

UNA NUEVA ECUACIÓN DE CORRECCIÓN DEL VOLUMEN ESPECÍFICO DE LOS HIDROCARBUROS C1 A C8 LÍQUIDOS PARA LA ECUACIÓN DE ESTADO DE PENG-ROBINSON

BIBIAN HOYOS MADRIGAL

Departamento de Procesos Químicos, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín

RESUMEN. Se propone una nueva ecuación generalizada de corrección del volumen específico de hidrocarburos líquidos puros que se puede utilizar en un intervalo amplio de temperaturas y que no requiere parámetros adicionales para cada sustancia. La ecuación se desarrolló para la serie de hidrocarburos normales del metano al octano y se analizan los resultados obtenidos cuando se aplica a otras sustancias. Se compara también la nueva ecuación con la propuesta por Peneloux et al. (1982) resultando, en todos los casos, un mejor desempeño de la ecuación propuesta en este trabajo.

PALABRAS CLAVES. Volumen específico, Hidrocarburos líquidos, Ecuación de estado Peng-Robinson, Sustancia pura.

ABSTRACT. A new generalized correction equation for specific volume of hydrocarbon pure liquids is proposed, which can be used in a wide temperature range and that do not require additional parameters for each substance. The equation was developed for the normal hydrocarbon series from methane to octane and the obtained results applied to other substances are analyzed. A comparison is also made with the equation proposed by Peneloux et al. (1982) resulting, in all cases, in a better performance of the equation proposed in this work.

KEY WORDS. Specific volume, Liquid hydrocarbons, Peng-Robinson's equation of state, Pure substance.

1 INTRODUCCIÓN

Las primeras ecuaciones para el cálculo de densidades de líquidos de amplia aceptación fueron, al parecer, la ecuación modificada de Rackett (Spencer y Danner, 1972; Reid et al. 1987; Sonntag y Van Wylen, 1991) y el modelo COSTALD (Hankinson y Thomsom, 1979), las cuales se pueden usar para predecir el volumen específico de líquidos puros con una desviación relativamente baja ($< 5\%$) pero no son aplicables a temperaturas cercanas al punto crítico.

Posteriormente, Peneloux et al. (1982) propusieron una corrección para el volumen específico que se debe usar en unión con la ecuación de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (Soave, 1972). Esta corrección es particular para cada sustancia e independiente de la temperatura. En ese mismo trabajo, intentaron generalizar las constantes utilizadas en la ecuación de corrección por medio del factor de compresibilidad de Rackett. Para el caso de los hidrocarburos, este procedimiento funciona razonablemente bien para temperaturas alejadas del punto crítico (con desviaciones menores al 5%) y comienza a fallar para temperaturas reducidas mayores que 0.65 (como se muestra más adelante) debido principalmente a que las desviaciones obtenidas con la ecuación SRK en el volumen

específico de líquidos se incrementan sustancialmente con la temperatura.

Watson et al. (1986) presentaron una ecuación de corrección del volumen específico de líquidos para la ecuación de Peng-Robinson (PR) como una función exponencial de la temperatura, pero sólo se debe utilizar en la región cercana al punto crítico ($T_r > 0.95$).

Aunque han aparecido ecuaciones de corrección que al parecer funcionan bien en todo el intervalo de temperaturas (Cambell, 1983; Stryjek y Vera, 1986; Zabaloy y Vera, 1996; Monnery, 1998). Estas ecuaciones requieren dos o tres parámetros adicionales para cada sustancia que se deben encontrar en la mayoría de los casos experimentalmente, por lo que su complejidad de obtención y cálculo las hace poco atractivas para aplicaciones de ingeniería.

Como una forma de evitar todos estos inconvenientes, este trabajo tiene por objeto proponer una nueva ecuación de corrección para calcular el volumen específico de hidrocarburos líquidos, que no requiera parámetros adicionales para cada sustancia y que se pueda aplicar en intervalos de temperatura amplios y estudiar los resultados que esta nueva ecuación produce cuando se aplica a otras sustancias.

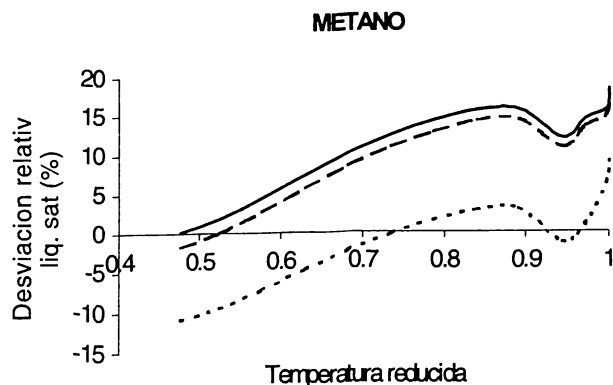


Figura 1. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado calculados para el metano. (—) SRK; (---) Peneloux; (...) PR.

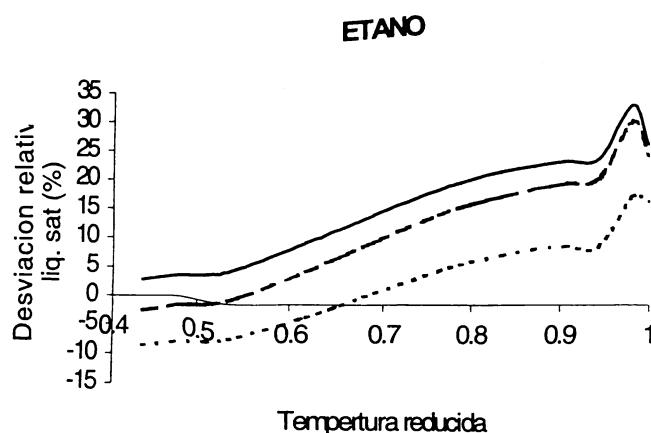


Figura 2. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado calculados para el etano. (—) SRK; (---) Peneloux; (...) PR.

2 CORRECCIONES AL VOLUMEN ESPECÍFICO DE LÍQUIDOS

La corrección externa a la ecuación SRK para el cálculo de volúmenes específicos de líquidos propuesta por Peneloux et al. es:

$$V_{\text{corr}} = V_{\text{SRK}} - C_{\text{PEN}}, \quad (1)$$

en la cual C_{PEN} es una constante específica para cada sustancia (muchas veces llamada translación del volumen) que se intentó generalizar mediante

$$C_{\text{PEN}} = 0.40768 (0.29441 - Z_{\text{RA}}) \frac{RT_c}{P_c} \quad (2)$$

y el factor de compresibilidad de Rackett se puede calcular como:

$$Z_{\text{RA}} = 0.29056 - 0.08775\omega \quad (3)$$

El efecto que produce la utilización de las ecuaciones 1 a 3 es una leve mejoría cuando se la compara con la ecuación SRK pero sus resultados globales no son mejores que los que se obtienen con la ecuación PR como se puede ver en las figuras 1 y 2.

Se puede apreciar que una corrección constante como la de la ecuación 2 no tiene en cuenta que la desviación relativa en el volumen específico de líquidos obtenido con la ecuación SRK

%desv = $\frac{|(V_{\text{ecuación}} - V_{\text{bas. datos}})| \cdot 100}{V_{\text{bas. datos}}}$ aumenta con la temperatura. Para el caso de los hidrocarburos considerados en este trabajo, este método pierde su utilidad para temperaturas reducidas mayores que 0.65 a partir de la cual produce desviaciones relativas mayores al 5% como se puede apreciar en la tabla 1.

Posteriormente, Monnery et al. (1998) publicaron un estudio del cálculo del volumen específico de líquido y propusieron una ecuación de corrección para la ecuación PR del tipo campana de Gauss:

$$V_{\text{corr}} = V_{\text{PR}} + C \quad (4)$$

$$C = C_1 + \frac{C_4}{\sqrt{2\pi}C_2} \exp \left[-0.5 \frac{\mu_{T_r - C_3}^2}{C_2^2} \right] \quad (5)$$

con C_4 escogido como un grado de libertad ($C_4 = 1 \text{ m}^3/\text{kg.}$) y las constantes C_1 a C_3 son particulares para cada sustancia.

Tabla 1. Intervalo de Temperatura en el cual la ecuación de Peneloux et al. produce desviaciones relativas mayores que 5%

Sustancia	T_r
1- Metano	0.619 - 1.000
2- Etano	0.610 - 1.000
3- Propano	0.641 - 1.000
4- Butano	0.635 - 1.000
5- Pentano	0.636 - 1.000
6- Hexano	0.579 - 0.978
7- Heptano	0.651 - 1.000
8- Octano	0.630 - 0.960

Aunque en el trabajo de Monnery et al. se presenta un promedio de desviación global de sólo 0.7%

cuando se utiliza la ecuación 5, esta ecuación no predice correctamente el volumen específico en el punto crítico y el hecho de requerir tres nuevas constantes para cada sustancia representa un compromiso poco satisfactorio entre exactitud en los resultados e información requerida.

3 LA NUEVA ECUACIÓN DE CORRECCIÓN

En un estudio anterior (Hoyos, 2000) se mostró que, en forma global y para las sustancias analizadas, la ecuación PR es superior a ecuaciones más simples como las ecuaciones SRK y RK y que es competitiva y muchas veces superior a las ecuaciones más complejas de Valderrama-Patel-Teja (Valderrama, 1990) y Carnahan-Starling-Stryjek-Vera (Stryjek y Vera, 1986). Estos resultados permiten seleccionar a la ecuación PR como base para el desarrollo de la nueva ecuación de corrección.

Las sustancias seleccionadas en este trabajo son los hidrocarburos normales (desde el metano hasta el octano) para los cuales se calcularon los volúmenes específicos del líquido saturado para 30 temperaturas igualmente espaciadas. Para cada uno de esos puntos la ecuación PR se resolvió de manera analítica (Zahao y Saha, 1998) de tal manera que representara exactamente la presión de vapor.

Los datos escogidos como base para el cálculo de la desviación relativa son los de Starling (1973), el cual combina datos obtenidos experimentalmente e interpolaciones obtenidas con la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin.

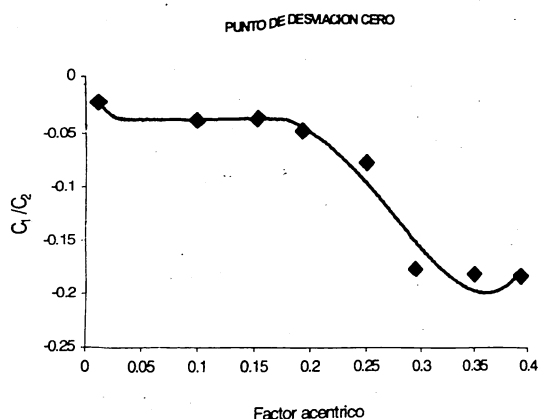


Figura 3. Variación de la relación C_1/C_2 con el factor acéntrico

En la tabla 2 se puede observar el intervalo de temperatura analizado para cada sustancia.

Con el objetivo de ganar simplicidad y observando la tendencia de las desviaciones obtenidas con la ecuación PR, en este trabajo se propone que el volumen específico de líquidos se calcule con la ecuación 4 pero en lugar de intentar modelar la magnitud de la corrección con una función de la temperatura del tipo campana de Gauss (ecuación 5), se propone que la magnitud de la corrección se ajuste a una función parabólica de la temperatura:

$$C = C_3 + C_2 (T_r - C_3)^2 \quad (6)$$

De tal manera que C_3 se puede entender como el valor de temperatura reducida en el cual se requiere la máxima corrección y C_1 como la magnitud de esa corrección máxima.

El valor de C_3 se obtuvo entonces, como el promedio de la temperatura reducida al cual se presenta la desviación máxima de la ecuación PR original, resultando $C_3 = 0.89$.

Por otra parte, en el punto en el cual la ecuación de PR no necesita corrección se cumple que

$$\frac{C_1}{C_2} = -T_r(\% \text{desv}=0) - 0.89^2 \quad (7)$$

y este punto se puede calcular como una función polinómica del factor acéntrico (figura 3). En este caso, una función que reproduce bien los datos es (con un ajuste de 0.991):

$$\frac{C_1}{C_2} = 110.07\omega^4 - 83.807\omega^3 + 18.926\omega^2 - 1.6348\omega - 0.0066 \quad (8)$$

La constante C_2 queda entonces como un grado de libertad que se fijó de tal manera que minimizará el promedio del valor absoluto de las desviaciones relativas de todas las sustancias consideradas, con lo que resultó:

$$C_2 = 2.013645 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg} \quad (9)$$

En consecuencia, la nueva ecuación para el cálculo del volumen específico de hidrocarburos líquidos es:

$$V_{\text{corr}} = V_{\text{PR}} + \frac{C_1}{C_2} C_2 + C_2 (T_r - C_3)^2 \quad (10)$$

Tabla 2. Sustancias seleccionadas, intervalos de temperatura reducida analizado y desviaciones relativas promedio^(a) y máxima^(b) en el cálculo del volumen específico del líquido saturado

Sustancia	Intervalo de T_r	SRK (%)	Peneloux (%)	PR (%)	Ec.10 (%)
1- Metano	0.478 - 0.997	10.83 (18.16)	9.72 (17.48)	4.59 (10.92)	2.00 (9.21)
2- Etano	0.436 - 0.982	16.09 (32.27)	12.66 (29.51)	7.73 (17.40)	3.44 (14.88)
3- Propano	0.495 - 0.984	16.17 (23.79)	10.84 (18.83)	6.23 (10.15)	3.18 (6.44)
4- Butano	0.627 - 0.981	21.80 (29.30)	14.86 (23.19)	8.26 (15.02)	3.68 (8.96)
5- Pentano	0.638 - 0.981	23.02 (28.80)	14.28 (20.89)	9.26 (14.57)	2.39 (3.92)
6- Hexano	0.525 - 0.985	23.65 (32.42)	12.64 (22.82)	10.65 (17.80)	3.39 (5.49)
7- Heptano	0.545 - 0.987	25.32 (35.55)	12.26 (27.28)	11.48 (21.85)	8.40 (12.18)
8- Octano	0.488 - 0.976	26.39 (38.94)	12.01 (25.99)	13.58 (23.56)	4.04 (7.41)
Promedio global ^(c)		20.41	12.42	8.94	3.82

En la tabla 2 se puede comparar los promedios del valor absoluto de las desviaciones relativas obtenidos con las ecuaciones SRK y PR y las correcciones de Peneloux et al. y la ecuación 10. Allí se puede ver que la utilización de la ecuación 10 reduce el promedio de desviación global del 8.94% (obtenido con la ecuación PR) al 3.82% y que produce la menor desviación para todos los hidrocarburos considerados.

En las figuras 4 a 7 (y en la tabla 2) se nota que la ecuación 10 mejora significativamente la predicción del volumen específico de líquido saturado, manteniendo una desviación relativa promedio menor al 4% para casi todos los hidrocarburos considerados. El único caso diferente es el heptano, (figura 8) para el cual la ecuación 10 produce un porcentaje de desviación promedio algo mayor (8.4%).

Las figuras 4 a 8 muestran que la ecuación 10 se puede utilizar para $T_r > 0.6$ con buenos resultados y que los valores obtenidos en la cercanía del punto crítico están en gran medida determinados por la exactitud de la ecuación PR

4 APLICACIÓN A OTRAS SUSTANCIAS

Como una forma de verificar la utilidad de la ecuación 10 para sustancias diferentes a hidrocarburos, se ana-

lizaron las desviaciones obtenidas en el cálculo del volumen específico del agua, nitrógeno y oxígeno en fase líquida saturada. Para estas sustancias se tomó como base de datos las propiedades presentadas en Perry (1994) y se realizó un procedimiento de cálculo igual que para los hidrocarburos.

El resultado de aplicar la ecuación 10 para el cálculo del volumen específico de esas sustancias se puede ver en la tabla 3 y en las figuras 9 a 11, en los cuales se aprecia que su utilización sigue produciendo desviaciones promedio menores que las otras ecuaciones.

La predicción para el agua se mejora significativamente para temperaturas reducidas mayores que 0.45, pero desafortunadamente la desviación relativa se mantiene todavía levemente superior al 10%, para temperaturas reducidas mayores que 0.85 (aunque inferior al obtenido con las otras ecuaciones).

Para el nitrógeno, la mejora obtenida con la ecuación 10 con respecto a la ecuación PR es leve y su utilización cambia el signo de la desviación relativa.

Por último, para el oxígeno, la aplicación de la ecuación 10 produce mejoría de resultados para $T_r > 0.6$ pero para temperaturas reducidas menores a ese valor, la ecuación PR es mejor.

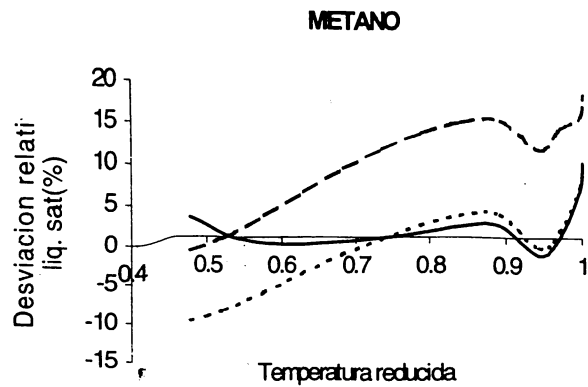


Figura 4. Comparación entre las ecuaciones PR, Peneloux y EC 10 para el metano: (—) EC 10; (---) Peneloux; (...) PR.

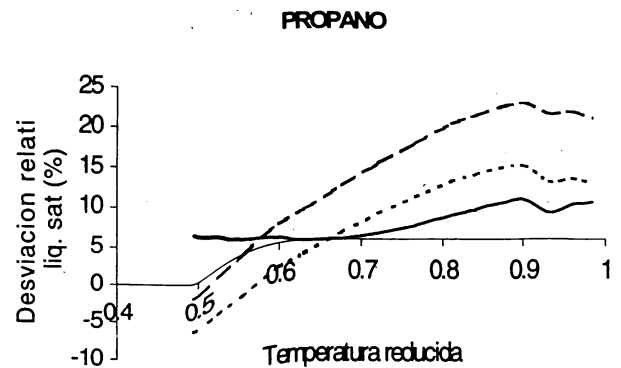


Figura 5. Comparación entre las ecuaciones PR, Peneloux y EC 10 para el propano: (—) EC 10; (---) Peneloux; (...) PR.

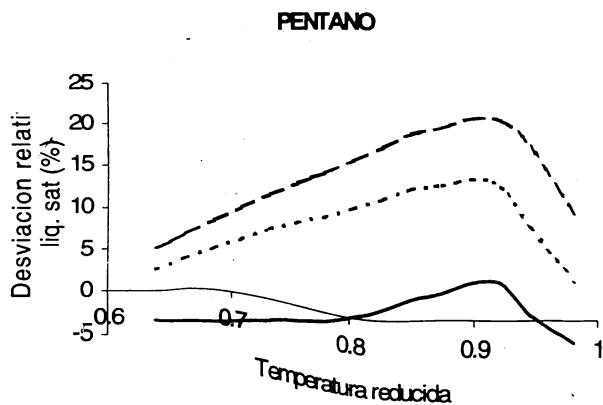


Figura 6. Comparación entre las ecuaciones PR, Peneloux y EC 10 para el pentano: (—) EC 10; (---) Peneloux; (...) PR.

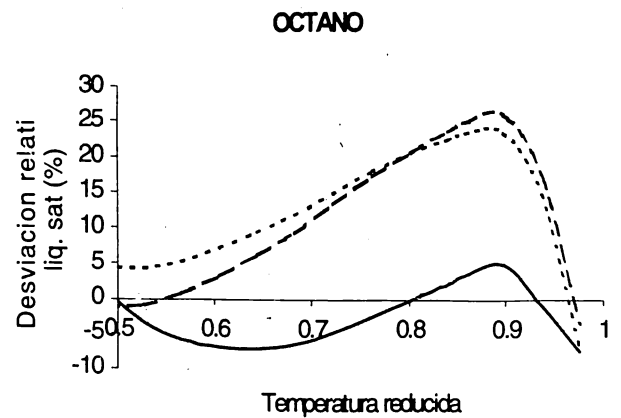


Figura 7. Comparación entre las ecuaciones PR, Peneloux y EC 10 para el octano: (—) EC 10; (---) Peneloux; (...) PR.

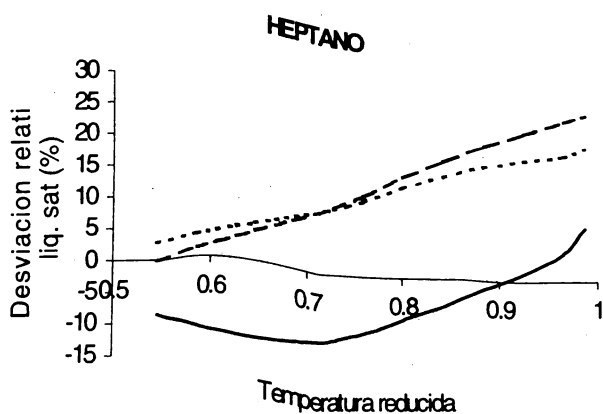


Figura 8. Comparación entre las ecuaciones PR, Peneloux y EC 10 para el heptano: (—) EC 10; (---) Peneloux; (...) PR.

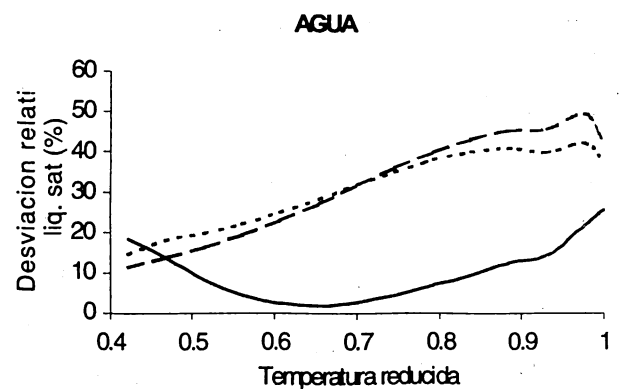


Figura 9. Comparación entre las ecuaciones PR, Peneloux y EC 10 para el agua: (—) EC 10; (---) Peneloux; (...) PR.

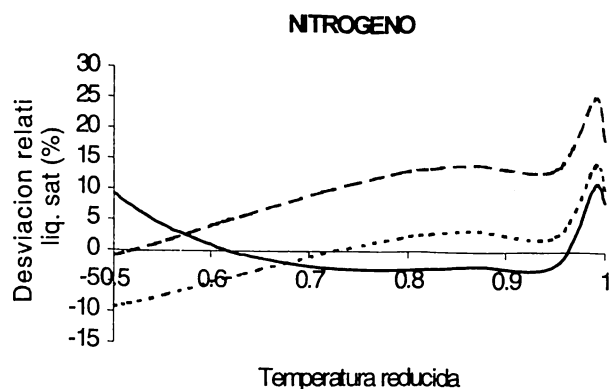


Figura 10. Comparación entre las ecuaciones PR, Peneloux y EC 10 para el nitrógeno: (—) EC 10; (---) Peneloux; (---) PR.

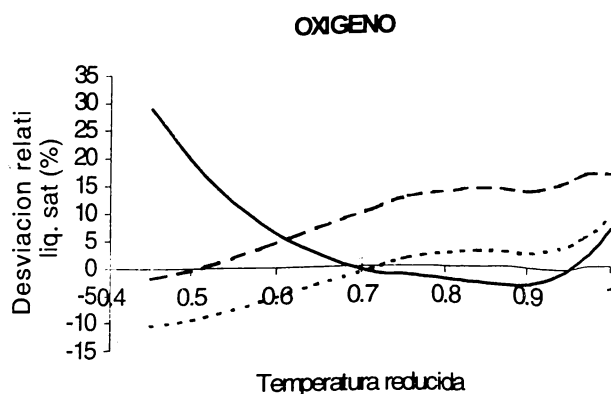


Figura 11. Comparación entre las ecuaciones PR, Peneloux y EC 10 para el oxígeno: (—) EC 10; (---) Peneloux; (---) PR.

Tabla 3. Intervalo de temperatura analizado y porcentajes de desviación promedio y máxima en el cálculo del volumen específico de líquido saturado

Sustancia	Intervalo de T_r	SRK (%)	Peneloux (%)	PR (%)	Ec.10 (%)
Agua	0.422 - 1.000	47.11 (59.59)	31.90 (49.66)	31.14 (32.47)	10.63 (25.78)
Nitrógeno	0.500-1.000	12.03 (26.39)	9.95 (24.95)	5.75 (14.02)	4.45 (10.79)
Oxígeno	0.452-1.000	10.90 (17.72)	9.54 (16.51)	5.06 (10.62)	7.19 (28.79)
Oxígeno	0.615-1.000	13.25 (17.72)	11.66 (16.51)	3.85 (8.53)	3.00 (6.71)

5 CONCLUSIONES

Es claro que una corrección independiente de la temperatura, como la propuesta por Peneloux et al. (ecuación 2), no es satisfactoria para el cálculo de volúmenes específicos de hidrocarburos líquidos y que una relación compleja como la ecuación 5, aunque produce desviaciones bajas, no representa una opción atractiva para cálculos de ingeniería. En contraposición, la ecuación 10, al ser una función sencilla de la temperatura, representa una mejor alternativa que se puede utilizar en un intervalo amplio de temperaturas con desviaciones relativas aceptables ($< 4\%$ para casi todos los casos analizados).

La nueva ecuación produce desviaciones relativas menores que la ecuación de Peneloux et al. para todas las sustancias consideradas aquí y no requiere parámetros adicionales particulares para cada sustancia. Por otra parte, la utilización de la nueva ecuación no está restringida a los hidrocarburos sino que se

puede extender a otras sustancias, como en el caso del agua para el que la desviación obtenida con la ecuación propuesta es significativamente inferior a la obtenida con las otras ecuaciones.

La bondad de los resultados que se puedan obtener de la aplicación de la nueva ecuación de corrección a otras sustancias o de su aplicación para líquidos comprimidos estará, por supuesto, ligada al desempeño de la ecuación PR para esos casos. En un trabajo posterior, se presentará un estudio de los resultados obtenidos para esas situaciones.

NOMENCLATURA

C : Corrección para el volumen específico de líquidos.
 $C1, C2$: Coeficientes de corrección del volumen específico de líquidos.

P : Presión

R : Constante de los gases.

T : Temperatura

V : Volumen específico.
Z : Factor de compresibilidad
 ω : Factor acéntrico.

Subíndices

C : Punto crítico.
C_{orr} : Valor corregido.
PEN : Peneloux et al.
PR : Valor obtenido con la ecuación de Peng-Robinson.
r : Valor de la propiedad reducida.
RA : Rackett.
SRK : Valor obtenido con la ecuación Soave-Redlich-Kwong.

Abreviaturas

desv. : Desviación.
PR : Peng - Robinson
RK : Redlich-Kwong
SRK : Soave - Redlich - Kwong
VPT : Valderrama - Patel - Teja.

REFERENCIAS

- Cambell, H. D., Modified Redlich-Kwong Equation of State for Saturated Vapour-Liquid Equilibrium. Chem. Eng. Sci., 8, 38, 1983.
- Hankinson, R. W. y G. H. Thomsom, A New Correlation for Saturated Liquid Densities of Liquids and Their Mixtures. AIChE J. 25, 653. 1979.
- Hoyos, B., Cálculo del Volumen Específico de Líquidos Puros con Ecuaciones de Estado Cúbicas. Dyna, 129, 2000.
- Mathias, P. M., T. Naheiri, y E. M. Oh, A Density Correction for the Peng-Robinson Equation of State. Fluid Phase Eq., 47, 77-87, 1989.
- Monnery, W. D., W. Y. Svrcek, y M. A. Satyro, Gaussian-Like Volume Shifts for the Peng-Robinson Equation of State. Ind. Eng. Chem. Res., 37, 1663-1672, 1998.
- Peneloux, A., E. Rauzy, y R. Freze, A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes. Fluid Phase Eq., 8, 7-27, 1982.
- Peng, D. Y., y D. B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State. Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59-64, 1976.
- Perry, R. H., y C. H. Chilton, Manual del Ingeniero Químico. 3^{ra} Ed. En español. McGraw-Hill 1994.
- Proust, P., y J. H. Vera, PRSV: The Stryjek-Vera Modification of the Peng-Robinson Equation of State. Parameters for Other Pure Compounds of Industrial Interest. Can. J. Chem. Eng. 67, 170-173, 1989.
- Reid, R.C., Prausnitz, J. M y Polling, B. E. The Properties of Gases and Liquids. 4th edition. McGraw-Hill Book Company. Singapore.1987.
- Soave, G., Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. Chem. Eng. Sci., 27, 1197-1203, 1972.
- Sonntag, R. E. y G. J. Van Wylen, Introduction to Thermodynamics Classical and Statistical. 3rd Ed. John Wiley and Sons. 1991.
- Spencer, C.F. y R. P. Danner, Improved Equation for Prediction of Saturated Liquid Density. Journal of Chem. Eng. Data., 17,236, 1972.
- Starling, K. E., Fluid Thermodynamics Properties for Light Petroleum Systems. Gulf Publishing Company. 1973.
- Stryek, R. y J. H. Vera, PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures. Can. J. Chem. Eng. 64, 323-333, 1986.
- Stryek, R. y J. H. Vera, PRSV- An Improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Nonideal Mixtures. Can. J. Chem. Eng. 64, 333-340, 1986.
- Valderrama, J. O. A Generalized Patel-Teja Equation of State for Polar and Non- Polar Fluids and Their Mixtures. Journal Chem. Eng. Of Japan. 23, 87-91, 1990.
- Valderrama, J. O. Ecuaciones de Estado para el Cálculo de Equilibrios Líquido-Vapor. Parte I. Ingeniería Química. Vol. 23, No 270. 1991.
- Valderrama, J. O. y H. A. De la Puente, Ecuaciones de Estado para el Cálculo de Equilibrios Líquido-Vapor. Parte III. Ingeniería Química. Vol. 23, No 272. 1991.
- Valderrama, J. O., A. Rojas, y H. A. De la puente, Ecuaciones de Estado para el Cálculo de Equilibrios Líquido-Vapor. Parte II. Ingeniería Química. Vol. 23, No 271. 1991.
- Watson, P., M. Cascella, D. May, S. Salerno; D. Tassios. Prediction of Vapor Pressures and Saturated Molar Volumes with a Simple Equation of State. Fluid Phase Eq. 27, 35-52, 1986.
- Zabaloy, M. S. y J. H. Vera, Cubic Equation of State for Pure Compound Vapor pressures from the Triple Point to the Critical Point. Ind. Eng. Chem. Res., 35, 829-836, 1996.
- Zabaloy, M. S. y J. H. Vera, The Peng-Robinson Sequel. An Analysis of the Particulars of the Second and Third Generations. Ind. Eng. Chem. Res., 37, 1591-1597, 1998.
- Zhao, E. y S. Saha, Applications of Complex Domain in Vapor-Liquid Equilibrium Calculations Using a Cubic Equation of State. Ind. Eng. Chem. Res. 37, 1625-1633, 1998.