

**DETERMINACIÓN DE VALORES DE ENERGÍAS Y ENTROPIAS RESIDUALES
Y ABSOLUTAS A PARTIR DE DATOS ISOCÓRICOS EXPERIMENTALES
PARA MEZCLAS SINTÉTICAS DE GAS NATURAL.**

ANDREA DEL PILAR TIBADUIZA RINCON

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

**DETERMINACIÓN DE VALORES DE ENERGÍAS Y ENTROPÍAS RESIDUALES
Y ABSOLUTAS A PARTIR DE DATOS ISOCÓRICOS EXPERIMENTALES
PARA MEZCLAS SINTÉTICAS DE GAS NATURAL.**

ANDREA DEL PILAR TIBADUIZA RINCON

Trabajo de Grado presentado como requisito para optar por el título de
Ingeniera Química.

Director Universidad de Texas A&M

Ph.D. KENNETH R. HALL

Texas A&M University

Director Universidad Industrial de Santander

Ph.D. LUIS JAVIER LÓPEZ GIRALDO

Universidad Industrial de Santander.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

A Dios por darme sabiduría y fortaleza en todos los pasos de mi vida.

A mis padres: Armando y Esther por su absoluta confianza y amor infinito, responsables de mi formación profesional a través de sus enseñanzas y esfuerzos.

A mis hermanos: Jakeline y Camilo, son mi propio reflejo y mi motivación para seguir avanzando en el camino del éxito.

A Leandro por tenerme paciencia y por acompañarme en silencio.

ANDREA DEL PILAR TIBADUIZA RINCÓN

AGRADECIMIENTOS

Infinitas gracias al Dr. Kenneth R. Hall por darme la valiosa oportunidad de participar en este grandioso proyecto, hacerme parte de su prestigioso grupo de investigación, por su consejo incondicional, por ser parte de mi formación personal y profesional con sus constantes enseñanzas, por contagiarme de su sabiduría y energía y por guiarme pacientemente en mis primeros caminos en la investigación.

Gracias a los miembros del grupo de investigación en Termodinámica de la Universidad de Texas A&M, al Dr. Diego Cristancho, Ivan, Diego Ortiz, Pedro y Hugo, quienes me acompañaron y guiaron durante mi pasantía y con quienes aprendí el significado del trabajo en equipo.

Al profesor Ph.D Luis Javier López por su orientación, consejos y colaboración ofrecidos durante la escritura de este libro.

A los profesores: Ph.D Ramiro Martínez Rey y Ph.D Álvaro Ramírez García por sus gestiones como directores de la escuela de Ingeniería Química para hacer esta pasantía posible.

Gracias a mis amigas, Bibian Amaya, Neila Mantilla y a sus familias quienes me abrieron las puertas de sus casas y me acompañaron tanto en los momentos difíciles, como en estos, los momentos de felicidad y éxito.

A las personas que me brindaron su amistad y apoyo durante mi estancia en College Station TX, haciendo de esta experiencia un agradable recuerdo.

Por último y no por eso menos importante, infinitas gracias a mis Padres: Armando y Esther, a mis hermanos: Camilo y Jakeline quienes son mi apoyo y refugio incondicional.

Gracias a todos familia y amigos! Este triunfo es tanto mío como de ustedes.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN.....	18
1. MARCO TEÓRICO	20
1.1 GAS NATURAL	20
1.1.1 Importancia de la investigación del gas natural y su impacto económico.	20
1.2 ECUACIONES DE ESTADO (EoS) PARA GAS NATURAL	22
1.2.1. RefProp 8.0	22
1.3 EXPERIMENTOS ISOCÓRICOS	23
1.3.1 Isocoro de baja presión	23
1.3.2 Naturaleza no isocórica del experimento.....	24
1.4 CONCEPTOS TERMODINÁMICOS Y ESTRUCTURA MATEMÁTICA.....	25
1.4.1 Funciones de energías y entropías residuales	26
1.4.2. Funciones de energías y entalpías absolutas.....	27
2. METODOLOGÍA.....	29
2.1 FASE I. RECOPIACION DE DATOS EXACTOS	30
2.1.1 Toma de datos en Isocoro de baja presión	30
2.1.2 Tratamiento estadístico de datos isocóricos.....	30
2.1.3 Determinación de factor de compresibilidad con RefProp EoS.	31
2.1.4 Parámetros del material y determinación de volumen de celda, línea y transductor.	31
2.2 FASE II. CÁLCULOS DE SATURACION Y DENSIDADES ISOCÓRICAS...31	
2.2.1 Moles en celda, línea y transductor y moles totales para cada isocora..	32
2.2.2 Redeterminación de moles de celda y moles de noxious.....	32

2.2.3 Datos P ρ T de saturación	33
2.2.4 Densidad de celda para datos isocóricos	34
2.3 FASE III. TRATAMIENTO MATEMÁTICO.....	34
2.4. FASE IV. CÁLCULO DE FUNCIONES DE ENERGÍAS Y ENTROPÍAS RESIDUALES Y ABSOLUTAS.....	35
2.4.1 Estrategia de cálculo para la determinación de energías y entropías residuales	35
2.4.2 Estrategia de cálculo para la determinación de energías y entropías absolutas.....	36
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	37
3.1 DATOS ISOCÓRICOS P ρ T EXPERIMENTALES [22].....	37
3.2 DATOS ISOCÓRICOS P ρ T DE SATURACIÓN.....	39
3.3 DESVIACIONES DE LA DERIVADA $(dP/dT)_{\rho}$ CALCULADA.....	41
3.4 VALORES ABSOLUTOS PARA LAS FUNCIONES DE ENERGÍAS Y ENTROPÍAS.....	42
4. CONCLUSIONES	45
5. RECOMENDACIONES.....	46
BIBLIOGRAFÍA.....	47
ANEXOS.....	51

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Rangos de operación y características del Isocoro de baja presión.	24
Tabla 2. Propiedades termodinámicas adicionales.....	25
Tabla 3. Propiedades residuales para propiedades termodinámicas.....	26
Tabla 4. Propiedades absolutas referidas a un estado estándar de gas ideal.....	27
Tabla 5. Valores estándar y de referencia	28
Tabla 6. Datos experimentales de saturación PpT	39

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1 Intercambio de moles en el Isocoro de baja presión.....	24
Figura 2. Esquematización de la metodología realizada.....	29
Figura 3. Estrategia para la determinar moles de saturación [23].....	33
Figura 4. Datos Isocóricos PT experimentales.....	37
Figura 5. Porcentajes de desviación de las densidades isocóricas.	38
Figura 6. Frontera de fase experimental.	39
Figura 7. Densidades máscas de saturación	40
Figura 8. Porcentaje de desviación de la derivada $(dP/dT)_\rho$	41
Figura 9. Presión vs Energía libre de Gibbs.	42
Figura 10. Presión vs Energía de Helmholtz.....	38
Figura 11. Energía Interna vs Presión.....	43
Figura 12. Entalpía vs Presión.....	43
Figura 13. Entropía vs Presión.....	38
Figura 14 Porcentaje de desviación en valores absolutos de energías y entropía.	44

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. ISOCORO DE BAJA PRESIÓN.	51
ANEXO B. INTERFASE GRAFICA DE REFPROP VERSION 8.0	53
ANEXO C. DEDUCCIÓN DE $\left(\frac{\partial Z}{\partial(1/T)}\right)_{\bar{p}}$ EN TÉRMINOS DE $P\bar{\rho}T$	55
ANEXO D. DEDUCCIÓN EXACTA DE $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{p}}$ A PARTIR DE DATOS $P\bar{\rho}T$.	56
ANEXO E. CALCULOS DE LAS INTEGRALES $\int_{T_0}^T \frac{C_V^*}{R}$ Y $\int_{T_0}^T \frac{C_V^*}{RT}$	64
ANEXO F. TABLA DE DATOS ISOCÓRICOS $P\rho T$, DERIVADAS EXPERIMENTALES $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho}$ Y DESVIACIONES CON REFPROP EoS.	66
ANEXO G. TABLA DE VALORES RESIDUALES Y ABSOLUTOS CALCULADOS PARA LAS FUNCIONES DE ENERGÍAS Y ENTROPÍAS Y DESVIACIONES CON REFPROP EoS	68

NOMENCLATURA

P	Presión
P_0	Presión de referencia
P_{sat}	Presión de saturación
Z	Factor de compresibilidad
R	Constante universal de los gases ideales molar
T	Temperatura
T_0	Temperatura de referencia
T_{sat}	Temperatura de saturación
T_{cel}	Temperatura de la celda
T_l	Temperatura de la línea de transmisión.
T_t	Temperatura del transductor
ρ	Densidad másica
$\bar{\rho}$	Densidad molar
ρ^{sat}	Densidad másica de saturación
$\bar{\rho}^{sat}$	Densidad molar de saturación
$\bar{\rho}_{cel}$	Densidad molar en la celda
$\bar{\rho}_o$	Densidad molar de noxious
$\bar{\rho}_l$	Densidad molar en la línea de transmisión
$\bar{\rho}_t$	Densidad molar en el transductor de presión

V	Volumen
V_{cel}	Volumen de la celda
V_o	Volumen de noxious
V_l	Volumen de la línea de transmisión
V_t	Volumen del transductor de presión.
V_{cel}^{sat}	Volumen de la celda de saturación.
V_{cel}^{ref}	Volumen de la celda de referencia
V_l^{ref}	Volumen de la línea de transmisión de referencia
V_t^{ref}	Volumen del transductor de presión de referencia
n_T	Moles totales
\bar{n}_T	Moles totales promedio para cada isocora.
n_{cel}^{sat}	Moles en la celda de saturación.
n_{cel}	Moles en la celda.
n_o	Moles noxious.
n_l	Moles en la línea de transmisión
n_t	Moles en el transductor de presión.
β_{cel}	Coefficiente de expansión volumétrica en la celda
β_l	Coefficiente de expansión volumétrica en la línea de transmisión.
β_t	Coefficiente de expansión volumétrica en el transductor de presión
κ_{cel}	Coefficiente de compresibilidad isotérmica en la celda
κ_l	Coefficiente de compresibilidad isotérmica en la línea de transmisión
κ_t	Coefficiente de compresibilidad isotérmica en el transductor de presión.

M^r	Propiedad residual referida a temperatura y densidad
M^R	Propiedad residual referida a temperatura y presión
U^r	Energía interna molar residual
S^r	Entropía molar residual
H^r	Entalpía molar residual
G^r	Energía libre de Gibbs molar residual
A^r	Energía de Helmholtz molar residual
U	Energía interna molar absoluta
S	Entropía molar absoluta
H	Entalpía molar absoluta
G	Energía libre de Gibbs molar absoluta
A	Energía de Helmholtz molar absoluta
U_0^*	Energía interna molar como gas ideal en el estado estándar
S_0^*	Entropía molar como gas ideal en el estado estándar
H_0^*	Entalpía molar como gas ideal en el estado estándar
G_0^*	Energía libre de Gibbs como gas ideal en el estado estándar
A_0^*	Energía de Helmholtz como gas ideal en el estado estándar
C_V^*	Capacidad calorífica a volumen constante para el gas ideal
C_P^*	Capacidad calorífica a presión constante para el gas ideal
y_A, y_B, y_C	Fracción molar de los componentes A,B,C en la mezcla
a_0, a_1, a_2, a_3	Coeficientes para el cálculo de la integral de C_P .
Iso	Isocoras
EoS	Ecuaciones de estado

GLOSARIO

NOXIOUS: Término referente a las moles o volumen molar de gas natural dentro del isocoro de baja presión que no se encuentran dentro de la celda sino que está en la línea de transmisión que conecta dicha celda con el transductor de presión. La pequeña cantidad de gas asociada al noxious no se encuentra a la misma temperatura de la celda y corresponde a menos del 1% del volumen de la misma.

CRICONDENBAR: Valor de presión más alto de la frontera de fase (diagrama de saturación P-T). Se define también, como el valor de presión más alto en el cual el líquido y el vapor pueden coexistir.

CRICONDENTHERM: Valor de temperatura más alto de la frontera de fase (diagrama de saturación P-T). Se define también, como el valor de temperatura más alto en el cual el líquido y el vapor pueden coexistir.

RESUMEN

TÍTULO: DETERMINACIÓN DE VALORES DE ENERGÍAS Y ENTROPÍAS RESIDUALES Y ABSOLUTAS A PARTIR DE DATOS ISOCÓRICOS EXPERIMENTALES PARA MEZCLAS SINTÉTICAS DE GAS NATURAL.*

AUTOR: Andrea del Pilar Tibaduiza Rincón**

PALABRAS CLAVES: Gas Natural, datos isocóricos, valores de energía y entropía, volumen *noxious*.

DESCRIPCION: Este trabajo de investigación reporta datos PpT (P es presión, ρ es densidad másica y T es temperatura) para una mezcla ternaria que representa mezclas residuales de gas natural. La exactitud en las medidas de PpT junto con los diagramas de saturación son necesarios para el desarrollo y validación de la confiabilidad de ecuaciones de estado de referencia (EoS).

Se utilizó un aparato isocórico para determinar densidades y fronteras de fase hasta presiones de 20 MPa. Las incertidumbres relativas de los valores de saturación corresponden a 0,45% y 0,04% para temperatura y presión respectivamente. Se desarrolló una nueva metodología para determinar las densidades de saturación a partir de datos isocóricos compensando los cambios en volumen que se presentan en el sistema por acción de transferencia de masa a través de la línea de transmisión que conecta a la celda con el transductor de presión. La incertidumbre relativa para las densidades isocóricas es del 0,12%.

Un nuevo modelo matemático corrige los valores experimentales de $(dP/dT)_\rho$ considerando los efectos del volumen *noxious* y los parámetros del isocoro de baja presión para producir datos exactos que conducen a la caracterización completa de mezclas de gas natural con menos del 1% en porcentajes de desviación. Los cálculos de energías y entropías requieren propiedades del gas natural, datos exactos PpT y valores de $(dP/dT)_\rho$.

RefProp EoS es una ecuación de estado altamente utilizada en la industria del gas natural, presenta buena concordancia con las densidades isocóricas experimentales con desviaciones del 0,1% para valores de presión lejanos al cricondenbar. Los valores experimentales de energías y entropías absolutas fueron comparados con los calculados por RefProp EoS por medio de porcentajes de error. Las más bajas desviaciones fueron para la energía de Helmholtz y la energía libre de Gibbs con porcentajes de error de 0,2% y 0,1% respectivamente.

* Pasantía de Investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D. Kenneth R. Hall. Universidad de Texas A&M. Lector de tesis: Ph.D. Luis Javier López. Universidad Industrial de Santander.

ABSTRACT

TITLE: RESIDUAL AND ABSOLUTE ENERGY AND ENTROPY VALUES DETERMINATION FROM ISOCHORIC EXPERIMENTAL DATA FOR SYNTETICAL NATURAL GAS MIXTURES*

AUTHOR: Andrea del Pilar Tibaduiza Rincón**

KEY WORDS: Residual gas, isochoric data, energy and entropy values, noxious volume.

DESCRIPTION: This research work reports P ρ T data (P is pressure, ρ is mass density, and T is temperature) for a ternary mixture that resembles a residual natural gas. Accurate P ρ T measurements data combined with experimental phase boundaries are necessary for the development and validation of the reliability of reference equation of state (EoS).

The measurements utilized an automated isochoric apparatus to determine densities and phase boundary data for pressure up to 20 MPa. The relative uncertainties for phase boundary temperatures and pressures were 0,45% and 0,04% respectively. A new method provided saturation densities from isochoric data with a relative uncertainty of 0,12% compensating the isochoric densities for cell and transfer-line volume changes and for mass interchange between the cell and the combination of the transfer line and pressure transducer.

A new mathematical model is using to correct the experimental values of $(dP/dT)_\rho$ considering the *noxious* volume effect and low pressure isochoric apparatus parameters in order to produce high accurate data for the whole experimental characterization of natural gas mixtures with less of 1% in percent of deviation. Determination of energy and entropy values requires ideal gas properties, accurate P ρ T data, and $(dP/dT)_\rho$ values.

An equation of state highly used in the natural gas industry such RefProp 8.0 compare well to the isochoric densities showing deviations of 0.1% for pressures distant from the cricondenbar. Experimental absolute values for energy and entropy were comparing with RefProp EoS for percent of deviation. Lowest deviation were for Helmholtz energy and Gibbs free energy with percent of deviation of 0,2% and 0,1% respectively.

* Research work.

** Physical-chemical engineering faculty. Chemical Engineering Department. Advisor: Ph.D. Kenneth R. Hall. Texas A&M University. Text reader: Ph.D. Luis Javier López. Universidad Industrial de Santander.

INTRODUCCIÓN

Analizando el auge económico del gas natural en los últimos años y su papel en la generación de energía, se plantea el estudio del gas natural o por lo menos de una mezcla de sus componentes principales como un desafío de investigación y conocimiento, en el cual, los sectores: académicos, económicos, sociales, ambientales, industriales y gubernamentales están involucrados.

En los últimos veinte años se han modelado nuevas ecuaciones de estado para los principales componentes del gas natural teniendo como objetivo principal la exactitud en las predicciones de los posibles comportamientos del fluido a las condiciones de los diferentes procesos industriales a las que será sometido. Dicha exactitud se ve reflejada en la disminución de costos de manejo y mantenimiento de equipos, garantía de seguridad industrial, aumento en eficiencia de los procesos y en el valor agregado del producto.

Antes que una ecuación de estado sirva como referencia en la industria, debe ser comparada y validada por resultados experimentales de alta confiabilidad. En los laboratorios de la Universidad de Texas A&M se han medido conjuntos de datos PpT de alta exactitud para compuestos puros como metano[1], etano[2], nitrógeno [3] y dióxido de carbono [4], los cuales han demostrado que la ecuación de estado RefProp EoS usada como referencia [5] para estos compuestos se comporta bien a altas presiones.

El objetivo principal de este trabajo de investigación es aplicar todos los conocimientos adquiridos en el proceso de formación profesional como Ingeniero Químico en el análisis y caracterización termodinámica del gas natural, empleando como modelo una mezcla ternaria de metano, etano y propano, midiendo sus propiedades de presión y temperatura con alta exactitud a condiciones isomolares, para posteriormente, calcular propiedades termodinámicas, específicamente valores de energías y entropías residuales y absolutas.

Otro importante propósito trazado en el desarrollo de este proyecto se relaciona con la formulación de una nueva metodología matemática que corrija el efecto no isocórico del experimento en el cálculo de derivadas necesarias para la determinación de propiedades termodinámicas.

Con los datos experimentales de $P\rho T$ de la mezcla ternaria se busca validar la ecuación de estado de referencia RefProp EoS que es ampliamente utilizada en la industria del gas natural para la determinación de densidades y analizar su efectividad en el cálculo de valores de energías y entropías absolutas.

Este trabajo de grado se realizó en el grupo de investigación en Termodinámica perteneciente al departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Texas A&M bajo el marco del convenio “pasantía de investigación” UIS-TAMU.

1. MARCO TEÓRICO

Este capítulo comprende los conceptos teóricos básicos para el desarrollo del proyecto. Se presenta el gas natural como recurso natural influyente en la economía mundial y nacional, ratificando la importancia de su investigación (1.1) y las ecuaciones de estado empleadas en la industria (1.2). Posteriormente se describen las características del equipo y la técnica isocórica empleada (1.3) para finalizar con la matemática aplicada para la determinación de propiedades termodinámicas de los fluidos (1.4).

1.1 GAS NATURAL

El gas natural es una fuente de energía no renovable formado por una mezcla de gases ligeros, se encuentra frecuentemente en yacimientos de petróleo o en depósitos de carbón y es catalogado como un combustible limpio, versátil y sostenible. El componente principal del gas natural es metano en cantidades que comúnmente pueden superar el 90 ó 95%, suele contener otros gases como, etano, propano, nitrógeno, CO₂, y H₂S, según el yacimiento del que se extrae.

Las mezclas sintéticas son el producto principal de una planta de procesamiento de gas natural. Su importancia como fuente de energía en procesos industriales, usos residenciales, comerciales, en transporte y generación de energía eléctrica es incuestionable [6]. Aunque la composición del gas natural es variable, una mezcla sintética ternaria de metano, etano y propano es adecuada para fines investigativos.

1.1.1 Importancia de la investigación del gas natural y su impacto económico. Los altos niveles de consumo e importación de petróleo y reservas potenciales de gas natural en Estados Unidos llevaron al departamento de energía de ese país (DOE) y al sector industrial a enfatizar sus investigaciones en la

generación de energía utilizando gas natural como materia prima, reduciendo al mismo tiempo costos de producción, manejo y transporte [7].

En Colombia, las reservas de petróleo y gas natural incrementaron en un 24% entre 2002 y 2009, mientras que se produce 48% más de petróleo y gas que en 2002. A junio de 2010, Ecopetrol estuvo cerca de producir 600 mil barriles equivalentes de petróleo por día (bpde), de los cuales el 17% corresponde a gas natural. Este crecimiento se ve reflejado en la mayor cobertura de gas natural residencial, vehicular e industrial [8].

Así mismo, Ecopetrol planea expandir su producción a un millón de bpde para el año 2020 [9] lo que supone un incremento en la infraestructura de procesamiento, por lo tanto, se hace necesaria la caracterización exacta de mezclas de gas natural con datos P-ρ-T y diagramas de fase para validar ecuaciones de estado de referencia (EoS) [10], que permitirán el diseño de operaciones, equipos (compresores) y tuberías de transporte. Otro aspecto importante a considerar es el precio del gas natural, el cual se cuantifica mediante la medición de del flujo másico en las tuberías [11], que se a su vez se relaciona con otros factores como aparece consignado en la ecuación 1.

$$\frac{\$}{dia} = \left(\frac{m^3}{dia} \right) \left(\frac{kg}{m^3} \right) \left(\frac{J}{kg} \right) \left(\frac{\$}{J} \right) \quad (1)$$

El primer término en el lado derecho de la ecuación 1 corresponde a la velocidad de flujo volumétrico, el segundo término es la densidad y el tercer término corresponde al poder calorífico del gas, el cual resulta de medidas calorimétricas o funciones de energía. El último término es el precio del gas determinado por la competencia. De lo anterior se deduce que las incertidumbres en las mediciones de densidad y valores de energía son relevantes en las operaciones financieras. El uso de una EoS exacta y validada con datos experimentales reduce los costos de transporte y manejo en grandes volúmenes de gas natural.

1.2 ECUACIONES DE ESTADO (EoS) PARA GAS NATURAL

Investigaciones en EoS incluyen actividades teóricas y experimentales basadas en la medición exacta de variables termodinámicas como presión, temperatura, densidad, energías y entropías. Ambas actividades interactúan dinámicamente para mejorar los resultados [12].

Las EoS cúbicas proporcionan un balance entre exactitud, confiabilidad y simplicidad [13], sin embargo, producen cálculos inapropiados para las primeras y segundas derivadas. Redlich-Kwong (RK) [14], Soave Redlich-Kwong (SRK) [15] y Peng-Robinson (PR) [16] son ejemplos de EoS cúbicas utilizadas en el estudio de mezclas ternarias de gas natural.

Las EoS basadas en el modelamiento a nivel molecular describen comportamientos termofísicos de sistemas multicomponentes [17], basándose en teorías que van desde Van der Waals hasta sofisticadas simulaciones moleculares mecánicas y dinámicas combinadas con métodos de MonteCarlo [13].

Las EoS multiparamétricas se fundamentan en datos experimentales termodinámicos exactos y tienen un gran número de parámetros que influyen en el tiempo computacional [13].

1.2.1. RefProp 8.0. Es un programa computacional que utiliza EoS multiparamétricas para determinar propiedades termodinámicas de los fluidos puros y mezclas multicomponentes, fue desarrollado por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología en Estados Unidos (NIST) [5] y es utilizado en la mayoría de las industrias del gas natural y petróleo a nivel mundial.

Los cálculos realizados por RefProp 8.0 se basan en la función de energía de Helmholtz, la cual ha llevado a la reproducción más precisa de los datos

experimentales con una exactitud del 0,1% en la determinación de densidad para mezclas de gas natural [18]. Las EoS: AGA8 y GERC-2004 utilizadas como estándar para el gas natural hacen parte del programa RefProp 8.0; para este trabajo no se empleó una EoS específica sino que se trabajó con la base de datos completa del programa, es decir, con la ecuación de estado: RefProp EoS.

1.3 EXPERIMENTOS ISOCÓRICOS

Un experimento isocórico consiste en la medición directa de datos de presión y temperatura a una determinada cantidad de gas que se carga al equipo (isocoro), si bien la densidad isocórica no se mide directamente, se puede calcular con la metodología que se presentará en las secciones 2.1 y 2.2. Con los experimentos isocóricos se obtienen datos PpT que permiten calcular diagramas de fase para mezclas y fluidos puros aplicando la técnica del “cambio en pendiente” [19], adicionalmente, son la infraestructura de la caracterización de mezclas de gas natural en un amplio rango de espacio termodinámico que abarca temperaturas de hasta 500K y presiones de hasta 200 MPa con alta exactitud [12].

1.3.1 Isocoro de baja presión¹ [20] [21]. Su diseño consiste básicamente en una celda isocórica, acoplada con sistemas automáticos de medición y control de: temperatura, presión, alimentación de gas, calentamiento-enfriamiento y de vacío. La celda isocórica se conecta al transductor de presión Digiquartz® Paroscientific de 3000 psi de presión a través de un tubo capilar². El material de la celda, línea de transmisión y transductor de presión es en acero inoxidable. Los fluidos de calentamiento y enfriamiento utilizados para el control de temperatura son: nitrógeno líquido (100K - 280K), Mezcla agua-etilenglicol 50% v/v (280K - 350K) y aceite de alto poder calorífico (350K – 500K). Los rangos de operación y

¹ El Isocoro de baja presión se explica en más detalle en el anexo A.

² El tubo capilar será llamado línea de transmisión de aquí en adelante

características de la medición del aparato se describen en la tabla 1. Zhou [20] describe el aparato en más detalle.

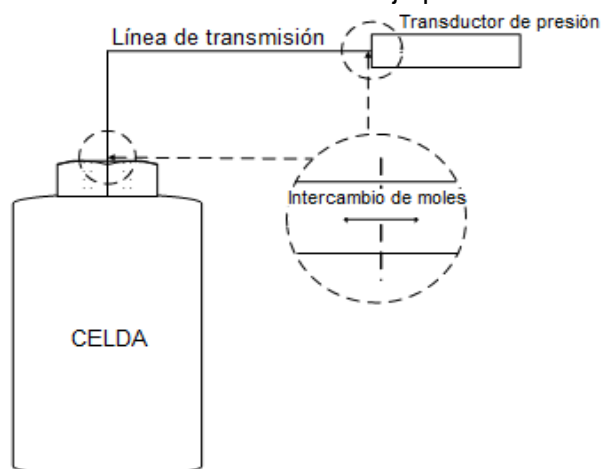
Tabla 1. Rangos de operación y características del Isocoro de baja presión.

Rango de temperatura	100 K hasta 500 K
	0,02 % de exactitud
	$\pm 2 \text{ mK } \Delta T$ a lo largo de la celda
	Las temperaturas de la línea y transductor se mantienen constantes en 60°C y 70°C respectivamente
Rango de presión	Hasta 35 MPa
	0,01 % de exactitud (a máxima escala)
	La presión en la línea y transductor es la misma presión de la celda

Fuente: Adaptado de: “Automated Isochoric Apparatus for pVT and Phase Equilibrium Measurements on Gas Mixtures” [20]

1.3.2 Naturaleza no isocórica del experimento. Tanto el experimento como los datos P,T son llamados isocóricos debido a que son tomados en un equipo que opera a “volumen constante”, sin embargo, los datos no son de naturaleza verdaderamente isocórica pues siempre hay un transporte de fluido entre la celda, la línea de transmisión y el transductor de presión (figura 1) que hace que el volumen medido no permanezca constante, además, el volumen es un propiedad extensiva que depende de la presión y temperatura, variables que cambian durante el experimento.

Figura 1 Intercambio de moles en el Isocoro de baja presión.



Fuente: El autor.

La cantidad de moles en el sistema es la única propiedad que permanece constante para cada isocora medida, debido a que las válvulas solo se abren en el momento de ingresar el gas en el sistema (cambiar de isocora), después de esto, todas las válvulas se cierran y el diseño de las conexiones en el equipo garantizan que no hay fuga de gas (para esto se hace una detección de fugas constantemente con un detector de helio). En realidad, tanto el experimento como los datos tomados deberían llamarse isomolares, se aclara entonces que son llamados isocóricos debido al nombre del equipo³.

1.4 CONCEPTOS TERMODINÁMICOS Y ESTRUCTURA MATEMÁTICA [22] [23] [24].

La termodinámica se interesa en las transformaciones de energía, sus leyes describen los límites dentro de los cuales ocurren dichas transformaciones. La primera ley revela que la energía se conserva, la segunda ley afirma que cualquier proceso sigue su curso en dirección tal, que el cambio en entropía total asociado con él es positivo. La ecuación 2 resulta de la combinación de la primera y segunda ley de la termodinámica para cualquier proceso de masa constante que resulta de un cambio diferencial desde un estado de equilibrio a otro.

$$U = TS - PV \quad (2)$$

Todas las propiedades termodinámicas básicas –P, V, T, U y S- están incluidas en la ecuación 2. Las otras propiedades termodinámicas adicionales (tabla 2) surgen por definición y con respecto a propiedades básicas.

Tabla 2. Propiedades termodinámicas adicionales

Energía de Helmholtz	Entalpía	Energía libre de Gibbs
$A = U - TS$ (3)	$H = U + PV$ (4)	$G = H - TS$ (5)

Fuente: Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química. Smith, Van Ness, Abbott [22]

³ Se designaran experimentos y datos isocóricos de aquí en adelante, resaltando que su naturaleza es isomolar.

Las ecuaciones 2, 3, 4 y 5 son generales para un fluido homogéneo de composición constante, junto con pruebas calorimétricas, corresponden a la caracterización energética de fluidos puros y mezclas multicomponentes.

1.4.1 Funciones de energías y entropías residuales. Desafortunadamente, aún no se conoce un método experimental para la medición de valores numéricos de U, A, S, H o G, sin embargo, es posible determinar estas propiedades a partir de datos experimentales PpT definiendo las propiedades residuales genéricas (ecuaciones 6 y 7).

$$M^r = M(T, \rho) - M^*(T, \rho) \quad (6)$$

$$M^R = M(T, P) - M^*(T, P) \quad (7)$$

Donde M es el valor molar de cualquier propiedad termodinámica extensiva, por ejemplo V, U, A, S, H ó G. M y M* son los valores del gas real y gas ideal respectivamente y están a la misma P, ρ, T. Con un tratamiento matemático se obtienen las propiedades residuales (tabla 3) [23].

Tabla 3. Propiedades residuales para propiedades termodinámicas.

Energía Interna	$\frac{U^r}{RT} = \frac{1}{T} \int_0^{\bar{p}} \left(\frac{\partial Z}{\partial (1/T)} \right)_{\bar{p}} \frac{d\bar{p}}{\bar{p}} \quad (8)$
Energía de Helmholtz	$\frac{A^r}{RT} = \int_0^{\bar{p}} (Z-1) \frac{d\bar{p}}{\bar{p}} \quad (9)$
Entropía	$\frac{S^r}{R} = \frac{U^r}{RT} - \frac{A^r}{RT} \quad (10)$
Entalpía	$\frac{H^r}{RT} = \frac{U^r}{RT} + Z - 1 \quad (11)$
Energía de Gibbs	$\frac{G^r}{RT} = \frac{A^r}{RT} + Z - 1 \quad (12)$

Fuente: Adaptado de: "Thermodynamicists View of Life". Kenneth R-Hall [23]

De la tabla 3, se reconoce el concepto de la energía interna y de Helmholtz como funciones generadoras de otras propiedades termodinámicas, el factor de compresibilidad Z se puede calcular a partir de información PpT experimental y las dos integrales se evalúan por métodos gráficos o numéricos. Esta conexión directa con el experimento permite la evaluación de las propiedades residuales, que son esenciales para la aplicación práctica de la termodinámica.

1.4.2. Funciones de energías y entalpías absolutas [23]. En la práctica los valores absolutos de U, A, S, H y G son más importantes que los residuales, sin embargo, los valores absolutos (tabla 4) se obtienen al combinar los residuales con los valores de energías y entropías calculados como gas ideal en el estado estándar (tabla 5)

Tabla 4. Propiedades absolutas referidas a un estado estándar de gas ideal.

$\frac{U - U_0^*}{RT} = \frac{U^r}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \left(\frac{Cv^*}{R} \right) dT \quad (13)$
$\frac{A - A_0^*}{RT} = \frac{A^r}{RT} - \ln Z + \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \left(\frac{Cv^*}{R} \right) dT - \int_{T_0}^T \left(\frac{Cv^*}{R} \right) \frac{dT}{T} - \frac{S_0^*}{R} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (14)$
$\frac{S - S_0^*}{R} = \frac{U^r}{RT} - \frac{A^r}{RT} + \ln Z - \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) - \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) + \int_{T_0}^T \left(\frac{Cv^*}{R} \right) \frac{dT}{T} \quad (15)$
$\frac{H - H_0^*}{RT} = \frac{U^r}{RT} + Z - \frac{T_0}{T} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \left(\frac{Cv^*}{R} \right) dT \quad (16)$
$\frac{G - G_0^*}{RT} = \frac{A^r}{RT} - \ln Z + \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \left(\frac{Cv^*}{R} \right) dT - \int_{T_0}^T \left(\frac{Cv^*}{R} \right) \frac{dT}{T} - \frac{S_0^*}{R} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) + Z - \frac{T_0}{T} \quad (17)$

Fuente: Adaptado de: "Thermodynamicists View of Life". Kenneth R-Hall [23]

Tabla 5. Valores estándar y de referencia

$T_0 = 298.15K$	(18)
$P_0 = 0.101325MPa$	(19)
$H_0^* = S_0^* = G_0^* = 0$	(20)
$U_0^* = A_0^* = -RT_0$	(21)

Fuente: Adaptado de: “*Thermodynamicists View of Life*”. Kenneth R-Hall [23]

La única información necesaria para la aplicación de las ecuaciones 8 a 17 son los datos experimentales PVT o PpT y las capacidades caloríficas del gas ideal. (ecuaciones 22 a 24) [22].

$$\frac{Cv^*}{R} = \frac{Cp^*}{R} - 1 \quad (22)$$

$$\frac{Cp^*}{R} = a_0 + a_1T^{-2} + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 \quad (23)$$

$$Cp_{mezcla}^* = y_A Cp_A^* + y_B Cp_B^* + y_C Cp_C^* \quad (24)$$

Ahora es evidente el verdadero merito de las ecuaciones para los gases ideales. Son importantes porque proporcionan una base conveniente para el cálculo de las propiedades termodinámicas del gas real.

En las siguientes secciones se verá la aplicación de los conceptos teóricos presentados anteriormente y se identificará la importancia de los mismos en el desarrollo del proyecto.

2. METODOLOGÍA

Para la determinación de los valores de energías y entropías residuales y absolutas para mezclas sintéticas de gas natural se integraron los conocimientos teóricos adquiridos en la Universidad Industrial de Santander, (específicamente en las áreas de termodinámica, estadística y matemáticas) con la parte experimental realizada en los laboratorios del grupo de Investigación en Termodinámica de la Universidad de Texas A&M.

La metodología general empleada para el cumplimiento de los objetivos propuestos se muestra en la figura 2. Se destacan cuatro grandes fases que junto con sus etapas, serán explicadas detalladamente a lo largo de este capítulo.

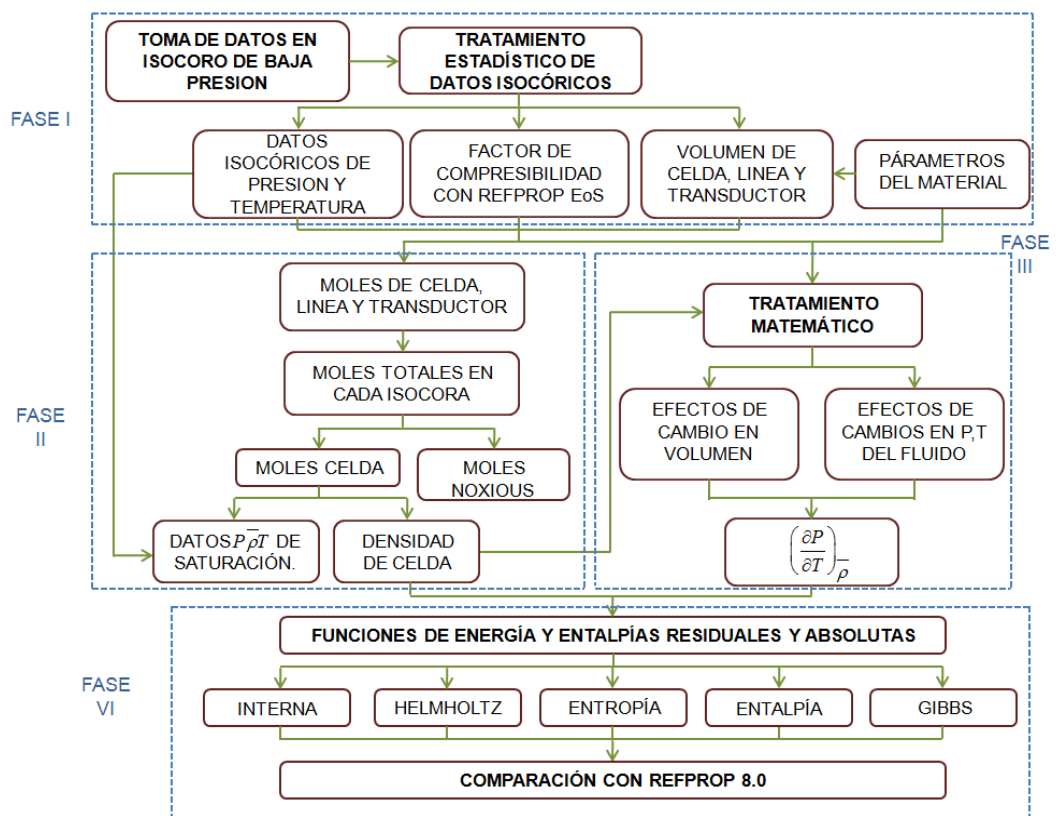


Figura 2. Esquematización de la metodología realizada.

Fuente: El autor.

2.1 FASE I. RECOPIACION DE DATOS EXACTOS

Se considera la fase más importante, demandante de tiempo y cuidado debido a que de la exactitud de los datos tomados en laboratorio depende la validación de las EoS ampliamente utilizadas en la industria del gas natural, además, es parte fundamental en el desarrollo de las fases siguientes de este proyecto.

2.1.1 Toma de datos en isocoro de baja presión. Se tomaron siete isocoras (datos P, T) para una mezcla ternaria de gas natural preparada gravimétricamente por DCG PARTNERSHIP Inc con una composición molar de 95,039% de metano, 3,961% de etano y 1,000% de propano y una estimación en incertidumbre gravimétrica de $\pm 0,04\%$. La masa molar de la mezcla es de 0,01688 kg/mol. El rango de temperatura fue de 204,15 K a 303,15 K con intervalos de medición de 10 K en zonas alejadas del punto de saturación y cada 1 K en zonas cercanas al punto de saturación. El rango de presión fue de 2 a 20 MPa y su intervalo dependía del respectivo punto de temperatura.

2.1.2 Tratamiento estadístico de datos isocóricos. El sistema de control junto con la tarjeta de adquisición de datos del isocoro de baja presión permiten recolectar datos cada 10 segundos de medición; para determinar la pareja de datos P,T más exactos de cada medición se lleva a cabo el siguiente procedimiento:

1. Registrar la hora donde el sistema alcanza el set point de temperatura.
2. Permitir que el sistema alcance la estabilidad por un periodo de tiempo de 10 a 20 minutos.
3. Realizar un promedio punto a punto en temperatura en el periodo de estabilización.
4. Calcular la desviación estándar del promedio punto a punto.
5. La menor desviación estándar corresponde al punto de temperatura.

6. Leer la fecha y hora del punto estable en temperatura y seleccionar el punto estable en presión a estas condiciones.

2.1.3 Determinación de factor de compresibilidad con RefProp EoS. Una vez determinada la pareja de datos P-T es necesario determinar el factor de compresibilidad Z o densidad para posteriormente calcular la cantidad de moles en cada isocora. Para este trabajo se utilizaron los Z calculados por RefProp EoS.

2.1.4 Parámetros del material y determinación de volumen de celda, línea y transductor. Los materiales pueden sufrir efectos de expansión y compresión a diferentes condiciones de presión y temperatura. En el sistema existen tres cambios en volumen y para determinarlos se utilizan las propiedades termo-mecánicas del material del equipo (ecuaciones 25-27).

$$\text{Volumen de Celda. } V_{cel} = V_{cel}^{ref} (1 + \beta_{cel} (T_{cel} - T_0) + \kappa_{cel} (P_{cel} - P_0)) \quad (25)$$

$$\text{Volumen de línea de transmisión. } V_l = V_l^{ref} (1 + \beta_l (T_l - T_0) + \kappa_l (P_l - P_0)) \quad (26)$$

$$\text{Volumen transductor de presión. } V_t = V_t^{ref} (1 + \beta_t (T_t - T_0) + \kappa_t (P_t - P_0)) \quad (27)$$

Donde los términos β y κ de las ecuaciones 25-27 corresponden al coeficiente de expansión volumétrica y compresibilidad isotérmica respectivamente [22]⁴. T_0 y P_0 son las temperaturas y presiones de referencia.

2.2 FASE II. CÁLCULOS DE SATURACION Y DENSIDADES ISOCÓRICAS

Es en esta fase donde se confirma el experimento isomolar para cada isocora, se determinan los puntos experimentales de rocío y burbuja y el diagrama de fases

⁴ Los valores de estos parámetros se reportan en el anexo A.

para la mezcla, validando las predicciones de EoS y programas computacionales para propiedades de gas natural en la industria. Las densidades isocóricas para cada pareja de puntos P, T son determinadas con cálculos sencillos.

2.2.1 Moles en celda, línea y transductor y moles totales para cada isocora.

Teniendo los datos de presión, volumen, temperatura y factor de compresibilidad, se calculan las moles para la celda, línea de transmisión y transductor de presión utilizando la ecuación de los gases reales. El balance global de moles para el sistema de experimentación es:

$$n_T = n_{cel} + n_l + n_t \quad (28)$$

Para una determinada pareja de datos isocóricos P, T el balance global en términos de los parámetros del sistema y la ecuación de los gases reales se puede escribir como:

$$n_T = \frac{P}{R} \left\{ \frac{V_{cel}^{ref} (1 + \beta_{cel} (T_{cel} - T_0) + \kappa_{cel} (P_{cel} - P_0))}{T_c Z_c} + \frac{V_l^{ref} (1 + \beta_l (T_l - T_0) + \kappa_l (P_l - P_0))}{T_l Z_l} \right. \\ \left. + \frac{V_t^{ref} (1 + \beta_t (T_t - T_0) + \kappa_t (P_t - P_0))}{T_t Z_t} \right\} \quad (29)$$

2.2.2 Redeterminación de moles de celda y moles de *noxious*. Al comparar las moles totales punto a punto para cada conjunto de datos P-T en cada isocora, se observa que existen pequeñas diferencias entre ellos (en la tercera cifra decimal), por lo que se calcula un promedio de las moles totales reportándose como un valor único y diferente para cada una de las siete isocoras medidas.

Se define moles *noxious* (ecuación 30) como la cantidad de fluido que no se encuentra en la celda, sino en la línea de transmisión y en el transductor de presión; las moles de *noxious* corresponde a menos del 1% de las moles en la celda [25].

$$n_0 = n_l + n_t \quad (30)$$

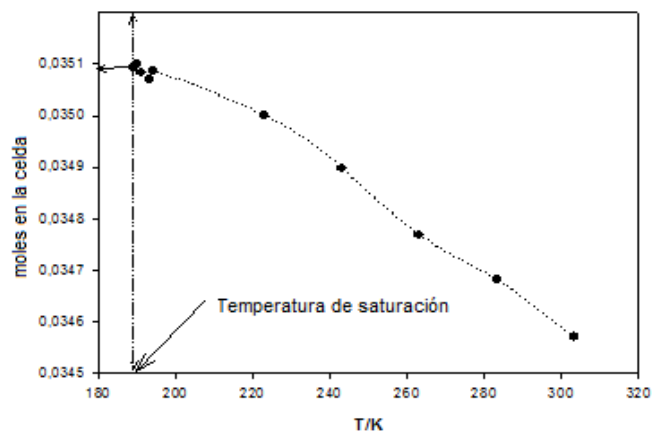
Reemplazando la ecuación 30 en el balance global (ecuación 28) y con el valor de las moles totales promedio en cada isocora, se recalculan las moles en la celda:

$$n_{cel} = \bar{n}_T - n_0 \quad (31)$$

2.2.3 Datos PpT de saturación. La metodología para determinar los puntos de presión y temperatura de burbuja y rocío a partir de datos isocóricos se basa en el efecto de cambio en pendiente de la línea isocórica cuando pasa de la región de dos fases a una de una fase, un análisis estadístico posterior determina la incertidumbre en la determinación de los datos P, T de saturación [19]. La estrategia de cálculo de la densidad de saturación se describe a continuación:

1. Determinar los puntos P,T de saturación para cada isocora por la metodología descrita en [19].
2. Calcular el volumen de celda a las condiciones de saturación empleando la ecuación 25.
3. Plantear una función de segundo o tercer orden que relacione las moles de la celda con la temperatura en la celda solo para la región cercana a la frontera de dos fases [26] (figura 3)

Figura 3. Estrategia para la determinar moles de saturación [27]



Fuente: Adaptado de "Accurate P-p-T data and phase boundary determination for a synthetic residual natural gas mixture" [26].

4. Con la ecuación encontrada en el paso anterior y la temperatura de saturación, calcular las moles de saturación.

5. Aplicar la ecuación 32 para finalmente encontrar la densidad de saturación.

$$\bar{\rho}^{sat} = \frac{n_{cel}^{sat}}{V_{cel}^{sat}(T_{sat}, P_{sat})} = \frac{n_{cel}^{sat}}{V_{cel}^{ref} \left(1 + \beta_{cel} (T_{sat} - T_0) + \kappa_{cel} (P_{sat} - P_0) \right)} \quad (32)$$

2.2.4 Densidad de celda para datos isocóricos [26]. Usando el volumen de celda y las moles recalculadas en la celda es posible obtener la densidad isocórica para cualquier pareja de datos P, T (ecuación 33). La densidad isocórica de celda es de gran importancia en el estudio de propiedades termodinámicas, en particular para la determinación de funciones de energías residuales y absolutas.

$$\rho_{(T,P)} = \frac{n_{cel}}{V(T,P)} = \frac{\bar{n}_T - n_0}{V_{cel}^{ref} \left(1 + \beta_{cel} (T_{cel} - T_0) + \kappa_{cel} (P_{cel} - P_0) \right)} \quad (33)$$

2.3 FASE III. TRATAMIENTO MATEMÁTICO.

En la fase III se aplican todos los conocimientos matemáticos a los datos isocóricos $P\bar{\rho}T$ para determinar de manera exacta las derivadas que serán necesarias en el cálculo de las funciones de energías y entropías residuales y absolutas.

En la sección 1.4.1 se presentaron las funciones de energía residuales, la ecuación 8 requiere el cálculo de la derivada $\left(\frac{\partial Z}{\partial(1/T)} \right)_{\bar{p}}$ en términos de $P\bar{\rho}T$ ⁵:

⁵ La deducción matemática de la ecuación 34 se presenta en el anexo C.

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial(1/T)}\right)_{\bar{p}} = \frac{1}{R\bar{\rho}} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{p}} \right] \quad (34)$$

Para corregir la naturaleza no isocórica del experimento y de los datos, se hace un segundo tratamiento matemático riguroso para determinar la derivada exacta

$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{p}}$ a partir de los datos isocóricos experimentales (ecuación 35)⁶:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho_{cel}} = \frac{dP}{dT}\Big|_{\text{exp}} + \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_{cel}}\right)_T \left[\rho_{cel} \beta_{cel} - \left\{ \kappa \left(\rho_{cel} + \frac{\bar{\rho}_l V_l}{V_{cel}} + \frac{\bar{\rho}_t V_t}{V_{cel}} \right) - \frac{V_l}{V_{cel}} \left(\frac{\partial \bar{\rho}_l}{\partial P}\right)_{T_l} - \frac{V_t}{V_{cel}} \left(\frac{\partial \bar{\rho}_t}{\partial P}\right)_{T_t} \right\} \frac{dP}{dT}\Big|_{\text{exp}} \right] \quad (35)$$

2.4. FASE IV. CÁLCULO DE FUNCIONES DE ENERGÍAS Y ENTROPÍAS RESIDUALES Y ABSOLUTAS.

Es la fase final y objetivo principal de este proyecto, el éxito en los cálculos que aquí se desarrollan depende tanto de la exactitud en las derivadas y datos isocóricos $P\bar{\rho}T$, como de los métodos empleados para la evaluación de las integrales involucradas. Finalmente, los valores absolutos obtenidos se comparan con RefProp EoS.

2.4.1 Estrategia de cálculo para la determinación de energías y entropías residuales.

1. Separar los datos $P\bar{\rho}T$ de las siete isocoras en nueve bloques de temperaturas constantes: 303,15; 283,15; 263,15; 243,15; 223,15; 213,15; 211,15; 210,15 y 209,15 K.
2. Determinar las derivadas $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{p}}$ y $\left(\frac{\partial Z}{\partial(1/T)}\right)_{\bar{p}}$ con las ecuaciones 35 y 34.

⁶ La deducción matemática rigurosa de la ecuación 35 se presenta en el anexo D.

3. Graficar $\left(\frac{\partial Z}{\partial(1/T)}\right)_{\bar{p}}$ en función de la \bar{p} y Z en función de \bar{p} .
4. Determinar el mejor ajuste polinomial de los datos en las dos graficas anteriores. Usualmente un polinomio de tercer orden presenta un buen índice de correlación R^2 .
5. Integrar analíticamente los polinomios obtenidos en el paso anterior.
6. Determinar U^f y A^f según las ecuaciones 8 y 9.
7. Calcular S^f , H^f y G^f a partir de las funciones generadoras U^f y A^f según las ecuaciones 10, 11 y 12.

2.4.2 Estrategia de cálculo para la determinación de energías y entropías absolutas.

1. Definir los valores estándares y de referencia T_0 , P_0 , H_0^* , S_0^* , G_0^* , U_0^* , A_0^* según la tabla 4.
2. Evaluar la integral $\int_{T_0}^T \left(\frac{Cv^*}{R}\right) dT$ y $\int_{T_0}^T \left(\frac{Cv^*}{R}\right) \frac{dT}{T}$ utilizando las ecuaciones 22 a 24⁷.
3. Aplicar las ecuaciones 13 a 17.
4. Despejar U, A, S, H, G para determinar los valores absolutos.
5. Determinar el porcentaje de desviación de las energías y entropías calculadas a partir de datos experimentales $P\bar{\rho}T$ y los obtenidos con RefProp EoS.

⁷ Los valores de estas integrales para las diferentes temperaturas se presentan en el anexo E.

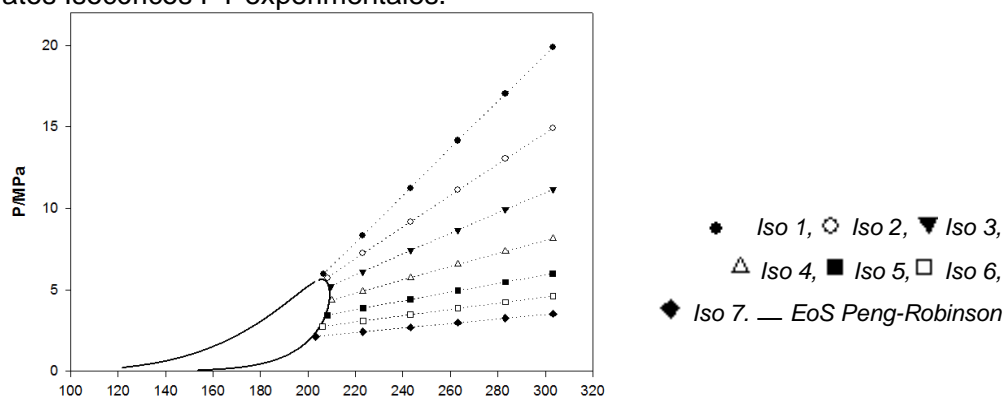
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para una mezcla ternaria de gas natural, iniciando con los valores PpT isocóricos (3.1), siguiendo con los valores PpT saturación experimentales (3.2), luego con las desviaciones en la derivada $(dP/dT)_p$ calculada (3.3) y finalizando con los valores residuales y absolutos para las funciones de energías y entropías (3.4). Debido a la gran extensión de los datos, los resultados en las secciones 3.1, 3.3 y 3.4 se presentan en forma gráfica y sus respectivos valores numéricos en los anexos F y G.

3.1 DATOS ISOCÓRICOS PpT EXPERIMENTALES [26].

La figura 4 muestra el diseño experimental de datos P-T que fueron tomados en el isocoro de baja presión para una mezcla ternaria de gas natural. Se observan las 7 líneas isocóricas y la predicción de la frontera de fase de la mezcla utilizando la ecuación de estado Peng Robinson a través de una herramienta computacional para la determinación de diagramas de fase basada en la minimización de la energía libre de Gibbs [28].

Figura 4. Datos Isocóricos PT experimentales.

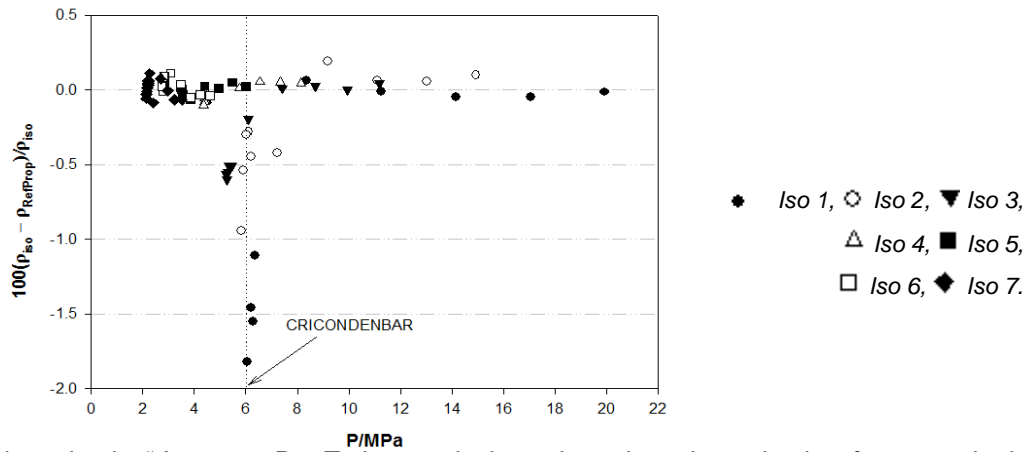


Fuente: Adaptado de "Accurate P-p-T data and phase boundary determination for a synthetic residual natural gas mixture" [26].

Los valores numéricos P-T para las siete isocoras y los valores de densidad necesarios para el cálculo de las energías y entropías residuales aparecen en el anexo F.

Adicionalmente se calculó la densidad isocórica con RefProp EoS para cada pareja de datos isocóricos P-T. El porcentaje de desviación de las densidades isocóricas experimentales en relación con las calculadas con RefProp EoS se muestra en la figura 5.

Figura 5. Porcentajes de desviación de las densidades isocóricas.



Fuente: Adaptado de “Accurate P-p-T data and phase boundary determination for a synthetic residual natural gas mixture” [26].

La figura 5 muestra que las desviaciones en densidad incrementan hasta un 2% cerca del cricondenbar que corresponde al valor de presión más alto de la frontera de fase (para esta mezcla es de 6 MPa). Este resultado es consistente con trabajos anteriores y se explica en el hecho de que en general, las EoS no tienen buena convergencia en regiones cercanas al punto crítico y *cricondenbar* [19]. En regiones de presión diferentes al *cricondenbar*, las desviaciones de densidad son de 0,1%; este valor se encuentra dentro del rango de exactitud de RefProp EoS [18], se obtiene aquí una conclusión importante: los resultados de las densidades isocóricas experimentales validan el uso de esta EoS en el campo industrial del gas natural.

3.2 DATOS ISOCÓRICOS PpT DE SATURACIÓN.

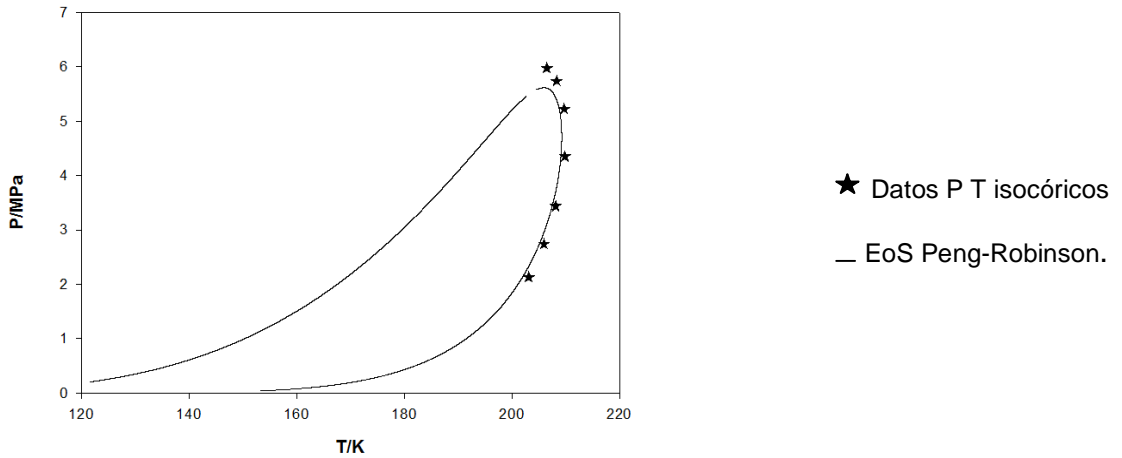
La tabla 6 reporta los datos PpT de saturación determinados siguiendo la metodología planteada en la sección 2.2.3. Los siete puntos de saturación P-T y ρ -T se muestran en las figuras 6 y 7 respectivamente.

Tabla 6. Datos experimentales de saturación PpT

Isocora	T_{sat}	P_{sat}	ρ^{sat}	$\overline{\rho}^{sat}$
	K	MPa	kg/m ³	kmol/m ³
1	206,540	5,972	165,779	9,822
2	208,340	5,734	125,294	7,423
3	209,756	5,224	90,963	5,389
4	209,879	4,350	63,619	3,769
5	208,174	3,436	45,158	2,675
6	205,999	2,735	33,847	2,005
7	203,150	2,127	25,282	1,498

Fuente: El autor.

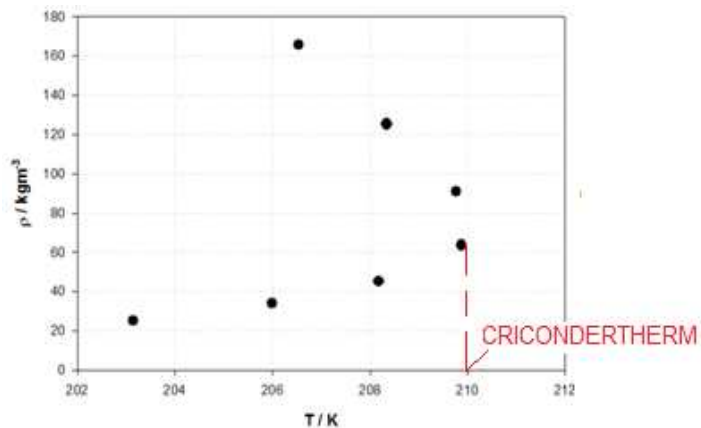
Figura 6. Frontera de fase experimental.



Fuente: Adaptado de "Accurate P-p-T data and phase boundary determination for a synthetic residual natural gas mixture" [22].

Los datos PT de saturación experimental de la figura 6 son comparados con la predicción hecha por la ecuación de estado Peng Robinson [28], observando que concuerdan casi todos, a excepción de los puntos cercanos a la región del cricondenbar.

Figura 7. Densidades másicas de saturación



Fuente: Adaptado de “Accurate P - p - T data and phase boundary determination for a synthetic residual natural gas mixture” [26].

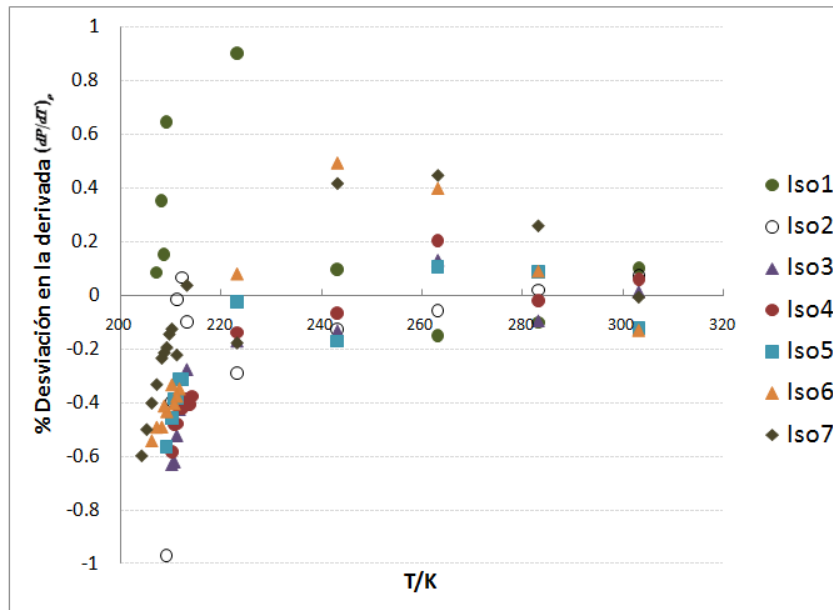
De la figura 7 es posible deducir el valor aproximado del *cricondetherm* (análogo al del *cricondenbar*) que corresponde al valor de temperatura más alto de la frontera de fase. Para ésta mezcla el cricondetherm es de 210 K aproximadamente. La metodología presentada en la sección 2.2.3 permite calcular densidades de saturación con una incertidumbre del 0,12% [26], completando la metodología presentada en [19] para el cálculo de presiones y temperaturas de saturación con incertidumbres de 0,04% y 0,45% respectivamente.

Cabe resaltar la importancia de la determinación exacta de datos PpT de saturación pues estos fijan la frontera que separa la región de una fase con la región de dos fases en la mezcla, reflejando importantes usos prácticos y teóricos: por ejemplo: no es recomendable operar cerca de la región de puntos de rocío pues pequeñas gotas de líquido pueden afectar las mediciones flujo de gas natural a gran escala; en el diseño y manejo de compresores es necesario conocer los valores del *cricondenbar* y *cricondetherm* para evitar la operación en la región de dos fases pues es bien sabido que los líquidos dañan estos equipos. Finalmente los datos de saturación PpT experimentales son utilizados para comprobar la efectividad de las ecuaciones de estado de referencia en la industria del gas natural.

3.3 DESVIACIONES DE LA DERIVADA $(dP/dT)_\rho$ CALCULADA

Los valores numéricos de la derivada $(dP/dT)_\rho$ se encuentran reportados en el anexo F y sus desviaciones con RefProp EoS se muestran en la figura 8.

Figura 8. Porcentaje de desviación de la derivada $(dP/dT)_\rho$



Fuente: El autor.

El tratamiento matemático para corregir los efectos no isocóricos del experimento aplicado al cálculo de la derivada, permiten obtener desviaciones bajas (rango de -0,2 al 0,2%) para altas temperaturas, esto hace suponer un comportamiento similar para las desviaciones de energías y entropías. Se observan desviaciones de hasta el 1% en la figura 8 para la isocora 1 que resulta ser la más cercana al cricondenbar.

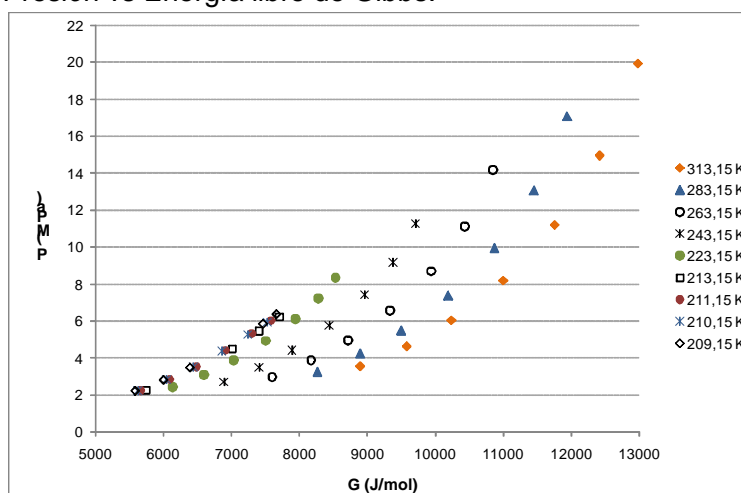
Ahora que se conoce la derivada $(dP/dT)_\rho$ para cada pareja de datos isocóricos PT, es posible calcular las funciones de energías y entropías residuales que conducirán a los valores absolutos de las mismas. Se esperan desviaciones de estos valores absolutos con relación a RefProp EoS de hasta máximo el 1%.

3.4 VALORES ABSOLUTOS PARA LAS FUNCIONES DE ENERGÍAS Y ENTROPÍAS.

Las figuras 9 y 10 ilustran los valores absolutos para las energías libres de Gibbs y energías de Helmholtz (abscisas) con la presión (ordenadas), mientras que las figuras 11 a 13 presentan las energías internas, entalpías y entropías (ordenadas) con la presión (abscisas). Los resultados numéricos de las propiedades residuales y absolutas se reportan en el anexo G. Es importante resaltar que estos valores de energías y entropías corresponden a los valores absolutos obtenidos por la aplicación de las estrategias de cálculo expuestas en las secciones 2.4.1 y 2.4.2 para cada pareja de datos isocóricos P-T y no al cambio total entre dos estados termodinámicos. Las condiciones en el estado de referencia $T_0 = 298,15 \text{ K}$ y $P_0 = 0,10325 \text{ MPa}$ para el cálculo de las propiedades absolutas (ecuaciones 13-17) se seleccionaron por conveniencia pues a estas condiciones estaba calibrada la celda isocórica [12].

En la figura 14 se muestran los porcentajes de desviación de valores absolutos de energías: internas (U), de Helmholtz (A), entropías (S), entalpías (H) y energías libres de Gibbs (G) con los calculados por RefProp EoS.

Figura 9. Presión vs Energía libre de Gibbs.



Fuente: El autor.

Figura 10. Presión vs Energía de Helmholtz

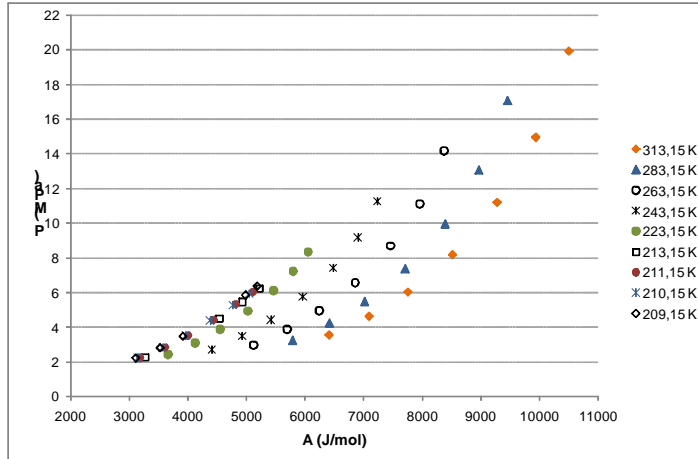


Figura 11. Energía Interna vs Presión

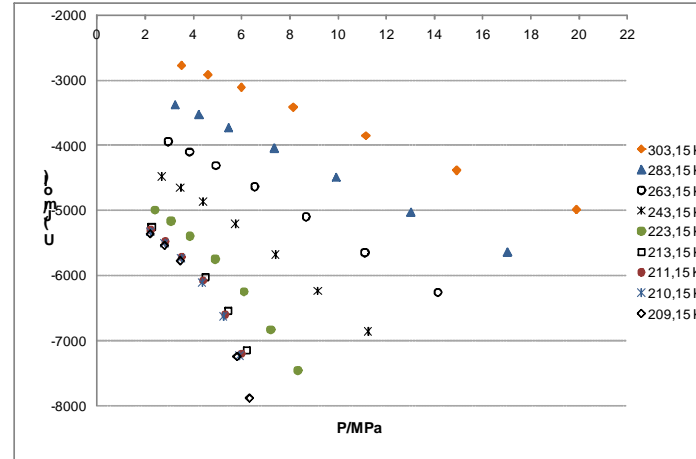


Figura 12. Entalpía vs Presión.

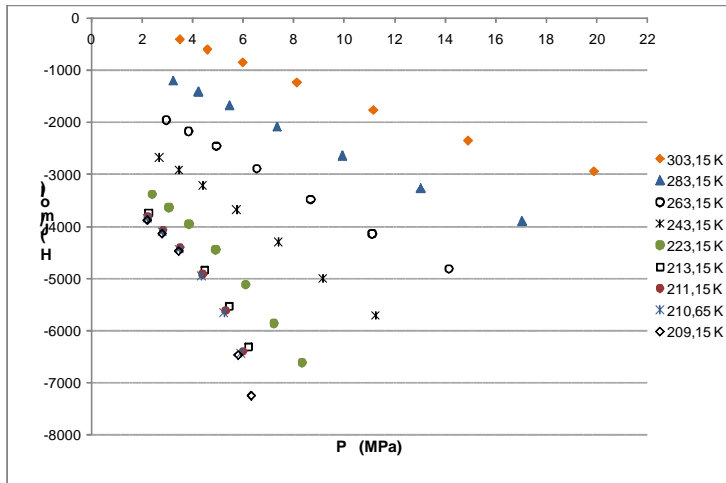


Figura 13. Entropía vs Presión.

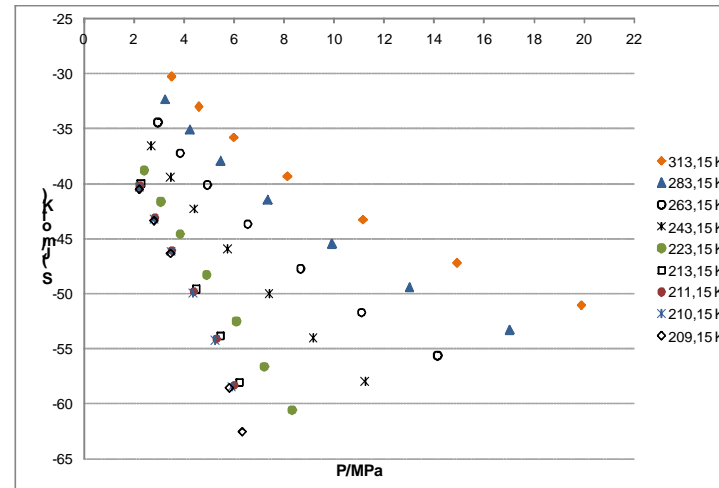
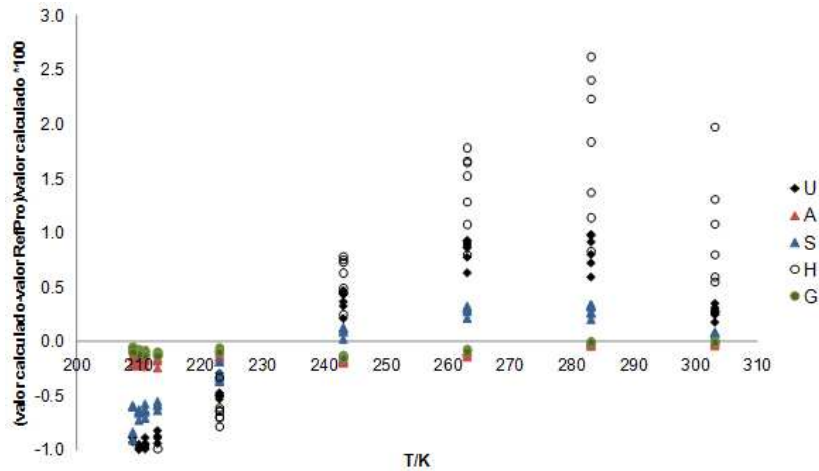


Figura 14 Porcentaje de desviación en valores absolutos de energías y entropías.



Fuente figuras 10-14: El autor.

De la figura 14, se observan bajas desviaciones en la energía de Helmholtz (-0,2 - 0,2%) que concuerdan con los cálculos base que utiliza la ecuación de estado de referencia implementada en el programa RefProp 8.0 [5], ratificando la confiabilidad en el cálculo de la derivada $(dP/dT)_\rho$ que usualmente involucra mayor error por los métodos de diferenciación utilizados. Pese a esto, se tienen altas desviaciones en los valores de entalpías (hasta el 3%) y energías internas (hasta 1,5%).

Según el fundamento teórico y la metodología planteada, se utilizaron las energías de Helmholtz e internas (ecuaciones 8 y 9), como funciones residuales generadoras de las otras propiedades termodinámicas. La energía libre de Gibbs residual (12) solo depende del cálculo de A^r y Z , esto explica la baja desviación en su valor absoluto (-0,1-0,1%). Se concluye que los resultados obtenidos reflejan la consistencia de RefProp EoS en el cálculo de funciones energías de Helmholtz y libre de Gibbs a partir de datos isocóricos experimentales.

Finalmente, se comprobó la importancia de los datos isocóricos experimentales PpT en conjunto con cálculos de las ecuaciones del gas ideal para la completa caracterización energética y entrópica de una mezcla ternaria de gas natural.

4. CONCLUSIONES

Los experimentos isocóricos para la medición de temperaturas hasta 500K y presiones hasta 20 MPa permiten caracterizar mezclas sintéticas de gas natural, calcular valores PpT de saturación, densidades isocóricas y funciones de energías y entropías. La exactitud en los cálculos depende de la exactitud en las mediciones, del tratamiento estadístico y de las correcciones isocóricas. Los resultados experimentales PpT validan los cálculos realizados por ecuaciones de estado ampliamente utilizadas en la industria del gas natural como RefProp EoS.

Las incertidumbres en los valores de temperatura y presión son 0,45% y 0,04% respectivamente, mientras que la nueva metodología planteada para el cálculo de densidades de saturación presenta una incertidumbre del 0,12%. Los porcentajes de desviación en los valores de densidad isocórica comparados con los calculados con RefProp 8.0 EoS son del 0,1% en regiones distantes al *cricondenbar*, afirmando la exactitud de la EoS en los cálculos para la industria y su importancia en la línea económica del gas natural.

Aplicando la técnica isocórica, correcciones de volumen *noxious* y tratamiento matemático se corrigen los valores experimentales de la derivada dP/dT , alcanzando desviaciones de hasta el 1% con respecto a los valores calculados con RefProp EoS.

Aún cuando no se conoce un método experimental directo para la medición de las propiedades termodinámicas U, A, S, H ó G, es posible determinarlas haciendo uso de las ecuaciones de estado para los gases ideales, datos experimentales PpT y de las propiedades residuales. Obteniendo los porcentajes en desviación más bajos en las energías de Helmholtz (0,2%) y libre de Gibbs (0,1%).

5. RECOMENDACIONES

Las siguientes recomendaciones se sugieren como extensión de este proyecto de investigación:

Combinar los datos experimentales P-T medidos en el isocoro de baja presión con los datos de densidad provenientes del densímetro de suspensión magnética y datos P-T isócoro alta presión⁸ (hasta 200MPa) [10] con el objetivo de no utilizar los factores de compresibilidad predichos por RefProp EoS y de esta manera, tener un conjunto de datos totalmente experimentales para la caracterización completa de las mezclas sintéticas de gas natural que incluyen cálculos de puntos de saturación de rocío, burbuja y punto crítico.

Utilizar otros métodos de integración para la evaluación de las integrales involucradas en el cálculo de las propiedades residuales y compararlas con los resultados de las integrales analíticas empleadas en el desarrollo de este proyecto.

Realizar los cálculos de las funciones de energías y entropías residuales y absolutas partiendo de una función generadora de otras propiedades termodinámicas diferentes a las utilizadas para los propósitos de este proyecto, como por ejemplo la energía libre de Gibbs y comparar los resultados obtenidos, que en teoría, deberían ser los mismos.

⁸ . Equipos en el laboratorio de termodinámica de la Universidad de Texas A&M.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] CRISTANCHO, D. E.; MANTILLA, I. D.; EJAZ, S.; HALL, K. R.; ATILHAN, M.; IGLESIA-SILVA, G. A., Accurate PpT Data for Methane from (300 to 450) K up to 180 MPa. *J Chem Eng Data* 2009.
- [2] CRISTANCHO, D. E.; MANTILLA, I. D.; EJAZ, S.; HALL, K. R.; ATILHAN, M.; IGLESIA-SILVA, G. A., Accurate PpT Data for Ethane from (298 to 450) K up to 200 MPa. In *J. Chem. Eng. Data*, 2009
- [3] MANTILLA, I. D.; CRISTANCHO, D. E.; EJAZ, S.; HALL, K. R.; ATILHAN, M.; IGLESIA-SILVA, G. A., Accurate PpT Data for Nitrogen from (250 to 450) K up to 200 MPa. In *J. Chem. Eng. Data*, 2009.
- [4] MANTILLA, I. D.; CRISTANCHO, D. E.; EJAZ, S.; HALL, K. R.; ATILHAN, M.; IGLESIA-SILVA, G. A., Accurate PpT Data for Carbon Dioxide from (300 to 450) K up to 200 MPa. In *J. Chem. Eng. Data*, 2009.
- [5] LEMMON, E. W., HUBER, M.L., McLINDEN, M.O. *NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 8.0*; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, 2007.
- [6] ANNUAL ENERGY REVIEW (1: 2009), *Markets and End Use*; Office of Energy Information Administration, US Department of Energy Publication: Washington, D.C., 2009.
- [7] EASTMAN, M. L., Office of Fossil Energy. *US Department of Energy* 2003.

- [8] *“La transformación de Ecopetrol”*. CARTA PETROLERA ECOPEPETROL S.A. N° 123 Julio-septiembre 2010. Pág 6 -9.
- [9] *“Por una operación confiable”*. CARTA PETROLERA ECOPEPETROL S.A. N° 123 Julio-septiembre 2010. Pág 36 -37.
- [10] LEMMON, E. W.; JACOBSEN, R. T., *“A Generalized Model for the Thermodynamic Properties of Mixtures”* *Int. J. Thermophys.* 1999. Pág: 825-835.
- [11] PATIL, P. V. *“Commissioning Of A Magnetic Suspension Densitometer For High-Accuracy Density Measurements Of Natural Gas Mixtures”* College Station, 2005. PhD. Dissertation. Artie Mc Ferrin Departmen of Chemical Engineering. Texas A&M University.
- [12] CRISTANCHO, Diego. *“Experimental Characterization and molecular study of natural gas mixtures”* College Station, 2010. PhD. Dissertation. Artie Mc Ferrin Departmen of Chemical Engineering. Texas A&M University.
- [13] SENGERS J.V., K. R. F., PETERS C.J., WHITE Jr H.J. *“Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures”*. Elsevier: 2000; Vol. V.
- [14] REDLICH, O.; KWONG, J. N., *“On the thermodynamics of solutions; an equation of state; fugacities of gaseous solutions”* *Chem Rev* 1949, Pág: 233-44.
- [15] SOAVE, G., *“Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State”*. *Chem Eng Sci* 1972, pág: 1197
- [16] PENG, D.; Robinson, D. B. *“New 2-Constant Equation of State. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals”* 1976. Pág: 59-64.

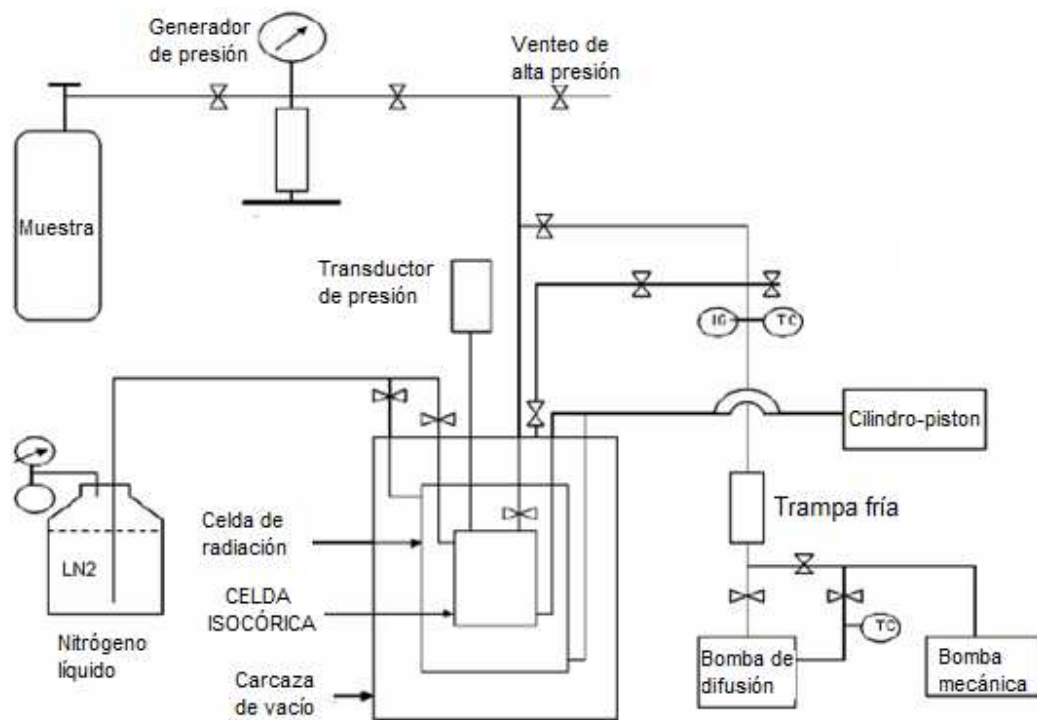
- [17] HUANG, S. H.; RADOSZ, M. *“Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules - Extension to Fluid Mixtures. Industrial & Engineering Chemistry Research”* 1991, Pág: 1994-2005.
- [18] LEMMON, E. W.; MCLINDEN, M. O.; WAGNER, W., *“Thermodynamic Properties of Propane. III. A Reference Equation of State for Temperatures from the Melting Line to 650 K and Pressures up to 1000 MPa”*. *J. Chem. Eng. Data* 2009.
- [19] ACOSTA-PEREZ, P. L.; CRISTANCHO, D. E.; MANTILLA, I. D.; HALL, K. R.; IGLESIAS- SILVA, G. A., *“Method and uncertainties to determine phase boundaries from isochoric data”*. *Fluid Phase Equilib.* 2009. Pág: 17-21.
- [20] ZHOU, J. *“Automated Isochoric Apparatus for pVT and Phase Equilibrium Measurements on Gas Mixtures”*. College Station, 2003. PhD. Dissertation. Artie Mc Ferrin Department of Chemical Engineering. Texas A&M University.
- [21] ZHOU, J.; PATIL, P.; EJAZ, S.; Atilhan, M.; Holste, J. C.; Hall, K. R., *“(p, Vm, T) and phase equilibrium measurements for a natural gas-like mixture using an automated isochoric apparatus”* *J. Chem. Thermodyn.* 2006. Pág: 1489-1494.
- [22] SMITH, J.M. VAN NESS, H.C.ABBOTT M.M. *Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química*. Séptima edición. Mexico D.F: McGraw-Hill Interamericana, 2007. Serie: Ingeniería Química.
- [23] APUNTES DE CLASE de Kenneth R. Hall. Profesor asociado al departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Texas A&M. Curso de termodinámica: “Thermodynamicists View of Life”. College Station TX, Diciembre, 1984.
- [24] MICHELSEN, M.; MOLLERUP J,;. *“Thermodynamics models: fundamentals & computational aspects”*. Second edition. Tie-line publication, Pág: 9-36.

- [25]. MATABE A.; *"Effects of some desing parameters on the accuracy of isochoric measurements"* College Station, 2003. Ms. Dissertation. Artie Mc Ferrin Departmen of Chemical Engineering. Texas A&M University.
- [26] CRISTANCHO Diego. MANTILLA Ivan. TIBADUIZA Andrea. ORTIZ-VEGA Diego. *"Accurate P-p-T data and phase boundary determination for a synthetic residual natural gas mixture"* Journal of Chemical Engineering data. Julio 2010.
- [27] TIBADUIZA, Andrea. *"Phase envelope data determination for a syntetical natural gas mixture"*. WORKSHOP OF THERMODYNAMICS (1: 2010: San Antonio TX). Memorias del: Aiche Spring Meeting. San Antonio TX: Grand Hyat, 2010.
- [28] ORTIZ-VEGA, Diego.; CRISTANCHO, Diego.; IGLESIAS-SILVA, Gustavo.; *"Generalized phase loop determination algorithm for multicomponent mixtures"*.
- [29] Thermodynamics Research center. *"the NBS Tables of chemical thermodynamics properties"*, *"Physical and chemical reference data"*. Texas A&M University. College Station: 1982.

ANEXO A. ISOCORO DE BAJA PRESIÓN.

El Isocoro de baja presión se encuentra ubicado en el laboratorio de Termodinámica de la Universidad de Texas A&M. Opera en un rango de temperaturas de 100 a 500K y presiones hasta 35 MPa. La figura A1 muestra el arreglo general y los componentes principales del aparato.

Figura A1. Esquema del Isocoro de baja presión.



Fue
nte: Adaptado de: "Automated Isochoric Apparatus for pVT and Phase Equilibrium Measurements on Gas Mixtures" [20]

El arreglo interno asegura uniformidad y estabilidad de la temperatura ($\pm 0,004$ K) dentro de la celda isocórica. La transferencia de energía ocurre por radiación,

convención y conducción. Un aislamiento de la celda por medio de alto vacío (10^{-4} Torr) elimina la transferencia de energía por conducción y convección. La celda de radiación se ubica alrededor de la celda isocórica para controlar la transferencia de energía por radiación. La temperatura se mantiene controlada por circulación de fluidos de calentamiento o enfriamiento o por resistencias eléctricas. LabVIEW es el programa responsable de la adquisición automática de los datos.

El material de la celda isocórica, línea de transmisión y transductor de presión es acero inoxidable. Los parámetros del Isocoro de baja presión empleados en el desarrollo de este proyecto se muestran en la tabla A1.

Tabla A1. Parámetros del Isocoro de baja presión.

V_{cel}^{ef}	$6,01E-05 \text{ m}^3$
V_l^{ef}	$7,32E-9 \text{ m}^3$
V_t^{ef}	$2,05E-5 \text{ m}^3$
$K_{cel} K_l K_t$	$4,86E-5 \text{ MPa}^{-1}$
$\beta_{cel} \beta_l \beta_t$	$2,53E-5 \text{ m}^3$
T_0	$298,15 \text{ K}$
P_0	$0,101325 \text{ Mpa}$
T_l	$333,15 \text{ K}$
T_t	$343,15 \text{ K}$

Fuente: El Autor

Figura A2. Fotografía del aparato en el Laboratorio.



Fuente El autor.

ANEXO B. INTERFASE GRAFICA DE REFPROP VERSION 8.0.

Figura B1. Presentación.

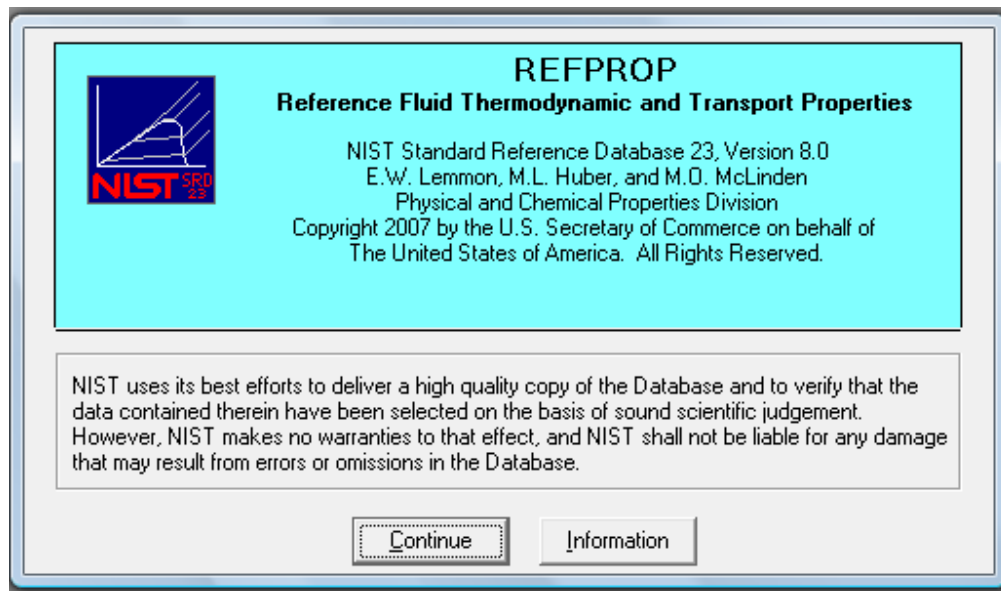


Figura B2. Información de la mezcla

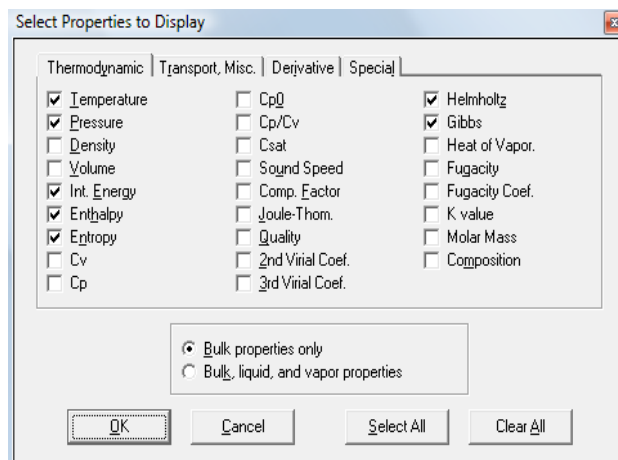
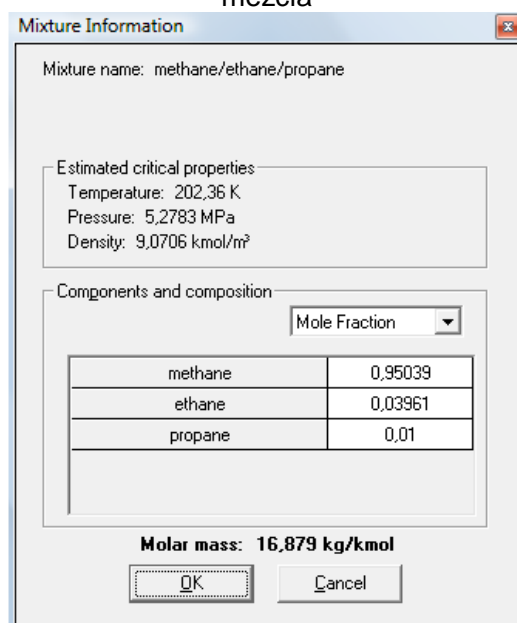


Figura B3. Selección de propiedades termodinámicas.

Figura B4. Estado de referencia.

REFPROP - NIST Reference Fluid Properties

File Edit Options Substance Calculate Plot Window Help Cautions

17: methane/ethane/propane: Specified state points (0,95039/0,03961/0,01)

	Temperature (K)	Pressure (MPa)	Int. Energy (kJ/kmol)	Enthalpy (kJ/kmol)	Entropy (kJ/kmol-K)	Helmholtz (kJ/kmol)	Gibbs (kJ/kmol)
1	298,15	0,10133	-2474,1	0,00000	0,00000	-2474,1	0,00000
2							

Figura B5. Cálculo de energías y entropías.

REFPROP - NIST Reference Fluid Properties

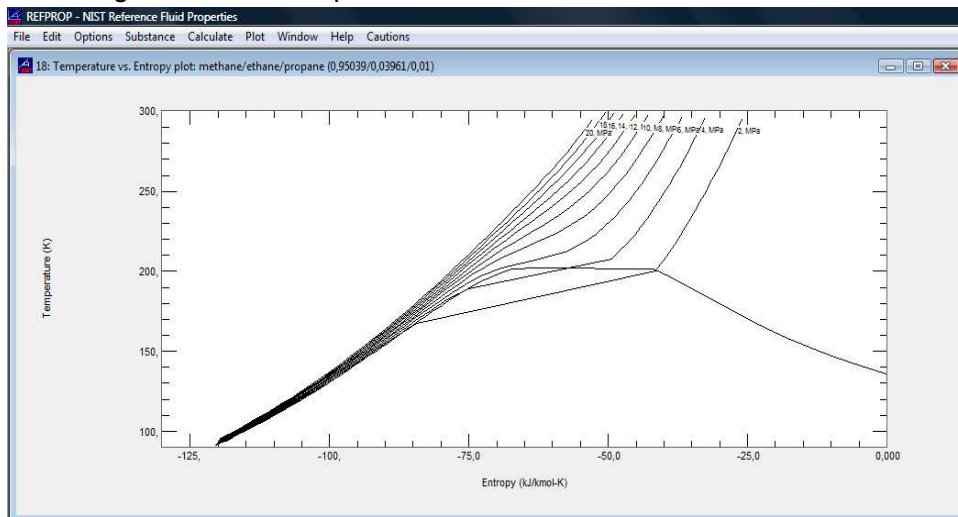
File Edit Options Substance Calculate Plot Window Help Cautions

1: methane/ethane/propane: T = 303,15 K (0,95039/0,03961/0,01)

4: methane/ethane/propane: T = 303,15 K (0,95039/0,03961/0,01)

	Temperature (K)	Pressure (MPa)	Int. Energy (kJ/kmol)	Enthalpy (kJ/kmol)	Entropy (kJ/kmol-K)	Helmholtz (kJ/kmol)	Gibbs (kJ/kmol)
1	303,15	0,00000	-2318,8	201,78	Infinite	Infinite	Infinite
2	303,15	2,0000	-2567,6	-139,01	-24,963	4999,8	7428,4
3	303,15	4,0000	-2829,5	-489,75	-31,582	6744,5	9084,3
4	303,15	6,0000	-3103,7	-847,50	-35,839	7760,8	10017,
5	303,15	8,0000	-3387,8	-1207,1	-39,131	8474,7	10655,
6	303,15	10,000	-3677,7	-1561,1	-41,880	9018,3	11135,
7	303,15	12,000	-3967,2	-1900,0	-44,256	9449,0	11516,
8	303,15	14,000	-4249,2	-2214,3	-46,335	9797,3	11832,
9	303,15	16,000	-4516,8	-2496,3	-48,158	10082,	12103,
10	303,15	18,000	-4765,2	-2741,7	-49,753	10317,	12341,
11	303,15	20,000	-4991,9	-2950,2	-51,146	10513,	12555,

Figura B6. Diagrama de Mollier para la mezcla.



Fuente figuras B1-B6: Adaptado de: "NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 8.0". [5]

ANEXO C. DEDUCCIÓN DE $\left(\frac{\partial Z}{\partial(1/T)}\right)_{\bar{\rho}}$ EN TÉRMINOS DE $P\bar{\rho}T$.

Despejando Z de la ecuación de los gases reales

$$Z = \frac{PV}{nRT} \rightarrow Z = \frac{P}{\rho RT} \quad (C1)$$

Tomando la derivada de Z con respecto a la temperatura a densidad constante:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\bar{\rho}} = \frac{1}{R\bar{\rho}} \left[\frac{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{\rho}} - P\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_{\bar{\rho}}}{T^2} \right] \rightarrow T^2 \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\bar{\rho}} = \frac{1}{R\bar{\rho}} \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{\rho}} - P \right] \quad (C2)$$

Se sabe que:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial(1/T)}\right)_{\bar{\rho}} = -T^2 \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\bar{\rho}} \quad (C3)$$

Reemplazando la ecuación C3 en la ecuación C2:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial(1/T)}\right)_{\bar{\rho}} = \frac{1}{R\bar{\rho}} \left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{\rho}} \right] \quad (C4)$$

La ecuación C4 de este anexo corresponde a la ecuación 34 ubicada en la sección 2.3 de este trabajo.

ANEXO D. DEDUCCIÓN EXACTA DE $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{\rho}}$ A PARTIR DE DATOS $P\bar{\rho}T$.

Para determinar los valores de energías y entropías residuales es necesario saber el valor experimental de la derivada de la presión con respecto a la temperatura a densidad molar constante para cada pareja de datos P-T. La derivada debe introducir los efectos no isocóricos del experimento para garantizar la exactitud en los cálculos de energías y entropías.

La presión en la celda es función de la temperatura y densidad:

$$P = P(T, \bar{\rho}_{cel}) \quad (D1)$$

La forma diferencial de la ecuación D1 está dada por:

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{\rho}_{cel}} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{\rho}_{cel}}\right)_T d\bar{\rho}_{cel} \quad (D2)$$

Dividiendo ambos lados por dT e imponiendo las condiciones experimentales:

$$\left.\frac{dP}{dT}\right|_{\text{exp}} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{\rho}_{cel}} + \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{\rho}_{cel}}\right)_T \left.\frac{d\bar{\rho}_{cel}}{dT}\right|_{\text{exp}} \quad (D3)$$

Donde el lado izquierdo de la ecuación D3 es la derivada medida en el experimento. La derivada requerida para los cálculos de energías y entalpías es:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{\rho}_{cel}} = \left.\frac{dP}{dT}\right|_{\text{exp}} - \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{\rho}_{cel}}\right)_T \left.\frac{d\bar{\rho}_{cel}}{dT}\right|_{\text{exp}} \quad (D4)$$

El segundo término en el lado derecho de la ecuación D4 contiene las contribuciones de la naturaleza no isocórica del experimento. La densidad molar de la celda $\bar{\rho}_{cel}$ es la relación del volumen en la celda V_{cel} y las moles en la celda

n_{cel} :

$$\bar{\rho}_{cel} = \frac{n_{cel}}{V_{cel}} \quad (D5)$$

Tomando la derivada de la ecuación D5 respecto a la temperatura en la celda a condiciones experimentales:

$$\left. \frac{d\bar{\rho}_{cel}}{dT} \right|_{exp} = \left(\frac{1}{V_{cel}} \right) \left. \frac{dn_{cel}}{dT} \right|_{exp} - \left(\frac{n_{cel}}{V_{cel}} \right) \left(\frac{1}{V_{cel}} \right) \left. \frac{dV_{cel}}{dT} \right|_{exp} \quad (D6)$$

El primer término en el lado derecho de la ecuación D6 representa los efectos del volumen molar. El segundo término describe los cambios presentados cuando el volumen de la celda varía con la temperatura y la presión interna. Ambos efectos se consideran de forma separada:

- **Cambio en el volumen de la celda**

El volumen de la celda varía con la presión y temperatura:

$$V_{cel} = V_{cel}(P, T) \quad (D7)$$

La forma diferencial de la ecuación D7 es dada por:

$$dV_{cel} = \left(\frac{\partial V_{cel}}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V_{cel}}{\partial P} \right)_T dP \quad (D8)$$

Entonces:

$$\left. \frac{dV_{cel}}{dT} \right|_{exp} = V_{cel} \left(\beta_{cel} - \kappa_{cel} \left. \frac{dP}{dT} \right|_{exp} \right) \quad (D9)$$

Donde los términos $\beta_{cel}, \kappa_{cel}$ en la ecuación D9 son los coeficientes de expansión volumétrica y compresibilidad isotérmica del material de la celda y están definidos como [22]:

Expansión volumétrica:
$$\beta_{cel} \equiv \frac{1}{V_{cel}} \left(\frac{\partial V_{cel}}{\partial T} \right)_P \quad (D10)$$

Compresibilidad isotérmica:
$$\kappa_{cel} \equiv -\frac{1}{V_{cel}} \left(\frac{\partial V_{cel}}{\partial P} \right)_T \quad (D11)$$

Los valores numéricos de estos coeficientes están determinados por los materiales de construcción y la geometría de la celda. Reemplazando la ecuación D9 en la ecuación D6:

$$\left. \frac{d\bar{\rho}_{cel}}{dT} \right|_{exp} = \left(\frac{1}{V_{cel}} \right) \left. \frac{dn_{cel}}{dT} \right|_{exp} - \bar{\rho}_{cel} \left(\beta_{cel} - \kappa_{cel} \frac{dP}{dT} \right)_{exp} \quad (D12)$$

- **Efectos de volumen noxious (línea de transmisión y transductor de presión)**

Si las moles totales se mantienen constantes en cada isocora:

$$n_{cel} + n_o = cte \quad (D13)$$

Tomando la derivada de la ecuación D13

$$dn_{cel} + dn_o = 0 \rightarrow dn_{cel} = -dn_o \quad (D14)$$

Donde el subíndice *o* indica los valores para el volumen noxious que está compuesto por la línea de transmisión y el transductor de presión.

$$n_o = n_l + n_t \quad (D15)$$

Derivando la ecuación (D15) y reemplazando en la ecuación D14:

$$dn_{cel} = -dn_o = -dn_l - dn_t \quad (D16)$$

Dividiendo ambos lados por *dT* e imponiendo las condiciones del procedimiento experimental:

$$\left. \frac{dn_{cel}}{dT} \right|_{exp} = - \left. \frac{dn_o}{dT} \right|_{exp} = - \left. \frac{dn_i}{dT} \right|_{exp} - \left. \frac{dn_t}{dT} \right|_{exp} \quad (D17)$$

Las moles noxious están dadas por:

$$n_o = \bar{\rho}_o V_o = \bar{\rho}_l V_l + \bar{\rho}_t V_t \quad (D18)$$

$$\left. \frac{dn_o}{dT} \right|_{exp} = \bar{\rho}_o \left. \frac{dV_o}{dT} \right|_{exp} + V_o \left. \frac{d\bar{\rho}_o}{dT} \right|_{exp} \quad (D19)$$

Donde $\bar{\rho}_o$ es la densidad molar correspondiente al volumen noxious.

Reemplazando la ecuación D18 en la D17 y tomando la derivada:

$$\left. \frac{dn_o}{dT} \right|_{exp} = \bar{\rho}_l \left. \frac{dV_l}{dT} \right|_{exp} + V_l \left. \frac{d\bar{\rho}_l}{dT} \right|_{exp} + \bar{\rho}_t \left. \frac{dV_t}{dT} \right|_{exp} + V_t \left. \frac{d\bar{\rho}_t}{dT} \right|_{exp} \quad (D20)$$

Arreglando la ecuación D20:

$$\left. \frac{dn_o}{dT} \right|_{exp} = \left(\bar{\rho}_l \left. \frac{dV_l}{dT} \right|_{exp} + \bar{\rho}_t \left. \frac{dV_t}{dT} \right|_{exp} \right) + \left(V_l \left. \frac{d\bar{\rho}_l}{dT} \right|_{exp} + V_t \left. \frac{d\bar{\rho}_t}{dT} \right|_{exp} \right) \quad (D21)$$

El primer término en el lado derecho de la ecuación D21 describe la contribución de los cambios en el volumen noxious durante el experimento, el segundo término describe los efectos de los cambios PpT del fluido en el volumen noxious:

Cambios en el Volumen noxious

$$V_o = V_o(T_o, P_o) \quad (D22)$$

La forma diferencial de la ecuación D22 en términos de la línea de transmisión y transductor de presión está dada por:

$$dV_o = \left(\frac{\partial V_o}{\partial T_l} \right)_{P_l} dT_l + \left(\frac{\partial V_o}{\partial P_l} \right)_{T_l} dP_l + \left(\frac{\partial V_o}{\partial T_t} \right)_{P_t} dT_t + \left(\frac{\partial V_o}{\partial P_t} \right)_{T_t} dP_t \quad (D23)$$

La celda y el transductor de presión están conectados directamente por la línea de transmisión, por lo tanto, la presión en estas tres regiones es la misma:

$$P = P_{cel} = P_l = P_t \quad (D24)$$

Entonces:

$$dP = dP_{cel} = dP_l = dP_t \quad (D25)$$

Dividiendo la ecuación D23 por dT , reemplazando en la ecuación D25 e imponiendo las condiciones experimentales:

$$\left. \frac{dV_o}{dT} \right|_{exp} = \left(\frac{\partial V_l}{\partial T_l} \right)_P \left. \frac{dT_l}{dT} \right|_{exp} + \left(\frac{\partial V_l}{\partial P} \right)_{T_l} \left. \frac{dP}{dT} \right|_{exp} + \left(\frac{\partial V_t}{\partial T_t} \right)_P \left. \frac{dT_t}{dT} \right|_{exp} + \left(\frac{\partial V_t}{\partial P} \right)_{T_t} \left. \frac{dP}{dT} \right|_{exp} \quad (D26)$$

Los coeficientes de expansión volumétrica y compresibilidad isotérmica son análogos a los de la celda:

$$\text{Expansión volumétrica: } \beta_l \equiv \frac{1}{V_l} \left(\frac{\partial V_l}{\partial T_l} \right)_P, \beta_t \equiv \frac{1}{V_t} \left(\frac{\partial V_t}{\partial T_t} \right)_P \quad (D27)$$

$$\text{Compresibilidad isotérmica: } \kappa_l \equiv -\frac{1}{V_l} \left(\frac{\partial V_l}{\partial P_l} \right)_{T_l}; \kappa_t \equiv -\frac{1}{V_t} \left(\frac{\partial V_t}{\partial P_t} \right)_{T_t} \quad (D28)$$

Reemplazando las ecuaciones D27 y D28 en la ecuación D26:

$$\left. \frac{dV_o}{dT} \right|_{exp} = \beta_l V_l \left. \frac{dT_l}{dT} \right|_{exp} - \kappa_l V_l \left. \frac{dP}{dT} \right|_{exp} + \beta_t V_t \left. \frac{dT_t}{dT} \right|_{exp} - \kappa_t V_t \left. \frac{dP}{dT} \right|_{exp} \quad (D29)$$

Como la temperatura en la línea de transmisión y en el transductor de presión se mantiene constante durante el experimento isocórico:

$$\left. \frac{dT_l}{dT} \right|_{exp} = 0; \left. \frac{dT_t}{dT} \right|_{exp} = 0 \quad (D30)$$

Entonces la ecuación D29 es:

$$\left. \frac{dV_o}{dT} \right|_{\text{exp}} = -\kappa_l V_l \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{exp}} - \kappa_t V_t \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{exp}} \quad (\text{D31})$$

La ecuación D31 representa las contribuciones de los cambios en el volumen noxious.

El volumen noxious se puede escribir como:

$$V_o = V_l + V_t \quad (\text{D32})$$

Dividiendo la ecuación D32 por dT e imponiendo las condiciones experimentales:

$$\left. \frac{dV_o}{dT} \right|_{\text{exp}} = \left. \frac{dV_l}{dT} \right|_{\text{exp}} + \left. \frac{dV_t}{dT} \right|_{\text{exp}} \quad (\text{D33})$$

De la ecuación D33 se deduce que:

$$\left. \frac{dV_l}{dT} \right|_{\text{exp}} = -\kappa_l V_l \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{exp}} ; \left. \frac{dV_t}{dT} \right|_{\text{exp}} = -\kappa_t V_t \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{exp}} \quad (\text{D34})$$

Efectos de los cambios PVT del fluido

Escribiendo la densidad molar del fluido en el volumen noxious como una función de la temperatura y la presión:

$$\bar{\rho}_o = \bar{\rho}_o(T_o, P_o) = \bar{\rho}_l(T_l, P_l) + \bar{\rho}_t(T_t, P_t) \quad (\text{D35})$$

La forma diferencial de la ecuación D35 en términos de la línea de transmisión y el transductor de presión está dada por:

$$d\bar{\rho}_o = \left(\frac{\partial \bar{\rho}_l}{\partial T_l} \right)_P dT_l + \left(\frac{\partial \bar{\rho}_l}{\partial P} \right)_{T_l} dP + \left(\frac{\partial \bar{\rho}_t}{\partial T_t} \right)_P dT_t + \left(\frac{\partial \bar{\rho}_t}{\partial P} \right)_{T_t} dP \quad (\text{D36})$$

Dividiendo la ecuación D36 por dT e imponiendo las condiciones experimentales:

$$\left. \frac{d\bar{\rho}_o}{dT} \right|_{\text{exp}} = \left(\frac{\partial \bar{\rho}_l}{\partial T_l} \right)_P \left. \frac{dT_l}{dT} \right|_{\text{exp}} + \left(\frac{\partial \bar{\rho}_l}{\partial P} \right)_{T_l} \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{exp}} + \left(\frac{\partial \bar{\rho}_t}{\partial T_l} \right)_P \left. \frac{dT_l}{dT} \right|_{\text{exp}} + \left(\frac{\partial \bar{\rho}_t}{\partial P} \right)_{T_l} \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{exp}} \quad (\text{D37})$$

Como en el caso anterior,

$$\left. \frac{d\bar{\rho}_o}{dT} \right|_{\text{exp}} = \left(\frac{\partial \bar{\rho}_l}{\partial P} \right)_{T_l} \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{exp}} + \left(\frac{\partial \bar{\rho}_t}{\partial P} \right)_{T_l} \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{exp}} \quad (\text{D38})$$

Al dividir la ecuación D35 por dT e imponiendo las condiciones experimentales, se deduce:

$$\left. \frac{d\bar{\rho}_l}{dT} \right|_{\text{exp}} = \left(\frac{\partial \bar{\rho}_l}{\partial P} \right)_{T_l} \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{exp}} ; \left. \frac{d\bar{\rho}_t}{dT} \right|_{\text{exp}} = \left(\frac{\partial \bar{\rho}_t}{\partial P} \right)_{T_l} \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{exp}} \quad (\text{D39})$$

COMBINACIÓN DE EFECTOS

Combinando los efectos del volumen noxious (ecuaciones D34 y D39) y reemplazándolos en la ecuación D21.

$$\left. \frac{dn_o}{dT} \right|_{\text{exp}} = \left(-\bar{\rho}_l \kappa_l V_l \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{exp}} - \bar{\rho}_t \kappa_t V_t \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{exp}} \right) + \left(V_l \left(\frac{\partial \bar{\rho}_l}{\partial P} \right)_{T_l} \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{exp}} + V_t \left(\frac{\partial \bar{\rho}_t}{\partial P} \right)_{T_l} \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{exp}} \right) \quad (\text{D40})$$

Organizando la ecuación D40:

$$\left. \frac{dn_o}{dT} \right|_{\text{exp}} = \left(-\bar{\rho}_l \kappa_l V_l - \bar{\rho}_t \kappa_t V_t + V_l \left(\frac{\partial \bar{\rho}_l}{\partial P} \right)_{T_l} + V_t \left(\frac{\partial \bar{\rho}_t}{\partial P} \right)_{T_l} \right) \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{exp}} \quad (\text{D41})$$

Reemplazando la ecuación D41 en la ecuación D17:

$$\left. \frac{dn_{cel}}{dT} \right|_{\text{exp}} = - \left(-\bar{\rho}_l \kappa_l V_l - \bar{\rho}_t \kappa_t V_t + V_l \left(\frac{\partial \bar{\rho}_l}{\partial P} \right)_{T_l} + V_t \left(\frac{\partial \bar{\rho}_t}{\partial P} \right)_{T_l} \right) \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{exp}} \quad (\text{D42})$$

Luego, reemplazando la ecuación D42 en la ecuación 12:

$$\left. \frac{d\bar{\rho}_{cel}}{dT} \right|_{exp} = \left[-\left(\frac{1}{V_{cel}} \right) \left(-\bar{\rho}_l \kappa_l V_l - \bar{\rho}_t \kappa_t V_t + V_l \left(\frac{\partial \bar{\rho}_l}{\partial P} \right)_{T_l} + V_t \left(\frac{\partial \bar{\rho}_t}{\partial P} \right)_{T_t} \right) \frac{dP}{dT} \right]_{exp} - \rho_{cel} \left(\beta_{cel} - \kappa_{cel} \frac{dP}{dT} \right)_{exp} \quad (D43)$$

Operando los signos de la ecuación D43:

$$\left. \frac{d\bar{\rho}_{cel}}{dT} \right|_{exp} = \left[\left(\frac{1}{V_{cel}} \right) \left(\bar{\rho}_l \kappa_l V_l + \bar{\rho}_t \kappa_t V_t - V_l \left(\frac{\partial \bar{\rho}_l}{\partial P} \right)_{T_l} - V_t \left(\frac{\partial \bar{\rho}_t}{\partial P} \right)_{T_t} \right) \frac{dP}{dT} \right]_{exp} - \rho_{cel} \beta_{cel} + \rho_{cel} \kappa_{cel} \frac{dP}{dT} \Big|_{exp} \quad (D44)$$

Arreglando la ecuación D44

$$\left. \frac{d\bar{\rho}_{cel}}{dT} \right|_{exp} = -\rho_{cel} \beta_{cel} + \left(\rho_{cel} \kappa_{cel} + \frac{\bar{\rho}_l \kappa_l V_l}{V_{cel}} + \frac{\bar{\rho}_t \kappa_t V_t}{V_{cel}} - \frac{V_l}{V_{cel}} \left(\frac{\partial \bar{\rho}_l}{\partial P} \right)_{T_l} - \frac{V_t}{V_{cel}} \left(\frac{\partial \bar{\rho}_t}{\partial P} \right)_{T_t} \right) \frac{dP}{dT} \Big|_{exp} \quad (D45)$$

Finalmente, reemplazando la ecuación D45 en la ecuación D4:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho_{cel}} = \frac{dP}{dT} \Big|_{exp} + \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_{cel}} \right)_T \left[\rho_{cel} \beta_{cel} - \left(\rho_{cel} \kappa_{cel} + \frac{\bar{\rho}_l \kappa_l V_l}{V_{cel}} + \frac{\bar{\rho}_t \kappa_t V_t}{V_{cel}} - \frac{V_l}{V_{cel}} \left(\frac{\partial \bar{\rho}_l}{\partial P} \right)_{T_l} - \frac{V_t}{V_{cel}} \left(\frac{\partial \bar{\rho}_t}{\partial P} \right)_{T_t} \right) \frac{dP}{dT} \Big|_{exp} \right] \quad (D46)$$

Sí el material de la celda, línea de transmisión y transductor de presión es el mismo, los coeficientes de expansión volumétrica y compresibilidad isotérmica serán iguales y la ecuación D46 se puede escribir como:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho_{cel}} = \frac{dP}{dT} \Big|_{exp} + \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_{cel}} \right)_T \left[\rho_{cel} \beta_{cel} - \left\{ \kappa \left(\rho_{cel} + \frac{\bar{\rho}_l V_l}{V_{cel}} + \frac{\bar{\rho}_t V_t}{V_{cel}} \right) - \frac{V_l}{V_{cel}} \left(\frac{\partial \bar{\rho}_l}{\partial P} \right)_{T_l} - \frac{V_t}{V_{cel}} \left(\frac{\partial \bar{\rho}_t}{\partial P} \right)_{T_t} \right\} \frac{dP}{dT} \Big|_{exp} \right] \quad (D47)$$

El segundo término en las ecuaciones D46 y D47 corresponden a la contribución del volumen noxious en el experimento isocórico. La ecuación D47 corresponde a la ecuación 35 de este trabajo.

ANEXO E. CALCULOS DE LAS INTEGRALES $\int_{T_0}^T \frac{C_v^*}{R}$ y $\int_{T_0}^T \frac{C_p^*}{RT}$

Utilizando los valores de los coeficientes para el cálculo de la integral de C_p^* [23] y conociendo la relación entre C_v y C_p para el caso del gas ideal:

$$\frac{C_v^*}{R} = \frac{C_p^*}{R} - 1$$

$$C_{p_{mezcla}}^* = y_A C_{p_A}^* + y_B C_{p_B}^* + y_C C_{p_C}^*$$

Se obtiene que:

$$\int_{T_0}^T \frac{C_p^*}{R} = a_0 \ln|T| + \frac{a_1 T^{-2}}{-2} + a_2 T + \frac{a_3 T^2}{2} + \frac{a_4 T^3}{3}$$

Tabla E1. Coeficientes utilizados para el cálculo de la integral de C_p

Metano	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
0,95039	1,738	6623	0,00924	-2,396E-06	2,17E-10
Etano	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
0,03961	1,365	5189	0,01807	-0,000003278	-9,61E-10
Propano	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
0,01	0,804	5244	0,0308	-0,000010339	4,89E-10

Fuente: Adaptado de "the NBS Tables of chemical thermodynamics properties" [29].

Tabla E2. Valores de $\int_{T_0}^T \frac{C_v^*}{R}$

T_0 K	T K	T-T ₀ K	$\frac{C_p^*}{R}$	$\frac{C_v^*}{R}$
298,15	303,15	5	22,56073	17,56073
298,15	283,15	-15	-66,5035	-51,5035
298,15	263,15	-35	-152,43	-117,43
298,15	243,15	-55	-235,237	-180,237
298,15	223,15	-75	-314,965	-239,965
298,15	213,15	-85	-353,695	-268,695
298,15	211,15	-87	-361,352	-274,352
298,15	210,15	-88	-365,169	-277,169
298,15	209,15	-89	-368,979	-279,979

Fuente: El autor.

Tabla E3. Valores de $\int_{T_0}^T \frac{C_v^*}{RT}$

T_0 K	T K	$\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$	$\frac{C_P^*}{RT}$	$\frac{C_V^*}{RT}$
298,15	303,15	0,016631	0,075041	0,05841
298,15	283,15	-0,05162	-0,22883	-0,17721
298,15	263,15	-0,12487	-0,54348	-0,41861
298,15	243,15	-0,20392	-0,87068	-0,66676
298,15	223,15	-0,28975	-1,21275	-0,923
298,15	213,15	-0,3356	-1,39031	-1,05471
298,15	211,15	-0,34503	-1,4264	-1,08137
298,15	210,15	-0,34978	-1,44452	-1,09475
298,15	209,15	-0,35455	-1,4627	-1,10815

Fuente: El autor

**ANEXO F. TABLA DE DATOS ISOCÓRICOS $P\rho T$, DERIVADAS
EXPERIMENTALES $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho$ Y DESVIACIONES CON REFPROP EoS.**

	T K	P MPa	Z	V celda cm ³	moles celda	ρ isócorica kg/ m ³	(dP/dT) ρ MPa/K	% desviacion con RefProp 8.0	
								ρ isócorica	(dP/dT) ρ
ISOCORA 1 $n_r = 0,5883\text{moles}$	303,15	19,908	0,810	60,156	0,5866	164,601	0,145	-0,015	0,101
	283,15	17,046	0,741	60,093	0,5869	164,838	0,145	-0,048	-0,101
	263,15	14,157	0,661	60,031	0,5871	165,080	0,146	-0,048	-0,149
	243,15	11,250	0,568	59,968	0,5874	165,324	0,146	-0,011	0,096
	223,15	8,340	0,459	59,905	0,5876	165,569	0,147	0,061	0,901
	209,15	6,342	0,367	59,861	0,5878	165,739	0,147	-1,108	0,646
	208,65	6,278	0,363	59,859	0,5878	165,745	0,147	-1,550	0,152
	208,15	6,203	0,360	59,858	0,5878	165,751	0,147	-1,462	0,352
207,15	6,063	0,352	59,855	0,5878	165,763	0,147	-1,823	0,085	
ISOCORA 2 $n_r = 0,4448\text{moles}$	303,15	14,927	0,804	60,149	0,4435	124,459	0,095	0,096	0,093
	283,15	13,034	0,750	60,087	0,4437	124,632	0,096	0,054	0,020
	263,15	11,115	0,687	60,026	0,4438	124,807	0,097	0,062	-0,109
	243,15	9,167	0,614	59,965	0,4440	124,982	0,098	0,192	-0,198
	223,15	7,224	0,523	59,903	0,4442	125,158	0,100	-0,422	-0,251
	213,15	6,219	0,471	59,872	0,4443	125,246	0,101	-0,449	-0,031
	212,15	6,114	0,466	59,869	0,4443	125,255	0,102	-0,283	0,125
	211,15	6,013	0,460	59,866	0,4443	125,264	0,102	-0,302	0,033
210,15	5,916	0,454	59,863	0,4443	125,273	0,102	-0,542	-0,355	
209,15	5,821	0,447	59,860	0,4443	125,281	0,102	-0,943	-0,949	
ISOCORA 3 $n_r = 0,3230\text{moles}$	303,15	11,166	0,828	60,143	0,3221	90,390	0,079	0,044	0,014
	283,15	9,933	0,787	60,083	0,3222	90,511	-0,047	-0,002	-0,095
	263,15	8,678	0,739	60,022	0,3223	90,633	0,147	0,025	0,131
	243,15	7,406	0,681	59,962	0,3224	90,755	-0,163	0,010	-0,132
	223,15	6,112	0,611	59,902	0,3225	90,877	-0,171	-0,196	-0,171
	213,15	5,452	0,568	59,871	0,3226	90,938	-0,218	-0,511	-0,277
	211,65	5,350	0,561	59,867	0,3226	90,947	-0,353	-0,508	-0,427
	211,15	5,317	0,559	59,865	0,3226	90,950	-0,451	-0,553	-0,525
210,65	5,284	0,557	59,864	0,3226	90,954	-0,549	-0,601	-0,623	
210,15	5,249	0,554	59,862	0,3226	90,957	-0,545	-0,564	-0,633	
ISOCORA 4 $n_r = 0,2260\text{moles}$	303,15	8,147	0,863	60,138	0,2253	63,234	0,040	0,044	0,058
	283,15	7,357	0,833	60,079	0,2254	63,315	0,040	0,050	-0,020
	263,15	6,557	0,798	60,019	0,2254	63,397	0,041	0,053	0,203
	243,15	5,746	0,756	59,959	0,2255	63,480	0,041	0,009	-0,068
	223,15	4,915	0,703	59,900	0,2256	63,562	0,042	-0,002	-0,139
	214,15	4,534	0,675	59,873	0,2256	63,599	0,043	-0,053	-0,376
	213,65	4,512	0,674	59,871	0,2256	63,601	0,043	-0,034	-0,408
	213,15	4,491	0,672	59,870	0,2256	63,603	0,043	-0,051	-0,386
	212,65	4,470	0,670	59,868	0,2256	63,606	0,043	-0,070	-0,389
	212,15	4,448	0,669	59,867	0,2256	63,608	0,043	-0,052	-0,420
	211,65	4,427	0,667	59,865	0,2256	63,610	0,043	-0,073	-0,423
	211,15	4,405	0,665	59,864	0,2256	63,612	0,043	-0,057	-0,479
210,65	4,384	0,664	59,862	0,2256	63,614	0,043	-0,079	-0,482	
210,15	4,363	0,662	59,861	0,2256	63,616	0,043	-0,104	-0,584	

	T K	P MPa	Z	V celda cm ³	moles celda	ρ isócorica kg/ m ³	(dP/dT) _p MPa/K	% desviacion con RefProp 8.0	
								ρ isócorica	(dP/dT) _p
ISOCORA 5 <i>n_r = 0,1604moles</i>	303,15	5,999	0,895	60,135	0,1599	44,886	0,026	0,020	-0,123
	283,15	5,473	0,873	60,076	0,1600	44,943	0,027	0,048	0,087
	263,15	4,944	0,848	60,017	0,1600	44,999	0,027	0,010	0,106
	243,15	4,405	0,816	59,957	0,1600	45,056	0,027	0,025	-0,171
	223,15	3,859	0,778	59,898	0,1601	45,113	0,028	-0,066	-0,025
	212,15	3,550	0,752	59,865	0,1601	45,145	0,028	-0,031	-0,313
	211,65	3,535	0,751	59,864	0,1601	45,147	0,028	0,003	-0,314
	211,15	3,521	0,750	59,863	0,1601	45,148	0,028	0,000	-0,386
	210,65	3,506	0,749	59,861	0,1601	45,149	0,028	0,034	-0,386
	210,15	3,492	0,747	59,860	0,1601	45,151	0,028	0,028	-0,458
209,15	3,464	0,745	59,857	0,1601	45,154	0,028	0,013	-0,566	
ISOCORA 6 <i>n_r = 0,202moles</i>	303,15	4,613	0,918	60,133	0,1199	33,642	0,019	-0,040	-0,130
	283,15	4,236	0,901	60,074	0,1199	33,683	0,019	-0,034	0,091
	263,15	3,856	0,882	60,015	0,1199	33,725	0,019	-0,053	0,399
	243,15	3,468	0,858	59,956	0,1199	33,767	0,020	0,036	0,494
	223,15	3,075	0,828	59,897	0,1200	33,809	0,020	0,110	0,081
	211,65	2,847	0,808	59,863	0,1200	33,834	0,020	0,091	-0,348
	211,15	2,838	0,807	59,861	0,1200	33,835	0,020	0,046	-0,376
	210,65	2,828	0,806	59,860	0,1200	33,836	0,020	0,047	-0,404
	210,15	2,817	0,805	59,859	0,1200	33,837	0,020	0,091	-0,333
	209,15	2,798	0,803	59,856	0,1200	33,839	0,020	0,041	-0,432
	208,65	2,788	0,802	59,854	0,1200	33,840	0,020	0,038	-0,412
	208,15	2,779	0,801	59,853	0,1200	33,841	0,020	-0,009	-0,491
	207,15	2,758	0,799	59,850	0,1200	33,843	0,020	0,030	-0,491
206,15	2,738	0,797	59,847	0,1200	33,845	0,020	0,021	-0,542	
ISOCORA 7 <i>n_r = 0,0898moles</i>	303,15	3,517	0,937	60,131	0,0895	25,127	0,014	-0,067	-0,008
	283,15	3,245	0,924	60,072	0,0895	25,158	0,014	-0,068	0,258
	263,15	2,969	0,909	60,014	0,0896	25,189	0,014	-0,008	0,446
	243,15	2,690	0,891	59,955	0,0896	25,220	0,014	0,074	0,416
	223,15	2,413	0,869	59,896	0,0896	25,251	0,014	-0,088	-0,179
	213,15	2,267	0,855	59,866	0,0896	25,266	0,014	0,108	0,036
	211,15	2,240	0,852	59,861	0,0896	25,269	0,014	0,030	-0,224
	210,15	2,225	0,851	59,858	0,0896	25,271	0,014	0,063	-0,127
	209,65	2,218	0,850	59,856	0,0896	25,272	0,014	0,055	-0,146
	209,15	2,211	0,850	59,855	0,0896	25,273	0,014	0,046	-0,195
	208,65	2,204	0,849	59,853	0,0896	25,273	0,014	0,037	-0,215
	208,15	2,197	0,848	59,852	0,0896	25,274	0,014	0,032	-0,236
	207,15	2,183	0,846	59,849	0,0896	25,276	0,014	0,011	-0,334
	206,15	2,169	0,845	59,846	0,0896	25,277	0,014	-0,011	-0,403
	205,15	2,155	0,843	59,843	0,0896	25,279	0,014	-0,032	-0,502
204,15	2,141	0,842	59,840	0,0896	25,280	0,014	-0,058	-0,600	

Fuente: El autor

ANEXO G. TABLA DE VALORES RESIDUALES Y ABSOLUTOS CALCULADOS PARA LAS FUNCIONES DE ENERGÍAS Y ENTROPIAS Y DESVIACIONES CON REFPROP EOS.

T/K	P/Mpa	RESIDUALES					ABSOLUTAS					% desviación con RefProp 8.0				
		Ur	Ar	Sr	Hr	Gr	U	A	S	H	G	U	A	S	H	G
		J/mol	J/mol	J/mol-K	J/mol	J/mol	J/mol	J/mol	J/mol-K	J/mol	J/mol	J/mol				
303,15	6,34	-3089,59	-1457,64	-7,80	-4182,65	-2550,70	-7896,43	5194,93	-62,59	-7250,51	7672,83	-1,25	-0,20	-0,84	-1,47	-0,05
	5,82	-2449,64	-1170,46	-6,12	-3404,31	-3080,23	-7256,48	4995,47	-58,58	-6472,17	7473,46	-1,39	-0,22	-0,91	-1,67	-0,06
	3,46	-970,32	-471,84	-2,38	-1414,30	-1327,43	-5777,16	3919,48	-46,36	-4482,17	6397,75	-0,92	-0,13	-0,60	-1,20	-0,09
	2,80	-736,90	-358,81	-1,81	-1080,25	-1017,73	-5543,73	3530,88	-43,39	-4148,11	6009,21	-0,88	-0,13	-0,59	-1,17	-0,10
	2,21	-555,91	-270,89	-1,36	-818,22	-772,85	-5362,75	3111,21	-40,52	-3886,09	5589,59	-0,88	-0,14	-0,61	-1,20	-0,11
	2,22	-548,02	-269,99	-1,32	-809,24	-766,31	-5354,85	3141,93	-40,48	-3868,80	5620,32	-0,51	-0,44	-0,38	-0,68	-0,12
2,41	-523,41	-250,49	-1,22	-765,90	-669,71	-5330,25	3549,19	-40,37	-3717,36	6027,68	5,77	-3,52	3,46	8,23	0,10	
283,15	17,05	-2733,17	-939,83	-6,33	-3341,95	-1548,60	-5640,36	9462,40	-53,34	-3894,89	11941,05	0,59	-0,03	0,20	0,83	-0,01
	13,03	-2123,15	-769,81	-4,78	-2712,24	-1454,89	-5030,33	8974,17	-49,46	-3265,18	11452,83	0,72	0,00	0,26	1,14	-0,01
	9,93	-1585,08	-594,63	-3,50	-2087,05	-1174,06	-4492,26	8396,26	-45,52	-2639,99	10874,95	0,80	-0,01	0,27	1,37	-0,01
	7,36	-1137,03	-434,76	-2,48	-1530,11	-886,31	-4044,22	7714,85	-41,53	-2083,05	10193,59	0,92	0,00	0,32	1,84	-0,01
	5,47	-822,20	-316,64	-1,79	-1120,93	-658,84	-3729,38	7026,08	-37,99	-1673,87	9504,86	0,98	0,01	0,34	2,23	-0,01
	4,24	-623,64	-240,51	-1,35	-855,11	-505,32	-3530,82	6423,28	-35,15	-1408,05	8902,09	0,99	-0,02	0,34	2,40	-0,01
3,25	-470,18	-181,19	-1,02	-647,19	-383,50	-3377,37	5795,56	-32,40	-1200,13	8274,40	0,98	-0,04	0,33	2,62	-0,01	
263,15	14,16	-2810,66	-1073,11	-6,60	-3551,07	-1813,52	-6265,98	8372,25	-55,63	-4818,44	10850,74	0,63	-0,10	0,21	0,80	-0,07
	11,12	-2196,39	-872,32	-5,03	-2881,14	-1793,76	-5651,72	7961,12	-51,73	-4148,52	10439,64	0,78	-0,09	0,27	1,08	-0,08
	8,68	-1647,66	-670,63	-3,71	-2219,56	-1431,40	-5102,99	7462,80	-47,75	-3486,93	9941,36	0,86	-0,09	0,30	1,28	-0,08
	6,56	-1184,98	-489,71	-2,64	-1627,15	-1073,52	-4640,30	6861,77	-43,71	-2894,52	9340,39	0,93	-0,09	0,33	1,52	-0,08
	4,94	-857,50	-357,49	-1,90	-1191,08	-796,11	-4312,82	6244,03	-40,12	-2458,44	8722,71	0,93	-0,11	0,32	1,65	-0,09
	3,86	-650,39	-272,49	-1,44	-908,53	-611,29	-4105,71	5697,99	-37,26	-2175,90	8176,70	0,90	-0,14	0,30	1,66	-0,09
2,97	-490,20	-206,12	-1,08	-688,86	-466,31	-3945,52	5125,84	-34,47	-1956,23	7604,57	0,88	-0,14	0,31	1,78	-0,10	
243,15	11,25	-2885,36	-1211,11	-6,89	-3758,42	-2084,17	-6862,90	7236,22	-57,99	-5714,29	9714,52	0,21	-0,16	0,02	0,24	-0,13
	9,17	-2266,42	-978,13	-5,30	-3050,06	-2196,49	-6243,96	6903,70	-54,07	-5005,92	9382,05	0,33	-0,13	0,09	0,45	-0,13
	7,41	-1707,37	-749,28	-3,94	-2351,70	-1737,50	-5684,91	6485,57	-50,05	-4307,57	8963,98	0,37	-0,16	0,09	0,49	-0,13
	5,75	-1231,27	-546,40	-2,82	-1725,09	-1296,91	-5208,81	5965,82	-45,96	-3680,96	8444,31	0,44	-0,17	0,11	0,63	-0,14
	4,40	-892,20	-398,86	-2,03	-1263,80	-960,59	-4869,73	5420,32	-42,32	-3219,68	7898,87	0,47	-0,18	0,12	0,73	-0,15
	3,47	-677,10	-304,14	-1,53	-965,12	-738,28	-4654,64	4931,95	-39,43	-2920,99	7410,54	0,46	-0,20	0,12	0,75	-0,15
2,69	-510,49	-230,16	-1,15	-731,79	-562,87	-4488,02	4415,88	-36,62	-2687,66	6894,50	0,44	-0,20	0,12	0,78	-0,16	

T/K	P/Mpa	RESIDUALES					ABSOLUTAS					% desviación con RefProp 8.0				
		Ur	Ar	Sr	Hr	Gr	U	A	S	H	G	U	A	S	H	G
		J/mol	J/mol	J/mol-K	J/mol	J/mol	J/mol	J/mol	J/mol-K	J/mol	J/mol	J/mol				
223,15	8,34	-2990,32	-1348,41	-7,36	-3995,47	-2353,56	-7464,47	6058,48	-60,60	-6614,24	8536,56	-0,29	-0,06	-0,19	-0,33	-0,06
	7,22	-2361,45	-1084,11	-5,72	-3242,64	-2669,87	-6835,60	5803,63	-56,64	-5861,41	8281,78	-0,53	-0,16	-0,36	-0,70	-0,07
	6,11	-1779,91	-827,71	-4,27	-2500,15	-2102,90	-6254,05	5466,18	-52,52	-5118,92	7944,42	-0,50	-0,14	-0,33	-0,65	-0,08
	4,92	-1278,92	-601,10	-3,04	-1829,09	-1564,00	-5753,07	5029,52	-48,32	-4447,86	7507,85	-0,47	-0,11	-0,30	-0,61	-0,08
	3,86	-922,12	-436,92	-2,17	-1333,74	-1152,74	-5396,27	4557,63	-44,61	-3952,51	7036,03	-0,50	-0,14	-0,33	-0,71	-0,09
	3,08	-696,89	-332,01	-1,64	-1016,89	-885,77	-5171,03	4127,35	-41,67	-3635,66	6605,80	-0,48	-0,09	-0,31	-0,64	-0,09
2,41	-523,41	-250,49	-1,22	-765,90	-669,71	-4997,56	3667,35	-38,83	-3384,67	6145,85	-0,51	-0,19	-0,37	-0,79	-0,10	
213,15	6,22	-2435,06	-1146,83	-6,04	-3369,17	-2080,94	-7148,08	5227,55	-58,06	-6309,96	7705,59	-0,82	-0,19	-0,55	-0,99	-0,10
	5,45	-1835,74	-875,74	-4,50	-2595,99	-2326,77	-6548,76	4931,34	-53,86	-5536,77	7409,48	-0,94	-0,24	-0,64	-1,20	-0,11
	4,49	-1317,67	-636,82	-3,19	-1898,04	-1731,14	-6030,69	4536,67	-49,58	-4838,83	7014,91	-0,89	-0,18	-0,58	-1,12	-0,13
	2,27	-539,86	-266,29	-1,28	-797,57	-745,26	-5252,88	3271,10	-39,99	-3738,36	5749,51	-0,87	-0,16	-0,60	-1,18	-0,14
211,15	6,01	-2449,21	-1158,52	-6,11	-3394,57	-2103,88	-7209,26	5111,86	-58,35	-6399,02	7589,87	-0,89	-0,15	-0,58	-1,04	-0,08
	5,32	-1846,35	-884,43	-4,56	-2615,25	-2373,70	-6606,40	4823,96	-54,13	-5619,70	7302,07	-1,06	-0,23	-0,71	-1,34	-0,10
	4,40	-1325,50	-642,76	-3,23	-1912,39	-1765,42	-6085,55	4437,97	-49,84	-4916,84	6916,19	-0,99	-0,16	-0,64	-1,24	-0,11
	3,52	-956,41	-467,73	-2,31	-1395,65	-1302,16	-5716,46	4011,09	-46,07	-4400,10	6489,39	-0,97	-0,16	-0,64	-1,27	-0,12
	2,84	-723,85	-355,86	-1,74	-1063,82	-999,01	-5483,90	3616,55	-43,10	-4068,27	6094,91	-0,95	-0,16	-0,63	-1,26	-0,13
	2,24	-544,62	-268,83	-1,31	-804,32	-758,82	-5304,67	3191,14	-40,24	-3808,77	5669,54	-0,94	-0,18	-0,65	-1,29	-0,14
210,15	5,92	-2457,88	-1164,64	-6,15	-3408,03	-2114,79	-7241,35	5053,56	-58,51	-6444,22	7531,56	-0,99	-0,18	-0,66	-1,19	-0,08
	5,25	-1853,48	-888,85	-4,59	-2626,76	-2397,70	-6636,95	4770,03	-54,28	-5662,95	7248,13	-1,10	-0,22	-0,73	-1,38	-0,09
	4,36	-1331,21	-645,96	-3,26	-1920,88	-1782,44	-6114,69	4388,23	-49,98	-4957,07	6866,43	-1,02	-0,17	-0,66	-1,29	-0,11
	3,49	-961,17	-470,04	-2,34	-1402,87	-1315,22	-5744,65	3965,08	-46,20	-4439,06	6443,37	-0,98	-0,15	-0,64	-1,27	-0,11
	2,82	-727,91	-357,54	-1,76	-1069,83	-1009,00	-5511,39	3573,55	-43,23	-4106,03	6051,90	-0,95	-0,14	-0,63	-1,26	-0,11
	2,22	-548,02	-269,99	-1,32	-809,24	-766,31	-5331,49	3151,09	-40,36	-3845,44	5629,48	-0,95	-0,15	-0,65	-1,29	-0,12
209,15	6,34	-3089,59	-1457,64	-7,80	-4182,65	-2550,70	-7896,43	5194,93	-62,59	-7250,51	7672,83	-1,25	-0,20	-0,84	-1,47	-0,05
	5,82	-2449,64	-1170,46	-6,12	-3404,31	-3080,23	-7256,48	4995,47	-58,58	-6472,17	7473,46	-1,39	-0,22	-0,91	-1,67	-0,06
	3,46	-970,32	-471,84	-2,38	-1414,30	-1327,43	-5777,16	3919,48	-46,36	-4482,17	6397,75	-0,92	-0,13	-0,60	-1,20	-0,09
	2,80	-736,90	-358,81	-1,81	-1080,25	-1017,73	-5543,73	3530,88	-43,39	-4148,11	6009,21	-0,88	-0,13	-0,59	-1,17	-0,10
	2,21	-555,91	-270,89	-1,36	-818,22	-772,85	-5362,75	3111,21	-40,52	-3886,09	5589,59	-0,88	-0,14	-0,61	-1,20	-0,11

Fuente: El autor