

Diseño, Simulación, Optimización y Seguridad de Procesos

Estimación de Propiedades termodinámicas

2024

Prof.: Dr. Nicolás J. Scenna

Prof.: Dr. Néstor H. Rodríguez

J.T.P.: Dr. Juan I. Manassaldi

Introducción

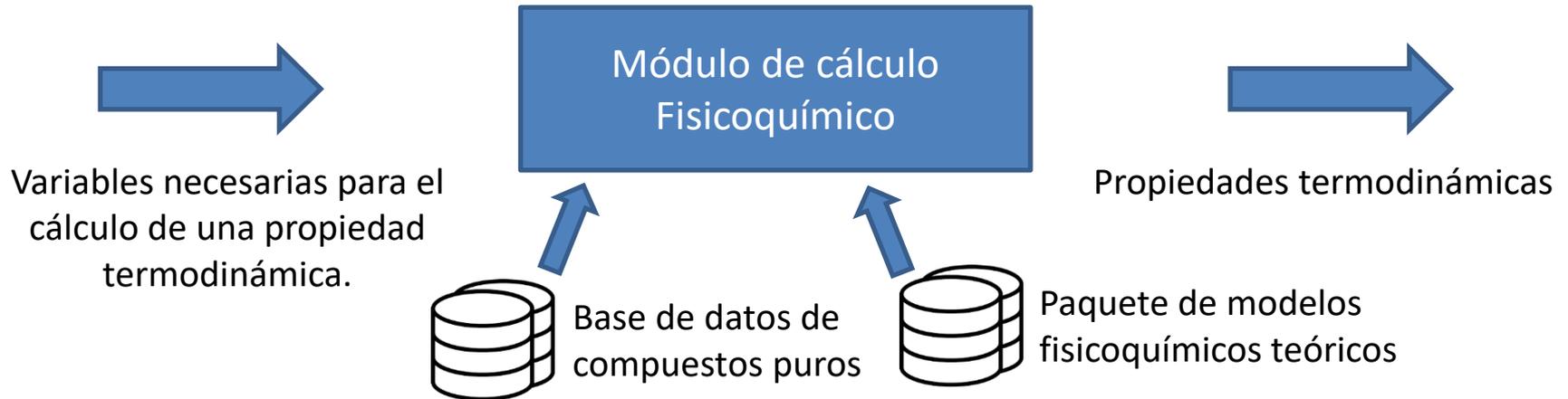
- El desarrollo de la simulación de procesos comenzó en la década de 1960, cuando el hardware y software apropiado estuvo disponible y pudo conectar el notable conocimiento sobre propiedades termodinámicas, equilibrios de fase, equilibrios de reacción, cinética de reacción con las operaciones unitarias particulares.
- Todos los simuladores tienen en común que solo son tan buenos como los modelos fisicoquímicos y los correspondientes parámetros de los modelos disponibles.

Introducción

- La mayoría de los simuladores de proceso proporcionan un banco de datos predeterminado para el usuario, pero finalmente el usuario es el responsable de los parámetros utilizados.
- Resulta importante la correcta elección del modelo fisicoquímico y los parámetros del modelo a utilizar.
- La representación correcta de las propiedades termodinámicas, los equilibrios de fase, la transferencia de masa y las reacciones químicas determinan principalmente la calidad de una simulación.

Introducción

Un paquete de propiedades termodinámicas es una colección de información sobre compuestos químicos y métodos de cálculo específicos dentro de una aplicación para ingeniería química.



Ejemplo:

Resolución de balances de materia y energía
(simulación de un equipo)

T, P y x

$h, s, \text{fases, etc.}$

Módulo de cálculo
Físicoquímico

Introducción

Partes de un paquete fisicoquímico:



Base de datos de
compuestos puros



Almacena toda la información individual de cada uno de los compuestos soportados (constantes y leyes funcionales).



Paquete de modelos
fisicoquímicos teóricos



Almacena la información matemática de cada uno de los modelos fisicoquímicos soportados.

Base de datos de compuestos puros

- Información del compuesto
 - Formula química
 - CAS number
 - Peso molecular
 - Etc.
- Propiedades Críticas:
 - P, T, v y z crítico
 - NBP
 - Etc.
- Otras Propiedades
 - Factor acéntrico
 - Calor de Formación (gas ideal)
 - Energía libre de formación (gas ideal)
 - Entropía absoluta (gas ideal)
 - Etc.
- Parámetros exclusivos de modelos termodinámicos
 - Factor acéntrico de SRK
 - Factor acéntrico de Chaos-Seider
 - UNIQUAC r, q y q'
 - Etc.

CONSTANTES

Dependen fuertemente de la fuente de obtención.

Base de datos de compuestos puros

- Propiedades en función de la temperatura
 - Capacidad calorífica como gas ideal
 - Presión de vapor
 - Calor de vaporización
 - Etc.



Leyes funcionales

- Dependen fuertemente de la fuente de obtención y suelen existir más de una ecuación para una misma propiedad.
- Algunas ecuaciones son basadas en modelos teóricos y otras son simples regresiones.
- La mayoría son funciones de la temperatura y algunas propiedades corresponden al fluido puro saturado.

Propiedades mas utilizadas en simulación de procesos

- Entalpía
- Entropía
- Densidad o volumen
- Fugacidad
- Energía libre de Gibbs
- Energía interna
- Capacidad calorífica
- Conductividad térmica
- Viscosidad
- Etc.

Estimación de Propiedades termodinámicas

En general, las propiedades de interés son cualquiera de las propiedades de energía (U, H, G, A, S) y/o el volumen v.

Se han desarrollado **dos enfoques** termodinámicos a lo largo del tiempo, cuya filosofía es calcular las propiedades como una suma utilizando algún tipo de comportamiento ideal y luego una desviación de la idealidad.

“Residual approach”

- Utiliza la ley de los gases ideales (IG) como comportamiento ideal.
- Las desviaciones de este comportamiento se denominan **propiedades residuales** y se calculan utilizando ecuaciones de estado.
- Estima propiedades en fase vapor y en menor media en fase líquida.

Estimación de Propiedades termodinámicas

“Excess Approach”

- Define una ley de mezclado ideal.
- Propone una forma de encontrar las propiedades de una mezcla suponiendo que se conocen las propiedades de los componentes puros.
- Las propiedades de la mezcla se calculan utilizando la mezcla ideal y las llamadas **propiedades en exceso**.
- Este enfoque se usa principalmente para fases líquidas y es muy potente para mezclas fuertemente no ideales.
- Las propiedades de los componentes puros se pueden calcular utilizando correlaciones o utilizando el enfoque residual.

Resumen

“Residual approach”

Gases ideales puros



Mezcla de gases ideales



Transformación a una mezcla real

También aplica a compuestos puros

“Excess Approach”

Fluidos “reales” puros



Mezcla ideal de fluidos puros



Transformación a una mezcla real

Obviamente solo aplica a mezclas

Resumen

Residual approach

La propiedad termodinámica X (de una mezcla o compuesto puro) se calcula como la suma de la propiedad como gas ideal (X^{IG}) mas un termino residual (X^{res}).

$$X = X^{IG} + X^{res}$$

Excess Approach

La propiedad termodinámica X (de una mezcla) se calcula como la suma de la propiedad como mezcla ideal de compuestos puros (X^{IM}) mas un termino de exceso (X^{ex}).

$$X = X^{IM} + X^{ex}$$

Residual approach

- Cualquier propiedad termodinámica X puede ser calculada de la siguiente manera:

$$X_{T,P} = X_{T_0,P_0}^{IG} + \left[X_{T_0,P}^{IG} - X_{T_0,P_0}^{IG} \right] + \left[X_{T,P}^{IG} - X_{T_0,P}^{IG} \right] + \left[X_{T,P} - X_{T,P}^{IG} \right]$$

$$X_{T,P} = \quad + \quad \left[\quad \right] + \quad \left[\quad \right] + \quad \left[X_{T,P} \right]$$

Estimación de Propiedades termodinámicas

- Cualquier propiedad termodinámica X puede ser calculada de la siguiente manera:

$$X_{T,P} = X_{T_0,P_0}^{IG} + \left[X_{T_0,P}^{IG} - X_{T_0,P_0}^{IG} \right] + \left[X_{T,P}^{IG} - X_{T_0,P}^{IG} \right] + \left[X_{T,P} - X_{T,P}^{IG} \right]$$

- El primer termino corresponde al estado de referencia, que debe ser definido para poder calcular cualquier propiedad.
- Notar que un estado termodinámico está completamente definido cuando se dan la presión (P_0), temperatura (T_0), composición (en nuestro caso igual a la composición de la mezcla para la cual se debe calcular la propiedad) y estado físico (aquí gas ideal).

Estimación de Propiedades termodinámicas

- Cualquier propiedad termodinámica X puede ser calculada de la siguiente manera:

$$X_{T,P} = X_{T_0,P_0}^{IG} + \left[X_{T_0,P}^{IG} - X_{T_0,P_0}^{IG} \right] + \left[X_{T,P}^{IG} - X_{T_0,P}^{IG} \right] + \left[X_{T,P} - X_{T,P}^{IG} \right]$$

Son fáciles de determinar ya que corresponden a cambios en condiciones de gas ideal

Este termino se conoce como propiedad residual.

Algunos autores también lo definen como departure functions. Dependiendo de la bibliografía sus definiciones son similares o tienen una leve diferencia.

Departure Function

- Es una propiedad conceptual y se define como la diferencia entre la propiedad “verdadera” del fluido y la propiedad del fluido en un estado virtual de gas ideal.
- El cálculo se basa en el supuesto de que cuando la presión se reduce a cero, el verdadero comportamiento del fluido converge al comportamiento de gas ideal. Para cualquier propiedad X , excepto el volumen se calculan como:

$$\begin{aligned} X_{T,P}^d &= X_{T,P} - X_{T,P}^{IG} = \int_0^P \left(\left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial X^{IG}}{\partial P} \right)_T \right) dP \\ &= \int_{\infty}^V \left(\left(\frac{\partial X}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial X^{IG}}{\partial V} \right)_T \right) dV + \int_V^{V^{IG}} \left(\frac{\partial X^{IG}}{\partial V} \right)_T dV \end{aligned}$$

- Luego, se utilizan las relaciones de Maxwell para obtener las derivadas parciales de las propiedades.

Departure Function

- Para el caso del volumen se calcula como:

$$v_{T,P}^d = v_{T,P} - v_{T,P}^{IG} = v_{T,P} - \frac{RT}{P}$$

Ejemplo: Entalpía

$$H_{T,P}^d = H_{T,P} - H_{T,P}^{IG} = \int_0^P \left(\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial H^{IG}}{\partial P} \right)_T \right) dP$$

$$dU = \left(C_P - P \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P \right) dT - \left(T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P + P \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T \right) dP$$

$$dH = C_P dT + \left(V - T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P \right) dP$$

$$dA = \left(-S - P \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P \right) dT - P \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T dP$$

$$dG = -S dT + V dP$$

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P dP$$

Ejemplo: Entalpía

$$H_{T,P}^d = H_{T,P} - H_{T,P}^{IG} = \int_0^P \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$$H_{T,P}^d = \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$



Necesito una ecuación de estado explícita en el volumen

Ejemplo: Entalpía (II)

$$H_{T,P}^d = \int_{\infty}^V \left(\left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T - \cancel{\left(\frac{\partial H^{IG}}{\partial V} \right)_T} \right) dV + \int_V^{V^{IG}} \cancel{\left(\frac{\partial H^{IG}}{\partial V} \right)_T} dV$$

$$dU = C_V dT + \left(T \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V - P \right) dV$$

$$dH = \left(C_V + V \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V \right) dT + \left(V \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T + T \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V \right) dV$$

$$dA = -S dT - P dV$$

$$dG = \left(-S + V \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V \right) dT + V \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T dV$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V dV$$

Ejemplo: Entalpía (II)

$$H_{T,P}^d = \int_{\infty}^V \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T dV = \int_{\infty}^V \left[V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dV$$

$$H_{T,P}^d = \int_{\infty}^V V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV + \int_{\infty}^V T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

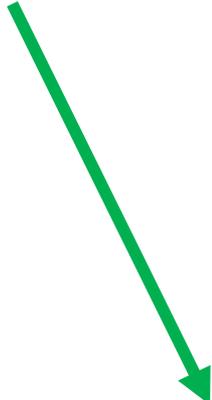
$$H_{T,P}^d = \int_{\infty}^V \left(V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T + P - P \right) dV + \int_{\infty}^V T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

$$H_{T,P}^d = \int_{\infty}^V \left(V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T + P \right) dV + \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV$$

Ejemplo: Entalpía (II)

$$H_{T,P}^d = PV|_{\infty}^V + \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV$$

$$H_{T,P}^d = PV - RT + \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV$$



Necesito una ecuación de estado explícita en la presión

Departure o Residual Function

$$u^{res}(T, P) = \int_0^P \left(v - T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P \right) dP + RT - Pv = \int_{\infty}^v \left(T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v - P \right) dv$$

$$h^{res}(T, P) = \int_0^P \left(v - T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P \right) dP = \int_{\infty}^v \left(T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v - P \right) dv + Pv - RT$$

$$a^{res}(T, P) = \int_0^P \left(v - \frac{RT}{P} \right) dP + RT - Pv = \int_{\infty}^v \left(-P + \frac{RT}{v} \right) dv - RT \ln \frac{Pv}{RT}$$

$$g^{res}(T, P) = \int_0^P \left(v - \frac{RT}{P} \right) dP = \int_{\infty}^v \left(-P + \frac{RT}{v} \right) dv - RT \ln \frac{Pv}{RT} + Pv - RT$$

$$s^{res}(T, P) = \int_0^P \left(- \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P + \frac{R}{P} \right) dP = \int_{\infty}^v \left(\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v - \frac{R}{v} \right) dv + R \ln \frac{Pv}{RT}$$

Estimación de Propiedades termodinámicas

- En las propiedades calóricas, sólo tienen significado las variaciones.
- Cualquier tabla de propiedades calóricas debe tener definido un punto de referencia donde la propiedad sea cero o tome algún valor determinado.
- En simuladores de proceso se toma la entalpía estándar de formación como estado de referencia:

$$h_{ref} (T_0 = 298.15 K, P_0 = 1.01325 bar, gas ideal) = \Delta H_f^0$$

- De manera análoga define una entropía de referencia:

$$S_{ref} = S_{abs} (T_0, P_0, gas ideal)$$

Entalpía y Entropía (Residual approach - compuestos puros)

$$X_{T,P} = X_{T_0,P_0}^{IG} + \left[X_{T_0,P}^{IG} - X_{T_0,P_0}^{IG} \right] + \left[X_{T,P}^{IG} - X_{T_0,P}^{IG} \right] + \left[X_{T,P} - X_{T,P}^{IG} \right]$$

$$H_{T,P} = \Delta H_f^0 + \left(\cancel{H_{T_0,P}^{IG}} - \cancel{H_{T_0,P_0}^{IG}} \right) + \left(H_{T,P}^{IG} - H_{T_0,P}^{IG} \right) + \left(H_{T,P} - H_{T,P}^{IG} \right)$$

$$\int_{T_0}^T cp^{IG} dT$$



Departure Function

Entalpía y Entropía (Residual approach - compuestos puros)

$$H_{T,P} = \Delta H_f^0 + \left(\cancel{H_{T_0,P}^{IG}} - \cancel{H_{T_0,P_0}^{IG}} \right) + \left(H_{T,P}^{IG} - H_{T_0,P}^{IG} \right) + \left(H_{T,P} - H_{T,P}^{IG} \right)$$

$\int_{T_0}^T cp^{IG} dT$

$H_{T,P}^d$

$$H_{T,P} = \Delta H_f^0 + \int_{T_0}^T cp^{IG} dT + H_{T,P}^d$$

Entalpía y Entropía (Residual approach - compuestos puros)

$$X_{T,P} = X_{T_0,P_0}^{IG} + \left[X_{T_0,P}^{IG} - X_{T_0,P_0}^{IG} \right] + \left[X_{T,P}^{IG} - X_{T_0,P}^{IG} \right] + \left[X_{T,P} - X_{T,P}^{IG} \right]$$

$$S_{T,P} = S_0^{IG} + \left(S_{T_0,P}^{IG} - S_{T_0,P_0}^{IG} \right) + \left(S_{T,P}^{IG} - S_{T_0,P}^{IG} \right) + \left(S_{T,P} - S_{T,P}^{IG} \right)$$


$$-R \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$


$$\int_{T_0}^T \frac{cp^{IG}}{T} dT$$


$$S_{T,P}^d$$

$$S_{T,P} = S_0^{IG} - R \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + \int_{T_0}^T \frac{cp^{IG}}{T} dT + S_{T,P}^d$$

Entalpía y Entropía (Residual approach - compuestos puros)

$$H_{T,P} = \Delta H_f^0 + \int_{T_0}^T cp^{IG} dT + H_{T,P}^d$$

$$H_{T,P}^{IG} = \Delta H_f^0 + \int_{T_0}^T cp^{IG} dT \longrightarrow H_{T,P} = H_{T,P}^{IG} + H_{T,P}^d$$

$$S_{T,P} = S_0^{IG} - R \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + \int_{T_0}^T \frac{cp^{IG}}{T} dT + S_{T,P}^d$$

$$S_{T,P}^{IG} = S_0^{IG} - R \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + \int_{T_0}^T \frac{cp^{IG}}{T} dT \longrightarrow S_{T,P} = S_{T,P}^{IG} + S_{T,P}^d$$

Entalpía y Entropía (Residual approach - Mezclas)

$$H_{T,P}^m = H_{T,P}^{m,IG} + H_{T,P}^{m,d}$$

Entalpía "departure" de la mezcla.
Se calcula con la EOS que representa a la mezcla

$$H_{T,P}^{m,IG} = \sum_{i=1:n} x_i H_{i,T,P}^{IG}$$

Entalpía de cada componente puro como gas ideal.

$$H_{i,T,P}^{IG} = \Delta H_{i,f}^0 + \int_{T_0}^T cp_i^{IG} dT$$

Entalpía y Entropía (Residual approach - Mezclas)

$$S_{T,P}^m = S_{T,P}^{m,IG} + S_{T,P}^{m,d}$$

Entropía “departure” de la mezcla.
Se calcula con la EOS que representa a la mezcla

$$S_{T,P}^{m,IG} = \sum_{i=1:n} x_i S_{i,T,P}^{IG} - R \sum_{i=1:n} x_i \ln(x_i)$$

Entropía de mezclado ideal

$$S_{i,T,P}^{IG} = S_{i,0}^{IG} - R \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + \int_{T_0}^T \frac{cp_i^{IG}}{T} dT$$

Entalpía y Entropía (Residual approach)

- Para unificar nomenclaturas siempre hablaremos de mezclas ya que un compuesto puro es una mezcla de composición unitaria.
- Para calcular la entalpía y/o entropía de un compuesto primero se debe calcular en estado ideal y luego sumarle su función departure/residual.
- Si se asume comportamiento ideal la función departure es cero y la entalpía y/o entropía de la mezcla es igual a la ideal.

$$H_{T,P} = H_{T,P}^{IG} + H_{T,P}^d$$

$$S_{T,P} = S_{T,P}^{IG} + S_{T,P}^d$$

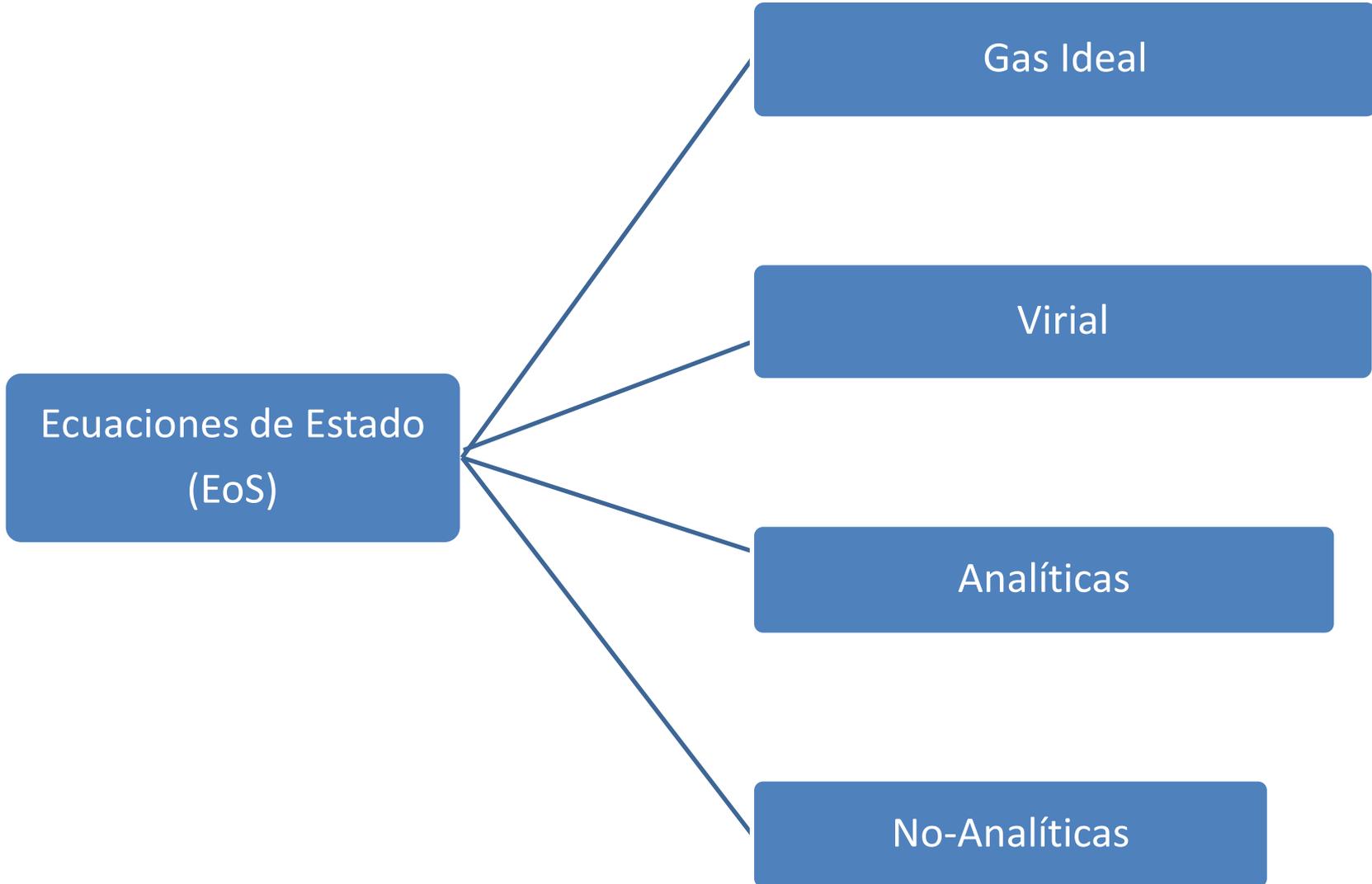
Ecuaciones de estado

- El comportamiento PvT de una sustancia pura puede ser descrito por las llamadas ecuaciones de estado (EoS).
- Una ecuación de estado es una relación algebraica entre P , v y T .
- Pueden ser formuladas de diferentes maneras, por ejemplo, explícitas en el volumen o, más comúnmente, explícitas de la presión:

$$v = f(T, P) \quad P = f(T, v)$$

- Una ecuación de estado combinada con las correlaciones termodinámicas generales ofrece la posibilidad de calcular todas las propiedades termodinámicas de una sustancia.

Ecuaciones de estado



Gas ideal

$$Pv = RT \quad \text{o} \quad PV = n_T RT$$

- El gas ideal es un modelo de sustancia ficticio.
- Se considera que las moléculas no tienen volumen propio y no ejercen fuerzas intermoleculares.
- No hay sustancia que cumpla estas condiciones, pero el modelo de gas ideal juega un papel importante como punto de partida para la descripción del comportamiento PvT de los gases.
- Las sustancias reales se comportan muy similares a los gases ideales cuando la presión se aproxima a valores de cero:

$$P \rightarrow 0; v \rightarrow \infty$$

Ecuación Virial de estado

- Las propiedades volumétricas de un fluido puro en un estado dado se expresan comúnmente con el factor de compresibilidad z :

$$z = \frac{Pv}{RT} \quad \text{o} \quad Pv = zRT$$

- La ecuación virial es una serie polinómica en presión o en volumen inverso.

$$z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad \text{Berlin form}$$

$$z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad \text{Leiden form}$$

- Por definición, los coeficientes viriales B, C, \dots o B', C', \dots de las sustancias puras solo dependen de la temperatura.

Ecuaciones analíticas de estado

- El término "ecuación analítica de estado" implica que la función contiene potencias de v no mayores que cuatro.
- La mayoría de las expresiones son del tipo cúbicas y se agrupan en las llamadas ecuaciones cúbicas de estado.
- Las llamadas EoS cúbicas son muy populares en simulación de procesos debido a su robustez y su simple extensión a mezclas.
- Se basan en la ecuación de estado de van der Waals de más de 100 años.
- Es posible formular todas las EoS cúbicas posibles en una sola forma general con un total de cuatro parámetros:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\Theta}{(V^2 + \delta V + \varepsilon)}$$

Parametrización de las EoS cúbicas

EoS/Eq. (4-6.1) Parameter	δ	ε	Θ	# Parameters ⁺	Generalized?#
van der Waals (1890)	0	0	a	2: a, b	$Y(T_c, P_c)$
Redlich and Kwong (1949)	b	0	$a/T_r^{0.50}$	2: a, b	$Y(T_c, P_c)$
Wilson (1964)	b	0	$a\alpha(T_r)$	3: $a, b, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, \omega)$
Soave (1972)	b	0	$a\alpha(T_r)$	3: $a, b, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, \omega)$
Fuller (1976)	bc	0	$a\alpha(T_r)$	4: $a, b, c, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, Z_c, \omega)$
Peng and Robinson (1976)	$2b$	$-b^2$	$a\alpha(T_r)$	3: $a, b, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, \omega)$
Martin (1979)	$0.25 - 2b$	$(0.125 - b)^2$	a/T_r^n	3: a, b, n	N(2)
Soave (1979)	b	0	$a\alpha(T_r)$	4: $a, b, \alpha(2)$	N(2)
Patel and Teja (1982)	$b + c$	$-bc$	$a\alpha(T_r)$	4: $a, b, c, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, \omega), N(1)$
Peneloux, et al. (1982)	$b + 3c$	$2c^2$	$a\alpha(T_r)$	4: $a, b, c, \alpha(1)$	N(1)
Adachi, et al. (1983)	$b_3 - b_2$	$-b_2b_3$	$a\alpha(T_r)$	5: $a, b, b_2, b_3, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, \omega)$
Mathias (1983)	b	0	$a\alpha(T_r)$	4: $a, b, \alpha(2)$	N(1)
Mathias and Copeman (1983)	$2b$	$-b^2$	$a\alpha(T_r)$	5: $a, b, \alpha(3)$	N(3)
Soave (1984)	$2c$	c^2	$a\alpha(T_r)$	4-5: $a, b, c, \alpha(1-2)$	$Y(T_c, P_c, \omega), N(2)$
Adachi, et al. (1985)	$2c$	$-c^2$	$a\alpha(T_r)$	4: $a, b, c, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, \omega)$
Stryjek and Vera (1986)	$2b$	$-b^2$	$a\alpha(T_r)$	4: $a, b, \alpha(2)$	N(2)
Trebble and Bishnoi (1987)	$b + c$	$-bc - d^2$	$a\alpha(T_r)$	6: $a, b(2), c, d, \alpha(1)$	N(2)
Mathias, et al. (1989)	$2b + 3c$	$2c^2 - b^2$	$a\alpha(T_r)$	6: $a, b, c, \alpha(3)$	N(4)
Rogalski, et al. (1990) ^{&}	$\gamma(b - c)$	$c[\gamma(b - c) + c]$	$a\alpha(T_r)$	5: $a, b, c, \alpha(2)$	N(3)
Twu, et al. (1992)	$4b + c$	bc	$a\alpha(T_r)$	6: $a, b, c, \alpha(3)$	N(3)
Soave (1993)	b	0	$a\alpha(T_r)$	3-4: $a, b, \alpha(1-2)$	N(1-2)
Twu, et al. (1995)	$2b$	$-b^2$	$a\alpha(T_r)$	3: $a, b, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, \omega)$
Stamateris and Olivera-Fuentes (1995)	0	0	$a\alpha(T_r)$	4: $a, b, \alpha(2)$	N(2)
Patel (1996)	$b + c$	$-bc$	$a\alpha(T_r)$	6: $a, b, c, \alpha(3)$	N(4)
Zabaloy and Vera (1996, 1998)	$2b$	$-b^2$	$a\alpha(T_r)$	6-8: $a, b, \alpha(4-6)$	N(3-6)

Tabla 4-6

Poling, B., Prausnitz, J., y Connell, J.O. (2000). The Properties of Gases and Liquids (McGraw Hill Professional).

Parametrización de las EoS cúbicas

EoS	$\alpha(T_r)^*$	# Parameters*
van der Waals (1890)	1	0
Redlich Kwong (1949)	$1/T_r^{1/2}$	0
Wilson (1964)	$[1 + (1.57 + 1.62\omega)(1/T_r - 1)]T_r$	$1(\omega)$
Soave (1972); Fuller (1976)	$[1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$	$1(\omega)$
Peng and Robinson (1976)	$[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.2699\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$	$1(\omega)$
Martin (1979)	$1/T_r^n$	$1(n)$
Soave (1979)	$[1 + (1 - T_r)(m + n/T_r)]$	$2(m, n)$
Patel and Teja (1982)	$\{1 + F[1 - (T_r)^{1/2}]\}^2$	$1(F)$
Patel and Teja (1982)	$[1 + (0.452413 + 1.38092\omega - 0.295937\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$	$1(\omega)$
Peneloux, et al. (1982)	$[1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$	$1(\omega)$
Adachie, et al. (1983)	$[1 + (0.407 + 1.3787\omega - 0.2933\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$	$1(\omega)$
Mathias (1983)	$[1 + (0.48508 + 1.55191\omega - 0.15613\omega^2)(1 - T_r^{1/2}) - p(1 - T_r)(0.7 - T_r)]^2$	$2(\omega, p)$
Mathias and Copeman (1983); Mathias, et al. (1989)	$[1 + c_1(1 - T_r^{1/2}) + c_2(1 - T_r^{1/2})^2 + c_3(1 - T_r^{1/2})^3]^2$	$3(c_1, c_2, c_3)$
Soave (1984)	$[1 + (1 - T_r)(m + n/T_r)]$	$2(m, n)$
Soave (1984)	$[1 + (0.4998 + 1.5928\omega - 0.19563\omega^2 + 0.025\omega^3)(1 - T_r^{1/2})]^2$	$1(\omega)$
Adachie et al. (1985)	$[1 + (0.26332 + 1.7379\omega - 1.2990\omega^2 + 1.5199\omega^3)(1 - T_r^{1/2})]^2$	$1(\omega)$
Stryjek and Vera (1986)	$[1 + (0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3)(1 - T_r^{1/2}) + \kappa_1(1 - T_r)(0.7 - T_r)]^2$	$2(\omega, \kappa_1)$
Treble and Bishnoi (1987)	$\exp[q_1(1 - T_r)]$	$1(q_1)$
Rogalski, et al. (1990)	$a(T_r, T_b, m)^+$	$2(T_b, m)$
Twu, et al. (1992)	$T_r^{N(M-1)} \exp[L(1 - T_r^{NM})]$	$3(L, M, N)$
Soave (1993)	$1 + n(1 - T_r^{1/2})^2 + m(1 - T_r)$	$2(m, n)$
Soave (1993)	$1 + (2.756m - 0.7)(1 - T_r^{1/2})^2 + m(1 - T_r); m = 0.484 + 1.515\omega - 0.44\omega^2$	$1(\omega)$
Twu, et al. (1995)	$T_r^{-0.171813} \exp[0.125283(1 - T_r^{1.77634})] + \omega\{T_r^{-0.607352} \exp[0.511614(1 - T_r^{2.20517})] - T_r^{-0.171813} \exp[0.125283(1 - T_r^{1.77634})]\}$	$1(\omega)$
Stamateria Olivera-Fuentes (1995)	$1 + \frac{m}{n-1} (1 - T_r^{1-n})$	$2(m, n)$
Patel (1996)	$1 + c_1(T_r - 1) + c_2(T_r^{1/2} - 1) + c_3(T_r^N - 1)$	$4(c_1, c_2, c_3, N)$
Zabaloy and Vera (1998)	$1 + C_1 T_r \ln T_r + C_2(T_r - 1) + C_3(T_r^2 - 1)$	$3(C_1, C_2, C_3)$

Tabla 4-7

Poling, B., Prausnitz, J., y Connell, J.O. (2000). The Properties of Gases and Liquids (McGraw Hill Professional).

Mas frecuentes (vdW, RK, SRK y PR)

EoS	Θ	δ	ε	a	b
van der Waals	a	0	0	$\frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$	$\frac{RT_c}{8P_c}$
Redlich-Kwong (RK)	$\frac{a}{T_r^{1/2}}$	b	0	$\frac{0.42748 R^2 T_c^2}{P_c}$	$\frac{0.08664 RT_c}{P_c}$
Soave-Redlich-Kwong (SRK)	$a\alpha(T_r)$	b	0	$\frac{0.42748 R^2 T_c^2}{P_c}$	$\frac{0.08664 RT_c}{P_c}$
Peng-Robinson (PR)	$a\alpha(T_r)$	$2b$	$-b^2$	$\frac{0.45724 R^2 T_c^2}{P_c}$	$\frac{0.07780 RT_c}{P_c}$

EoS	$\alpha(T_r)$
Soave-Redlich-Kwong (SRK)	$\left[1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{1/2})\right]^2$
Peng-Robinson (PR)	$\left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.2699\omega^2)(1 - T_r^{1/2})\right]^2$

Polinomio cúbico de z

- Las EoS cúbicas frecuentemente son reformuladas a un polinomio cúbico de z :

$$z^3 + (\delta' - B' - 1)z^2 + [\Theta' + \varepsilon' - \delta'(B' + 1)]z - [\varepsilon'(B' + 1) + \Theta'B'] = 0$$

$$B' = \frac{bP}{RT} \quad \delta' = \frac{\delta P}{RT} \quad \Theta' = \frac{\Theta P}{(RT)^2} \quad \varepsilon' = \varepsilon \left(\frac{P}{RT} \right)^2$$

- La raíz mas pequeña y mas grande corresponden al estado liquido y vapor respectivamente. La raíz restante carece de significado físico.

Ejemplo: Peng - Robinson

$$\Theta = a\alpha(T_r) \quad \varepsilon = -b^2 \quad \delta = 2b \quad P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\Theta}{(V^2 + \delta V + \varepsilon)}$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\Theta}{(V^2 + 2bV - b^2)}$$

$$a = \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c}$$

$$b = \frac{0.07780RT_c}{P_c}$$

$$\alpha(T) = \left[1 + \left(0.37464 + 1.54226\omega - 0.2699\omega^2 \right) \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2$$

Ejemplo: Polinomio de z (PR)

$$z^3 + (\delta' - B' - 1)z^2 + [\Theta' + \varepsilon' - \delta'(B' + 1)]z - [\varepsilon'(B' + 1) + \Theta'B'] = 0$$

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

$$\Theta = a\alpha(T_r)$$

$$\delta' = \frac{\delta P}{RT} = \frac{2bP}{RT} = 2B'$$

$$\delta = 2b$$

$$\Theta' = \frac{\Theta P}{(RT)^2} = \frac{a\alpha(T_r)P}{(RT)^2}$$

$$\varepsilon = -b^2$$

$$\varepsilon' = \varepsilon \left(\frac{P}{RT} \right)^2 = -b^2 \left(\frac{P}{RT} \right)^2 = -B'^2$$

$$z^3 + (2B' - B' - 1)z^2 + [\Theta' - B'^2 - 2B'(B' + 1)]z - [-B'^2(B' + 1) + \Theta'B'] = 0$$

$$z^3 + (B' - 1)z^2 + (\Theta' - 3B'^2 - 2B')z + (B'^3 + B'^2 - \Theta'B') = 0$$

Ecuaciones no-analíticas de estado

- La capacidad de cálculo y la regresión de parámetros con expresiones complicadas ha introducido niveles crecientes de complejidad y número de parámetros ajustables.
- Benedict, Webb y Rubin (BWR) realizaron una primera aproximación a EoS de mayor precisión utilizando ocho parámetros ajustables.
- Otros términos y parámetros fueron introducidos posteriormente por otros autores para formular las EoS de Benedict-Webb-Rubin modificadas (MBWR).

Benedict-Webb-Rubin modificadas (mBWR)

$$P = \sum_{n=1}^9 a_n \rho^n + \exp(-\rho_r^2) \sum_{n=10}^{15} a_n \rho^{2n-17}$$

$$a_1 = RT$$

$$a_2 = b_1 T + b_2 T^{1/2} + b_3 + b_4/T + b_5/T^2$$

$$a_3 = b_6 T + b_7 + b_8 T + b_9/T^2$$

$$a_4 = b_{10} T + b_{11} + b_{12}/T$$

$$a_5 = b_{13}$$

$$a_6 = b_{14}/T + b_{15}/T^2$$

$$a_7 = b_{16}/T$$

$$a_8 = b_{17}/T + b_{18} T^2$$

$$a_9 = b_{19}/T^2$$

$$a_{10} = b_{20}/T^2 + b_{21}/T^3$$

$$a_{11} = b_{22}/T^2 + b_{23}/T^4$$

$$a_{12} = b_{24}/T^2 + b_{25}/T^3$$

$$a_{13} = b_{26}/T^2 + b_{27}/T^4$$

$$a_{14} = b_{28}/T^2 + b_{29}/T^3$$

$$a_{15} = b_{30}/T^2 + b_{31}/T^3 + b_{32}/T^4$$

Discusión sobre las EoS

- En el límite de baja densidad, todas se reducen a la ley del gases ideales.
- Las principales diferencias entre la multitud de formas son la complejidad computacional y la calidad de los resultados a altas presiones, para líquidos, sustancias polares y asociadas y polímeros.
- Las ecuaciones de estado fueron limitadas previamente a las propiedades de la fase de vapor, sin embargo ahora se aplican comúnmente a la fase líquida.
- La ecuación virial truncada es simple pero sólo puede utilizarse para la fase de vapor.
- Las EoS cúbicas son elegidas a menudo porque la precisión es adecuada y la solución analítica (o numérica) para las densidades de fase no es demasiado exigente.
- Ninguna ecuación de estado debe ser extrapolada fuera del rango de temperatura y presión para la cual ha sido probada.
- Para sustancias polares y asociadas, se deben utilizar métodos basado en cuatro o más parámetros.

Ejemplo: Metano a 3 bar y 350 K (PR)

$$T_c = 190.69900 \text{ K}; P_c = 46.40680 \text{ bar}; \omega = 1.14984 \times 10^{-2}; R = 83.14472 \frac{\text{cm}^3 \text{ bar}}{\text{mol K}}$$

PCD

$$a = \frac{0.45724 R^2 T_c^2}{P_c} = 2.47702 \times 10^6 \frac{\text{cm}^6 \text{ bar}}{\text{mol}^2}$$

$$b = \frac{0.07780 R T_c}{P_c} = 26.58160 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = 1.83535$$

$$\alpha(T_r) = \left[1 + \left(0.37464 + 1.54226\omega - 0.2699\omega^2 \right) \left(1 - T_r^{1/2} \right) \right]^2 = 0.74101$$

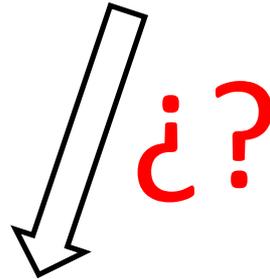
$$B' = \frac{bP}{RT} = 2.74031 \times 10^{-3}$$

$$\Theta' = \frac{a\alpha(T_r)P}{(RT)^2} = 6.50229 \times 10^{-3}$$

Ejemplo: Metano a 3 bar y 350 K (PR)

$$z^3 + (B' - 1)z^2 + (\Theta' - 3B'^2 - 2B')z + (B'^3 + B'^2 - \Theta' B') = 0$$

$$z^3 - 0.99726z^2 + 9.99147 \times 10^{-4} z - 1.02884 \times 10^{-5} = 0$$



Técnica para resolver
ecuaciones cúbicas de
estado

MSA
Matemática Superior Aplicada

Ejemplo: Metano a 3 bar y 350 K (PR)

$$z^3 - 0.99726z^2 + 9.99147 \times 10^{-4} z - 1.02884 \times 10^{-5} = 0$$

$$f = z^3 - 0.99726z^2 + 9.99147 \times 10^{-4} z - 1.02884 \times 10^{-5}$$

$$f' = 3z^2 - 2 \times 0.99726z + 9.99147 \times 10^{-4}$$

$$f'' = 6z - 2 \times 0.99726$$

$$z^{(0)} = 1 \rightarrow z^{(1)} = 0.99624 \rightarrow z^{(2)} = 0.99627 \rightarrow z^{(3)} = 0.99627$$

$$D = (\alpha_1 + a)^2 - 4(b + \alpha_1(\alpha_1 + a)) = -4.03228 \times 10^{-5} \quad |e_r| \leq 10^{-8}$$

$$z_v = 0.996267165132354$$

$$z_v = 0.996267091314597 \text{ (HYSYS)}$$

Ejemplo: Propano saturado a 300 K

$$T_c = 369.89801 \text{ K}; P_c = 42.56660 \text{ bar}; \omega = 0.15240; R = 83.14472 \frac{\text{cm}^3 \text{ bar}}{\text{mol K}}$$

$$P_{sat} = 9.98316 \text{ bar}$$

$$\alpha_1 = 0.81550$$

$$D = 8.60856 \times 10^{-3} \left\{ \begin{array}{l} \alpha_2 = 0.12740 \\ \alpha_3 = 3.46215 \times 10^{-2} \end{array} \right.$$

$$z_v = 0.81550 \left\{ \begin{array}{l} v_v = z_v RT / P \end{array} \right.$$

$$z_l = 3.46215 \times 10^{-2} \left\{ \begin{array}{l} v_l = z_l RT / P \end{array} \right.$$

	v_l	v_v
Peng-Robinson	86.58048 cm ³ mol ⁻¹	2037.06729 cm ³ mol ⁻¹
Lemmon, et al. (1998)	90.077 cm ³ mol ⁻¹	2036.5 cm ³ mol ⁻¹
Error %	3,88%	0,0278%

Reglas de mezclado para EoS cúbicas

- El concepto de una mezcla de un fluido es que, para una composición fija, las propiedades de la mezcla y sus variaciones con T y P son las mismas que para un componente puro con valores de parámetros apropiados.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\Theta}{(V^2 + \delta V + \varepsilon)} \quad \rightarrow \quad P = \frac{RT}{V-b_m} - \frac{\Theta_m}{(V^2 + \delta_m V + \varepsilon_m)}$$

$$Q_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j Q_{ij}$$

Regla de mezclado del parámetro Q

Q_{ii} Parámetro Q del compuesto puro

Q_{ij} Regla de combinación

Reglas frecuentes de combinación

- Basadas en la media aritmética:

$$Q_{ij} = \frac{Q_{ii} + Q_{jj}}{2} \quad Q_{ij} = l_{ij} \frac{Q_{ii} + Q_{jj}}{2} \quad Q_{ij} = (1 - l_{ij}) \frac{Q_{ii} + Q_{jj}}{2}$$
$$l_{ii} = 1 \quad l_{ii} = 0$$

- Basadas en la media geométrica:

$$Q_{ij} = \sqrt{Q_{ii} Q_{jj}} \quad Q_{ij} = k_{ij} \sqrt{Q_{ii} Q_{jj}} \quad Q_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{Q_{ii} Q_{jj}}$$
$$k_{ii} = 1 \quad k_{ii} = 0$$

- Se pueden definir reglas particulares de combinación

Ejemplo: Peng - Robinson

$$a_i = \frac{0.45724R^2T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \quad \alpha_i(T) = \left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.2699\omega_i^2) \left(1 - \sqrt{T/T_{c,i}} \right) \right]^2$$

$$b_i = \frac{0.07780RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad \Theta_i = a_i\alpha_i$$

$$P = \frac{RT}{V - b_m} - \frac{\Theta_m}{(V^2 + 2b_mV - b_m^2)}$$

- Reglas de combinación y mezclado utilizadas:

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad \xrightarrow{b_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j b_{ij}} \quad b_m = \sum_{i=1}^n y_i b_i$$

$$\Theta_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{\Theta_i \Theta_j} \quad \xrightarrow{\Theta_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j \Theta_{ij}} \quad \Theta_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j (1 - k_{ij}) \sqrt{\Theta_i \Theta_j}$$

Ejemplo: Peng - Robinson

- Extensión de Peng-Robinson a mezclas:

$$a_i = \frac{0.45724R^2T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \quad b_i = \frac{0.07780RT_{c,i}}{P_{c,i}}$$

$$\alpha_i(T) = \left[1 + \left(0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.2699\omega_i^2 \right) \left(1 - \sqrt{T/T_{c,i}} \right) \right]^2$$

$$\Theta_i = a_i\alpha_i$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n y_i b_i$$

$$\Theta_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j (1 - k_{ij}) \sqrt{\Theta_i \Theta_j}$$

$$P = \frac{RT}{V - b_m} - \frac{\Theta_m}{\left(V^2 + 2b_m V - b_m^2 \right)}$$

Ejemplo: Peng - Robinson

- Polinomio cubico de Peng-Robinson para mezclas:

$$B'_m = \frac{b_m P}{RT}$$

$$\Theta'_m = \frac{\Theta_m P}{(RT)^2}$$

$$z^3 + (B'_m - 1)z^2 + (\Theta'_m - 3B_m'^2 - 2B'_m)z + (B_m'^3 + B_m'^2 - \Theta'_m B'_m) = 0$$

- La ventaja de las ecuaciones de estado es que se opera sobre ella de manera similar que para un compuesto puro pero utilizando los nuevo parámetros según las reglas de mezclado y combinación elegidas.

Evaluación de las funciones departure a partir de EoS cúbicas

- Las EoS permiten realizar las integrales y obtener la expresión matemática de las funciones departure.

$$\frac{H^d}{RT} = \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V \right] \frac{dV}{V} + Z - 1 \quad \frac{S^d}{R} = \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V \right] \frac{dV}{V} - \int_{\infty}^V [1 - Z] \frac{dV}{V} - \ln(Z)$$

- Entalpía departure:**

$$\frac{H^d}{RT} = \frac{(\Theta - T(d\Theta/dT))}{RT(\delta^2 - 4\varepsilon)^{1/2}} \ln \left(\frac{2V + \delta - (\delta^2 - 4\varepsilon)^{1/2}}{2V + \delta + (\delta^2 - 4\varepsilon)^{1/2}} \right) + Z - 1$$

- Entropía departure:**

$$\frac{S^d}{R} = \frac{-(d\Theta/dT)}{R(\delta^2 - 4\varepsilon)^{1/2}} \ln \left(\frac{2V + \delta - (\delta^2 - 4\varepsilon)^{1/2}}{2V + \delta + (\delta^2 - 4\varepsilon)^{1/2}} \right) + \ln(Z(1 - b/V))$$

Entalpía departure utilizando PR

- Introduciendo los parámetros correspondientes a Peng-Robinson se obtienen las expresiones finales para el calculo de las propiedades departure.
- Entalpía departure utilizando PR:

$$H^d = \frac{(\Theta - T(d\Theta/dT))}{2\sqrt{2}b} \ln \left(\frac{Z + B'(1 - \sqrt{2})}{Z + B'(1 + \sqrt{2})} \right) + RT(Z - 1)$$

$$\Theta = a\alpha(T_r) \rightarrow \frac{d\Theta}{dT} = a \frac{d\alpha(T_r)}{dT}$$

$$\frac{d\alpha(T_r)}{dT} = \sqrt{\alpha(T_r)} \left[-\left(0.37464 + 1.54226\omega - 0.2699\omega^2\right) \frac{1}{\sqrt{T T_c}} \right]$$

Entropía departure utilizando PR

- Entropía departure utilizando PR:

$$S^d = \frac{-(d\Theta/dT)}{2\sqrt{2}b} \ln \left(\frac{Z + B'(1 - \sqrt{2})}{Z + B'(1 + \sqrt{2})} \right) + R \ln(Z - B')$$

$$\Theta = a\alpha(T_r) \rightarrow \frac{d\Theta}{dT} = a \frac{d\alpha}{dT}$$

$$\frac{d\alpha(T_r)}{dT} = \sqrt{\alpha(T_r)} \left[-(0.37464 + 1.54226\omega - 0.2699\omega^2) \frac{1}{\sqrt{T T_c}} \right]$$

Ejemplo: Calculo de la Entalpía del n-Butano

Se desea calcular la entalpía del Butano a 350 K y 1.01325 bar utilizando Peng Robinson.

$$\Delta H_f^0 = -125790 \text{ J/mol}$$

$$S_0^{IG} = 309.910 \text{ J/(mol K)}$$

$$T_c = 425.12 \text{ K}$$

$$P_c = 37.96 \text{ bar}$$

$$\omega = 0.199$$

$$R = 8.314472 \text{ J/(mol K)}$$

$$cp^{IG} \left[\text{J/(mol K)} \right] = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4$$

$$a = 46.120$$

$$b = 0.046029$$

$$c = 6.699 \times 10^{-4}$$

$$d = -8.7892 \times 10^{-7}$$

$$e = 3.4372 \times 10^{-10}$$

Ejemplo: Calculo de la Entalpía del n-Butano en estado vapor

Se desea calcular la entalpía del Butano a 350 K y 1.01325 bar utilizando Peng Robinson.

1- Entalpía como gas ideal

$$H_{i,T,P}^{IG} = \Delta H_{i,f}^0 + \int_{298.15}^T cp_i^{IG} dT = -125790.00 + 5458.58805 = -120331.41195 \frac{J}{mol}$$

$$H_{T,P}^{IG} = \sum_i x_i H_{i,T,P}^{IG} = -120331.41195 \frac{J}{mol}$$

2- Entalpía Departure

$$H^d = \frac{(\Theta - T(d\Theta/dT))}{2\sqrt{2}b} \ln \left(\frac{Z + B'(1 - \sqrt{2})}{Z + B'(1 + \sqrt{2})} \right) + RT(Z - 1)$$

Ejemplo: Calculo de la Entalpía del n-Butano

2- Entalpía Departure. Se debe resolver la ecuación de Peng Robinson

$$z^3 - 0.997477603z^2 + 0.015250039z - 4.48612 \times 10^{-5} = 0$$

$$\alpha_1 = 0.981994466$$

$$\alpha_2 = 0.011516231$$

$$\alpha_3 = 0.003966906$$

$$\begin{cases} z_v = 0.981994466 \\ z_l = 0.003966906 \end{cases}$$

$$H^d = -146.853284$$

3- Entalpía del n-Butano a 350 K y 1.01325 bar

$$H_{T,P} = H_{T,P}^{IG} + H_{T,P}^d$$

$$H_{T,P} = -120331.41195 - 146.853284 = -120478.26523 \text{ J/mol}$$

Ejercicio: Mezcla n-Pentano y n-Hexano

Se desea conocer la entalpía y entropía de una mezcla equimolar de n-Pentano y n-Hexano a 300 K y 1.01325 bar utilizando Peng Robinson (La mezcla se encuentra en fase líquida).

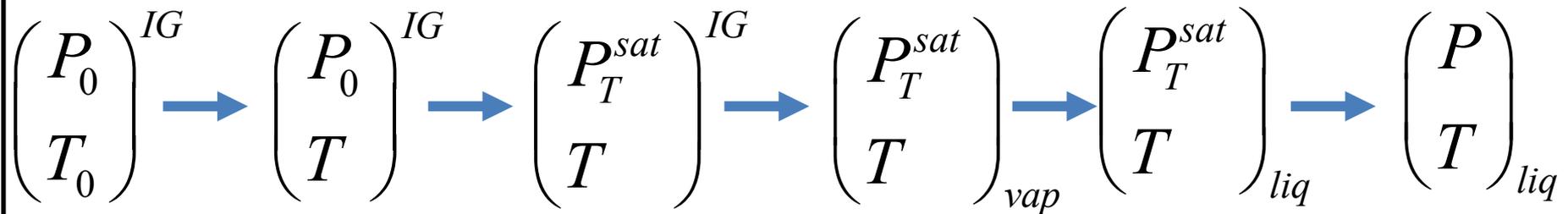
Estimación de Propiedades termodinámicas

“Excess Approach”

- Es menos general ya que se supone que se conocen las **propiedades de los componentes puros**.
- Estas propiedades de los componentes puros se pueden calcular **utilizando correlaciones** o utilizando el **enfoque residual**.
- Las propiedades de la mezcla se calculan utilizando la mezcla ideal y las llamadas **propiedades en exceso**.
- Este enfoque se usa principalmente para **fases líquidas** y es muy potente para mezclas fuertemente no ideales.

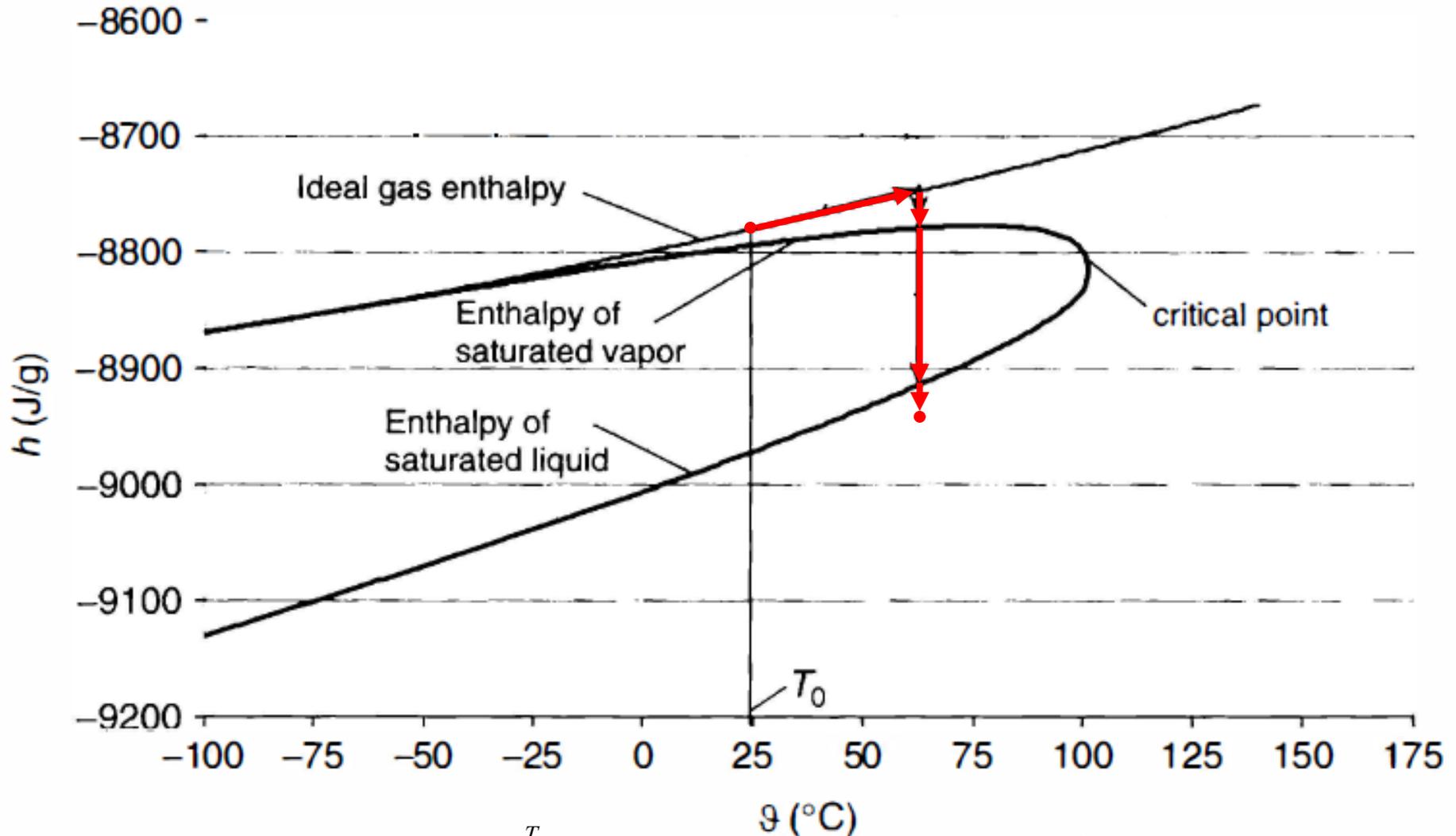
Entalpía de compuestos puros (Excess Approach)

- El desempeño de las EOS para estado líquido no es tan bueno como para vapor.
- Por lo tanto no se puede calcular la función departure si el estado actual (líquido) no es representado mediante la EOS.
- Para estos casos, se deben seguir otros pasos para calcular la entalpía, se propone la siguiente evolución:



$$H_{T,P}^l = \Delta H_f^0 + \int_{298.15}^T cp^{IG} dT + H_{T,P^{sat}}^d - \Delta H_v + \left(H_{T,P}^l - H_{T,P^{sat}}^l \right)$$

Entalpía de compuestos puros (Excess Approach)



$$\Delta H_f^0 + \int_{298.15}^T cp^{IG} dT + H_{T,P^{sat}}^d - \Delta H_v + \left(H_{T,P}^l - H_{T,P^{sat}}^l \right)$$

Entalpía de compuestos puros (Excess Approach)

$$H_{T,P}^l = \Delta H_f^0 + \int_{298.15}^T cp^{IG} dT + \cancel{H_{T,P^{sat}}^d} - \Delta H_v + \left(\cancel{H_{T,P}^l} - \cancel{H_{T,P^{sat}}^l} \right)$$

Pueden considerarse, pero en general se desprecian

- Se define la siguiente expresión como entalpía de un líquido ideal:

$$H_{T,P}^{id,l} = \Delta H_f^0 + \int_{298.15}^T cp^{IG} dT - \Delta H_v$$

Se obtiene de la PCD

Entalpía de compuestos puros (Excess Approach)

$$H_{T,P}^l = \Delta H_f^0 + \int_{298.15}^T cp^{IG} dT + H_{T,P^{sat}}^d - \Delta H_v + \left(H_{T,P}^l - H_{T,P^{sat}}^l \right)$$

$$\Delta H_{T,P} = -\Delta H_v + \left(H_{T,P}^l - H_{T,P^{sat}}^l \right)$$

**Pueden agruparse en una correlación
(por ejemplo: Cavett correlation)**

$$H_{T,P}^l = \Delta H_f^0 + \int_{298.15}^T cp^{IG} dT + \Delta H_{T,P}$$

Vapor IG

$$H_{T,P}^l = \Delta H_f^0 + H_{T,P^{sat}}^d + \int_{298.15}^T cp^{IG} dT + \Delta H_{T,P}$$

Vapor con EOS

Calor de vaporización de compuestos puros

- La entalpía de la vaporización referida a veces como el calor latente de la vaporización. Es la diferencia entre la entalpía del vapor saturado y la del líquido saturado a la misma temperatura.
- Majer y Svoboda (1985) :

$$\Delta H_v = A(1 - T_r)^\beta \exp(-\alpha T_r)$$

- Relación de Watson

$$\Delta H_{v2} = \Delta H_{v1} \left(\frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right)^n \quad \text{donde } n=0.375 \text{ o } 0.38$$

- Estados correspondientes (Pitzer et al. y $0.6 < Tr < 1$)

$$\frac{\Delta H_v}{RT_c} = 7.08(1 - T_r)^{0.354} + 10.95\omega(1 - T_r)^{0.456}$$

Calor de vaporización de compuestos puros

- Calor de vaporización a partir de la ecuaciones de presión de vapor utilizando la ecuación de Claperyron:

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T\Delta V_v} \longrightarrow \psi = \frac{\Delta H_v}{RT_c\Delta Z_v} = \frac{-d \ln P_{v_r}}{d(1/T)}$$

- Correlación de la temperatura (ChemSep):

$$\Delta H_v = a(1 - T_r)^{(b + cT_r + dT_r^2 + eT_r^3)}$$

Ejemplo: Calor de vaporización de Acetona pura a 1.01325 bar (NBP)

- Calculamos el calor de vaporización a partir de la siguiente ecuación:

$$T = 329.29 \text{ K}$$

$$\frac{\Delta H_v}{RT_c} = 7.08(1 - T_r)^{0.354} + 10.95\omega(1 - T_r)^{0.456}$$

$$T_c = 508.1 \text{ K}$$

$$\omega = 0.307$$

$$R = 8.314472 \text{ J/mol K}$$

$$T_r = 0.6480802$$

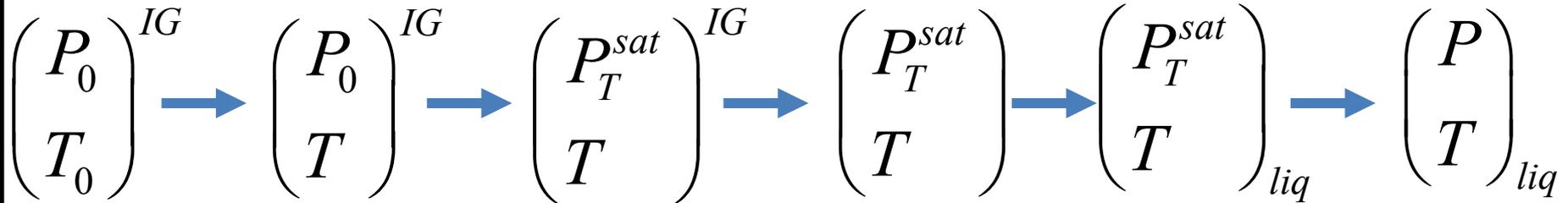
$$\frac{\Delta H_v}{RT_c} = 6.9798647$$

$$\Delta H_v = 29487.019 \text{ J/mol} \quad \text{error} = 1.33 \%$$

$$\Delta H_v^{exp} = 29100 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_v^{PR} = 29923.95 \text{ J/mol} \quad \text{error} = 2.83 \% \quad \text{Peng Robinson}$$

Entropía de compuestos puros (Excess Approach)



$$S_{T,P}^l = S_0^{IG} + \int_{298.15}^T \frac{cp^{IG}}{T} dT - R \ln \left(\frac{P_T^{sat}}{P_0} \right) + \cancel{S_{T,P^{sat}}^{id}} - \frac{\Delta H_v}{T} + \cancel{\left(S_{T,P}^l - S_{T,P^{sat}}^l \right)}$$

Pueden considerarse pero en general se desprecian

- Se define la siguiente expresión como entalpia de un líquido ideal:

$$S_{T,P}^{id,l} = S_0^{IG} + \int_{298.15}^T \frac{cp^{IG}}{T} dT - R \ln \left(\frac{P_T^{sat}}{P_0} \right) - \frac{\Delta H_v}{T}$$

Se obtiene de la PCD

Entropía de compuestos puros (Excess Approach)

$$S_{T,P}^l = S_0^{IG} + \int_{298.15}^T \frac{cp^{IG}}{T} dT - R \ln \left(\frac{P_T^{sat}}{P_0} \right) + \Delta S_{T,P}$$

Vapor IG

$$\Delta S_{T,P} = -\frac{\Delta H_v}{T} + (S_{T,P}^l - S_{T,P^{sat}}^l)$$

(por ejemplo: Cavett correlation)

$$S_{T,P}^l = S_0^{IG} + \int_{298.15}^T \frac{cp^{IG}}{T} dT + S_{T,P^{sat}}^d - R \ln \left(\frac{P_T^{sat}}{P_0} \right) + \Delta S_{T,P}$$

Vapor con EOS

Presión de vapor de compuestos puros

- Ecuación de Antoine

$$\log_{10} (P^{sat}) = A - \frac{B}{T + C - 273.15}$$

- Ecuación de Antoine (Hysys)

$$\ln (P^{sat}) = a + \frac{b}{T + c} + d \ln (T) + eT^f$$

- Ecuación de Antoine ampliada

$$\log_{10} (P^{sat}) = A - \frac{B}{T + C - 273.15} + 0.43429x^n + Ex^8 + Fx^{12}$$

$$x = (T - t_0 - 273.15) / T_c$$

Presión de vapor de compuestos puros

- Ecuación de Wagner

$$\ln(P_r^{sat}) = (a\tau + b\tau^{1.5} + c\tau^3 + d\tau^6) / T_r \quad \text{donde: } \tau = 1 - T_r$$

- Correlación de la Temperatura (ChemSep)

$$\ln(P^{sat}) = a + \frac{b}{T} + c \ln(T) + d T^e$$

Entalpía y entropía de mezclas (Excess Approach)

$$H_{T,P}^l = \sum_{i=1:n} x_i H_{i,T,P}^l + \Delta H_{ex}$$

“Entalpía de Exceso” se calcula a partir del modelo de actividad

$$H_{i,T,P}^l = \Delta H_{i,f}^0 + \int_{298.15}^T c_{p_i}^{IG} dT + H_{i,T,P^{sat}}^d - \Delta H_{i,v} + \left(H_{i,T,P}^l - H_{i,T,P^{sat}}^l \right)$$

$$S_{T,P}^l = \sum_{i=1:n} x_i S_{i,T,P}^l - R \sum_{i=1:n} x_i \ln(x_i) + \Delta S_{ex}$$

“Entropía de Exceso” se calcula a partir del modelo de actividad

$$S_{i,T,P}^l = S_{i,0}^{IG} + \int_{298.15}^T \frac{c_{p_i}^{IG}}{T} dT - R \ln\left(\frac{P_{i,T}^{sat}}{P_0}\right) + S_{i,T,P^{sat}}^d - \frac{\Delta H_{i,v}}{T} + \left(S_{i,T,P}^l - S_{i,T,P^{sat}}^l \right)$$

Entalpía y Entropía (residual approach - resumen)

- Las “departure function” se pueden calcular con cualquier EOS.
- Las expresiones son validas para ambas fases, solo depende del valor de z con el que se calculen.

$$H_{T,P} = \sum_{i=1:n} x_i H_{i,T,P}^{IG} + H_{T,P}^d$$

$$S_{T,P} = \sum_{i=1:n} x_i S_{i,T,P}^{IG} - R \sum_{i=1:n} x_i \ln(x_i) + S_{T,P}^d$$

$$H_{i,T,P}^{IG} = \Delta H_{i,f}^0 + \int_{298.15}^T c_{p_i}^{IG} dT \quad S_{i,T,P}^{IG} = S_{i,0}^{IG} - R \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + \int_{T_0}^T \frac{c_{p_i}^{IG}}{T} dT$$

Entalpía y Entropía (excess approach - resumen)

- Las expresiones son validas para estado líquido.
- El exceso en la propiedad se calcula según el modelo de actividad elegido (son cero si se considera líquido ideal).

$$H_{T,P}^l = \sum_{i=1:n} x_i H_{i,T,P}^l + H^{ex}$$

$$S_{T,P}^l = \sum_{i=1:n} x_i S_{i,T,P}^l - R \sum_{i=1:n} x_i \ln(x_i) + S^{ex}$$

$$H_{i,T,P}^l = \Delta H_{i,f}^0 + \int_{298.15}^T cp_i^{IG} dT + H_{i,T,P^{sat}}^d - \Delta H_{i,v} + \left(H_{i,T,P}^l - H_{i,T,P^{sat}}^l \right)$$

$$S_{i,T,P}^l = S_{i,0}^{IG} + \int_{298.15}^T \frac{cp_i^{IG}}{T} dT - R \ln\left(\frac{P_{i,T}^{sat}}{P_0}\right) + S_{i,T,P^{sat}}^d - \frac{\Delta H_{i,v}}{T} + \left(S_{i,T,P}^l - S_{i,T,P^{sat}}^l \right)$$

Densidad o volumen (residual approach)

- En modelos basados en EOS se puede calcular directamente el valor del factor de compresibilidad.
- Las expresiones son validas para compuesto puros y mezclas.

$$\rho_v = \frac{P}{z_v RT} \quad \rho_l = \frac{P}{z_l RT}$$

$$v_v = \frac{z_v RT}{P} \quad v_l = \frac{z_l RT}{P}$$

Densidad o volumen (excess approach – compuestos puros)

- Se basan en funciones que relacionan la temperatura con el volumen o densidad del fluido saturado.
- Rackett (1970) propuso que los volúmenes de líquidos saturados se calculen según:

$$V_s = V_c Z_c^{(1-T/T_c)^{2/7}} \leftrightarrow V_s = \frac{RT_c}{P_c} Z_c^{[1+(1-T/T_c)^{2/7}]}$$

- Yamada y Gunn (1973) propusieron que Z_c se correlacionara con el factor acéntrico:

$$V_s = V_c (0.29056 - 0.08775\omega)^{(1-T/T_c)^{2/7}} \leftrightarrow V_s = \frac{RT_c}{P_c} (0.29056 - 0.08775\omega)^{[1+(1-T/T_c)^{2/7}]}$$

- Si se dispone de una densidad experimental V_s^R a una temperatura de referencia T^R :

$$V_s = V_s^R (0.29056 - 0.08775\omega)^\phi$$

$$\phi = (1 - T/T_c)^{2/7} - (1 - T^R/T_c)^{2/7}$$

Densidad o volumen (excess approach – compuestos puros)

- Daubert et al. (1997) modificaron las constantes de la ecuación de Rackett incorporando cuatro parámetros ajustables para dar:

$$V_s = B \left[1 + (1 - T/C)^D \right] / A$$

- Otra correlación de volumen de líquido fue propuesta por Hankinson y Thomson (1979) y desarrollada adicionalmente por Thomson et al. (1982):

$$V_s = V^* V^{(0)} \left[1 - \omega_{SRK} V^{(\delta)} \right]$$

$$V^{(0)} = 1 + a(1 - T_r)^{1/3} + b(1 - T_r)^{2/3} + c(1 - T_r) + d(1 - T_r)^{4/3}$$

$$V^{(\delta)} = \frac{e + fT_r + gT_r^2 + hT_r^3}{T_r - 1.00001}$$

$$a \quad -1.52816 \quad b \quad 1.43907 \quad c \quad -0.81446 \quad d \quad 0.190454$$

$$e \quad -0.296123 \quad f \quad 0.386914 \quad g \quad -0.0427258 \quad h \quad -0.0480645$$

V^* y ω_{SRK} se encuentran tabulados para numerosos compuestos

Densidad o volumen (excess approach - mezclas)

- Las expresiones anteriores se extienden a mezclas a partir de diferentes reglas de mezclado.
- Ley de Amagat (ideal)

$$V_m = \sum_{i=1:n} x_i V_{i,s} \quad \frac{1}{\rho_m} = \sum_{i=1:n} \frac{x_i}{\rho_{i,s}}$$

- Hankinson y Thomson (mezclas)

$$(V^*Tc)_{ij} = \sqrt{V_i^*Tc_i V_j^*Tc_j}$$

$$V_m^* = \frac{1}{4} \left(\sum_{i=1:n} x_i V_i^* + 3 \left(\sum_{i=1:n} x_i (V_i^*)^{\frac{2}{3}} \right) \left(\sum_{i=1:n} x_i (V_i^*)^{\frac{1}{3}} \right) \right)$$

$$Tc_m = \frac{\sum_{i=1:n} \sum_{j=1:n} x_i x_j (V^*Tc)_{ij}}{V_m^*}$$

$$Tr_m = \frac{T}{Tc_m}$$

$$\omega_{m,SRK} = \sum_{i=1:n} x_i \omega_{i,SRK}$$

Se calculan como si fuera un compuesto puro pero con Tr_m

$$V_m = V_m^* V_m^{(0)} \left[1 - \omega_{m,SRK} V_m^{(\delta)} \right]$$

Densidad o volumen (excess approach - mezclas)

- Li (1971 y Spence y Danner (1973))

$$V_m = R \left(\sum_{i=1:n} \frac{x_i Tc_i}{Pc_i} \right) Z_{RAm} \left[1 + (1 - T/Tr_m)^{0.2857} \right]$$

$$Z_{RA,i} = 0.29056 - 0.08775 \omega_i$$

$$\phi_i = \frac{x_i Vc_i}{\sum_{j=1:n} x_j Vc_j}$$

$$Z_{RAm} = \sum_{i=1:n} x_i Z_{RA,i}$$

$$1 - k_{ij} = \frac{8 \sqrt{Vc_i Vc_j}}{\left(Vc_i^{\frac{1}{3}} + Vc_j^{\frac{1}{3}} \right)^3}$$

$$Tr_m = \frac{T}{Tc_m}$$

$$Tc_m = \sum_{i=1:n} \sum_{j=1:n} \phi_i \phi_j Tc_{ij}$$

$$Tc_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{Tc_i Tc_j}$$

$$(k_{ij} = 0 \text{ para Li})$$

Bibliografía

- Scenna, N.J. (2002). Modelado, simulación y optimización de procesos químicos (Eduotec-UTN).
- Reid, R.C. (1987). The Properties of Gases and Liquids (McGraw-Hill).
- Poling, B.E., Prausnitz, J.M., y O'Connell, J.P. (2000). The Properties of Gases and Liquids 5E (McGraw Hill Professional).
- Manual de usuario de COCO simulator: On-line Help on COCO. http://www.cocosimulator.org/index_help.php?page=coco.htm
- Kooijman, H.A., y Taylor, R. (2000). The ChemSep Book (H.A. Kooijman and R. Taylor).
- Gmehling, J., y Kolbe, B. (2012). Chemical Thermodynamics for Process Simulation (John Wiley & Sons).
- Hemptinne, J.-C., Ledanois, J.-M., 2012. SELECT THERMODYNAMIC MODELS FO. ED TECHNIP, Paris.
- Apuntes de la cátedra Integración IV