

Determinación de constantes óptimas para la ecuación de estado Peng-Robinson Stryjec-Vera (PRSV) a presiones elevadas

Ronanth Zavaleta Mercado

Departamento de Ingeniería Química, Universidad Católica Boliviana San Pablo,
La Paz, Bolivia

e-mail: zavaleta@ucb.edu.bo

Resumen

Se resuelve la Ecuación de Estado Cúbica Peng-Robinson-Stryjec-Vera (**PRSV**) en la región de dos fases (líquido y vapor) con la finalidad de determinar los valores de ω (factor acéntrico) y la constante κ_1 , característica de esta ecuación y que es específica para cada sustancia y que se incorporó con la finalidad de ajustar mejor la presión de vapor a bajas temperaturas y en especial para compuestos diferentes a los hidrocarburos. Esta mejora en la predicción de las presiones de vapor encuentra aplicaciones de importancia en predicciones también mejoradas del equilibrio líquido vapor (ELV). Se obtiene valores de ω y κ_1 que minimizan el error relativo medio, para más de sesenta compuestos químicos orgánicos e inorgánicos, en el intervalo de presiones de 1 atm y la presión crítica. A este efecto se utilizan programas computacionales del autor en sus versiones de **Mathcad 14®** (Programas **PREOS** y **PRSV EOS**) para la determinación de las propiedades termodinámicas necesaria en la región de dos fases, por aplicación de una variante del clásico algoritmo de Johnson y Colver, dentro de una lógica de optimización numérica no lineal restringida discreta que utiliza un algoritmo de gradiente conjugado Levenberg-Marquardt. Las soluciones numéricas son evaluadas y comparadas con datos experimentales reportados en la literatura y con aquellos obtenidos a partir de la Ecuación de Estado Peng-Robinson (**PR**), resuelta paralelamente a la PRSV, siguiendo una aproximación parecida, con la finalidad de generar las inferencias correspondientes. Como se esperaba, las mejoras obtenidas son marginales en el caso de hidrocarburos y de mayor relevancia para otros compuestos. Sin embargo, las correcciones no parecen ser mayores en el rango de presiones estudiado.

Palabras clave: factor acéntrico, propiedades residuales, ecuaciones cúbicas de estado, optimización discreta no lineal restringida.

1 Introducción

Las ecuaciones de estado que son explícitas en términos de la presión P y de tercer grado respecto al volumen se conocen genéricamente como Ecuaciones Cúbicas de Estado, y constituyen probablemente las más exitosas de las ecuaciones de estado sencillas que representan razonablemente el comportamiento de gases reales. Constituyen en realidad variantes de la clásica Ecuación de Estado de Johannes Diderik Van der Waals de dos parámetros y de sus reglas de mezcla. Algunas de ellas han sido generalizadas siguiendo el Principio Extendido de Estados Correspondientes de tres parámetros, introduciéndose, además de las propiedades reducidas, uno tercero, típicamente el factor acéntrico ω propuesto por Pitzer

$$\omega = -1.0 - \log_{10} \left[P_r^{\text{vap}} \Big|_{T_r=0.7} \right] \quad \text{[Ecuación 1]}$$

donde P_r^{vap} es la presión de vapor reducida y T_r la temperatura reducida. Entre éstas se encuentran las ecuaciones de estado de Soave S (1976) y las modificaciones introducidas en los coeficientes por Graboski y Daubert (1978), la de Peng-Robinson **PR** (1976) y otras más recientes, como aquella debida a Harmens-Knapp **HK** (1980) y la variante introducida para ciertas aplicaciones por Stryjec y Vera a la Ecuación de Estado Peng-Robinson, y que se refiere como la Ecuación de Estado Peng-Robinson-Stryjec-Vera **PRSV** (1986).

Se busca determinar las mejoras que reporta la Ecuación PRSV en la determinación de la presión de vapor en el rango $1 < P < P_c$, donde P_c es la presión crítica para diversos compuestos orgánicos e inorgánicos. Cabe mencionar, sin embargo, que esta ecuación fue derivada teniendo en mente sustancias diferentes a hidrocarburos y temperaturas bajas, caso que no es necesariamente aquel de varias sustancias estudiadas. Se compara las presiones de vapor determinadas para diferentes temperaturas utilizando la Ecuación PRSV con aquellas obtenidas por soluciones de la Ecuación PR y datos experimentales reportados en la literatura.

2 La ecuación de estado Peng-Robinson

Peng y Robinson fijaron varios objetivos para la derivación de la Ecuación de Estado que recibió su nombre en 1976. En principio decidieron desarrollar una ecuación de estado de dos parámetros y de tercer grado respecto al volumen que cumpliera lo siguiente:

1. Los parámetros deberían ser expresados como funciones de P_c (presión crítica), T_c (temperatura crítica) y el factor acéntrico ω de Pitzer.
2. Debería obtenerse una mejor aproximación de las propiedades en las proximidades del punto crítico, especialmente en la determinación de z_c y la densidad de la fase líquida.

3. Las reglas de mezcla no deberían utilizar más de un parámetro de interacción binaria, el cual debería ser independiente de la temperatura, presión y composición.
4. Debería poder aplicarse a todos los cálculos de las propiedades termodinámicas de fluidos en procesamiento de gas natural.

La ecuación propuesta es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad \text{[Ecuación 2]}$$

En el punto crítico

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad ; \quad b(T_c) = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad ; \quad z_c = 0.307 \quad \text{[Ecuación 3]}$$

A otras temperaturas el parámetro $a(T)$ es corregido de una manera análoga a la aplicada a la ecuación de Soave:

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, \omega) \quad \text{[Ecuación 4]}$$

La función $\alpha(T_r, \omega)$ es obtenida por correlación de datos experimentales de la presión de vapor en el rango de su existencia, con una cota superior igual al punto crítico, resultando en:

$$\alpha(T_r, \omega) = \left[1 + \left(0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2 \right) \left(1 - T_r^{0.5} \right) \right]^2 \quad \text{[Ecuación 5]}$$

Esta ecuación puede expresarse en términos del factor de compresión en la forma polinómica siguiente

$$z^3 - (1-B)z^2 + (A - 3B^2 - 2B)z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad \text{[Ecuación 6]}$$

donde,

$$A = a\alpha \frac{P}{RT} = 0.45724 \frac{\alpha P_r}{T_r^2} \quad ; \quad B = \frac{bP}{RT} = 0.07780 \frac{P_r}{T_r^2} \quad \text{[Ecuación 7]}$$

Para el caso de mezclas de compuestos se aplica reglas derivadas de aquellas de van der Waals y que son usuales para las ecuaciones cúbicas de estado

$$a\alpha = \sum_i \sum_j y_i y_j (a\alpha)_{ij} \quad ; \quad b = \sum_i y_i b_i \quad ; \quad (a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j}$$

$$A = \sum_i \sum_j y_i y_j A_{ij} \quad ; \quad B = \sum_i y_i B_i \quad ; \quad A_{ij} = (1 - k_{ij}) (A_i A_j)^{0.5} \quad ; \quad k_{ii} = 0 \quad \text{[Ecuación 8]}$$

Los parámetros binarios de interacción a_{ij}

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{a_i a_j} \quad \text{[Ecuación 9]}$$

son considerados esenciales y son obtenidos por técnicas de optimización que consideran presiones experimentales correspondientes a los puntos de burbuja para pares de sustancias sobre un rango apropiado de presiones y temperaturas. Algunos de estos parámetros dependen de la temperatura y en general no existen muchos valores disponibles en la literatura técnica corriente.

Esta ecuación conjuntamente con la de Soave, son muy utilizadas por su relativa sencillez y precisión aceptable, si bien ecuaciones de estado complejas y de grado superior son utilizadas en aplicaciones criogénicas (Benedict-Webb-Rubin-Starling, **BWRS**) y de cálculo de entalpías residuales (Lee-Kesler, **LK**) [1].

3 La ecuación de estado Peng-Robinson-Stryjec-Vera

La función $\alpha(T_r, \omega)$ (Ecuación [5]) depende de la temperatura y el factor acéntrico se obtiene con la finalidad de que la precisión en la determinación de la presión de vapor sea aceptable. En términos generales, esta función es:

$$\alpha(T_r, \omega) = \left[1 + \kappa(\omega)(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad \text{[Ecuación 10]}$$

donde $\kappa(\omega)$ es una función exclusiva del factor acéntrico, que para el caso de la ecuación de estado PR adopta la siguiente, como se desprende de la Ecuación [5]

$$\kappa(\omega) = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2 \quad \text{[Ecuación 11]}$$

Si bien las ecuaciones [10] y [11] fueron derivadas teniendo en mente su aplicación a la predicción de propiedades de hidrocarburos y sus mezclas, y en especial al gas natural, pueden todavía ser empleadas para compuestos diferentes a los hidrocarburos. Sin embargo, la predicción de la presión de vapor en estos casos sufre, sin proporcionar valores suficientemente precisos [2]. Por lo tanto, otras funciones deberían ser utilizadas en estos casos, usualmente incluyendo uno o más parámetros específicos de las sustancias en consideración, en lugar de funciones totalmente generales basadas en el principio extendido de estados correspondientes. Varios autores, entre ellos Stryjec y Vera (1986) han introducido variantes en términos de constantes específicas para cada sustancia, para posibilitar determinaciones precisas de la presión de vapor de compuestos diferentes a los hidrocarburos y especialmente a bajas temperaturas, que son requeridas para una mejor descripción del equilibrio líquido-vapor. La propuesta de Stryjec y Vera, que se considera en el presente trabajo, reemplaza la Ecuación [11] por la siguiente

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1 \left(1 + T_r^{0.5} \right) (0.7 - T_r) \quad \text{[Ecuación 12]}$$

donde

$$\kappa_0 = 0.378893464 + 1.4897153\omega - 0.1713184\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \quad [\text{Ecuación 13}]$$

donde la constante κ_1 es específica de cada sustancia y se incluye con la finalidad de ajustar presiones de vapor a baja temperatura con mayor precisión. Esta variante de la ecuación PR se conoce como la Ecuación de Estado Peng-Robinson-Stryjec-Vera (**PRSV**) [2]. Los valores de la constante κ_1 para sustancias puras se determinan ajustando datos experimentales de presión de vapor versus temperatura, lo que implica resolver la ecuación de estado y hacer cumplir las condiciones de equilibrio termodinámico, lo que se verá más adelante, imponiendo además una función objetivo que típicamente es el valor absoluto acumulado de los errores absolutos dentro de un esquema de minimización discreto no lineal restringido.

Debe tenerse, sin embargo, alguna cautela al utilizar esta ecuación. Como la corrección introducida sobre la ecuación PR toma en cuenta la presión de vapor, ésta *stricto sensu* debería aplicarse exclusivamente a la región de dos fases, donde coexisten los estados líquido y vapor. Su comportamiento supercrítico no ha sido considerado, aunque existen variantes que sí lo hacen [3]. El problema se presenta especialmente con compuestos cuya temperatura crítica es muy baja, tal como el hidrógeno, en cuyo caso se impone utilizar otras funciones para α [4].

En el presente trabajo se utiliza la ecuación PRSV y las condiciones de equilibrio termodinámico con la finalidad de determinar valores óptimos de las constantes κ_1 para diversas sustancia en el dominio de presiones $1 \text{ atm} \leq P < P_c$, en el cálculo de la presión de vapor como una función de la temperatura. Este rango de presiones no necesariamente implica "bajas temperaturas" pero sí condiciones subcríticas donde coexisten las fases líquida y vapor en equilibrio. El análisis incluye tanto hidrocarburos como no hidrocarburos, y con fines comparativos se obtienen los valores de la presión de vapor en función de la temperatura derivados de la ecuación de estado PR.

4 Los programas de modelado PREOS y PRSVEOS

Los programas de modelado **PREOS** y **PRSVEOS** resuelven las ecuaciones de estado PR y PRSV para la determinación de propiedades termodinámicas de sustancias puras y mezclas gaseosas. Se incluyen estados supercríticos y subcríticos de una o dos fases, dependiendo de las condiciones, coeficientes de compresión, energías internas residuales, entalpías residuales, entropías residuales, coeficiente de fugacidad de una o dos fases (fluidos supercríticos, vapores sobrecalentados, líquido-vapor en equilibrio, líquidos subenfriados y supercomprimidos) y en la región de dos fases, la presión de vapor. Los programas se aplican a diversas plataformas computacionales, pero para el presente trabajo se utilizó una versión desarrollada para el popular "paquete" de álgebra por computadoras **Mathcad 14®**, instalado en una computadora personal de última generación provista de procesador Pentium i7 y 8 GB de memoria RAM, que en general resultó suficiente para la carga de punto flotante exigida por los programas de computación científica.

La lógica de estructuración de los subprogramas contenidos en PREOS y PRSVEOS para el caso de equilibrio líquido-vapor (ELV) se da en el diagrama de flujo simplificado de la Figura 1, que no muestra sin embargo todos los bucles anidados de iteración requeridos.

PREOS y PRSVEOS mostraron en todos los casos un comportamiento robusto sostenido suficiente para su aplicación en el algoritmo de optimización requerido para la determinación de los nuevos parámetros ω y κ_1 de PRSV.

Se restringió la aplicación de PRSV a la región de dos fases (L-V) debido al comportamiento incierto de la nueva función $\alpha(T_r, \omega, \kappa_1)$ en la región supercrítica, donde la presión de vapor no se halla definida.

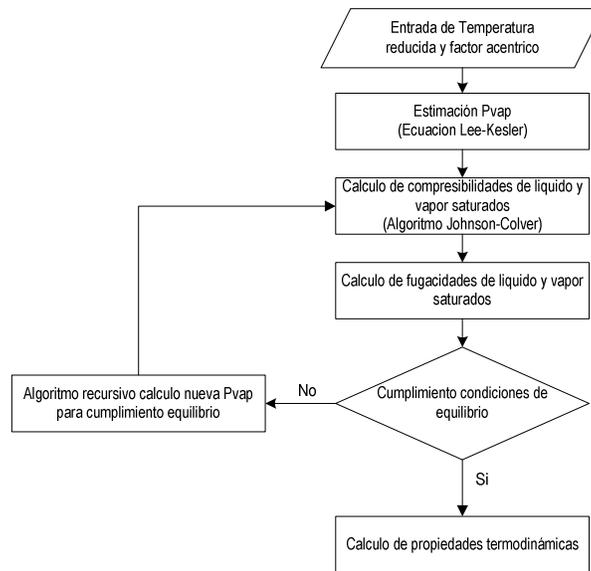


Figura 1: Diagrama de flujo simplificado de cálculo de propiedades para dos fases.

5 Determinación óptima de constantes ω y κ_1 de PRSV

Contando con PREOS y PRSVEOS resulta natural pensar en aplicar los subprogramas pertinentes a la predicción de la presión de vapor como una función de la temperatura y comparar los valores predichos contra datos experimentales. Obviamente la selección adecuada de pares de ω y κ_1 resultará en aproximaciones mejores a dichos datos experimentales. Este proceso puede sistematizarse superponiendo un programa de optimización no lineal a los subprogramas de PREOS y PRSVEOS pertinentes con la finalidad de determinar el par ordenado óptimo ω - κ_1 . Esta idea fue implementada utilizando como función objetivo el error relativo medio de los datos ajustados

$$\text{error}(\omega, \kappa_1) = \frac{100}{n} \sum_{i=0}^{n-1} \left| \frac{P_i - P_{\text{calc},i}(\omega, \kappa_1)}{P_i} \right|$$

[Ecuación 14]

donde n es el número de pares ordenados de temperatura y presión de vapor (T, P_{vap}) de datos experimentales disponibles, P es el vector columna de presiones de vapor experimentales, P_{calc} el vector columna de presiones de vapor determinado por aplicación de PREOS y PRSVEOS a las mismas temperaturas que P. Como algoritmo de optimización se utilizó uno no lineal discreto de gradiente conjugado tipo Levenberg-Marquardt. El conjunto presenta un comportamiento robusto, si bien extrema un tanto las capacidades del equipo utilizado. La lógica expuesta aparece sintetizada en el diagrama de flujo de la Figura 2.

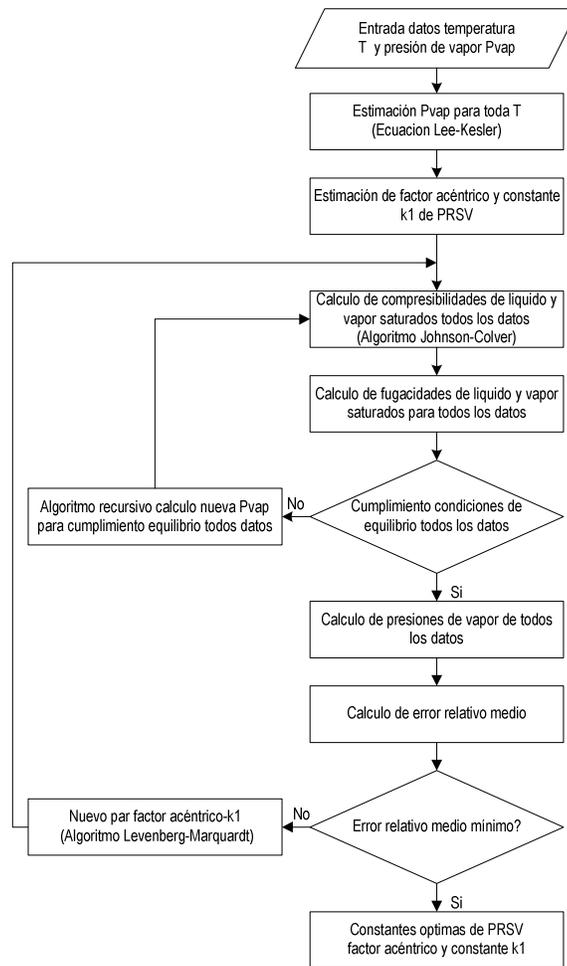


Figura 2: Diagrama de flujo simplificado de optimización de constantes PRSV (ω, κ₁)

Una lógica similar fue utilizada en la ecuación PR con fines comparativos y aplicada a datos experimentales de más de sesenta diferentes sustancias orgánicas e inorgánicas. Los resultados obtenidos son presentados y discutidos posteriormente.

Como se mencionó previamente, los datos experimentales considerados abarcan un dominio subcrítico para las presiones de: $1 \text{ atm} < P < P_c$. El análisis de presiones subatmosféricas se presentará posteriormente.

6 Resultados y discusión

Las constantes ω , κ_1 de PRSV fueron obtenidas en todos los casos para temperatura y presiones subcríticas. Los datos experimentales de presiones de vapor fueron 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 atm en los casos en los cuales la presión crítica estaba por encima de las 60 atm, desestimando los valores mayores en aquellos en los cuales las presiones críticas fueron superadas. Las temperaturas de equilibrio correspondientes varían grandemente dependiendo del tipo de sustancia de que se trate, tal como se aprecia en la Tabla 1, en la cual se consigna el intervalo de las temperaturas de equilibrio y el rango de presiones de vapor experimentales asociados. Estos datos experimentales fueron utilizados para compararlos con aquellos valores obtenidos de las ecuaciones de estado consideradas. Los datos experimentales de presión de vapor fueron obtenidos de la literatura técnica [5].

Interesa determinar las mejores introducidas por PRSV en el dominio de condiciones para las que fue obtenida y para las sustancias consideradas. Por lo tanto, importa mucho el comportamiento a "bajas temperaturas" de hidrocarburos, principalmente de aquellos de la serie homologa del gas natural. En general los componentes típicos del gas natural (parafinas livianas e iso parafinas hasta el i-pentano, incluyendo además nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno) referidos en la Tabla 1 cumplen con los criterios anotados por Stryjec y Vera en términos de su aplicación recomendada y pueden considerarse como una base razonable de partida para formar algún criterio sobre las ventajas de la introducción de una nueva constante en la variante propuesta en PRSV.

Tabla 1. Rangos de temperatura y presión en los datos experimentales de presión de vapor.

	Compuesto	T _{inf} , °C	T _{sup} , °C	P _{inf} , atm	P _{sup} , atm
1	Metano	-161,5	-86,3	1	40
2	Etano	-88,6	23,6	1	40
3	Propano	-42,1	-25,6	1	40
4	n-Butano	-0,5	140,6	1	30
5	i-Butano	-11,7	120,5	1	30
6	n-Pentano	36,1	191,3	1	30
7	i-Pentano	27,8	180,3	1	30
8	n-Hexano	68,7	209,4	1	20

	Compuesto	T_{inf}, °C	T_{sup}, °C	P_{inf}, atm	P_{sup}, atm
9	n-Heptano	98,4	247,5	1	20
10	Acetileno	-84,0	34,8	1	60
11	Etileno	-103,7	8,9	1	50
12	Propileno	-47,7	85,0	1	40
13	1,3 Butadieno	-4,5	158,0	1	40
14	Nitrógeno	-195,8	-148,3	1	30
15	Dióxido de Carbono	-78,2	22,4	1	60
16	Sulfuro de Hidrógeno	-60,4	76,3	1	60
17	Agua	100,0	276,5	1	60
18	Metanol	64,7	224,0	1	60
19	Etanol	78,4	242,0	1	60
20	1 Propanol	97,8	250,0	1	40
21	2 Propanol	82,5	232,0	1	50
22	1 Butanol	117,5	277,0	1	40
23	2 Butanol	99,5	251,0	1	40
24	2 Metilpropanol	108,0	251,0	1	40
25	Trimetilcarbinol	82,9	222,5	1	40
26	Fenol	181,9	400,0	1	50
27	Cloroformo	61,3	254,0	1	50
28	Clorotrifluorometano	-81,2	52,8	1	40
29	Clorodifluorometano	-40,8	85,3	1	40
30	Triclorofluorometano	23,7	194,0	1	40
31	Diclorodifluorometano	-29,8	95,6	1	30
32	Diclorofluorometano	8,9	177,5	1	50
33	1 1 Dicloroetano	57,3	243,0	1	40
34	1 2 Dicloroetano	83,7	285,0	1	50
35	1 2 dibromoetano	131,5	304,5	1	60
36	1 2 Dicloro 1 1 2 2 Tetrafluoroetano	3,5	140,9	1	30
37	1 Cloro 1 2 2 Trifluoroetileno	-27,9	91,9	1	30
38	<i>cis</i> 1 2 Dicloroetileno	59,0	260,0	1	50
39	<i>trans</i> 1 2 Dicloroetileno	47,8	236,5	1	50
40	Clorobenceno	132,2	349,8	1	40
41	Metilamina	-6,3	144,6	1	60
42	Dimetilamina	7,4	162,6	1	50
43	Dietilamina	55,5	210,0	1	30
44	Propilamina	48,5	214,5	1	40
45	Anilina	184,4	422,4	1	50
46	Éter etílico metílico	7,5	160,0	1	40
47	Éter dimetílico	-23,7	125,2	1	50
48	Éter dietílico	34,6	183,3	1	30
49	Éter etílico propílico	61,7	223,0	1	30
50	Formiato de propilo	81,3	245,0	1	30
51	Formiato de isobutilo	98,2	261,0	1	30
52	Acetato de metilo	57,8	225,0	1	40
53	Acetato de etilo	77,1	235,0	1	30

	Compuesto	T _{inf} , °C	T _{sup} , °C	P _{inf} , atm	P _{sup} , atm
54	Acetato de propilo	101,8	269,0	1	30
55	Acido acético	118,1	312,5	1	50
56	Acetona	56,5	224,5	1	40
57	Silano tetrametílico	27,0	178,0	1	30
58	Benceno	80,1	272,3	1	40
59	Tolueno	110,6	319,0	1	40
60	Etilbenceno	136,2	326,5	1	30
61	Ciclohexano	80,7	257,5	1	30
62	Acido cianhídrico	25,9	169,9	1	40
63	Metilmercaptano	6,8	185,0	1	60
64	Etilmercaptano	35,0	220,0	1	50
65	Neopentano	9,5	152,5	1	30

El efecto de la nueva constante específica de PRSV en el ajuste de los datos de la presión de vapor puede apreciarse en las figuras 3, 4 y 5 que corresponden respectivamente al agua, al 2 Butanol y al 1 2 Dibromoetano. Se eligen estos compuestos puesto que representan comportamientos extremos, el del agua, una correlación excelente respecto a los datos experimentales, el del 2 Butanol un ajuste importante de PRSV y el de 1 2 Dibromoetano, un comportamiento altamente no lineal de $\ln(P_r)$ vs. $1/T_r$, que no puede ser correlacionada bien por PRSV y menos por PR.

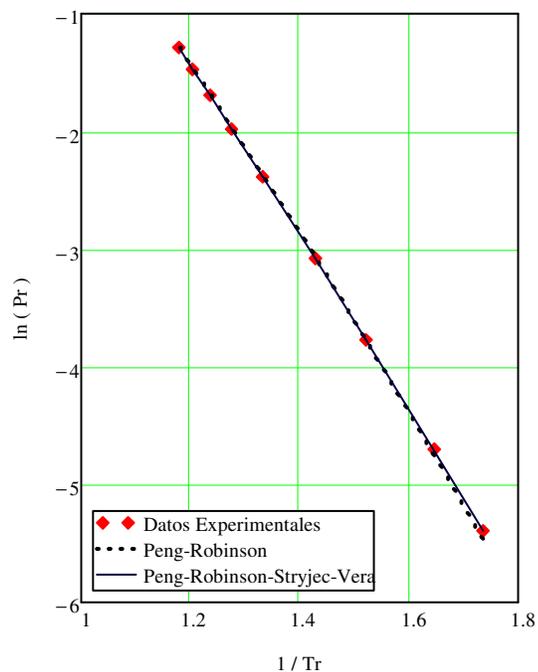


Figura 3: Agua. Presión de vapor experimental y calculada en base a PR (valor óptimo de ω) y PRSV (valores óptimos de ω , κ_1).

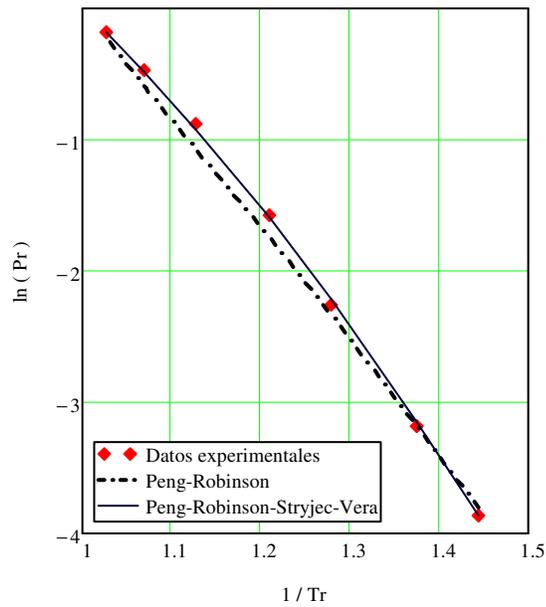


Figura 4: 2 BUTANOL. Presión de vapor experimental y calculada en base a PR (valor óptimo de ω) y PRSV (valores óptimos de ω , κ_1).

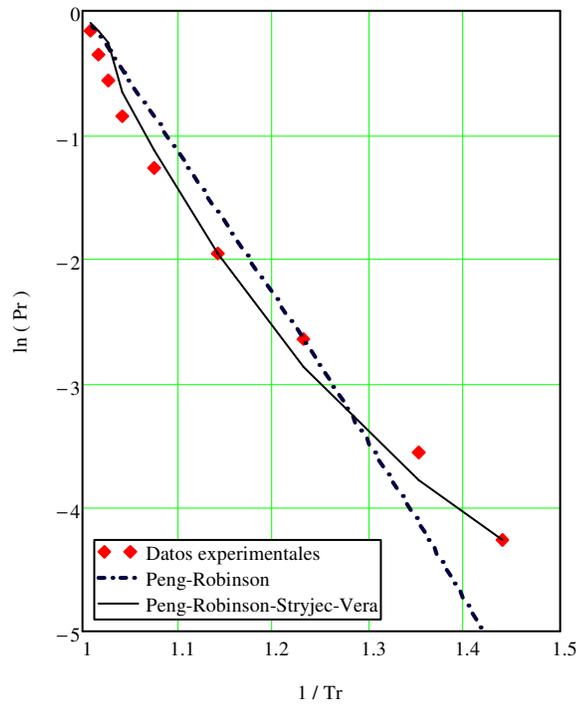


Figura 5: 1,2 DIBROMOETANO. Presión de vapor experimental y calculada en base a PR (valor óptimo de ω) y PRSV (valores óptimos de ω , κ_1).

Para el caso del agua (Figura 3) el ajuste de los datos es muy bueno por aplicación de PRSV, con un error medio porcentual de 0,24%. El error obtenido por aplicación de PR es del 3%. En este caso la mejora introducida por el nuevo parámetro de PRSV es considerable, significando una reducción del error promedio de un orden de magnitud (Tabla 2.). Este comportamiento es típico de la mayoría de las sustancias estudiadas, y ciertamente el de los componentes de gas natural y gases de refinería.

Para el caso del 2 Butanol (Figura 4) el ajuste de los datos mejora mucho por aplicación de PRSV, con un error medio porcentual de 2,2%, que se compara con uno de 9,2% correspondiente a PR. En este caso la mejora introducida por el nuevo parámetro de PRSV es también considerable (Tabla 3).

El caso extremo de las sustancias estudiadas corresponde al 1,2 Dibromoetano (Figura 5). La ecuación de estado PRSV realiza una mejor aproximación a los datos experimentales (error promedio de 15,6%) que aquella obtenida por aplicación de PR (32,5%), pero los valores son solamente aproximados en ambos casos y no entran en línea con aquellos correspondientes a los otros componentes estudiados.

De lo anterior se infiere que la introducción de la nueva constante específica κ_1 mejora la capacidad de la ecuación PRSV de representar datos de la presión de vapor, y en especial en aquellas desviaciones no lineales de la clásica relación semilogarítmica planteada por Clausius y Clapeyron para la presión de vapor (comportamiento lineal de $\ln(\text{Pr})$ vs. $1/\text{Tr}$). La corrección es especialmente importante para el caso del 2 Butanol. En lo que respecta al 1,2 Dibromoetano el comportamiento de la presión de vapor ($\ln(\text{Pr})$) es tan alejado del lineal que excede la capacidad de PRSV de acomodarse a los datos.

En la Tabla 2 se consigna los errores relativos porcentuales medios para componentes de gas natural y gases de refinería, obtenidos comparando las presiones de vapor predichos por PR y PRSV utilizando constantes óptimas (ω , κ_1) calculadas, con los datos experimentales reportados en la literatura, así como aquellos calculados utilizando valores del factor acéntrico extraídos de la literatura técnica [6] e impuestos a la ecuación PR. En todos los casos se utilizó el mismo conjunto de datos para la temperatura. La Figura 6 refleja en forma gráfica la misma información.

Se aprecia que la incorporación de una nueva constante específica en el caso de la ecuación de estado PRSV, mejora el desempeño en las condiciones consideradas, con una tendencia de los errores a permanecer por debajo del 1%, lo que comporta reducciones significativas respecto a aquellos referidos a PR en el cálculo de la presión de vapor.

Cabe mencionar, sin embargo, que son discordantes los comportamientos del etano y propano, que muestran relativos empeoramientos en los errores medios, aunque en valores muy pequeños de los mismos. Llama la atención la importancia de los errores del dióxido de carbono independientemente de las ecuaciones utilizadas. En este caso se observa un comportamiento no lineal del logaritmo de la presión de vapor respecto al

valor recíproco de la temperatura absoluta en los datos experimentales, distanciándose de un comportamiento clásico tipo Clausius-Clapeyron.

Por otra parte sorprende un tanto el excelente comportamiento en la determinación de las presiones de vapor del agua por utilización de PRSV, compuesto muy polar, y que presenta una mejora sustancial respecto a aquel obtenido por aplicación de PR (un orden de magnitud) en las mismas condiciones de temperatura que las de los valores experimentales.

En general los valores de la presión de vapor calculados utilizando factores acéntricos extraídos de la literatura especializada y la ecuación de estado PR presentan errores considerablemente mayores, en varios casos de un orden de magnitud. Esto probablemente se deba a que se consideró en su derivación rangos de aplicación distintos a los considerados en el presente trabajo, y a datos experimentales de fuentes diferentes utilizados en su derivación. Al respecto cabe mencionar, sin embargo, una nota de cautela, y recomendar que en trabajos de precisión mayor se derive los valores optimizados de las ecuaciones de estado utilizando datos pertinentes.

Tabla 2. Componentes de gas natural y de gases de refinería. Errores relativos porcentuales medios de la presión de vapor calculados utilizando constantes optimizadas de PRSV (ω , κ_1) y de PR (ω), así como valores de la presión de vapor calculados mediante PR utilizando valores de factores acéntricos reportados en la literatura especializada [6] y calculados respecto a datos experimentales [5].

Ecuación de estado	Compuesto	PRSV (ω , κ_1 óptimos)			PR (ω óptimo)		PR (ω bibl)	
		ω	κ_1	Error %	ω	Error %	ω	Error %
1	Metano	-0,011830	0,139948	0,965389	0,004239	2,586915	0,012	3,719486
2	Etano	0,094593	0,026457	0,745069	0,092861	0,477980	0,1	1,269781
3	Propano	0,148845	0,055337	1,124262	0,143610	0,794379	0,152	1,288502
4	n-Butano	0,168758	0,172856	0,303769	0,170689	1,799495	0,2	5,217521
5	i-Butano	0,211348	-0,128420	0,940531	0,203492	1,920729	0,181	4,491667
6	n-Pentano	0,239558	0,129278	0,579699	0,241209	0,912346	0,252	2,242237
7	i-Pentano	0,206304	0,205050	0,318206	0,206083	2,271114		
8	n-Hexano	0,296005	-0,050800	0,492834	0,298895	1,148427	0,301	1,248539
9	n-Heptano	0,360946	-0,001424	1,483857	0,364073	1,583758	0,350	1,991389
10	Acetileno	0,196008	0,062212	1,292808	0,195370	0,972930	0,187	1,558415
11	Etileno	0,080641	0,100255	0,717271	0,086805	1,505556	0,087	1,519397
12	Propileno	0,146319	0,014983	0,943272	0,141958	0,859182	0,140	1,086333
13	1,3 Butadieno	0,119707	0,030045	1,424231	0,118798	1,134511	0,190	10,006338
14	Nitrógeno	0,043618	0,062203	2,053380	0,040320	2,023591	0,038	2,290558
15	Dióxido de Carbono	0,340641	0,445243	5,506725	0,354870	9,911691	0,224	13,798234
16	Sulfuro de Hidrógeno	0,091799	0,066597	0,931889	0,094656	1,278760	0,094	1,311846
17	Agua	0,343653	-0,066612	0,241249	0,335775	2,992623	0,345	3,277817

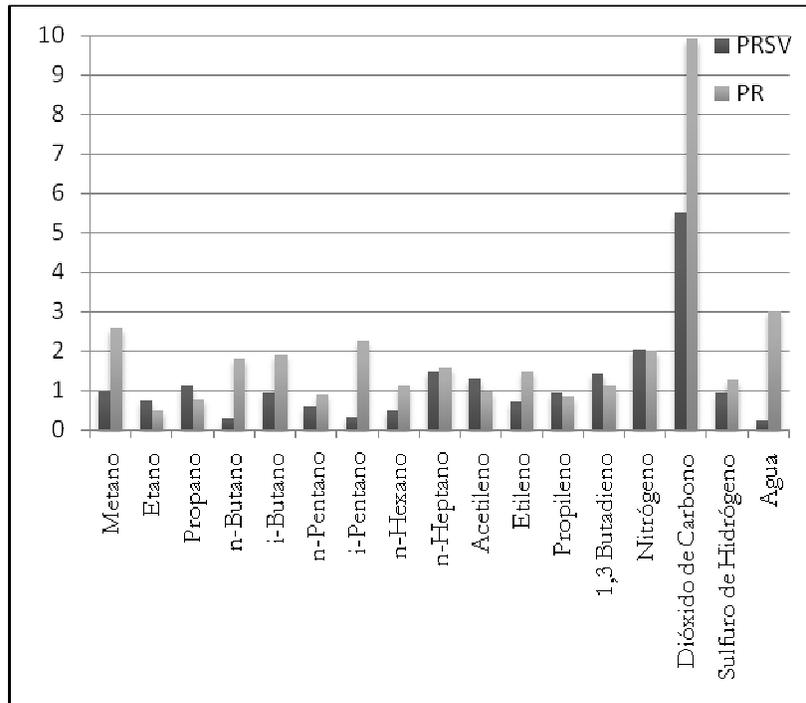


Figura 6: Componentes gas natural y gases de refinería. Errores relativos porcentuales medios de la presión de vapor, calculados utilizando constantes optimizadas de PRSV (ω , κ_1) y de PR (ω). Los datos corresponden a aquellos de la Tabla 2.

La aplicación de PRSV para este conjunto de componentes ciertamente mejora la predicción del equilibrio con solo un incremento marginal de la complejidad matemática y su utilización resulta justificada. Esta mejora debería traducirse en una mejor predicción del equilibrio líquido-vapor en sistemas multicomponente que apliquen uniformidad de coeficientes de fugacidad para cada componente en todas las fases.

En la Tabla 3 se consignan los errores relativos porcentuales medios para alcoholes y especialmente para aquellos derivados de hidrocarburos alifáticos, obtenidos comparando las presiones de vapor predichos por PR y PRSV utilizando constantes óptimas (ω , κ_1) calculadas, con los datos experimentales reportados en la literatura, así como aquellos calculados utilizando valores del factor acéntrico extraídos de la literatura técnica e impuestos a la ecuación PR. La Figura 7 refleja en forma gráfica la misma información.

De la Tabla 1 se desprende que para este caso tanto las presiones como las temperaturas son relativamente elevadas, y además las sustancias no son las consideradas en la derivación de PRSV. Los resultados obtenidos son mixtos y no existe una clara ganancia por aplicación de PRSV, pagándose en contrapartida el precio de una constante adicional y la complejidad matemática adicional resultante.

Tabla 3. Alcoholes. Errores relativos porcentuales medios de la presión de vapor calculados utilizando constantes optimizadas de PRSV (ω , κ_1) y de PR (ω), así como valores de la presión de vapor calculados mediante PR utilizando valores de factores acéntricos reportados en la literatura y calculados respecto a datos experimentales. Las referencias bibliográficas son las mismas que las de la Tabla 2.

Ecuación de estado		PRSV (ω , κ_1 óptimos)			PR (ω óptimo)		PR (ω bibl)	
	Compuesto	ω	κ_1	Error %	ω	Error %	ω	Error %
1	Metanol	0,563698	-0,04752	1,288730	0,564166	1,80808	0,564	1,80810
2	Etanol	0,632892	0,01002	1,137387	0,632852	0,84505	0,645	1,32299
3	1 Propanol	0,607589	0,02823	1,014780	0,607613	1,41918	0,622	1,41918
4	2 Propanol	0,727787	0,00211	0,857235	0,728955	0,49074	0,668	0,49074
5	1 Butanol	0,681430	0,00337	2,172281	0,683010	1,76543	0,594	10,06945
6	2 Butanol	0,608774	0,96670	2,221371	0,589091	9,18769		
7	2 Metilpropanol	0,758065	0,31816	3,538959	0,744956	6,45910		
8	Trimetilcarbinol	0,696118	0,02902	3,159473	0,696065	3,78075		
9	Fenol	0,445395	0,07125	2,226185	0,445322	2,88549	0,444	2,90264

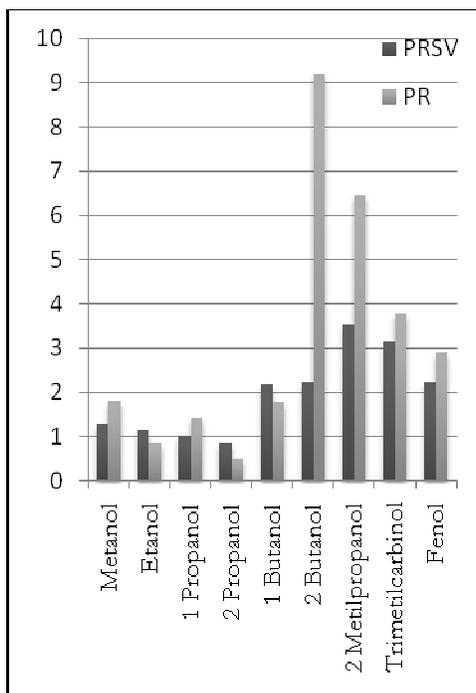


Figura 7: Alcoholes. Errores relativos porcentuales medios de la presión de vapor, calculados utilizando constantes optimizadas de PRSV (ω , κ_1) y de PR (ω). Los datos corresponden a aquellos de la Tabla 3.

En la Tabla 4 se consigna los errores relativos porcentuales medios para hidrocarburos halogenados, obtenidos comparando las presiones de vapor predichos por PR y PRSV utilizando constantes óptimas (ω , κ_1) calculadas, con los datos experimentales reportados en la literatura, así como aquellos calculados utilizando valores del factor acéntrico extraídos de la literatura técnica e impuestos a la ecuación PR. La Figura 8 refleja en forma gráfica la misma información.

Se aprecia que la incorporación de una nueva constante específica en el caso de la ecuación de estado PRSV mejora, casi en todos los casos, la predicción del equilibrio, a pesar de no cumplirse generalmente la condición de bajas temperaturas consideradas por Stryjec y Vera en su derivación de PRSV. Las mejoras no son de la magnitud de las obtenidas en el caso de los hidrocarburos alifáticos, pero pueden constituir aportes de importancia que implican sólo un incremento marginal de la complejidad matemática.

En la Tabla 5 se consigna los errores relativos porcentuales medios para diversos compuestos orgánicos, incluyendo aminas, ésteres, éteres y otros no contemplados específicamente en la derivación de PRSV, y que en general no consideran bajas temperaturas, y por el contrario implican presiones elevadas. Los errores fueron obtenidos comparando las presiones de vapor predichos por PR y PRSV utilizando constantes óptimas (ω , κ_1) calculadas, con los datos experimentales reportados en la literatura, así como aquellos determinados utilizando valores del factor acéntrico extraídos de la literatura técnica e impuestos a la ecuación PR. La Figura 9 refleja en forma gráfica la misma información.

En general se observa mejoras significativas en el error medio porcentual obtenido por aplicación de la ecuación PRSV, con algunas excepciones (dimetiltamina, propilamina, metilmercaptano, benceno) y su aplicación alternativa bien podría justificarse.

Tabla 4. Hidrocarburos halogenados. Errores relativos porcentuales medios de la presión de vapor calculados utilizando constantes optimizadas de PRSV (ω , κ_1) y de PR (ω), así como valores de la presión de vapor calculados mediante PR utilizando valores de factores acéntricos reportados en la literatura especializada y calculados respecto a datos experimentales. Las referencias bibliográficas son las mismas que las de la Tabla 2.

Ecuación de estado		PRSV (ω , κ_1 óptimos)			PR (ω óptimo)		PR (ω bibl)	
	Compuesto	ω	κ_1	Error %	ω	Error %	ω	Error %
1	Cloroformo	0,246737	0,012755	1,28256	0,244471	1,43890	0,222	4,09222
2	Clorotrifluorometano	-0,032237	0,026457	4,43776	-0,03017	5,06572		
3	Clorodifluorometano	0,218946	0,029911	0,37743	0,215363	0,53373		
4	Triclorofluorometano	0,174885	0,161169	0,74944	0,176001	1,64347		
5	Diclorodifluorom	0,170943	0,029984	0,25638	0,170133	0,27737		

Ecuación de estado		PRSV (ω, κ_1 óptimos)			PR (ω óptimo)		PR (ω bibl)	
6	etano Diclorofluorometano	0,205266	0,066636	0,36560	0,203777	0,63549		
7	1 1 Dicloroetano	0,164966	0,030085	1,35016	0,163521	1,46471		
8	1 2 Dicloroetano	0,287008	0,009032	6,48097	0,285218	6,64391		
9	1 2 dibromoetano	0,823993	-3,45802	15,6573	1,211078	32,47208		
11	12Dicloro1122Tetrafluoroetano	0,248393	0,115088	0,29470	0,247822	0,91608		
12	1 Cloro 1 2 2Trifluoroetileno	0,225718	0,029961	2,03279	0,225178	2,11667		
13	cis 1 2 Dicloroetileno	0,175751	0,014796	1,37840	0,172359	1,31646		
14	trans 1 2 Dicloroetileno	0,207305	0,070455	0,25311	0,207406	0,59490		
15	Clorobenceno	0,256765	0,013718	0,81323	0,255657	1,06748	0,250	1,26989

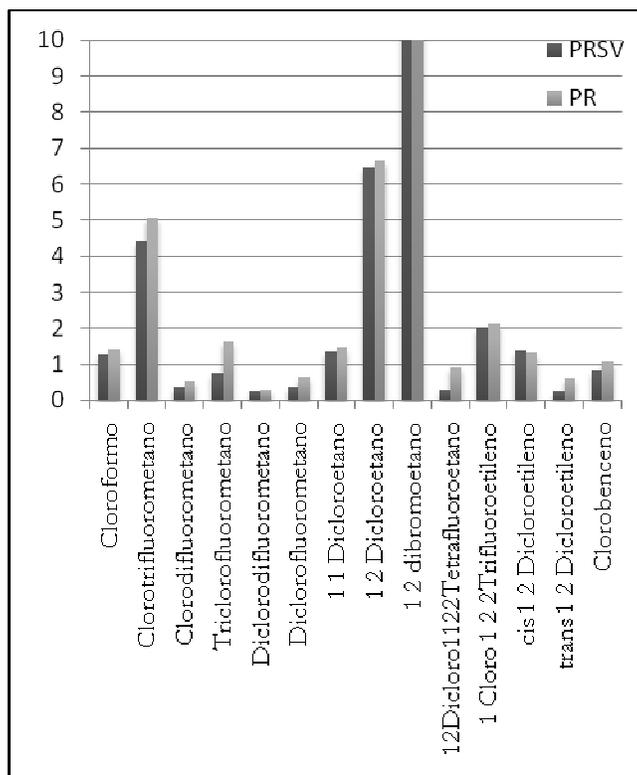


Figura 8: Hidrocarburos halogenados. Errores relativos porcentuales medios de la presión de vapor, calculados utilizando constantes optimizadas de PRSV (ω, κ_1) y de PR (ω). Los datos corresponden a aquellos de la Tabla 4.

De lo que antecede se concluye que la ecuación PRSV alcanza los objetivos para los que fue diseñada e incluso su aplicación puede extenderse con ventaja a compuestos otros que los objetivo, y en condiciones de presión y temperatura diferentes.

La complejidad adicional incorporada por la consideración de una constante adicional no resulta gravitante, y su aplicación queda justificada en la mayoría de los casos, incorporando mejoras de importancia en la predicción de la presión de equilibrio para sustancias puras.

Tabla 5. Aminas, ésteres, éteres y otros compuestos. Errores relativos porcentuales medios de la presión de vapor calculados utilizando constantes optimizadas de PRSV (ω , κ_1) y de PR (ω), así como valores de la presión de vapor calculados mediante PR utilizando valores de factores acéntricos reportados en la literatura especializada y calculados respecto a datos experimentales. Las referencias bibliográficas son las mismas que las de la Tabla 2.

Ecuación de estado		PRSV (ω , κ_1 óptimos)			PR (ω óptimo)		PR (ω bibl)	
	Compuesto	ω	κ_1	Error %	ω	Error %	ω	Error %
1	Metilamina	0,287575	0,030041	0,967852	0,285141	0,989299	0,281	1,117517
2	Dimetilamina	0,299005	0,030001	1,049463	0,300163	0,791665		
3	Dietilamina	0,305807	0,017099	0,350347	0,306425	0,350347		
4	Propilamina	0,304453	0,007467	0,636631	0,301156	0,534541		
5	Anilina	0,382706	0,035031	2,343822	0,380057	2,517756		
6	Éter etílico metílico	0,205266	0,066636	0,365609	0,203777	0,635492		
7	Éter dimetílico	0,209353	0,019584	0,448550	0,204609	0,536199		
8	Éter dietílico	0,283191	-0,07696	0,658064	0,279651	1,017000	0,281	1,067626
9	Éter etílico propílico	0,305230	-0,11892	0,561851	0,306366	1,294863		
11	Formiato de propilo	0,311541	0,034998	0,544593	0,389755	1,092813		
12	Formiato de isobutilo	0,387873	0,131575	0,750634	0,389755	1,092813		
13	Acetato de metilo	0,335874	-0,02462	0,527729	0,336345	0,791843	0,331	1,011607
14	Acetato de etilo	0,365901	-0,05570	0,682921	0,372586	1,193898	0,366	1,292848
15	Acetato de propilo	0,399983	-0,09626	0,400410	0,407627	1,064185		
16	Acido acético	0,449249	-0,23344	0,808787	0,460327	2,454553		
17	Acetona	0,320254	-0,08206	0,295883	0,319663	1,309632	0,307	2,044269
18	Silano tetrametílico	0,223243	0,015014	1,526694	0,223219	1,477577		
19	Benceno	0,214904	0,015063	0,683437	0,209873	0,511455	0,210	0,522843
20	Tolueno	0,255712	0,029916	0,841291	0,255150	0,845466	0,262	1,596293
21	Etilbenceno	0,312525	0,014292	0,461633	0,309325	0,494276	0,303	1,057170
22	Ciclohexano	0,212630	0,014249	0,211660	0,822175	0,822175	0,210	0,885424
23	Acido cianhídrico	0,387429	0,012242	1,989620	0,387230	2,375188	0,410	3,393771
24	Metilmercaptano	0,161691	0,015693	0,661478	0,155774	0,404242		
25	Etilmercaptano	0,196127	0,014900	0,834981	0,193682	0,947594		
26	Neopentano	0,219515	0,057151	1,296126	0,219434	1,691389		

Lo anterior debería derivar en predicciones mejores del equilibrio líquido-vapor multicomponente siguiendo una aproximación φ - φ (igualdad de coeficientes de fugacidad en las fases líquido y vapor) y en especial para gas natural y mezclas de gases de refinería, siguiendo las reglas de mezcla tradicionales tipo van der Waals, quedando incluso la posibilidad de utilizar reglas de mezcla diferentes.

Sin embargo, cabe mencionar que para el caso de mezclas tendría que determinarse con base a datos experimentales, nuevos valores para las constantes binarias de interacción k_{ij} específicas para la ecuación PRSV ya que resulta poco probable que aquellas derivadas para la ecuación PR sean las idóneas, ya que de hecho, en principio, deberían ser diferentes.

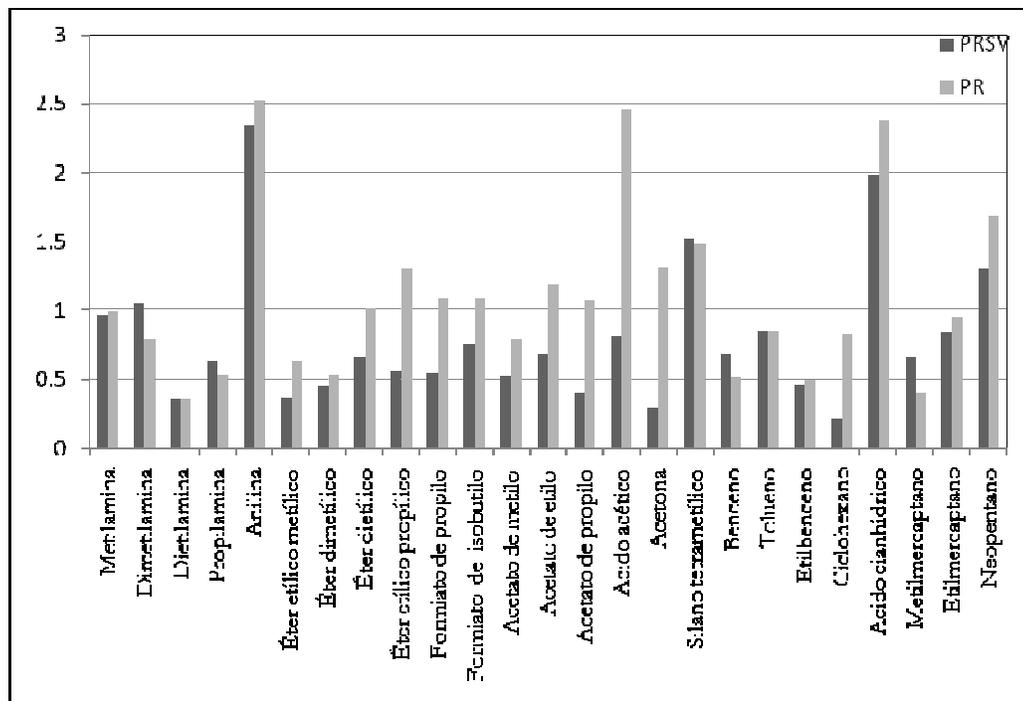


Figura 9: Aminas, ésteres, éteres y otros compuestos. Errores relativos porcentuales medios de la presión de vapor, calculados utilizando constantes optimizadas de PRSV (ω , κ_1) y de PR (ω). Los datos corresponden a aquellos de la Tabla 5.

Notación

a = parámetro de las ecuaciones PR y PRSV; con subíndices, parámetros de interacción binaria de PR y PRSV

A = parámetro dimensional de las ecuaciones PR y PRSV

b = parámetro de las ecuaciones PR y PRSV

B = parámetro adimensional de las ecuaciones PR y PRSV

k = constantes de interacción binaria de PR y PRSV

P = Presión

R = constante universal de los gases

T = Temperatura

y = Fracción molar

z = factor de compresión

Letras griegas

α = función relacionada con el parámetro a de las ecuaciones de PR y PRSV

ω = factor acéntrico

α = función de ω asociada con α en PR; en el caso PRSV, función además de la temperatura reducida

Subíndices

c = se refiere al punto crítico

$calc$ = se refiere a valores calculados

i = se refiere al componente i

j = se refiere al componente j

r = se refiere a propiedades reducidas

Referencias

- [1] Walas, Stanley M., *"Phase Equilibrium in Chemical Engineering"*, Butterworth Publishers, 1985, 57
- [2] Orbey H y S.I. Sandler, *"Modeling Vapor-Liquid Equilibria"*, Cambridge University Press, Cambridge Series in Chemical Engineering, 1998, 20
- [3] Wu, C.H., J.E. Coon y J.R. Cunningham, *"New generalized alpha function for a cubic equation of state Part 1. Peng- Robinson Equation"*, *Fluid Phase Eq.*, 105:49-59
- [4] Orbey H y S.I. Sandler, *"Modeling Vapor-Liquid Equilibria"*, Cambridge University Press, Cambridge Series in Chemical Engineering, 1998, 21
- [5] Perry R.H. y C.H. Chilton, editores, *"Chemical Engineer's Handbook"*, McGraw-Hill, McGraw-Hill Book Co., 5a edición inglés, 1973,3-61

- [6] Smith J.M., H.C. Van Ness y M.M. Abbott, *"Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química"*, McGraw-Hill Book Co., 7a edición, 2005, 680