gmelin/HANDBUCH BD. C -14, 568	0.0158	-0.0115	-0.0213	0.3941	0.4616	0.4852
	237.15	9		0.0189	-0.0087	-0.0179	0.5442	0.6504	0.6644
	247.15	10		0.0222	-0.0057	-0.0136	0.6322	0.7780	0.7764
	298.15	8	Ohgaki, K., Katayama, T./J. CHEM: ENG. DATA, 21(1976)1, 53-55	0.0410	0.0140	0.0226	0.4473	0.6703	0.5336
	313.15	9		0.0629	0.0335	0.0506	0.3156	0.6203	0.4397
10) Nitrógeno-Etileno	200.00	8	DECHEMA VOL. VI, p. 298	0.0754	0.0822	0.0455	0.5857	0.5823	0.7644
	260.00	7		0.1217	0.1668	-0.1442	0.0960	0.0765	0.1215
11) CO ₂ -Butano	227.98	10	DECHEMA VOL. VI, p. 298	0.1456	0.1451	0.1469	0.4732	0.5270	0.5234
	255.98	12		0.1356	0.1374	0.1373	0.4602	0.4792	0.5265
	273.15	15		0.1124	0.1160	0.1098	0.3329	0.3735	0.3820
	283.15	12		0.0222	-0.0057	-0.0136	0.6322	0.7780	0.7764
	310.93	22		0.1327	0.1358	0.1178	0.2299	0.3470	0.7405
	344.26	20		0.1353	0.1493	0.1275	0.0957	0.1560	0.3287
	377.59	15		0.1482	0.1703	0.1124	0.0681	0.0473	0.2047
	410.93	10		0.0189	-0.0087	-0.0179	0.5442	0.6504	0.6644



5.2. Resultado del Equilibrio Líquido-Vapor en sistemas binarios.

En este apartado se muestran algunos gráficos de los modelos de PR, PR-f y PR-f-prop en el resultado del Equilibrio Líquido Vapor (ELV) en sistemas binarios con por lo menos uno de los componentes estudiados. Los gráficos que se presentan son hechos una después de realizar el ajuste del parámetro k_{ij} para las tres ecuaciones de estado.

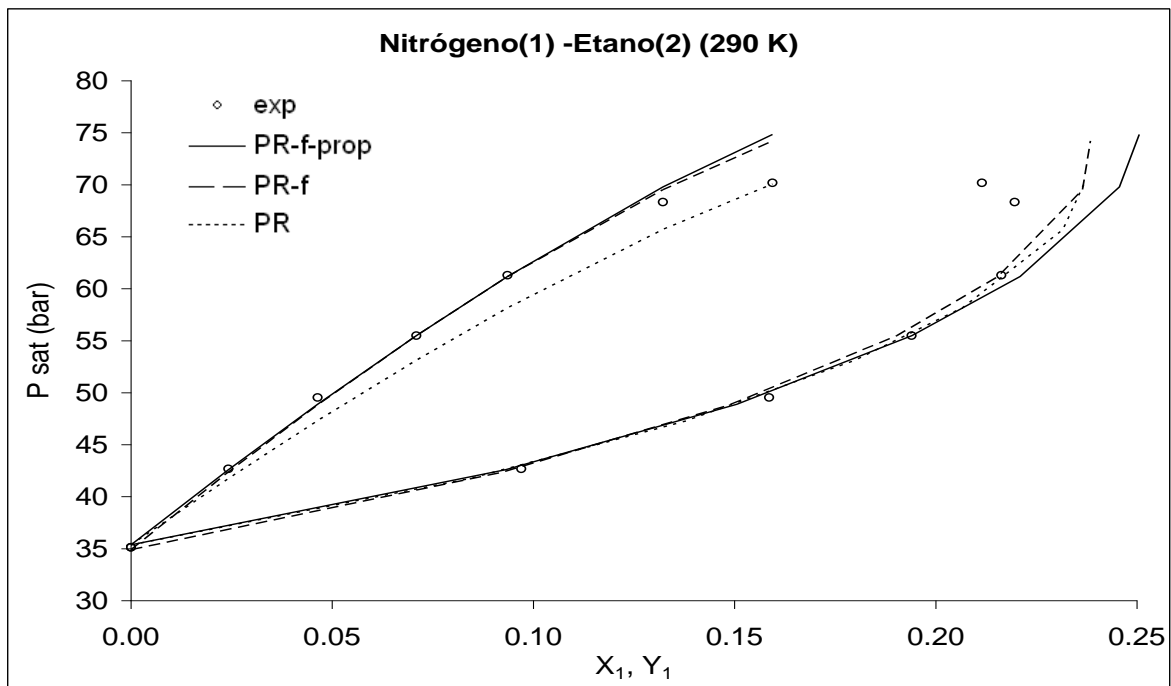


Figura 79.- ELV de Nitrógeno-Etano a 290 K.

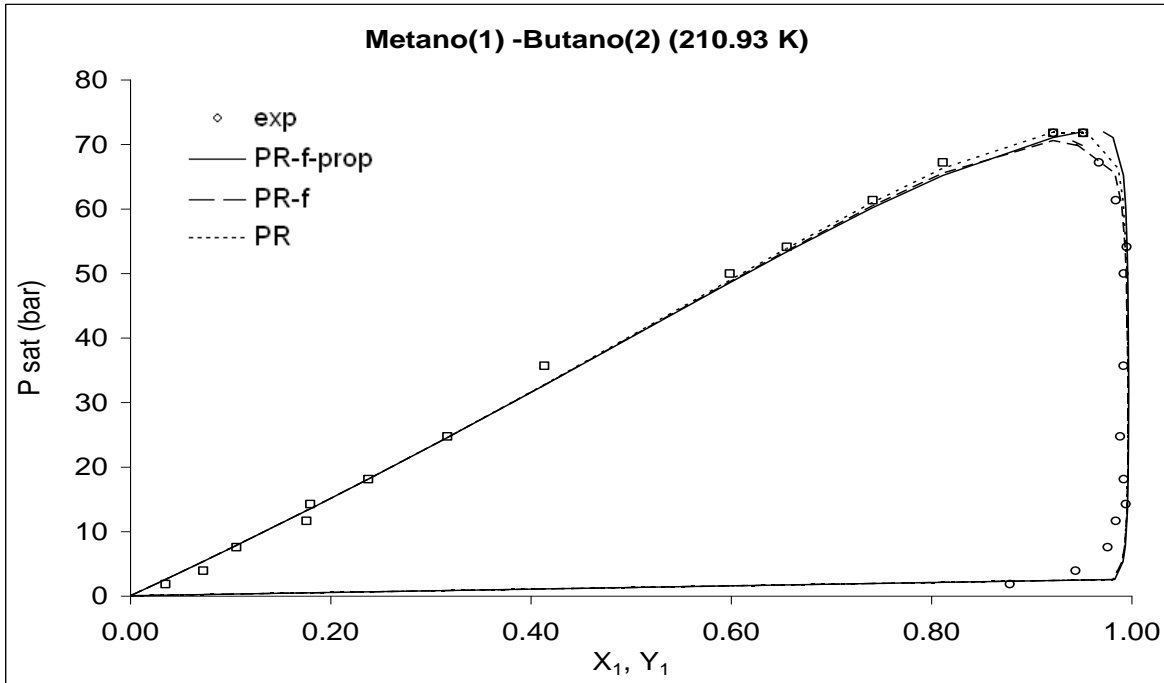


Figura 80.- ELV de Metano-Butano a 210.93 K.

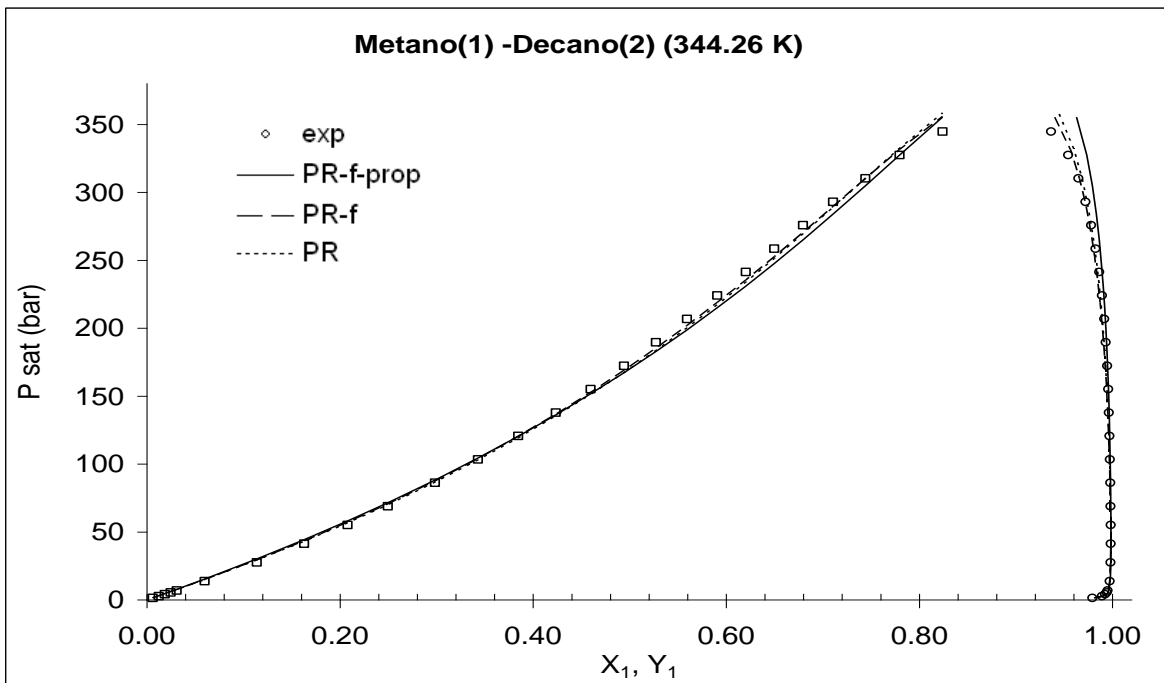


Figura 81.- ELV de Metano-Decano a 344.26 K.

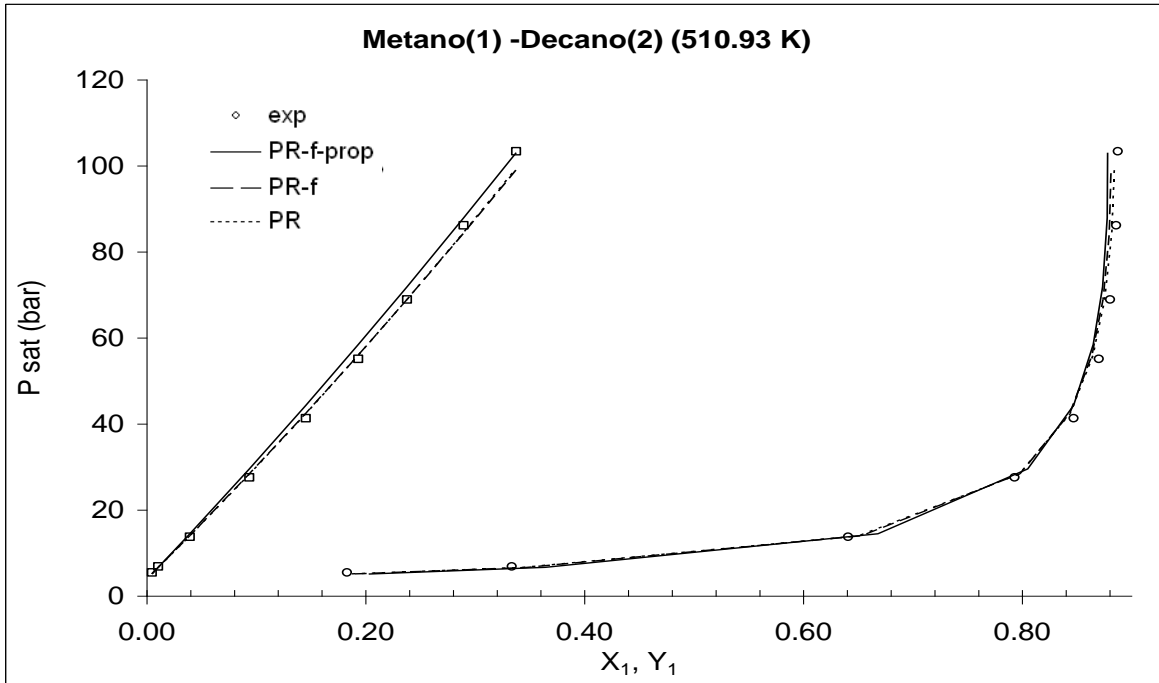


Figura 82.- ELV de Metano-Decano a 510.93 K.

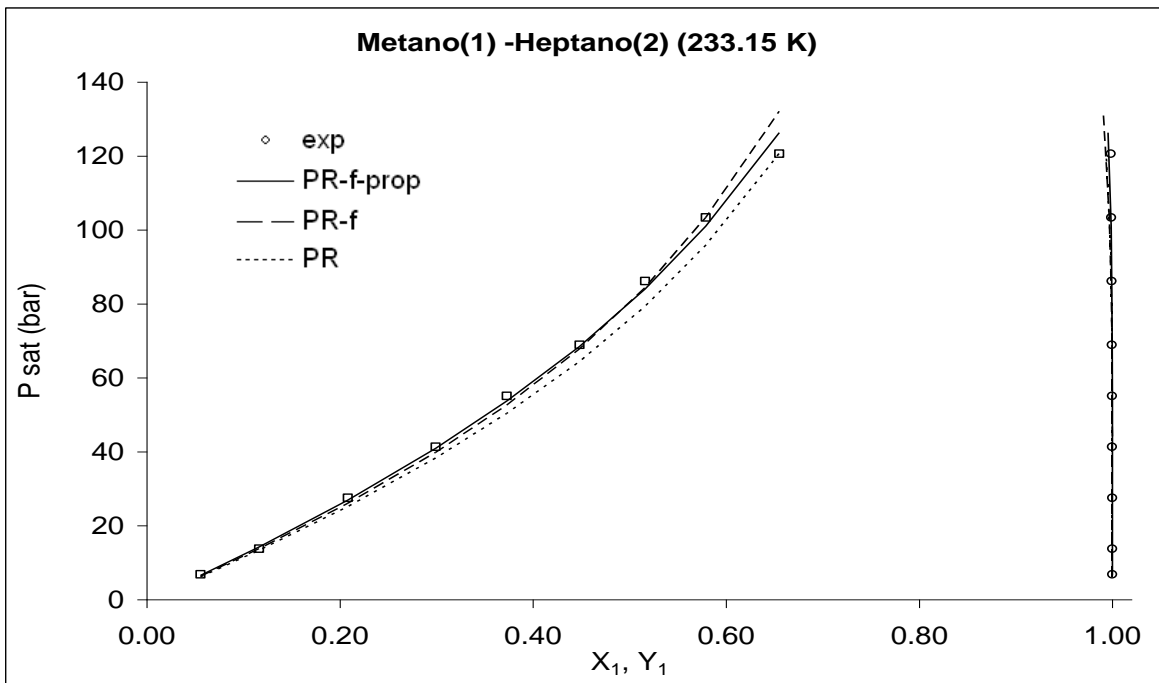


Figura 83.- ELV de Metano-Heptano a 233.15 K.

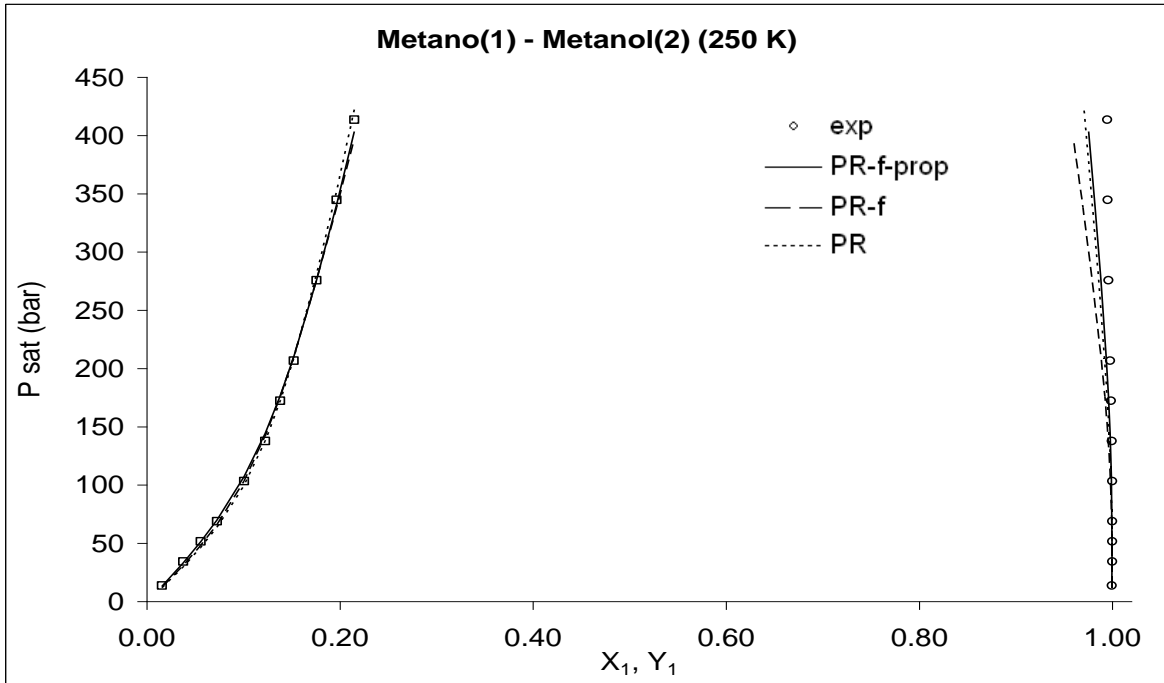


Figura 84.- ELV de Metano-Metanol a 250 K.

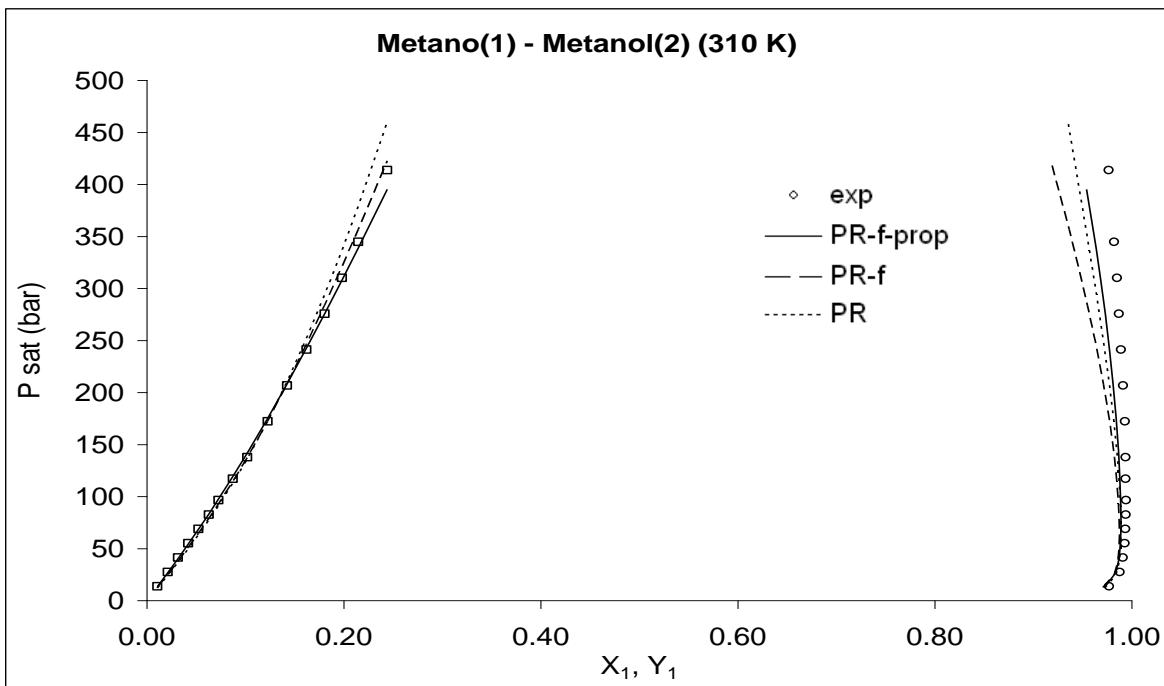


Figura 85.- ELV de Metano-Metanol a 310 K.

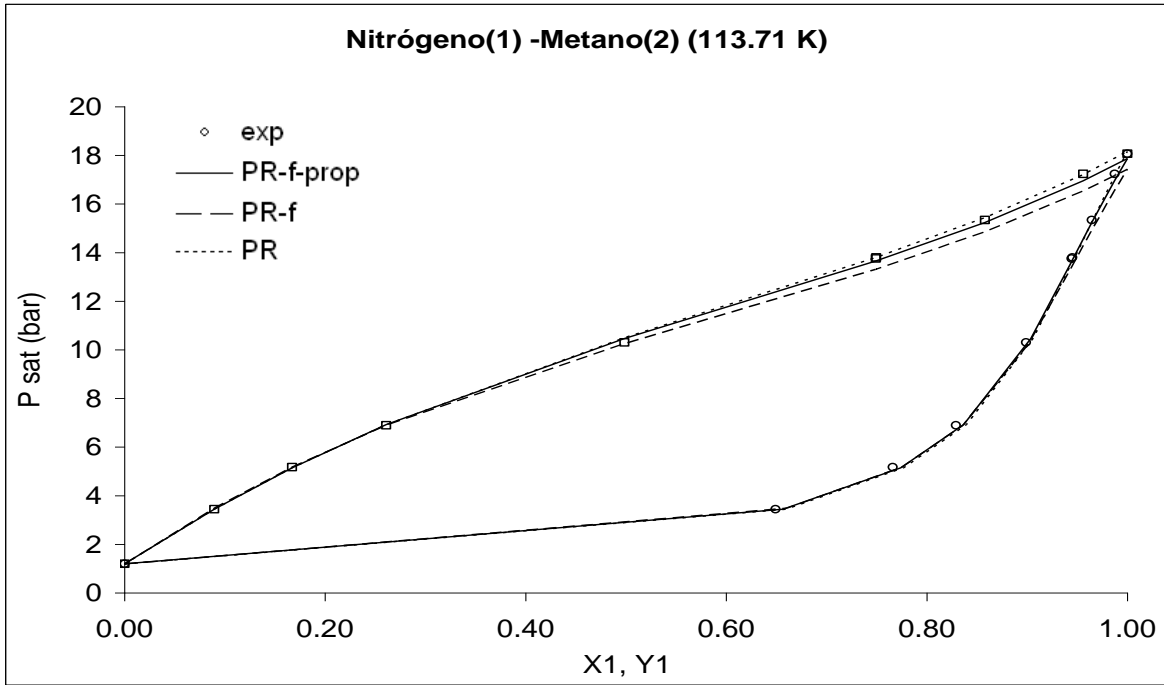


Figura 86.- ELV de Nitrógeno-Metano a 113.71 K.

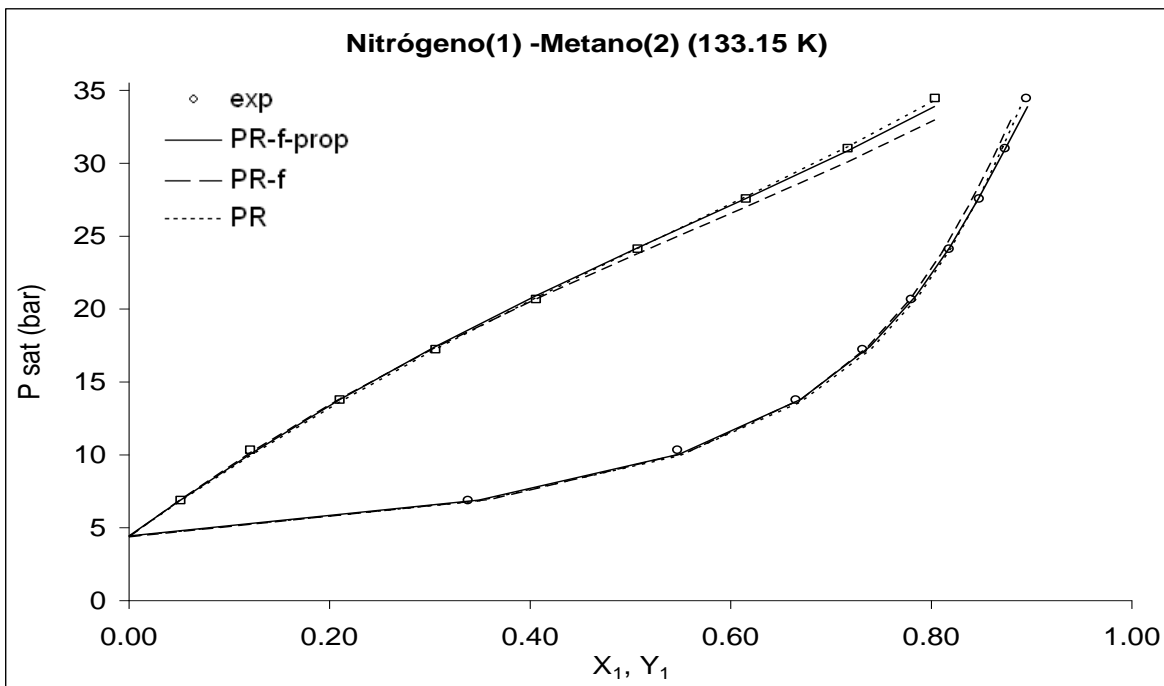


Figura 87.- ELV de Nitrógeno-Metano a 133.15 K.

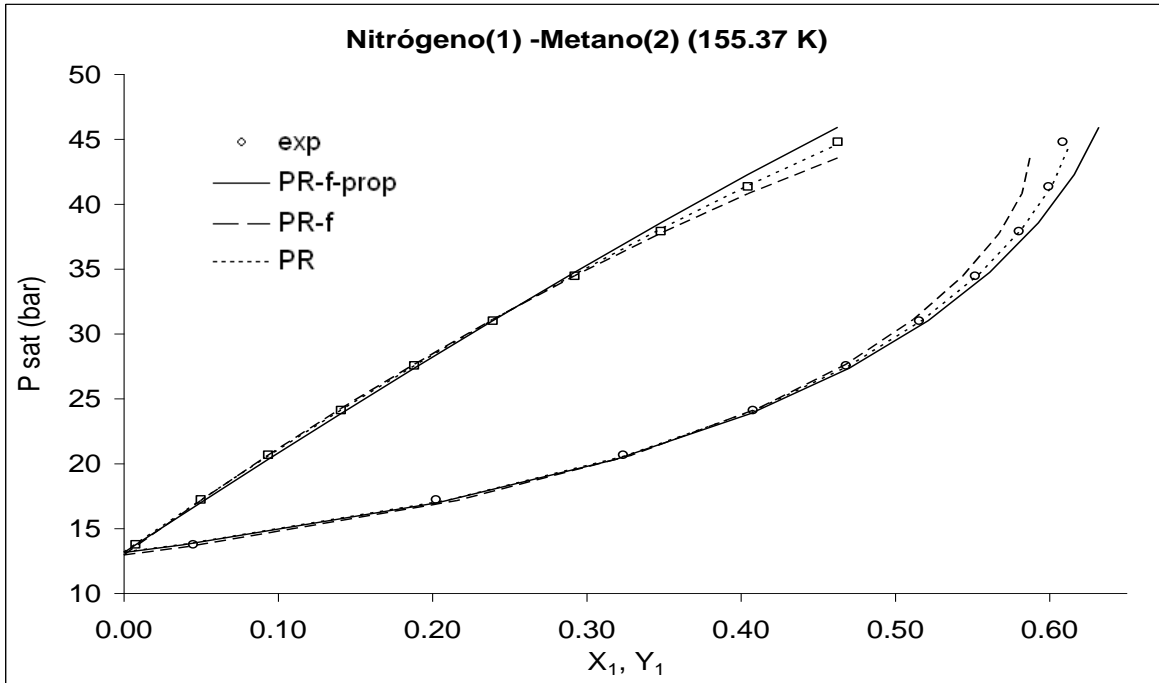


Figura 88.- ELV de Nitrógeno-Metano a 155.37 K.

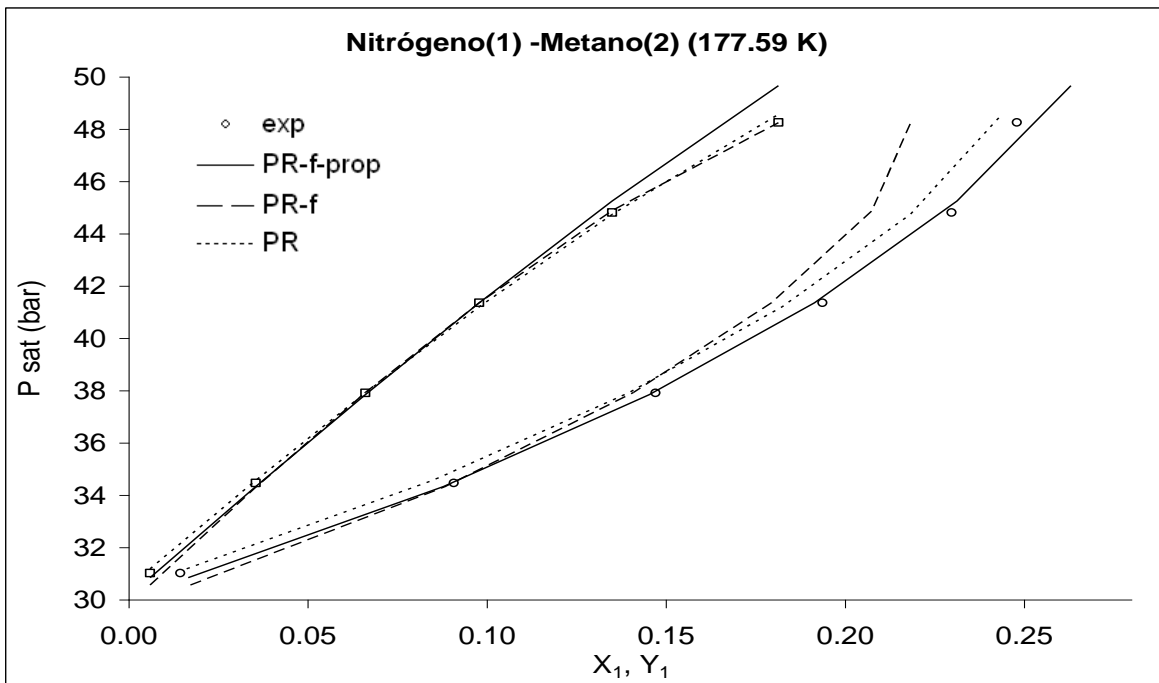


Figura 89.- ELV de Nitrógeno-Metano a 177.59 K.

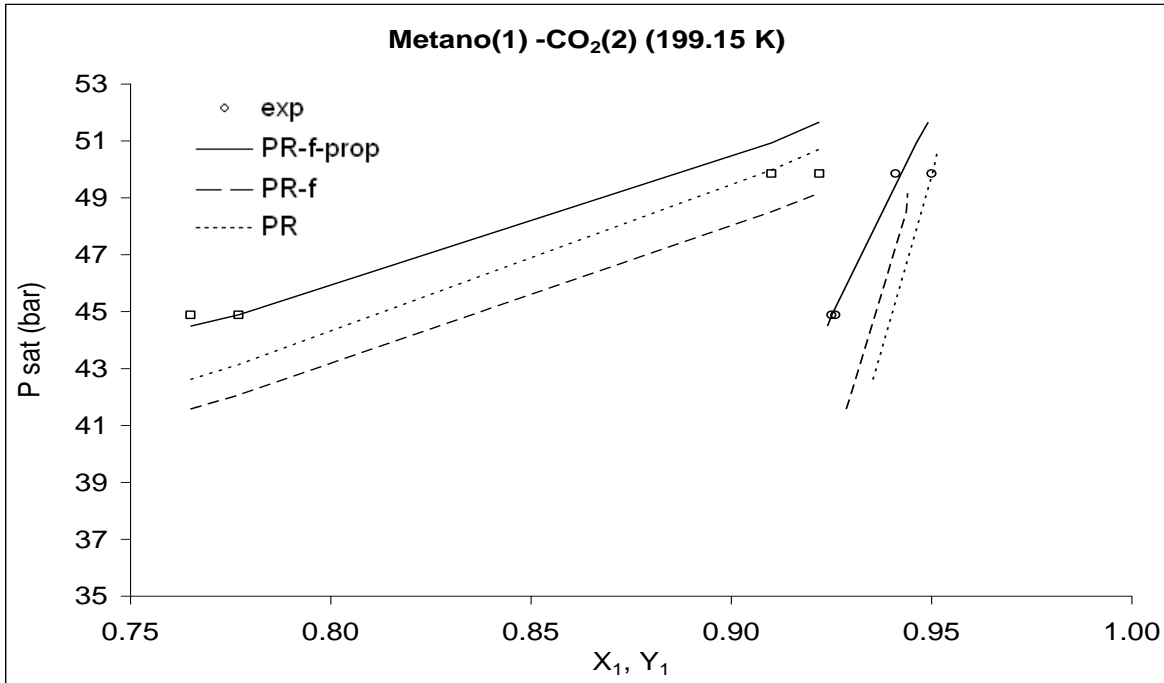


Figura 90.- ELV de Metano-CO₂ a 199.15 K.

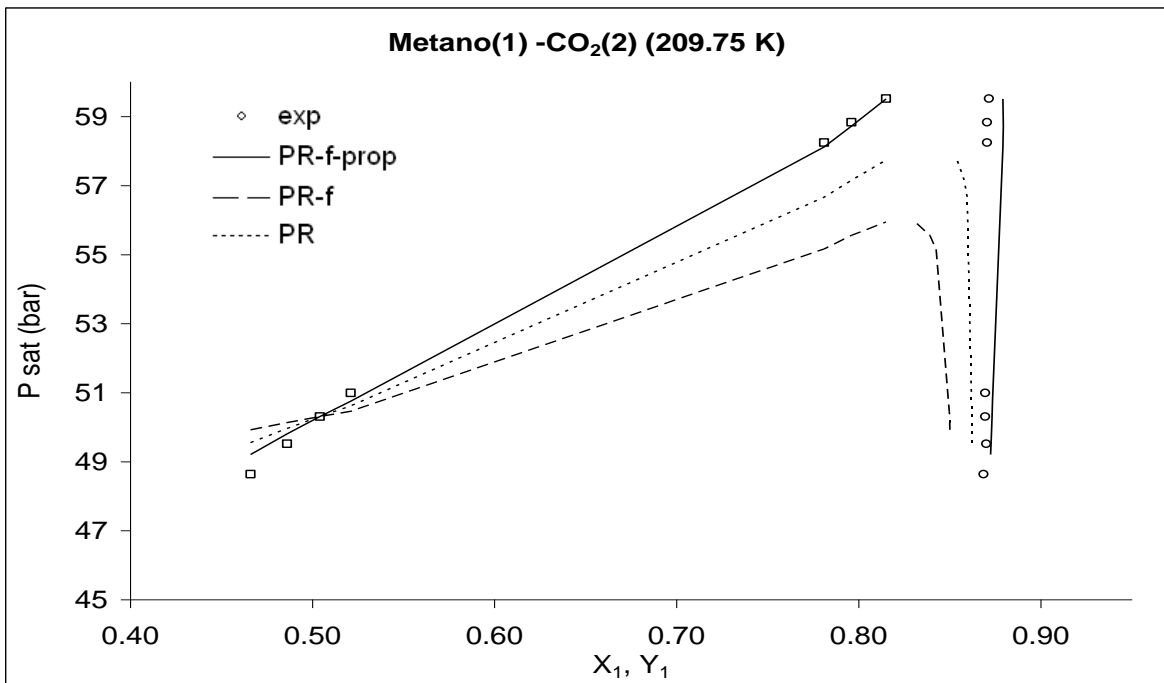


Figura 91.- ELV de Metano-CO₂ a 209.75 K.

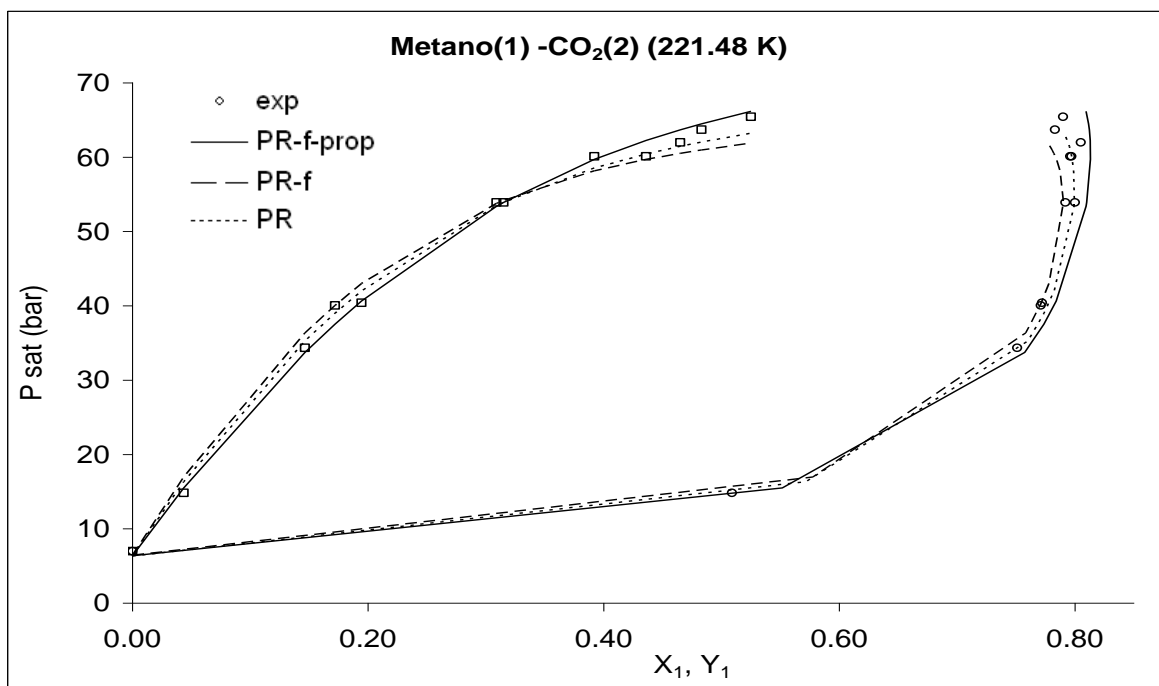


Figura 92.- ELV de Metano-CO₂ a 221.48 K.

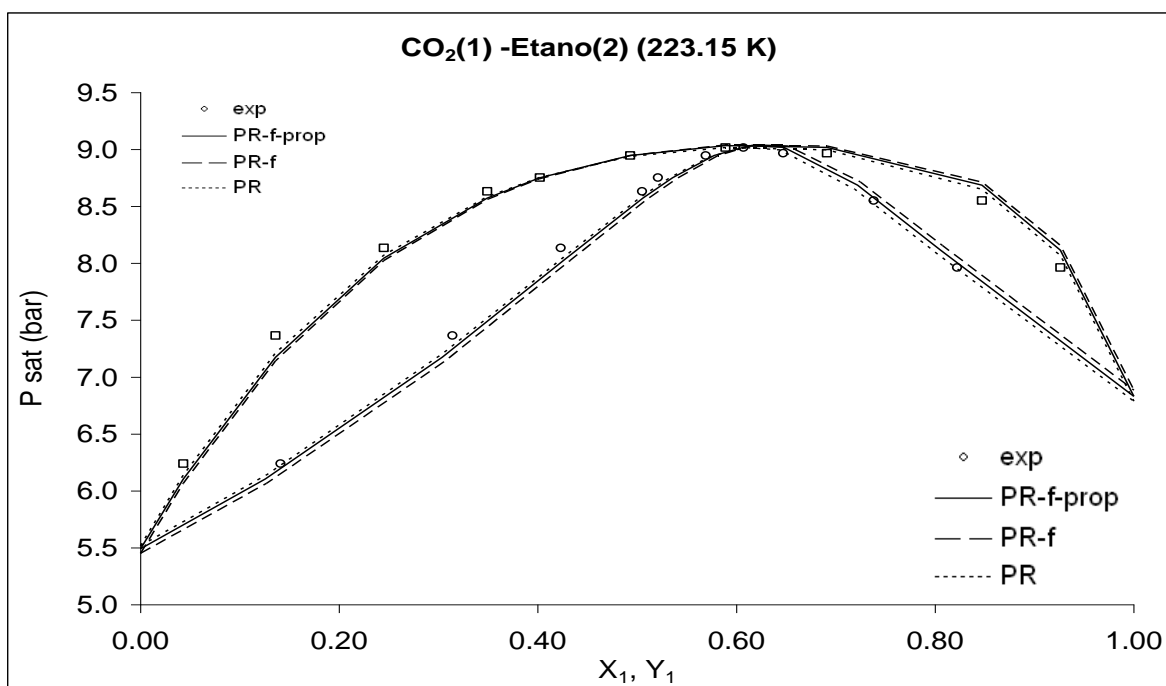


Figura 93.- ELV de CO₂-Etano a 223.15 K.

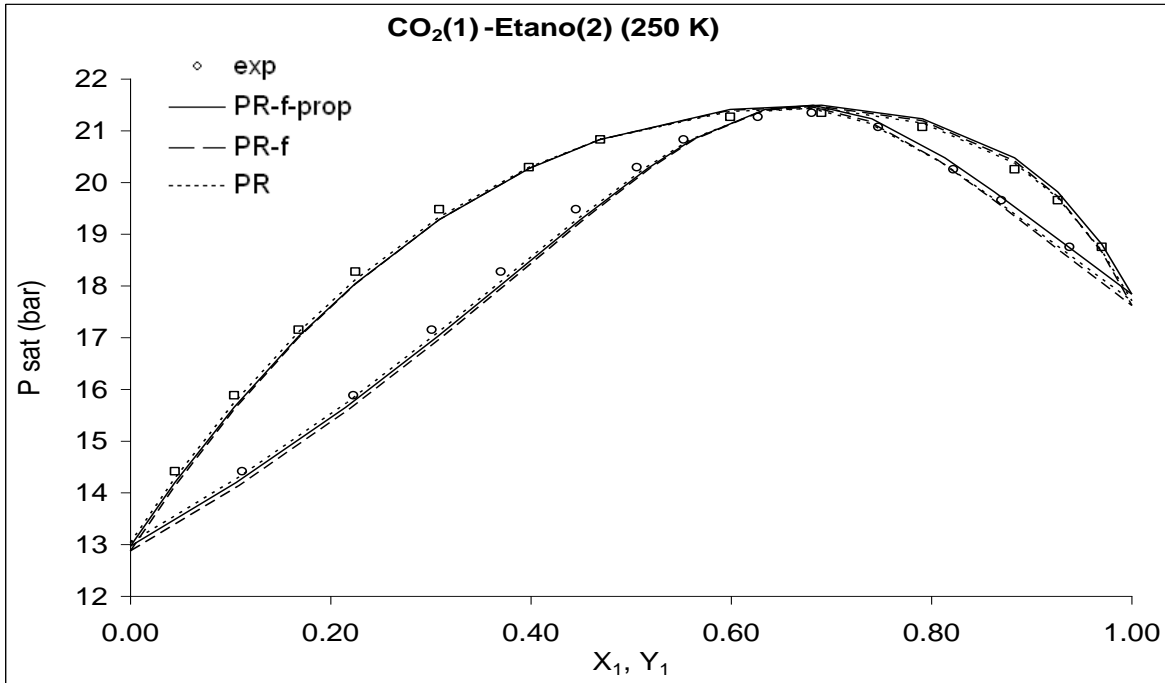


Figura 94.- ELV de CO₂-Etano a 250 K.

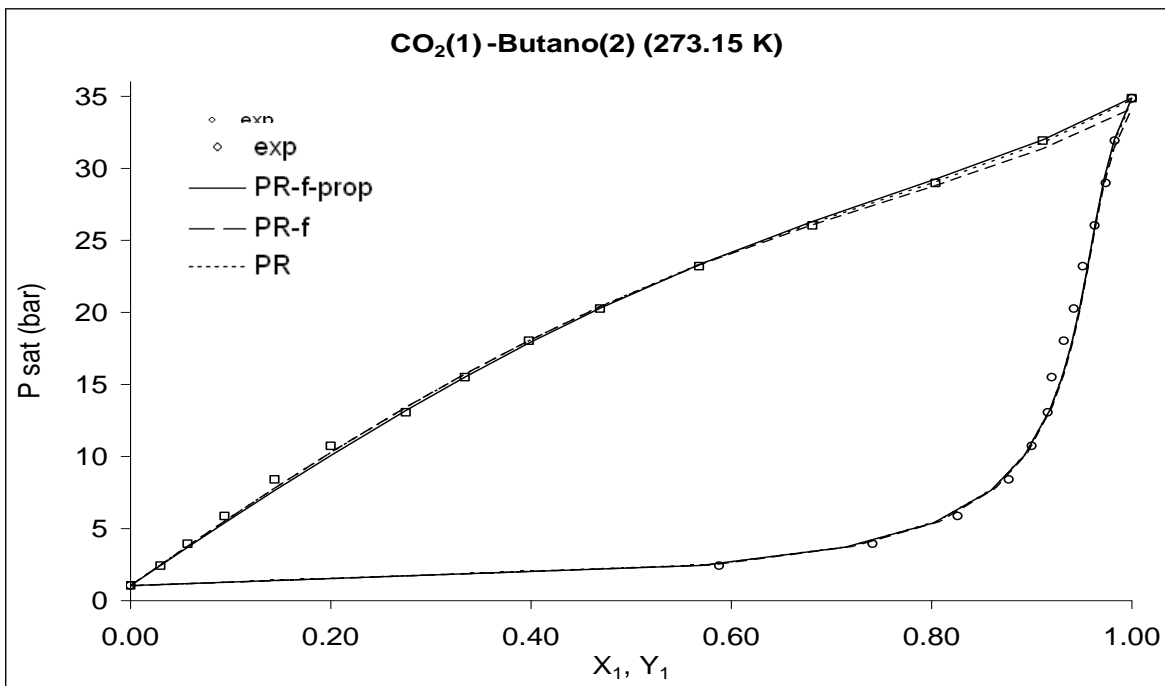


Figura 95.- ELV de CO₂-Butano a 273.15 K.

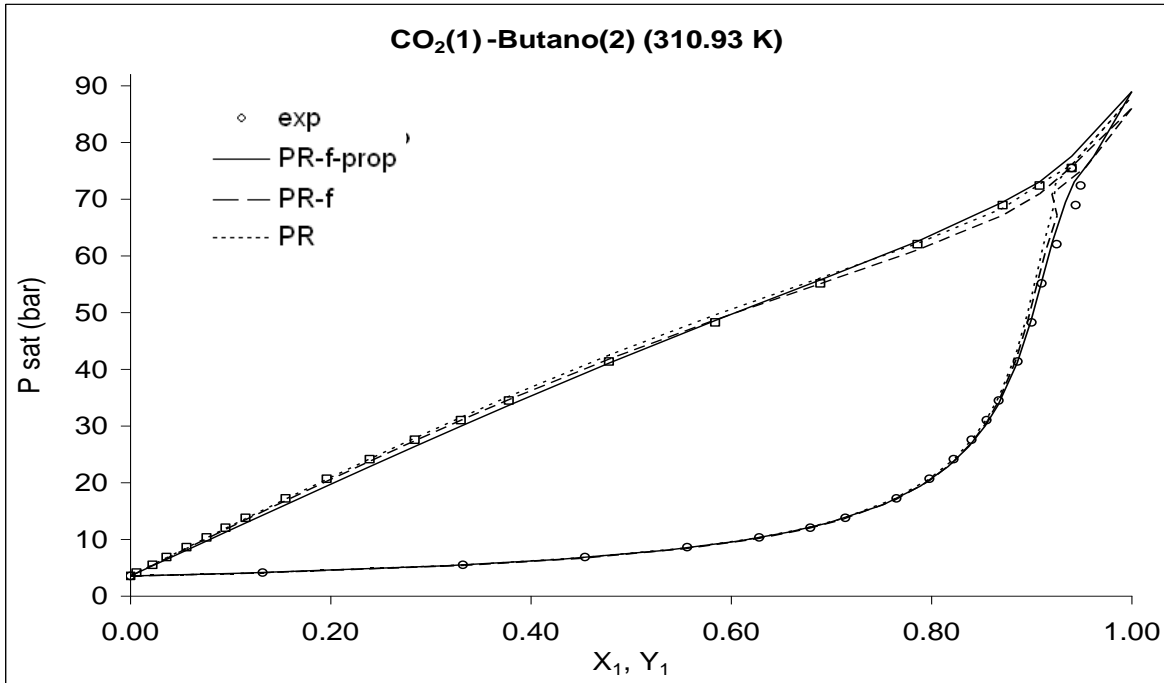


Figura 96.- ELV de CO₂-Butano a 310.93 K.

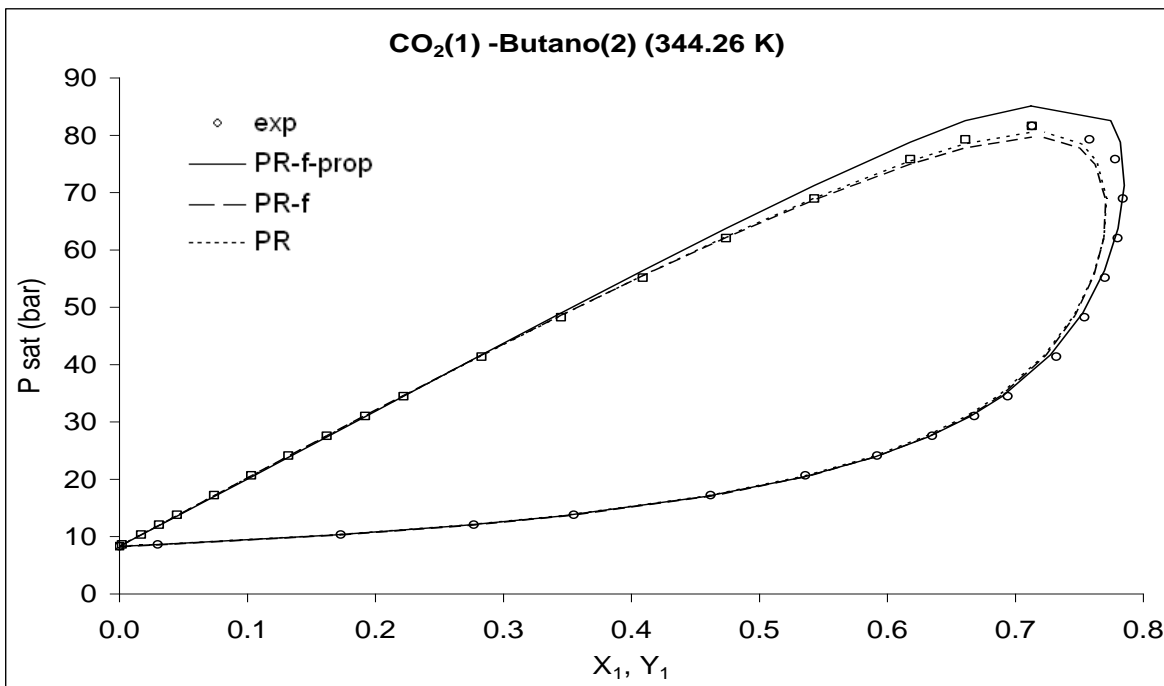


Figura 97.- ELV de CO₂-Butano a 344.26 K.



Análisis y Discusión de Resultados.

Los resultados contenidos en la tabla 2 muestran la capacidad de cálculo y predicción de la densidad de los cuatro componentes puros estudiados con PR, PR-f y PR-f-prop con el porcentaje de desviación absoluta promedio %AAD. El %AAD muestra una tendencia a aumentar conforme la presión aumenta. En el caso del Metano, Etano y Etileno, se observa que el modelo que describe mejor la densidad es el PR-f-prop para todo el intervalo de presiones estudiado, excluyendo la densidad del metano a 200 bar, donde a éstas condiciones PR-f es el modelo que mejor representa a este sistema. Para el caso del Dióxido de Carbono el modelo que mejor describe la densidad a presiones bajas es el modelo PR, para un rango de presiones de 20 hasta 75 bar, PR-f-prop es el que mejor describe la densidad y para presiones mayores a 200 bar el modelo que mejor describe la densidad es el PR-f, esto es porque PR-f-prop se deforma al alcanzar 4 veces la presión crítica de cada compuesto. Se observa una mejora en el cálculo de la densidad utilizando el modelo PR-f-prop, ya que su %AAD está por debajo que el de los modelos de PR y Pr-f.

También se obtuvieron los parámetros de ajuste utilizados para PR-f y PR-f-prop de diversos componentes puros que no están reportados en la literatura a fin de compararlos con el modelo PR y con datos experimentales. Estos componentes puros son Acetronitrilo, Cloroformo, CO₂, CS₂, Etileno, Nitrógeno y Tolueno. La tabla 4 muestra los %AAD de presión de vapor y de densidad de líquido saturado para los tres modelos utilizados. En esta tabla se observa que el modelo que mejor representa el comportamiento de la densidad de líquido saturado de compuestos puros es PR-f-prop, este mismo resultado puede ser obtenido al inspeccionar las gráficas de densidad de líquido saturado vs temperatura.



Por el contrario, las gráficas de presión de vapor vs temperatura no muestran diferencia apreciable entre los tres modelos; el %AAD indica que el modelo que mejor describe la presión de vapor es el PR-f-prop.

Finalmente, los resultados del ELV en sistemas binarios que contienen uno de los cuatro componentes ligeros en estudio (Metano, Etano, Etileno y CO₂) se reporta en la tabla 5, donde se calcula el %AAD de presión de saturación de estos sistemas a una temperatura dada. El modelo PR-f es el que mejor ajusta el ELV ya que éste tiene un %AAD total menor al de los otros dos modelos. Así mismo, el modelo PR ajusta una menor k_{ij} promedio para cada sistema.

La tabla 6 ofrece una selección de los tres modelos donde se indica cual es el mejor modelo por sistema a una temperatura, ya sea con el menor %AAD o menor k_{ij} .

Tabla 6.- Comparativo de modelos para cada sistema dada una temperatura

Sistema (x_1-x_2)	T (K)	%AAD _P	k_{ij}	Sistema (x_1-x_2)	T (K)	%AAD _P	k_{ij}
1) Nitrógeno-Etano	149.82	PR-f	PR-f	6) Metano-Metanol	220.00	PR-f-prop	PR
	172.04	PR-f	PR-f		250.00	PR-f-prop	PR
	194.26	PR-f	PR-f-prop		273.15	PR-f-prop	PR
	200.00	PR-f	PR-f-prop		290.00	PR-f-prop	PR
	230.00	PR-f	PR		310.00	PR-f-prop	PR
	260.00	PR	PR		330.00	PR-f-prop	PR
	290.00	PR-f	PR		7) Metano-CO ₂	199.82	PR-f-prop
2) Metano-Butano	210.93	PR	PR-f	208.45		PR-f-prop	PR
	227.59	PR-f	PR	209.75		PR-f-prop	PR
	244.26	PR	PR-f-prop	219.85		PR	PR-f
	255.37	PR-f	PR-f-prop	223.71		PR	PR-f
	277.59	PR	PR	241.48		PR-f-prop	PR-f
	410.93	PR-f	PR	259.82		PR-f	PR-f-prop
3) Metano-Decano	244.26	PR-f	PR-f-prop	271.48	PR-f-prop	PR-f-prop	
	344.26	PR-f	PR-f	8) CO ₂ -Etano	223.15	PR	PR-f
	510.93	PR	PR-f		243.15	PR	PR-f-prop
4) Metano-Heptano	233.15	PR-f-prop	PR-f		250.00	PR	PR-f-prop
	277.59	PR	PR-f-prop		263.15	PR	PR-f-prop
	344.26	PR-f	PR-f		283.15	PR	PR-f-prop
	377.59	PR-f	PR-f		293.15	PR-f-prop	PR-f
	410.93	PR-f-prop	PR	9) CO ₂ -Metanol	228.15	PR	PR-f
	477.59	PR-f	PR-f-prop		237.15	PR	PR-f
5) Nitrógeno-Metano	113.71	PR	PR		247.15	PR	PR-f
	127.59	PR	PR		298.15	PR	PR-f
	133.15	PR-f-prop	PR	313.15	PR	PR-f	
	138.46	PR	PR	10) Nitrógeno-Etileno	200.00	PR-f	PR-f-prop
	144.26	PR	PR		260.00	PR-f	PR
	149.82	PR	PR	11) CO ₂ -Butano	227.98	PR	PR-f
	155.37	PR	PR		255.98	PR	PR
	160.93	PR	PR-f-prop		273.15	PR	PR-f-prop
	166.48	PR	PR-f-prop		283.15	PR	PR-f
	172.04	PR	PR-f-prop		310.93	PR	PR-f-prop
	177.59	PR	PR-f-prop		344.26	PR	PR-f-prop
183.15	PR-f-prop	PR-f-prop	377.59		PR-f	PR-f-prop	
			410.93		PR	PR-f	



Conclusiones

El modelo PR-f-prop ofrece un cálculo de densidad de líquido saturado para compuestos puros con desviaciones promedio menores al 1%, ofreciendo resultados mejores a PR y PR-f.

En la densidad de componentes puros que incluyó regiones de líquido subenfriado y vapor sobrecalentado, el modelo que mejor ajusta ésta propiedad es el modelo de PR-f-prop, particularmente en la región de líquido subenfriado, haciendo de este modelo una buena opción para el cálculo de esta propiedad.

Hay un aumento de la complejidad en el cálculo de propiedades con PR-f-prop con respecto a PR debido a la necesidad de obtener los parámetros de las funciones $\alpha'(T)$ y $\xi(T)$.

El ELV de los sistemas binarios estudiados muestra que PR, PR-f y PR-f-prop pueden ser utilizados sin que algún modelo ofrezca capacidades ventajas absolutas sobre los otros.

Trabajo adicional es necesario para el continuar con el estudio del ELV en sistemas binarios con una proyección a calcular ELV en sistemas multicomponentes, con un enfoque en densidad de líquido.



Bibliografía.

- [1] D.Y. Peng, D.B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fund.* 15 (1976) 59 – 63
- [2] G. Soave, *Chem. Eng. Sci.*, vol 27, pp 1197-1203, 1972
- [3] R. Stryjek and J.H. Vera, *Can. J. Chem. Eng.*, 64 (1986a) 323 – 333
- [4] E. Voutsas, G. Pappa, K. Magoulas, D.P. Tassios, *Fluid Phase Equilib.* 240 (2006) 127-139
- [5] E. Voutsas, C. Perakis, G. Pappa, D. Tassios, *Fluid Phase Equilib.* 261 (2007) 343-350
- [6] P.D. Ting, P.C. Joyce, P.K. Jog, W.G. Chapman, M.C. Thies, *Fluid Phase Equilib.* 206 (2003) 267 – 286
- [7] H. Hinojosa-Gómez, J. F. Barragán-Aroche, E. R. Bazúa-Rueda, A modification to the Peng–Robinson-fitted equation of state for pure substances, *Fluid Phase Equilibria* 298 (2010) 12–23
- [8] Mathias, P. M., A versatile phase equilibrium equation of state, *Ind. Eng. Chem. Process Des Dev.* (1983) vol. 22, pp 385-391.
- [9] (U. Setzmann, W. Wagner. A new equation of state and tables of thermodynamic properties for methane covering the range from the melting line to 645 K at pressures up to 1000 MPa. Institut für Thermo-und Fluidodynamik, (1991).



- [10] D. Bücke, W. Wagner, A reference equation of state for the Thermodynamic properties of Ethane for temperatures from the melting line to 675 K and pressures up to 900 MPa, Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, D-44780, Bochum, Germany (2004).
- [11] M. Jahangiri, R. T. Jacobsen R. B: Stewart, Thermodynamic properties of Ethylene from the freezing line to 450 K at pressures to 260 MPa, Center for Applied Thermodynamic Studies, College of Engineering, University of Idaho, Moscow, Idaho 8343, (1986)
- [12] R. Span, W. Wagner, A new equation of state for Carbon Dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa, Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, D-44780, Bochum, Germany (1994).
- [13] Evaluated Standard Thermophysical Property Values, Design Institute for Physical Properties, DIPPR® Project 801 Database, Brigham Young University (2004).