



Evaluación de densidades para fluidos puros obtenidas mediante ecuaciones de estado cúbicas

Evaluation of densities for pure fluids obtained through cubic equations of state

Betsabé-Nataly Escudero-Díaz¹, Rosalino Del-Ángel-Avilés¹, Neify-Patricia Robles-Hernández¹

¹ Tecnológico Nacional de México – ITS de Tantoyuca, Veracruz, México.

Recibido: 30-10-2023

Aceptado: 09-12-2023

Autor correspondal: betsabe.escudero@itsta.edu.mx

Resumen

El presente trabajo plantea una comparativa del cálculo de las densidades de la fase líquida y gaseosa en fluidos puros, mediante el empleo de ecuaciones de estado, específicamente los métodos de Van Der Waals y Peng-Robinson, las cuales al ser ecuaciones cúbicas requieren la aplicación de método de Newton-Raphson para poder obtener las raíces de cada una de ellas; todo lo anterior es desarrollado empleando como herramienta auxiliar excel para facilitar el desarrollo matemático. La hoja de cálculo desarrollada para cada método nos sirve para poder analizar cómo varían las densidades de ambas fases en función del cambio de temperatura de la sustancia pura.

Palabras clave: densidades, fluidos, ecuación de estado, excel.

Abstract

The present work proposes a comparison of the calculation of the densities of the liquid and gas phase in pure fluids, through the use of equations of state, specifically using the Van Der Waals y Peng-Robinson methods, which, being cubic equations require the application of the Newton-Raphson method to obtain the roots of each of them; All of the above is developed using Excel as an auxiliary tool to facilitate mathematical development. The spreadsheet developed for each method helps us analyze how the densities of both phases vary depending on the change in temperature of the pure substance.

Keywords: densities, fluids, equation of state, excel.

Introducción

El petróleo encontrado en un yacimiento, es una mezcla de diversas sustancias de naturaleza química, que incluye hidrocarburos cuya composición es la cadena base de carbonos e hidrógenos, y algunos otros no hidrocarburos; los cuales se encuentran presentes como una sola masa viscosa producto de las altas fuerzas de cohesión ocasionadas por las altas temperaturas y presiones a los que han sido sometidos cada uno de éstos durante los millones de años que requiere su proceso de creación y que poseen un comportamiento muy complejo tanto dentro del yacimiento como fuera en condiciones de superficie (Abass, 2009).

El estudio de propiedades termodinámicas y fisicoquímicas de sustancias puras y sus mezclas es a base de herramientas como lo son las ecuaciones de estado (Guevara-Rodríguez, 2015). Éstos modelos matemáticos son una forma conveniente de representar los comportamientos presión-volumen-

temperatura (PVT) principalmente en la simulación de procesos (N. Kleiman, 2002). En el estudio del comportamiento de las sustancias, son consideradas puras, aquellas que poseen una composición definida y son químicamente homogéneas no importa si están en más de una fase siempre y cuando su composición química sea constante (Díaz-López).

La aplicación de ecuaciones de estado para predecir propiedades de fluidos es de suma importancia, pero debido a la naturaleza compleja de tales modelos, se vuelve un quehacer muy tedioso, por la cantidad de valores, constantes y gráficos para su aplicabilidad en el amplio intervalo de sustancias y mezclas que dan solución a dicha tarea (Pino, 2010).

Cerrar la posibilidad de aplicación a una sola ecuación de estado en particular, es limitar en cuanto a precisión y veracidad los datos calculados, ya que como sabemos, entre más compleja es el modelo a emplearse, tiene mayor exactitud en el resultado, siendo así, como su modelación en sistemas líquidos y gaseosos en amplios rangos de temperatura y presión, de gran relevancia para el desarrollo y optimización de procesos industriales (Aiguo, 2006).

Desde hace mucho tiempo se encontró la relación entre las variables termodinámicas del llamado gas ideal; pero esta ecuación de estado no predice la transición gas-líquido. El primer estudio sistemático de cómo se comporta un gas en su camino a convertirse en líquido y viceversa, fue hecho por el físico escocés T. Andrews en 1869 (Bonilla, 2006).

En la búsqueda por la descripción de su trabajo, Van der Waals derivó, en vista de que la relación $PV = nRT$ no es válida para gases reales, debido a que se reconoce que las moléculas no son partículas puntuales y que existen fuerzas intermoleculares atractivas entre ellas (Manrique, 2017); dichas interacciones son explicadas en su tesis doctoral propuesta en 1873, las cuales describen en comportamiento de una sustancia pura para la coexistencia en la región de dos fases (líquido/vapor) (Bonilla, 2006). A poco más de 100 años el modelo de Van Der Waals continúa como tema introductorio para explicar cualitativamente el comportamiento de las fases fluidas (Duque Vega, 2015)

Por su parte la ecuación Peng-Robinson se utiliza ampliamente para llevar a cabo una gran variedad de simulaciones y cálculos de diseño de proceso debido a su simplicidad inherente y eficiencia de ella (Fuentes). Ésta ecuación de estado se validó para conocer sus capacidades en la predicción de la densidad del líquido y el vapor saturado, para sustancias puras presentes en los yacimientos petroleros (Esmailzadeh, 2006).

Durante muchos años, el alcance de las hojas de cálculo Excel era la resolución de problemas de contabilidad, sin embargo, gracias a su interfaz amigable y su facilidad de uso, su aplicación se ha extendido hacia diferentes campos de la ciencia (Cheetancheri, 2009).

En primera instancia el empleo de hojas de cálculo presenta inconvenientes, como lo es la complejidad por poder definir un modelo matemático conforme aumenta el tamaño del problema que se está resolviendo y de sus ecuaciones a aplicar, pero presenta el beneficio de que se trata de una herramienta que se encuentra al alcance de cualquier persona que tenga un computador, sin la necesidad de saber de algún lenguaje programador, el ser de fácil manejo es posible en ellas implementar funciones matemáticas que den solución al estudio en cuestión (Rivas).

En el presente artículo se estudian la aplicación de dos ecuaciones de estado cúbicas: Van Der Waals y Peng-Robinson, para el cálculo de las densidades en gases reales, que se encuentran en la transición de la región gas-líquido, dichos modelos generan ecuaciones matemáticas de tercer orden, cuyas raíces serán obtenidas a partir de la aplicación del método numérico Newton-Raphson, todo en conjunto desarrollado mediante el uso de hojas de cálculo en Excel; tal procedimiento se realiza con la finalidad de tener un simulador que permita el análisis de los resultados y poder así, extrapolar los datos en función de variaciones de la temperatura a la que se encuentra sometida la sustancia pura.

Materiales y métodos

Una de los primeros intentos por representar el comportamiento de los gases reales fue con la ecuación de estado propuesta por Van Der Waals¹ (VDW) en 1873 la cual es la siguiente:

$$\left(P + \frac{a}{V_M^2}\right)(V_M - b) = RT \dots\dots\dots [1]$$

Se considera la aplicación de éste modelo para una sustancia pura que se encuentra sometida a una presión P; aplicando el método de Van Der Waals, cuyo procedimiento matemático sigue el algoritmo mostrado en la Figura 1.

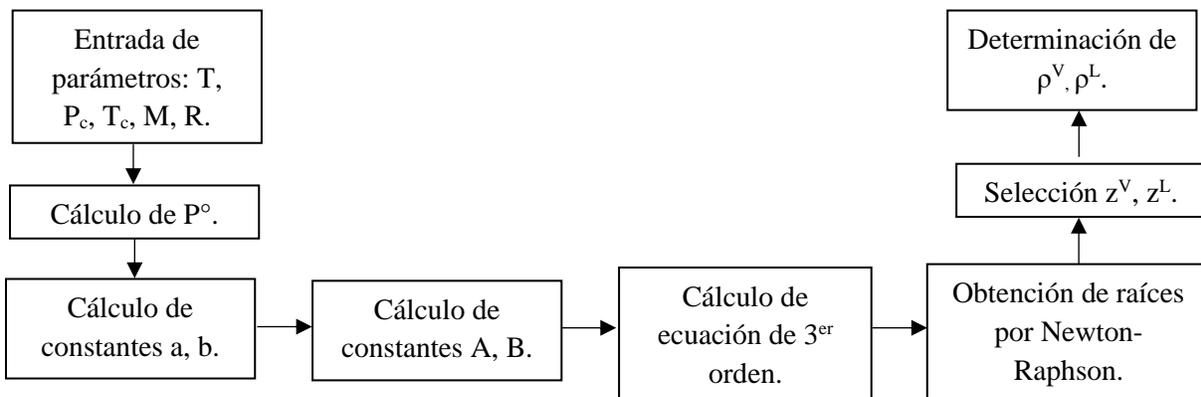


Figura 1. Diagrama de flujo de aplicación del método Van Der Waals.
Fuente: Los autores.

El problema corresponde a propano puro sometido a una temperatura de 100°F, en la etapa 1 comenzamos por buscar en el apéndice del libro Propiedades de los fluidos petroleros de McCain los valores críticos $P_c=616$ psi, $T_c=666.06$ °R, la masa molar $M=44.097$ lb_m/lb_m mol y la constante del gas universal $R=10.732$ psi ft³/lb_m mol °R.

En la etapa 2, a partir del diagrama de Cox con la temperatura especificada se busca la presión de vapor del propano obteniendo una lectura de $P^o=185.2$ psi.

Para la etapa 3 se calculan los parámetros $a=34976.7664$ (psi ft⁶)/(lb_m mol)² y $b=1.449812$ ft³/lb_m mol aplicando las siguientes ecuaciones:

$$a = 0.421875 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \dots [2] \qquad b = 0.125 \frac{RT_c}{P_c} \dots [3]$$

Etapa 4. Se aplican las ecuaciones [4] y [5] para calcular los parámetros $A=0.179148$ y $B=0.044628$.

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \dots [4] \qquad B = \frac{bP}{RT} \dots [5]$$

Etapa 5. Procedemos a determinar la ecuación de tercer grado, a partir de la sustitución de los valores obtenidos de A y B en la ecuación [6].

$$z^3 - (1 + B)z^2 + Az - AB = 0 \dots [6]$$

$$z^3 - 1.044628z^2 + 0.179148z - 0.007995 = 0$$

En la etapa 6, se aplica el método de análisis numérico Newton-Raphson y se realizan las iteraciones correspondientes hasta obtener las tres raíces que satisfacen la ecuación cúbica planteada. Los resultados obtenidos son:

$$z_1 = 0.84347220$$

$$z_2 = 0.075334337$$

$$z_3 = 0.12582146$$

Etapa 7. Selección de $z^V =$ *Corresponde al valor mayor obtenido de las raíces.*

$z^L =$ *Corresponde al valor menor obtenido de las raíces*

La raíz con el valor intermedio obtenido se desprecia.

Finalmente, en la etapa 8, se calculan las densidades de la fase líquida y vapor empleando las ecuaciones [7] y [8], obtenidas despejando la propiedad de la ecuación de los gases reales.

$$\rho^V = \frac{PM_{c3}}{z^V RT} \dots [7] \qquad \rho^L = \frac{PM_{c3}}{z^L RT} \dots [8]$$

Para la fase vapor se obtiene $z^V = 1.6110 \frac{lb_m}{ft^3}$

Para la fase líquida se obtiene $z^L = 18.038 \frac{lb_m}{ft^3}$

Peng y Robinson² propusieron un término ligeramente diferente de atracción molecular comparado con el de VDW:

$$\left[P + \frac{a_T}{V_M(V_M+b)+b(V_M-b)} \right] (V_M - b) = RT \dots [9]$$

El segundo modelo que se aplica es el método de Peng-Robinson, cuyo modelo matemático sigue el algoritmo mostrado en la Figura 2.

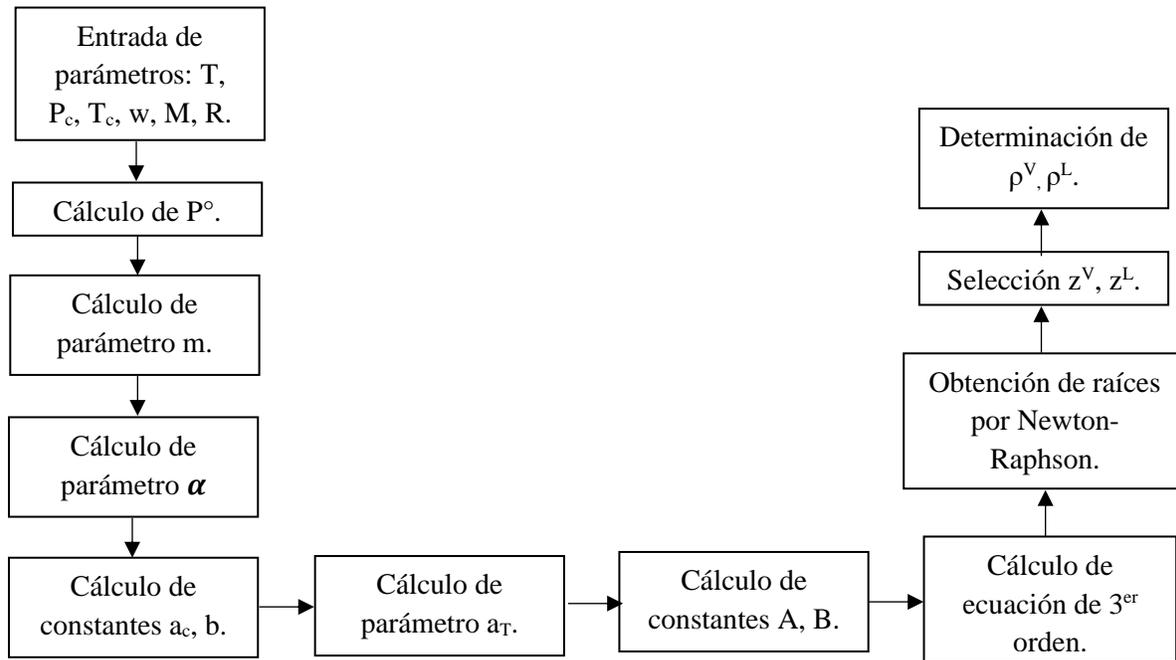


Figura 2. Diagrama de flujo de aplicación del método Peng-Robinson.
Fuente: Los autores.

Etapa 1. Al igual que en el método VDW, se requieren de los datos de entrada buscados en el apéndice, incluyendo para éste modelo el factor acéntrico $w=0.1522$.

Etapa 2, A partir del diagrama de Cox con la temperatura de 100°F, se busca la presión de vapor del propano obteniendo una lectura de $P^\circ=185.2$ psi.

Etapa 3. Determinar el parámetro adimensional $m=0.603110$, a partir de la ecuación [10].

$$m = 0.37464 + 1.5422w - 0.26992w^2 \dots [10]$$

Etapa 4. Calcula el parámetro adimensional $\alpha=1.102707$ con la ecuación [11].

$$\alpha = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \dots [11]$$

$$\text{Donde: } T_r = \frac{T}{T_c} \dots [12]$$

Etapa 5. Se calculan los parámetros $a_c=37927.26604$ (psi ft⁶)/(lb_m mol)² y $b=0.902802$ ft³/lb_m mol aplicando las siguientes ecuaciones:

$$a_c = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \dots [13]$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \dots [14]$$

Etapa 6. Calculamos $a_T=41822.68771$ (psi ft⁶)/(lb_m mol)² aplicando la ecuación siguiente:

$$a_T = a_c \cdot \alpha$$

Etapa 7. Se aplican las ecuaciones [15] y [16] para calcular los parámetros $A=0.214444$ y $B=0.027820$.

$$A = \frac{a_T P}{R^2 T^2} \dots [15] \qquad B = \frac{b P}{R T} \dots [16]$$

Etapa 8. Procedemos a determinar la ecuación de tercer grado, a partir de la sustitución de los valores obtenidos de A y B en la ecuación [17].

$$z^3 + (B - 1)z^2 + (A - 2B - 3B^2)z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \dots [17]$$

$$z^3 - 0.972179z^2 + 0.156481z - 0.0051705 = 0$$

Etapa 9. Se aplica el método de análisis numérico Newton-Raphson y se realizan las iteraciones correspondientes hasta obtener las tres raíces que satisfacen la ecuación cúbica planteada. Los resultados obtenidos son:

$$z_1 = 0.78007946$$

$$z_2 = 0.04507995$$

$$z_3 = 0.14702150$$

Etapa 10. Selección de $z^V =$ *Corresponde al valor mayor obtenido de las raíces.*

$z^L =$ *Corresponde al valor menor obtenido de las raíces*

La raíz con el valor intermedio obtenido se desprecia.

Finalmente, en la etapa 11, se calculan las densidades de la fase líquida y vapor empleando las ecuaciones [7] y [8].

Para la fase vapor se obtiene $z^V = 1.7419 \frac{lb_m}{ft^3}$

Para la fase líquida se obtiene $z^L = 30.14379 \frac{lb_m}{ft^3}$

Una vez que se ha realizado el libro de Excel con los cálculos respectivos para cada uno de los dos modelos de ecuaciones de estado empleadas, se procede a emplear el simulador para comenzar a aumentar la temperatura cada 50° y observar el comportamiento de los valores del factor z, así como de las densidades resultantes para cada nueva rampa de temperatura.

A continuación se muestran los valores obtenidos para los factores z de la fase líquida y gaseosa obtenida por ambas ecuaciones de estado:

Tabla 1. Valores estimados de factor z para ambas fases en función de aumento en la temperatura de la sustancia pura (propano).

| Temperatura (°F) | Van Der Waals | | Peng-Robinson | |
|---------------------|---------------|------------|---------------|-------------|
| | z^V | z^L | z^V | z^L |
| 100 | 0.8434722 | 0.0753343 | 0.780078 | 0.045079954 |
| 150 | 0.73301969 | 0.15518993 | 0.64369361 | 0.09196022 |
| 200 | 0.51202785 | No existe | 0.41176978 | 0.22266763 |
| 250 | 0.39400192 | No existe | 0.37897089 | No existe |
| 300 | 0.52799022 | No existe | 0.48625872 | No existe |
| 350 | 0.7260078 | No existe | 0.63212351 | No existe |

Fuente: los Autores.

Uno de los problemas característicos de las ecuaciones cúbicas es que predicen un factor de compresibilidad crítico (Bartle, Clifford, Jafar, & Shilstone, 1991), punto en el que se sabe las densidades del vapor y el líquido son iguales, para el caso de VDW éste factor resulta ser:

$$z_c = \frac{3}{8} = 0.375$$

Como se puede observar en la Tabla 1, a partir del rango de temperatura de 200°F con el método VDW no se puede obtener el valor de z^L , justificado en lo anterior de que llega al punto del valor crítico, ya que al intentar resolver la ecuación de tercer orden, nos produce sólo una raíz que es la que se toma para la fase gaseosa z^V por deducción, mientras que las otras dos son resultantes de raíces complejas, que no existen en el plano de las reales.

Peng-Robinson introdujo el término $b(v - b)$ el cual mejoraba la representación de las fuerzas atractivas y la capacidad de predecir densidades de la fase líquida, sin embargo continúa teniendo el problema de un valor fijo para la compresibilidad crítica de 0.307 (Aldrich Chemical Company Inc. , 2003). Para PR, sucede el mismo detalle de las raíces complejas a partir del rango de 250°F, dando una ligera ventaja en su aplicabilidad para un margen de temperaturas un poco más altas, en comparación con el otro modelo matemático.

La inexistencia de los factores z para la fase líquida, tiene impacto directo en la determinación de la densidad para dicha fase, como lo muestra la ecuación [8]. La Tabla 2 muestra los resultados de las densidades calculadas a distintas temperaturas.

Tabla 2. Valores calculados de densidades para ambas fases en función de aumento en la temperatura de la sustancia pura (propano).

| Temperatura (°F) | Van Der Waals | | Peng-Robinson | |
|---------------------|---------------|------------|---------------|------------|
| | ρ^V | ρ^L | ρ^V | ρ^L |
| 100 | 1.61105573 | 18.0380081 | 1.74198057 | 30.1437911 |
| 150 | 3.16066319 | 14.9289864 | 3.59927195 | 25.1938118 |
| 200 | 7.05405179 | No existe | 8.77157856 | 16.2209072 |
| 250 | 13.7961377 | No existe | 14.3433306 | No existe |
| 300 | 15.3999539 | No existe | 16.7216025 | No existe |
| 350 | 17.1257935 | No existe | 19.6693517 | No existe |

Fuente: los Autores.

Resultados y discusión

En la Figura 3, se muestra el comportamiento de la gráfica temperatura vs factor z , para el caso de z^V comienza muy cercano a un valor de $z=1$ que es su comportamiento de gas ideal descendiendo a medida que aumenta la temperatura hasta llegar a su valor crítico, punto en el cual el volumen de un líquido es igual al de un masa igual de vapor, y a partir de ese momento empieza a ascender nuevamente. En el caso del comportamiento de z^L la diferencia del comportamiento es más notoria en comparación entre ambos métodos, y debido al inconveniente de aplicación para temperaturas superiores a los 150°F para VDW y de arriba de los 200°F para PR limita su aplicabilidad para el caso del propano. Si analizamos a medida que el valor del factor z para el gas va en decremento, el valor de la parte líquida aumenta, una vez alcanzado el valor crítico se igualan ambos valores y la influencia que tiene la temperatura sobre este momento es que sobrepasa por mucho la T_c del propano, lo que hace que comience a generar que la totalidad de la sustancia sea vapor y es a consecuencia de esto que se nota la tendencia hacia arriba nuevamente de la curva z^V .

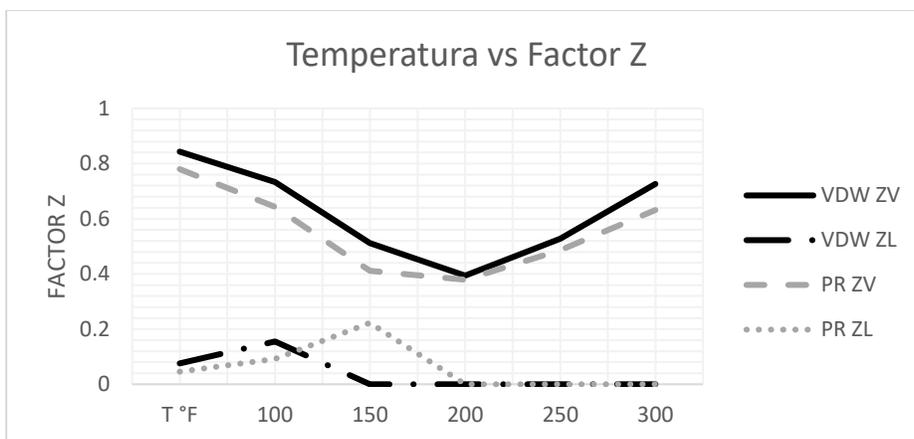


Figura 3. Gráfico del comportamiento del factor z^V y z^L obtenido por método VDW en función del aumento de temperatura del propano.

Fuente: los Autores.

En la Figura 4, observamos el comportamiento de la curva de temperatura vs densidad en cual para el caso de aplicación de las dos ecuaciones de estado en la parte vapor es muy similar desde los 100°F hasta la temperatura crítica, momento a partir del cual se produce la inexistencia de raíces reales y por lo tanto de valores de densidad. En cambio las curvas de densidades muestran una amplia desviación en su tendencia.

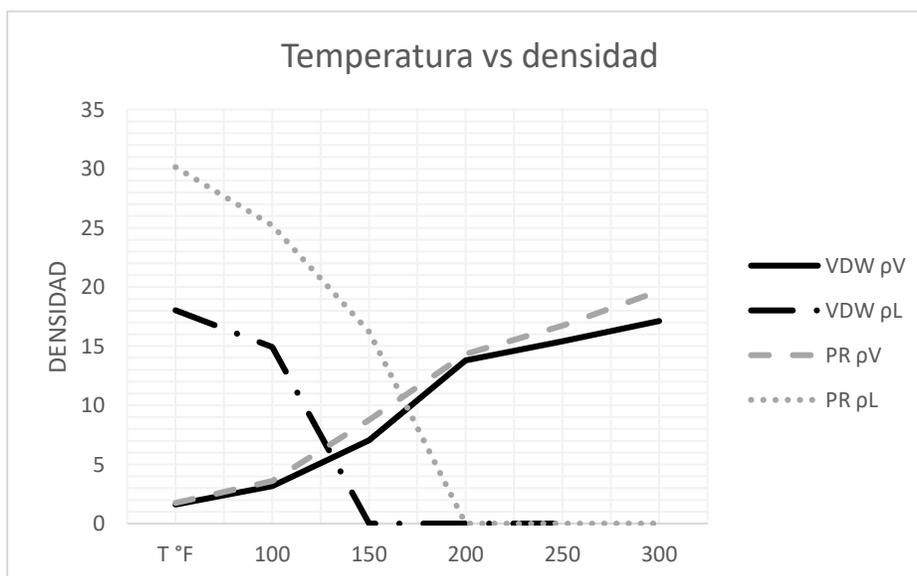


Figura 4. Gráfico del comportamiento de la densidad ρ^V y ρ^L en función del aumento de temperatura del propano.

Fuente: los Autores.

Conclusiones

En este artículo se demostró el cálculo de densidades para la fase líquida y vapor de propano puro sometido a una temperatura de 100°F con un comportamiento ideal, con las ecuaciones de estado de VDW y PR, cuyos cálculos fueron obtenidos en hojas de cálculo de Excel para un margen de temperaturas de 100-350°F en rampas de 50°. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

- El método VDW solo tiene aplicabilidad hasta un margen de temperatura que pasa de los 150°C, posteriormente a esa genera invalidez en la parte líquida.
- El método VDW solo tiene aplicabilidad hasta un margen de temperatura que pasa de los 200°C, posteriormente a esa genera invalidez en la parte líquida.
- Ambos métodos son aplicables dentro de todas las rampas de temperatura para la fase vapor.
- La desviación media para la ecuación de VDR es 5.7493524, mientras que para PR es de 6.10357562.
- La desviación estándar para la ecuación de VDR es 6.62728841, mientras que para PR es de 7.27046479.

Podemos concluir que ninguna de las ecuaciones de estado es absoluta, ya que, debido a la amplia variedad de variables a determinar y generar ecuaciones de tercer orden, se vuelven complejas sus aplicaciones, y al considerar que las sustancias aún al encontrarse en estado puro tienen comportamientos PVT impredecibles por ser datos empíricos, lo que complica aún más el quehacer para poder demostrar mediante el empleo de un solo modelo. Al comparar el modelo VDW y PG, concluimos que el primero tiene una menor desviación en los datos en comparación con el segundo, sin embargo, el segundo método queda en ventaja por la cuestión de que determina un mayor rango de valores para el factor z en la fase líquida. Todo lo anterior pudo ser demostrado gracias a las hojas de cálculo de Excel, que resultaron ser beneficiosas para simplificar el tiempo de desarrollo de los cálculos, y auxiliar con los comandos especiales para poder aplicar métodos probabilísticos.

Referencias bibliográficas

- Abass, Y. A. (2009). *DETERMINATION OF CRICONDENTHERM, CRICONDENBAR AND CRITICAL POINTS USING ANN*.
- Aiguo, X. U. (2006). Correlation of viscosities for alkane, aromatic and alcohol family at high pressure by modified Tait equation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 14(3), 364-370.

- Aldrich Chemical Company Inc. . (2003). En *Catalog Handbook of Fine Chemical*. Milwaukee: Aldrich Chemical Company.
- Bartle, K. D., Clifford, A. A., Jafar, S. A., & Shilstone, G. F. (1991). Solubilities of solids and liquids of low volatility in supercritical Carbon Dioxide. En *J. Phys. Chem. Ref.* (págs. 713-756).
- Bonilla, B. &. (2006). Revisando la ecuación de van der Waals. *Revista mexicana de física E*, 52, 65-77.
- Cheetancheri, K. G. (2009). Spreadsheet-based interactive design and analysis of mechanisms using Excel and Ch. *Advances in Engineering Software*. 274-280.
- Díaz-López, F.-E. (s.f.). *ECUACIONES DE ESTADO*. Obtenido de https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/38570235/767-1798-1-PB-libre.pdf?1440538558=&response-content-disposition=inline%3B+filename%3DECUACIONES_DE_ESTADO.pdf&Expires=1698188394&Signature=JJD6IPKRb1RdZRx69TM~-ink0LRN9RighiimKSL1PU4NuLOnMJFcQVfum3zylsgaVudh
- Duque Vega, P. R.-F. (2015). Van der Waals, más que una ecuación cúbica de estado. . *Educación química*, 26(3), 187-194.
- Esmailzadeh, F. &. (2006). A new cubic equation of state for reservoir fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 239. 83-90.
- Fuentes, E. T. (s.f.). Propiedades termodinámicas (P, V, T, H, S) para el oxígeno desarrolladas con Peng-Robinson en Matlab.
- Guevara-Rodríguez, F. d. (2015). Ecuacion de estado cúbica para substancia pura usando los datos del segundo coeficiente virial. *Revista Mexicana de Física E* 61, 58-64.
- Manrique, E. A. (2017). *Ecuacion de estado de van der Waals: transiciones* . Obtenido de https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/55568287/van_der_Waals-libre.pdf?1516242128=&response-content-disposition=inline%3B+filename%3DEcuaci_on_de_estado_de_van_der_Waals_tra.pdf&Expires=1698188377&Signature=Cy~Cq8X52EIOXSIHgfWL8pdEnOyaBeuFHvEL~fpevTy0wBt

- N. Kleiman, F. B. (2002). ESTUDIO COMPARATIVO DE LA PREDICCIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE SUSTANCIAS POLARES CON MODELOS RECIENTES DE ECUACIONES DE ESTADO CUBICAS. *REVISTA MEXICANA DE INGENIERÍA QUÍMICA Vol. 1* , 119-135.
- Pino, N. A. (2010). Evaluación de una ecuación de estado quíntica para determinar propiedades termodinámicas de sustancias puras. *Revista Investigaciones Aplicadas*.
- Rivas, A. &-A. (s.f.). CAPACIDAD DE LAS HOJAS DE CÁLCULO EN EL ANÁLISIS Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS Y SISTEMAS.