

45
201



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

APLICACIONES DEL MODELO MOLECULAR SPHCT
A LA PREDICCIÓN DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES
DE MEZCLAS ASIMÉTRICAS

TESIS MANCOMUNADA
PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
QUE PRESENTAN:
LEOBARDO HERNANDEZ HERNANDEZ
CARLOS AURELIO VALDES MARQUEZ



CD. UNIVERSITARIA, D. F.

1991

FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE GENERAL

No. PAG.

Lista de figuras	i
Lista de tablas	ii
Lista de diadramas	iii
Nomenclatura	iv
Introducción	1
CAPITULO 1	3
1. GENERALIDADES DE TERMODINAMICA	3
1.1 La ecuación fundamental y potenciales termodinámicos	3
1.2 Integración de los potenciales termodinámicos	6
1.3 Potencial químico	8
1.4 Fugacidad y coeficiente de fugacidad	11
1.5 Ley de Henry y solubilidad de los gases	17
1.6 La ecuación de estado virial	18
CAPITULO 2	22
2. EL MODELO MOLECULAR SPHCT	22
2.1 Componentes puros	23
2.2 Equilibrio líquido-vapor de componentes puros	25
2.3 Punto crítico	27
2.4 Sistemas multicomponentes	33
2.5 Equilibrio entre fases de sistemas multicomponentes	36
a) Puntos de rocío y burbuja	38
b) Cálculos flash	39
CAPITULO 3	41
3. PARAMETROS DEL MODELO MOLECULAR SPHCT	41
3.1 Descripción del algoritmo	46

CAPITULO 4	66
4. EQUILIBRIO ENTRE FASES DE SISTEMAS ASIMETRICOS	66
4.1 Mezclas Asimétricas	66
4.2 Algoritmo para la estimación del parámetro k_{ij} de sistemas binarios	70
CAPITULO 5	108
5. DISCUSION Y CONCLUSIONES	108
Discusión	108
Conclusiones	111
APENDICES	113
1) Propiedades termodinámicas del modelo SPHCT	112
2) Derivadas parciales del modelo SPHCT	115
SUPLEMENTO	119
S.1 Teoría de perturbaciones de cadenas duras para moléculas grandes (Perturbed Hard-Chain Theory, PHCT)	120
S.2 Efectos de atracción molecular	124
S.3 Teoría de perturbaciones de cadenas duras	128
S.4 Simplificación de la PHCT utilizando un modelo de composición local	132
BIBLIOGRAFIA	137

LISTA DE FIGURAS

FIG. NUM.	PIE DE FIGURA	No. PAG.
(1.1)	Diagrama (P,v) para un componente puro.	19
(3.1a)	Variación del parámetro c con respecto al peso molecular de parafinas normales.	58
(3.1b)	Variación del parámetro cT^* con respecto al peso molecular de parafinas normales.	59
(3.1c)	Variación del parámetro v^* con respecto al peso molecular de parafinas normales.	60
(4.1)	Diagrama de fases de un sistema binario de moléculas asimétricas (tipo A).	67
(4.2)	Diagrama de fases de un sistema binario de moléculas asimétricas (tipo B).	69
(4.3)	Diagrama (P,x) del sistema CO ₂ -hidrocarburos pesados (C ₂₀ , C ₂₈ , C ₃₆ , C ₄₄), a la temperatura de 373.2 K.	87
(4.4)	Diagrama (P,x) del sistemas CO ₂ -hidrocarburos pesados (C ₂₀ , C ₂₈ , C ₃₆ , C ₄₄), a la temperatura de 423.2 K.	88
(4.5)	Constantes de Henry para sistemas CO ₂ -hidrocarburos pesados C ₂₀ , C ₂₈ , C ₃₆ y C ₄₄ a las temperaturas de 373.2 y 423.2 K, en función del número de carbonos.	90

(4.6)	Constantes de Henry para sistemas n-hexadecano-hidrocarburos ligeros (C_5 a C_9) a las temperaturas de 320, 315 y 300 K.	97
(4.7)	Constantes de Henry para sistemas n-eicosano-hidrocarburos ligeros (C_5 a C_9) a las temperaturas de 328, 323, 318 y 313 K.	98
(4.8)	Constantes de Henry para sistemas 1-metilnaftaleno-hidrocarburos ligeros (C_5 a C_9) a las temperaturas de 320, 315, 310 y 300 K.	99
(4.9)	Constantes de Henry para sistemas 1-metilnaftaleno-hidrocarburos ligeros (C_1 a C_9) a las temperaturas de 325, 400 y 475 K.	100
(4.10)	Constantes de Henry para sistemas n-eicosano-hidrocarburos ligeros (C_5 a C_9) a las temperaturas de 325, 400 y 475 K.	101
(4.11)	Constantes de Henry para sistemas n-Hexadecano-hidrocarburos ligeros (C_5 a C_9) a las temperaturas de 325, 400 y 475 K.	102
(S.1)	Volumen libre accesible a las moléculas de un sistema.	122
(S.2)	Comparación de la función radial de distribución de un fluido de esferas duras con la de un fluido de Lennard Jones.	125

TABLAS

TABLA. NUM.	PIE DE TABLA	No. PAG.
(3.1)	Comparación de los parámetros propuestos por Kim et al. con los parámetros calculados en este trabajo.	48
(3.2)	Optimización de los parámetros de la ecuación de estado SPHCT del n-Hexano.	49
(3.3)	Optimización de los parámetros de la ecuación de estado SPHCT del n-Eicosano.	50
(3.4)	Optimización de los parámetros de la ecuación de estado SPHCT del Ciclohexano.	51
(3.5)	Optimización de los parámetros de la ecuación de estado SPHCT del 1-Metilnaftaleno.	52
(3.6)	Optimización de los parámetros de la ecuación de estado SPHCT del Benceno.	53
(3.7)	Optimización de los parámetros de la ecuación de estado SPHCT del Antraceno.	54
(3.8)	Optimización de los parámetros de la ecuación de estado SPHCT del Acido sulfhídrico.	55
(3.9)	Optimización de los parámetros de la ecuación de estado SPHCT del Dióxido de Carbono.	56
(3.10)	Parámetros de componentes puros para la ecuación SPHCT.	61

(3.11)	Constantes de las correlaciones de los parámetros moleculares de la ecuación SPHCT.	65
(4.1)	Equilibrio líquido-vapor para el sistema CO_2 -Benceno a la temperatura de 313.2 K.	74
(4.2)	Equilibrio líquido-vapor para el sistema CO_2 -Ciclohexano a la temperatura de 373.2 K.	75
(4.3)	Equilibrio líquido-vapor para el sistema CO_2 -n-Eicosano a la temperatura de 323.2 K.	76
(4.4)	Equilibrio líquido-vapor para el sistema CO_2 -n-Hexano a la temperatura de 313.15 K.	77
(4.5)	Equilibrio líquido-vapor para el sistema CO_2 -m-Xileno a la temperatura de 462.15 K.	78
(4.6)	Equilibrio líquido-vapor para el sistema CO_2 -1-Metilnaftaleno a la temperatura de 463.05 K.	79
(4.7)	Equilibrio líquido-vapor para el sistema CO_2 -n-Tetratetracontano a la temperatura de 373.2 K.	80
(4.8)	Equilibrio líquido-vapor para el sistema CO_2 -Tolueno a la temperatura de 393.25 K.	81
(4.9)	Parámetros de interacción binaria de mezclas de CO_2 -hidrocarburos.	82
(4.10)	Comparación predictiva entre la ecuación de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera y el modelo SPHCT.	85

(4.11)	Constantes de Henry para el sistema CO_2 -hidrocarburos pesados a temperaturas de 373.2 y 423.2 K.	89
(4.12)	Constantes de Henry para el sistema n-hexadecano-hidrocarburos ligeros a temperaturas de 320, 315 y 300 K.	92
(4.13)	Constantes de Henry para el sistema n-eicosano-hidrocarburos ligeros a temperaturas de 328, 323, 318 y 313 K.	93
(4.14)	Constantes de Henry para los sistemas para el sistema 1-metilnaftaleno-hidrocarburos ligeros a temperaturas de 320, 315, 310 y 300 K.	95
(4.15)	Segundo coeficiente virial $B_{12}(T)$ y $B_M(T)$, para el sistema Metano-Etano a cuatro temperaturas diferentes.	104
(4.16)	Segundo coeficiente virial $B_{12}(T)$ y $B_M(T)$, para el sistema Propano-Heptano a diez temperaturas diferentes.	105
(4.17)	Segundo coeficiente virial $B_{12}(T)$ y $B_M(T)$, para el sistema Propano-Octano a diez temperaturas diferentes.	106
(4.18)	Segundo coeficiente virial $B_{12}(T)$, para el sistema Metano-Nitrógeno a diez temperaturas diferentes.	107
(S.1)	Constantes de A_{nm}	131

LISTA DE DIAGRAMAS

DIAGRAMA NUM.	PIE DE DIAGRAMAS	No. PAG.
(3.1)	Diagrama de flujo por bloques del programa de optimización de los parámetros de la ecuación de estado SPHCT.	47
(4.1)	Diagrama de flujo por bloques del programa de optimización del parámetro k_{1j} de la ecuación de estado PHCT.	73

NOMENCLATURA

A	Energía Libre de Helmholtz
A(T)	Primer Coeficiente Virial
A,B	Elementos de Matrices
b	Definido como $2\pi\sigma^3/3$
b	Definido como $\pi\sqrt{2} v^*/6$
B(T)	Segundo Coeficiente Virial
c	Un tercio de los Grados de Libertad Externos de una Molécula
cT*	Definido como cq/k
C(T)	Tercer Coeficiente Virial
C _k	Representa los Parámetros del Modelo
D	Definido como el Número de Grados de Libertad
E	Energía Interna
f _λ	Fugacidad de un Componente Puro
f	Fugacidad de Parcial de un Componente en Solución
F	Definido como Y/r
F	Denota una Propiedad Termodinámica de la Función Objeto (S)
g(r)	Función de Radial Distribución (suplemento)
G	Energía Libre de Gibbs
H	Constante de Henry
k	Constante de Boltzmann
k	Parámetro de Interacción Binario
K	Constante de Equilibrio
N	Número de Moléculas de la Especie
Na	Número de Avogadro
P	Presión de Operación Absoluta (Bar)
Pc	Presión Crítica (Bar)
q	Área Superficial Normalizada de una Molécula
r	Variable del Potencial Intermolecular de Pozo Cuadrado
R	Constante Universal de los Gases
s	Número de Segmentos de una Molécula
S	Entropía
S	Función Objetivo durante la Optimización de Parámetros

T	Temperatura Absoluta (K)
T _B	Temperatura de Burbuja (K)
T _c	Temperatura Crítica (K)
T _D	Temperatura de Rocío (K)
T _r	Temperatura Reducida (K)
T*	Definido como cq/ck (Temperatura Característica)
u(r)	energía Potencial Intermolecular (suplemento)
v	Volumen Molar
v*	Volumen de Máximo Empaquetamiento
<u>v</u>	Volumen Molar Parcial
w	Factor Acéntrico
x	Composición de la Fase Líquida
y	Composición en la Fase Vapor
Y	Definido en el apéndice 1
z	Define la Composición de Alimentación (Flash)
Z	Factor de Compresibilidad
Z _m	Número Máximo de Coordinación

LETRAS GRIEGAS

α	Define la Relación de Separación de Vapor en la Alimentación (Flash)
c	Parámetro de Energía Potencial Molecular
η	Densidad Reducida, definida en la Ecuación (2.2)
μ	Potencial Químico
Λ	Diferencia entre dos Variables
Λ	Longitud de Onda Térmica de de Broglie
ϕ	Coefficiente de Fugacidad de un Componente Puro
$\hat{\phi}$	Coefficiente de Fugacidad de un Componente en Solución
ϕ	Energía Potencial Promedio (suplemento)
π	3.14159...
π	Denota Número de Fases
ρ	Definido como N/V
σ	Diamétero de un Segmento de Esferas Duras
τ	Definido como $\pi\sqrt{2}/6$

SUPERINDICES

- e Relativo a los Valores Experimentales
- c Relativo a los Valores Calculados
- att Denota un Término de Fuerzas de Atracción Molecular
- res Denota un Término de una Propiedad Residual
- rep Denota un Término de Fuerzas de Repulsión Molecular
- SAT Propiedades de Saturación
- vap Una Propiedad de Vaporización
- No,PV Número de Datos Experimentales de Propiedades de Saturación
- No,PVT Número de Datos Experimentales de Propiedades Volumétricas
- P_y Presión de Burbuja
- T_X Temperatura de Burbuja
- xy Flash
- H Constante de Henry
- L,G Denota las Fases Líquido y Vapor en Equilibrio Respectivamente
- id Representa un Sistema Ideal

SUBINDICES

- i,j Índice de Fase, Número de Componente, Moléculas ó Segmentos en Mezcla
- L,G Denota las Fases Líquido y Vapor en Equilibrio Respectivamente
- k,k+1 Denota un Contador de Iteración
- i Contador de Compuestos, Moléculas o Segmentos en Mezclas

OTROS SIMBOLOS

- < > Una Propiedad de Mezcla
- Λ Una Propiedad Parcial

INTRODUCCION

La teoría de Perturbaciones es un método de la Física estadística que ha mostrado ser extremadamente útil, tanto por su simplicidad conceptual como por la descripción que se ha logrado de sistemas reales. Este método se basa en las ideas de van der Waals, esto es, al desdoblar el potencial intermolecular en una contribución repulsiva y en una atractiva. Una teoría de Perturbaciones (en general) es un procedimiento matemático mediante el cual es posible obtener una solución aproximada de un sistema, refiriendo sus propiedades a otro sistema similar cuya solución se conoce.

En esta tesis se aplican un modelo molecular deducido de la termodinámica estadística a problemas de interés tecnológico de la Ingeniería Química. Este modelo molecular es la Teoría de Perturbaciones Simplificada de Cadenas Duras (SPHCT) y se aplica satisfactoriamente en el cálculo de las propiedades de componentes puros en el equilibrio, tales como presiones de vapor, densidades en la fase líquida, etc. Para mezclas se calculan las propiedades del equilibrio entre fases, solubilidades, segundo coeficiente virial y constantes de Henry. En este aspecto, una posible ventaja de este modelo con respecto a los tratamientos tradicionales es que permite tratar sistemas altamente asimétricos.

Los sistemas que se han seleccionado en este estudio son de interés para la industria petrolera en general, en particular en la ingeniería básica y en el diseño de nuevos procesos.

Este trabajo está conformado de la siguiente manera: En el capítulo 1 se resume las funciones termodinámicas que se utilizan en el

desarrollo de este trabajo. En el capítulo 2 se describe las propiedades termodinámicas y el equilibrio entre fases deducidas del modelo molecular SPHCT, tanto para componentes puros como de mezclas.

En el capítulo 3 se describen los algoritmos que se aplicarán para la estimación de los parámetros para componentes puros del modelo molecular. Estas estimaciones se hacen por medio de un procedimiento de mínimos cuadrados, el cual consiste en minimizar las desviaciones entre datos experimentales de presión de vapor, volúmenes de saturación y datos PVT en la región densa, y los valores calculados por el modelo.

En el capítulo 4 se describe el equilibrio entre fases de sistemas asimétricos, así como también el algoritmo para el cálculo del equilibrio entre fases de sistemas CO₂-hidrocarburos a diferentes temperaturas. Se determinan las constantes de Henry para sistemas de hidrocarburos-hidrocarburos, sistemas CO₂-hidrocarburos y finalmente se estima el segundo coeficiente virial para sistemas de hidrocarburos-hidrocarburos. Los resultados que se obtuvieron se comparan satisfactoriamente con los valores experimentales disponibles en la literatura. Por último en el capítulo 5 se lleva a cabo una discusión de los resultados obtenidos con el modelo SPHCT y las conclusiones de este trabajo. El detalle de este trabajo se encuentra resumido en los apéndices de esta tesis.

Finalmente, se incluye un suplemento que describe sin profundizar algunos conceptos de la Física Estadística que permiten explicar de una manera cualitativa los fundamentos de las teorías de Perturbaciones de Cadenas Duras (Perturbed Hard-Chain Theory PHCT). El punto de partida es la función de partición generalizada de van der Waals. Posteriormente en este mismo suplemento se describe el modelo SPHCT (Simplified Perturbed Hard-Chain Theory) propuesto por Kim et al., este modelo contiene las mismas características del modelo PHCT pero con la ventaja de su simplicidad matemática.

CAPITULO 1

GENERALIDADES DE TERMODINAMICA.

1.1 LA ECUACION FUNDAMENTAL Y POTENCIALES TERMODINAMICOS.

La forma diferencial de la ecuación fundamental de la termodinámica para componentes puros, suele representarse en la forma siguiente

$$dE = TdS - PdV \quad (1.1)$$

esta ecuación involucra cinco variables, a saber, la temperatura T , la entropía S , la energía interna E , la presión P y el volumen v , de las cuales solo dos son independientes, es decir, necesarias para describir el estado del sistema. Esta ecuación sintetiza la 1ª ($dE = d'Q + d'W$) y 2ª ley de la termodinámica ($TdS = d'Q_E$), donde $d'Q$ es el calor cedido o absorbido por el sistema, $d'W$ es el trabajo (tanto $d'Q$ como $d'W$ son diferenciales inexactas, esto es depende de la trayectoria de la transformación).

Como puede observarse la ecuación (1.1), indica que la energía interna E es función de S y v ($E = E(S, v)$). Ahora bien, en la práctica las variables, que se tiene un mejor control desde el punto de vista experimental son la temperatura T y la presión P . En este aspecto, es posible transformar la ecuación (1.1) de tal manera que las variables independientes sean T y P o bien, T y v . Esto se logra mediante una transformación de Legendre. Así, por ejemplo, para que v y T sean variables independientes, se necesita transformar la ecuación (1.1) de manera en que dT y dv aparezcan explícitamente en la ecuación.

Esto se obtiene sumando y restando SdT del lado derecho de la ecuación (1.1)

$$dE = TdS - PdV + SdT - SdT$$

Arreglando y definiendo una función A , como

$$A = E - TS \quad (1.2)$$

se tiene

$$\begin{aligned} dE - TdS - SdT &= -pdv - SdT \\ d(E - TS) &= -Pdv - SdT \\ dA &= -Pdv - SdT \end{aligned} \quad (1.3)$$

donde A es energía libre de Helmholtz o función de Helmholtz, de acuerdo a la ecuación (1.3) $A = A(T, v)$, entonces para un proceso infinitesimal, se tiene

$$dA = \left(\frac{\delta A}{\delta T} \right)_v dT + \left(\frac{\delta A}{\delta v} \right)_T dv \quad (1.4)$$

comparando las ecuaciones (1.3) y (1.4), se obtiene

$$-P = \left(\frac{\delta A}{\delta v} \right)_T \quad (1.4a)$$

$$-S = \left(\frac{\delta A}{\delta T} \right)_v \quad (1.4b)$$

Esto es, la derivada de A con respecto al volumen a temperatura constante es la ecuación de estado y, la derivada de A con respecto a la temperatura a volumen constante da como resultado la entropía.

Si las variables son T y P entonces, haciendo una analogía del caso

anterior y partiendo de la ecuación (1.1) pero ahora además de sumar y restar SdT también se suma y se resta vdP se tiene la siguiente relación

$$dE = TdS - PdV + SdT - SdT + v dP - v dP$$

arreglando y definiendo otra función G como

$$G = E + Pv - TS \quad (1.5)$$

se tiene

$$\begin{aligned} dE - TdS + pdv + vdp - SdT &= v dP - SdT \\ d(E + Pv - TS) &= v dP - SdT \\ dG &= v dP - SdT \end{aligned} \quad (1.6)$$

donde G es energía libre de Gibbs o función de Gibbs; de acuerdo con la ecuación (1.6) $G = G(P,T)$, por tanto para un proceso infinitesimal, se tiene

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta P} \right)_T dP + \left(\frac{\delta G}{\delta T} \right)_P dT \quad (1.7)$$

comparando las ecuaciones (1.6) y (1.7), se obtiene

$$v = \left(\frac{\delta G}{\delta P} \right)_T \quad (1.7a)$$

$$-S = \left(\frac{\delta G}{\delta T} \right)_P \quad (1.7b)$$

Esto es, la derivada de G con respecto a la presión a temperatura constante es la ecuación de estado y, la derivada de G con respecto a la temperatura a presión constante da como resultado la entropía.

Otra forma de escribir la ecuación (1.6) es en términos de la Energía libre de Helmholtz, esto es

$$G = A + Pv$$

utilizando, la relación (1.4a), se puede escribir G de la manera siguiente:

$$G = A - v \left(\frac{\delta A}{\delta v} \right)_T \quad (1.8)$$

Tanto a la Energía libre de Helmholtz A, como a la energía libre de Gibbs G, se les conoce como potenciales termodinámicos. Como puede observarse en las ecuaciones (1.4) y (1.7), es necesario proporcionar dos condiciones para determinar unívocamente estos potenciales.

1.2 INTEGRACION DE LOS POTENCIALES TERMODINAMICOS

Un potencial termodinámico es el que involucra a una función de estado, a partir de la cual las propiedades volumétricas y calóricas del sistema puedan calcularse fácilmente. Para la integración de los potenciales termodinámicos, es necesario elegir un estado de referencia; en la práctica se elige el gas ideal a la misma presión y temperatura del sistema, esto es, a condiciones normales.

Por ejemplo, para la energía libre de Helmholtz se puede considerar un proceso isotérmico. En estas condiciones, la variación de la energía libre de Helmholtz esta expresada de acuerdo a la ecuación (1.3) por

$$dA = -Pdv$$

integrando la ecuación anterior desde un volumen v_0 hasta un volumen v se obtienen

$$A - A_0 = - \int_{v_0}^v P dv$$

para poder evaluar la integral, ésta se divide en dos integrales

$$A - A_0 = - \int_{\infty}^v P dv - \int_{v_0}^{\infty} P dv$$

La segunda integral se puede realizar fácilmente, ya que se refiere a un gas ideal; sin embargo, la primera integral requiere propiedades de un gas real, por el cual, para evaluar las integrales anteriores se suma y resta en el segundo miembro de esta ecuación la expresión

$$\int_{\infty}^v RT \frac{dv}{v}$$

quedando como

$$A - A_0 = - \int_{\infty}^v P dv - \int_{v_0}^{\infty} P dv + \int_{\infty}^v RT \frac{dv}{v} - \int_{\infty}^v RT \frac{dv}{v}$$

Agrupando términos se obtiene como resultado

$$A - A_0 = - \int_{\infty}^v \left[P - \frac{RT}{v} \right] dv - RT \ln \frac{v}{v_0}$$

la ecuación anterior puede escribirse en términos del factor de compresibilidad $Z = Pv/RT$, esto es

$$\frac{A - A_0}{RT} = - \int_{\infty}^v (Z - 1) \frac{dv}{v} - \ln \frac{v}{v_0} \quad (1.9)$$

Esta expresión permite calcular la energía libre de Helmholtz, a partir de la ecuación de estado y se utilizará más adelante para evaluar otras propiedades.

Las dos funciones A y G juegan un papel importante en procesos isotérmicos-isobáricos dentro de la Ingeniería Química.

A continuación se describen algunas propiedades termodinámicas que se utilizarán en el desarrollo de esta tesis.

1.3 POTENCIAL QUIMICO

El concepto de Potencial químico fué introducido por Gibbs como una variable intensiva (esto es, es independiente del tamaño o de la masa del sistema). El potencial químico es una función útil para el estudio de los sistemas abiertos esto es, que pueden intercambiar materia con los alrededores.

Para sistemas multicomponentes, la extensión de la ecuación fundamental de la termodinámica se puede hacer fácilmente si se tiene en cuenta que, la energía interna total nE (n es en número de moles) es una función de nS y nv , y del número de moles de cada una de las especies involucradas, esto es

$$nE = u(nS, nv, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

donde n_i representa el número de moles de las especies químicas. La diferencial total de nE esta dada por:

$$d(nE) = \left[\frac{\delta(nE)}{\delta(nS)} \right]_{nV,n} dnS + \left[\frac{\delta(nE)}{\delta(nV)} \right]_{nS,n} dnV + \sum_i \left[\frac{\delta(nE)}{\delta n_i} \right]_{nV,nS,n_j} dn_i \quad (1.10)$$

donde la suma se hace para todas las especies presentes en el sistema y el subíndice n_j indica que todos los números de moles, excepto el de la especie i se mantienen constantes. Los dos primeros coeficientes diferenciales parciales estan dados por las ecuaciones

$$\left[\frac{\delta(nE)}{\delta(nS)} \right]_{nV,n} = T \quad (1.11)$$

$$\left[\frac{\delta(nE)}{\delta(nV)} \right]_{nS,n} = -P \quad (1.12)$$

El potencial químico de la especie i se define

$$\mu_i = \left[\frac{\delta(nE)}{\delta n_i} \right]_{nV,nS,n_j} \quad (1.13)$$

La sustitución directa de las ecuaciones (1.11) a (1.13) proporciona

$$d(nE) = Td(nS) - Pd(nV) + \sum (\mu_i dn_i) \quad (1.14)$$

La relación (1.14) es la ecuación fundamental de la termodinámica para sistemas multicomponentes.

Otra manera equivalente de definir el potencial químico es a partir de la energía libre de Gibbs,

$$dG = -SdT + v dP + \sum \mu_i dn_i$$

donde

$$\mu_i = \left[\frac{\delta (nG)}{\delta n_i} \right]_{P, T, n_j} \quad (1.15)$$

Esta ecuación relaciona la variación de la energía libre con respecto al número de moles de la especie i , cuando la temperatura, la presión y el número de moles de las especies diferentes de i se mantienen constantes.

Para un gas ideal, el potencial químico viene dado por la ecuación

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P$$

Esta ecuación muestra que a una temperatura dada, el logaritmo de la presión es una medida del potencial químico del gas. Como puede observarse si hay un gradiente de presiones, entonces habrá una transferencia de materia de la región de alta presión (alto potencial químico) a las de baja presión (bajo potencial químico). Para gases reales, el cálculo del potencial químico no es directo; este cálculo se hace a través de una función auxiliar conocida como la fugacidad. En la siguiente sección se definirá esta función y las propiedades más relevantes en el cálculo del equilibrio entre fases.

1.4 FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD

Para la obtención de la fugacidad se parte de la ecuación (1.6) de la energía libre de Gibbs,

$$dG = v dp - SdT$$

Si se aplica dicha ecuación a un mol de fluido puro a temperatura constante, la expresión anterior quedará de la siguiente manera

$$dG = v dp \quad (1.16)$$

Para un gas ideal, se tiene que $v = RT/P$, entonces

$$dG = RT \frac{dp}{P} \quad (1.17)$$

o

$$dG = RT d \ln P \quad (1.17a)$$

la ecuación anterior sólo es válida para gases ideales. Para fluidos reales se define una nueva función conocida como la fugacidad mediante la relación

$$dG = RT d \ln f \quad (1.18)$$

donde f es la fugacidad de un componente puro, y es una propiedad con unidades de presión. Las condiciones de frontera que debe satisfacer la relación anterior son

$$\begin{aligned} \text{Si } P \rightarrow 0, & \quad \text{entonces } f \rightarrow P \\ \text{Si } P \rightarrow 0, & \quad \text{entonces } f/P \rightarrow 1 \end{aligned}$$

Para el caso de sistemas multicomponentes, se define la fugacidad del componente i en la mezcla, denotado por \hat{f}_i , en forma análoga por la ecuación

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1 P} = 1 \quad (1.19)$$

El coeficiente de fugacidad de una sustancia pura, se define como la relación de la fugacidad a su presión, esto es:

$$\phi = \frac{f}{P} \quad (1.20)$$

para un componente en solución,

$$\hat{\phi}_1 = \frac{\hat{f}_1}{x_1 P} \quad (1.21)$$

como puede observarse en las expresiones anteriores los coeficientes de fugacidad son adimensionales.

Los valores de ϕ y $\hat{\phi}_1$ se calculan a partir de la información disponible de los datos PvT. Las ecuaciones necesarias y sus derivaciones son similares; por tanto, sólo se presenta la deducción para ϕ en el espacio termodinámico (P,T). Las ecuaciones (1.16) y (1.18) pueden combinarse para encontrar:

$$RT \, d \ln f = v \, dP \quad \text{a } T=\text{cte.} \quad (1.22)$$

La diferenciación logarítmica que define ϕ (ec. 1.20), da como resultado la relación

$$d \ln f = d \ln \phi + d \ln P = d \ln \phi + \frac{dP}{P} \quad (1.23)$$

la sustitución de esta expresión por $d \ln f$ en la ecuación (1.22) establece:

$$d \ln \phi = \frac{Pv}{RT} \frac{dP}{P} - \frac{dP}{P} \quad \text{a } T=\text{cte.}$$

Como $Z = Pv / RT$, se tiene

$$d \ln \phi = (Z - 1) \frac{dP}{P}$$

Finalmente, la integración del estado de presión cero, donde $\phi_1 = 1$ de acuerdo con las ecuaciones (1.12a), al el estado de presión P proporciona la ecuación requerida:

$$\ln \phi = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad \text{a } T=\text{cte.} \quad (1.24)$$

La mayoría de las ecuaciones de estado representan la presión P , como una variable dependiente en función de las variables independientes como la temperatura T , y el volumen v . Puesto que la fugacidad es una función de estado, es posible calcular la fugacidad en función de v y T . Para el caso de mezclas, la fugacidad parcial de un componente i denotado por f_i , se define en forma análoga por las siguientes ecuaciones

$$RT \left(\frac{\delta d \ln \hat{f}_i}{\delta P} \right) = \underline{v}_i \quad (1.25)$$

donde \underline{v}_i es el volumen molar parcial y se define como

$$\underline{v}_i = \left(\frac{\delta v}{\delta n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

sustituyendo en (1.25), se tiene

$$RT \left(\frac{\delta d \ln \hat{f}_i}{\delta P} \right) = \left(\frac{\delta v}{\delta n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

arreglando la expresión anterior

$$RT \delta d \ln \hat{f}_i = \left(\frac{\delta v}{\delta n_i} \right)_{T, P, n_j} dP \quad (1.26)$$

la diferencial de la presión puede ser eliminada con la ayuda de la regla de la cadena, esto es, para una función donde $u = u(x, y)$, se tiene

$$\left(\frac{\delta u}{\delta x} \right)_y \left(\frac{\delta x}{\delta y} \right)_u \left(\frac{\delta y}{\delta u} \right)_x = -1$$

haciendo una analogía para las variables a manejar, se tiene

$$\left(\frac{\delta v}{\delta n_i} \right)_P \left(\frac{\delta n_i}{\delta P} \right)_v \left(\frac{\delta P}{\delta v} \right)_{n_i} = -1$$

$$RT d \ln \hat{f}_i = \left(\frac{\delta v}{\delta n_i} \right)_{T, P, n_j} dP = - \left(\frac{\delta P}{\delta n_i} \right)_{v, T, n_j} dv \quad (1.27)$$

ahora sumando a la ecuación (1.27) el término $RT d \ln(v/RT)$ y arreglando se tiene la siguiente expresión

$$RT d \ln \hat{f}_1 + RT d \ln (v/RT) = - \left(\frac{\delta P}{\delta n_1} \right)_{v, T, n_1} dv + RT d \ln (v/RT) \quad (1.28)$$

$$RT d \ln \left(\frac{\hat{f}_1 v}{RT} \right) = \left(- \left(\frac{\delta P}{\delta n_1} \right) + \frac{RT}{v} \right) dv \quad (1.29)$$

tomando los siguientes límites

$$\begin{aligned} \lim_{v \rightarrow 0} \ln \frac{\hat{f}_1 v}{RT} &= \lim_{P \rightarrow 0} \ln \frac{\hat{f}_1}{P} = \ln x_1 \\ &= \lim_{P \rightarrow 0} \ln \hat{f}_1 - \ln x_1 = \lim_{P \rightarrow 0} \ln \frac{\hat{f}_1}{x_1} \end{aligned}$$

integrando la ecuación (1.29) y sustituyendo la expresión de límites se obtiene

$$RT \ln \frac{\hat{f}_1}{x_1} = \int_v^{\infty} \left(\left(\frac{\delta P}{\delta n_1} \right)_{v, T, n_1} - \frac{RT}{v} \right) dv - RT \ln \frac{v}{RT} \quad (1.30)$$

restando en cada lado de la ecuación (1.30) el término $RT \ln P$ y arreglando se tiene

$$RT \ln \frac{\hat{f}_1}{x_1} - RT \ln P = \int_v^{\infty} \left(\frac{\delta P}{\delta n_1} - \frac{RT}{v} \right) dv - RT \ln \frac{v}{RT} - RT \ln P$$

$$RT \ln \frac{\hat{f}_1}{x_1 P} = \int_v^{\infty} \left(\frac{\delta P}{\delta n_1} - \frac{RT}{v} \right) dv - RT \ln \frac{Pv}{RT}$$

luego

$$RT \ln \hat{\phi}_i = \int_v^{\infty} \left(\frac{\delta P}{\delta n_i} - \frac{RT}{v} \right) dv - RT \ln Z \quad (1.31)$$

es conveniente, expresar la ecuación (1.31) en términos del factor de compresibilidad. Así, si $P = ZRT/v$, entonces

$$\left(\frac{\delta P}{\delta n_i} \right)_{v,T,n_j \neq i} = \frac{P}{nZ} \left(\frac{\delta (nZ)}{\delta n_i} \right)_{v,T,n_j}$$

sustituyendo en la ecuación (1.31) la relación anterior y arreglando se tiene

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_v^{\infty} \left(\frac{\delta (nZ)}{\delta n_i} - 1 \right) \frac{dv}{v} - \ln Z$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_v^{\infty} \left(n \frac{\delta Z}{\delta n_i} + Z - 1 \right) \frac{dv}{v} - \ln Z$$

finalmente se obtiene

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_v^{\infty} (Z - 1) \frac{dv}{v} - \ln Z + \int_v^{\infty} n \left(\frac{\delta Z}{\delta n_i} \right) \frac{dv}{v} \quad (1.32)$$

1.5 LEY DE HENRY Y SOLUBILIDAD DE LOS GASES

Una regla lineal cualitativa, que se utiliza frecuentemente para el equilibrio de fases en soluciones no ideales es la ley de Henry, esta ley relaciona la presión parcial del soluto (P_j) de la fase vapor con la fracción molar del soluto en la solución (x_j); la constante de proporcionalidad se le conoce como la constante de Henry, esto es,

$$P_j = H_j x_j$$

despejando x_j tenemos

$$x_j = \frac{1}{H_j} P_j \quad (1.33)$$

La ecuación (1.33) expresa que la solubilidad de x_j de un constituyente volátil es proporcional a la presión parcial del mismo en la fase gaseosa en el equilibrio con el líquido. La ecuación (1.33) se emplea para correlacionar los datos de la solubilidad de gases en líquidos. Si el solvente y el gas no reaccionan químicamente, la solubilidad de gases en líquidos es pequeña por lo general, de modo que se cumple la condición de dilución.

Finalmente para concluir con este capítulo se describirán las propiedades más importantes de las ecuaciones de estado, cuando estas se escriben en su forma virial.

1.6 LA ECUACION DE ESTADO VIRIAL

La corrección más importante a la ecuación de estado del gas ideal y que es soportada por la termodinámica estadística y por el experimento es la ecuación de estado virial. Como puede observarse en la figura (1.1) la complejidad de las isotermas, revela la dificultad que cabe esperar cuando se intenta desarrollar una ecuación de estado que represente de modo preciso la relación entre las variables P , v y T para un componente puro en todo el espacio termodinámico; sin embargo, sólo en la región gaseosa se hace más manejable el problema. En el caso de una isoterma como T_1 , se observa en la figura que al aumentar P , disminuye v , de donde cabría esperar que el producto Pv de un gas o un vapor sea constante. Esto sugiere que Pv a lo largo de la isoterma podría representarse satisfactoriamente mediante una serie de potencia en P :

$$Pv = A'(T) + B'(T)P + C'(T)P^2 + \dots \quad (1.34)$$

donde $A'(T)$, $B'(T)$, $C'(T)$,... son el primero, segundo, tercer,... coeficientes viriales y dependen únicamente de la temperatura, donde $A'(T) = RT$. Para los siguientes coeficientes su forma analítica dependerá de la forma funcional de la ecuación de estado.

Desde el punto de vista de la termodinámica estadística estos coeficientes dependen de la forma del potencial intermolecular. Así, el segundo coeficiente virial depende de la interacción entre dos moléculas, el tercer coeficiente depende de la interacción entre tres moléculas y así sucesivamente. La importancia capital de la forma virial radica en que permite una conexión natural entre las propiedades macroscópicas y las microscópicas del fluido en cuestión; además es posible medir experimentalmente al menos el segundo coeficiente virial.

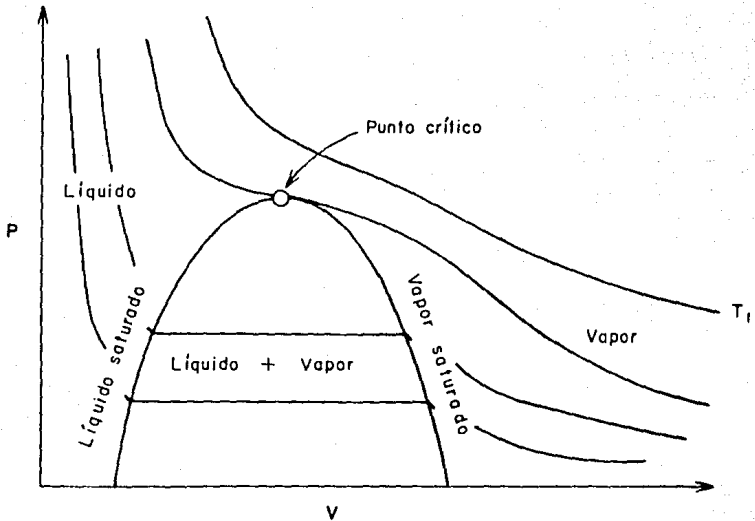


Figura (1.1) Diagrama P-v para un componente puro

Otra forma común de escribir la ecuación virial es

$$Pv = A^{\circ}(T) + B^{\circ}(T)/v + C^{\circ}(T)/v^2 + \dots \quad (1.35)$$

Las ecuaciones (1.34) y (1.35) son equivalentes; en efecto, si de la ecuación (1.35) se despeja P y se sustituye en la ecuación (1.34), entonces se encuentra la siguiente relación entre los coeficientes de ambas ecuaciones:

$$A'(T) = A^{\circ}(T)$$

$$B'(T) = B^{\circ}(T)/A^{\circ}(T)$$

$$C'(T) = B^{\circ}(T)B'(T) + A^{\circ 2}(T)C^{\circ}(T)$$

⋮

para los propósitos de este trabajo, la forma virial que se adoptará es para el factor de compresibilidad $Z = Pv/RT$, esto es,

$$Z = 1 + B(T)/v + C(T)/v^2 + \dots \quad (1.36)$$

donde $B(T) = B^{\circ}(T)/RT$, $C(T) = C^{\circ}(T)/(RT)^2$, etc.

La forma virial dada por la ecuación (1.36) es una serie infinita. Para los fines de la ingeniería, su uso es práctico, sólo cuando la convergencia es rápida, o sea, cuando no se requiere más de dos o tres términos para obtener aproximaciones razonablemente adecuadas de los valores de la serie.

Para mezclas multicomponentes gaseosas, la ecuación virial se puede representar de la siguiente manera

$$Z = A_M(T) + B_M(T)/v + C_M(T)/v^2 + \dots$$

donde el segundo coeficiente virial es

$$B_M(T) = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}(T) \quad (1.37)$$

donde y_i se emplea para representar la fracción mol del componente i ; Nuevamente el coeficiente $B_{ij}(T)$ caracteriza una interacción binaria entre una molécula i y una molécula j ; además se supone que $B_{ij}(T) = B_{ji}(T)$. Para una mezcla binaria, la ecuación (1.37) se escribe

$$B_M(T) = y_1^2 B_{11}(T) + 2y_1 y_2 B_{12}(T) + y_2^2 B_{22}(T)$$

$B_{11}(T)$ corresponde al coeficiente virial de la especie i en la mezcla y $B_{ij}(T)$ corresponde al coeficiente virial de interacción entre la especie i y la especie j .

El tercer coeficiente virial es

$$C_M(T) = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k C_{ijk}(T) \quad (1.38)$$

donde las $C_{ijk}(T)$ representa las interacciones ternarias. Para una mezcla binaria, la ecuación (1.38) se convierte en

$$C_M(T) = y_1^3 C_{111}(T) + 3y_1^2 y_2 C_{112}(T) + 3y_1 y_2^2 C_{122}(T) + y_2^3 C_{222}(T)$$

$C_{111}(T)$ y $C_{222}(T)$ son los terceros coeficientes viriales para los componentes 1 y 2 en la mezcla, respectivamente, en tanto que $C_{112}(T)$ y $C_{122}(T)$ son coeficientes cruzados. Existen pocos datos disponibles para el tercer coeficiente virial de sustancias puras y se conoce aún menos acerca de los terceros coeficientes cruzados. En este trabajo solo se calculó el segundo coeficiente virial.

CAPITULO 2

EL MODELO MOLECULAR SPHCT

En este capítulo se analizarán las ecuaciones resultantes del modelo molecular SPHCT desde un punto de vista estrictamente termodinámico, esto es, sus aplicaciones potenciales a problemas actuales en la ingeniería básica. En el suplemento de esta tesis se describen someramente las bases teóricas de este modelo.

Esta parte del trabajo, está estructurada de la siguiente manera:

Descripción del modelo molecular para componentes puros; se presenta el procedimiento para calcular las propiedades termodinámicas cuando se conoce la energía libre de Helmholtz, así mismo se desarrolla la forma virial del modelo molecular.

Se describen las condiciones del equilibrio líquido-vapor.

Se describen las condiciones del punto crítico para el modelo SPHCT.

Se estudian las reglas de mezclado que permiten extender el modelo molecular al estudio de sistemas multicomponentes; también se deducen las principales funciones termodinámicas que se utilizan en la descripción del equilibrio entre fases. Y finalmente,

Se describe el procedimiento y las diferentes opciones para el cálculo del equilibrio entre fases: Puntos de Burbuja y Rocío y Flash isotérmico-isobárico.

2.1 COMPONENTES PUROS

De acuerdo a Kim et al. la energía libre de Helmholtz se puede expresar como la suma de contribuciones repulsivas y atractivas, mediante la siguiente expresión

$$A^{res} = A^{rep} + A^{att} \quad (2.1)$$

para A^{rep} se utiliza la misma expresión del modelo PHCT esto es, la ecuación de Carnahan-Starling en su forma general

$$\frac{A^{rep}}{RT} = c \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad (2.2)$$

donde $\eta = \tau v^*/v$ es la densidad reducida, $\tau = \sqrt{2} \pi/6$, v^* es el volumen de máximo empaquetamiento ($v^* = N_A s \sigma^3 / \sqrt{2}$), N_A es el número de Avogadro, s es el número de segmentos de una molécula ($s = 1$ para un monómero), σ es el diámetro de un segmento de esfera dura y c es el parámetro de flexibilidad de Prigogine.

Para A^{att} se utiliza la expresión de Lee, Lombardo y Sandler, esto es

$$\frac{A^{att}}{RT} = -cZ_m \ln(1 + \eta F) \quad (2.3)$$

donde

$$F = Y/\tau$$

$$Y = \exp(cq/2ckT) - 1$$

o bien,

$$Y = \exp(T^*/2T) - 1 \quad (2.4a)$$

$$T^* = cq/ck \quad (2.4b)$$

siendo T^* es la temperatura característica, c es la energía potencial de una molécula, q es el área normalizada por molécula y Z_m es el número máximo de coordinación.

El modelo SPHCT contiene tres parámetros por componente puro: el volumen de máximo empaquetamiento v^* , la temperatura característica T^* y el parámetro c de Prigogine. Como se verá más adelante Kim et al., estiman esos tres parámetros para componentes puros ajustando datos de presión de vapor y densidad del líquido tomando para el número máximo de coordinación el valor $Z_m = 36$.

Las propiedades termodinámicas se calculan de la manera usual cuando se conoce la energía libre de Helmholtz, así la ecuación de estado

$$Z = 1 + \eta \left(\frac{\Delta A^{f \rightarrow g} / RT}{\delta \eta} \right)_T \quad (2.5)$$

esto es

$$Z = 1 + cZ^{rep} + cZ^{att} \quad (2.6)$$

donde

$$Z^{rep} = \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad (2.7)$$

$$Z^{att} = -Z_m \frac{\eta F}{1 + \eta F} \quad (2.8)$$

La ecuación de estado SPHCT es una ecuación de quinto grado en la densidad reducida η .

La ecuación de estado SPHCT se puede escribir en su forma virial; esto es desarrollando en serie los denominadores respectivos, así

$$(1 - \eta)^{-3} = 1 + 3\eta + 6\eta^2 + \dots$$

$$(1 + \eta F)^{-1} = 1 - \eta F + (\eta F)^2 + \dots$$

Sustituyendo estos desarrollos en la expresión (2.6) y agrupando convenientemente se llega a las siguientes expresiones para los coeficientes viriales

$$Z = 1 + B(T)/v + C(T)/v^2 + \dots \quad (2.9)$$

donde

$$B(T) = cv^* \tau (4 - Z_c F) \quad (2.10)$$

$$C(T) = cv^{*2} \tau^2 (8 - Z_c F^2) \quad (2.11)$$

Como se verá más adelante en el capítulo 4, los valores de estos coeficientes se comparan satisfactoriamente con los experimentales.

2.2 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE COMPONENTES PUROS.

Bajo ciertas condiciones de presión y de temperatura en un sistema coexisten en equilibrio la fase líquida y la fase vapor. Las isothermas descritas en un espacio termodinámico (P,v) con temperatura menor que la temperatura crítica deberán pasar por los puntos de saturación generándose la envolvente líquido-vapor. En cualquier punto de esta envolvente se cumple las siguientes condiciones de equilibrio:

- La temperatura de ambas fases deberá ser la misma.
- La presión de la fase líquida y la del vapor deberán ser iguales.
- Los potenciales químicos de las fases deberán ser iguales.

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

$$T_L = T_G \quad (2.12a)$$

$$P_L(T, v_L) = P_G(T, v_G) \quad (2.12b)$$

$$\mu_L(T, v_L) = \mu_G(T, v_G) \quad (2.12c)$$

donde el subíndice l denota la fase líquida y c denota la fase vapor.

El potencial químico para componentes puros puede expresarse en términos de la energía libre de Helmholtz, tomando en cuenta la expresión (1.8).

$$G = A - v \left(\frac{\delta A}{\delta v} \right)_T \quad (2.13)$$

por otro lado, el potencial químico μ por mol, es la energía libre de Gibbs, entonces se puede expresar el potencial químico como

$$\mu = A - v \left(\frac{\delta A}{\delta v} \right)_T \quad (2.14)$$

En términos de la densidad reducida η , ésta expresión se puede escribir como

$$\mu = A + \eta \left(\frac{\delta A}{\delta \eta} \right)_T \quad (2.15)$$

si se toma como estado de referencia un gas ideal a la misma presión y temperatura del sistema, la relación anterior se puede escribir como

$$\frac{\mu - \mu_0}{RT} = \frac{A - A_0}{RT} + \eta \left(\frac{\delta}{\delta \eta} \left(\frac{A - A_0}{RT} \right) \right)_T \quad (2.16)$$

Sustituyendo la expresión de la energía libre de Helmholtz se llega a la siguiente ecuación

$$\frac{\mu - \mu_0}{RT} = c \left(\frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} - Z_m \ln(1 + \eta F) \right) + c \left(\frac{4\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^3} - \frac{Z_m \eta F}{(1 + \eta F)} \right) \quad (2.17)$$

A continuación se describen algunas consideraciones sobre el comportamiento de la ecuación SPHCT en la región crítica.

2.3 PUNTO CRITICO

El punto crítico para un componente puro esta definido mediante la relación

$$\left(\frac{\delta P}{\delta V} \right)_{T=T_c} = 0 \quad (2.18a)$$

$$\left(\frac{\delta^2 P}{\delta V^2} \right)_{T=T_c} = 0 \quad (2.18b)$$

Una forma alternativa de escribir estas condiciones es mediante la introducción del factor de compresibilidad: $Z = Pv/RT$ de esta manera

$$P = \frac{RTZ}{v}$$

$$\left(\frac{\delta P}{\delta v} \right)_T = RT \left(\frac{1}{v} \left(\frac{\delta Z}{\delta v} \right)_T - \frac{Z}{v^2} \right)$$

$$\left(\frac{\delta P}{\delta v} \right)_T = - \frac{RT}{v^2} \left(Z - v \left(\frac{\delta Z}{\delta v} \right)_T \right)$$

Por consiguiente, la condición (2.18a) se puede escribir como

$$Z - v \left(\frac{\delta Z}{\delta v} \right)_{T=T_c} = 0 \quad (2.19)$$

derivando nuevamente la ecuación (2.19) se tiene

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta^2 P}{\delta v^2} \right)_T &= \frac{2RT}{v^3} \left(Z - v \left(\frac{\delta Z}{\delta v} \right)_T \right) - \frac{RT}{v^2} \left(\left(\frac{\delta Z}{\delta v} \right)_T - \left(\frac{\delta Z}{\delta v} \right)_T - v \left(\frac{\delta^2 Z}{\delta v^2} \right)_T \right) \\ &= \frac{RT}{v^3} \left(2Z - 2v \left(\frac{\delta Z}{\delta v} \right)_T - 2v \left(\frac{\delta Z}{\delta v} \right)_T + 2v \left(\frac{\delta Z}{\delta v} \right)_T + v^2 \left(\frac{\delta^2 Z}{\delta v^2} \right)_T \right) \\ &= \frac{RT}{v^3} \left(2Z - 2v \left(\frac{\delta Z}{\delta v} \right)_T + v^2 \left(\frac{\delta^2 Z}{\delta v^2} \right)_T \right) \end{aligned}$$

por lo tanto la ecuación (2.18b) se puede escribir como

$$\left(\frac{\delta^2 P}{\delta v^2} \right)_{T=T_c} = 2Z - 2v \left(\frac{\delta Z}{\delta v} \right)_{T=T_c} + v^2 \left(\frac{\delta^2 Z}{\delta v^2} \right)_{T=T_c} = 0 \quad (2.20)$$

haciendo uso de la ecuación (2.19) esta condición se puede escribir como

$$v^2 \left(\frac{\delta^2 Z}{\delta v^2} \right)_{T=T_c} = 0 \quad (2.21)$$

Las condiciones (2.19) y (2.21) pueden aplicarse a la ecuación de estado SPHCT si se tiene en cuenta el siguiente cambio de variable

$$\eta = \frac{\tau v^*}{v}$$

$$\frac{d\eta}{dv} = - \frac{\tau v^*}{v^2} = - \frac{\eta}{v}$$

$$\frac{d^2 \eta}{dv^2} = - \frac{1}{v} \frac{d\eta}{dv} + \frac{\eta}{v^2}$$

Tomando en cuenta estas relaciones y aplicando la regla de la cadena se tiene para la ecuación (2.19)

$$\begin{aligned} Z - v \left(\frac{\delta Z}{\delta v} \right)_{T=T_c} &= Z - \eta \left(\frac{\delta Z}{\delta \eta} \right)_{T=T_c} \frac{d\eta}{d\eta} \\ &= Z + \eta \left(\frac{\delta Z}{\delta \eta} \right)_{T=T_c} \end{aligned}$$

donde se puede escribir como

$$Z + \eta \left(\frac{\delta Z}{\delta \eta} \right)_{T=T_c} = 0 \quad (2.22)$$

y para la ecuación (2.21)

$$\begin{aligned} v^2 \left(\frac{\delta}{\delta \eta} \right) \left[\left(\frac{\delta Z}{\delta \eta} \right)_T \frac{d\eta}{dv} \right] &= - v^2 \frac{\eta}{v} \frac{\delta}{\delta \eta} \left[- \frac{\eta}{v} \left(\frac{\delta Z}{\delta \eta} \right)_T \right] \\ &= 2\eta \left(\frac{\delta Z}{\delta \eta} \right)_{T=T_c} + \eta^2 \left(\frac{\delta^2 Z}{\delta \eta^2} \right)_{T=T_c} \end{aligned}$$

esta es la segunda condición y se tendría como

$$2\eta \left(\frac{\delta Z}{\delta \eta} \right)_{T=T_c} + \eta^2 \left(\frac{\delta^2 Z}{\delta \eta^2} \right)_{T=T_c} = 0 \quad (2.23)$$

Las ecuaciones (2.22) y (2.23) son las condiciones del punto crítico en las variables naturales de la ecuación SPHCT.

A continuación se calculan las derivadas involucradas en las ecuaciones (2.22) y (2.23).

Para Z^{rep} se tiene:

$$\left(\frac{\delta Z^{rep}}{\delta \eta} \right)_T = \frac{4 + 4\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4}$$

$$\left(\frac{\delta^2 Z^{rep}}{\delta \eta^2} \right)_T = \frac{4}{(1 - \eta)^5} (5 + 2\eta - \eta^2)$$

para Z^{all} se tiene:

$$\left(\frac{\delta Z^{all}}{\delta \eta} \right)_T = -Z_m F \frac{1}{(1 + \eta F)^2}$$

$$\left(\frac{\delta^2 Z^{all}}{\delta \eta^2} \right)_T = \frac{2Z_m F^2}{(1 + \eta F)^3}$$

para la primera condición (ec 2.22) se obtiene la siguiente expresión

$$Z + \eta \left(\frac{\delta Z}{\delta \eta} \right)_{T=T_c} = 1 + c \left\{ Z^{rep} + \eta \left(\frac{\delta Z^{rep}}{\delta \eta} \right)_{T=T_c} \right\} + c \left\{ Z^{all} + \eta \left(\frac{\delta Z^{all}}{\delta \eta} \right)_{T=T_c} \right\}$$

sustituyendo las derivadas se obtiene

$$1 + c \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4} - cZ_{\eta F} \frac{\eta(2 + \eta F)}{(1 + \eta F)^2} = 0 \quad (2.24)$$

para la segunda condición (ec.2.23) se obtiene la siguiente expresión

$$2\eta \left(\frac{\delta Z}{\delta \eta} \right)_{T=TC} + \eta^2 \left(\frac{\delta^2 Z}{\delta \eta^2} \right)_{T=TC} = 2\eta \left(\frac{\delta Z^{rep}}{\delta \eta} \right)_{T=TC} + \eta^2 \left(\frac{\delta^2 Z^{rep}}{\delta \eta^2} \right)_{T=TC}$$

$$+ 2\eta \left(\frac{\delta Z^{all}}{\delta \eta} \right)_{T=TC} + \eta^2 \left(\frac{\delta^2 Z^{all}}{\delta \eta^2} \right)_{T=TC}$$

sustituyendo las derivadas se obtiene la siguiente ecuación

$$\frac{(4 + 10\eta - 2\eta^2)}{(1 - \eta)^5} - \frac{Z_{\eta F}}{(1 + \eta F)^3} = 0 \quad (2.25)$$

Las ecuaciones (2.24) y (2.25) forman un sistema de ecuaciones con tres incógnitas c , η y F . Por tanto, este sistema puede resolverse si se fija alguna de estas variables. Como se argumentará más adelante, la variable que permanecerá constante es el parámetro c . En base a esta suposición, en la ecuación (2.24) puede despejarse F ; esto es definiendo las variables auxiliares

$$A = (1 - \eta)^4$$

$$B = c(8\eta - 2\eta^2)$$

$$C = Z_{\eta F}$$

entonces la ecuación (2.24) puede escribirse como

$$(A + B)(1 + \eta F)^2 = CAF(2 + \eta F)$$

lo cual conduce

$$\left[(A + B)\eta - CA \right] \eta F^2 + 2 \left[(A + B)\eta - CA \right] \eta F + (A + B) = 0$$

$$F^2 + 2F + D = 0 \quad (2.26)$$

donde

$$D = \frac{A + B}{\eta \left[(A + B)\eta - CA \right]}$$

la solución de la ec.(2.26) es

$$F = -1 \pm (1 - D)^{1/2}$$

la raíz que tiene significado físico es

$$F_+ = -1 + (1 - D)^{1/2}$$

este valor se sustituye en la ecuación (2.25), generando una nueva ecuación la cual es función únicamente de η_c .

En la siguiente sección se expondrán las consideraciones que permiten extender la ecuación SPHCT al cálculo de las propiedades de sistemas multicomponentes.

2.4 SISTEMAS MULTICOMPONENTES

En esta sección se desarrollan las bases que permiten extender el modelo SPHCT a mezclas. Así mismo se deducen las expresiones de las propiedades termodinámicas que se utilizarán en este trabajo.

Kim et. al. en base a la teoría de 1-fluido propone las siguientes reglas de mezclado, para los parámetros característicos de la ecuación SPHCT; esto es

$$\langle v^{\circ} \rangle = \sum_i x_i v_i^{\circ} = \sum_i x_i \frac{s_i \sigma_{ii}^3}{\sqrt{2}} \quad (2.27)$$

$$\langle c \rangle = \sum_i x_i c_i \quad (2.281)$$

y

$$\langle cv^{\circ} Y \rangle = \sum_{i,j} x_i x_j c_i v_j^{\circ} Y_{ij} \quad (2.29)$$

donde

$$Y_{ij} = \exp \left(\frac{c_{ij} q_i}{2c_i kT} \right) - 1 \quad (2.30)$$

para los términos cruzados σ_{ij} y c_{ij} se utilizan las siguientes reglas de combinación

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2 \quad (2.31)$$

y

$$c_{ij} = (c_i c_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (2.32)$$

tomando en cuenta la definición de T , según la ecuación (2.4b), la expresión de Y_{ij} se puede escribir como

$$Y_{ij} = \exp \left[\frac{(T_i^\circ T_j^\circ)^{1/2}}{2T} \left[\frac{c_j q_i}{c_i q_j} (1 - k_{ij}) \right] \right] - 1 \quad (2.33)$$

como puede observarse para mezclas, además de los parámetros de los componentes puros (c , v , T°) es necesario conocer s_i , q_i y k_{ij} . Para n-alcenos, Kim et. al. sugieren que para estimar s_i y q_i , graficar la pendiente de v° y cT° contra el número de carbonos, obteniéndose

$$q_i = c_i T_i^\circ / 62.5 \quad (2.34a)$$

$$s_i = v_i^\circ / 0.008667 \quad (2.34b)$$

Tomando en cuenta las reglas de mezclado arriba mencionadas, la expresión de la energía libre de Helmholtz residual se puede escribir como

$$\frac{A^{res}}{NKT} = \langle c \rangle \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} - \langle c \rangle Z_m \ln (1 + \eta \langle F \rangle) \quad (2.35)$$

donde

$$\langle F \rangle = \frac{n^2 \langle cv^\circ Y \rangle}{n \langle c \rangle n \langle v^\circ \rangle} \quad (2.36)$$

donde n es el número de moles totales; la ecuación de estado se puede calcular según la expresión (2.6), esto es

$$Z = 1 + \langle c \rangle \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^3} - \langle c \rangle Z_m \frac{\eta \langle F \rangle}{1 + \eta \langle F \rangle} \quad (2.37)$$

La ecuación de estado SPHCT para mezclas se puede escribir en su forma virial, tal como se hizo para componentes puros en la sección anterior, de esta manera se puede obtener las siguientes expresiones para el segundo y tercer coeficiente virial, esto es

$$B_n(T) = \langle c \rangle \langle v^* \rangle \tau (4 - Z_m \langle F \rangle) \quad (2.38)$$

$$C_n(T) = \langle c \rangle \langle v^* \rangle^2 \tau (8 - Z_m \langle F \rangle^2) \quad (2.39)$$

El potencial químico se calcula de la manera usual, cuando se conoce la energía libre de Helmholtz

$$\frac{\hat{\mu}_1^{res}}{NkT} = \left(\frac{\delta}{\delta n_1} \left(\frac{A^{res}}{NkT} \right) \right)$$

el cálculo de esta derivada conduce a la siguiente expresión para el potencial químico residual del componente i

$$\begin{aligned} \frac{\hat{\mu}_1^{res}}{NkT} = & c_1 \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} - c_1 Z_m \ln(1 + \eta \langle F \rangle) + \\ & + \left[\langle c \rangle \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^3} - Z_m \frac{\eta \langle F \rangle}{1 + \eta \langle F \rangle} \right] \left(\frac{\eta_1}{\eta} \right) - \\ & - \langle c \rangle Z_m \frac{\eta}{1 + \eta \langle F \rangle} \eta \frac{\delta \langle F \rangle}{\delta n_1} \end{aligned} \quad (2.40)$$

con

$$n \frac{\delta \langle F \rangle}{\delta n_1} = \langle F \rangle \left[\frac{1}{\langle cv^* Y \rangle} \frac{1}{n} \frac{\delta}{\delta n_1} (n^2 \langle cv^* Y \rangle) - \frac{c_1}{\langle c \rangle} - \frac{v_1^*}{\langle v^* \rangle} \right] \quad (2.41)$$

donde

$$\frac{1}{n} \frac{\delta}{\delta n_1} (n^2 \langle cv^* Y \rangle) = \sum_j x_j (c_1 v_{j1}^* Y_{1j} + c_j v_{1j}^* Y_{j1}) \quad (2.42)$$

El coeficiente de fugacidad del componente i puede calcularse mediante

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{\hat{\mu}_i^{r,os}}{NkT} - \ln Z \quad (2.43)$$

Finalmente, la expresión para la constante de Henry, se puede calcular mediante la siguiente relación

$$H_{2,1} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_2}{x_2} \quad (2.44)$$

2.5 EQUILIBRIO ENTRE FASES DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES

El cálculo de equilibrio entre fases de sistemas multicomponentes esta expresado matemáticamente de la manera siguiente

$$T_L = T_G \quad (2.45a)$$

$$P(T, v_L, X_1) = P(T, v_G, Y_1) \quad (2.45b)$$

$$\mu_1^L(T, v_L, X_1) = \mu_1^G(T, v_G, Y_1) \quad (2.45c)$$

La última relación debe cumplirse para cada componente, además de las siguientes restricciones

$$\sum x_i = 1 \quad (2.46a)$$

$$\sum y_i = 1 \quad (2.46b)$$

El potencial químico se puede expresar según la relación (2.40) en términos del coeficiente de fugacidad para cada componente. Por otra parte, se define la constante de equilibrio K_1 mediante la siguiente relación

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} = \frac{\phi_1^L}{\phi_1^V} \quad (2.47)$$

donde ϕ_1^L y ϕ_1^V son los coeficientes de fugacidad del componente i en las fases líquido y vapor respectivamente.

Si se sustituye la expresión (2.40) en la (2.47) se obtiene la siguiente relación para la K_1

$$K_1 = \frac{v^V}{v^L} = \exp \left[\left(\frac{\hat{\mu}_1^{res}}{NkT} \right)^L - \left(\frac{\hat{\mu}_1^{res}}{NkT} \right)^V \right] \quad (2.48)$$

En el cálculo del equilibrio entre fases del sistema multicomponentes se presentan varias opciones según sea la información disponible del sistema, esto es:

- a) Puntos de rocío y burbuja
- b) Cálculos flash

Existe una regla que es útil para poder identificar las fases presentes en un sistema. En efecto, las propiedades intensivas que

generalmente se usan para caracterizar el estado de equilibrio en un sistema son: la temperatura, la presión y la composición de cada una de las fases. Existe un número preciso de propiedades que una vez especificadas, automáticamente define el estado de equilibrio de un sistema, sin tener que especificar todas y cada una de ellas. A dicho número preciso de propiedades se le llama grados de libertad termodinámicos, y depende de del número de componentes químicos y del número de fases presentes en el sistema; estos grados de libertad pueden obtenerse mediante la ecuación

$$D = C - \pi + 2$$

donde D es el número de grados de libertad, C el número de componentes y π el número de fases. La relación anterior se conoce como la regla de las fases.

La Temperatura de burbuja es aquella en que se formaría la primera burbuja de vapor al calentar lentamente una mezcla líquida a presión constante especificada.

La Temperatura de rocío es aquella que corresponde a la formación de la primer gota de líquido al enfriar cuasi-estáticamente la mezcla en fase gaseosa a la presión constante especificada.

Definiciones equivalentes se obtienen para La Presión de rocío y Presión de burbuja, con la diferencia de que es a temperatura constante.

Otra observación es, si la temperatura especificada está entre la temperatura del punto de rocío T_D y la temperatura de burbuja T_B , la mezcla existirá en forma de dos fases en equilibrio (gas-líquido). Por lo tanto será necesario calcular T_B y T_D para encontrar las temperaturas intermedias. Para un componente puro, la temperatura y la presión del punto de burbuja y de rocío son las mismas.

Por último, El calculo Flash o separación instantánea isotérmica es la separación de una mezcla líquido-vapor en equilibrio a una temperatura especificada.

Por lo que respecta a los cálculos de los puntos de burbuja y rocío se tienen las siguientes ecuaciones objetivo

$$\sum_{i=1}^D K_i x_i = 1 \quad (2.49)$$

$$\sum_{i=1}^D y_i / K_i = 1 \quad (2.50)$$

en estos puntos lo fundamental es calcular la temperatura (a una presión P dada) o la presión (a una temperatura dada) de algún sistema en especial, aún así la solución de un sistema no es inmediata, ya que es necesario realizar iteraciones de cálculo para poder obtener dichos valores, ya que, cuando se tienen dos o más componentes los cuales tienen un punto de burbuja específico cada uno, por lo que el punto a buscar quedará entre dichos puntos.

En la región crítica, la relación funcional entre T (o P) y aquellas funciones objetivo ecuaciones (2.49 y 2.50) no están bien establecidas. Por lo tanto se seleccionan arbitrariamente, las funciones de iteración de la forma siguiente.

Para el cálculo de la temperatura burbuja y de rocío, se tiene

$$\psi(T) = \ln \sum_{i=1}^D K_i x_i = 1 \quad (2.51)$$

$$\psi(T) = \ln \sum_{i=1}^D y_i / K_i = 1 \quad (2.52)$$

y para el cálculo de la presión de burbuja y de rocío se tiene

$$\psi(P) = \ln \sum_{i=1}^D K_i x_i = 1 \quad (2.53)$$

$$\psi(P) = \ln \sum_{i=1}^D Y_i / K_i = 1 \quad (2.54)$$

Para los cálculos flash y siguiendo los criterios de Rachford-Rice (1953), que consiste en considerar que la suma de las composiciones en cada fase es la unidad, se tiene

$$\sum_{i=1}^D Y_i - \sum_{i=1}^D x_i = 0 \quad (2.55)$$

haciendo una sustitución apropiada para el balance de materia en la ecuación (2.55) se obtiene

$$F(\alpha) = \sum_{i=1}^D \frac{(K_i - 1) z_i}{(K_i - 1)\alpha + 1} = 0 \quad (2.56)$$

donde α es la relación de separación del vapor de alimentación y z_i es la composición de alimentación. En la ecuación (2.56) se tiene que para α se utiliza un método iterativo para su cálculo este consiste en un método Newton-Raphson.

En el siguiente capítulo se expondrá la metodología que se siguió para el cálculo del equilibrio entre fases y propiedades termodinámicas de componentes puros.

CAPITULO 3

PARAMETROS DEL MODELO MOLECULAR SPHCT

En este capítulo se describe el algoritmo matemático que se utilizó para la generación de los parámetros del modelo SPHCT. Este algoritmo se aplicó a 70 componentes puros; la mayoría de estos componentes son los que integran las series homólogas del petróleo, esto es, las parafinas, las olefinas, los naftenos y los aromáticos (PONA) y algunos componentes que se encuentran como impurezas o que se utilizan como solventes en los procesos de explotación o refinación del petróleo, por ejemplo el CO_2 , el nitrógeno, el H_2S , etc.

El algoritmo matemático que se aplicó en esta tesis se basa en los trabajos de Anderson et al. y Cox et al. Estos autores consideran que la manera adecuada de obtener los parámetros de un modelo termodinámico es por medio de una optimización multivariable. Para el caso particular de este estudio, se minimizan las desviaciones entre datos experimentales de presión de vapor y datos PVT de la región densa, contra aquellos valores calculados por el modelo molecular propuesto.

Bajo este contexto, los parámetros moleculares óptimos por componente puro resultan ser aquellos que minimicen la función objetivo S , dada por la suma de dos contribuciones:

$$S = S^{\text{VP}} + S^{\text{PVT}} \quad (3.1)$$

$$S^{VP} = \sum_{i=1}^m \left(\left[\frac{T_i^e - T_i^c}{T_i^n} \right]^2 + \left[\frac{P_i^e - P_i^c}{P_i^e} \right]^2 \right) \quad (3.2)$$

$$S^{PVT} = \sum_{i=1}^m \left(\left[\frac{T_i^e - T_i^c}{T_i^n} \right]^2 + \left[\frac{P_i^e - P_i^c}{P_i^e} \right]^2 + \left[\frac{V_i^e - V_i^c}{V_i^e} \right]^2 \right) \quad (3.3)$$

Los valores estimados de los parámetros deben de satisfacer restricciones que interrelacionan a las propiedades medidas experimentalmente. Para presiones de vapor, la restricción es que dada una temperatura, existe una y solo una presión de vapor. Para datos PVT la restricción la impone el mismo modelo molecular.

Se elaboró un programa de computadora que permitió el ajuste simultáneo de los tres parámetros. El algoritmo matemático utilizado consiste esencialmente en obtener el mínimo de la función S definida por la expresión (3.1). Esta expresión escrita de manera general

$$S = \sum_{i=1}^m (F_i^{exp} - F_i^{cal})^2 \quad (3.4)$$

Donde m es el número de datos experimentales y F_i^{exp} es la propiedad termodinámica experimental y F_i^{cal} es la misma propiedad calculada con el modelo molecular. Es evidente que la función S es una función no-lineal de los parámetros del modelo, por tanto, si se toma un desarrollo de Taylor de la expresión (3.4), se tiene

$$(F_1^{\text{exp}} - F_1^{\text{cal}}) = (F_1^{\text{exp}} - F_1^{\text{cal}})_{C_{k_0}} - \sum_k \left(\frac{\delta F_1^{\text{cal}}}{\delta C_k} \right)_{C_{k_0}} \Delta C_k \quad (3.5)$$

donde C_k representa los parámetros del modelo y C_{k_0} representan los valores iniciales. Para obtener el mínimo de la función S es necesario que

$$\left(\frac{\delta S}{\delta C_k} \right)_{k \neq 1} = 0 \quad (3.6)$$

para toda k . La sustitución de la expresión (3.5) en (3.6) conduce al siguiente sistema de ecuaciones

$$\sum_1^N (F_1^{\text{exp}} - F_1^{\text{cal}}) \left(\frac{\delta F_1^{\text{cal}}}{\delta C_1} \right) = \sum_1^N \left(\frac{\delta F_1^{\text{cal}}}{\delta C_1} \right)^2 \Delta C_1 + \sum_1^N \left(\frac{\delta F_1^{\text{cal}}}{\delta C_1} \right) \left(\frac{\delta F_1^{\text{cal}}}{\delta C_2} \right) \Delta C_2 + \sum_1^N \left(\frac{\delta F_1^{\text{cal}}}{\delta C_1} \right) \left(\frac{\delta F_1^{\text{cal}}}{\delta C_3} \right) \Delta C_3$$

$$\sum_1^N (F_1^{\text{exp}} - F_1^{\text{cal}}) \left(\frac{\delta F_1^{\text{cal}}}{\delta C_2} \right) = \sum_1^N \left(\frac{\delta F_1^{\text{cal}}}{\delta C_1} \right) \left(\frac{\delta F_1^{\text{cal}}}{\delta C_2} \right) \Delta C_1 + \sum_1^N \left(\frac{\delta F_1^{\text{cal}}}{\delta C_2} \right)^2 \Delta C_2 + \sum_1^N \left(\frac{\delta F_1^{\text{cal}}}{\delta C_2} \right) \left(\frac{\delta F_1^{\text{cal}}}{\delta C_3} \right) \Delta C_3$$

$$\sum_1^N (F_1^{\text{exp}} - F_1^{\text{cal}}) \left(\frac{\delta F_1^{\text{cal}}}{\delta C_3} \right) = \sum_1^N \left(\frac{\delta F_1^{\text{cal}}}{\delta C_1} \right) \left(\frac{\delta F_1^{\text{cal}}}{\delta C_3} \right) \Delta C_1 + \sum_1^N \left(\frac{\delta F_1^{\text{cal}}}{\delta C_2} \right) \left(\frac{\delta F_1^{\text{cal}}}{\delta C_3} \right) \Delta C_2 + \sum_1^N \left(\frac{\delta F_1^{\text{cal}}}{\delta C_3} \right)^2 \Delta C_3$$

$$+ \sum_I^M \left(\frac{\delta F_1^{cal}}{\delta C_2} \right) \left(\frac{\delta F_1^{cal}}{\delta C_3} \right) \Delta C_2 + \sum_I^M \left(\frac{\delta F_1^{cal}}{\delta C_3} \right)^2 \Delta C_3$$

$$A = \begin{bmatrix} \sum_I^M \left(\frac{\delta F_1^{cal}}{\delta C_1} \right)^2 & \sum_I^M \left(\frac{\delta F_1^{cal}}{\delta C_1} \right) \left(\frac{\delta F_1^{cal}}{\delta C_2} \right) & \sum_I^M \left(\frac{\delta F_1^{cal}}{\delta C_1} \right) \left(\frac{\delta F_1^{cal}}{\delta C_3} \right) \\ \sum_I^M \left(\frac{\delta F_1^{cal}}{\delta C_2} \right) \left(\frac{\delta F_1^{cal}}{\delta C_1} \right) & \sum_I^M \left(\frac{\delta F_1^{cal}}{\delta C_2} \right)^2 & \sum_I^M \left(\frac{\delta F_1^{cal}}{\delta C_2} \right) \left(\frac{\delta F_1^{cal}}{\delta C_3} \right) \\ \sum_I^M \left(\frac{\delta F_1^{cal}}{\delta C_3} \right) \left(\frac{\delta F_1^{cal}}{\delta C_1} \right) & \sum_I^M \left(\frac{\delta F_1^{cal}}{\delta C_3} \right) \left(\frac{\delta F_1^{cal}}{\delta C_2} \right) & \sum_I^M \left(\frac{\delta F_1^{cal}}{\delta C_3} \right)^2 \end{bmatrix}$$

$$\Delta C_t = \begin{bmatrix} \Delta C_1 \\ \Delta C_2 \\ \Delta C_3 \end{bmatrix}$$

$$B = \begin{bmatrix} \sum_I^M (F_1^{\text{exp}} - F_1^{\text{cal}}) \left(\frac{\delta F_1^{\text{cal}}}{\delta C_1} \right) \\ \sum_I^M (F_1^{\text{exp}} - F_1^{\text{cal}}) \left(\frac{\delta F_1^{\text{cal}}}{\delta C_2} \right) \\ \sum_I^M (F_1^{\text{exp}} - F_1^{\text{cal}}) \left(\frac{\delta F_1^{\text{cal}}}{\delta C_j} \right) \end{bmatrix}$$

en forma matricial se tiene:

$$A \cdot \Delta C_k = B \quad (3.7)$$

el cálculo de los parámetros C_k se efectúa mediante un proceso iterativo utilizando la ecuación (3.7). En forma sistemática para obtener los C_k , esto es

$$C_k = C_k^0 \pm \Delta C_k \quad (3.8)$$

Para estimar los elementos de las matrices A y B es necesario calcular las derivadas parciales de la presión, la temperatura y el volumen con respecto a los parámetros del modelo molecular. En el Apéndice 2, se deducen las derivadas analíticas de P , v y/o T con respecto a cada parámetro molecular de la ecuación de estado.

3.1 DESCRIPCION DEL ALGORITMO.

El algoritmo aquí diseñado tiene tres opciones según la información experimental disponible, esto es:

- a) datos de presión de saturación P_s , T cuya función objetivo esta dada por la ecuación (3.2).
- b) datos de saturación P_s , T , v_L^s y v_c^s cuya función objetivo esta dada por la ecuación (3.3).
- c) datos combinados de saturación y PvT dado por la expresión (3.1)

El diagrama (3.1) muestra el procedimiento de optimización de parámetros. Es evidente que cualquier método de minimización depende de los valores iniciales de los parámetros del modelo en cuestión. En el caso particular del modelo SPHCT, se toma en cuenta las dos condiciones del punto crítico dadas por las ecuaciones (2.22) y (2.23) del capítulo anterior y una tercera que se elige en la presión de referencia de la definición del factor acéntrico para fijar el valor de c .

El algoritmo de optimización es esencialmente un procedimiento Newton-Raphson y converge en menos de cinco iteraciones.

Para validar el método de minimización aquí propuesto, se procedió a calcular los parámetros de los 19 compuestos reportados por Kim et al.. La tabla (3.1) muestra una buena concordancia de los parámetros calculados en este trabajo.

A título de ejemplo, las tablas (3.2) a (3.9) muestran los resultados a detalle de la optimización de los parámetros del modelo molecular SPHCT, para los siguientes compuestos: hexano, eicosano, benceno, ciclohexano, 1-metilnaftaleno, Antraceno ácido sulfhídrico y dióxido de carbono; como podrá observarse, el método de minimización aquí propuesto es confiable.

Diagrama 3.1 Diagrama de flujo por bloques del programa de optimización de los parámetros de la ecuación de estado SPHCT.

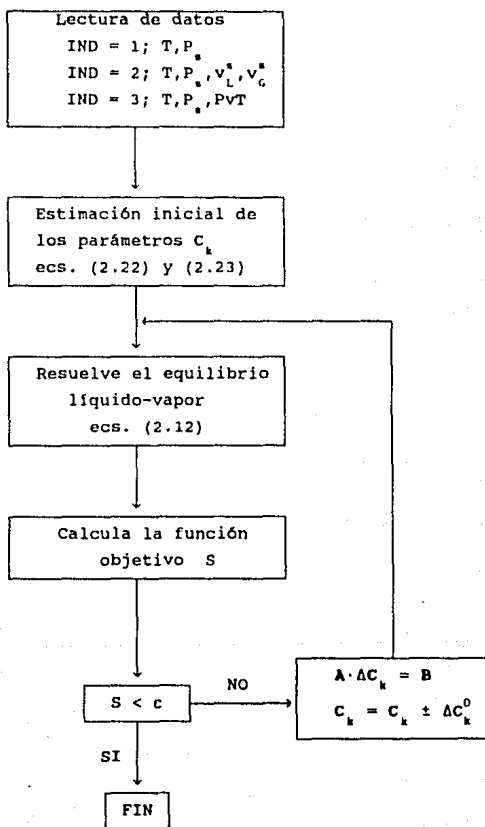


Tabla (3.1)

Comparación de los parámetros propuestos por Kim et al. con los parámetros calculados en este trabajo

Componente	Kim et al.	en este Trabajo	Kim et al.	en este Trabajo	Kim et al.	en este Trabajo
	v^* lt/mol	v^* lt/mol	T^* [K]	T^* [K]	C	C
n-Alcanos						
Metano	1.9408	1.9409	81.46	81.453	1.0000	1.00000
Etano	2.7595	2.7603	120.54	120.500	1.2586	1.25860
Propano	3.5848	3.5839	142.45	142.481	1.3941	1.39133
Butano	4.2559	4.2500	154.86	154.895	1.6329	1.64541
Pentano	5.2583	5.2493	164.69	164.806	1.8393	1.84808
Hexano	6.1837	6.1198	175.78	175.035	1.9649	1.95703
Heptano	6.9999	6.9805	180.38	180.601	2.1990	2.19904
Octano	7.5083	7.4579	187.39	187.862	2.3697	2.34519
Nonano	8.7043	8.6828	188.07	188.152	2.6541	2.65123
Decano	9.8067	9.7884	186.68	186.811	3.0246	3.01172
Tridecano	12.305	12.3050	197.28	197.280	3.5703	3.57030
Hexadecano	16.478	15.5357	203.89	204.084	4.0036	4.08465
Heptadecano	15.956	15.9560	207.16	207.160	4.2466	4.24660
Eicosano	18.542	18.5420	209.65	209.650	4.9108	4.91080
Benceno	4.4483	4.4483	205.53	205.530	1.6359	1.63590
Dióxido de Carbono	1.4600	1.4600	105.61	105.612	1.8866	1.88677
Acido sulfhídrico	1.8904	1.5547	150.08	136.105	1.9019	1.56686

Tabla (3.2)

Optimización de los parámetros de la ecuación de estado:
SPHCT

Sustancia : n-HEXANO

Referencia: N.B. Vargaftik
Handbook of Physical Properties of
Liquids and Gases. 2a Edición
Hemisphere Pub. Co. (1983).

Regresión con tres parámetros:

$$CK(1) = v^*, CK(2) = T^*, CK(3) = c$$

Valores antes de la optimización

$$v^* = 45.315850 \quad T^* = 168.54450 \quad c = 1.67000$$

$$S = 48964.700 \quad VAR = 3497.479 \quad DISP = 5913.948$$

OPTIMIZACION DE PARAMETROS CON DATOS DE
PRESION Y TEMPERATURA DE SATURACION

P [Bar]	P Cal	$\Delta p/p$	T [K]	T Cal	ΔT
1.05	1.14	-7.49	343.15	340.60	0.75
1.42	1.53	-6.68	353.15	350.71	0.70
1.89	2.01	-5.97	363.15	360.89	0.62
2.46	2.59	-5.07	373.15	371.05	0.57
3.15	3.29	-4.22	383.15	381.29	0.49
3.99	4.12	-3.28	393.15	391.62	0.39
4.97	5.09	-2.32	403.15	402.01	0.28
6.13	6.21	-1.38	413.15	412.43	0.17
7.47	7.50	-0.44	423.15	422.91	0.06
9.04	8.96	0.81	433.15	433.62	-0.11
10.85	10.61	2.24	443.15	444.50	-0.30
12.04	12.46	-3.36	453.15	450.97	0.48
15.32	14.51	5.58	463.15	466.83	-0.79
18.03	16.78	7.45	473.15	478.28	-1.07
21.08	19.27	9.38	483.15	489.87	-1.37

Desviación Cuadrática Media

$$\Delta p/p = 0.98 \quad \Delta T/T = 0.06$$

PARAMETROS ESTIMADOS:

$$v^* = 61.19790 \quad T^* = 175.03450 \quad c = 1.95703$$

Tabla (3.3)

Optimización de los parámetros de la ecuación de estado:

SPHCT

Sustancia : n-EICOSANO

Referencia: N.B. Vargaftik
Handbook of Physical Properties
of Liquids and Gases. 2a. Edicion
Hemisphere Pub. Co. (1983).

Regresión con tres parámetros:

$CK(1) = v^*$, $CK(2) = T^*$, $CK(3) = c$

Valores antes de la optimización

$v^* = 137.299900$ $T^* = 190.65000$ $c = 4.59000$

$S = 5865.808$ $VAR = 391.054$ $DISP = 1977.508$

OPTIMIZACION DE PARAMETROS CON DATOS DE
PRESION Y TEMPERATURA DE SATURACION

P [Bar]	P Cal	$\Delta P/P$	T [K]	T Cal	ΔT
0.02	0.02	-2.13	473.15	472.24	0.19
0.02	0.02	-1.50	483.15	482.58	0.12
0.03	0.03	-1.45	493.15	492.60	0.11
0.05	0.05	-1.32	503.15	502.61	0.11
0.07	0.07	-0.93	513.15	512.71	0.09
0.09	0.09	-0.81	523.15	522.74	0.08
0.13	0.13	-0.54	533.15	532.82	0.06
0.17	0.17	1.91	543.15	543.66	-0.09
0.22	0.22	0.02	553.15	553.05	0.02
0.29	0.29	0.42	563.15	563.18	-0.01
0.37	0.37	1.10	573.15	573.61	-0.08
0.46	0.46	-1.87	583.15	582.68	0.08
0.59	0.58	2.35	593.15	594.22	-0.18
0.74	0.72	3.06	603.15	604.61	-0.24
0.91	0.88	3.83	613.15	615.05	-0.31
1.11	1.07	4.15	623.15	625.32	-0.35

Deviación Cuadrática Media

$\Delta P/P = 0.45$ $\Delta T/T = 0.03$

PARAMETROS ESTIMADOS

$v^* = 185.42000$ $T^* = 209.65000$ $c = 4.91080$

Tabla (3.4)

Optimización de los parámetros de la ecuación de estado:

SPHCT

Sustancia : CICLOHEXANO

Referencia: M. Hirata, S. Ohe, K. Nagahama
Computer Aided Data Book
of Vapor-Liquid Equilibria
Elsevier Sc. Pub. Co. (1975).

Regresión con tres parámetros:

$$CK(1) = v^*, CK(2) = T^*, CK(3) = c$$

Valores antes de la optimización

$$v^* = 44.304150 \quad T^* = 160.55590 \quad c = 1.89500$$

$$S = 8703.273 \quad VAR = 967.030 \quad DISP = 3109.711$$

OPTIMIZACION DE PARAMETROS CON DATOS DE
PRESION Y TEMPERATURA DE SATURACION

P [Bar]	P Cal	$\Delta P/P$	T [K]	T Cal	ΔT
3.23	3.35	-3.70	398.15	396.50	0.42
4.26	4.41	-3.25	410.65	409.09	0.38
5.53	5.68	-2.66	423.15	421.78	0.32
7.06	7.20	-1.96	435.65	434.58	0.25
8.89	8.99	-1.17	448.15	447.47	0.15
11.03	11.07	-0.32	460.65	460.45	0.04
13.52	13.45	0.55	473.15	473.51	-0.08
16.39	16.16	1.46	485.65	486.67	-0.21
19.66	19.21	2.37	498.15	499.90	-0.35
23.36	22.62	3.29	510.65	513.20	-0.50

Deviación Cuadrática Media

$$\Delta P/P = 0.54 \quad \Delta T/T = 0.04$$

PARAMETROS ESTIMADOS

$$v^* = 59.83162 \quad T^* = 177.54170 \quad c = 2.09347$$

Tabla (3.5)

Optimización de los parámetros de la ecuación de estado:
SPHCT

Sustancia : 1-METILNAFTALENO

Referencia: API Project 44
Selected Values of Properties of
Hydrocarbons and Related Compounds.
Texas A & M U., College Station, (1969).

Regresión con tres parámetros:

$CK(1) = v^*$, $CK(2) = T^*$, $CK(3) = c$

Valores antes de la optimización

$v^* = 46.416980$ $T^* = 250.55590$ $c = 2.00000$
 $S = 1086.625$ $VAR = 77.616$ $DISP = 881.000$

OPTIMIZACION DE PARAMETROS CON DATOS DE
PRESION Y TEMPERATURA DE SATURACION

P [Bar]	P Cal	$\Delta P/P$	T [K]	T Cal	ΔT
0.53	0.53	1.26	490.19	490.68	-0.10
0.67	0.66	0.59	499.40	499.64	-0.05
0.80	0.80	0.10	507.23	507.22	0.00
0.93	0.94	-0.27	514.09	513.94	0.03
0.96	0.96	-0.33	515.36	515.23	0.03
0.99	0.99	-0.39	516.61	516.45	0.03
1.00	1.00	-0.42	517.23	517.05	0.04
1.01	1.02	-0.45	517.84	517.64	0.04
1.03	1.03	-0.48	518.44	518.23	0.04
1.04	1.05	-0.50	519.03	518.81	0.04
1.07	1.07	-0.55	520.21	519.96	0.05
1.20	1.21	-0.78	525.74	525.37	0.07
1.33	1.35	-0.96	530.82	530.36	0.09
1.60	1.62	-1.23	539.88	539.26	0.12
2.00	2.03	-1.47	551.47	550.68	0.14

Deviación Cuadrática Media

$\Delta P/P = 0.39$ $\Delta T/T = 0.04$

PARAMETROS ESTIMADOS

$v^* = 62.68494$ $T^* = 261.32790$ $c = 2.23241$

Tabla (3.6)

Optimización de los parámetros de la ecuación de estado:

SPHCT

Sustancia : B E N C E N O

Referencia: N.B. Vargaftik
Handbook of Physical Properties
of Liquids and Gases. 2a. Edición
Hemisphere Pub. Co. (1983).

Regresión con tres parámetros:

$CK(1) = v^*$, $CK(2) = T^*$, $CK(3) = c$

Valores antes de la optimización

$v^* = 32.938790$ $T^* = 200.00000$ $c = 1.23590$
 $S = 76451.450$ $VAR = 4023.761$ $DISP = 6343.312$

OPTIMIZACION DE PARAMETROS CON DATOS DE
PRESION Y TEMPERATURA DE SATURACION

P [Bar]	P Cal	$\Delta P/P$	T [K]	T Cal	ΔT
0.05	0.05	-1.48	280.00	279.57	0.15
0.14	0.14	-3.69	300.00	299.08	0.31
0.32	0.33	-3.56	320.00	319.07	0.29
0.66	0.69	-3.47	340.00	338.95	0.31
1.24	1.28	-2.82	360.00	359.02	0.27
2.16	2.20	-1.84	380.00	379.27	0.19
3.54	3.57	-0.87	400.00	399.62	0.10
4.43	4.44	-0.30	410.00	409.85	0.04
5.48	5.46	0.30	420.00	420.14	-0.03
6.70	6.64	0.90	430.00	430.47	-0.11
8.12	8.00	1.55	440.00	440.85	-0.19
9.75	9.54	2.21	450.00	451.28	-0.28
11.60	11.27	2.93	460.00	461.78	-0.39
13.69	13.21	3.61	470.00	472.30	-0.49
16.06	15.38	4.45	480.00	482.97	-0.61
18.70	17.77	5.25	490.00	493.65	-0.74
21.66	20.40	6.17	500.00	504.47	-0.89
24.96	23.29	7.19	510.00	515.43	-1.05
28.62	26.43	8.29	520.00	526.51	-1.24
32.69	29.84	9.54	530.00	537.78	-1.45

Deviación Cuadrática Media

$\Delta P/P = 1.72$ $\Delta T/T = 0.29$

PARAMETROS ESTIMADOS

$v^* = 44.48300$ $T^* = 205.53000$ $c = 1.63590$

Tabla (3.7)

Optimización de los parámetros de la ecuación de estado:

SPHCT

Sustancia : ANTRACENO

Referencia: API Project 44
Selected Values of Properties of
Hydrocarbons and Related Compounds.
Texas A & M U., College Station, (1969).

Regresión con tres parámetros:

$$CK(1) = v^*, CK(2) = T^*, CK(3) = c$$

Valores antes de la optimización

$$v^* = 58.114410 \quad T^* = 305.55000 \quad c = 1.69950$$

$$S = 3778.078 \quad VAR = 188.904 \quad DISP = 1374.423$$

OPTIMIZACION DE PARAMETROS CON DATOS DE
PRESION Y TEMPERATURA DE SATURACION

P [Bar]	P Cal	$\Delta P/P$	T [K]	T Cal	ΔT
0.11	0.10	1.68	514.75	515.01	-0.05
0.13	0.13	0.76	523.05	523.26	-0.04
0.20	0.20	-0.67	538.95	538.68	0.05
0.27	0.27	-1.58	550.95	550.29	0.12
0.33	0.34	-1.86	560.55	559.65	0.16
0.40	0.41	-1.95	568.65	567.72	0.16
0.53	0.54	-2.09	582.05	581.04	0.17
0.67	0.68	-1.89	592.85	591.90	0.16
0.80	0.81	-1.71	602.05	601.15	0.15
0.93	0.95	-1.44	610.05	609.23	0.13
0.96	0.97	-1.41	611.55	610.80	0.12
0.99	1.00	-1.25	612.95	612.28	0.11
1.00	1.01	-1.20	613.65	613.00	0.11
1.01	1.03	-1.16	614.35	613.72	0.10
1.03	1.04	-1.13	615.05	614.44	0.10
1.04	1.05	-1.11	615.75	615.14	0.10
1.07	1.08	-1.12	617.15	616.54	0.10
1.20	1.20	-0.07	623.15	623.11	0.01
1.33	1.33	0.01	629.15	629.16	-0.00
1.60	1.60	-0.30	640.15	639.96	0.03
2.00	1.98	1.11	653.15	653.85	-0.11

Deviación Cuadrática Media

$$\Delta P/P = 0.87 \quad \Delta T/T = 0.08$$

PARAMETROS ESTIMADOS

$$v^* = 78.48203 \quad T^* = 319.53460 \quad c = 2.06567$$

Tabla (3.8)

Optimización de los parámetros de la ecuación de estado:
SPHCT

Sustancia : ACIDO SULFHIDRICO (H₂S)

Referencia: J.A. Bierlein and W.B. Kay.
Ind. Eng. Chem. 45, 3: 618-624 (1953).

Regresión con tres parámetros:

CK(1) = v^* , CK(2) = T^* , CK(3) = c

Valores antes de la optimización

v^* = 11.512170 T^* = 100.55550 c = 1.00000

S = 522.3540 VAR = 47.4870 DISP = -----

OPTIMIZACION DE PARAMETROS CON DATOS DE
PRESION Y TEMPERATURA DE SATURACION

P [Bar]	P Cal	$\Delta P/P$	T [K]	T Cal	ΔT
15.20	15.16	0.24	286.43	286.52	-0.05
20.26	20.36	-0.45	297.65	297.47	-0.04
25.33	25.42	-0.35	306.80	306.65	0.05
30.40	30.44	-0.14	314.70	314.64	0.12
35.46	35.44	0.07	321.73	321.76	0.16
40.53	40.45	0.19	328.14	328.23	0.16
45.60	54.42	0.40	333.98	334.18	0.17
50.66	50.40	0.52	339.43	339.70	0.16
55.73	55.39	0.61	344.54	344.87	0.15
60.79	60.37	0.70	349.35	349.75	0.13
65.86	65.36	0.77	353.91	354.36	0.12
70.93	70.38	0.78	358.28	358.74	0.11

Deviación Cuadrática Media

$\Delta P/P = 0.28$ $\Delta T/T = 0.05$

PARAMETROS ESTIMADOS

v^* = 15.54689 T^* = 136.10550 c = 1.56686

Tabla (J.9)

Optimización de los parámetros de la ecuación de estado:
SPHCT

Sustancia : DIOXIDO DE CARBONO (CO₂)

Referencia: N.B. Vargaftik
Handbook of Physical Properties
of Liquids and Gases. 2a. Edicion
Hemisphere Pub. Co. (1983).

Regresión con tres parámetros:
CK(1) = v^{*}, CK(2) = T^{*}, CK(3) = c

Valores antes de la optimización

v^{*} = 10.810750 T^{*} = 100.55750 c = 1.55000
S = 52.28300 VAR = 2.75200 DISP = 165.8840

OPTIMIZACION DE PARAMETROS CON DATOS DE
PRESION Y TEMPERATURA DE SATURACION

T [K]	P [Bar]		ΔP/P	v ^L [cm ³ /Mol]			v ^L [cm ³ /Mol]		Δv ^L /v ^L
	EXP	CAL		EXP	CAL	Δv ^L /v ^L	EXP	CAL	
216.00	5.18	5.23	-0.90	37.30	34.70	7.50	3189.20	3241.40	-1.
220.00	6.00	6.06	-1.10	37.70	35.30	6.90	2785.50	2818.00	-1.
225.00	7.34	7.44	-1.40	38.30	36.20	6.00	2242.10	2321.90	-3.
230.00	8.91	9.03	-1.30	39.00	38.10	5.00	2117.10	1930.00	9.
235.00	10.75	10.86	-1.00	39.70	38.10	4.10	1594.60	1617.10	-1.
240.00	12.82	12.93	-0.80	40.40	39.20	3.20	1345.90	1364.90	-1.
245.00	15.18	15.27	-0.60	41.20	40.30	2.20	1134.30	1159.60	-2.
250.00	17.87	17.90	-0.20	42.10	41.50	1.30	958.90	991.20	-3.
255.00	20.85	20.83	0.10	43.00	42.90	0.40	812.00	851.80	-4.
260.00	24.21	24.07	0.60	44.10	44.30	-0.50	692.00	735.70	-5.
265.00	27.87	27.65	0.80	45.30	45.90	-1.40	589.20	638.30	-7.
270.00	32.03	31.58	1.40	46.60	47.70	-2.20	496.80	545.30	-8.
273.20	34.83	34.23	1.80	47.40	48.90	-3.00	453.80	498.70	-9.
275.00	36.58	35.86	2.00	48.10	49.70	-3.20	428.10	473.30	-9.
276.00	37.54	36.76	2.10	48.40	50.10	-3.40	414.40	460.50	-10.
277.00	38.52	37.68	2.20	48.70	50.50	-3.60	401.20	447.80	-10.
278.00	39.52	38.61	2.40	49.10	51.00	-3.80	388.10	435.40	-10.
279.00	40.55	39.56	2.50	49.40	51.50	-3.90	375.20	423.30	-11.
280.00	41.59	40.52	2.60	49.80	51.90	-4.10	362.80	411.60	-11.
282.00	43.73	42.49	2.90	50.60	52.90	-4.40	339.10	388.90	-12.

Deviación Cuadrática Media

ΔP/P = 0.87 ΔT/T = 0.08

PARAMETROS ESTIMADOS

v^{*} = 14.59964 T^{*} = 105.61190 c = 1.88677

La tabla (3.10) muestra los parámetros moleculares para 70 compuestos.

A juzgar por el comportamiento bien definido de estas correlaciones, cada segmento de un hidrocarburo contribuye casi uniformemente al valor del volumen de máximo empaquetamiento v^* , temperatura característica T^* y al número de grados de libertad externos, c de cada molécula.

Los parámetros del modelo molecular para el caso de parafinas normales, se pueden escribir en términos del peso molecular en base a las siguientes expresiones generalizadas:

$$c(I) = c_0 + c_1 I \quad (3.9)$$

$$v^*(I) = v_0 + v_1 I \quad (3.10)$$

$$T^*(I) = T_\infty^* - \exp\left(A_0 \sum_{i=1}^4 A_i (I^{1/2})^i\right) \quad (3.11)$$

o bien,

$$cT^* = cT_0^* + cT_1^* I \quad (3.12)$$

donde I es el peso molecular, c_0 , c_1 , v_0 , v_1 , cT_0^* , cT_1^* , A_0 , A_1 , A_2 , A_3 y A_4 son las constantes para utilizar las correlaciones de la (3.9) a la (3.12) para la obtención de los parámetros moleculares de la ecuación SPHCT.

Las figuras (3.1a), (3.1b), y (3.1c) muestran estas correlaciones, en tanto la tabla (3.11) muestra el valor de las constantes de las ecuaciones (3.9) a (3.12). Las correlaciones, (ecuaciones (3.9) a (3.12)) pueden interpolarse o extrapolarse a compuestos homólogos no incluidos en la regresión, o a fracciones más pesadas de hidrocarburos.

Figura (3.1a) Parámetro c contra el peso molecular de parafinas normales

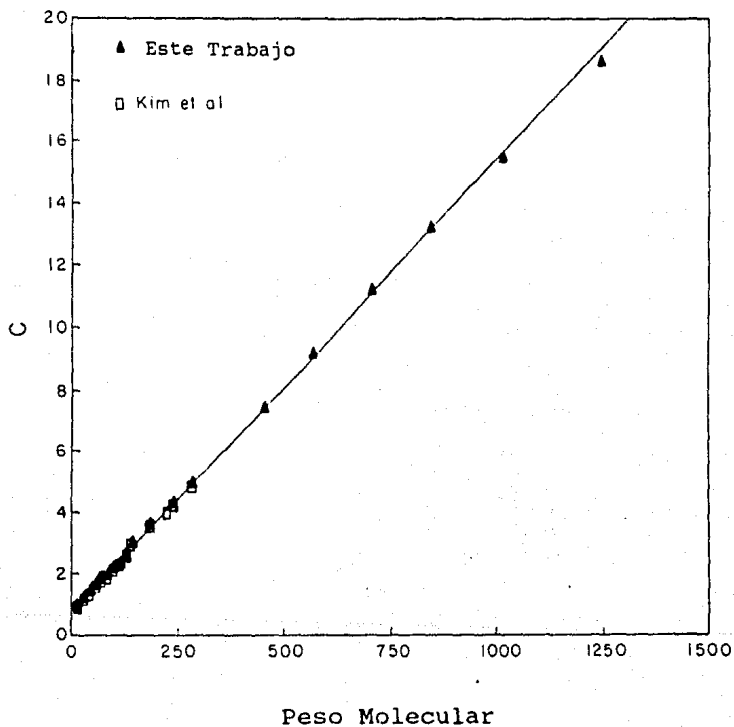


Figura (3.1b) Parámetro cT' contra el peso molecular de parafinas normales

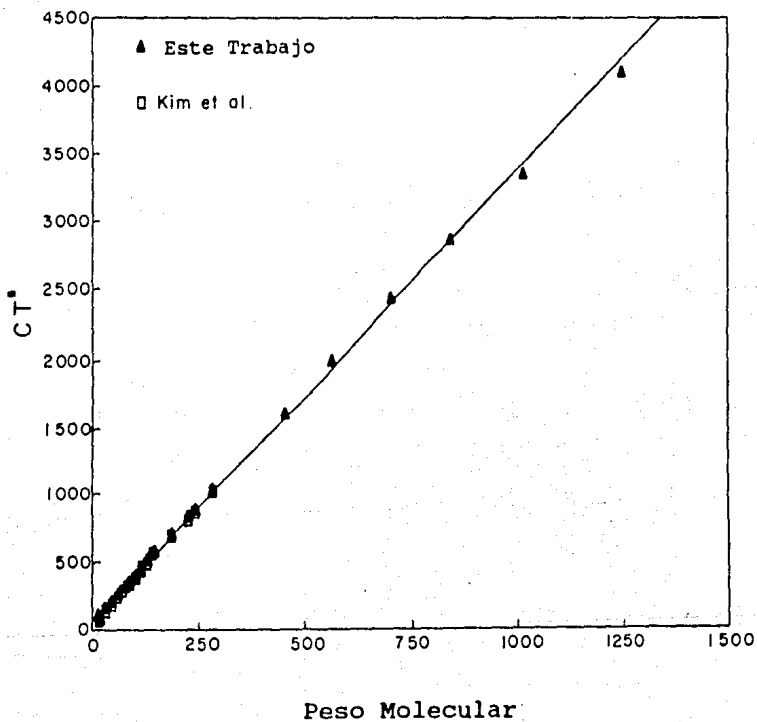


Figura (3.1c) Parámetro v^* contra el peso molecular de parafinas normales

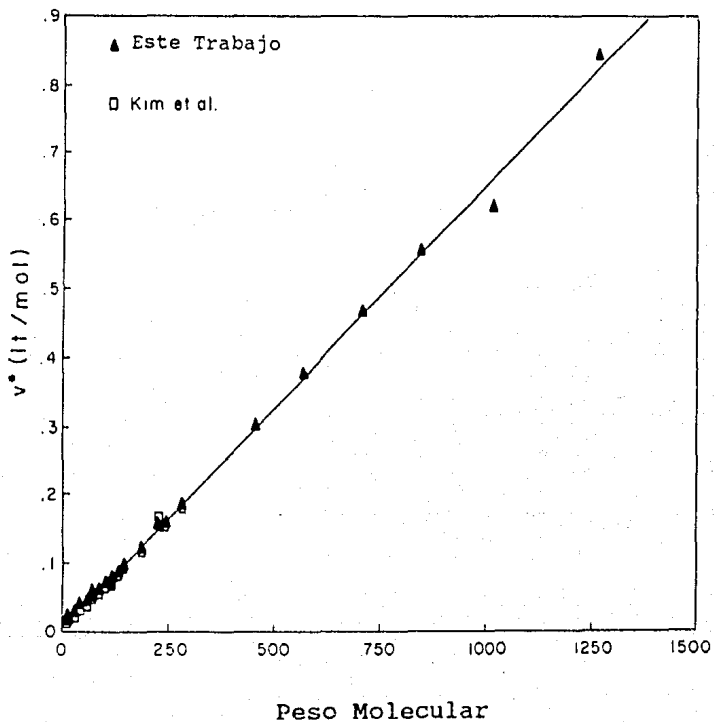


Tabla (3.10)
PARAMETROS DE COMPONENTES PUROS PARA LA ECUACION SPHCT

Componente	v^* [lt/mol]	T^* [K]	C	$\frac{\Delta P}{P}$ \times Abs. Avq. Des.	FUENTE DE DATOS
n^o-ALCANOS					
Metano	0.019409	81.453	1.00000	1.8	1
Etano	0.027603	120.500	1.25860	2.2	1
Propano	0.035839	142.481	1.39133	0.2	1
Butano	0.042500	154.895	1.64541	0.6	2
Pentano	0.052493	164.806	1.84808	1.4	1
Hexano	0.061198	175.035	1.95703	1.0	1
Heptano	0.069805	180.601	2.19904	0.9	1
Octano	0.074579	187.862	2.34519	1.3	3
Nonano	0.086828	188.152	2.65123	0.1	1
Decano	0.097884	186.811	3.01172	1.1	1
Tridecano	0.123050	197.280	3.57030	0.3	1
Hexadecano	0.155357	204.084	4.08465	0.1	1
Heptadecano	0.159560	207.160	4.24660	0.9	1
Eicosano	0.185420	209.650	4.91080	0.5	1
Dotricontano	0.302092	216.487	7.38780	0.3	4
Tetracontano	0.375950	217.190	9.19000	6.0	4
Pentacontano	0.466680	217.873	11.15370	1.4	4
Hexacontano	0.555985	217.127	13.18580	0.5	4
Doheptacontano	0.620006	217.015	15.41302	0.9	4
Nonacontano	0.843788	217.001	17.78640	0.3	4
Octanonacontano	0.900287	217.669	18.59009	1.8	4
Decacontano	0.933987	217.015	18.94730	0.7	4
ISOALCANOS					
Isobutano	0.042480	169.410	1.20356	0.6	1
Isopentano	0.052920	169.670	1.60741	0.5	1

Tabla 3.10 Continuación

Componente	v^* [lt/mol]	T^* [K]	C	$\Delta P/P$ % Abs. Avg. Des.	FUENTE DE DATOS
ISOALCANOS					
Isooctano	0.073750	198.536	1.75302	1.5	1
2-Metilhexano	0.071770	185.601	1.91767	0.7	5
3-Metilhexano	0.075770	185.601	1.91767	0.4	5
2-Metilheptano	0.072580	189.862	1.85787	0.5	5
2,2,4-Trimetilpentano	0.074710	205.295	1.61771	0.2	5
2,2,5-Trimetilhexano	0.088700	200.152	1.90767	0.4	5
NAFTENOS					
Ciclopentano	0.062558	169.900	1.84330	0.1	6
Ciclohexano	0.059832	177.542	2.09347	0.5	6
ALQUILNAFTENOS					
Metilciclopentano	0.060610	185.211	1.77816	3.8	1
Etilciclopentano	0.058540	165.643	2.97799	0.4	1
1,1-Dimetilciclo pentano	0.059640	171.985	2.44707	6.4	1
Metilciclohexano	0.061751	187.446	2.10856	0.4	6
Etilciclohexano	0.063000	186.043	2.61428	1.2	1
n-Decilciclohexano	0.049958	252.201	2.92873	1.4	6
AROMATICOS					
Benceno	0.044483	205.530	1.63590	1.7	1
Naftaleno	0.067986	248.959	2.12228	0.5	1
Difenil	0.061893	261.441	2.35155	0.4	1
Fenantreno	0.078402	319.139	2.06396	0.8	4
Antraceno	0.078482	319.535	2.06567	0.9	4

Tabla 3.10 Continuación

Componente	v° [lt/mol]	T° [K]	C	$\frac{\Delta P/P}{X_{Abn.} \text{ Avg. Des.}}$	FUENTE DE DATOS
ALQUILBENCENOS					
Tolueno	0.046138	218.653	1.71334	1.0	1
Etilbenceno	0.040002	209.942	2.20051	5.8	1
n-Butilbenceno	0.072272	217.780	2.37800	0.8	6
n-Hexilbenceno	0.087997	227.009	2.60147	0.3	4
n-Decilbenceno	0.122000	236.140	3.13000	0.2	4
n-Hexadecilbenceno	0.174399	212.930	5.59999	1.1	4
o-Xileno	0.036940	209.490	2.55863	2.4	1
m-Xileno	0.037240	214.391	2.30922	0.6	1
p-Xileno	0.037276	215.113	2.27091	1.4	1
Tert-butilbenceno	0.073904	209.904	2.38379	0.4	4
ALQUILNAFTALENOS					
1-Metilnaftaleno	0.062685	261.328	2.23241	0.4	4
1-Etilnaftaleno	0.063455	268.227	2.23807	0.2	4
OLEFINAS					
Etileno	0.028646	112.050	1.20762	0.3	1
Propileno	0.031998	139.845	1.40201	0.8	1
1-Buteno	0.041751	151.598	1.65693	0.4	1
1-Penteno	0.049930	160.036	1.88480	0.7	1
1-Hexeno	0.058507	168.876	2.09517	0.1	1
1-Hepteno	0.072497	177.463	2.19248	0.3	1
1-Octeno	0.080500	185.500	2.33202	0.1	1
Ciclopenteno	0.060475	169.272	1.78376	0.4	1
Ciclohexeno	0.067989	180.502	1.99717	0.3	1

Tabla 3.10 Continuación

Componente	v^* (lt/mol)	T^* (K)	C	$\frac{\Delta P}{P}$ \times Abs. Avg. Dev.	FUENTE DE DATOS
OTROS FLUIDOS					
Dioxido de Carbono	0.014600	105.612	1.88677	0.7	1
Metanol	0.018494	167.0000	2.71900	1.7	7
Nitrógeno	0.015320	55.4000	1.00000	0.5	1
Acetona	0.025558	178.5997	2.11000	3.3	1
Agua	0.009096	240.2160	1.79732	1.0	8
Acido sulfídrico	0.015547	136.1055	1.56686	0.3	9

¹ N.B. Vargaftik (1983);

² T.R. Das and C.O. Reed J.R. (1973);

³ T.R. Das and N.R. Kulcor (1967);

⁴ API Project 44 (1969);

⁵ J. McGarry (1983);

⁶ M. Hirata et. al.(1975);

⁷ D. Ambrose and C.H.S. Sprake (1970);

⁸ L. Haar et al.(1985);

⁹ J.A. Bierlein and W.B. Kay (1953).

Tabla (3.11)
Constantes para utilizar las correlaciones de los
parámetros moleculares de la ecuacion SPHCT.

Parámetros de las ecuaciones.	P A R A F I N A S (n - Alcanos)
c_0	7.56018400x10-1
c_1	1.51144285x10-2
v_0	9.84509468x10-3
v_1	6.02034647x10-4
cT_0^*	
cT_1^*	
A_0	5.81677246
A_1	2.51495361x10-1
A_2	6.47640228x10-3
A_3	3.55720520x10-4
A_4	2.69711018x10-6
Unidades:	c [adim]; v^* [lt/mol]; T^* [K]

Para otras series homólogas (aromáticos, naftenos y olefinas) debido a su complejidad molecular y a la fuerte dependencia en las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos por la posición y el carácter del sustituyente en los anillos, no se ensayó ninguna correlación en función del peso molecular para estas series. En la literatura especializada, existe algunos intentos por clasificar estas series en series particulares introduciendo algunos conceptos (aromaticidad y naftenidad) pero estos no han sido aceptados de manera generalizada.

En el Instituto de Investigaciones en Materiales otro grupo estudia a detalle esta posibilidad. En el siguiente capítulo se abordará el problema del cálculo del equilibrio entre fases y la metodología que se siguió para la predicción de las propiedades relevantes en sistemas multicomponentes.

CAPITULO 4

EQUILIBRIO ENTRE FASES DE SISTEMAS ASIMETRICOS

4.1 MEZCLAS ASIMETRICAS

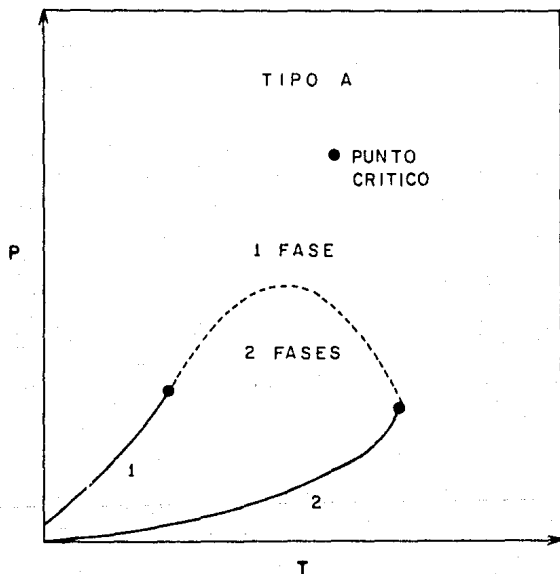
En las nuevas aplicaciones de la termodinámica molecular, algunos fenómenos como la condensación retrógrada, la representación de los diagramas de fases de los procesos de extracción supercrítica, se debe en gran medida cuando se mezclan sustancias cuya asimetría molecular es pronunciada. Estos fenómenos de fase son en varios casos difíciles de representar mediante modelos termodinámicos simples debido fundamentalmente a la naturaleza molecular de los sistemas involucrados.

En general, el comportamiento de fases de mezclas binarias con similitud en tamaño molecular se puede representar satisfactoriamente por medio de las teorías de soluciones o mediante las ecuaciones de estado tipo van der Waals. Por lo general este tipo de mezclas similares son miscibles en fase líquida.

En contraparte, las mezclas que difieren en gran parte en tamaño molecular, pueden exhibir un comportamiento de fases muy complejo, incluyendo inmiscibilidad líquido-líquido, generando regiones de equilibrio líquido-líquido-vapor.

Conforme a la clasificación Rowlinson y Swinton, básicamente existen dos tipos de diagramas de fase en coordenadas P-T. El diagrama tipo A que se muestra en la figura (4.1) es característico

Figura (4.1) Sistemas binarios que presentan un grado pequeño de asimetría molecular.



de sistemas binarios que presentan tamaños moleculares similares, y por lo tanto, un grado pequeño de asimetría molecular.

Los sistemas binario formados por metano y n-alcenos (hasta n-C₅) pertenecen a esta clasificación. Para estos sistemas la curva de puntos críticos es continua.

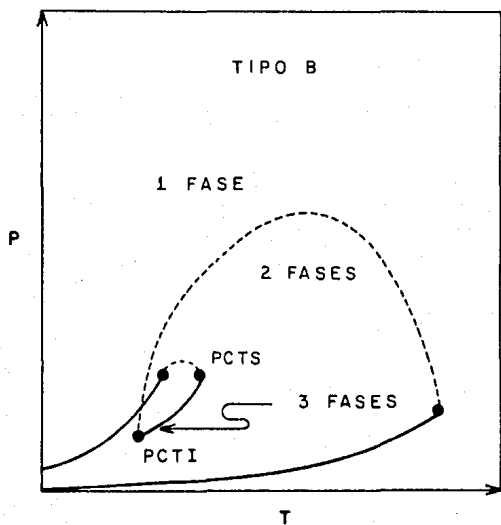
El diagrama de fases tipo B se muestra en la figura (4.2) para un sistema binario en el cual las moléculas difieren considerablemente en tamaño molecular y por lo tanto, poseen un alto grado de asimetría molecular. Para estos sistemas asimétricos la curva de puntos críticos es discontinua y consiste de dos líneas punteadas mostradas en esa figura: una conecta el Punto Crítico Terminal Inferior PCTI, con el punto crítico del componente más pesado y la otra conecta el Punto Crítico Terminal Superior PCTS, con el punto crítico del componente más ligero. También se puede observar en esta figura una curva para las fases líquido-líquido-vapor.

Para el metano, el cambio de comportamiento de fases en un diagrama tipo A a un diagrama tipo B toma lugar cuando se encuentra mezclado con n-pentano y n- hexano respectivamente.

Para otros hidrocarburos como etano y propano, este cambio se traslada a hidrocarburos de más alto peso molecular, como C₁₈ y C₄₀-C₅₀, respectivamente. Si el disolvente contiene seis átomos de carbono, este tipo de comportamiento ocurre solo cuando el soluto es un polímero.

Por ejemplo, en un proceso de inyección en un yacimiento el crudo es una mezcla polidispersa que cubren intervalos de peso molecular muy amplios y es posible describir (con una primera aproximación) su comportamiento de fases en términos de los diagramas A y B de la figura (4.2). En este caso, los aceites se pueden representar como el componente pesado, mientras que el disolvente (gas de inyección) es el componente ligero del sistema.

Figura (4.2) Sistemas binarios que presentan un alto grado de asimetría molecular.



Con el fin de lograr una representación satisfactoria de estos equilibrios, en este capítulo se aplicará el modelo molecular SPHCT. Este modelo considera los efectos de asimetría molecular ya mencionados.

El punto de partida para el cálculo del equilibrio entre fases de sistemas multicomponentes son las expresiones del modelo SPHCT de mezclas deducidas en el inciso 2.4 del capítulo 2. Como puede notarse en la expresión (2.33), Kim et al. sugieren que para obtener una representación satisfactoria de los equilibrios entre fases de estos sistemas es necesario introducir un parámetro k_{ij} . En 1988 C. J. Peters et al. presentan los primeros estudios de sistemas asimétricos aplicando el modelo SPHCT; estos autores sugieren ajustar por un procedimiento de mínimos cuadrados el parámetro k_{ij} de sistemas binarios etano-n-alcanos pesados ($n\text{-C}_{16}$, $n\text{C}_{20}$, $n\text{C}_{24}$) y metano n-alcanos pesados ($n\text{C}_{16}$ y $n\text{C}_{20}$). Los resultados que se obtienen con este modelo son satisfactorios.

4.2 ALGORITMO PARA CALCULAR EL PARAMETRO DE INTERACCION k_{ij}

En este trabajo se desarrolló un algoritmo con dos opciones que permite estimar el parámetro k_{ij} de sistemas binarios. La primera opción estima el parámetro óptimo que resulta ser aquel que minimice la función objetivo S dada por cualquiera de las funciones de la expresión:

$$S = S^{PY} + S^{TX} + S^{XY} + S^H \quad (4.1)$$

donde cada una de las contribuciones de S , según sea la información

disponible; así, si los datos son de presión de burbuja o de rocío, entonces

$$S^{py} = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{P_i^e - P_i^c}{P_i^e} \right)^2 + (y_i^e - y_i^c)^2 \right] \quad (4.2)$$

para temperatura de burbuja o rocío

$$S^{Tx} = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{T_i^e - T_i^c}{T_i^e} \right)^2 + (x_i^e - x_i^c)^2 \right] \quad (4.3)$$

Para datos flash

$$S^{xy} = \sum_{i=1}^n \left[(x_i^e - x_i^c)^2 + (y_i^e - y_i^c)^2 \right] \quad (4.4)$$

finalmente para constantes de Henry

$$S^H = \sum_{i=1}^n \left(\frac{H_i^e - H_i^c}{H_i^e} \right)^2 \quad (4.5)$$

en estas expresiones n es el número de datos experimentales, el superíndice e denota la propiedad experimental y el superíndice c la misma propiedad calculada mediante el modelo molecular.

Como puede notarse la función S es una función no-lineal del parámetro k_{ij} . Se diseñó un algoritmo que permite minimizar la expresión (4.1) sujeta a las restricciones que interrelacionan a las propiedades medidas experimentalmente. El procedimiento es similar al descrito en el capítulo 3, y tiene cuatro opciones según la información experimental disponible:

- 1) datos de presión de burbuja o rocío cuya función objetivo esta dada por la función (4.2)
- 2) datos de temperatura de burbuja o rocío cuya función objetivo esta dada por la función (4.3)
- 3) datos flash cuya función objetivo esta dada por la función (4.4).
- 4) datos de constantes de Henry cuya función objetivo esta dada por la función (4.5).

El diagrama (4.1) ilustra el procedimiento que se utilizó en la estimación de los parámetros k_{ij} .

La segunda opción es una versión simplificada del procedimiento anterior, y consiste en estimar la k_{ij} para una composición arbitraria, que generalmente se toma a una composición equimolar. Se optó por esta segunda opción debido a que los resultados que se obtuvieron con ambos métodos fueron prácticamente equivalentes.

Las tablas (4.1) a (4.8) ilustran los detalles de los cálculos de la presión de burbuja para ocho sistemas binarios. En estas tablas se comparan con los valores experimentales disponibles en la literatura.

La tabla (4.9) resume los cálculos para 20 sistemas, que incluyen sistemas con un alto grado de asimetría molecular como es el caso de los sistemas $\text{CO}_2\text{-C}_{20}$, $\text{CO}_2\text{-C}_{28}$, $\text{CO}_2\text{-C}_{36}$, $\text{CO}_2\text{-C}_{44}$, en todos estos casos la predicción del modelo molecular SPHCT es buena. Las figuras (4.3) y (4.4) ilustran este comportamiento para dos temperaturas diferentes.

Diagrama (4.1) Diagrama de flujo del programa de optimización del parámetro k_{1j} de la ecuación de estado SPHCT.

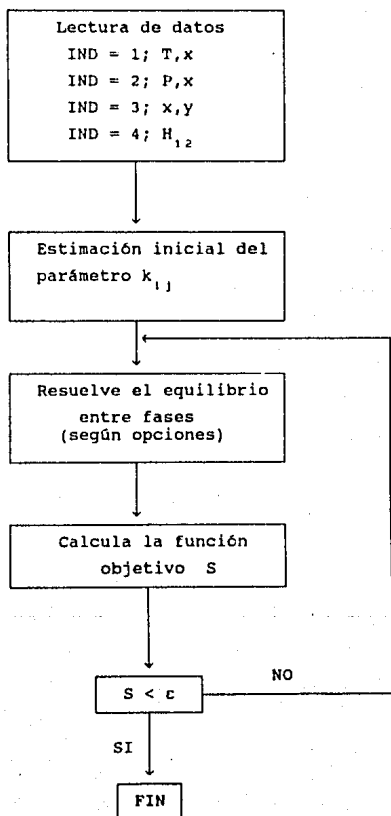


Tabla (4.1) Equilibrio líquido-vapor

T = 313.20 K

Sistema:

- (1) Dióxido de Carbono
(2) Benceno

Parámetros de componentes puros para la ecuación SPHCT

Compuestos	v^* m ³ /mol	T [*] K	c
Dióxido de Carbono	0.01460	105.61	1.88660
Benceno	0.04448	205.53	1.63590

Parámetro Binario

$$k_{12} = 0.03630$$

x ₁	P [Bar]		$\Delta P/P$ %	Exp	y ₁	Cal	y ₁ %
	Exp	Cal					
0.0500		6.14			0.956		
0.0750		9.05			0.969		
0.1000		11.93			0.975		
0.1250		14.77			0.979		
0.1390	16.44	16.34	0.61		0.981		
0.1500		17.56			0.982		
0.1750		20.31			0.984		
0.1810	21.06	20.96	0.50		0.984		
0.2250		25.61			0.986		
0.2500		28.15			0.987		
0.3000		33.01			0.988		
0.3250	35.44	35.31	0.37		0.989		
0.3750	39.63	39.66			0.989		
0.4010	41.86	41.73	0.31		0.989		
0.4250		43.57			0.990		
0.4500		45.40			0.990		
0.4750		47.12			0.990		
0.5000	49.25	48.74	1.04		0.990		
0.5250		50.28			0.990		
0.5500		51.72			0.990		
0.5750		53.12			0.990		
0.6020	55.72	54.46	2.26		0.990		
0.6500		56.74			0.990		

Referencia

Anderson, J.M., Barrick, M.W., and Robison, R.L., 1986.
Solubilities of carbon dioxide in Cyclohexane and Trans-Decalin.
J. Chem. Eng. Data 31: 172-175

Tabla (4.2) Equilibrio líquido-vapor

T = 373.20 K

Sistema:

- (1) Dióxido de Carbono
(2) Ciclohexano

Parámetros de componentes puros para la ecuación SPHCT

Compuestos	v^* m ³ /mol	T [*] K	c
Dióxido de Carbono	0.01460	105.61	1.88660
Ciclohexano	0.05983	177.54	2.09347

Parámetro Binario

$$k_{12} = 0.1092$$

x ₁	P [Bar]		$\frac{\Delta P}{P}$ %	Exp	y ₁		$\frac{y_1}{x_1}$
	Exp	Cal			Cal	Cal	
0.0500		12.26				0.830	
0.1260	28.41	28.10	1.10			0.910	
0.1500		33.07				0.919	
0.1830	39.94	39.85	0.22			0.927	
0.2100	45.58	45.34	0.53			0.931	
0.2500		53.36				0.935	
0.3080	64.65	64.66	-0.02			0.937	
0.3500	72.44	72.54	-0.14			0.936	
0.4030	82.09	82.00	0.11			0.934	
0.4500		82.84				0.930	
0.5070	99.95	98.52	1.43			0.923	
0.5200		100.35				0.921	

Referencia

Anderson, J.M., Barrick, M.W., and Robison, R.L., 1986.
Solubilities of carbon dioxide in Cyclohexane and Trans-Decalin.
J. Chem. Eng. Data 31: 172-175

Tabla (4.3) Equilibrio líquido-vapor

T = 323.20 K

Sistema:

- (1) Dióxido de Carbono
(2) n-Eicosano

Parámetros de componentes puros para la ecuación SPHCT

Compuestos	v^* m ³ /mol	T [*] K	c
Dióxido de Carbono	0.01460	105.61	1.88660
n-Eicosano	0.30209	185.42	4.91080

Parámetro Binario

$$k_{12} = 0.0805$$

x ₁	P [Bar]		$\Delta P/P$ %	Exp	Y ₁		Y ₁ %
	Exp	Cal			Cal	Cal	
0.0500		3.98				1.000	
0.0730	6.21	5.92	4.67			1.000	
0.0980	8.55	8.11	5.15			1.000	
0.1000		9.29				1.000	
0.1160	10.10	9.74	3.56			1.000	
0.1250		10.57				1.000	
0.1500		12.94				1.000	
0.1800	16.24	15.92	1.97			1.000	
0.2000		17.99				1.000	
0.2130	19.72	19.37	1.77			1.000	
0.2350	21.99	21.78	0.96			1.000	
0.2420	22.72	22.57	0.66			1.000	
0.2510	23.82	23.59	0.97			1.000	
0.2750		26.41				1.000	
0.3000	29.47	29.46	0.03			1.000	
0.3220	31.81	32.27	-1.45			1.000	
0.3250		32.66				1.000	
0.3350	33.37	33.98	-1.83			1.000	
0.3500		36.00				1.000	
0.3750		39.51				1.000	
0.3990	41.88	43.03	-2.75			1.000	
0.4250	46.05	47.03				1.000	
0.4750		55.35				1.000	
0.5010	57.67	59.05	-4.13			1.000	
0.5250		64.64				1.000	

Referencia

Gasem, K.A.M., Robinson, R.L. (1986): Solubilities of carbon dioxide in heavy normal paraffins (C20-C44) at pressures to 9.6 MPa and temperatures from 323 to 423 K. J. Chem. Eng. Data 30:53-56

Tabla (4.4) Equilibrio líquido-vapor

T = 313.15 K

Sistema:

- (1) Dióxido de Carbono
(2) n-Hexano

Parámetros de componentes puros para la ecuación SPHCT

Compuestos	v^* m ³ /mol	T [*] K	c
Dióxido de Carbono	0.01460	105.61	1.88660
n-Hexano	0.06184	175.78	1.96490

Parámetro Binario

$$k_{12} = 0.06730$$

x ₁	P [Bar]		$\Delta P/P$ %	Exp	y ₁		y ₁ %
	Exp	Cal			Exp	Cal	
0.0653	6.32	6.16	3.20	0.9253	0.933	-0.77	
0.1000		9.28			0.953		
0.1281	11.76	11.64	1.10	0.9523	0.962	-0.97	
0.1500		13.53			0.966		
0.2000		17.79			0.973		
0.2439	20.72	21.44	-3.50	0.9681	0.976	-0.79	
0.2500		21.94			0.977		
0.3000		25.97			0.979		
0.3500		29.87			0.981		
0.3651	29.92	31.02	-3.70	0.9740	0.981	-0.70	
0.4000		33.62			0.982		
0.4500		37.21			0.983		
0.4856	39.66	39.66	0.00	0.9792	0.983	0.00	
0.5000		40.63			0.983		
0.5500		43.90			0.984		
0.5671	46.42	44.99	3.10	0.9821	0.984	-0.19	
0.6000		47.03			0.984		
0.6500		50.06			0.985		
0.7056	54.44	53.38	1.96	0.9841	0.985	-0.09	
0.7500		56.06			0.985		
0.8022	61.43	59.40	3.31	0.9872	0.986		
0.8587	67.37	63.49	5.80	0.9875	0.987	0.05	
0.9000		67.06			0.998		
0.9240	76.57	69.51	9.23	0.9875	0.989	-0.15	
0.9500		72.63			0.991		

Referencia

Knapp, H., Doring, R., Oellrich, L. Plockner, U. and Prausnitz 1982: Vapor-liquid equilibria for mixtures of low boiling substances. Chemistry Data Series Vol. VI, DECHEMA, Frankfurt, Germany. p 641.

Tabla (4.5) Equilibrio líquido-vapor

T = 462.15 K

Sistema:

(1) Dióxido de Carbono
(2) m-Xileno

Parámetros de componentes puros para la ecuación SPHCT

Compuestos	v^* m ³ /mol	T° K	c
Dióxido de Carbono	0.01460	105.61	1.88660
m-Xileno	0.03724	214.39	2.30921

Parámetro Binario

$$k_{12} = -0.0518$$

x ₁	P [Bar]		$\Delta P/P$ %	y ₁	y ₁ %
	Exp	Cal			
0.0400		13.98			0.761
0.0500		16.76			0.796
0.0600		19.57			0.821
0.0651	21.14	21.01	0.62	0.8120	0.832 -2.00
0.0700		22.39			0.841
0.0800		25.24			0.855
0.0984	30.52	30.52	0.00	0.8550	0.875 -2.00
0.1000		30.98			0.877
0.1100		33.89			0.885
0.1200		36.82			0.891
0.1315	40.31	40.21	0.25	0.8770	0.898 -2.10
0.1400		42.73			0.902
0.1500		45.72			0.906
0.1600		48.72			0.910
0.1735	52.59	52.82	-0.44	0.8910	0.914 -2.30
0.2000		60.96			0.920

Referencia

Sebastian, H.M., Simnick, J.J., Lin, H.M. and Chao, K.C., 1980. Gas-Liquid Equilibria in mixtures of carbon dioxide + Toluene and carbon dioxide + m-Xylene. J. Chem. Eng. Data 25: 246-248

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Tabla (4.6) Equilibrio líquido-vapor

$$T = 463.05 \text{ K}$$

Sistema:

- (1) Dióxido de Carbono
- (2) 1-Metilnaftaleno

Parámetros de componentes puros para la ecuación SPHCT

Compuestos	v^* m ³ /mol	T° K	c
Dióxido de Carbono	0.01460	105.61	1.88660
1-Metilnaftaleno	0.06268	261.33	2.23241

Parámetro Binario

$$k_{1,2} = -0.0262$$

x ₁	P [Bar]		$\Delta P/P$ %	Exp	Y ₁	Cal	Y ₁ %
	Exp	Cal					
0.0250		10.22				0.972	
0.0499	20.79	20.42	1.78	0.9836	0.984		-0.04
0.0730	30.12	30.12	0.00	0.9877	0.988		-0.03
0.1000		41.77			0.990		
0.1198	50.87	50.52	0.68	0.9903	0.991		-0.07
0.1250		52.85			0.991		
0.2730	53.88	53.88	0.00		0.999		

Referencia

Sebastian, H.M., Nageshwar, G.D., Lin, H.M. and Chao, K.C. 1980
:Vapor-liquid equilibrium in binary mixtures of carbon dioxide +
diphenylmethane and carbon dioxide + 1-methylnaphthalene, 25:
145-147

Tabla (4.7) Equilibrio líquido-vapor

T = 373.20 K

System:

(1) Dióxido de Carbono
(2) n-Tetratetracontano

Parámetros de componentes puros para la ecuación SPHCT

Compuestos	v^* m ³ /mol	T^* K	c
Dióxido de Carbono	0.01460	105.61	1.88660
n-Tetratetracontano	0.38255	214.98	10.11294

Parámetro Binario

$$k_{12} = 0.0685$$

x_1	P [Bar]		$\Delta P/P$ %	Exp	Y_1		Y_1 %
	Exp	Cal			Exp	Cal	
0.0500		4.02				1.000	
0.0750		5.29				1.000	
0.0800	5.79	5.67	2.1			1.000	
0.1000		7.23				1.000	
0.1220	9.38	9.02	4.0			1.000	
0.1500		11.42				1.000	
0.1880	16.06	14.92	7.1			1.000	
0.2000		16.08				1.000	
0.2250		18.62				1.000	
0.2380	19.99	19.99	0.0			1.000	
0.2500		21.30				1.000	
0.2750		24.15				1.000	
0.3000		27.19				1.000	
0.3250		30.42				1.000	
0.3430	33.57	32.89	2.1			1.000	
0.3750		37.59				1.000	
0.4010	41.85	41.74	0.3			1.000	
0.4250		45.86				1.000	
0.4500		50.51				1.000	
0.4750		55.56				1.000	
0.5020	61.12	61.53	-0.7			1.000	
0.5100		63.42				1.000	

Referencia

Gasem, K.A.M., Robinson, R.L. (1986): Solubilities of carbon dioxide in heavy normal paraffins (C20-C44) at pressures to 9.6 MPa and temperatures from 323 to 423 K. J. Chem. Eng. Data 30:53-56

Tabla (4.8) Equilibrio líquido-vapor

T = 393.25 K

Sistema:

(1) Dióxido de Carbono
(2) Tolueno

Parámetros de componentes puros para la ecuación SPHCT

Compuestos	v^* m ³ /mol	T [*] K	c
Dióxido de Carbono	0.01460	105.61	1.88660
Tolueno	0.04614	218.65	1.71334

Parámetro Binario

$$k_{12} = -0.0065$$

x ₁	P [Bar]		$\frac{\Delta P}{P}$ %	Exp	y ₁	
	Exp	Cal			Exp	Cal
0.0385	9.76	9.86	-1.02	0.8560	0.844	1.20
0.0709		16.99			0.903	
0.1032	24.18	24.13	0.21	0.9260	0.926	0.00
0.1387		31.95			0.940	
0.1742	40.17	39.76	1.02	0.9390	0.947	-0.80
0.2002		45.44			0.951	
0.2261	51.98	51.10	1.70	0.9490	0.953	-0.40
0.3000		67.01			0.957	
0.3500		77.56			0.957	
0.4000		87.88			0.957	

Referencia

Sebastian, H.M., Simnick, J.J., Lin, H.M. and Chao, K.C., 1980. Gas-Liquid Equilibria in mixtures of carbon dioxide + Tolueno and carbon dioxide + m-Xylene. J. Chem. Eng. Data 25: 246-248

Tabla (4.9)
Parámetros de interacción binaria de mezclas de
dióxido de carbono-hidrocarburos.

Soluto	T [K]	Av. Abs. $\Delta P/P$	Dev. Δy	k_{12}	fuente datos
n-ALCANOS					
n-Propano	344.26	-0.30	-3.42	0.1441	1
	327.59	-0.41	-1.97	0.1226	1
	310.93	1.24	-0.89	0.1070	1
n-Butano	410.93	1.68	-3.06	0.0063	1
	377.59	-0.79	-2.07	0.1030	1
	344.26	0.23	-0.38	0.0879	1
	310.93	-0.72	-0.34	0.0892	1
	283.15	0.36	0.25	0.0883	1
n-Pentano	273.15	1.28	0.30	0.7550	1
	377.59	-3.20	0.26	0.1092	1
	344.15	-6.10	0.03	0.1041	1
n-Hexano	313.15	2.05	-0.40	0.0673	1
	298.15	0.04	-0.51	0.0776	1
n-Heptano	477.21	1.57	-0.73	0.0581	1
n-Decano	583.65	-0.03	-7.23	0.1598	2
	542.95	0.00	-2.42	0.0992	2
	510.93	1.89	-0.33	0.1120	1
	476.95	0.03	0.52	0.0700	2
	463.20	0.07	0.00	0.06135	2
	444.26	1.97	1.60	0.08420	1
	410.93	0.07	0.58	0.08110	1
377.59	-0.34	0.23	0.07890	1	
n-Hexadecano	623.15	0.87	-1.55	0.10880	2
	542.85	0.07	0.11	0.05370	2
	463.05	0.00	-0.04	0.04770	2
n-Eicosano	323.20	0.74		0.08050	3
	373.20	0.18		0.06180	3

Tabla 4.9 Continuación

Soluto	T [K]	Av. $\Delta P/P$	Abs. Dev. Δy	K12	fuentes datos.
n-ALCANOS					
n-Octaeicosano	423.20	4.04		0.04040	3
	373.20	-0.88		0.06380	3
n-Hexatriacontano	423.20	0.14		0.05330	3
	373.20	1.66		0.06710	3
n-Tetratetracontano	373.20	2.13		0.06850	3
	423.20	-0.20		0.05600	3
NAFTENOS					
Ciclohexano	373.20	0.46		0.10920	4
	423.20	0.53		0.12950	4
	348.20	0.52		0.10920	4
ALQUILNAFTALENOS					
1-Metilnaftaleno	703.55	-0.17	-3.72	-0.06820	5
	623.55	-1.08	-0.37	-0.05720	5
	463.05	0.62	-0.05	-0.02620	5
	543.45	-0.48	0.00	-0.04100	5
AROMATICOS					
Benceno	323.20			0.01870	4
	313.20	0.85		0.01870	4
	313.20	2.30		0.01870	3

Tabla 4.9 Continuación

Soluto	T [K]	Av. Abs. $\Delta P/P$	Dev. Δy	k_{12}	fuentes datos:
ALQUILBENCENOS					
Tolueno	442.45	-0.57	0.58	-0.01400	6
	542.85	1.40	-1.14	-0.04760	6
	502.75	-2.06	-0.25	-0.03050	6
	476.95	-1.12	0.58	-0.02580	6
	393.25	0.48	0.00	-0.00650	6
n-Butilbenceno	293.15	6.53		0.04610	1
	273.15	5.60		0.04980	1
m-Xileno	582.55	-0.30	-6.23	-0.13100	6
	543.35	-0.27	-3.84	-0.08670	6
m-Xileno	502.05	0.87	-2.17	-0.06760	6
	462.15	0.12	-2.10	-0.05180	6
NAFTE-AROMATICOS					
Trans-Decalin	348.20	-0.27		0.05480	4
Tetralin	664.65	1.17	-6.84	0.01980	7
	623.35	0.18	-3.28	-0.00320	7
	543.55	-0.18	-0.06	-0.01570	7
	461.95	-0.23	0.00	-0.00440	7

¹ Knapp. H. et. al.(1982);

² Sebastian. H.M. et. al.(1980a);

³ Gasem. K.A.M. and R.L. Robison(1986);

⁴ Anderson. J. M. et. al.(1986);

⁵ Sebastian. H.M. et. al.(1980b);

⁶ Sebastian. H.M. et. al.(1980c);

⁷ Sebastian. H.M. et. al.(1980d).

Recientemente J. J. Guadarrama realizó un estudio sistemático de la predicción del equilibrio entre fases de los sistemas Nitrógeno-Hidrocarburos y CO₂-Hidrocarburos en base a la ecuación de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV), utilizando una regla de combinación de dos parámetros. Los resultados que obtuvo J. J. Guadarrama son altamente satisfactorios con respecto a los obtenidos con la regla de combinación clásica de un parámetro. La tabla (4.10) muestra un estudio comparativo de los sistemas CO₂-Hidrocarburos utilizando las ecuaciones de estado de Peng-Robinson (con dos parámetros) y la ecuación SPHCT; utilizando para esta comparación los mismos datos experimentales. En general, el modelo SPHCT es el que proporciona una mejor representación de estos sistemas.

Tabla (4.10)

Comparación predictiva de la ecuación de estado de Peng - Robinson - Stryjek - Vera con el modelo SPHCT

SOLUTO	T [K]	$\Delta P/P$		Δy	
		PRSV	SPHCT	PRSV	SPHCT
n-Propano	310.93	1.854	-0.89	1.547	-0.89
	327.59	1.193	-0.41	1.193	-1.97
	344.26	1.773	-0.30	1.176	-3.42
n-Butano	310.93	0.645	-0.72	0.550	-0.34
	344.26	0.874	0.23	0.767	-0.38
	377.59	1.075	-0.79	0.613	-2.07
	410.93	1.830	1.68	1.024	-3.06
n-Decano	377.59	0.857	-0.34	0.103	0.23
	410.93	1.242	0.07	0.412	0.58
	444.26	0.712	1.97	0.597	1.60
	510.93	1.687	1.89	1.059	-0.33

Tabla (4.10) continuación

SOLUTO	T [K]	$\Delta P/P$		Δy	
		PRSV	SPHCT	PRSV	SPHCT
n-Hexadecano	463.05	0.578	0.00	0.040	-0.04
	542.85	0.358	0.07	0.358	0.11
	623.55	1.360	0.87	1.361	-1.55
n-Eicosano	323.20	0.428	0.74		
	373.20	2.267	0.18		
n-Hexatriacontano	373.20	0.695	1.66		
	423.20	0.699	0.14		
1-Metilnaftaleno	463.05	0.627	0.62	0.085	-0.05
	543.45	0.462	-0.48	0.228	0.00
	623.55	0.843	-1.08	0.699	-0.37
	703.55	2.851	-0.17	1.954	-3.72
Benceno	313.20	2.240	0.85	0.299	0.299
Tolueno	393.25	0.328	0.48	0.381	0.00
	422.45	0.681	-0.57	0.534	0.58
	476.85	2.289	-1.12	1.360	0.58
	502.75	2.095	-2.06	2.037	-0.25
	542.85	2.502	1.40	3.709	-1.14
n-Butilbenceno	273.15	0.401	5.60	0.003	
	293.15	0.163	6.53	0.016	
m-Xileno	462.15	0.368	0.12	0.461	-2.10
	502.05	0.527	0.87	1.528	-2.17
	543.35	0.440	-0.27	1.965	-3.84
	582.55	2.199	-0.30	2.716	-6.23

Figura (4.3) Sistemas CO_2 - Hidrocarburos con alto grado de asimetría molecular a una temperatura de 373.20 K.

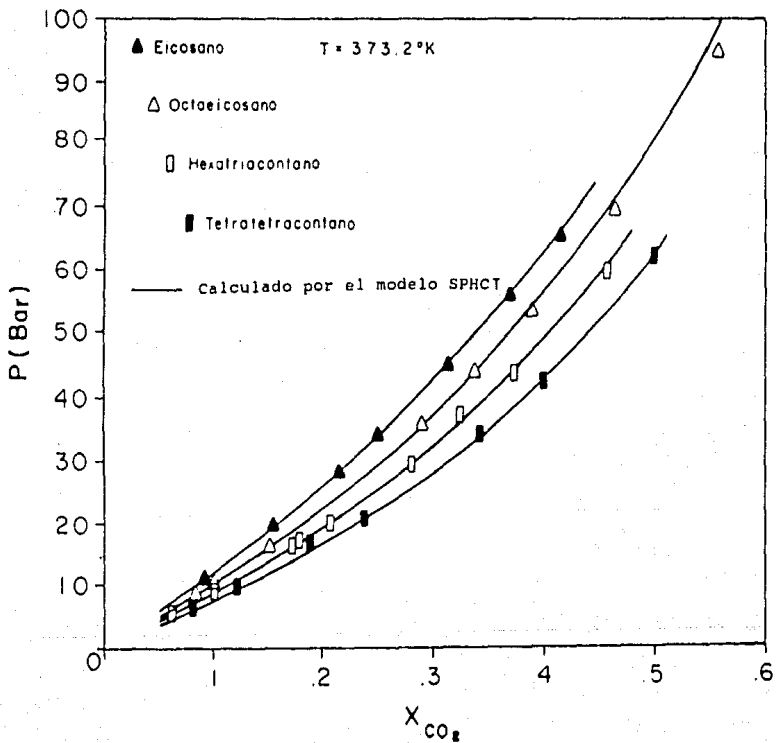
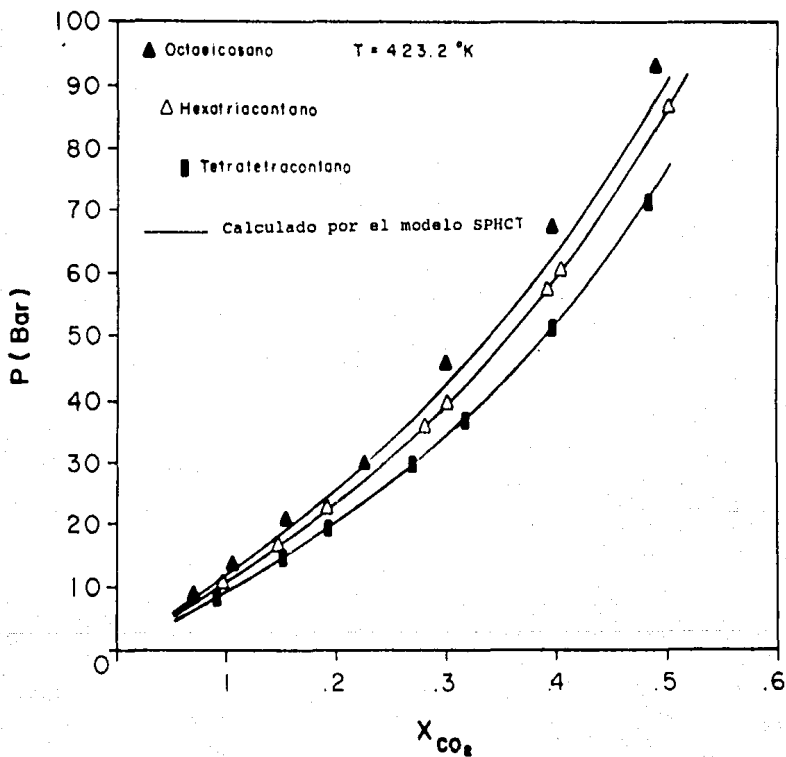


Figura (4.4) Sistemas CO_2 - Hidrocarburos con alto grado de asimetría molecular a una temperatura de 423.20 K.



Por último se calculó la constante de Henry para sistemas binarios de hidrocarburos-hidrocarburos.

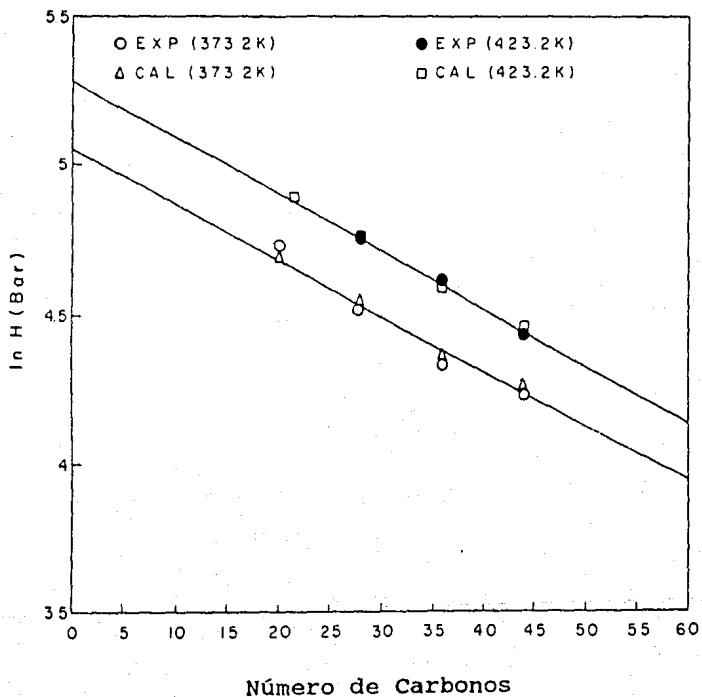
Las tablas (4.11) muestran los cálculos de las constantes de Henry, correspondientes a los sistemas de CO₂-hidrocarburos (parafinas normales) estos cálculos se presentan gráficamente en la figura (4.5).

La figura (4.5) muestra las predicciones de las constantes de Henry mediante el modelo molecular SPHCT para sistemas CO₂- hidrocarburos (parafinas normales pesadas) en función del número de carbonos, a dos temperaturas (373.2 y 423.2 K). Los parámetros de interacción se calcularon para la curva del equilibrio líquido-vapor. De acuerdo a los valores experimentales mostrados por Gassem y Robinson (1986).

Tabla (4.11)
Constantes de Henry para el sistema CO₂-hidrocarburos pesados.

SISTEMA	Temperatura [K]	k _{1j}	Constante de Henry	
			H ^{e x p} [BAR]	H ^{e a l} [BAR]
Eicosano(C ₂₀)	373.20	0.0618	112.90	108.50
Octaeicosano(C ₂₈)	348.20	0.0981	81.20	81.07
	373.20	0.0638	93.80	90.88
Hexatriacontano(C ₃₆)	423.20	0.0404	115.60	105.66
	373.20	0.0671	77.40	76.87
Tetratetracontano(C ₄₄)	423.20	0.0533	98.50	94.74
	373.20	0.0685	70.60	65.70
	423.20	0.0560	85.20	81.77

Figura (4.5) Constante de Henry para sistemas CO_2 - Hidrocarburos pesados C_{20} , C_{28} , C_{36} y C_{44} , a temperaturas de 373.20 y 423.20 K, en función del número de carbonos.



Las tablas (4.12) a (4.14) muestran los cálculos de las constantes de Henry, correspondientes a los sistemas 1-Metilnaftaleno, n-Eicosano y n-Hexadecano en mezclas de hidrocarburos de C_5 a C_9 y algunos aromáticos. Estos cálculos sirvieron para la elaboración de las figuras que a continuación se describen.

Las figuras (4.6), (4.7) y (4.8) muestran las tendencias generales de los valores de las constantes de Henry correspondientes a mezclas de hidrocarburos (C_5 a C_9) en n-hexadecano, n-eicosano y 1-metilnaftaleno.

Las figuras (4.9), (4.10) y (4.11) muestran las tendencias generales de los valores de las constantes de Henry correspondientes a mezclas de hidrocarburos (C_1 a C_9) en 1-metilnaftaleno, n-eicosano y n-hexadecano a tres temperaturas (325, 400 y 475 K). Las predicciones del modelo molecular SPHCT son comparadas con los valores estimados por Chappelow y Prausnitz (1974) dentro de un intervalo de C_1 a C_4 , mostrando una buena aproximación.

Tabla (4.12)

Constantes de Henry para el sistema hexadecano-hidrocarburos.

T = 320.00 K

SOLUTO:	k_{1j}	H_{21}^{exp} [Bar]	H_{21}^{cal} [Bar]	$\Delta H/H$ [%]
Pentano	-0.0070	1.250	1.252	0.16
Hexano	-0.0067	0.420	0.420	0.00
Heptano	-0.0027	0.150	0.150	0.00
Octano	-0.0012	0.056	0.056	0.00
Nonano	0.0012	0.020	0.019	5.00
Benceno	-0.0035	0.290	0.289	0.34
Tolueno	-0.0028	0.099	0.098	1.01

T = 315.00 K

SOLUTO:	k_{1j}	H_{21}^{exp} [Bar]	H_{21}^{cal} [Bar]	$\Delta H/H$ [%]
Pentano	-0.0070	1.060	1.061	0.094
Hexano	-0.0067	0.350	0.347	0.877
Heptano	-0.0027	0.120	0.120	0.000
Octano	-0.0012	0.044	0.043	0.522
Nonano	0.0012	0.015	0.015	0.000
Benceno	-0.0035	0.240	0.237	1.012
Tolueno	-0.0028	0.079	---	---

T = 300.00 K

SOLUTO:	k_{1j}	H_{21}^{exp} [Bar]	H_{21}^{cal} [Bar]	$\Delta H/H$ [%]
Pentano	-0.0070	0.89	0.893	0.337
Hexano	-0.0067	0.28	0.284	1.428
Heptano	-0.0027	0.098	0.096	2.040
Octano	-0.0012	0.033	0.033	0.000
Nonano	0.0012	0.012	0.011	8.333
Benceno	-0.0035	0.200	0.193	3.500
Tolueno	-0.0028	0.064	0.062	3.125

Tabla (4.13)

Constantes de Henry para el sistema Eicosano-hidrocarburos.

T = 328.00 K

SOLUTO:	k_{1j}	H_{21}^{exp} [Bar]	H_{21}^{cal} [Bar]	$\Delta H/H$ [%]
Pentano	0.0048			
Hexano	0.0013	0.520	0.520	0.00
Heptano	0.0038	0.200	0.200	0.00
Octano	0.0036	0.077	0.076	1.30
Nonano	0.0026	0.029	0.028	3.44
Benceno	0.0235	0.370	0.369	0.27
Tolueno	0.0692	0.360	0.360	0.00

T = 323.00 K

SOLUTO:	k_{1j}	H_{21}^{exp} [Bar]	H_{21}^{cal} [Bar]	$\Delta H/H$ [%]
Pentano	0.0048	1.190	1.190	0.000
Hexano	0.0013	0.440	0.437	0.681
Heptano	0.0038	0.160	0.163	1.875
Octano	0.0036	0.062	0.061	1.613
Nonano	0.0026	0.023	0.022	4.347
Benceno	0.0235	0.300	0.310	3.333
Tolueno	0.0692			

T = 318.00 K

SOLUTO:	k_{1j}	H_{21}^{exp} [Bar]	H_{21}^{cal} [Bar]	$\Delta H/H$ [%]
Pentano	0.0048	1.020	1.020	0.000
Hexano	0.0013	0.360	0.365	1.388
Heptano	0.0038	0.130	0.132	1.538
Octano	0.0036	0.049	0.048	2.040
Nonano	0.0026	0.018	0.017	5.555
Benceno	0.0235	0.250	0.259	3.600
Tolueno	0.0692			

Continuación Tabla (4.13)
 Constantes de Henry para el sistema Eicosano-hidrocarburos.

T = 313.00 K

SOLUTO:	k_{1j}	H_{21}^{EXP} [Bar]	H_{21}^{CAL} [Bar]	$\Delta H/H$ [%]
Pentano	0.0048	0.860	0.869	1.046
Hexano	0.0013	0.310	0.303	2.258
Heptano	0.0038	0.110	0.107	2.727
Octano	0.0036	0.038		
Nonano	0.0026	0.013	0.013	0.000
Benceno	0.0235	0.210	0.214	1.904
Tolueno	0.0692			

Tabla (4.14)

Constantes de Henry para el sistema 1-Metilnaftaleno-hidrocarburos.

T = 320.00 K

SOLUTO:	k_{ij}	H_{21}^{exp} [Bar]	H_{21}^{cal} [Bar]	$\Delta H/H$ [%]
Pentano	0.0263	3.980	3.978	0.050
Hexano	0.0213	1.320	1.326	0.454
Heptano	0.0225	0.480	0.479	0.208
Octano	0.0226	0.180	0.179	0.555
Nonano	0.0217	0.064	0.064	0.000
Benceno	0.0039	0.380	0.380	0.000
Tolueno	0.0049	0.130	0.129	0.769

T = 315.00 K

SOLUTO:	k_{ij}	H_{21}^{exp} [Bar]	H_{21}^{cal} [Bar]	$\Delta H/H$ [%]
Pentano	0.0263	3.430	3.410	0.583
Hexano	0.0213	0.110	0.109	0.209
Heptano	0.0225	0.390	0.390	0.000
Octano	0.0226	0.140	0.142	1.428
Nonano	0.0217	0.050	0.049	2.000
Benceno	0.0039	0.031	0.311	0.322
Tolueno	0.0049	0.100	0.103	3.000

T = 310.00 K

SOLUTO:	k_{ij}	H_{21}^{exp} [Bar]	H_{21}^{cal} [Bar]	$\Delta H/H$ [%]
Pentano	0.0263	2.890	2.290	20.761
Hexano	0.0213	0.920	0.933	1.413
Heptano	0.0225	0.310	0.314	1.290
Octano	0.0226	0.110	0.111	0.909
Nonano	0.0217	0.037	0.037	0.000
Benceno	0.0039	0.250	0.253	1.200
Tolueno	0.0049	0.080	0.082	2.500

Continuación Tabla (4.14)

Constantes de Henry para el sistema 1-Metilnaftaleno-hidrocarburos.

T = 300.00 K

SOLUTO:	k_{1j}	$H_{21}^{c \times p}$ [Bar]	$H_{21}^{c \times l}$ [Bar]	$\Delta H/H$ [%]
Pentano	0.0263	2.270	2.053	9.515
Hexano	0.0213	0.660	0.626	5.151
Heptano	0.0225	0.200	0.198	1.00
Octano	0.0226	0.064	0.066	3.125
Nonano	0.0217	0.021	0.021	0.000
Benceno	0.0039	0.160	0.163	1.874
Tolueno	0.0049	0.048	0.049	2.083

Figura (4.6) Constante de Henry para sistemas n-Hexadecano-Hidrocarburos ligeros (C_5 a C_9) a las temperaturas de 320, 315 y 300 K.

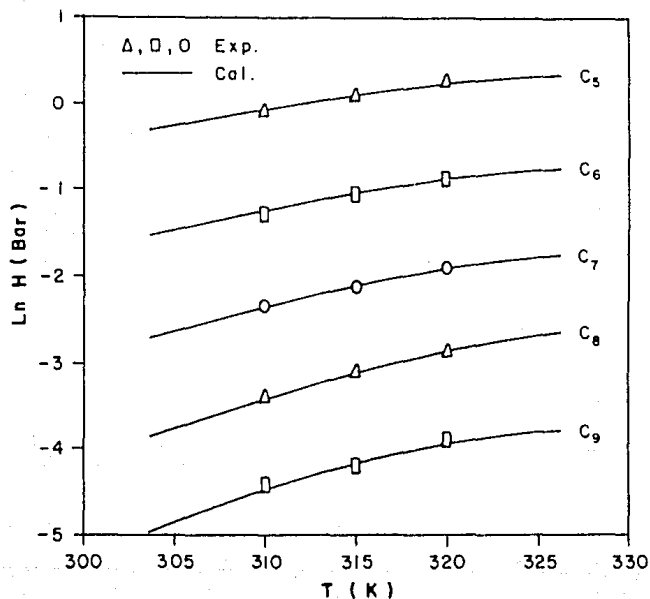


Figura (4.7) Constante de Henry para sistemas n-Eicosano-Hidrocarburos ligeros (C_5 a C_9) a las temperaturas de 328, 323, 318 y 313 K.

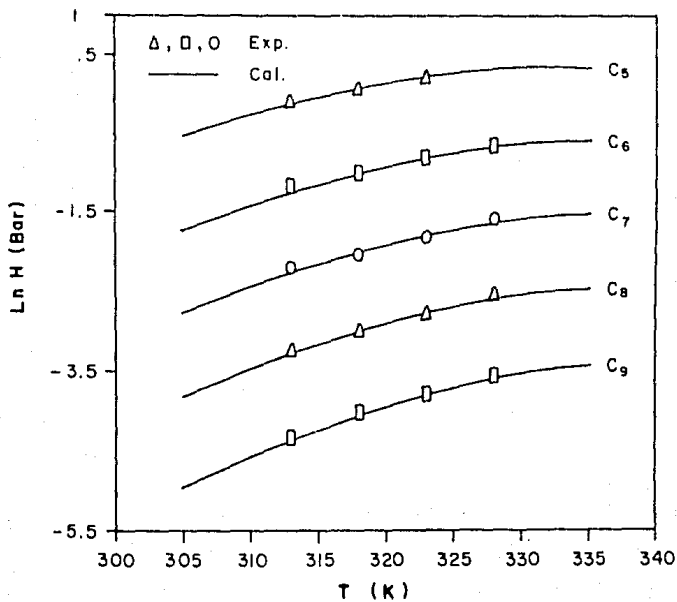


Figura (4.8) Constante de Henry para sistemas 1-metilnaftaleno-Hidrocarburos ligeros (C_5 a C_9) a las temperaturas de 320, 315, 310 y 300 K.

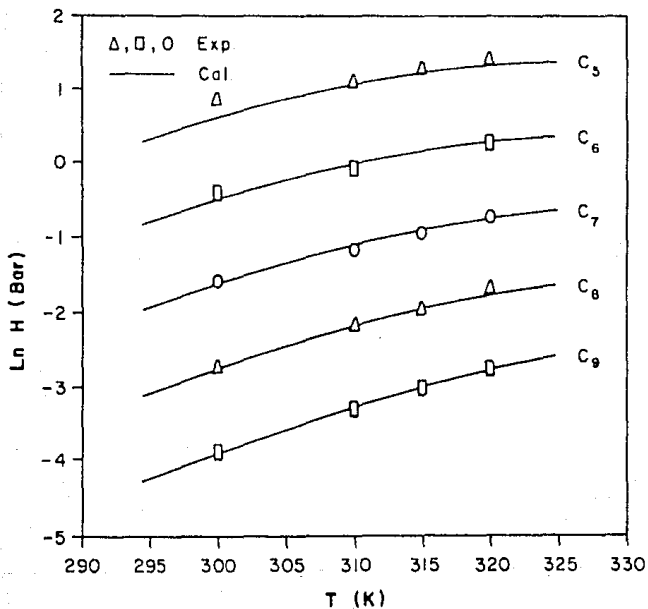


Figura (4.9) Constante de Henry para sistemas 1-Metilnaftaleno-Hidrocarburos ligeros (C_1 a C_9) a las temperaturas de 325, 400 y 475 K.

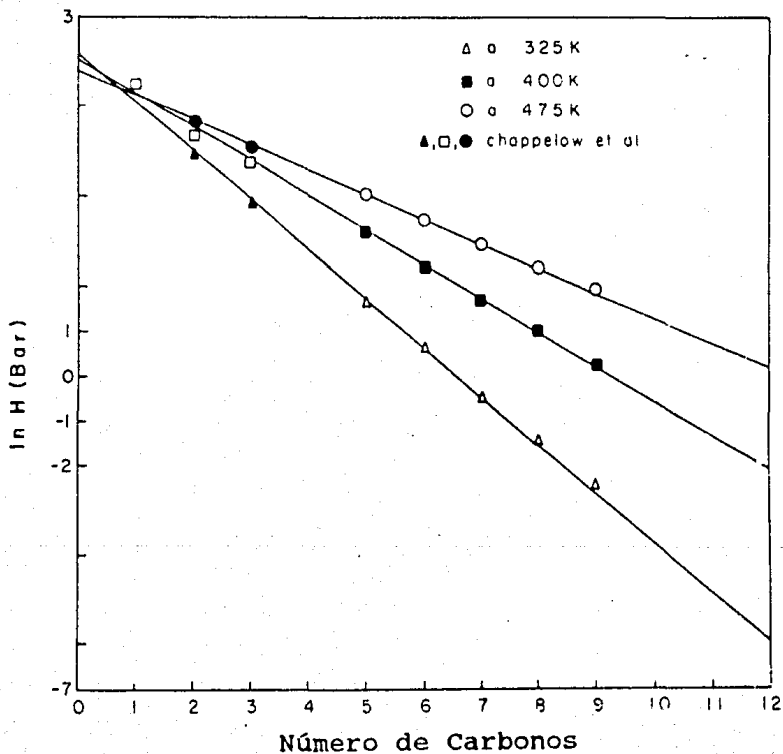


Figura (4.10) Constante de Henry para sistemas n-Eicosano-Hidrocarburos ligeros (C_1 a C_9) a las temperaturas de 325, 400 y 475 K.

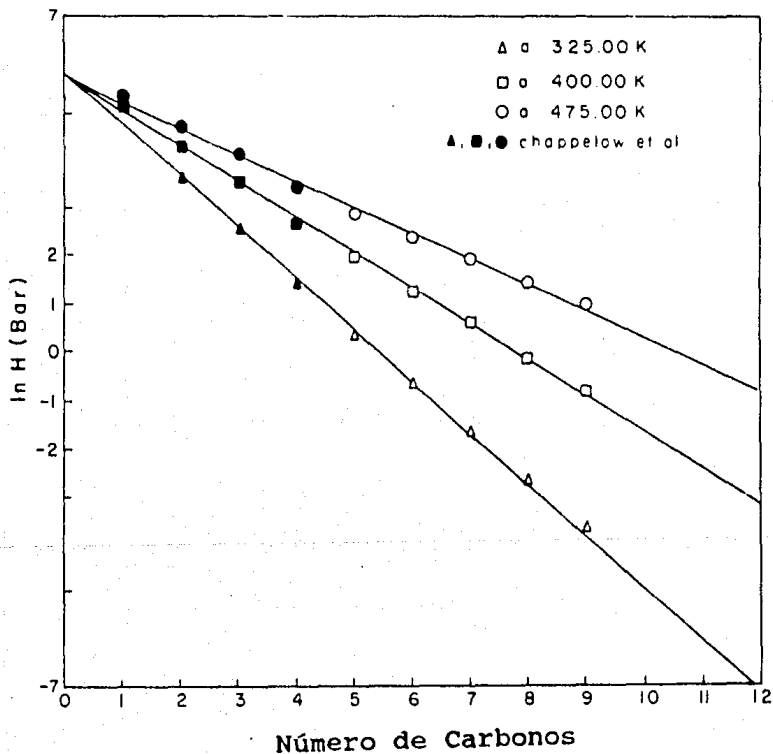
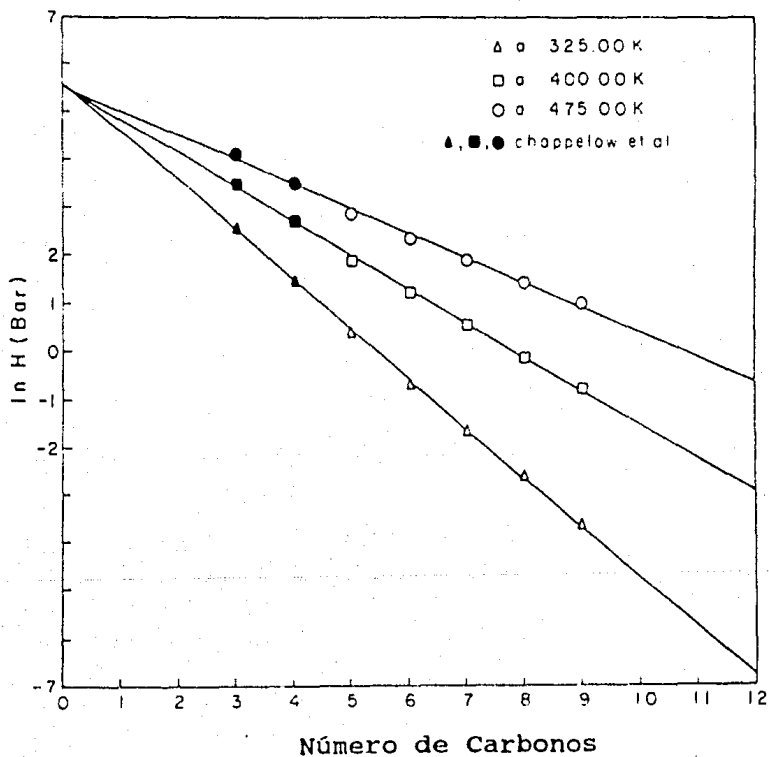


Figura (4.11) Constante de Henry para sistemas n-Hexadecano-Hidrocarburos ligeros (C_1 a C_9) a las temperaturas de 325, 400 y 475 K.



Finalmente las tablas (4.15) a (4.18), muestran los resultados que se obtuvieron del segundo coeficiente virial, $B_{12}(T)$, o bien para $B_M(T)$, para los sistemas metano-etano, propano-n-heptano, propano-n-octano y metano-nitrógeno. Las unidades de estos coeficientes son cm^3/mol . Para el sistema metano-etano se cálculo el parámetro de interacción k_{1j} que aparece en el coeficiente $B_{12}(T)$ a cuatro temperaturas. Con estos valores se predice el coeficiente $B_M(T)$ a dos temperaturas constantes y a varias composiciones. En tanto para el sistema propano-n-heptano se estima k_{1j} para 10 temperaturas diferentes y se predice $B_M(T)$ a esas temperaturas y a composición equimolar. Para el sistema propano-n-octano el cálculo de k_{1j} se efectúa a 10 temperaturas diferentes y se predice también $B_M(T)$ a esas temperaturas y a composición equimolar. Por último se calcularon los parámetros k_{1j} para el sistema metano-nitrógeno. Como puede observar en estas tablas, la predicción es buena.

Tabla (4.15)
 Segundo Coeficiente Virial $B_{12}(T)$ y $B_M(T)$ para el
 Sistema: Metano-Etano

T [K]	Parámetro k_{ij}	$B_{12}(T)$		$B_{11}(T)$	$B_{22}(T)$
		exp	cal		
273.16	0.024	-113.60	-113.47945	-54.86188	-205.80086
288.72	0.0175	-103.30	-103.31642	-48.37067	-187.37276
327.60	0.1079	-63.60	-63.60154	-35.01275	-149.67486
377.60	0.0792	-47.40	-47.40049	-22.09410	-113.50592

T = 273.16 K

x_1	$B_M(T)$	
	Exp	Cal
0.8009	-80.50	-81.04
0.6010	-109.30	-109.25
0.4006	-142.90	-139.49
0.1996	-182.10	-171.79

T = 288.72 K

x_1	$B_M(T)$	
	Exp	Cal
0.5070	-104.50	-111.97
0.5058	-111.80	-112.13

Tabla (4.16)
 Segundo Coeficiente Virial $B_{12}(T)$ y B_M para el
 Sistema Propano-Heptano

T [K]	Parámetro k_{1j}	$B_{12}(T)$		$B_{11}(T)$	$B_{22}(T)$
		exp	cal		
338.60	0.03055	-646.00	-646.0250	-272.66233	1234.30393
348.50	0.04000	-606.00	-606.40718	-259.46037	1179.84931
354.90	0.04399	-584.00	-584.31313	-251.35704	-1146.46820
363.50	0.04399	-564.00	561.31319	-240.96140	-1103.69270
365.50	0.05821	-542.00	-542.18351	-238.62075	-1094.06900
373.20	0.05821	-526.00	-523.18231	229.86580	-1058.09701
383.50	0.05221	-505.00	-504.63228	-218.75524	-1012.50222
393.40	0.06623	-470.00	-470.04065	-208.67404	-971.185820
403.30	0.05309	-461.00	-461.00769	-199.13138	-932.124280
414.20	0.07209	-422.00	-423.3494	-189.19770	-891.511570

Segundo Coeficiente Virial $B_M(T)$

T K	x_1	$B_M(T)$	
		Exp	Cal
338.60	0.5000	-893.00	-713.31
348.50	0.5000	-830.00	-676.59
354.90	0.5000	-793.00	-655.17
363.50	0.5000	-750.00	-630.38
365.50	0.5000	-732.00	-617.82
373.20	0.5000	-697.00	-597.14
383.50	0.5000	-653.00	-573.69
393.40	0.5000	-607.00	-543.54
403.30	0.5000	-577.00	-526.88
414.20	0.5000	-533.00	-495.41

Tabla (4.17)
 Segundo Coeficiente Virial $B_{12}(T)$ para el
 Sistema: Propano-Octano

T [K]	Parámetro k_{ij}	$B_{12}(T)$		$B_{11}(T)$	$B_{22}(T)$
		exp	cal		
353.20	0.11963	-596.00	-596.6530	-253.47794	-1400.23927
362.60	0.11963	-574.00	-570.6562	-242.02394	-1343.79931
363.00	0.15663	-531.00	-528.8808	-241.55098	-1341.47083
367.60	0.08000	-602.00	-600.7566	-236.19314	-1315.10398
373.00	0.06399	-605.00	-603.4588	-230.08819	-1285.08572
377.40	0.09303	-561.00	-560.7450	-225.25514	-1261.34045
382.90	0.08543	-557.00	-554.8755	-219.38454	-1232.52026
393.60	0.10000	-509.00	-514.2950	-208.47608	-1179.03417
404.00	0.12650	-468.00	-465.2418	-198.47591	-1130.07747
413.80	0.10999	-457.00	-460.8116	-189.55220	-1086.45204

Segundo Coeficiente Virial $B_N(T)$

T K	x_1	B_N	
		Exp	Cal
353.20	0.5000	-1007.00	-726.35
362.60	0.5000	-937.00	-696.38
363.00	0.5000	-913.00	-674.79
367.60	0.5000	-922.00	-702.80
373.00	0.5000	-894.00	-695.12
377.40	0.5000	-849.00	-666.62
382.90	0.5000	-820.00	-655.01
393.60	0.5000	-749.00	-618.62
404.00	0.5000	-690.00	-579.36
413.80	0.5000		

Tabla (4.18)
 Segundo Coeficiente Virial $B_{12}(T)$ para el
 Sistema: Metano-Nitrógeno

T [K]	Parámetro k_{1j}	$B_{12}(T)$		$B_{11}(T)$	$B_{22}(T)$
		exp	cal		
155.88	0.09015	-102.30	-102.28487	-151.14686	-65.18599
181.87	0.11889	-74.50	-74.48752	-117.89265	-45.30644
192.64	0.13208	-62.20	-65.19173	-107.01711	-38.73677
218.86	0.15278	-48.10	-48.09516	-85.42715	-25.59152
248.53	0.17241	-33.80	-33.79592	-66.93544	-14.22037
291.40	0.18343	-20.10	-20.09895	-47.32751	-2.04574

Fuentes de datos

¹A.Pompe and T.H.Spurling (1976).

²J.H. Dymon and E.B. Smith (1980).

CAPITULO 5

DISCUSION Y CONCLUSIONES.

Durante más de medio siglo, la investigación en Termodinámica se ha orientado al problema de la predicción de las propiedades termodinámicas y del equilibrio entre fases de sistemas de interés a la industria química, en particular, en la industria petrolera y petroquímica. La metodología que se ha utilizado en estos estudios han sido la experimentación directa y el tratamiento de datos, en este aspecto se han empleado ecuaciones de estado, modelos de solución y correlaciones basadas en el principio de estados correspondientes. Estos métodos han mostrado su efectividad (sobretudo de sistemas de moléculas de estructura similar) para correlacionar e interpolar datos experimentales. Los resultados obtenidos con estas metodologías han sido satisfactorios en sistemas relativamente simples, por ejemplo, para los componentes del gas natural o mezclas de hidrocarburos de bajo peso molecular.

Sin embargo, estos métodos han mostrado poca efectividad en la descripción termodinámica de varias tecnologías recientes, en el estudio de nuevos procesos, en el estudio de materiales cerámicos, en procesos bioquímicos, o para predecir el comportamiento cerca de la superficie en micelas, en materiales porosos, o en películas delgadas.

Una descripción molecular rigurosa de estos sistemas, es en general complicada, debido a sus estructuras complejas, al elevado número de grados internos de libertad y al acoplamiento que existe entre las interacciones intra e intermoleculares, que inducen correlaciones de largo alcance. En la actualidad se emplean modelos moleculares basados en la termodinámica estadística que combinan desarrollos teóricos con experimentos y métodos de simulación

molecular, como punto de partida para el entendimiento de varios problemas del presente y del futuro.

Recientemente, a habido un rápido desarrollo de los métodos de simulación molecular y, seguramente jugarán un papel importante en muchas aplicaciones tecnológicas y en el desarrollo de nuevas teorías de la física estadística.

Este trabajo resume un estudio preliminar pero sistemático de la calidad predictiva del modelo molecular SPHCT en el cálculo de las propiedades termodinámicas y del equilibrio entre fases de sistemas de interés en la ingeniería química. En este contexto el objetivo fundamental de ésta tesis fue explorar nuevos modelos que permitan explicar no sólo los resultados ya conocidos, sino también entender desde un punto de vista microscópico los principios que gobiernan los fenómenos involucrados en estos resultados.

El estudio del modelo molecular SPHCT comprendió en su primera parte la generación de los parámetros característicos (v^* , T^* , c) del modelo molecular. En este aspecto cabe mencionar que en la literatura especializada sólo se presentan resultados para 19 sustancias. En este trabajo se extiende su aplicabilidad a 70 sustancias las cuales incluyen los componentes más representativos de las series homólogas del petróleo; así mismo los gases que apacecen como impurezas o bien que pueden utilizarse como solventes en diversos procesos.

Se ensayaron diferentes correlaciones que permitirán representar los parámetros del modelo molecular. Por ejemplo, Kim et al. sugieren que para la serie de los n-alkanos se debe utilizar como variable independiente el número átomos de carbonos en la cadena. En tanto Wilhelm y Prausnitz para correlacionar los parámetros del modelo PHC de otras series homólogas del petróleo utilizan como variable independiente el peso molecular, las fracciones de aromaticidad y naftenicidad y del número de grupos metilos por molécula para representar las propiedades de saturación de estos hidrocarburos. En este trabajo se eligió como variable

independiente el peso molecular. La razón es que una posible continuación de esta línea de investigación es utilizar termodinámica continua para calcular las propiedades de sistemas polidispersos como es el caso de los procesos del petróleo.

Los resultados que se presentan en la figuras (3.1) muestran la posibilidad de lograr este objetivo; en tanto, la forma funcional de esta representación dadas por las ecuaciones (3.9) a (3.12), permite interpolar y extrapolar con cierto grado de confiabilidad compuestos homólogos o fracciones pesadas de hidrocarburos no incluidos en la regresión.

Las reglas de mezclado sugeridas por Kim et al. fueron aplicadas al estudio del equilibrio líquido-vapor de 20 mezclas binarias de CO₂-hidrocarburos algunas (la mayoría) a diferentes temperaturas. En este estudio se encontró una sensibilidad apreciable de los resultados con respecto al parámetro de interacción binaria k_{11} , sugerido por Peters et al.

La comparación con la ecuación de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera muestra que el modelo SPHCT da una mejor representación del equilibrio entre fases.

La capacidad predictiva del modelo SPHCT se ensayó en el cálculo de las constantes de Henry; aquí cabe mencionar que se siguió la misma metodología propuesta por Chappelow y Prausnitz, la cual consiste en graficar estas constantes en función del número de carbonos para los sistemas C₁₆, C₂₀ y 1-Metilnaftaleno con los 9 primeros n-Alcanos. Los resultados que se obtuvieron con el modelo SPHCT son excelentes.

CONCLUSIONES

- 1) Acorde a la naturaleza molecular de los fenómenos de fase en mezclas asimétricas, y con fundamento en los principios de la termodinámica estadística, se aplicó el modelo molecular SPHCT que contabiliza las diferencias en tamaño, forma y energía potencial molecular de los componentes típicos de estas mezclas al cálculo del equilibrio entre fases y propiedades termodinámicas de sistemas de interés industrial.
- 2) De los resultados de este estudio, se puede comprobar que una aproximación de primeros principios, como la que aquí se utilizó tiene la ventaja de ser predictiva, contrario al comportamiento de otros modelos.
- 3) El modelo molecular SPHCT se aplicó al cálculo del equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios CO₂-hidrocarburos a diferentes temperaturas. Los resultados obtenidos reproduce satisfactoriamente los valores experimentales encontrados en la literatura. La comparación con la ecuación de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera es favorable al modelo molecular.
- 4) El algoritmo de optimización que se utilizó para estimar los valores de los parámetros moleculares del modelo SPHCT, siguiendo la metodología sugerida por Kim et al. fué validado al reproducir los valores reportados por estos autores y se determinaron los parámetros moleculares de hidrocarburos desde C₁ hasta C₁₀₀ para parafinas normales. La investigación preeliminar llevada a cabo parece indicar que las correlaciones dadas por las ecuaciones (3.9) a (3.12), es adecuada para el uso en mezclas continuas de alto peso molecular. Esta investigación esta aún en desarrollo y se espera concluirla en breve.

5) Este trabajo forma parte de una infraestructura de modelos y métodos termodinámicos que puede servir como guía para aquellos interesados en el cálculo y diseño de procesos o bien, como una fuente de información. Esta infraestructura es el resultado de los esfuerzos de los investigadores de la Facultad de Química y del Instituto de Investigaciones en Materiales, que integran el Grupo Común de Termodinámica.

APENDICES

1) PROPIEDADES TERMODINAMICAS DEL MODELO SPHCT.

En este apéndice se resume las ecuaciones termodinámicas del modelo molecular SPHCT. Aún cuando algunas de estas ecuaciones no se utilizaron en el desarrollo de este trabajo, se creyó conveniente incluirlas como referencia a trabajos futuros.

1.1) Componentes Puros.

Por definición,
$$Y = \exp \frac{cq}{2ckT} - 1 \quad \eta = \tau \hat{\rho}$$

$$\tau = \frac{\sqrt{2} \pi}{6} \quad ; \quad F = Y/\tau \quad ; \quad \rho = \frac{v^*}{v}$$

a) Factor de compresibilidad

$$Z = \frac{PV}{NkT} = 1 + cZ^{rep} + cZ^{att}$$

$$Z^{rep} = \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^3} \quad Z^{att} = -Z_m \frac{\eta F}{1+\eta F}$$

b) Energía libre de Helmholtz Residual

$$\frac{A - A^{id}}{NkT} = c \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} + cZ_m \ln \frac{1}{1+\eta F}$$

c) Entalpía Residual

$$\frac{H - H^{ld}}{NkT} = 1 + \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^3} - cZ = \frac{\eta F}{1 + \eta F} \left(1 + \frac{T^*}{2T} \left(\frac{1/\tau + F}{F} \right) \right)$$

d) Entropía Residual

$$\frac{S - S^{ld}}{R} = -c \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} + cZ \ln(1 + \eta F) - \frac{\eta}{1 + \eta F} \frac{T^*}{2T} (1/\tau + F)$$

e) Energía libre de Gibbs Residual

$$\frac{G - G^{ld}}{NkT} = c \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} - cZ \ln(1 + \eta F) + 1 + c \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^3} - cZ \frac{\eta F}{1 + \eta F}$$

f) Segundo Coeficiente Virial

$$B(T) = c v^* \tau (4 - Z = F)$$

$$C(T) = c v^{*2} \tau^2 (8 - Z = F^2)$$

g) Presión de Vapor

$$p^{v \ast p} = \frac{RT}{b} \frac{\eta_L \eta_G}{\eta_L \eta_G} \left(\frac{A^L - A^G}{NkT} \right)$$

h) Densidad

$$\eta^{k+1} = \eta^k - \frac{f(\eta^k)}{f'(\eta)^k}$$

$$f(\eta) = B - (\eta - c\eta Z^{rep} + c\eta Z^{alt}) ; B = \frac{Prv}{RT}$$

$$f'(\eta) = - \left[1 + \frac{c}{1-\eta} Z^{rep} + c \frac{2 + \eta F}{1 + \eta F} Z^{alt} \right]$$

2) DERIVADAS PARCIALES DEL MODELO SPHCT.

a) la presión: si se define $b = rv^*$, entonces:

$$\left(\frac{\delta P}{\delta b} \right)_{c, T, T, v} = \frac{RT}{b^2} c \eta^2 \left(\left(\frac{\delta Z^{rep}}{\delta \eta} \right)_v + \left(\frac{\delta Z^{alt}}{\delta \eta} \right)_{T, T, v} \right)$$

$$\left(\frac{\delta P}{\delta c} \right)_{v, T, T, v} = \frac{RT}{b} \eta \left(Z^{rep} + Z^{alt} \right)$$

$$\left(\frac{\delta P}{\delta T} \right)_{c, T, T, v} = \frac{RT}{b} \eta c \left(\frac{\delta Z^{alt}}{\delta Y} \right)_{T, v} + \left(\frac{dY}{dT} \right)_T$$

b) la temperatura

$$\left(\frac{\delta T}{\delta b} \right)_{c, T, P, v} = \frac{- \frac{c\eta}{b} \left(\left(\frac{\delta Z^{rep}}{\delta \eta} \right)_v + \left(\frac{\delta Z^{alt}}{\delta \eta} \right)_{T, v} \right)}{N}$$

$$\left(\frac{\delta T}{\delta c} \right)_{v, T, P, v} = \frac{- \left(Z^{rep} + Z^{alt} \right)}{N}$$

$$\left(\frac{\delta T}{\delta T^*} \right)_{c, v, P, v} = \frac{-c \left(\frac{\delta Z^{alt}}{\delta Y} \right)_{v, v} + \frac{dY}{dT}}{N}$$

con
$$N = \frac{Pb}{RT^2 \eta} + c \left(\frac{\delta Z^{alt}}{\delta Y} \right)_{v, v} + \frac{dY}{dT}$$

donde

$$\left(\frac{\delta Z^{alt}}{\delta Y} \right)_{v, v} = - \frac{Z_m \eta / \tau}{(1 + \eta F)^2} ; \quad \frac{dY}{dT} = - \frac{T^* (1 + Y)}{2T^2}$$

c) el volumen

$$\left(\frac{\delta v}{\delta b} \right)_{c, T, P, v} = - \frac{b}{\eta^2} \left(\frac{\delta \eta}{\delta b} \right)_{c, T, P, v}$$

$$\left(\frac{\delta v}{\delta c} \right)_{v, T, P, v} = - \frac{1}{\eta^2} \left(\frac{\delta \eta}{\delta c} \right)_{v, T, P, v}$$

$$\left(\frac{\delta v}{\delta T^*} \right)_{v, c, P, v} = - \frac{b}{\eta^2} \left(\frac{\delta \eta}{\delta T^*} \right)_{v, c, P, v}$$

con

$$\left(\frac{\delta \eta}{\delta b} \right)_{c, T, P, v} = - \frac{P/RT\eta}{M} \quad ; \quad \left(\frac{\delta \eta}{\delta c} \right)_{v, T, P, v} = - \frac{Z^{rep} + Z^{att}}{M} \quad ;$$

$$\left(\frac{\delta \eta}{\delta T} \right)_{v, c, T, P} = \frac{1}{M} \left[\left(\frac{\delta Z^{att}}{\delta Y} \right)_{v, T} + \frac{dY}{dT} \right]$$

$$\frac{dY}{dT} = - \frac{(1 + Y)}{2T}$$

y

$$M = \frac{Pb}{RT \eta^2} + c \left[\left(\frac{\delta Z^{rep}}{\delta \eta} \right)_{v, T} + \left(\frac{\delta Z^{att}}{\delta \eta} \right)_{v, T} \right]$$

Un caso particular en la estimación de parámetros corresponde cuando la temperatura (por tradición, una variable independiente en cálculos de presión de vapor) se considerará sujeta a error. En este caso es posible utilizar la misma función iterativa de Newton Raphson a presión constante, v.gr:

$$f(T^{\text{SAT}}) = f(P^{\text{VAP}}) = P - \frac{RT}{b} \frac{\eta_L \cdot \eta_C}{\eta_L - \eta_C} \left(\frac{A^L - A^G}{RT} \right)$$

$$(T^{\text{SAT}})_{k+1} = (T^{\text{SAT}})_k - \frac{f(T^{\text{SAT}})_k}{f'(T^{\text{SAT}})_k}$$

con

$$f'(T^{\text{SAT}})_k = - \left(\frac{A^L - A^G}{T} \right) + \frac{36 cR}{2T} \eta \frac{1/\tau + F}{1 + \eta F}$$

SUPLEMENTO

GENERALIDADES DE LA TEORIA DE PERTURBACIONES DE CADENAS DURAS

El modelo base de las ecuaciones de estado se debe a van der Waals (1873); a partir de este modelo se han propuesto un sin número de modificaciones empíricas. Algunas de estas modificaciones reúnen determinadas características que permiten ser utilizadas en la predicción del comportamiento termodinámico de las sustancias. Entre estas características se pueden mencionar las siguientes:

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

Sencillez.- la ecuación de estado debe ser lo más sencilla posible, ya que esta se emplea muchas veces en un solo cálculo.

Generalidad.- como se emplea un sin número de componentes todos los parámetros de la ecuación deben calcularse fácilmente a partir de propiedades macroscópicas (medibles) tales como la temperatura, presión, volumen, etc. También se requiere contar con reglas de mezclado para cada parámetro de la ecuación.

Ejemplos de las ecuaciones de estado que en la actualidad tienen una amplia aplicación en la ingeniería básica se pueden mencionar a la ecuación de Redlich-Kwong-Soave, la ecuación de Peng-Robinson, la ecuación de Paté-Teja, etc. Estas ecuaciones reúnen las características antes mencionadas. Quizas las limitaciones de estas ecuaciones se reflejan en la predicción de las propiedades

termodinámicas y del equilibrio entre fases de sistemas que tienen un alto grado de asimetría. Algunas de estas limitaciones tratan de corregirse modificando las reglas de combinación de los parámetros característicos de estas ecuaciones (Stryjek-Vera, Hurón-Vidal, Sandoval-Vera, etc.).

Como una alternativa viable se ha aplicado la teoría de perturbaciones al estudio de sistemas asimétricos. Los resultados preeliminares que se han obtenido de esta aplicación son hasta el momento satisfactorios. En este trabajo se trata de demostrar esta aseveración.

El punto de partida, para describir de manera cualitativa las bases de estos modelos es la física estadística. Hay que señalar que en este trabajo, se describen solo los conceptos generales sin profundizar en los mismos, ya que el objetivo principal de esta tesis es trabajar directamente las aplicaciones del modelo SPHCT desde un punto de vista termodinámico. Para aquellos interesados en profundizar sobre estos conceptos y sus desarrollos, se recomienda recurrir a la literatura especializada.

S.1 TEORIA DE PERTUBACIONES DE CADENAS DURAS PARA MOLECULAS GRANDES (PERTURBED HARD-CHAIN THEORY, PHCT)

Prausnitz y Colaboradores en diversos trabajos han presentado los fundamentos del modelo PHCT. En esta sección se resumirá brevemente las bases de este modelo molecular.

Desde un punto de vista molecular, las propiedades microscópicas de un sistema en particular, se representan por medio de la función de partición; la conexión de estas propiedades con la termodinámica la proporciona directamente la física estadística.

Sea un sistema en equilibrio térmico, formado por un número N

moléculas de masa m y que ocupan un volumen v , a la temperatura T . Entonces es posible calcular las propiedades termodinámicas si se conoce la función de partición. Esta función contiene la información microscópica del sistema y describe como se distribuyen las moléculas en los estados accesibles del sistema según un potencial intermolecular.

En particular, La función de partición generalizada de van der Waals, en su representación clásica para un sistema en equilibrio se escribe

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{v}{\Lambda^3} \right)^N \left(\frac{v_f}{v} \right)^N \left(\exp \frac{-\phi}{2kT} \right)^N (q_{r,v,\dots})^N \quad (S.1)$$

donde N es el número de moléculas ocupando el volumen total v . El término $(N!)^{-1} (v/\Lambda^3)^N$, representa la contribución traslacional de un gas ideal a la función de partición, Λ es la longitud de onda térmica de de Broglie. ($\Lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}$, donde m es la masa molecular, h es la constante de Planck, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta), el término $\phi/2$ es la energía potencial promedio y v_f es el volumen libre y representa el volumen accesible a las moléculas ($v_f < v$). Esto se puede apreciar en la figura (S.1).

La función de partición canónica Q esta relacionada con la energía libre de Helmholtz A y la presión P como sigue

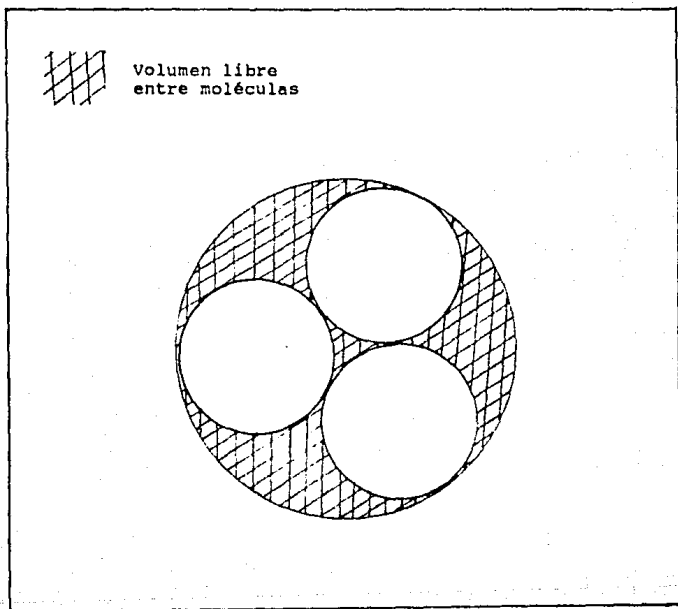
$$A = -kT \ln Q \quad (S.2)$$

y

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial v} \right)_{T,N} \quad (S.3)$$

En el tratamiento clásico de van der Waals, el volumen libre es el volumen total menos el volumen excluido

Figura (S.1) Volumen libre accesible a las moléculas de un sistema



$$V_r = v - \frac{N}{2} \frac{4\pi}{3} \sigma^3 = v - \frac{2\pi N}{3} \sigma^3$$

esto es,

$$V_r = v - Nb \quad (S.4)$$

donde $b = 2\pi\sigma^3/3$.

El segundo y tercer término entre corchetes de la ecuación (S.3) representan fuerzas de atracción y repulsión entre las moléculas, mientras que $q_{r,v,e}$ representa las contribuciones rotacional, vibracional y electrónica a los grados de libertad de una molécula. Para muchos casos en ingeniería química, la contribución electrónica es unitaria. El cuarto término $q_{r,v,e}$ para moléculas pequeñas, depende solamente de la temperatura y no de la densidad. Por lo tanto, como se indica en la ecuación (S.3), $q_{r,v,e}$ no contribuirá a las propiedades configuracionales del sistema.

En el modelo PHCT, el volumen libre V_r se representa mediante una aproximación compacta de la ecuación de esferas duras propuesta por Carnahan-Starling

$$\frac{V_r}{v} = \exp \left(\frac{3\eta^2 - 4\eta}{(1 - \eta)^2} \right) \quad (S.5)$$

en donde $\eta = Nn\sigma^3/6v$ es la densidad reducida y esta relacionada a la ecuación de van der Waals, con el el parámetro b mediante

$$\eta = \frac{b}{4v}$$

La ecuación de Carnahan-Starling es una ecuación empírica que representa todas las propiedades termodinámicas de un sistema de esferas duras. Esto es, reproduce dichas propiedades conforme a los resultados obtenidos mediante dinámica molecular.

S.2 EFECTOS DE ATRACCION MOLECULAR

En la ecuación (S.1) el término $\phi/2$, es la energía potencial promedio asociada con una molécula debido a la presencia de otras moléculas alrededor de esta. Por otra parte, también se demuestra (ref. Hill) que $\phi/2$ se relaciona mediante la expresión

$$\frac{\phi}{2} = \frac{N}{v} \int_0^{\infty} 4\pi u(r) g(r,T,v) r^2 dr \quad (S.6)$$

donde $u(r)$ es la energía potencial intermolecular entre dos moléculas separadas a una distancia r ; $g(r,T,v)$ es la función radial de distribución. En el caso de un fluido isotrópico la función radial de distribución dependerá solo de la distancia r .

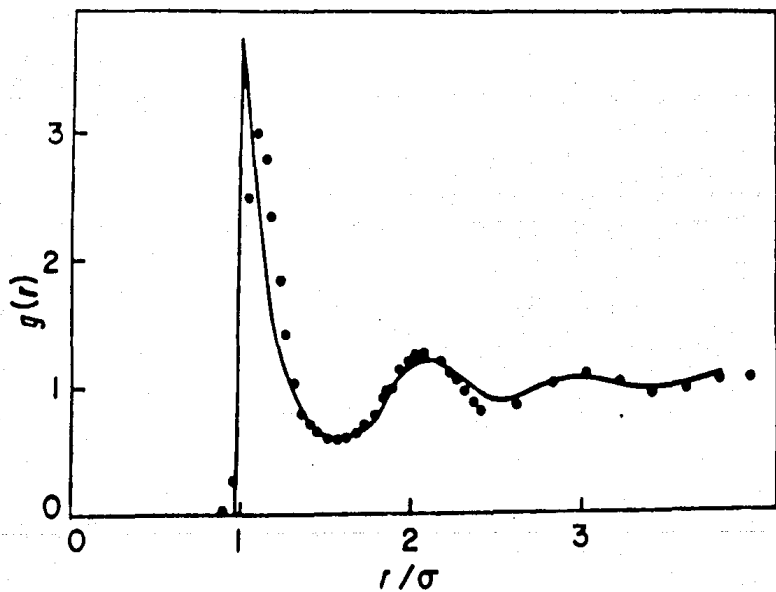
La función radial de distribución tiene una importancia especial, debido a que esta íntimamente ligada a la estructura del fluido y por otra, que se puede medir experimentalmente por difracción de rayos X o de neutrones.

En la figura (S.2) se compara la función radial de distribución de un fluido de esferas duras con la de un fluido de Lennard-Jones (12,6), que se considera un fluido real. Como puede observarse la estructura molecular del fluido en el equilibrio depende esencialmente del arreglo geométrico de las moléculas y de las interacciones entre ellas.

La función radial de distribución es la probabilidad de encontrar una molécula a la distancia r de otra que se encuentra en el centro, dado un modelo para el potencial intermolecular.

Es claro que, la probabilidad de que dos moléculas ocupen el mismo sitio es cero, esto es, $g(r) \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow 0$. El máximo de probabilidad corresponde a $r = \sigma$ y cuando $r \rightarrow \infty$, entonces $g(r) \rightarrow 1$

Figura (S.2) Comparación de la función radial de distribución de un fluido de esferas duras con la de un fluido de Lennard Jones.



La figura (S.2) representa la variación de $g(r)$ con respecto a r . Como puede observarse la función radial de distribución presenta el primer máximo, que corresponde a la distancia a la más probable de las primeras moléculas vecinas; a medida que r crece, las oscilaciones se estabilizan alrededor de un valor constante e igual a la unidad.

El cálculo de la expresión (S.5) no es trivial, debido a que la función radial de distribución no se puede evaluar directamente; solo para algunos casos de sistemas simples es posible obtener aproximaciones para esta función. Por ejemplo, para el caso del gas ideal $u(r) = 0$, y por consiguiente $g(r) = 1$, por tanto la integral se puede evaluar directamente, obteniéndose

$$\frac{\phi}{2} = - \frac{a}{v} \quad (S.7)$$

Sustituyendo la ecuación (S.4) y (S.7) en la ecuación (S.3), se encuentran la ecuación de estado de van der Waals.

En general, $g(r, v, T) dr$ es el número probable de núcleos de otras moléculas entre r y $r+dr$, alrededor de una molécula central tomada en el origen, cuya densidad global es $\rho = N/v$ y se encuentra a una temperatura T .

Se puede observar que la forma final de Q dependerá entonces del tipo de potencial intermolecular $u(r)$ considerado. Por ejemplo, si el potencial es el pozo cuadrado.

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\epsilon & \sigma < r < R\sigma \\ 0 & r > R\sigma \end{cases} \quad (S.8)$$

se concluye que cuando $r < \sigma$, $g(r)$ es cero. Usando la ecuación (S.8) se tiene que la energía interna (configuracional) de un fluido de pozo cuadrado, viene dada por

$$U^{\text{CONF}} = \frac{N^2}{2V} \int u(r) g(r, v, T) dr = 4\pi \frac{Nc}{2} \int_{\sigma}^{R\sigma} g(r, v, T) r^2 dr \quad (\text{S.9})$$

Definiendo el número de coordinación N_c como el número promedio de partículas alrededor del espacio de interacción de una molécula, como

$$N_c(v, T) = 4\pi\rho \int_{\sigma}^{R\sigma} g(r, v, T) r^2 dr \quad (\text{S.10})$$

entonces

$$U^{\text{CONF}} = - \frac{c}{2} N N_c(v, T) \quad (\text{S.11})$$

y

$$\phi = cT \int_{\infty}^T \frac{N_c(v, T)}{T^2} dT \quad (\text{S.12})$$

por lo tanto, una vez seleccionado el potencial $u(r)$ de un fluido específico, el problema de convertir la función de partición generalizada de van der Waals en un modelo molecular se reduce a la evaluación del volumen libre V_f de esferas duras, además de proporcionar la funcionalidad con la temperatura y la densidad para el número de coordinación N_c .

S.3 TEORIA DE PERTURBACIONES DE CADENAS DURAS

En la teoría generalizada de van der Waals, los movimientos traslacionales de las moléculas están gobernados por repulsiones y atracciones. Para tomar en cuenta este efecto, Donohue y Prausnitz propusieron una aproximación para la función de partición (ecuación (S.1)). En esta aproximación las repulsiones moleculares se expresan en términos del volumen libre V_r , esto es, el volumen accesible para el centro de masas, cuando este se mueve. Y las atracciones moleculares se expresan como una relación de la energía potencial de una molécula $\phi/2$, a su energía cinética kT .

Además, las funciones de partición rotacional y vibracional se pueden factorizar en contribuciones internas y externas. La contribución interna, depende únicamente de las fuerzas intermoleculares, por lo tanto, es una función solo de la temperatura. Y una hipótesis adicional que propusieron Donohue y Prausnitz siguiendo las ideas de Prigogine y consiste en considerar a los movimientos rotacionales y vibracionales externos, como traslaciones equivalentes. Estos movimientos son dependientes de la densidad.

De acuerdo a los argumentos expuestos, la contribución por movimientos rotacionales y vibracionales de una molécula a la función de partición, se puede escribir como el producto de las contribuciones interna y externa, esto es,

$$q_{r,v} = q_{r,v}^{int} q_{r,v}^{ext} \quad (S.13)$$

en donde para moléculas pequeñas $q_{r,v}^{int}$ depende solo de la temperatura y para moléculas grandes $q_{r,v}^{ext}$ depende de la temperatura y la densidad. Estas expresiones están dadas por

$$q_{r,v}^{int} = \frac{v_r}{v}$$

$$q_{i,v}^{ext} = \exp\left(\frac{-\phi}{2kT}\right)$$

Prigogine postula que para una molécula grande semejante a una cadena (a chain-like molecule), formada por n átomos, se tienen en total $3n$ grados de libertad de movimiento, de los cuales tres de estos son traslacionales y cada uno contribuye

$$\left(\frac{v_r}{v} \exp \frac{-\phi}{2kT}\right)^{1/3} \quad (S.14)$$

a la parte no ideal de la función de partición.

Considerando que estas no idealidades se dan por atracciones y repulsiones, debidas a los movimientos externos rotacionales y vibracionales (los cuales, de acuerdo a Prigogine son traslacionales equivalentes), se propuso que los movimientos externos estan representados por

$$q_{r,v}^{ext} = \left(\frac{v_r}{v} \exp \frac{-\phi}{2kT}\right)^{3(c-1)/3} \quad (S.15)$$

donde c es el parámetro de Prigogine.

Sustituyendo las ecuaciones (S.13), (S.14), (S.15) y (S.5) en la ecuación (S.1), se obtiene finalmente la denominada función de partición generalizada de van der Waals, esto es

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{v}{\Lambda^3} \right)^N \left(\frac{v_f}{v} \exp \frac{-\phi}{2ckT} \right)^{Nc} \quad (S.16)$$

Para la relación v_f/v se utiliza la relación (S.5), en tanto, para la energía potencial promedio ϕ , se utiliza la expresión de Alder et al. inferida de los resultados de dinámica molecular de un sistema de esferas duras que interaccionan según un potencial de pozo cuadrado, esto es

$$\frac{\phi}{2} = cqW(\bar{T}, \bar{v})$$

donde

$$W(\bar{T}, \bar{v}) = \sum_n^4 \sum_m^K \frac{A_{mn}}{\bar{v}^m} \frac{1}{\bar{T}^{n-1}} \quad (S.17)$$

Utilizando la relación (S.3), se tiene la siguiente expresión para la ecuación de estado,

$$Z^{rep} = 1 + c \left(\frac{4\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^3} \right) \quad (S.18)$$

y

$$Z^{att} = c \sum_{n=1}^2 \sum_{m=1}^5 \frac{mA_{mn}}{\bar{T}^n \bar{v}^m} \quad (S.19)$$

en todas estas ecuaciones $\eta = (\pi^{1/2}/6) v^*/v$, $\bar{v} = v/v^*$ y $\bar{T} = T/T^*$, esto es v^* es el volumen de máximo empaquetamiento, $T^* = qc/kc$ es la temperatura característica y c el parámetro de Prigogine. Las constantes A_{mn} están dadas en la tabla (S.1).

Tabla (S.1) Constantes de las A_{nm}

A_{nm}	A_{nm}
$A_{11} = -7.0346$	$A_{21} = -0.33015580 \times 10^1$
$A_{12} = -7.2736$	$A_{22} = -0.98155782 \times 10^0$
$A_{13} = -1.2520$	$A_{23} = 0.22022115 \times 10^3$
$A_{14} = 6.0825$	$A_{24} = -0.19121478 \times 10^4$
$A_{15} = 6.8000$	$A_{25} = 0.86413158 \times 10^4$
$A_{16} = 1.7000$	$A_{26} = -0.22911464 \times 10^5$
	$A_{27} = 0.35388809 \times 10^5$
	$A_{28} = -0.29353643 \times 10^5$
	$A_{29} = 0.10090478 \times 10^5$

A_{nm}	A_{nm}
$A_{31} = -0.11868777 \times 10^1$	$A_{41} = -0.51739049 \times 10^0$
$A_{32} = 0.72447507 \times 10^1$	$A_{42} = 0.25259812 \times 10^1$
$A_{33} = -0.17432407 \times 10^2$	$A_{43} = -0.41246808 \times 10^1$
$A_{34} = 0.19666211 \times 10^2$	$A_{44} = 0.23434564 \times 10^1$
$A_{35} = -0.85145188 \times 10^1$	

donde los índices deben tomarse de la siguiente manera:

$$n = 1, \quad M = 6$$

$$n = 2, \quad M = 9$$

$$n = 3, \quad M = 5$$

$$n = 4, \quad M = 4$$

Para mezclas, Donohue y Prausnitz ,extendieron la teoría PHCT utilizando la teoría de un fluido, considerando efectos de mezclado no-aleatorio del sistema.

Una característica singular de la PHCT, es la introducción del concepto de segmentar o subdividir en intervalos o pequeñas fracciones de superficie a moléculas grandes, semejantes a una cadena. De esta forma, a cada segmento se le asigna un diámetro σ con s segmentos por molécula.

S.4 SIMPLIFICACION DE LA PHCT UTILIZANDO UN MODELO DE COMPOSICION LOCAL

En esta sección se presenta el modelo molecular desarrollado por Kim, et. al., esto es, las hipótesis de base que toman en cuenta la asimetría molecular.

Para obtener una expresión para el campo promedio $\phi/2$, en términos de las variables de estado, es necesario conocer las posiciones de las moléculas en el espacio, esto es, la función radial de distribución.

Las propiedades de cadenas semejantes y moléculas grandes pueden ser calculadas con más precisión, considerando segmentos en lugar de interacciones moleculares. Por ejemplo para el sistema binario CO₂-Eicosano, la pequeña molécula de CO₂ ve únicamente una parte de la gran molécula del Eicosano y por consiguiente, si la contribución energética en la ecuación de estado estuviera basada sobre interacciones moleculares esto sería un error.

Para moléculas de cadenas semejantes es apropiado dividir una molécula en s segmentos de diámetro σ . Las interacciones por segmentos son representados por una función de potencial de pozo cuadrado ecuación (S.8) donde c^* es la profundidad del pozo.

Por conveniencia la energía de interacción molecular sc^* , se puede expresar en términos de eq , donde c es la energía característica por unidad de área de superficie externa y q es el área de la superficie externa de una molécula.

Una expresión simple para el término atractivo de la función de partición se puede obtener en términos del número de coordinación N_c , esto es,

$$\frac{-\phi}{2ckT} = \frac{1}{2} \int_{1/\bar{T}=0}^{1/\bar{T}} N_c(v, T) d(1/\bar{T}) \quad (S.20)$$

donde \bar{T} es la temperatura reducida dada por

$$\bar{T} = \frac{T}{T^*} = \frac{ckT}{eq} \quad (S.21)$$

definiendo el número de coordinación de moléculas de cadenas semejantes N_c , como el número de segmentos en un intervalo de interacción (σ a $R\sigma$ para un potencial de pozo cuadrado) alrededor de un segmento centrado al origen, como

$$N_c = \frac{N}{V} \int_{\sigma}^{R\sigma} g(r, v, T) s 4\pi r^2 dr \quad (S.22)$$

Por consiguiente para evaluar la integral de la ecuación (S.20) es necesario relacionar N_c , con la densidad y la temperatura. Esto se hace extendiendo el modelo de red (lattice) de Lee et al. para moléculas de cadenas semejantes.

Cada segmento de una molécula, ocupa un sitio en la red

cuasi-cristalina y aquellos de los segmentos extremos ocuparán sitios adyacentes. El término combinatorio se toma como aproximación en la expresión de Carnahan-Starling.

Siguiendo a Lee et al., los segmentos de moléculas en una mezcla binaria, pueden distribuirse sobre los sitios de la red. La dependencia de la densidad en un fluido puro, puede ser entonces calculada por medio de la igualación de sitios ocupados por segmentos de una de las especies.

Considerando un segmento de una molécula central 1 y basándose en el modelo de composición local, la razón de probabilidad de encontrar un segmento de una molécula 2 alrededor del segmento de la molécula central 1 es,

$$\frac{N_{21}}{N_{11}} = \frac{S_2 N_2}{S_1 N_1} \frac{\exp\left(\frac{c_{21}^*}{2c_2 kT/s_2}\right)}{\exp\left(\frac{c_{11}^*}{2c_1 kT/s_1}\right)} \quad (S.23)$$

donde N_{ij} es el número de moléculas i alrededor de un segmento de la molécula j , s_i es el número de segmentos en una molécula del componente i y N_i es el número de moléculas del componente i . En este caso el factor de Boltzmann, es razón de las energías potenciales características de interacción entre segmentos (c_{ij}^*) y la energía cinética efectiva por segmento ($c_i kT/s_i$).

Reemplazando $c_{ij}^* s_i$ por $c_{ij} q_i$ y tomando en cuenta que las especies 2 representan espacios vacíos, es decir $c_{21} = 0$, entonces se tiene

$$\frac{N_{21}}{N_{11}} = \frac{S_2 N_2}{S_1 N_1} \exp\left(\frac{-c_{11} q_1}{2c_1 kT}\right) = \frac{S_2 N_2}{S_1 N_1} \exp\left(\frac{-c q}{2c kT}\right) \quad (S.24)$$

Si Z_m es el número total de sitios de la red (número máximo de coordinación) en la región de interacción se tiene

$$N_{11} + N_{21} = Z_m \quad (\text{S.25})$$

Eliminando N_{21} de la ecuaciones (S.24) y (S.25) se tiene

$$N_{11} = \frac{S_1 N_1 Z_m}{S_1 N_1 + S_2 N_2 \exp\left(\frac{-cq}{2ckT}\right)} \quad (\text{S.26})$$

y como las especies 2 representan espacios vacíos, entonces se puede relacionar $s_2 N_2$ en la ecuación (S.26). Para el volumen del fluido se tiene

$$\frac{S_2 N_2}{S_1 N_1} = -\frac{v - v^*}{v^*} \quad (\text{S.27})$$

donde v^* representa el volumen de máximo empaquetamiento, dado por $N_0 s_0^2 / \sqrt{2}$.

Eliminando $s_2 N_2$ de la ecuación (S.26) y (S.27) y observando que N_c y N_{11} son idénticos, entonces, se tiene

$$N_c = N_{11} = \frac{Z_m v^* (Y + 1)}{v + v^* Y} \quad (\text{S.28})$$

donde

$$Y = \exp\left(\frac{cq}{2ckT}\right) - 1$$

Sustituyendo esta última ecuación para N_c en la ecuación (S.12) y

esta a su vez en la ecuación (S.2), la forma final para la energía libre de Helmholtz y para la presión es

$$\frac{A - A^{id}}{NkT} = cA^{rep} + cZ_m \ln \frac{v}{v + v^*Y} \quad (S.29)$$

y

$$Z = \frac{Pv}{NkT} = 1 + c \left(Z^{rep} - Z_m \frac{v^*Y}{v + v^*Y} \right) \quad (S.30)$$

con

$$Z^{rep} = \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad \text{y} \quad A^{rep} = \frac{(4 - 3\eta)\eta}{(1 - \eta)^2}$$

donde $\eta = 0.740485 \frac{v^*}{v}$

De acuerdo al concepto de los segmentos de una molécula, con lo cual trabajan los modelos PHC, se tiene que para moléculas de un solo segmento (v. gr: Ar, He, CH₄, etc.)

$$r = q = c = 1$$

de donde las ecuaciones (S.29) y (S.30) se reducen al modelo teórico de Sandler, et al., como puede observarse el término atractivo de esta función de partición (SPHCT), es más compacto que el que utiliza la PHCT de Donohue y Prausnitz.

BIBLIOGRAFIA

1. Ambrose. D. and C.H.S. Sprake , 1970. Thermodynamics properties of organic oxygen compounds. J. Chem. Thermodynamics 2, 631-645.
2. Anderson. J. M., M.W. Barrick, and R.L. Robinson, 1986. Solubilities of carbon dioxide in Cyclohexane and Trans-Decalin. J. Chem. Eng. Data 31: 172-175.
3. Anderson. T.F. and J.M. Prausnitz 1980a. Computational Methods for High-Pressure Phase Equilibria and Other Fluid-Phase Properties Using a Partition Function. 1. Pure Fluids. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 19, 1-8.
4. Anderson. T.F. and J.M. Prausnitz 1980b. Computational Methods for High-Pressure Phase Equilibria and Other Fluid-Phase Properties Using a Partition Function. 2. Mixtures. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 19, 9-14.
5. API Project 44, 1969. Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds. Texas A & MU., College Station, USA.
6. Beret. S., and J.M. Prausnitz, 1975. Perturbed Hard Chain Theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules. AIChE J., 21, 1123-1132.
7. Bierlein. J.A. and W.B. Kay, 1953. Phase-Equilibrium Properties of System Carbon Dioxide-Hydrogen Sulfide. Ind. Eng. Chem., 45: 618-624.
8. Carnahan, N.F. and Starling, K.E. AIChE J., 18, 1184 (1972).
9. Chai CH.P. and M. E. Paulaitis, 1981 Gas solubilities of CO₂ in heavy Hydrocarbons. J.Chem. Eng. Data. 26: 277-279
10. Cox, K.W., Bono, J.L., Kwok, Y.C. and Starling, K.E. IEC Fund., 10, 245 (1971).
11. Das. T.R., C.O. Reed J.R., P.T. Eubank, 1973. PVT Surface and Thermodynamic Properties of n-Butane. J. Chem. Eng. Data, 18 244-253.
12. Das. T.R., N.R. Kulcor, 1967. PVT and Thermodynamic Properties of n-Octane, Indian J. Technol. Vol. 5, 51-60.
13. Donohue. M.D. and J.M. Prausnitz, 1977. Statistical Thermodynamics of Solutions in Natural Gas and Petroleum Refining. Report RR-26, gas Processors Assn.
14. Donohue. M.D. and J.M. Prausnitz, 1978. Perturbed Hard Chain Theory for Fluid Mixtures: Thermodynamic Properties for Mixtures in Natural Gas and Petroleum Technology. AIChE J., 24, 849-860.

15. Donohue. M.D., D.M. Shah, K.G. Connally and V.R. Venkatachalam, 1985. Henry's constants for C₅ to C₉ hydrocarbons in C₁₀ and Larger hydrocarbons. Inds. Eng. Chem. Fundam. 25: 241-246.
16. Dymond. J.H. and E.B Smith, 1980. The Virial Coefficients of pure gases and mixtures. 1st ed. Editorial British. pp. 336, 393-394
17. McGarry J., 1983. Correlaction and Prediction of the Vapor Pressures of Pure Liquids over Large Pressure Ranges. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 22, 313-322.
18. Gasem. K.A.M., R.L. Robinson, 1986: Solubilities of carbon dioxide in heavy normal paraffins (C₂₀-C₄₄) at pressures to 9.6 MPa and temperatures from 323 to 423 K. J. Chem. Eng. Data 30: 53-56.
19. Haar. L, J.S. Gallagher and G.S. Kell, 1985. Steam Tables. Hemisphere Pub. Co., New York.
20. Hirata. M., S. Ohe, K. Nagahama , 1975. Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria. Elsevier Sc. Pub. Co., Tokio.
21. Kim. C.H., P. Vimalchand, M.D. Donohue, and S.I. Sandler, 1986. Local Composition Model for Chainlike Molecules: A New Simplified Version of the Perturbed Hard Chain Theory. AIChE J., 32, 1726-1734.
22. Knapp. H., R. Doring, L. Oellrich, U. Plocker, and J.M. Prausnitz 1982. Vapor-liquid equilibria for mixtures of low boiling substances. Chemistry Data Series Vol. VI, DECHEMA, Frankfurt, Germany. p 641.
23. Lee. K.H., M. Lombardo and S.I. Sandler, 1985. The Generalized van der Waals Partition Function II. Application to the Square-Well Fluid. Fluid Phase Equilibria, 21: 177-196.
24. Leopoldo G-C. S., 1986. Introducción a la termodinámica clásica. 3^a Ed. Editorial Trillas pp. 128-135.
25. Lira, G.C. Tesis de Maestría con Especialidad en Ingeniería Química. Una aproximación termodinámica estadística de moléculas asimétricas con aplicación a extracción supercrítica. ESIQIE-IPN, México(1986).
26. Pompe A. and T.H. Spurling, 1976. Virial Coefficients of Mixtures of Gaseous Hydrocarbons, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization , Australia. Paper No. 3
27. Peters. C.J., J. de Swaan Arons, J.M.H. Levelt Sengers and J.S. Gallagher, 1988. Global Phase Behavior of Mixtures of Short and Long n-Alkanes. AIChE J., 34, 834-839.

28. Prigogine, I., The Molecular Theory of Solutions, North-Holland, Amsterdam (1957).
29. Rowlinson, J.S. and Swinton, F.L.: Liquids and liquid Mixtures, Butterworth, London 3a. Ed.(1982)
30. Sebastian. H.M., G.D. Nagehswar, H.M. Lim, and K.C. Chao 1980d. Gas-liquid equilibria in mixtures of carbon dioxide and tetralin at elevated temperatures. Fluid Phase Equilibria, 4: 257-260.
31. Sebastian. H.M., G.D. Nagehswar, H.M. Lim, and K.C. Chao 1980b. Vapor-liquid equilibrium in binary mixtures of carbon dioxide + diphenylmethane and carbon dioxide + 1-methylnaphthalene, 25: 145-147.
32. Sebastian. H. M., J. J. Simnick, H. M. Lin, and K. C. Chao, 1980c. Gas-liquid equilibria in mixtures of carbon dioxide + Toluene and carbon dioxide + m-Xylene. J. Chem. Eng. Data. 25: 246-248.
33. Sebastian. H. M., J. J. Simnick, H. M. Lin, and K. C. Chao, 1980a. Vapor-liquid equilibrium in binary mixtures of carbon dioxide + n-Decane and carbon dioxide + n-Hexadecane. J. Chem. Eng. Data. 25: 138-140.
34. Smith J.M. and H.C. Van Ness, 1983. Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química. 3ª Ed. Editorial McGraw-Hill pp. 68-69, 242-245 y 289-290.
35. Vargaftik. N.B., 1983. Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases. 2nd ed., Hemisphere Pub. Co., New York
36. Walas S.M., 1985. Phase Equilibria in Chemical Engineering 1ª Ed. Editorial Butterworth Publishers pp 149-150.