



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIO COMPARATIVO EN LA PREDICCIÓN DE LA ENTALPÍA DE  
VAPORIZACIÓN EN COMPONENTES PUROS NO POLARES Y POLARES CON TRES  
ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS (PR, PR-F Y PR-F-PROP).**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**GALICIA HERNÁNDEZ MARÍA DEL KAREN**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX**

**2017**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: Dr. ENRIQUE RODOLFO BAZÚA RUEDA

**VOCAL:** Profesor: Dr. MILTON THADEU GARCIA MEDEIROS DE OLIVEIRA

**SECRETARIO:** Profesor: Dr. HUMBERTO HINOJOSA GOMEZ

**1er. SUPLENTE:** Profesor: ABEL SANCHEZ BEJARANO

**2° SUPLENTE:** Profesor: GERMAN BASURTO GARCIA

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**GRUPO SSC S.A. DE C.V.**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**Dr. HUMBERTO HINOJOSA GOMEZ**

**SUSTENTANTE (S):**

---

**MARÍA DEL KAREN GALICIA HERNÁNDEZ**

Agradecimientos:

A mi esposo por su amor y apoyo infinito que me ha dado siempre para alcanzar nuevas metas.

A mis hijos Eder y Eli, son el motivo principal para salir adelante.

A mis padres y hermanos, que agradezco su paciencia, apoyo constante, que me dieron herramientas para lograr este gran paso en mi vida profesional.

Al DR. Humberto Hinojosa por su guía y disposición en todo momento para la realización de este trabajo.

A la UNAM, por todo lo que me ha brindado durante mi trayectoria estudiantil.

A todos gracias.

María del Karen Galicia Hernández

## INDICE

Objetivo.....	2
Introducción.....	3
1. Propiedades termodinámicas.....	5
1.1 Energía Interna.....	6
1.2 Entalpía.....	7
1.3 Derivadas de funciones termodinámicas.....	8
1.4 Propiedades Residuales.....	9
1.5 Expresión de la entalpía a partir de propiedades residuales.....	9
2. Cálculo de la Entalpía con Ecuaciones de Estado Cúbicas.....	12
2.1 Peng Robinson (PR).....	12
2.2 Peng Robinson- Fitted (PR-F).....	14
2.3 Peng Robinson Fitted-propuesta (PR-F-PROP).....	14
2.4 Expresión de la Entalpía.....	20
3. Programación Computacional en FORTRAN.....	23
3.1 Diagrama de flujo de cálculo.....	26
4. Resultados para las familias de los componentes puros analizados.....	27
4.1 Resultados para Alcanos.....	28
4.1.1 Análisis de resultados para alcanos.....	40
4.2 Resultados para Alcoholes.....	41
4.2.1 Análisis de resultados para alcoholes.....	53
4.3 Resultados para Cetonas y otros componentes.....	54
4.3.1 Análisis de resultados para cetonas y otros componentes.....	65
5. Conclusiones.....	66
6. Bibliografía.....	67

## OBJETIVO

Desarrollar la expresión para el cálculo de la entalpía con la ecuación de estado cúbica de Peng Robinson-Fitted-Propuesta (PR-F-PROP) y comparar la predicción de la entalpía de vaporización ( $\Delta h_{\text{vap}}$ ) con las Ecuaciones de Estado Cúbicas de Peng Robinson (PR), Peng Robinson-Fitted (PR-F), y Peng Robinson-Fitted-Propuesta (PR-F-PROP) contra datos experimentales de 56 compuestos polares y no polares.

## INTRODUCCIÓN

La descripción, correlación y cálculo de propiedades termodinámicas para sistemas de componentes puros y mezclas es de gran importancia para diversas aplicaciones, que pueden ir desde la investigación y desarrollo hasta su aplicación a nivel industrial. Los valores numéricos de las propiedades termodinámicas son fundamentales para el cálculo del calor y el trabajo de los procesos industriales e incluso el correcto dimensionamiento y especificación de equipos. Existen diversas formas de obtener los valores de las propiedades termodinámicas, entre las cuales están tablas, diagramas e incluso correlaciones generalizadas. Otra de las herramientas muy utilizadas para este fin en el área de la ingeniería son las ecuaciones de estado, que son relaciones funcionales entre la presión, el volumen y la temperatura definidas para una cantidad de material. Dentro de las ecuaciones de estado, se encuentran las ecuaciones cúbicas de tipo *van der Waals*, que cuentan con gran flexibilidad y no requieren un gran esfuerzo computacional para la evaluación de propiedades termodinámicas. Uno de los objetivos de este trabajo es el cálculo de la entalpía, en particular la entalpía de vaporización de componente puro, que refleja la cantidad de energía necesaria para que exista un cambio de fase, que puede ser evaporación o condensación, entre dos fases, el líquido y el vapor. El presente trabajo hace uso de tres ecuaciones de estado cúbicas, Peng – Robinson (PR), Peng – Robinson – fitted (PR-f) y Peng – Robinson – fitted – propuesta (PR-f-prop) para calcular la entalpía de vaporización en función de la temperatura para 55 compuestos de características polares y no polares que incluyen alcanos, alcoholes, cetonas y algunos compuestos varios y comparar los resultados contra datos experimentales. Cabe mencionar, que para el caso de la ecuación PR-f-prop, se desarrolló la expresión que permite el cálculo de la entalpía.

En el capítulo 1 se define algunas propiedades termodinámicas, tales como la energía interna y la entalpía se presenta el método de cálculo de la entalpía a partir de una ecuación de estado explícita en la presión.

En el capítulo 2 se desarrolla la expresión para el cálculo de la entalpía para la ecuación de PR-f-prop.

El capítulo 3 describe las rutinas de FORTRAN® desarrolladas en este trabajo para el cálculo de la entalpía de vaporización con las tres ecuaciones de estado antes mencionadas.

Finalmente, el capítulo 4 muestra la comparación de los valores calculados de entalpía de vaporización con las ecuaciones de PR, PR-f y PR-f-prop contra datos experimentales. Para este fin, se utilizó la Desviación Porcentual Absoluta (%AAD) para representar el error promedio sobre los datos calculados con respecto a los datos experimentales de cada modelo.

## CAPÍTULO 1

### PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

La energía puede ser suministrada a un proceso en dos formas: trabajo mecánico y calor. El calor y el trabajo mecánico no son energías de la misma calidad ya que el calor solo puede ser parcialmente convertido a calor mecánico. El trabajo mecánico se transforma en calor cuando se tiene presente la fricción en alguna de sus formas. Al tener fricción también se genera la fuerza de fricción que se opone al movimiento. El producto de la fuerza de fricción por el desplazamiento es igual al trabajo de fricción; a su vez este trabajo de fricción se transforma completamente en calor; ocurriendo lo que se llama energía térmica.

El término de energía interna refleja cambios a nivel molecular o microscópico, esto es, en el estado interno o estado termodinámico del sistema. Este es el estado que se encuentra reflejado por sus propiedades termodinámicas entre las cuales se encuentran la temperatura, presión y densidad. De la experiencia se sabe que para un sistema puro homogéneo, la determinación de los valores de dos de estas propiedades automáticamente fija el valor de todas las demás, lo que determina el estado termodinámico; es decir las propiedades termodinámicas dependen exclusivamente de las condiciones presentes en el sistema. Por lo tanto una función de estado tal como la energía interna o la densidad, pueden expresarse matemáticamente como una función de las demás propiedades termodinámicas, tales como la temperatura y la presión. Por otro lado el trabajo y calor no son propiedades porque toman en cuenta los cambios de energía que ocurren en los alrededores y aparecen solo cuando se presentan cambios en un sistema. Los valores numéricos de las propiedades termodinámicas son fundamentales para el cálculo del cambio del calor y el trabajo de los procesos industriales.

La energía interna de un sistema, al igual que su volumen, depende de la cantidad de materia que hay en él, se dice que estas propiedades son extensivas. En contraste, la temperatura y la presión que son principales coordenadas termodinámicas para fluidos homogéneos, son independientes de la cantidad de materia que forma el sistema, y se conocen como propiedades intensivas.

## 1.1 Energía interna

La primera ley de la termodinámica aplicada a un sistema cerrado para un proceso es [1]:

$$dU = dQ + dW \quad (1)$$

Donde  $dU$  es el cambio que sufre la energía interna del sistema,  $dQ$  y  $dW$  son las cantidades de calor y trabajo, respectivamente que se proporciona al sistema de los alrededores. La cantidad de trabajo se puede calcular, mediante:

$$dW = -PdV \quad (1.1)$$

Donde  $dV$  es el cambio de volumen del sistema y  $P$  es la presión del mismo. La segunda ley de la termodinámica aplicada a un proceso reversible está dada por:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (1.2)$$

Donde  $dS$  es el cambio de entropía del sistema y  $T$  su temperatura; al sustituir estos valores en la ecuación (1.1) se obtiene lo siguiente:

$$dU = TdS - PdV \quad (1.3)$$

Si  $U$  es función de  $S$  y  $V$ ;  $U = U(S, V)$  La diferencial total de  $U$  queda como [2]:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (1.4)$$

Al comparar con la ecuación 1.3 se concluye que:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \text{Y} \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

La ecuación 1.4 para sistemas abiertos, es decir, un sistema que pueda intercambiar de materia con los alrededores, debe ser modificado para incorporar el cambio de los moles de cada componente. Entonces la energía interna será función de la cantidad de moles,  $U = U(S, V, N)$ , donde  $N$  son los moles de cada componente en el sistema  $N = (N_1, N_2, \dots, N_{nc})$  y la diferencial total de  $U$  es:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \sum_{i=1}^{nc} \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_{j \neq i}} dN_i \quad (1.5)$$

Donde  $nc$  es el número de componentes presentes en el sistema y  $N_{j \neq i}$  indica que permanecen constantes los moles de todos componentes excepto el componente  $i$ . La definición del potencial químico es:

$$\hat{\mu}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_{j \neq i}}$$

Al sustituir en la ecuación 1.5, se obtiene la siguiente expresión para un sistema abierto:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i dN_i \quad (1.6)$$

## 1.2 Entalpía

La Entalpía es una propiedad termodinámica definida por:

$$H = U + PV \quad (1.7)$$

Donde  $H$  es la entalpía,  $U$  es la energía interna,  $P$  es la presión y  $V$  es el volumen. A partir de esta definición, se puede escribir:

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (1.8)$$

Al sustituir la ecuación (1.6) en (1.8) finalmente se obtiene:

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i dN_i \quad (1.9)$$

### 1.3 Derivadas de funciones termodinámicas

Al derivar la ecuación 1.6, respecto al volumen a T y N constantes se tiene lo siguiente:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} - P \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_{T,N} + \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i \left(\frac{\partial N_i}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (1.10)$$

La derivada parcial del volumen con respecto al volumen vale uno y la derivada del potencial químico vale cero porque los moles permanecen constantes, por tanto se obtiene:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} - P \quad (1.11)$$

Al utilizar la relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (1.12)$$

Se sustituye en la ecuación 1.10 y queda como:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} - P \quad (1.13)$$

Para este trabajo se utilizarán ecuaciones de estado explícitas para la presión donde  $P$  es función de temperatura, volumen y moles:

$$P = P(T, V, N) \quad (1.14)$$

## 1.4 Propiedades Residuales

Sea  $M$  una propiedad extensiva real tal como:  $M = \{U, H, S, G, A, V, \dots\}$  y  $M^\neq$  se representa por el superíndice  $\neq$  es una propiedad extensiva para un gas ideal:  $M^\neq = \{U^\neq, H^\neq, S^\neq, G^\neq, A^\neq, V^\neq, \dots\}$  una de las propiedades residuales se define como la diferencia entre la propiedad real del fluido y la propiedad del gas ideal en las mismas condiciones de temperatura, presión y composición. Para la entalpía se tiene [2]:

$$H - H^\neq = \Delta H_{res} = H(T, P, N_i) - H^\neq(T, P, N_i) \quad i = 1, 2, 3, \dots, nc \quad (1.15)$$

La ecuación de la entalpía a partir de la ecuación 1.7, para un gas ideal está representada por:

$$H^\neq = U^\neq + PV^\neq \quad (1.16)$$

## 1.5 Expresión de la entalpía a partir de propiedades residuales

Al hacer uso de la ecuación de estado del gas ideal  $PV=NRT$  se tiene que:

$$P = \frac{NRT}{V} \quad (1.17)$$

Y su derivada respecto a la presión es:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{NR}{V} \quad (1.18)$$

Al sustituir en la ecuación 1.13:

$$\left(\frac{\partial U^\ddagger}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{TNR}{V} - \frac{TNR}{V} = 0 \quad (1.19)$$

Al restar las ecuaciones 1.13 y 1.19:

$$\left(\frac{\partial U - U^\ddagger}{\partial V}\right)_{T,N} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} - P \quad (1.20)$$

La ecuación 1.20 se integra desde el volumen real hasta un volumen muy grande; el límite del volumen tiene a infinito y las propiedades del fluido real se aproximan a las propiedades del gas ideal:

$$\int_{\infty}^V \left(\frac{\partial U - U^\ddagger}{\partial V}\right)_{T,N} dV = \int_{\infty}^V \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} - P\right) dV \quad (1.21)$$

Como  $U$  tiende a  $U^\ddagger$  cuando  $V \rightarrow \infty$  la ecuación 1.21 queda como:

$$(U - U^\ddagger) = \int_{\infty}^V \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} - P\right) dV \quad (1.22)$$

Para obtener la entalpía residual se resta la ecuación 1.7, y la ecuación 1.16:

$$H = U + PV$$

---


$$H^\ddagger = U^\ddagger - NRT$$

---


$$H - H^\ddagger = (U - U^\ddagger) + PV - NRT$$

Al sustituir la ecuación 1.22 se tiene:

$$H - H^\# = \int_{\infty}^v \left( T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v,N} - P \right) dv + PV - NRT \quad (1.23)$$

Donde la diferencia de la entalpía real y la entalpía del gas ideal es la entalpía residual. Finalmente, al dividir la ecuación 1.23 entre el número total de moles se transforma en:

$$h - h^\# = \Delta h_{res} = \int_{\infty}^v \left( T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v,N} - P \right) dv + Pv - RT \quad (1.24)$$

Por lo tanto, la ecuación a utilizar en este trabajo para calcular la entalpía se expresa de la siguiente manera:

$$h = h^\# + \int_{\infty}^v \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v,N} - P \right] dv + Pv - RT \quad (1.25)$$

Se define la variable  $I_h$  como:

$$I_h = \int_{\infty}^v \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v,N} - P \right] dv \quad (1.26)$$

Finalmente la ecuación 1.24 queda así:

$$h = h^\# + I_h + Pv - RT \quad (1.27)$$

## CAPÍTULO 2

### CÁLCULO DE LA ENTALPÍA CON ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS

Las ecuaciones de estado de tipo van der Waals o Ecuaciones de Estado Cúbicas, son ampliamente utilizadas en ingeniería por ser sencillas y por no tener un costo computacional alto en su uso. Dentro de esta familia de ecuaciones de estado están las tres ecuaciones seleccionadas para este trabajo, y a continuación se muestran junto con la expresión para el cálculo de entalpía.

#### 2.1 PENG- ROBINSON (PR)

La ecuación de Peng – Robinson (PR) está dada por [8]:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (2.0)$$

Donde  $P$  es la presión,  $v$  es el volumen molar,  $T$  es la temperatura del sistema,  $R$  es la constante universal de los gases,  $a$  es el parámetro atractivo y  $b$  es el co- volumen del fluido.

El parámetro  $b$  es independiente de la temperatura y se calcula utilizando la temperatura crítica ( $T_c$ ) y la presión crítica ( $P_c$ ):

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.1)$$

El parámetro  $a$  es dependiente de la temperatura  $\alpha(T)$  y está dada por la siguiente ecuación [8,10]:

$$\alpha = \left[ 1 + m \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (2.2)$$

Donde:

$$a = 0.457235 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha \quad (2.3)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226w - 0.26994w^2 \quad (2.4)$$

Styjek y Vera [9] correlacionaron  $m$  con el factor acéntrico  $w$  con el mismo método usado por Peng-Robinson:

$$m = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \quad (2.5)$$

Para el presente trabajo se utilizará la expresión de Stryjek y Vera.

$$\frac{d\alpha(T)}{dT} = \frac{\sqrt{\alpha}}{T} \left[ -m \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right]$$

$$\frac{da(T)}{dT} = a_c \frac{d\alpha(T)}{dT}$$

## 2.2 PENG-ROBINSON-FITTED (PR-F)

La Ecuación de Estado PR-F [6][11] es la EOS de Peng-Robinson, donde las propiedades críticas y el factor acéntrico de los componentes puros son tratados como parámetros de regresión, denotados como  $T_c'$ ,  $P_c'$  y  $\omega'$ ; estos se obtienen mediante el ajuste simultáneo de la presión de vapor y densidad del líquido saturado del componente puro. Por ello, la  $T_c'$  y  $P_c'$  no corresponden a los valores experimentales del punto crítico, sino que son parámetros de ajuste.

## 2.3 PENG-ROBINSON-FITTED-PROPUESTA (PR-F-PROP)

Para la ecuación de Peng-Robinson-Fitted-Propuesta está basado en la dependencia de la temperatura de los parámetros ( $T_c^*$ ,  $P_c^*$ ,  $\omega^*$ ) de la ecuación de estado Peng-Robinson-Fitted-Modificada [7]. Está representada por:

$$P = \frac{RT}{v - b(T)} - \frac{a(T)}{v(v + b(T)) + b(T)(v - b(T))} \quad (2.6)$$

Donde:

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (2.7)$$

$$b(T) = b_c \xi(T) \quad (2.8)$$

$$a_c = 0.457235 \left( \frac{(RT_c^*)^2}{P_c^*} \right) \quad (2.9)$$

$$b_c = 0.077796 \frac{RT_c^*}{P_c^*} \quad (2.10)$$

Para este trabajo la condición de temperatura será subcrítica, esto es  $T \leq T_c^*$ :

$$Tr^* = \frac{T}{T_c^*} \quad (2.11)$$

$$\alpha(T) = 1 + C_1 \left(1 - \frac{T}{T_c^*}\right) + C_2 \left(1 - \frac{T}{T_c^*}\right)^2 \quad (2.12)$$

$$\frac{d\alpha(T)}{dT} = -\left(\frac{C_1}{T_c}\right) + 2C_2 \left(-\frac{1}{T_c} + \frac{T}{T_c^2}\right) \quad (2.13)$$

$$\xi(T) = 1 + C_3 \left(1 - \frac{T}{T_c^*}\right) + C_4 \left(1 - \frac{T}{T_c^*}\right)^2 \quad (2.14)$$

$$\frac{d\xi(T)}{dT} = -\left(\frac{C_3}{T_c}\right) + 2C_4 \left(-\frac{1}{T_c} + \frac{T}{T_c^2}\right) \quad (2.15)$$

$$\frac{da(T)}{dT} = a_c \frac{d\alpha(T)}{dT} \quad (2.16)$$

$$\frac{db(T)}{dT} = b_c \frac{d\xi(T)}{dT} \quad (2.17)$$

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 [4].

En la tabla 2.1, se muestran los resultados de PR-f-prop junto con los resultados de PR y PR-f obtenidos por Hinojosa-Gómez *et. al* [7].

Tabla 2.1 Parámetros de componente puro para las Ecuaciones de Estado Cúbicas utilizadas.

	PR			PR-F			PR-F-PROP						
	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)	$\omega$	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)	$\omega$	$T_c^*$ (K)	$P_c^*$ (bar)	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	
metano	190.6	46.0	0.115	189.6	43.5	0.0082	193.3	48.9	0.8467	-	0.7028	-0.6869	
propano	369.8	42.5	0.1523	369.8	41.8	0.1552	376.1	46.8	1.1101	-	0.7642	-0.9289	
n-butano	425.1	38.0	0.2002	424.4	37.2	0.2034	432.6	42.0	1.1724	-	0.7483	-0.9673	
n-pentano	469.7	33.7	0.2515	469.4	33.6	0.2567	475.3	37.4	1.276	-	0.6695	-0.8512	
n-hexano	507.6	30.3	0.3013	509.1	30.6	0.2976	514.2	34.0	1.3553	-	0.6693	-0.8957	
n-heptano	540.2	27.4	0.3495	541.4	28.0	0.3541	544.8	31.0	1.4551	-	0.6513	-0.898	
n-octano	568.7	24.9	0.3996	573.6	26.2	0.3839	573.6	28.0	1.4803	-	0.5622	-0.8285	
n-nonano	594.6	22.9	0.4435	998.8	24.3	0.4383	598.6	26.1	1.5937	-	0.5871	-0.8905	
n-decano	617.7	21.1	0.4923	623.0	22.6	0.4805	624.5	24.2	1.6176	-	0.5872	-0.9633	
n-undecano	639.0	19.5	0.5303	645.3	21.1	0.5194	646.9	22.4	1.6243	-	0.536	-0.9478	
n-dodecano	658.0	18.2	0.5764	665.7	19.9	0.5555	666.8	21.1	1.6979	-	0.5449	-0.982	
n-tridecano	675.0	16.8	0.6174	683.1	18.7	0.5994	688.0	19.8	1.709	-	0.6088	-1.2233	
n-tetradecano	693.0	15.7	0.6430	701.0	17.7	0.6342	700.1	18.5	1.7883	-	0.4773	-0.9551	
n-pentadecano	708.0	14.8	0.6863	717.5	16.9	0.6673	715.9	17.5	1.8480	-	0.474	-0.9635	
n-hexadecano	723.0	14.0	0.7174	732.7	16.1	0.7004	732.4	16.7	1.873	-	0.4855	-1.0437	
n-heptadecano	736.0	13.4	0.7697	746.7	15.3	0.7394	745.6	15.8	1.9228	-	0.4445	-0.9904	
n-octadecano	747.0	12.7	0.8114	758.9	14.6	0.7717	754.8	14.8	1.8920	-	0.2626	-0.6824	
n-nonadecano	758.0	12.1	0.8522	770.5	13.9	0.8006	769.4	14.4	1.9366	-	0.42	-1.0401	
n-eicosano	768.0	11.6	0.9069	781.5	13.3	0.8506	779.0	13.6	2.0471	-	0.3903	-1.0056	
metanol	512.5	80.8	0.5658	531.2	98.4	0.4595	524.9	101.0	1.4424	0.2524	0.2532	-0.3495	
etanol	514.0	61.4	0.6436	520.0	67.0	0.6113	525.6	73.6	1.5757	0.8272	0.5114	-0.6392	
1-propanol	536.8	51.7	0.6204	534.1	53.7	0.6747	543.1	61.7	1.9218	0.7417	0.8815	-1.1848	
1-butanol	563.0	44.1	0.5895	557.7	45.6	0.6779	575.6	53.6	1.7544	1.086	1.0461	-1.4493	
1-pentanol	588.1	39.0	0.5731	571.2	39.4	0.6667	600.4	46.5	1.7857	0.8547	1.0557	-1.5103	
1-hexanol	610.3	34.2	0.5764	609.5	39.1	0.6478	630.5	42.3	1.5835	1.2831	1.0812	-1.5722	
1-heptanol	632.6	30.0	0.567	629.7	32.1	0.6554	661.9	37.3	1.6002	1.0992	1.0816	-1.63	
1-octanol	652.5	27.8	0.5829	649.0	29.1	0.6687	675.6	33.8	1.5527	0.903	1.0552	-1.6843	
1-nonanol	670.7	25.3	0.5997	670.4	27.3	0.6654	690.8	31.0	1.5892	1.0912	0.9417	-1.419	
1-decanol	687.3	23.2	0.6219	687.0	24.7	0.69	698.5	27.3	1.8486	0.5668	0.8964	-1.4851	
1-undecanol	703.6	21.5	0.6247	703.9	23.0	0.6876	720.6	25.7	1.6192	0.8163	0.897	-1.575	
1-dodecanol	719.4	19.9	0.6664	722.4	21.7	0.7082	730.3	23.5	1.9719	0.3221	0.9006	-1.5926	
1-tridecanol	734.0	19.4	0.7124	737.9	20.3	0.7214	746.2	22.0	1.9214	0.3228	0.7927	-1.4472	

Tabla 2.1 (continuación) Parámetros de componente puro para las Ecuaciones de Estado Cúbicas utilizadas.

	PR			PR-F			PR-F-PROP					
	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)	$\omega$	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)	$\omega$	$T_c^*$ (K)	$P_c^*$ (bar)	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$
1-pentadecanol	759.0	17.0	0.7797	765.1	17.9	0.7721	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	780.2	18.0	2.1326	0.0023	0.7363	-1.505
1-heptadecanol	780.0	15.0	0.8492	786.5	15.8	0.8251	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	797.2	16.0	2.3018	-0.2606	0.6707	-1.4888
1-nonadecanol	799.0	13.8	0.9082	807.0	14.4	0.9634	805.2	15.1	2.4615	-0.7227	0.7193	-1.6951
1-eicosanol	809.0	13.0	0.9183	817.2	13.8	0.881	817.0	14.5	2.3573	-0.429	0.6877	-1.6367
cetona	508.2	47.0	0.3065	519.5	54.4	0.2739	520.1	55.3	0.9053	0.2508	0.1602	-0.287
Metil-etil.cetona	535.5	41.5	0.3234	543.2	45.6	0.3014	544.6	46.6	1.0047	0.1833	0.2489	-0.4563
2-pentanona	561.1	36.9	0.3433	566.0	30.7	0.3393	571.0	42.8	1.3229	0.0208	0.5767	-0.8687
2-hexanona	587.6	32.9	0.3846	593.4	35.2	0.3726	598.8	37.7	1.3165	0.1188	0.5406	-0.834
3-hexanona	582.8	33.2	0.3801	587.8	35.3	0.3718	594.5	38.1	1.3112	0.1745	0.5716	-0.8452
2-heptanona	611.4	29.4	0.4190	615.9	31.3	0.4158	621.8	33.5	1.4099	0.0182	0.5660	-0.9498
3-heptanona	606.6	29.2	0.4076	612.2	31.8	0.4156	621.6	34.6	1.3099	0.3353	0.619	-0.9481
4-heptanona	602.0	29.2	0.4120	608.1	31.2	0.3943	611.3	33.0	1.3483	0.0582	0.5043	-0.8585
2-octanona	632.7	26.4	0.4549	637.3	28.5	0.4560	642.1	30.4	1.4971	0.0229	0.6062	-1.0609
3-octanona	627.7	27.0	0.4406	633.5	29.2	0.4394	641.3	31.6	1.399	0.3005	0.6140	-0.9233
4-octanona	623.8	27.0	0.4204	624.9	28.6	0.4625	637.9	31.6	1.3736	0.4298	0.7491	-1.1787
2-nonanona	652.5	24.1	0.4979	656.5	26.3	0.5079	662.6	28.3	1.565	0.1617	0.6384	-1.0936
3-nonanona	648.1	24.5	0.4629	651.6	26.4	0.4840	661.9	28.7	1.4105	0.3573	0.6518	-1.0787
4-nonanona	643.7	24.5	0.4988	647.1	25.8	0.5038	652.9	37.5	1.5298	0.0712	0.6198	-1.1431
5-nonanona	640.0	23.2	0.5137	651.1	26.1	0.4827	656.4	27.4	1.3092	0.3814	0.3955	-0.6874
benceno	562.1	49.0	0.2103	563.8	49.3	0.2119	568.0	53.7	1.175		0.6109	-0.7661
Dióxido de azufre	430.8	78.8	0.2454	429.0	79.1	0.2762	435.9	88.1	1.2523		0.6708	-0.935
Diethyl éter	466.7	36.4	0.2811	468.0	37.2	0.2902	470.6	40.7	1.3603		0.6407	-0.8157

## 2.4 EXPRESIONES DE LA ENTALPÍA

De la ecuación 1.26:

$$I_h = \int_{\infty}^v \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right) - P \right]$$

Con la ecuación de PR-F-PROP Se propone encontrar la ecuación de la entalpía, para lo cual se necesita encontrar el siguiente término dentro de la integral:

$$\left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right) - P \right] dv$$

A partir de la ecuación 2.6:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right) = \frac{R(v-b) - RT \frac{db}{dT}}{(v-b)^2} - \frac{\frac{da}{dT}(v^2 + 2vb - b^2)}{(v^2 + 2vb - b^2)^2} + \frac{a(-2v \frac{db}{dT} - 2b \frac{db}{dT})}{(v^2 + 2vb - b^2)^2}$$

Al sustituir en el término dentro de la integral:

$$\begin{aligned} & \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right) - P \right] dv \\ &= \frac{RT}{v-b} dv + \frac{RT^2 \frac{db}{dT}}{(v-b)^2} dv - \frac{T \frac{da}{dT}}{v^2 + 2vb - b^2} dv - \frac{2avT \frac{db}{dT}}{(v^2 + 2vb - b^2)^2} dv \\ & \quad - \frac{2abT \frac{db}{dT}}{(v^2 + 2vb - b^2)^2} dv - \frac{RT}{v-b} dv + \frac{a}{v^2 + 2vb - b^2} dv \end{aligned}$$

Finalmente la integral queda como sigue:

$$\begin{aligned}
& \int_{\infty}^v \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right) - P \right] dv \\
&= RT^2 \frac{db}{dT} \int_{\infty}^v \frac{dv}{(v-b)^2} - T \frac{da}{dT} \int_{\infty}^v \frac{dv}{v^2 + 2vb - b^2} \\
&- 2aT \frac{db}{dT} \int_{\infty}^v \frac{v dv}{(v^2 + 2vb - b^2)^2} - 2abT \frac{db}{dT} \int_{\infty}^v \frac{dv}{(v^2 + 2vb - b^2)^2} \\
&+ a \int_{\infty}^v \frac{dv}{v^2 + 2vb - b^2}
\end{aligned}$$

El resultado final de la primera expresión de la entalpía, que se llamará  $I_h$ , y se muestra a continuación:

$$\begin{aligned}
& \int_{\infty}^v \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right) - P \right] dv = I_h \\
&= -RT^2 \frac{db}{dT} \left( \frac{1}{v-b} \right) - T \frac{da}{dT} \left[ \frac{1}{2\sqrt{2}b} \ln \left( \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} \right) \right] \\
&- 2aT \frac{db}{dT} \left[ -\frac{1}{2(v^2 + 2vb - b^2)} - \frac{\sqrt{2}(v+b)}{(v^2 + 2bv - b^2)} \right. \\
&- \left. \frac{1}{2b} \ln \left( \frac{v+b(1-\sqrt{2})}{v+b(1+\sqrt{2})} \right) \right] \\
&- 2abT \frac{db}{dT} \left[ \frac{\sqrt{2}(v+b)}{b(v^2 + 2vb - b^2)} + \frac{1}{2b^2} \ln \left( \frac{v+b(1-\sqrt{2})}{v+b(1+\sqrt{2})} \right) \right] \\
&+ a \left[ \frac{1}{2\sqrt{2}b} \ln \left( \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} \right) \right] \tag{2.18}
\end{aligned}$$

La ecuación 2.18 se utiliza en la ecuación 1.27 para encontrar la entalpía:

$$h = h^\# - I_h + Pv - RT$$

Para la ecuación de estado cúbica de PR Y PR-f la ecuación de la entalpía utilizada es la ecuación 2.19 con  $\frac{db}{dT} = 0$ .

El resultado final de la primera expresión de la entalpía, que se llamará  $I_h$  se muestra a continuación:

$$\int_{\infty}^v \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right) - P \right] dv = I_h$$

$$= -T \frac{da}{dT} \left[ \frac{1}{2\sqrt{2}b} \ln \left( \frac{v + b(1 + \sqrt{2})}{v + b(1 - \sqrt{2})} \right) \right] + a \left[ \frac{1}{2\sqrt{2}b} \ln \left( \frac{v + b(1 + \sqrt{2})}{v + b(1 - \sqrt{2})} \right) \right]$$

(2.19)

Se utiliza la ecuación 1.27:

$$h = h^{\neq} - I_h + Pv - RT$$

(2.20)

## CAPITULO 3

### PROGRAMACIÓN COMPUTACIONAL EN FORTRAN

El objetivo de este trabajo es comparar la predicción de la entalpía de vaporización ( $\Delta h_{\text{vap}}$ ) calculada con las ecuaciones de estado de PR, PR-F y PR-F-PROP contra los datos experimentales de 55 sustancias no polares y polares. Los datos experimentales de  $\Delta h_{\text{vap}}$  provienen de la base de datos DIPPR [14].

Para lograr este objetivo, se desarrollaron rutinas en FORTRAN; que se describe a continuación:

La rutina principal llamada RUTINACP (rutina componente principal) consta de dos subrutinas, la primera llamada FLASH la cual, dada una temperatura, calcula la presión de vapor ( $P_N$ ), el volumen molar de líquido saturado ( $v^L$ ) y el volumen molar de vapor saturado ( $v^V$ ); Por medio de la Solución de la ecuación de estado cúbica; expresada en términos del factor de compresibilidad ( $Z$ ), que se encuentra en función de la temperatura ( $T$ ), la presión ( $P$ ) y el volumen molar ( $v$ ).

Los datos de entrada a esta rutina por componente son:

- $T_C, P_C, \omega$  para PR
- $T'_C, P'_C, \omega$  para PR-F
- $T_C^*, P_C^*, c_1, c_2, c_3, c_4$  para PR-F-PROP
- La temperatura a la que se buscará encontrar la presión de vapor ( $P^\circ = P_N$ )

La ecuación de estado cúbica en términos del factor de compresibilidad es [2]:

$$Z^3 - [1 - (u - 1)B]Z^2 + [A - uB - uB^2 + wB^2]Z - [AB + uB^2 + wB^3] = 0 \quad (3.1)$$

Donde A y B:

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (3.2)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3.3)$$

Y  $u=2$  y  $w=-1$  para la ecuación de PR. La ecuación 3.1 se resuelve analíticamente como se muestra a continuación [2]:

$$\alpha = 1 - (u - 1)B \quad (3.4)$$

$$\beta = A - uB - uB^2 + wB^2 \quad (3.5)$$

$$\gamma = AB + wB^2 + wB^3 \quad (3.6)$$

$$C = 3\beta - \alpha^2 \quad (3.7)$$

$$D = -\alpha^3 + 4.5\alpha\beta - 13.5\gamma \quad (3.8)$$

$$Q = C^3 + D^2 \quad (3.9)$$

si  $Q \leq 0$  se calcula:

$$\theta = \text{ARCOS} \left[ -D/\sqrt{-C^3} \right] \quad (3.10)$$

PARA LÍQUIDO:

$$Z^L = \frac{1}{3} \left[ \alpha + 2\sqrt{-C} * \text{COS} \left( \frac{\theta}{3} + 120^\circ \right) \right] \quad (3.11)$$

PARA VAPOR:

$$Z^V = \frac{1}{3} \left[ \alpha + 2\sqrt{-C} * \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) \right] \quad (3.12)$$

Con los valores de  $Z^L$  y  $Z^V$  se obtiene los volúmenes molares del líquido y vapor respectivamente:

$$v^L = \frac{Z^L P}{RT} \quad (3.13)$$

Y

$$v^V = \frac{Z^V P}{RT} \quad (3.14)$$

Para el cálculo de la Fugacidad del líquido:

$$f^L = P \varphi^L \quad (3.15)$$

Donde  $\varphi$  es el coeficiente de fugacidad del líquido

$$\varphi^L = \left[ \frac{RT}{P(v^L - b)} \right] \exp \left[ \left( \frac{Pv^L}{RT} - 1 \right) - \left( \frac{a}{RTb} \right) L \right] \quad (3.16)$$

$$L = \left[ \frac{1}{2\sqrt{2}} \right] \ln \left[ \frac{2v^L + (2 + 2\sqrt{2})b}{2v^L + (2 - 2\sqrt{2})b} \right] \quad (3.17)$$

Para el cálculo de la Fugacidad del vapor:

$$f^V = P \varphi^V \quad (3.18)$$

Donde  $\varphi$  es el coeficiente de fugacidad del vapor:

$$\varphi^V = \left[ \frac{RT}{P(v^V - b)} \right] \exp \left[ \left( \frac{Pv^V}{RT} - 1 \right) - \left( \frac{a}{RTb} \right) L \right] \quad (3.19)$$

$$L = \left[ \frac{1}{2\sqrt{2}} \right] \ln \left[ \frac{2v^V + (2 + 2\sqrt{2})b}{2v^V + (2 - 2\sqrt{2})b} \right]$$

La rutina busca una presión  $P_N$  tal que se cumpla el equilibrio, es decir que el líquido está en equilibrio con el vapor, esto es:

$$f^L = f^V \quad (3.21)$$

Para lograr este objetivo se define una función error, y se busca hacerla cero mediante el método de Newton- Raphson. Para ello se tomaron las siguientes consideraciones:

$$E = f^V - f^L \quad (3.22)$$

Donde  $E$  es el error a la presión  $P$  dada. El método de Newton-Raphson utiliza la derivada de la función  $E$  para actualizar el cálculo. Sin embargo no se cuenta con la derivada analítica, así que se aproximó la derivada numéricamente; es decir:

$$\frac{dE}{dP} \approx m = \frac{E_1 - E}{P_1 - P} \quad (3.23)$$

Entonces la presión nueva  $P_N$  se calcula como:

$$P_N = P - \frac{E}{\frac{E_1 - E}{P_1 - P}}$$
$$P_N = P - \frac{E}{m} \quad (3.24)$$

Este proceso se realiza hasta encontrar un error de  $1 \times 10^{-11}$ .

Una vez obtenida  $P_N$ , que corresponde a la presión de vapor a la temperatura dada; la segunda subrutina llamada ENTALPÍA calcula con cada ecuación cúbica (PR, PR-F y PR-F-PROP), la entalpía del líquido saturado ( $h_{sat}^L$ ) y vapor saturado ( $h_{sat}^V$ ) y finalmente la entalpía de vaporización ( $\Delta h_{vap}$ ).

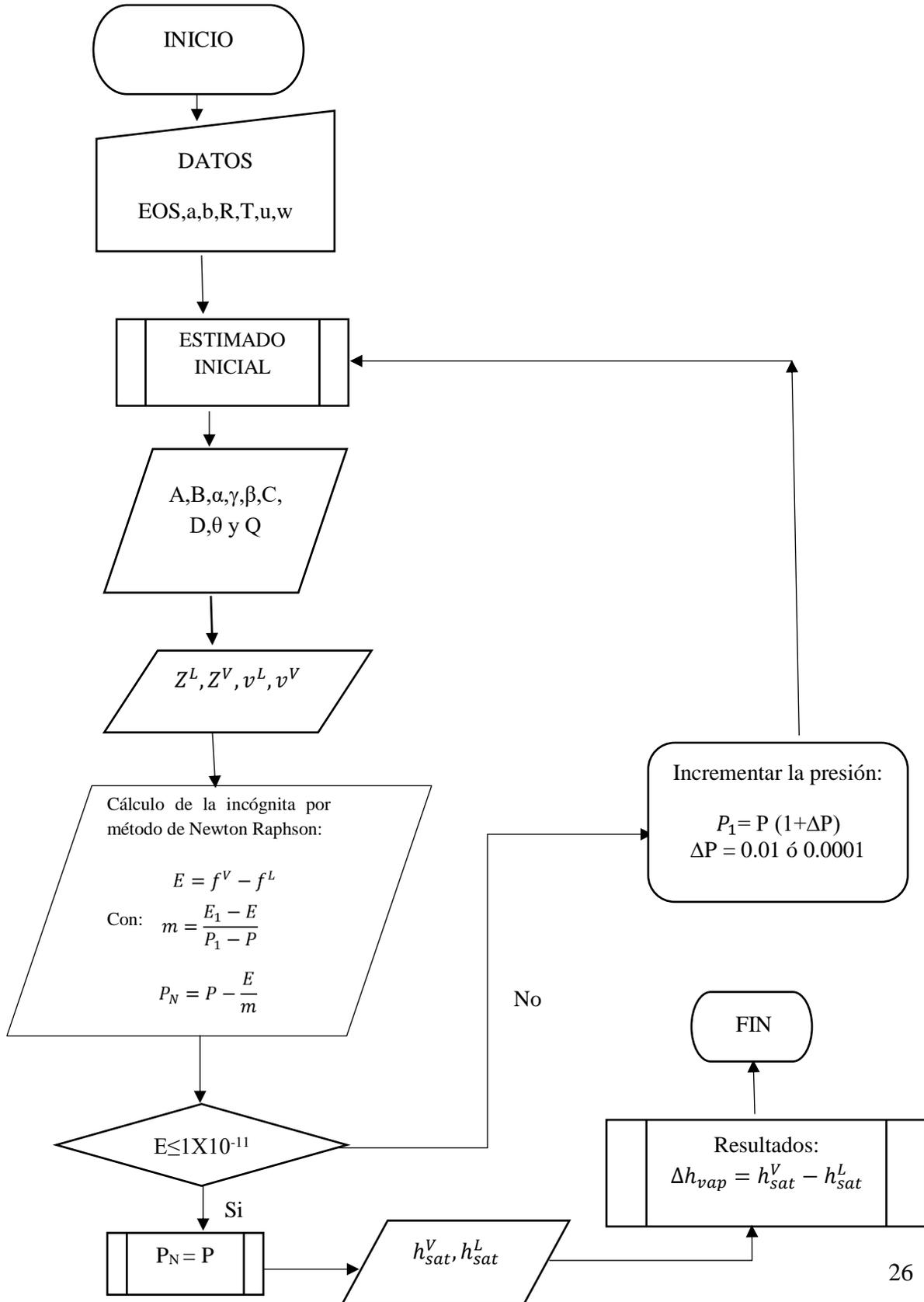
Los datos de entrada son:

- $T, P^\circ, v_{sat}^L, v_{sat}^V$

$$\Delta h_{vap} = h_{sat}^V - h_{sat}^L \quad (3.25)$$

Esto se repetirá para todas las temperaturas a las que se cuentan con datos experimentales para comparar el cálculo con cada ecuación de estado contra datos experimentales.

**Diagrama 1 de cálculo de la entalpía de vaporización.**



## Capítulo 4

### Resultados para las familias de los componentes puros analizados

A continuación se muestran de manera gráfica los resultados obtenidos para la entalpía de vaporización en función de la temperatura de distintos compuestos no polares y polares; desde alcanos, alcoholes, cetonas y otras sustancias, y se comparan con datos experimentales.

Para comparar las predicciones de las tres ecuaciones de estado y los datos experimentales, se utiliza la Desviación Porcentual Absoluta Promedio (%AAD), el cual mide el error promedio de cada modelo expresándolo de la siguiente manera:

$$\%AAD = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|X_{exp} - X_{cal}|}{X_{exp}} \quad (4.1)$$

Donde:

$n$  es el número de datos para la entalpía de vaporización del componente.

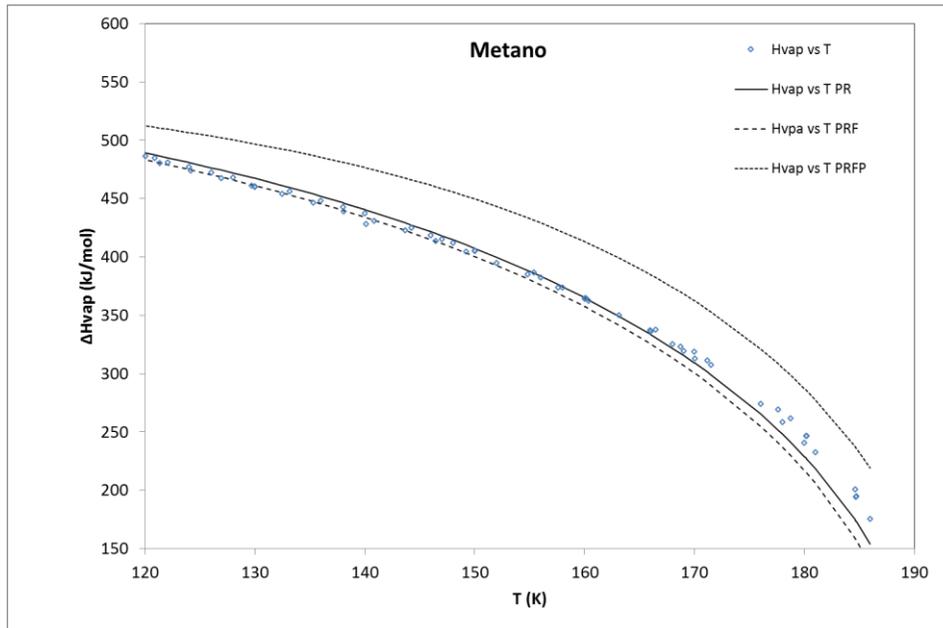
$X_{exp}$  es la entalpía de vaporización de los datos experimentales para el componente.

$X_{cal}$  es la entalpía de vaporización de los datos calculados para el componente.

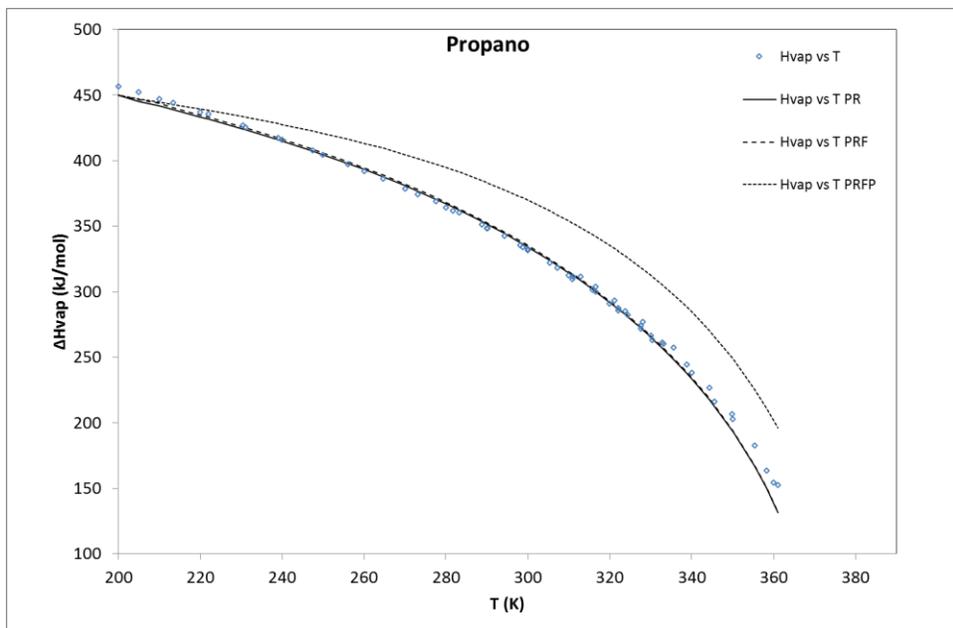
Se analizaron:

- 19 alcanos
- 19 alcoholes
- 15 cetonas
- 2 compuestos diversos

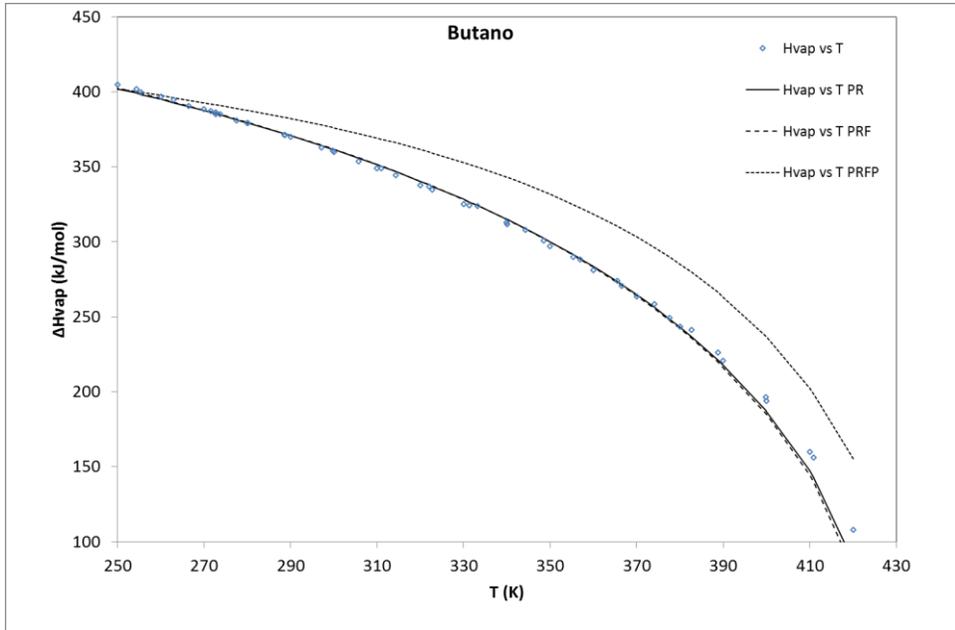
## 4.1 Resultados para Alcanos



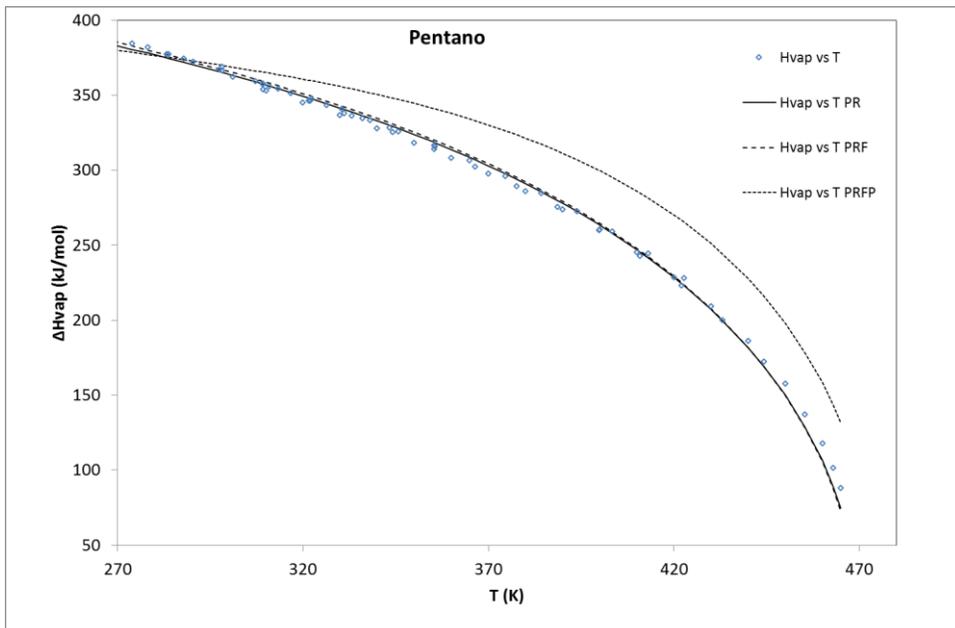
Grafica 1. Entalpía de vaporización vs Temperatura del metano. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



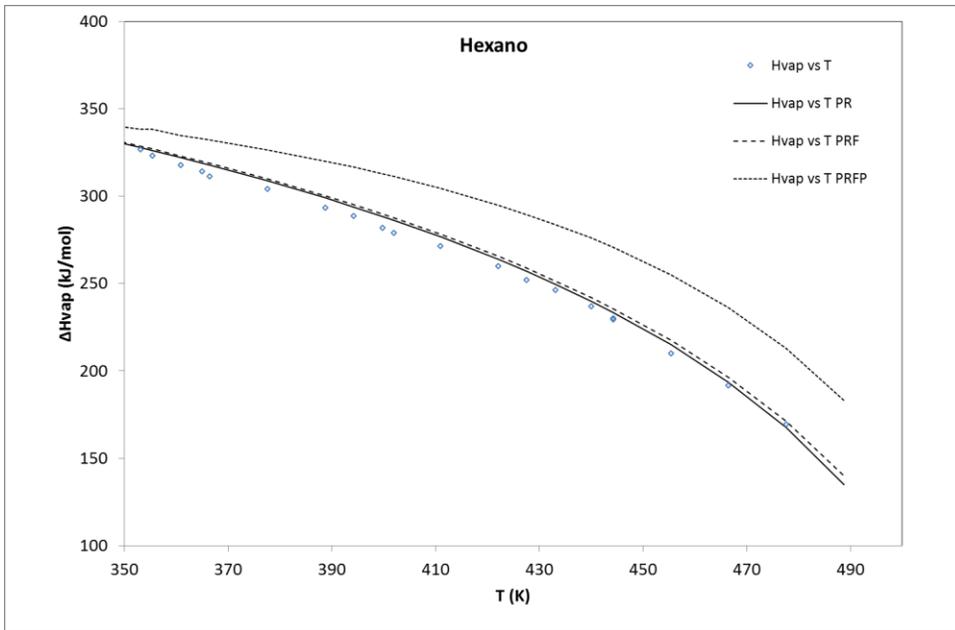
Grafica 2. Entalpía de vaporización vs Temperatura del propano. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



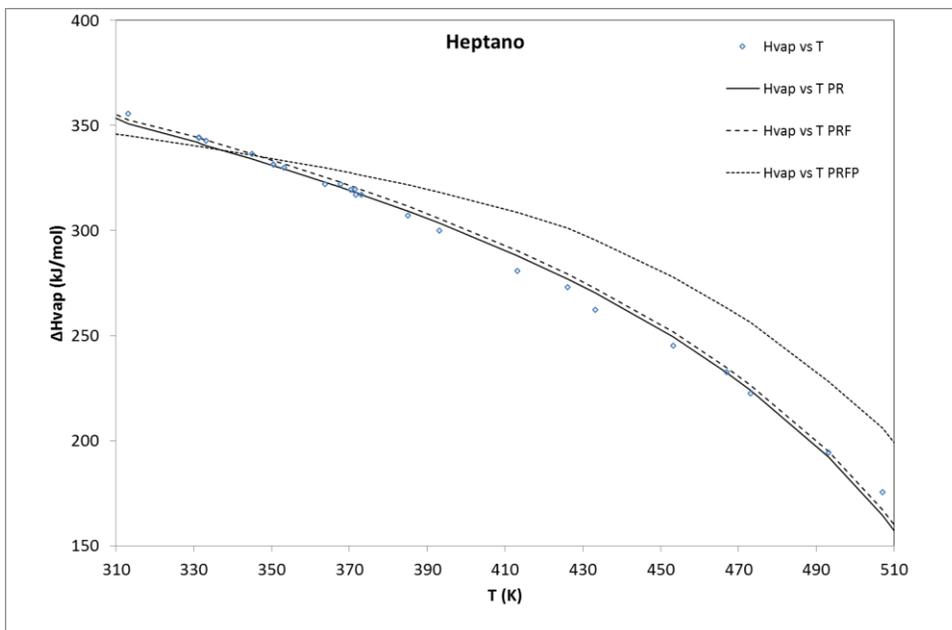
Grafica 3. Entalpía de vaporización vs Temperatura del butano. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



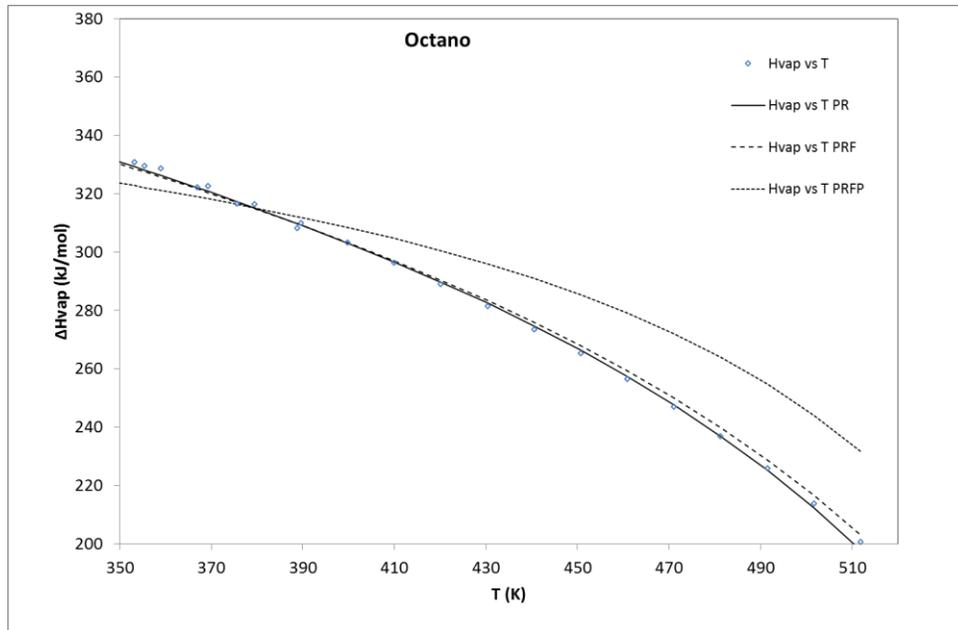
Grafica 4. Entalpía de vaporización vs Temperatura del pentano. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



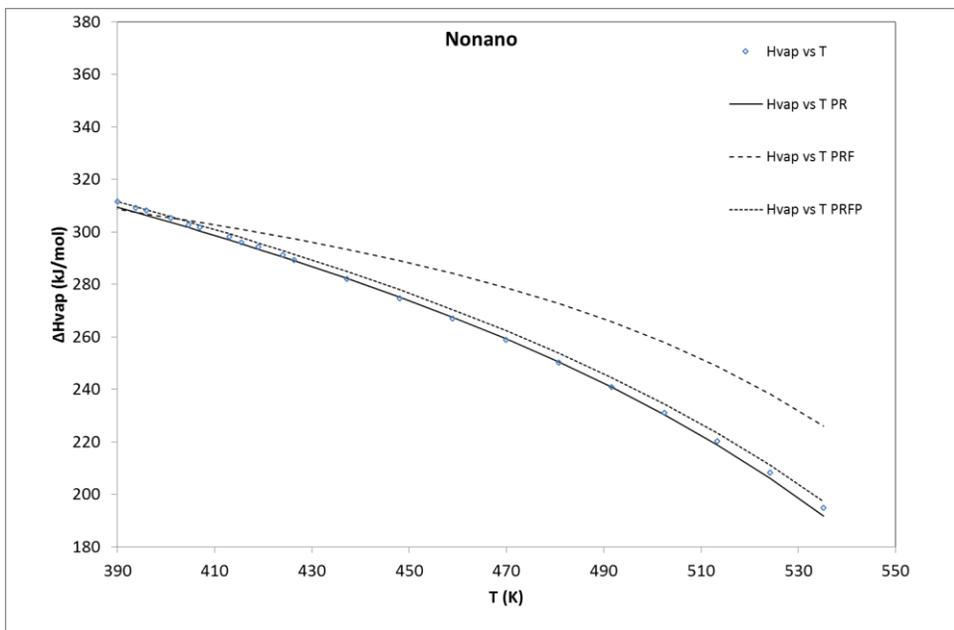
Grafica 5. Entalpía de vaporización vs Temperatura del hexano. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP Símbolos - datos experimentales.



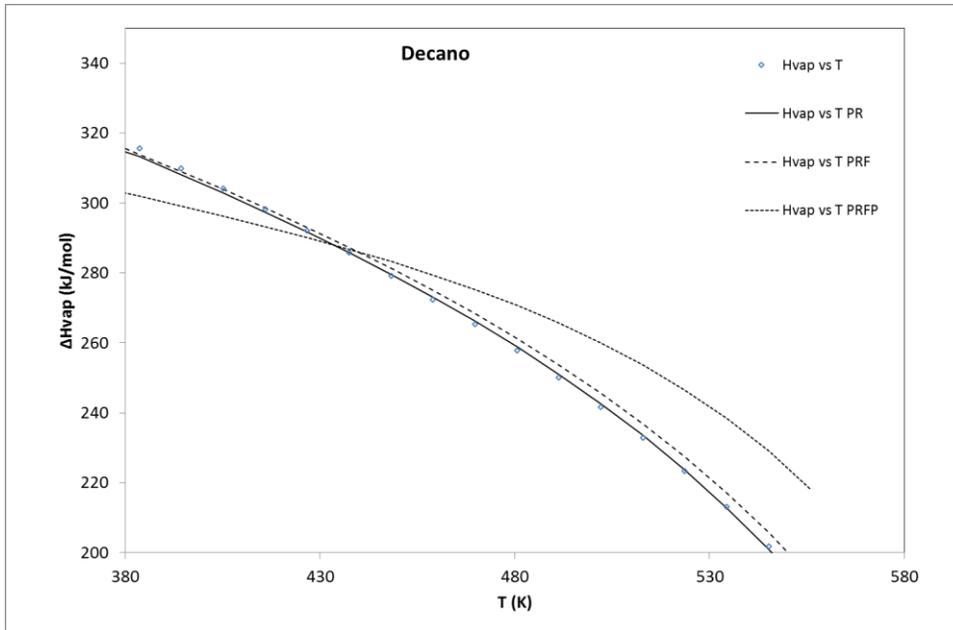
Grafica 6. Entalpía de vaporización vs Temperatura del heptano. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



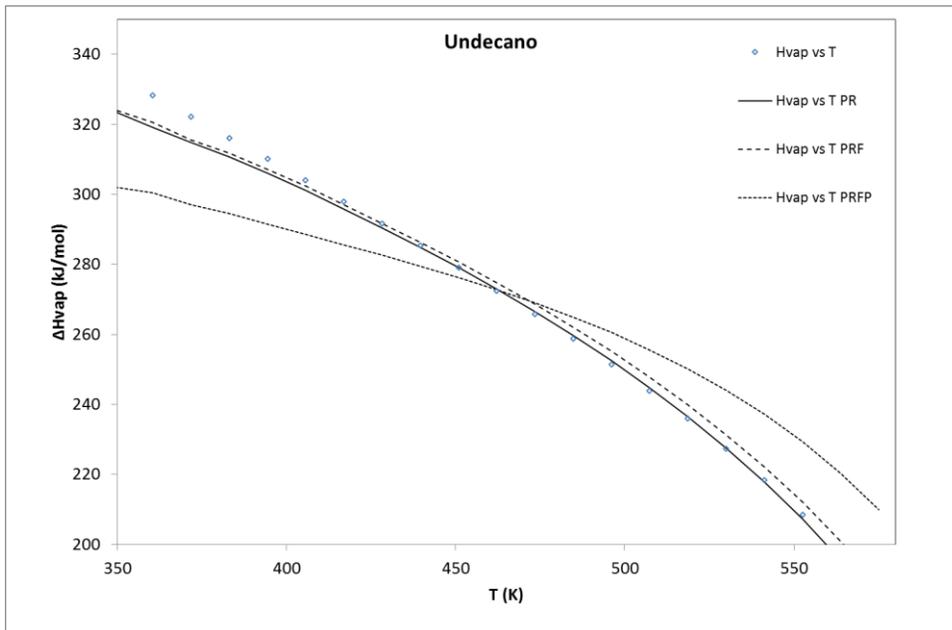
Grafica 7. Entalpía de vaporización vs Temperatura del octano. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



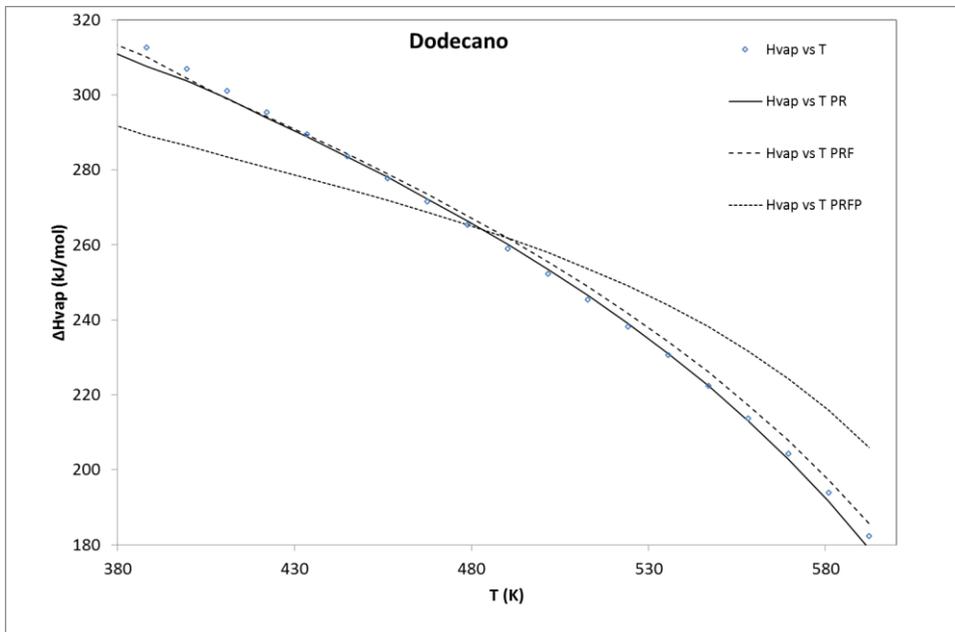
Grafica 8. Entalpía de vaporización vs Temperatura del nonano. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



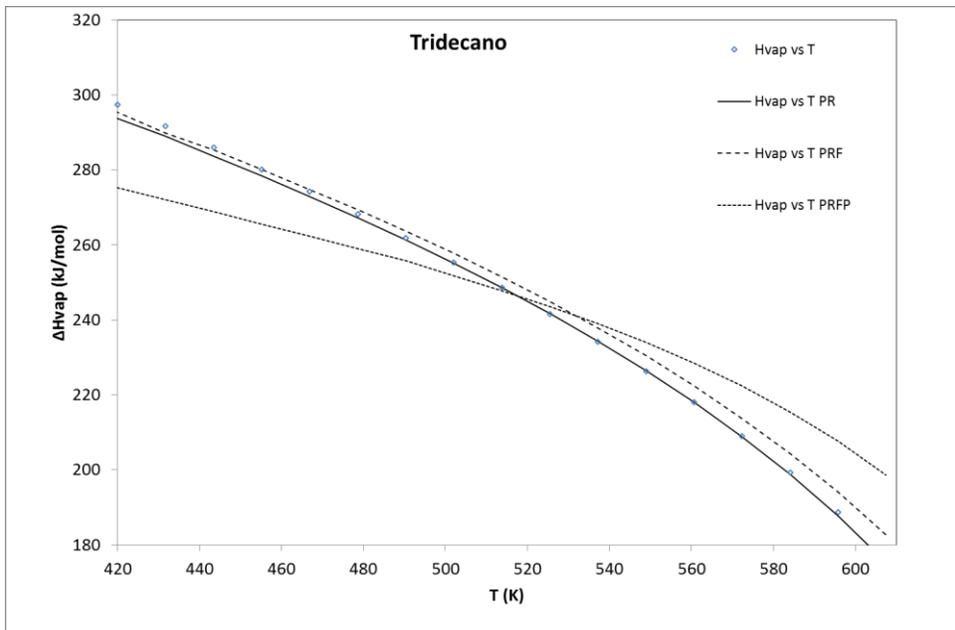
Grafica 9. Entalpía de vaporización vs Temperatura del decano. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



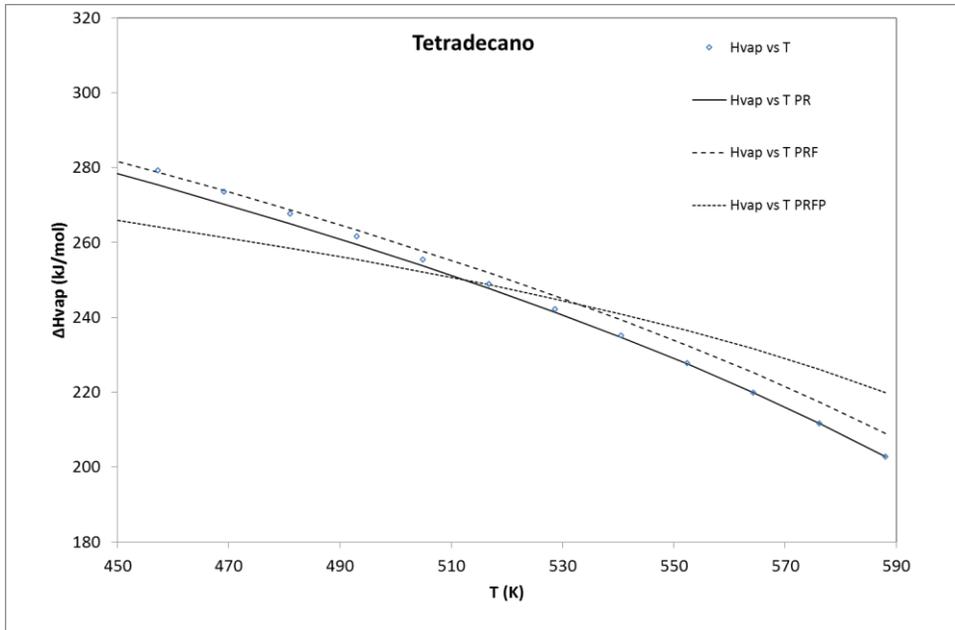
Grafica 10. Entalpía de vaporización vs Temperatura del undecano. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



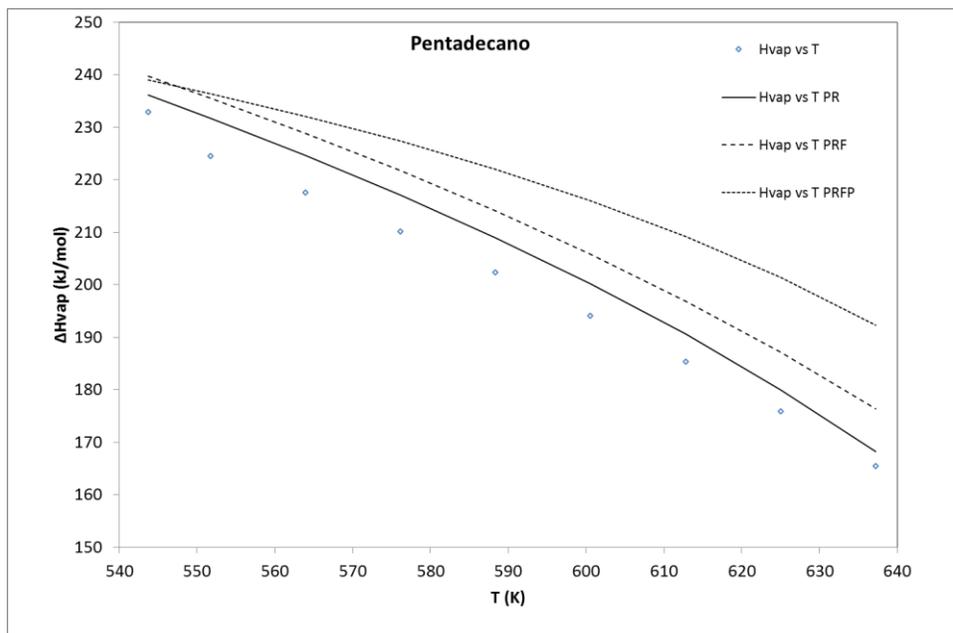
Grafica 11. Entalpía de vaporización vs Temperatura del undecano. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



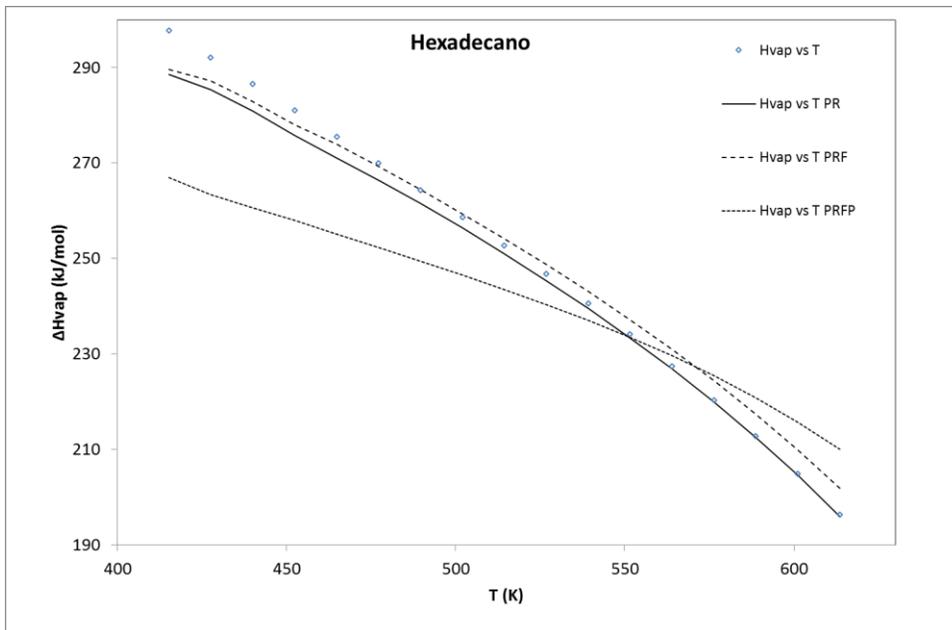
Grafica 12. Entalpía de vaporización vs Temperatura del tridecano. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



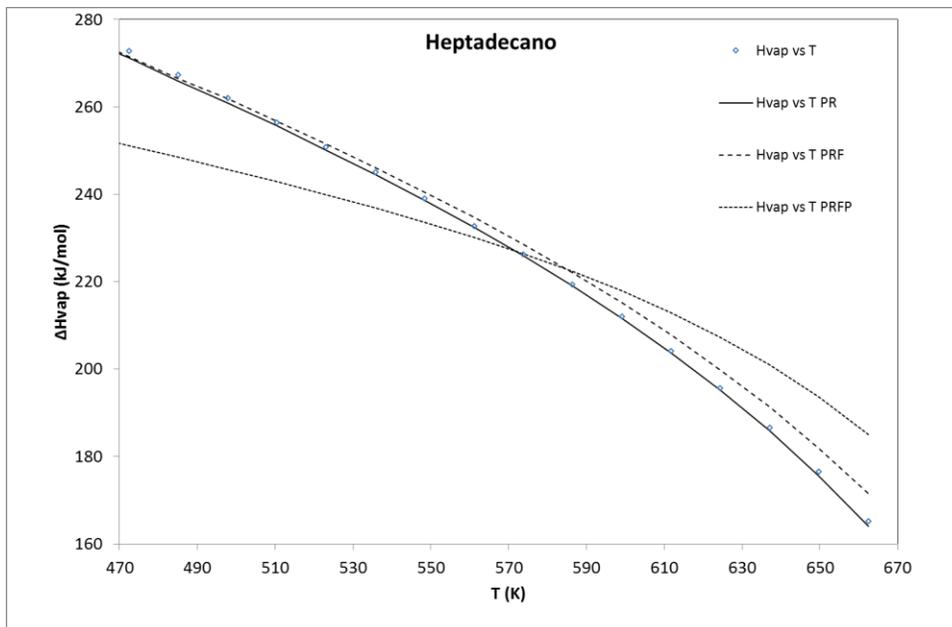
Grafica 13. Entalpía de vaporización vs Temperatura del tetradecano. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



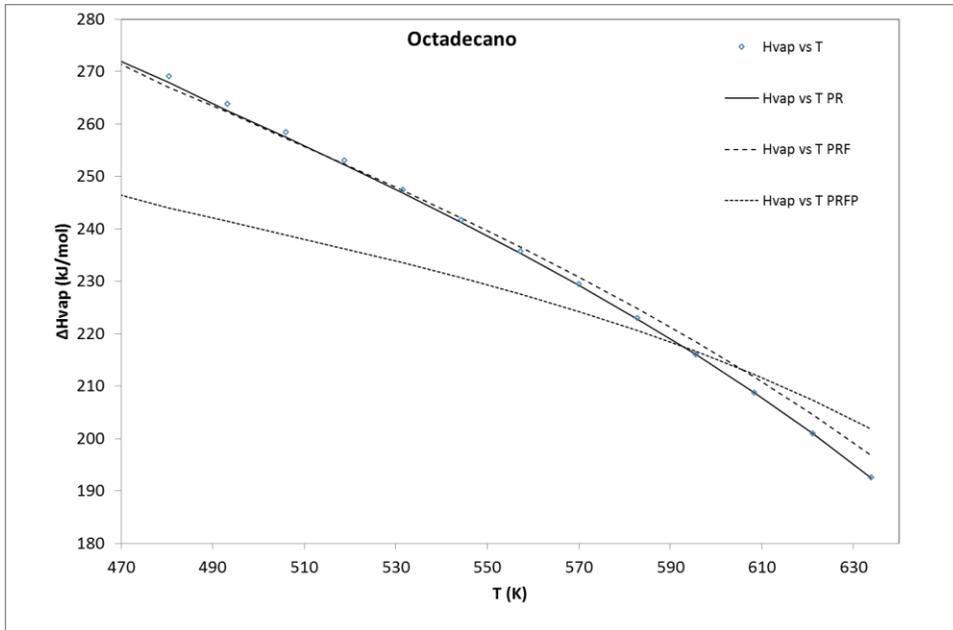
Grafica 14. Entalpía de vaporización vs Temperatura del pentadecano. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



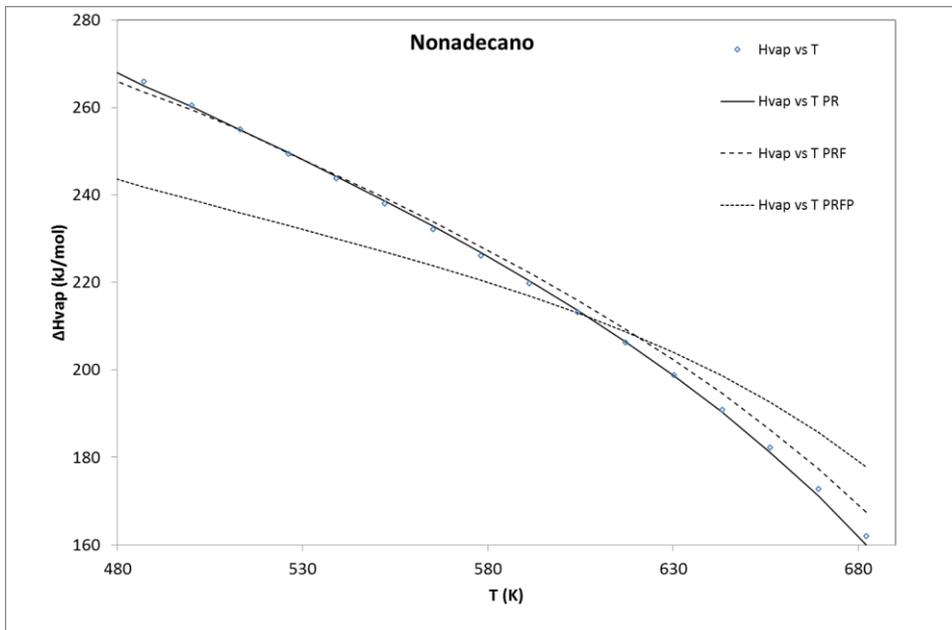
Grafica 15. Entalpía de vaporización vs Temperatura del hexadecano. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



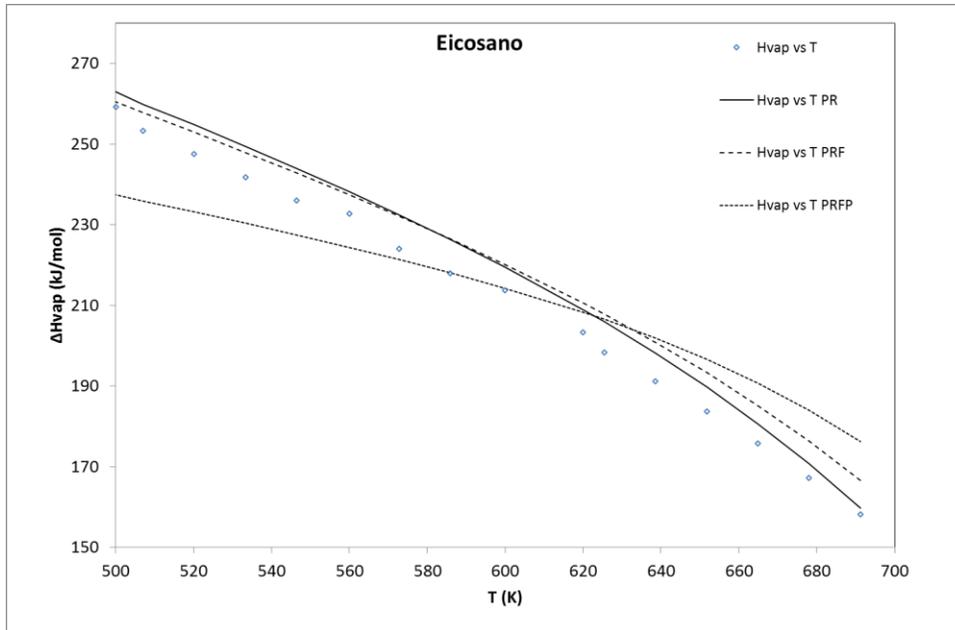
Grafica 16. Entalpía de vaporización vs Temperatura del heptadecano. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



Grafica 17. Entalpía de vaporización vs Temperatura del octadecano. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



Grafica 18. Entalpía de vaporización vs Temperatura del nonadecano. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.

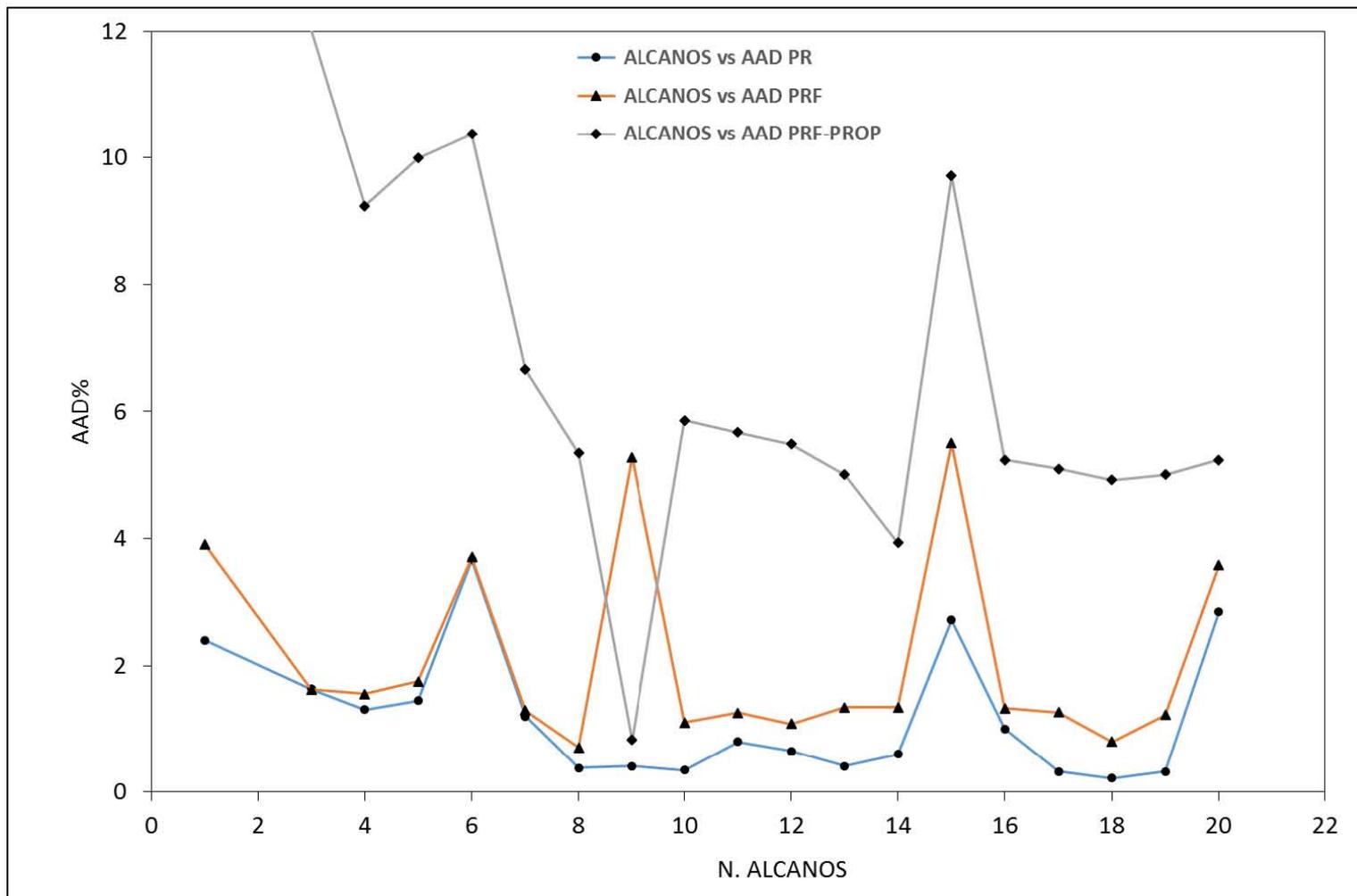


Grafica 19. Entalpía de vaporización vs Temperatura del eicosano. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.

TABLA 4.1. Datos comparativos de cada ecuación de estado con respecto a la desviación porcentual absoluta (%AAD) en alcanos.

	<b>ALCANOS</b>	<b>%AAD</b>		
<b>No.</b>	<b>COMPONENTE/ ECUACIÓN</b>	<b>PR</b>	<b>PR-F</b>	<b>PR-F- PROP</b>
<b>1</b>	Metano	2.40	3.91	12.13
<b>2</b>	Propano	1.63	1.63	12.02
<b>3</b>	Butano	1.31	1.56	9.24
<b>4</b>	Pentano	1.45	1.75	9.99
<b>5</b>	Hexano	3.67	3.71	10.37
<b>6</b>	Heptano	1.20	1.30	6.66
<b>7</b>	Octano	0.38	0.71	5.34
<b>8</b>	Nonano	0.41	5.28	0.83
<b>9</b>	Decano	0.35	1.11	5.86
<b>10</b>	Undecano	0.80	1.26	5.67
<b>11</b>	Dodecano	0.65	1.08	5.49
<b>12</b>	Tridecano	0.41	1.34	5.01
<b>13</b>	Tetradecano	0.60	1.34	3.94
<b>14</b>	Pentadecano	2.72	5.51	9.71
<b>15</b>	Hexadecano	1.00	1.33	5.24
<b>16</b>	Heptadecano	0.33	1.27	5.10
<b>17</b>	Octadecano	0.22	0.80	4.92
<b>18</b>	Nonadecano	0.33	1.22	5.01
<b>19</b>	Eicosano	2.85	3.58	5.24

Grafica 4.1 Datos comparativos de alcanos de cada EOS con respecto a datos experimentales.

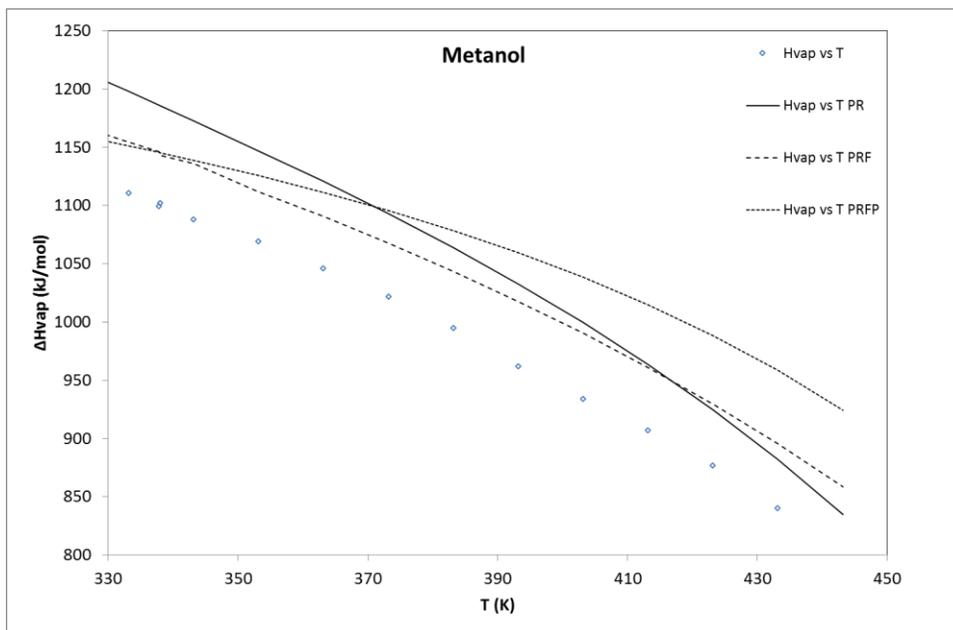


#### 4.1.1 Análisis de resultados para alcanos

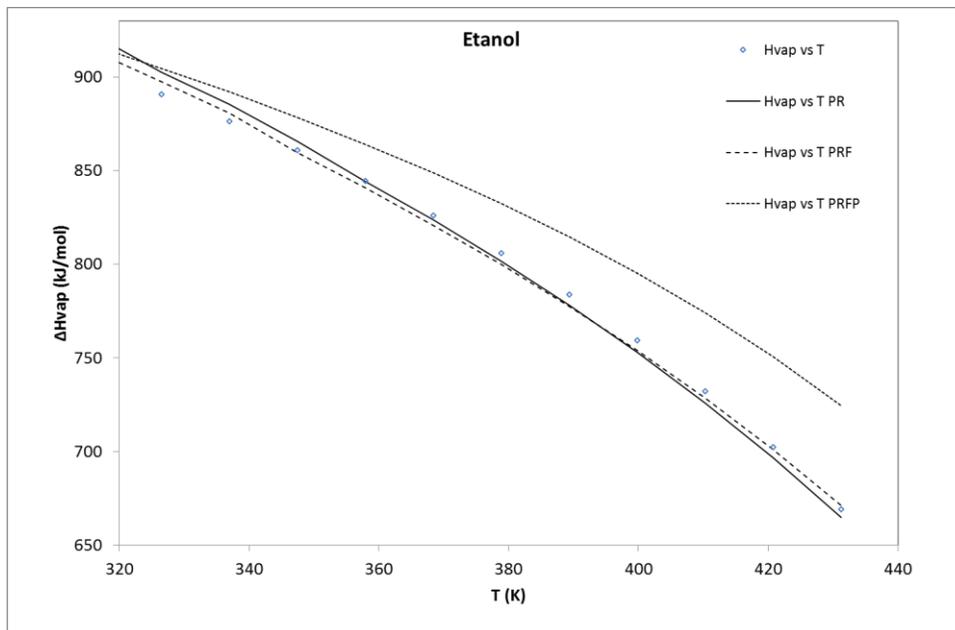
En base a los resultados listados en la tabla 4.1 para el grupo de alcanos, se observa que el valor del %AAD para la entalpía de vaporización de cada compuesto calculada con la ecuación de estado de PR en su mayoría es menor a 1%, lo cual indica que la predicción de la entalpía de vaporización con esta ecuación es buena. En el caso de PR-F, ésta ecuación presenta un intervalo de %AAD entre 0.7% y 5.51%, que es mayor que PR. Esto se debe al proceso de ajuste de  $T_c$ ,  $P_c$  Y factor acéntrico, que si bien ayuda a mejorar el cálculo de la presión de vapor y densidad del líquido [4, 5, 6, 7], en el caso de la  $\Delta h_{vap}$  su predicción no mejora, sin embargo puede considerarse aceptable. Para PR-F-PROP se obtuvo un intervalo del %AAD entre 0.8% y 12.13% lo cual la hace la menos conveniente para el cálculo de esta propiedad. Sin embargo al examinar las gráficas de  $\Delta h_{vap}$  vs T, la línea calculada con PR-F-PROP a temperaturas lejos del punto crítico es de igual calidad que PR Y PR-F para compuestos desde el metano hasta el nonano, lo que sugiere a estas condiciones, PR-F-PROP es una buena opción para el cálculo de propiedades como la presión de vapor, la densidad de líquido y la  $\Delta h_{vap}$ .

alcanos/ecuación	PR	PR-F	PR-F-PROP
%AADmin	0.22	0.71	0.83
%AADmax	2.85	5.51	12.13
%AADprom	1.20	2.09	6.72

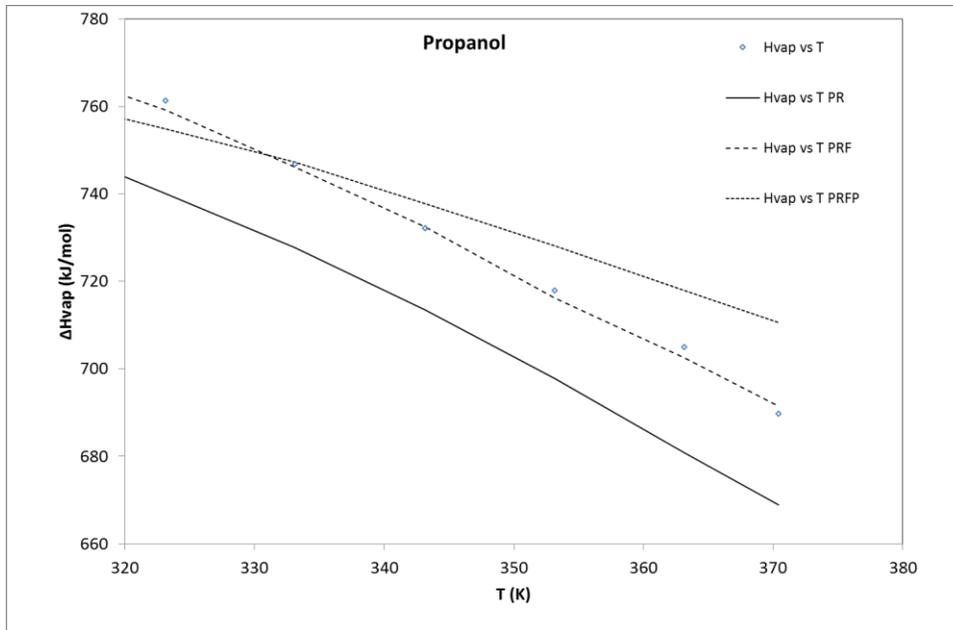
## 4.2 Resultados para Alcoholes



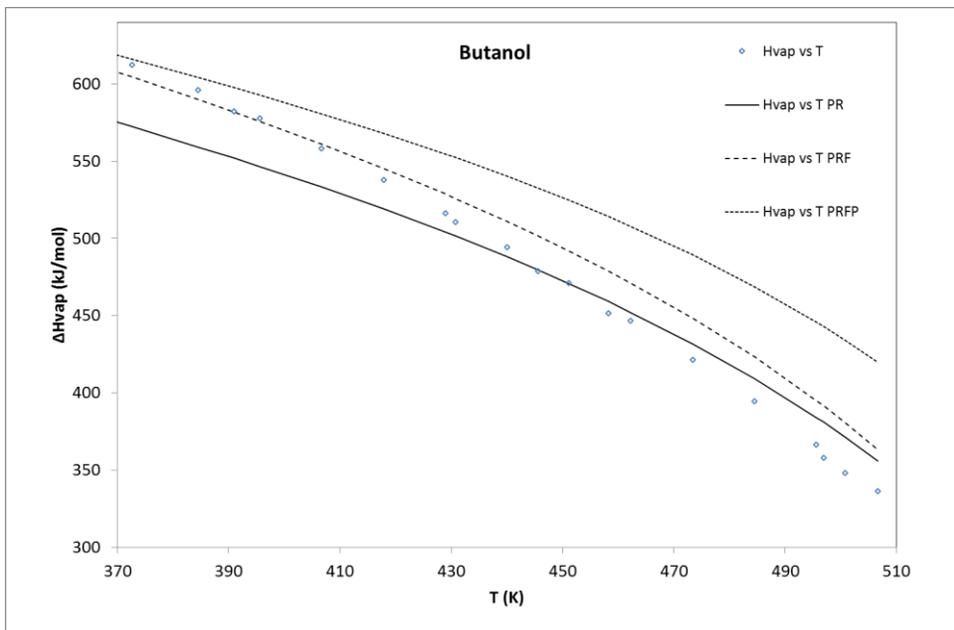
Grafica 20. Entalpía de vaporización vs Temperatura del metanol. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



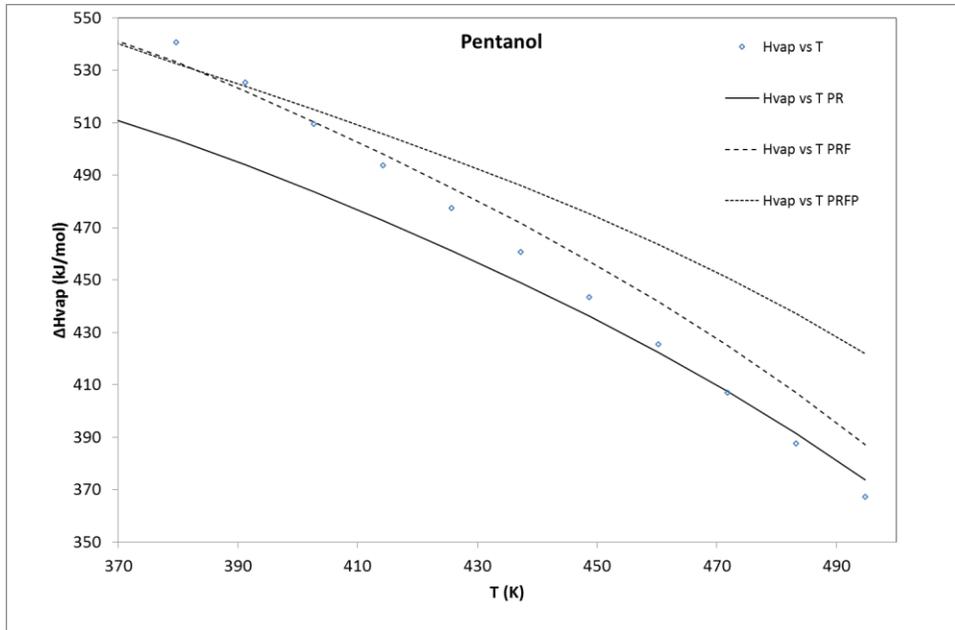
Grafica 21. Entalpía de vaporización vs Temperatura del Etanol. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



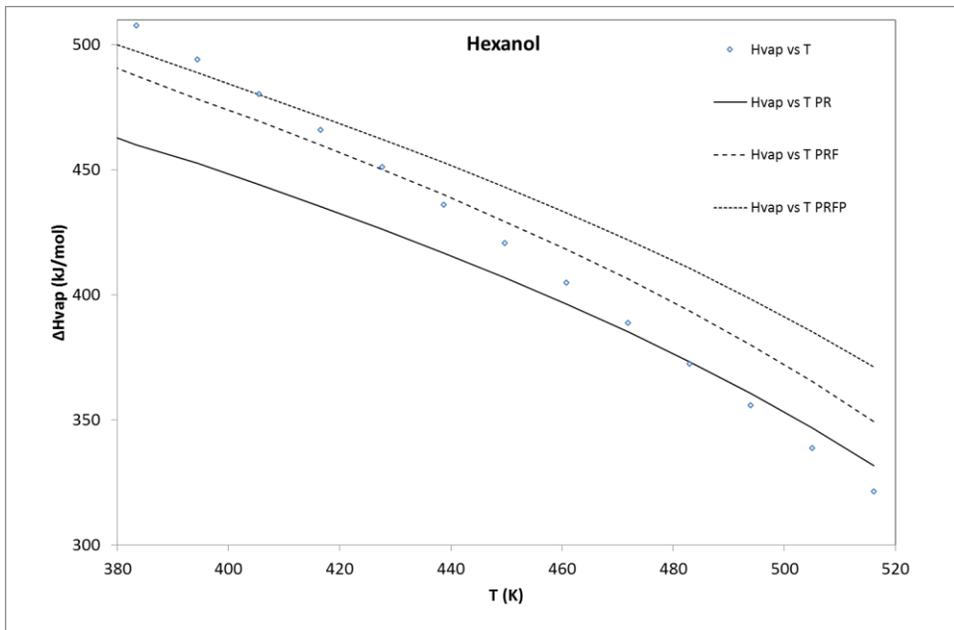
Grafica 22. Entalpía de vaporización vs Temperatura del propanol. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



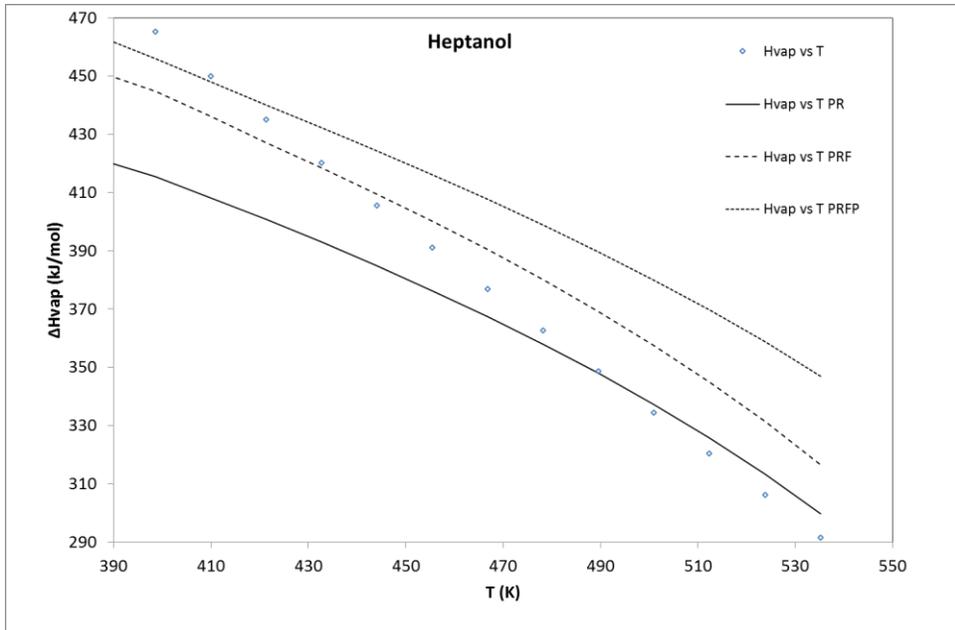
Grafica 23. Entalpía de vaporización vs Temperatura del butanol. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



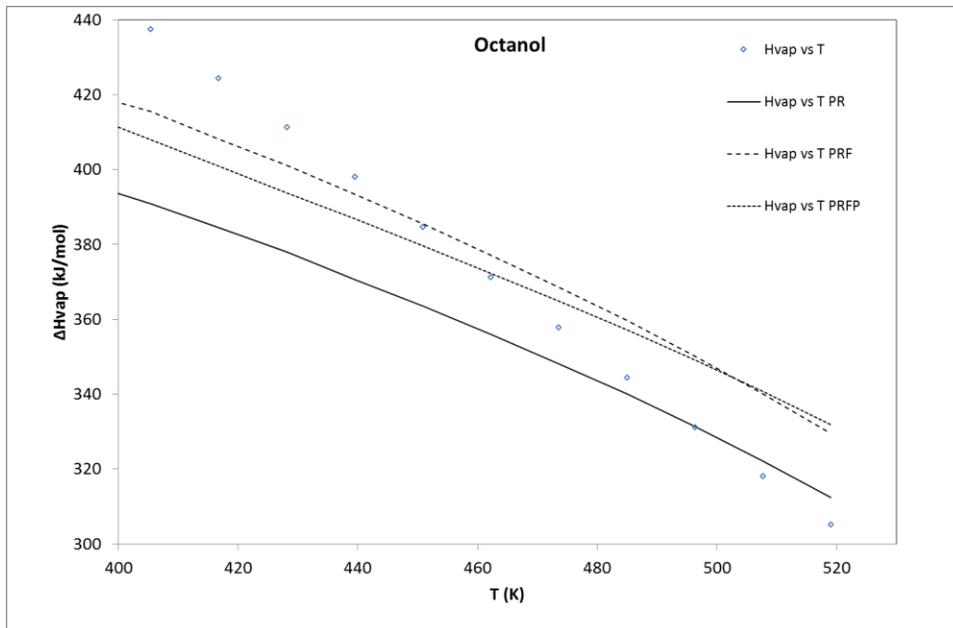
Grafica 24. Entalpía de vaporización vs Temperatura del pentanol. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



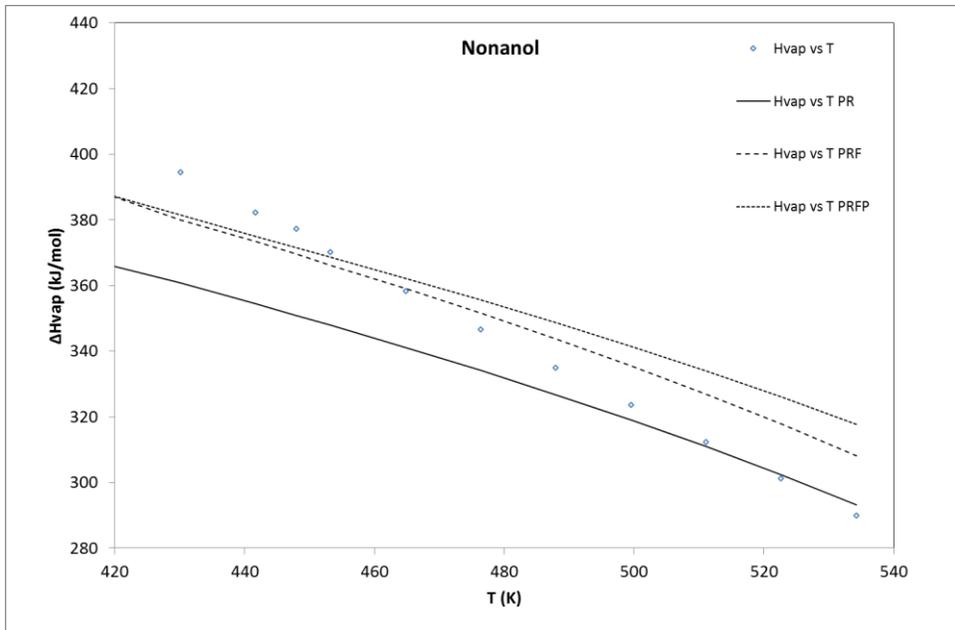
Grafica 25. Entalpía de vaporización vs Temperatura del hexanol. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



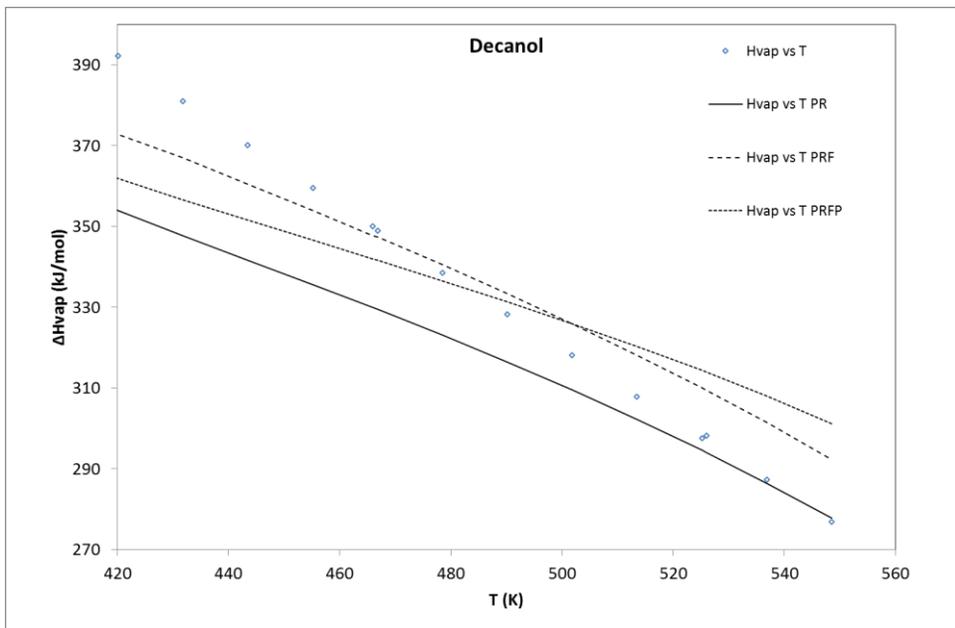
Grafica 26. Entalpía de vaporización vs Temperatura del heptanol. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



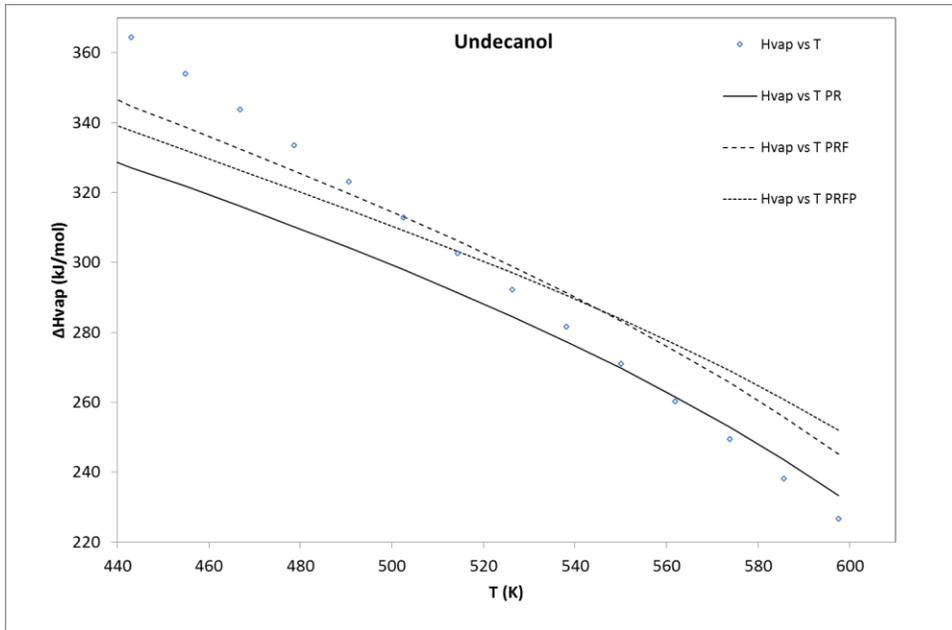
Grafica 27. Entalpía de vaporización vs Temperatura del octanol. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



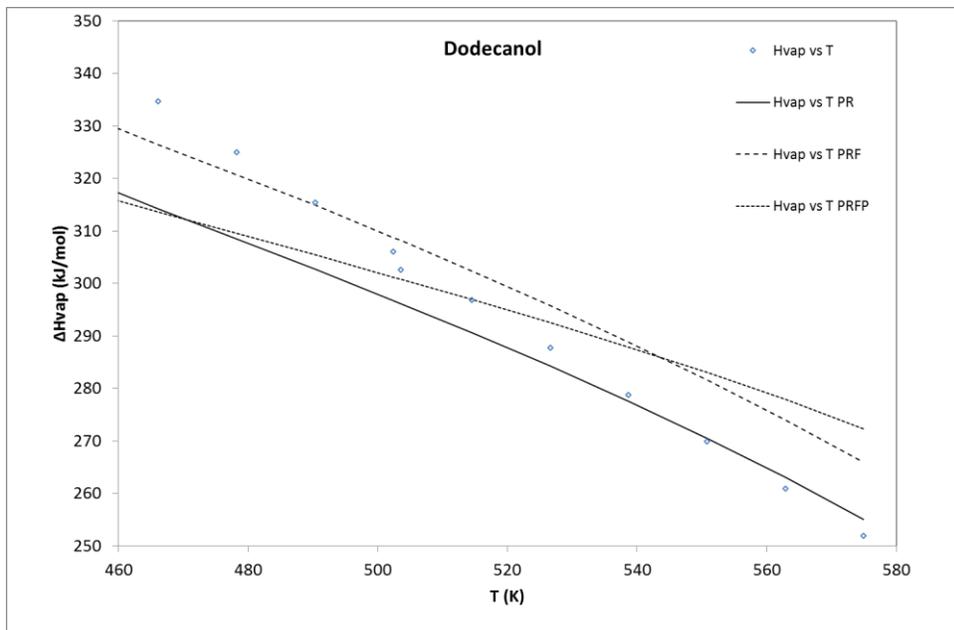
Grafica 28. Entalpía de vaporización vs Temperatura del nonanol. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



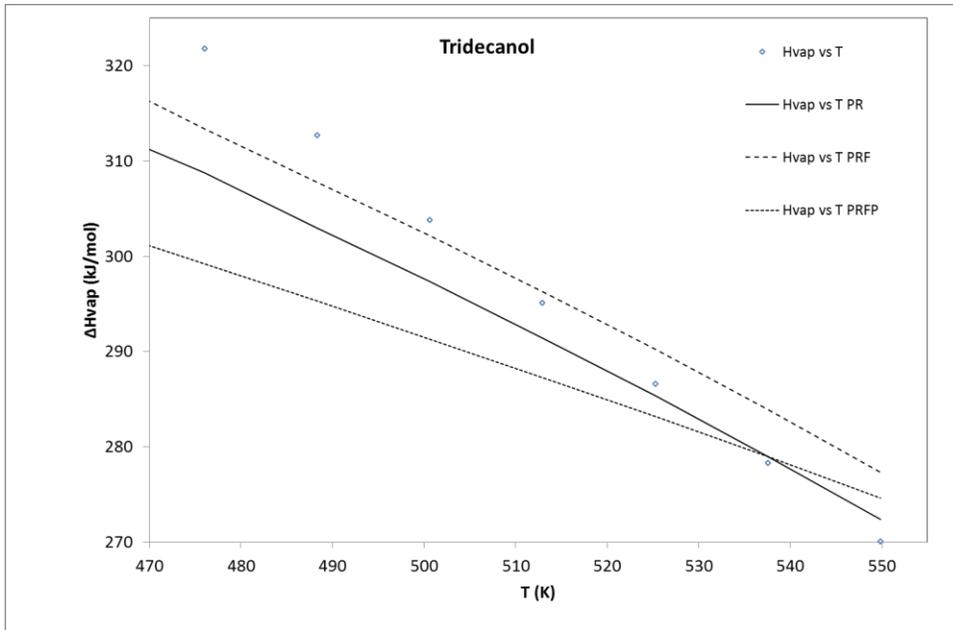
Grafica 29. Entalpía de vaporización vs Temperatura del decanol. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



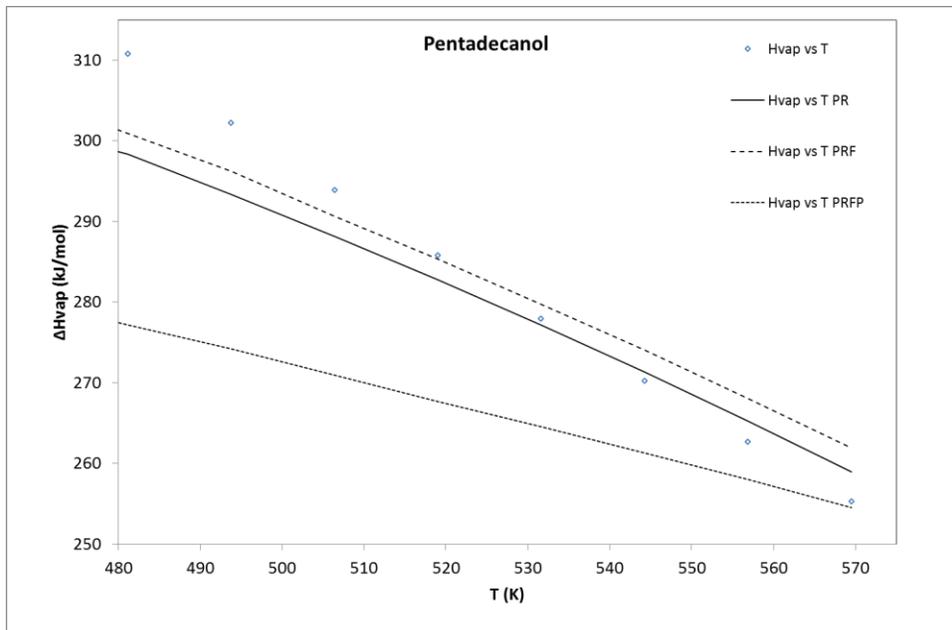
Grafica 30. Entalpía de vaporización vs Temperatura del un-decanol. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



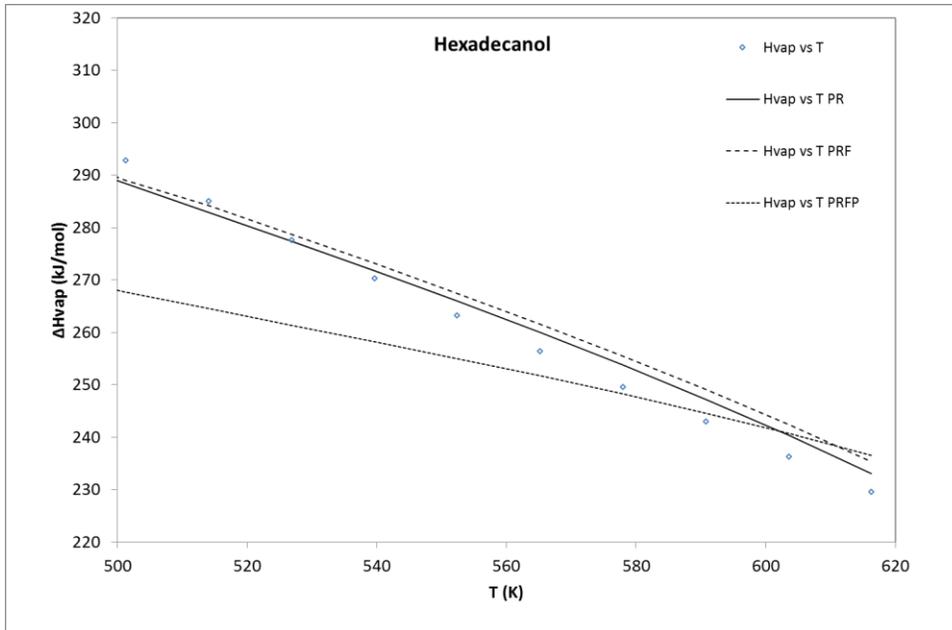
Grafica 31. Entalpía de vaporización vs Temperatura del dodecanol. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



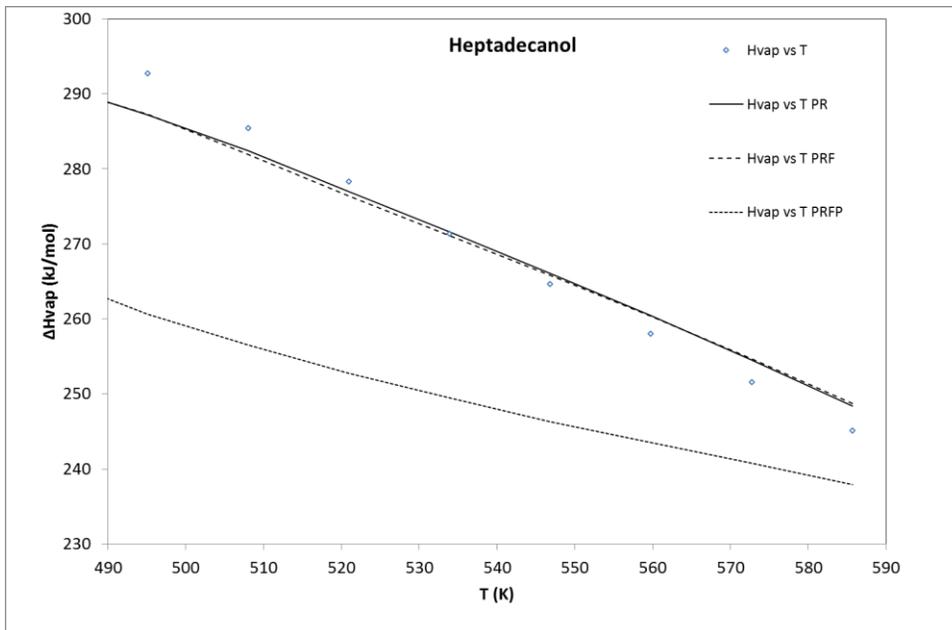
Grafica 32. Entalpía de vaporización vs Temperatura del tridecanol. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



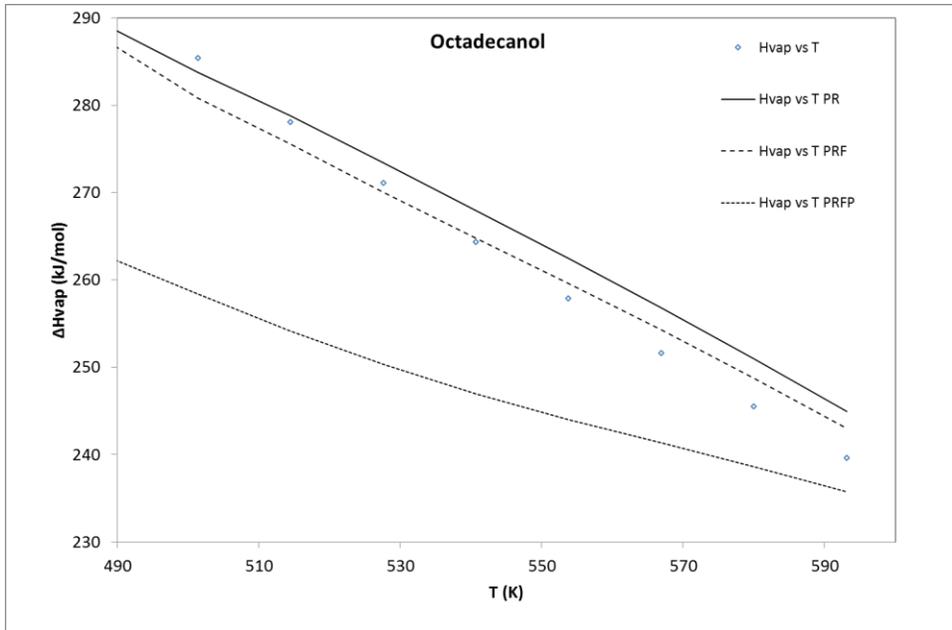
Grafica 33. Entalpía de vaporización vs Temperatura del pentadecanol. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



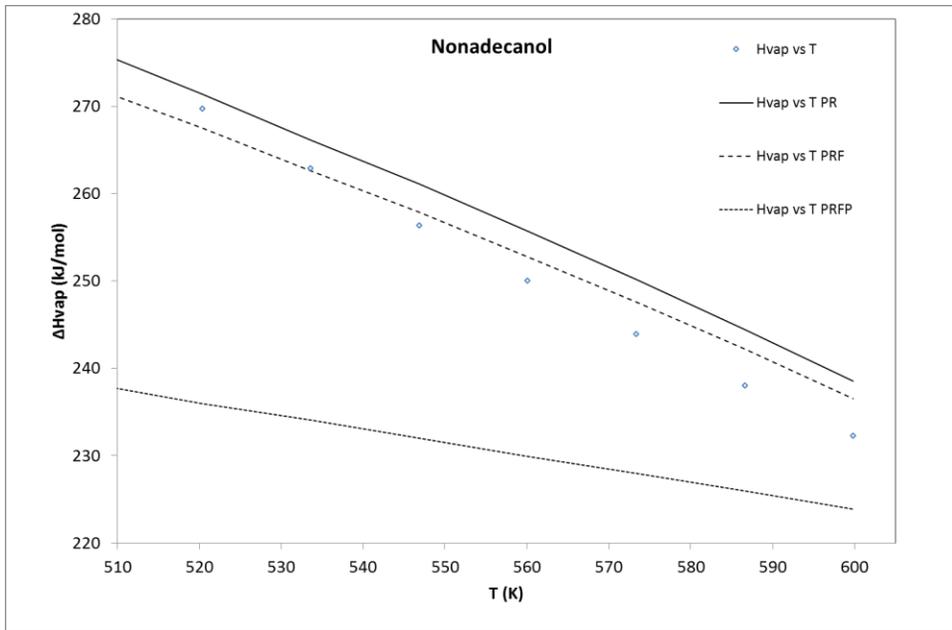
Grafica 34. Entalpía de vaporización vs Temperatura del hexadecanol. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



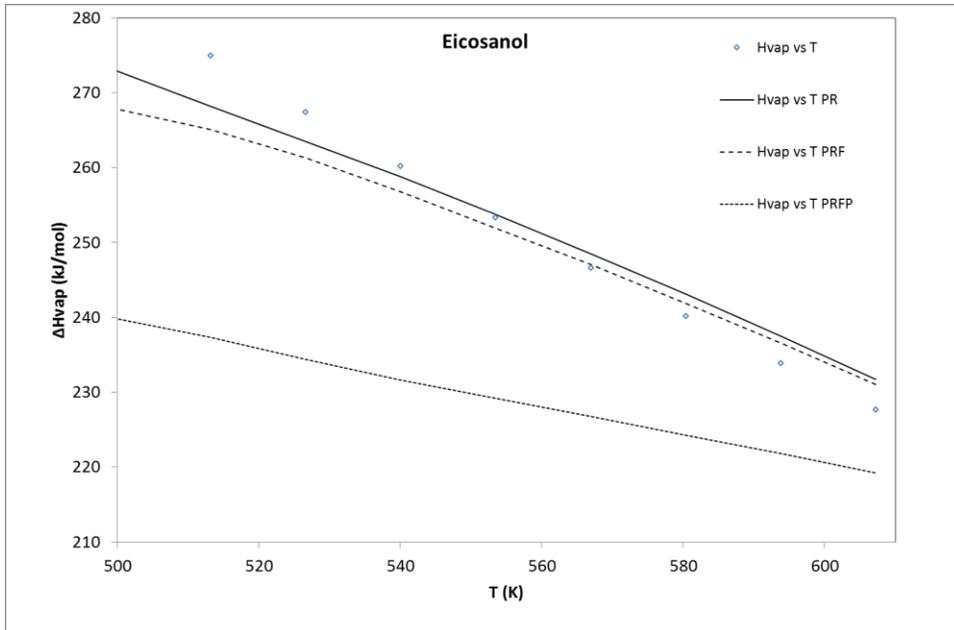
Grafica 35. Entalpía de vaporización vs Temperatura del heptadecanol. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



Grafica 36. Entalpía de vaporización vs Temperatura del Octadecanol. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



Grafica 37. Entalpía de vaporización vs Temperatura del Nonadecanol. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.

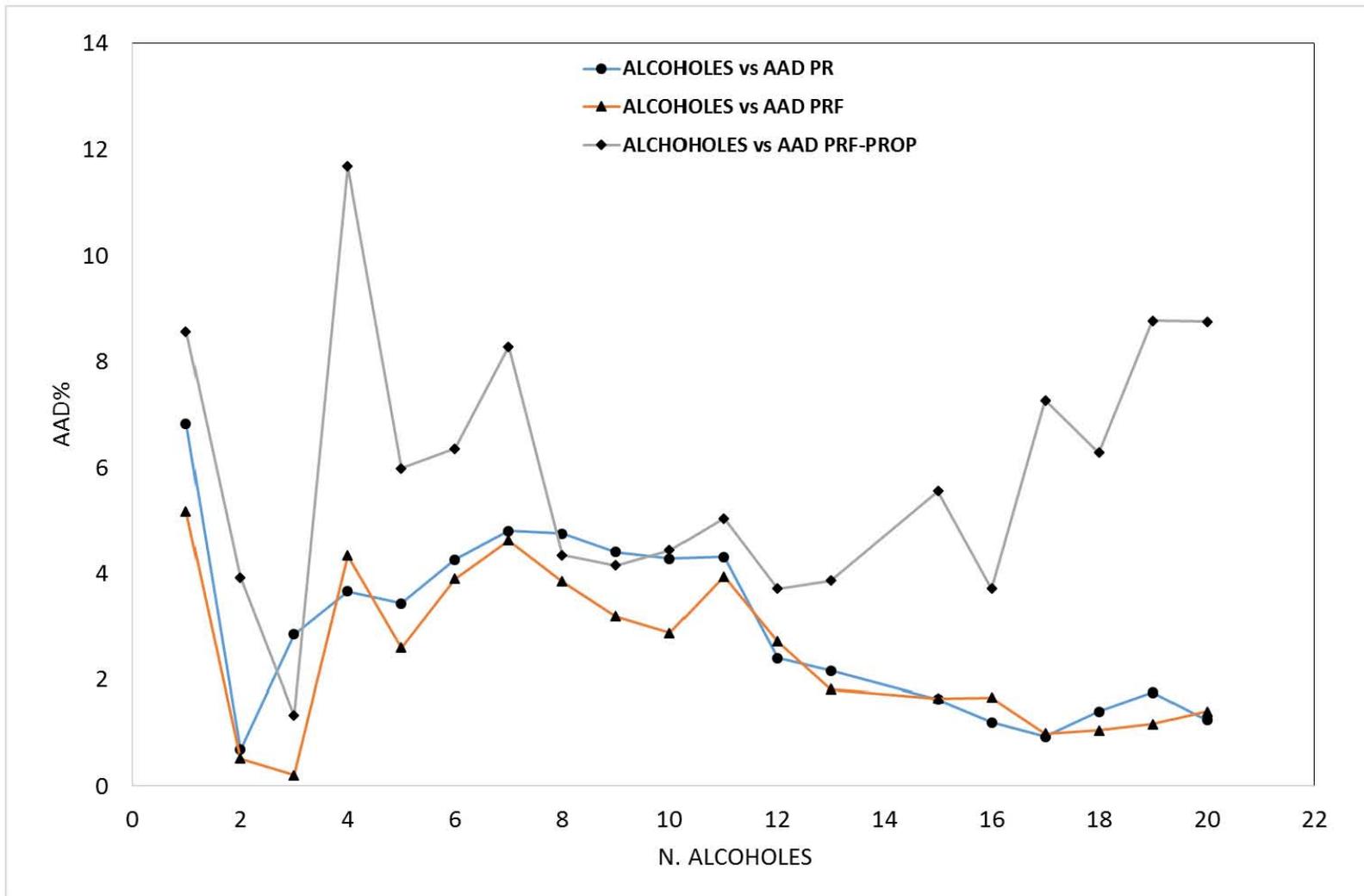


Grafica 38. Entalpía de vaporización vs Temperatura del Eicosanol. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.

TABLA 4.2. Datos comparativos de cada ecuación de estado con respecto a la desviación porcentual absoluta (%AAD) en alcoholes

No.	ALCOHOLES	%AAD		
	COMPONENTE/ ECUACIÓN	PR	PR-F	PR-F- PROP
1	metanol	6.83	5.17	8.57
2	etanol	0.69	0.52	3.93
3	propanol	2.85	0.21	1.33
4	butanol	3.66	4.34	11.67
5	pentanol	3.44	2.60	5.99
6	hexanol	4.26	3.90	6.36
7	heptanol	4.81	4.62	8.29
8	Octanol	4.75	3.85	4.35
9	nonanol	4.41	3.19	4.15
10	decanol	4.28	2.88	4.44
11	undecanol	4.31	3.94	5.04
12	dodecanol	2.40	2.71	3.71
13	tridecanol	2.16	1.82	3.86
14	pentadecanol	1.64	1.65	5.55
15	hexadecanol	1.20	1.67	3.72
16	heptadecanol	0.94	0.99	7.27
17	octadecanol	1.40	1.05	6.28
18	nonadecanol	1.76	1.17	8.78
19	eicosanol	1.24	1.40	8.76

Grafica 4.2 Datos comparativos de Alcoholes de cada EOS con respecto a datos experimentales.

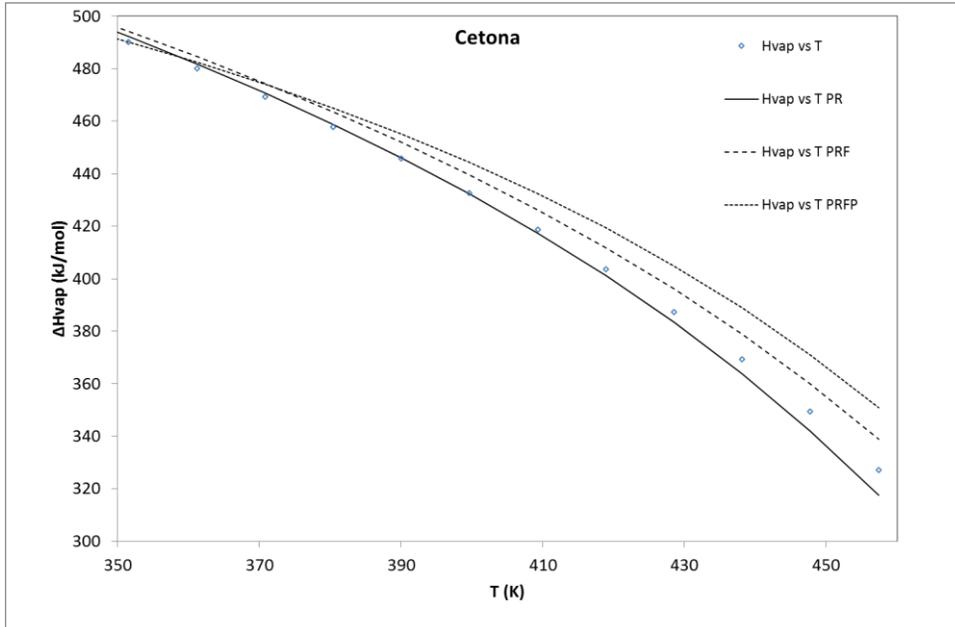


### 4.2.1 Análisis de resultados para alcoholes

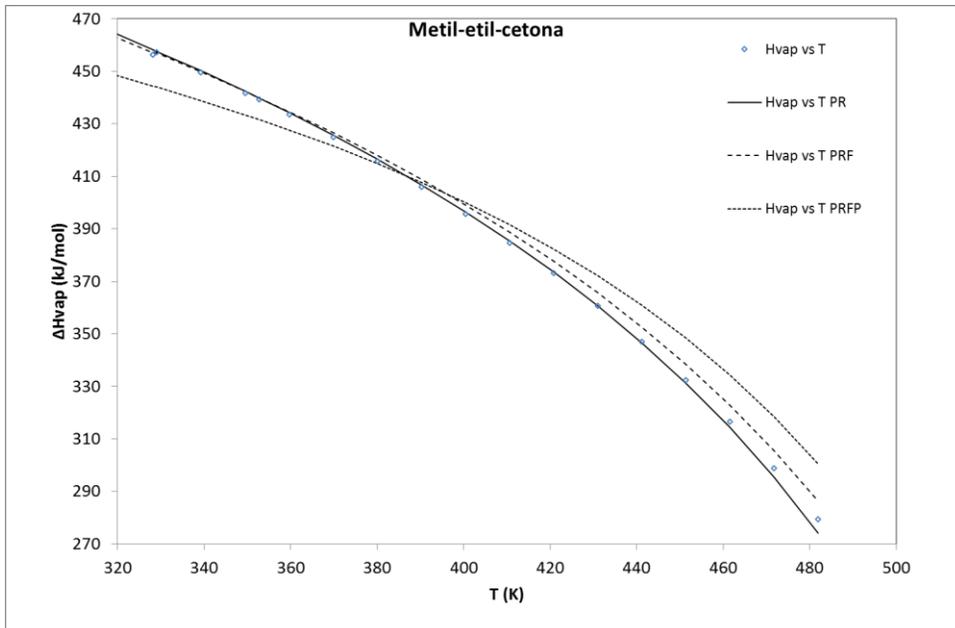
Para el grupo de alcoholes, en la tabla 4.2 se observa que el valor del %AAD para la entalpía de vaporización calculada con la ecuación de estado de PR esta entre 0.69% y 6.83%, lo cual indica que la predicción de la  $\Delta h_{\text{vap}}$  con esta ecuación es razonable. En el caso de PR-F, ésta ecuación presenta un intervalo de %AAD entre 0.21% y 4.34%, que es menor que PR. Esto se debe al proceso de ajuste de  $T_c$ ,  $P_c$  Y factor acéntrico, ya que PR no es una buena ecuación para calcular presión de vapor de compuestos polares y el ajuste de parámetros ayuda a mejorar el cálculo de la presión de vapor, densidad del líquido [4, 5, 6, 7] y la  $\Delta h_{\text{vap}}$ , y puede considerarse como la mejor opción para el cálculo de esta propiedad para los alcoholes. Para PR-F-PROP se obtuvo un intervalo del %AAD entre 1.33% y 11.67% lo cual la convierte en la menos conveniente para el cálculo de esta propiedad, en particular para los alcoholes más pesados.

<b>alcoholes/ecuación</b>	<b>PR</b>	<b>PR-F</b>	<b>PR-F-PROP</b>
<b>%AADmin</b>	0.69	0.21	1.33
<b>%AADmax</b>	6.83	5.17	11.67
<b>%AADprom</b>	3.00	2.51	5.90

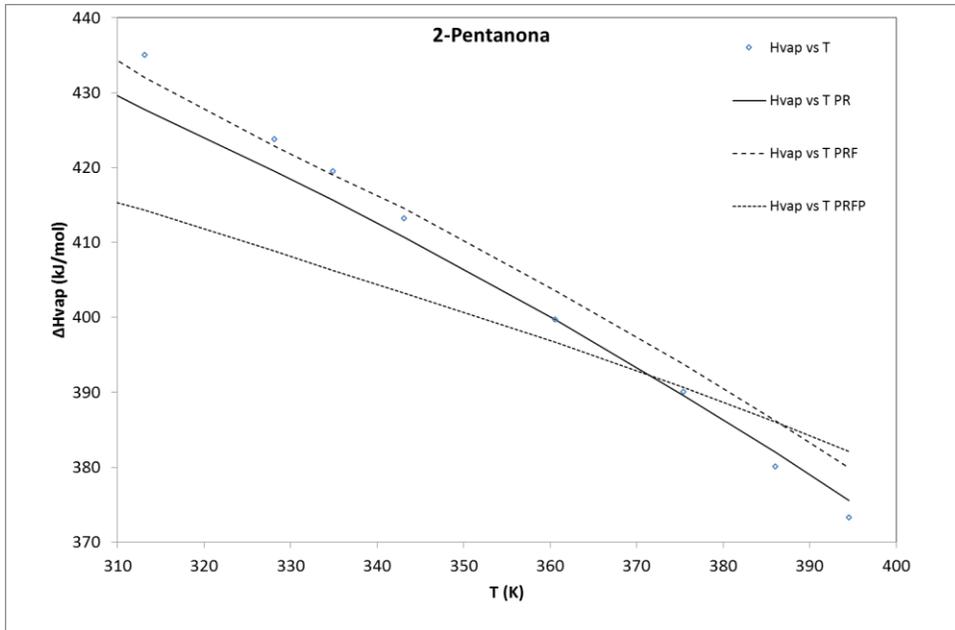
### 4.3 Resultados para cetonas y otros componentes



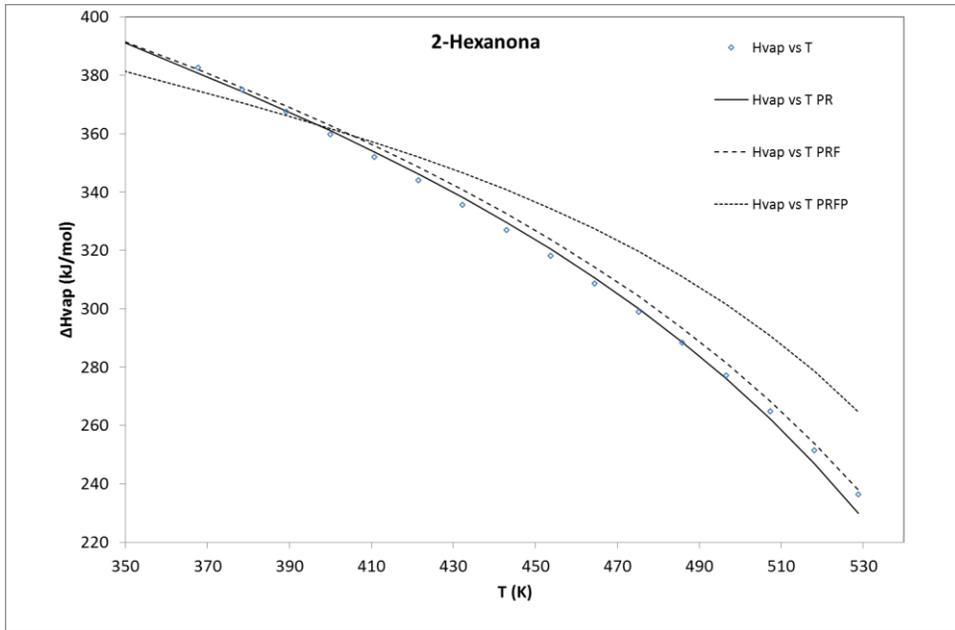
Grafica 39. Entalpía de vaporización vs Temperatura de la cetona. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



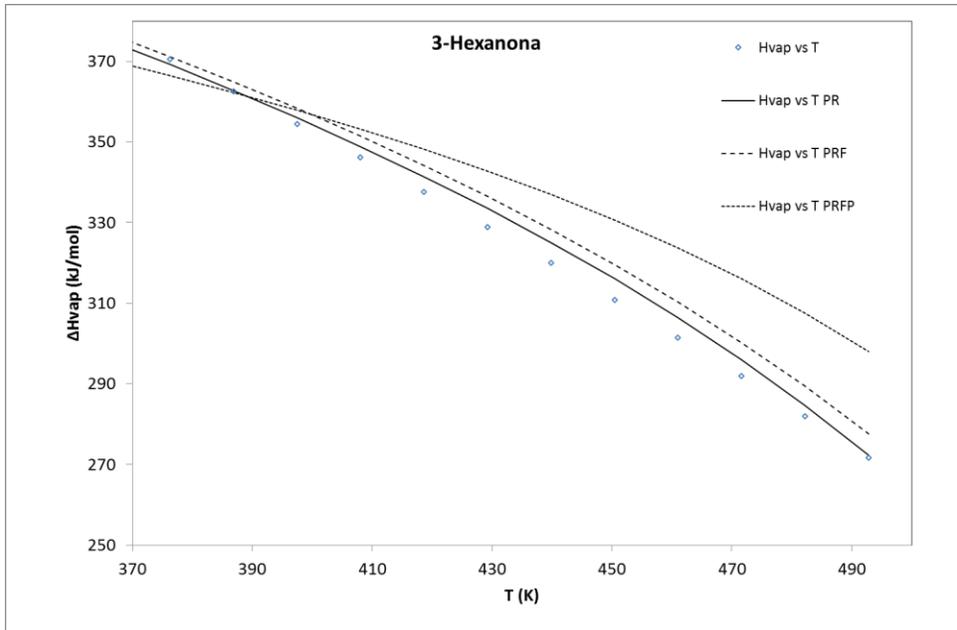
Grafica 40. Entalpía de vaporización vs Temperatura del Metil-etil-cetona. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



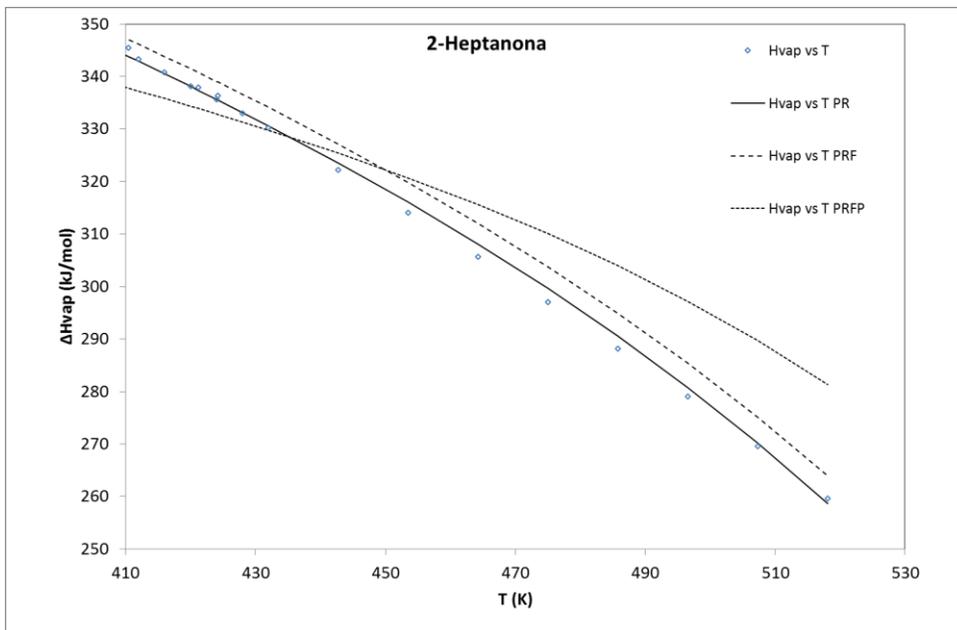
Grafica 41. Entalpía de vaporización vs Temperatura del 2-pentanona. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



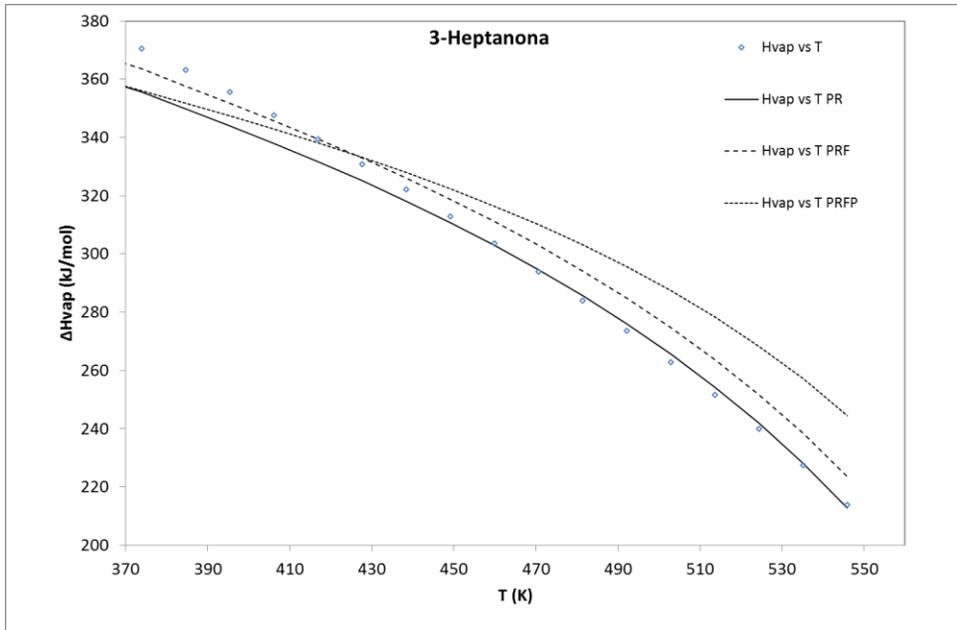
Grafica 42. Entalpía de vaporización vs Temperatura del 2-hexanona. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



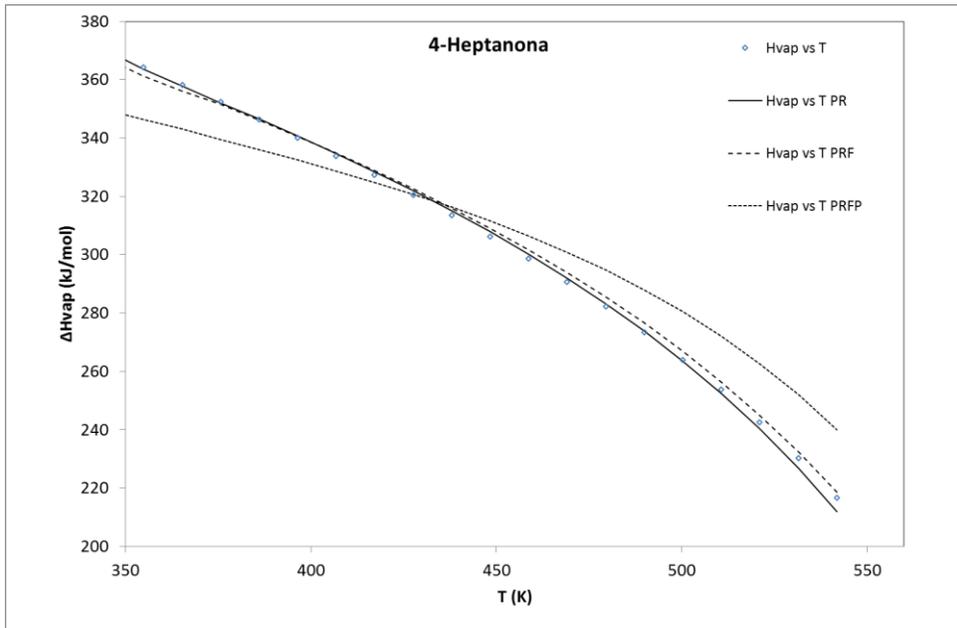
Grafica 43. Entalpía de vaporización vs Temperatura del 3-hexanona. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



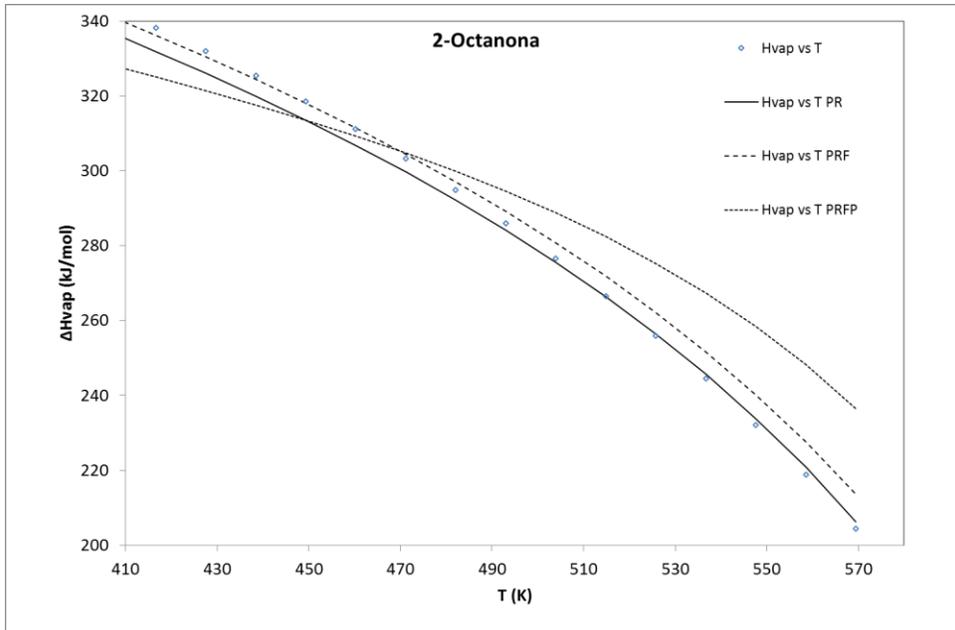
Grafica 44. Entalpía de vaporización vs Temperatura del 2-heptanona. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



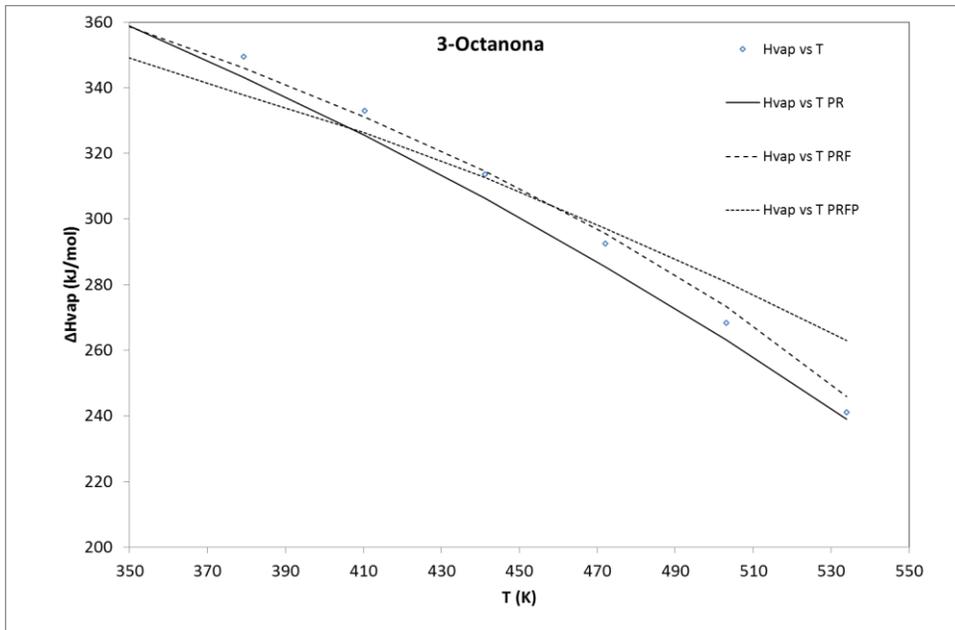
Grafica 45. Entalpía de vaporización vs Temperatura del 3-heptanona. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



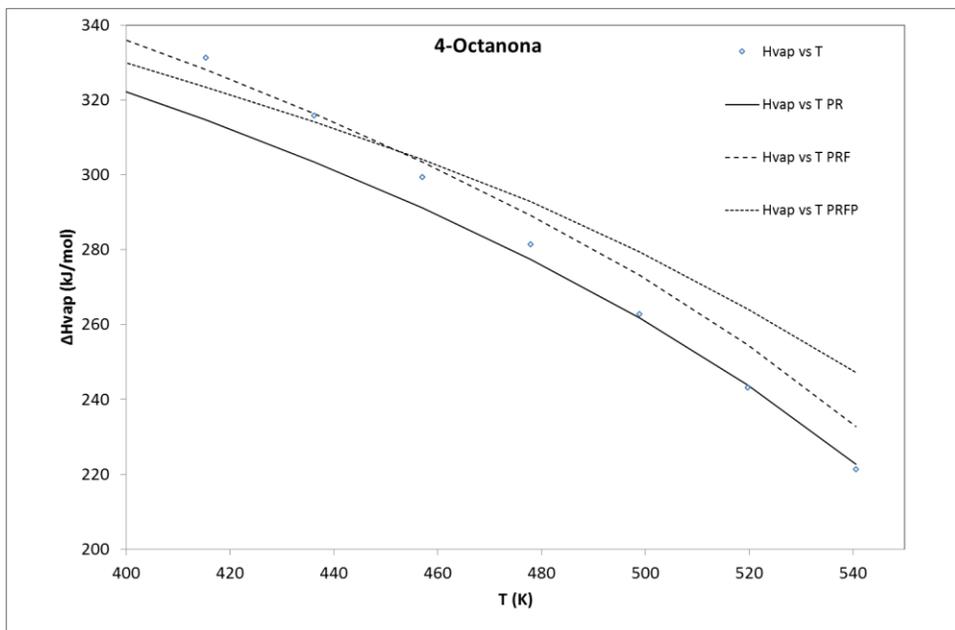
Grafica 46. Entalpía de vaporización vs Temperatura del 4-heptanona. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



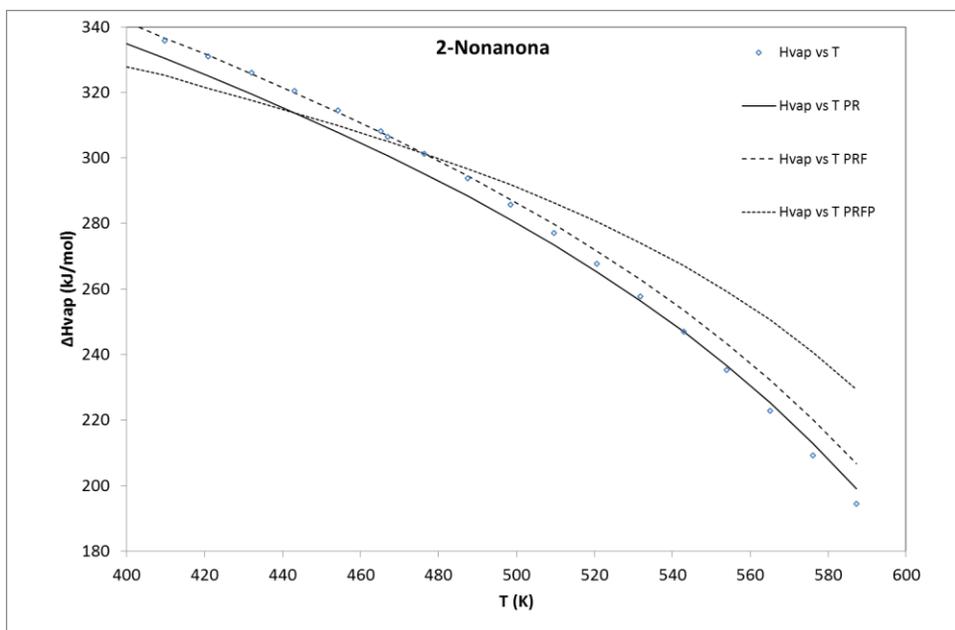
Grafica 47. Entalpía de vaporización vs Temperatura del 2-octanona. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



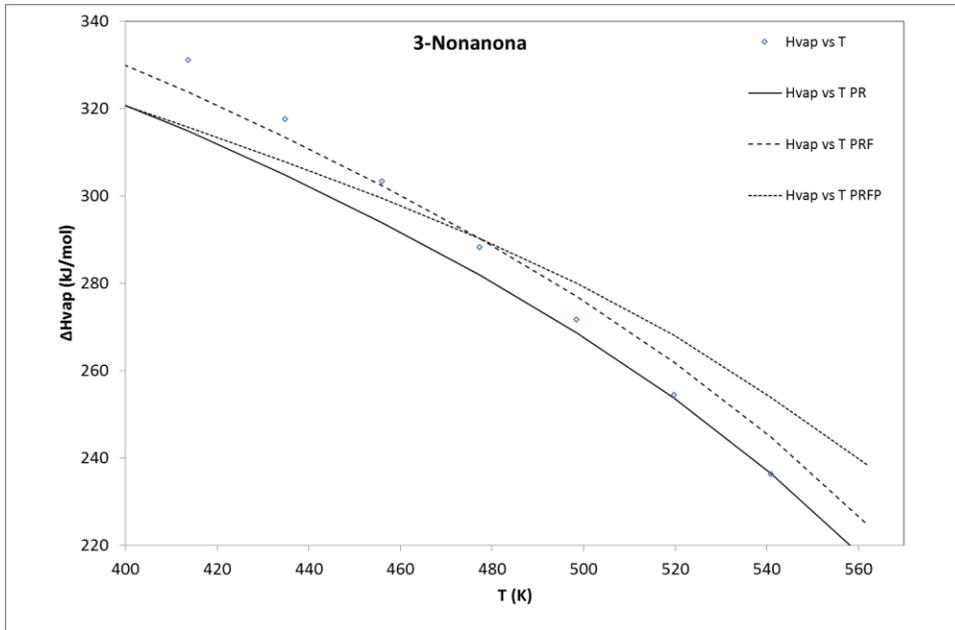
Grafica 48. Entalpía de vaporización vs Temperatura del 3-octanona. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



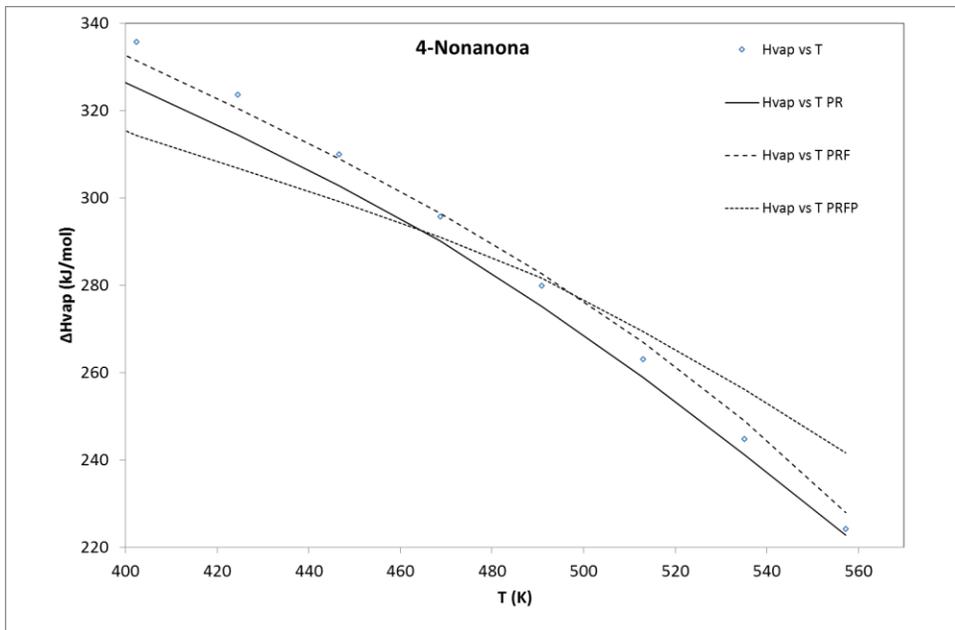
Grafica 49. Entalpía de vaporización vs Temperatura del 4-octanona. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



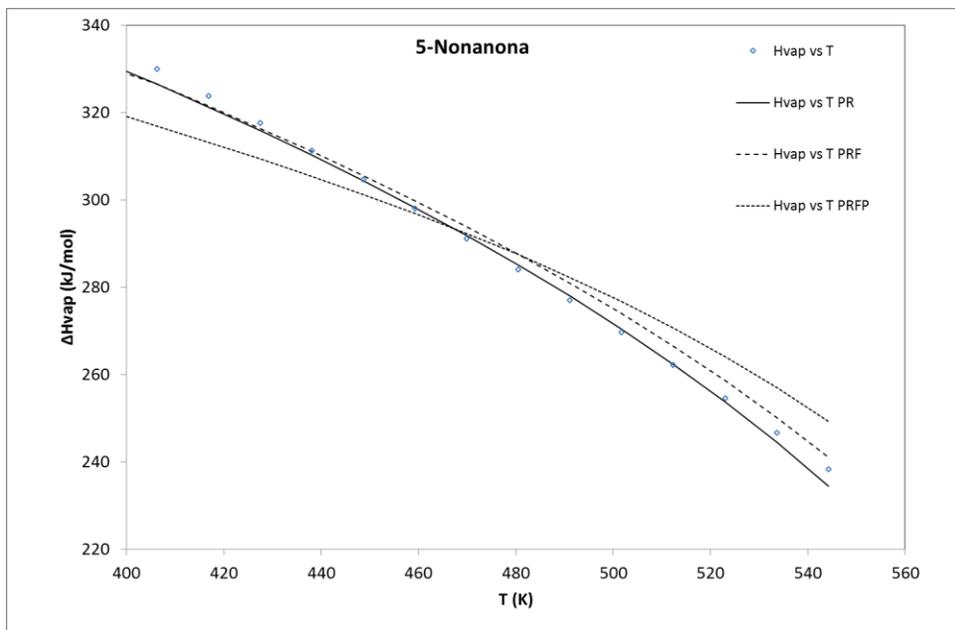
Grafica 50. Entalpía de vaporización vs Temperatura del 2-nonanona. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



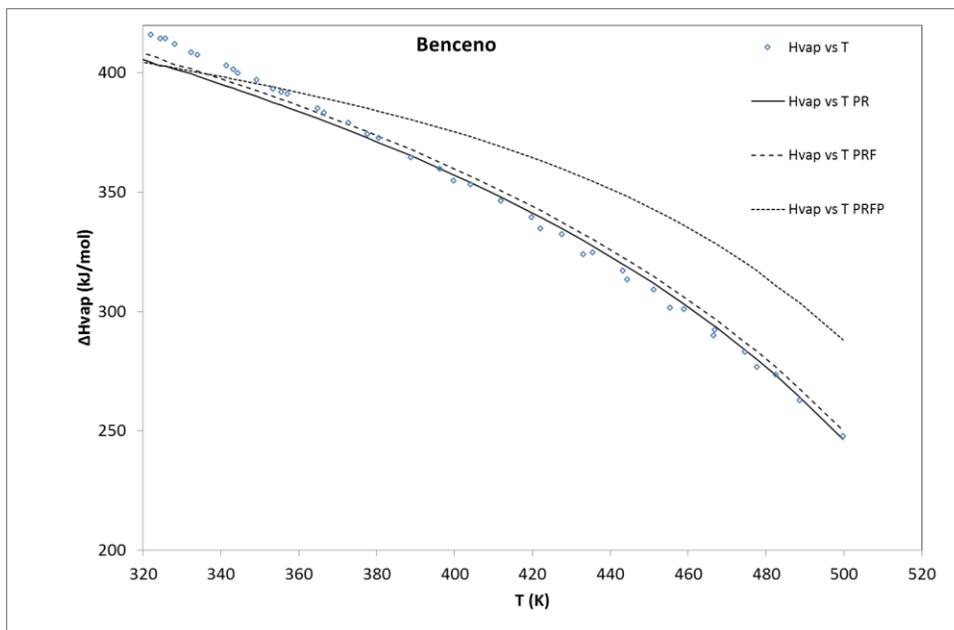
Grafica 51. Entalpía de vaporización vs Temperatura del 3-nonanona. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



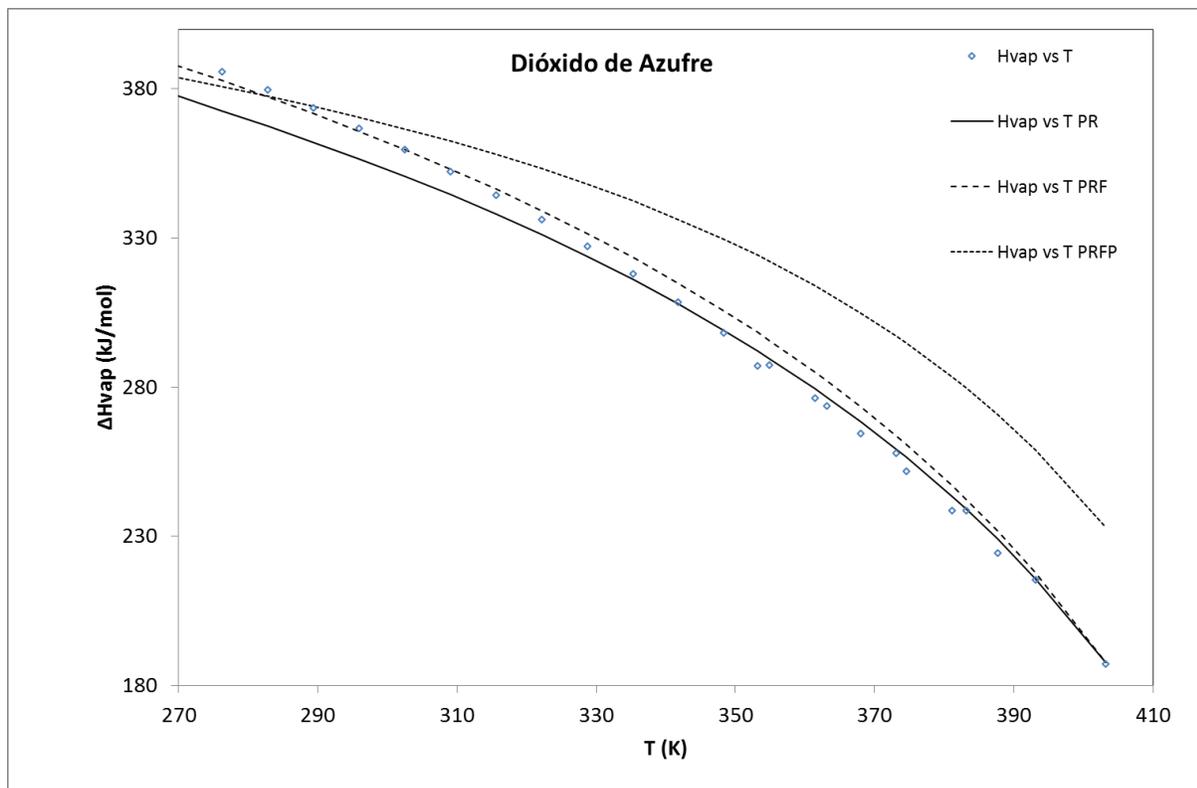
Grafica 52. Entalpía de vaporización vs Temperatura del 4-nonanona. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



Grafica 53. Entalpía de vaporización vs Temperatura del 5-nonanona. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.



Grafica 54. Entalpía de vaporización vs Temperatura del benceno. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.

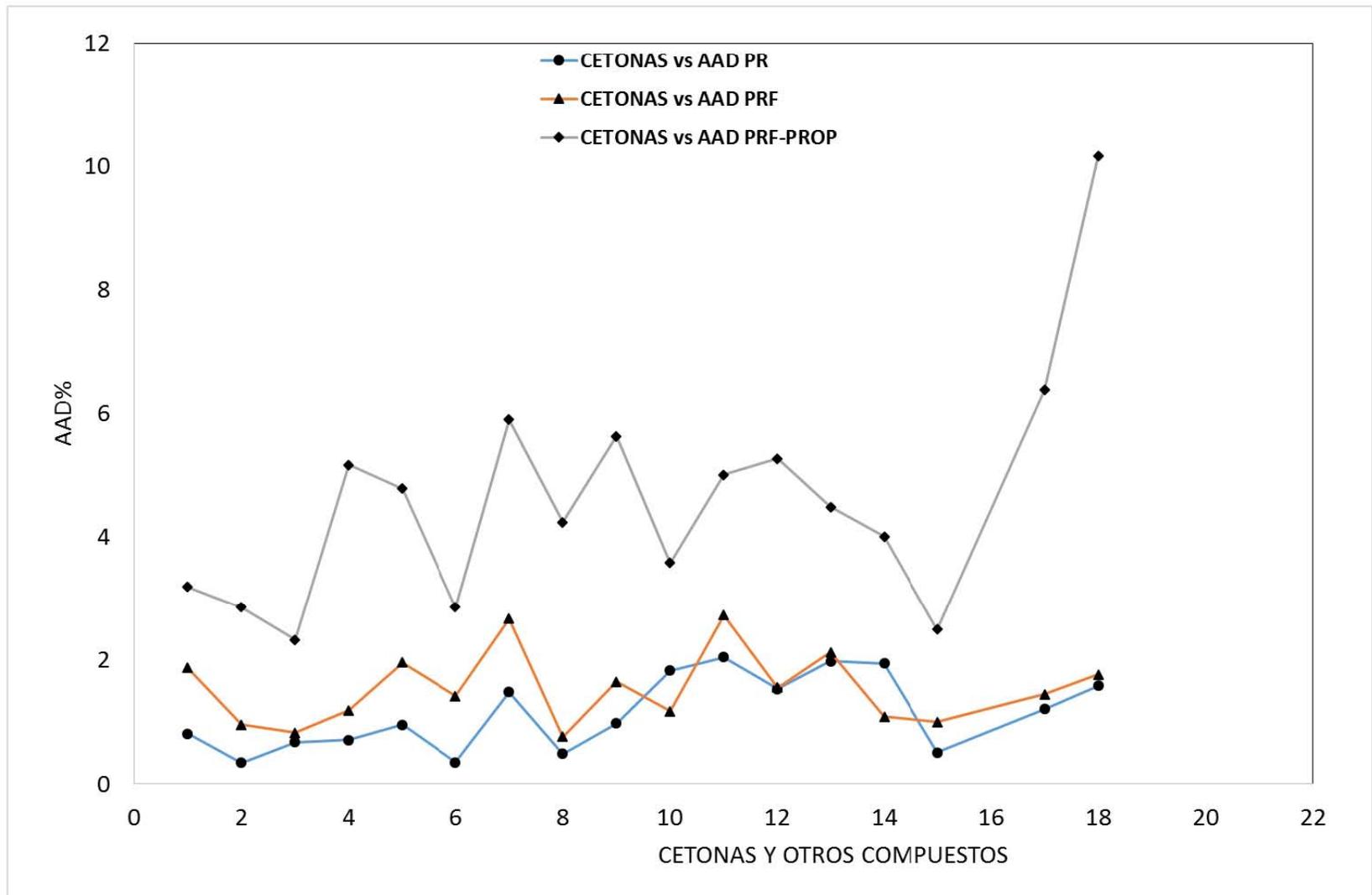


Grafica 55. Entalpía de vaporización vs Temperatura del dióxido de azufre. Líneas calculadas con PR, PR-F, PR-F-PROP. Símbolos - datos experimentales.

TABLA 4.3. Datos comparativos de cada ecuación de estado con respecto a la desviación porcentual absoluta (%AAD) en cetonas y demás componentes.

No.	CETONAS	%AAD		
	COMPONENTE/ ECUACIÓN	PR	PR-F	PR-F- PROP
1	cetona	0.82	1.88	3.19
2	Metil-etil.cetona	0.34	0.95	2.87
3	2-pentanona	0.68	0.83	2.33
4	2-hexanona	0.71	1.19	5.18
5	3-hexanona	0.96	1.96	4.79
6	2-heptanona	0.35	1.42	2.87
7	3-heptanona	1.49	2.68	5.91
8	4-heptanona	0.49	0.76	4.24
9	2-octanona	0.98	1.65	5.63
10	3-octanona	1.83	1.18	3.59
11	4-octanona	2.05	2.73	5.01
12	2-nonanona	1.53	1.56	5.28
13	3-nonanona	1.99	2.13	4.49
14	4-nonanona	1.95	1.09	4.02
15	5-nonanona	0.51	1.00	2.50
16	Benceno	1.21	1.45	6.39
17	Dióxido de azufre	1.59	1.77	10.16

Grafica 4.3 Datos comparativos de Cetonas y otros componentes de cada EOS con respecto a datos experimentales.



### 4.3.1 Análisis de resultados para cetonas y otros componentes

Para el grupo de alcoholes, en la tabla 4.3 se observa que el valor del %AAD para la entalpía de vaporización calculada con la ecuación de estado de PR esta entre 0.34% y 2.05%, lo cual indica que la predicción de la entalpía de vaporización con esta ecuación es buena. En el caso de PR-F, ésta ecuación presenta un intervalo de %AAD entre 0.76% y 2.73%, que es muy semejante Para PR-F-PROP se obtuvo un intervalo del %AAD entre 2.33% y 5.91% lo cual la convierte en la menos conveniente pero de igual manera aceptable.

<b>cetonas/ecuación</b>	<b>PR</b>	<b>PR-F</b>	<b>PR-F-PROP</b>
<b>%AADmin</b>	0.34	0.76	2.33
<b>%AADmax</b>	2.05	2.73	5.91
<b>%AADprom</b>	1.11	1.53	4.13

## 5. CONCLUSIONES

Se obtuvo la expresión para calcular de entalpía con la ecuación de PR-F-PROP y esta permitió su comparación con las ecuaciones de PR y PR-F. De los resultados mostrados en el capítulo 4 se puede decir lo siguiente:

1. Para el grupo de alcanos la ecuación de PR mostró las menores desviaciones de las tres ecuaciones estudiadas. En el caso de PR-F, el proceso de ajuste de sus parámetros empeora la calidad de predicción de  $\Delta h_{\text{vap}}$ . Esta misma situación se observa para PR-F-PROP que resultó ser la menos conveniente de las tres para el intervalo de temperatura estudiado. Sin embargo, a temperaturas lejos del crítico la predicción de PR-F-PROP es aceptable.
2. Para el grupo de alcoholes, la ecuación de PR-F mostró a menores desviaciones de las tres ecuaciones estudiadas. Esto es debido a que PR necesita parámetros adicionales para el cálculo de la presión de vapor de compuestos polares, y el proceso de ajuste de PR-F mejora simultáneamente el cálculo de la presión de vapor y la  $\Delta h_{\text{vap}}$ . La predicción de PR-F-PROP es razonable, ya que presenta errores promedio semejantes a PR y PR-F.
3. Para el grupo de cetonas PR y PR-F mostraron ser equivalentes en el cálculo de  $\Delta h_{\text{vap}}$ , mientras que PR-F-PROP se alejó de los datos experimentales.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. Smith, J.M., Van Ness H.C., Abbot, M.M.: "Introduction to Thermodynamics in Chemical Engineering", 7<sup>th</sup> Edition, Mc Graw Hill, New York, 2005.
2. Bazúa- Rueda E.R. Notas del Curso "Equilibrio Físico". Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, 1994.
3. Whitson, C.F.; Brule, M.R: "Phase Behavior", monograph, *Society of Petroleum Engineers*, Vol 20, 2000.
4. P.D. Ting, P.C. Joyce, P.K. Jog, W.G. Chapman, M.C. Thies, "Fluid Phase Equilibrium modeling of mixtures of long-chain and short chain alkanes using Peng-Robinson and SAFT." *Fluid Phase Equilibria*, 206 (2003) 267 – 286.
5. Cruz M. E. "Estudio comparativo en la predicción de la densidad del Metano, Etano, Etileno y CO<sub>2</sub> con tres Ecuaciones Cúbicas de Estado (PR, PR-f, PR-f-prop), así como una análisis de ELV de sistemas binarios asimétricos." Departamento Ingeniería Química, UNAM, Ciudad de México: s.n. 2012. Tesis de Ingeniero Químico
6. Vouostas, E. C. et al. "Vapor liquid equilibrium modeling of alkane systems with equations of state: simplicity versus complexity", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 240, pp 127-139, 2006.
7. Hinojosa-Gómez, H., Barragán-Aroche, J.F. and Bazúa-Rueda, E. R. "A modification to the Peng- Robinson-fitted equation of state for pure substances." *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 298, pp 12-23, 2010.
8. Peng D.Y and Robinson D.B. "A new two constant equation of state", *Ind. Eng. Chem. Fund.* Vol.15, pp 59 – 63, 1976.
9. Stryjek R. and Vera J.H. "PRSV: and improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures", *Can. J. Chem. Eng.*, Vol. 64, pp 323 – 333, 1986.
10. Soave, G. "Equilibrium constant from a modified Redlich-Kwong equation of state", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 27, pp 1197-1203, 1972.
11. E. Vouostas, C. Perakis, Et al, *Fluid Phase Equilibria* 261 (2007) 343-350.
12. Mathias, P. M. "A versatile phase equilibrium equation of state", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* Vol. 22, pp 385-391, 1983.

13. Gayón L. A. “Estudio Comparativo en la predicción de la densidad de líquido de mezclas de sistemas multicomponentes de compuestos no polares y polares con cuatro Ecuaciones Cúbicas de Estado (PR, PR-f, PR-f- mod y PR-f-prop)”. Departamento Ingeniería Química, *UNAM*, Ciudad de México: s.n. 2015. Tesis de Ingeniero Químico.
14. Evaluated Standard Thermophysical Property Values, Design Institute for Physical Properties, DIPPR project 801 Database, Brigham Young University (2004).