

**USO DE LAS ECUACIONES PENG-ROBINSON Y PENG ROBINSON-HURON
VIDAL EN LA SIMULACIÓN DE PROCESOS INDUSTRIALES EN PRO/II**

**AURA ROCIO JAIMES HERNANDEZ
MARIA CONSUELO SANTOS ACEVEDO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

**USO DE LAS ECUACIONES PENG-ROBINSON Y PENG ROBINSON-HURON
VIDAL EN LA SIMULACIÓN DE PROCESOS INDUSTRIALES EN PRO/II**

**AURA ROCIO JAIMES HERNANDEZ
MARIA CONSUELO SANTOS ACEVEDO**

Trabajo de grado para optar al título de Ingenieros Químicos

**Director
Crisóstomo Barajas Ferreira
Magister en Ingeniería Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

Dedicatoria

A Dios quien me hace brillar con su gracia celestial, y me muestra su gloria día a día, quien manifiesta su amor a través de cada paso que doy y en quien tengo plena seguridad que no hay nada imposible para El y que lo mejor aún está por venir.

A mi padre Elías Santos, que con su apoyo incondicional y ejemplo de vida, me ha enseñado un camino de amor y sabiduría para seguir. Gracias por creer siempre en mí.

A mi madre Luz Marina Acevedo en quien tengo la certeza que nunca me dejará, que por su amor incomparable es quien soy y me da un motivo para continuar aun en momentos de adversidad.

A mi hermana Carolina que ha sido mi mejor amiga desde el primer día que vino a este mundo; tu valor, tu amor, tu fidelidad y tus palabras tiene un valor incalculable.

A mi familia que son una muralla de amor a mí alrededor, quienes son mi tesoro invaluable.

A mi amiga Aura Jaimes hermana y cómplice desde el primer día que nos conocimos y junto con ella mis mejores amigos Laura Pineda, Jhonatan Cruz, Daniela Figueroa y Nancy Acevedo, que con sus consejos y sonrisas dan color a mis días.

María Consuelo Santos Acevedo

Dedicatoria

La felicidad que se vive deriva del amor que se da.

A ti DIOS quien guía mis pasos, mis pensamientos, mis sentimientos, mi vida entera, a ti dedico este triunfo porque sencillamente sin ti nada puedo y a ti todo te lo debo.

A mis padres los mejores y más grandes amigos, mis compañeros y mejores guías en el caminar de mi vida; porque me enseñaron a perseverar a no detenerme en el camino de encontrar mis sueños, además de otras tantas cosas gracias porque me enseñaron que Sólo se ha perdido cuando se deja de luchar.

A mi madre Gloria Hernández, por ser siempre mi mejor amiga, por creer siempre en mí, por ser modelo en mi vida, Por mantener en alto mis ideales con calma y razón. Por darme la fuerza necesaria para nunca abandonar mis sueños, por enseñarme el valor de las cosas, a tener paciencia y así también tener una recompensa, por enseñarme que en la vida lo más importante son los sentimientos y aquellas cosas que no se pueden comprar, por darme la certeza de que siempre existirá la manera, pero sobre todas las cosas por enseñarme a nunca olvidarme de Dios.

A mi padre Carlos Jaimes, porque me ha enseñado a luchar por mis sueños aspirando siempre lo más alto, porque a tu lado aprendí que mis metas serían del tamaño de mis pensamientos. Porque me enseñaste que si quería resultados distintos no podía hacer siempre lo mismo, porque me hiciste entender que en las dificultades se esconden la oportunidades, porque me diste la fuerza para hacer de mis obstáculos escalones para aquello que quería alcanzar, por enseñarme a no conformarme, porque me enseñaste que el tiempo suele dar dulces salidas a muchas amargas dificultades.

A mi hermano y mi más sincero amigo Carlos Alberto, por siempre tener buenas y sabias palabras en los momentos más difíciles, por compartir mis alegrías y sueños, por que fuiste para mí el mejor regalo que Dios quiso darme, porque aun con tus cortos años me has dado muestras de madurez y amor infinito, gracias a ti por siempre hacerme sentir en compañía.

A todos mis amigos que hicieron parte de esta etapa de mi vida mis más sinceros agradecimientos, de cada uno me llevo algo en el corazón y muchos momentos en mi alma, a mi amiga María consuelo y compañera de proyecto, y Andrés Arévalo quienes fueron mis amigos y mi apoyo en los momentos más difíciles gracias por ser mis concejeros, y mis compañeros de alegrías.

Aura Rocío Jaimes Hernández

Agradecimientos

Nuestros más sinceros agradecimientos a la Universidad Industrial de Santander, a la escuela de Ingeniería química, a los profesores y compañeros que hicieron parte de nuestra formación como profesionales y personas integras.

Al Ingeniero y Profesor Crisóstomo Barajas, por su apoyo y dedicación incondicional, poniendo a nuestro alcance todo el conocimiento necesario para nuestra experiencia como profesionales. Por sus valiosos aportes, los cuales contribuyeron a mejorar el presente trabajo.

¡Muchas Gracias!

TABLA DE CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCIÓN	16
1. MARCO TEORICO	19
1.1. SISTEMAS TERMODINÁMICOS Y EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR	20
1.2. MODELO TERMODINÁMICO PENG-ROBINSON –HURON VIDAL	21
1.2.1. HISTORIA	21
1.2.2. PENG-ROBINSON	22
1.2.3. PENG ROBINSON- HURON VIDAL	24
1.3. CÁLCULO DE LA FUGACIDAD	26
1.4. SIMULADOR PRO/II PROVISION	27
2. METODOLOGÍA	28
2.1. RECOPIACIÓN DE DATOS	28
2.2. SELECCIÓN DE LAS ECUACIONES DE ESTADO (PR Y PR- HV)	29
2.3. ELABORACIÓN DEL MÓDULO DE ECUACIONES DE ESTADO PARA EL SIMULADOR PRO/ II	30
2.4. ANÁLISIS Y RESULTADOS	31
3. ANÁLISIS Y RESULTADOS	32
3.1. DATOS CALCULADOS CON LA ECUACIÓN DE ESTADO PR EN EL SIMULADOR PRO/II	32
3.2. DATOS CALCULADOS CON LA ECUACIÓN DE ESTADO PR-HV EN EL SIMULADOR PRO/II	33
3.3. ALGORITMO DE PR Y PR-HV	37
CONCLUSIONES	39
BIBLIOGRAFÍA	41

LISTA DE TABLAS

	Pag.
TABLA 1. PARÁMETROS DE INTERACCIÓN BINARIA PARA EL SISTEMA ACETONA-CICLOHEXANO.	44
TABLA 2. DATOS CALCULADOS EXPERIMENTALMENTE PARA EL SISTEMA BINARIO ACETONA-CICLOHEXANO.	44
TABLA 3. TEMPERATURA CRÍTICA (T_c), PRESIÓN CRÍTICA (P_c), Y FACTOR ACÉNTRICO (ω) PARA EL SISTEMA BINARIO ACETONA-CICLOHEXANO.	45
TABLA 4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y METODOLOGÍAS.	45
TABLA 5. SUBÍNDICES.	46
TABLA 6. SUPEÍNDICES.	47
TABLA 7. LETRAS GRIEGAS.	47
TABLA 8. ACRÓNIMOS.	47

LISTA DE ANEXOS

	Pag.
ANEXO A. LISTA DE ECUACIONES	48
ANEXO B. ALGORITMO PARA LA ECUACIÓN DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.	50
ANEXO C. ALGORITMO PARA LA ECUACIÓN DE ESTADO DE PENG ROBINSON-HURON VIDAL.	51
ANEXO D. ALGORITMO PARA EL CÁLCULO DE LAS COMPOSICIONES EN EQUILIBRIO X_i , Y_i .	52
ANEXO E. MÉTODO DE CARDANO: SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN CÚBICA.	53
ANEXO F. ALGORITMO EN LENGUAJE FORTRAN PARA LA ECUACIÓN PENG-ROBINSON.	54
ANEXO G. ALGORITMO EN LENGUAJE FORTRAN PARA LA ECUACIÓN PENG ROBINSON- HURON VIDAL.	62
ANEXO H. MÓDULO DE ECUACIONES DE ESTADO AGREGADO POR EL USUARIO AL SIMULADOR PRO II.	72

RESUMEN

TITULO: USO DE LAS ECUACIONES PENG-ROBINSON Y PENG ROBINSON-HURON VIDAL EN LA SIMULACIÓN DE PROCESOS INDUSTRIALES EN PRO/II *

**AUTOR: AURA ROCIO JAIMES HERNANDEZ **
MARIA CONSUELO SANTOS ACEVEDO ****

PALABRAS CLAVES: Ecuaciones de Estado, Peng-Robinson, Huron Vidal, Simulador PRO/II.

Este proyecto tiene como objetivo la elaboración de un módulo de ecuaciones de estado termodinámico, escrito en lenguaje FORTRAN para simular el equilibrio líquido-vapor, el cual se agrega como una herramienta termodinámica, a través User-Added, al simulador PRO/II; para ello se escoge el sistema binario acetona-ciclohexano y se analizan las ecuaciones de estado que describen y modelan el equilibrio entre fases en el sistema. En su elaboración se lleva a cabo los procedimientos numéricos y los algoritmos requeridos para el desarrollo de las ecuaciones de estado cúbicas, las cuales son escogidas según las propiedades de las sustancias presentes en el sistema binario; por tal razón en éste trabajo se estudian las ecuaciones de Peng-Robinson y Peng Robinson-Huron Vidal, que junto a la expresión de fugacidad se usan con el fin de estimar el equilibrio de fases y el cálculo de las propiedades termodinámicas del sistema acetona-ciclohexano (fugacidad, constantes de equilibrio). En la aplicación de ecuaciones de estado, se tiene especial importancia con las reglas de mezcla usadas, esto es, la dependencia de algunos parámetros de las ecuaciones de estado con la naturaleza de las sustancias involucradas.

Se hace una reseña histórica de las ecuaciones de estado utilizadas, además que se presentan algunos detalles de los modelos utilizados, se usan datos de la literatura para contrastar los resultados de los modelos y se concluye sobre la bondad de las ecuaciones de estado cúbicas para su aplicación a este tipo de procesos.

*Trabajo de Grado.

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Química.

Director: Magister. Crisóstomo Barajas Ferreira.

ABSTRACT

TITLE: APPLICATIONS OF THE PENG-ROBINSON EOS AND THE MODIFIED HURON-VIDAL MIXING RULES WITHIN PRO/II FOR PROCESS SIMULATION.

AUTHOR: AURA ROCÍO JAIMES HERNÁNDEZ
MARÍA CONSUELO SANTOS ACEVEDO****

KEYWORDS: Equations of state, Peng-Robinson, Huron-Vidal, PRO/II simulator.

Description:

This project is intended to present a thermodynamic algorithm (coded in FORTRAN) for vapor-liquid equilibrium, which serves as a new thermodynamic tool within the Pro/II simulator. With this program, it is possible to integrate thermodynamic equations of state via "user-added". By using the binary system acetone-cyclohexane, equation of state for describing and modeling the phase equilibrium can be analyzed within the system. Within this project, the required calculations and algorithms for developing cubic equations of state have been constructed. These equations are determined by the properties of substances present in the binary system.

In light of the above, Peng-Robinson equation of state and modified Huron-Vidal mixing rules, together with the expression for fugacity, are considered in this paper. This set of equations is used in phase equilibrium calculations and thermodynamic properties of the system acetone-cyclohexane (fugacity and equilibrium constants). A lot needs to be considered when it comes to applying equations of state in a mixing rule, that is to say, the correlation of parameter equations of state with the chemical nature of the substances involved.

This project provides a historical review of the equation of state used in this paper and briefly discusses the corresponding models. It should be noted that data from the literature has been used to make a comparison of the results of the models. A conclusion to draw from this study is that applying cubic equations of state has considerable advantages for this type of chemical processes.

*Work Degree

**Faculty of Physicochemical Engineering's. School of Chemical Engineering. Director: MSc. Crisóstomo Barajas Ferreira.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día la ingeniería química abarca infinidad de procesos que pueden ser representados, en su mayoría, por modelos matemáticos complejos que se relacionan entre sí. Para resolverlos se utilizan sistemas computarizados, denominados simuladores, que permiten manejar con rapidez y precisión diversos sistemas de ecuaciones lineales y no lineales, bien sea en forma numérica y/o analítica, a fin de aportar respuestas rápidas a los problemas planteados, sin la necesidad de incurrir en cálculos manuales que se caracterizan por ser lentos, tediosos y susceptibles de error. Para la industria en general, esta herramienta representa un avance significativo porque permite reproducir o simular un proceso en estado estacionario o dinámico, con el objetivo posterior de evaluar el comportamiento de todo el proceso o de alguna sección del mismo al producirse cambios en una o varias de las variables de operación involucradas.

Los simuladores son una gran herramienta para la determinación con precisión del equilibrio líquido-vapor de hidrocarburos con otros compuestos. La información obtenida por medio de éstos, es utilizada en modelos numéricos que son validados para verificar la consistencia de los datos experimentales, y como resultado conseguir una herramienta poderosa con la cual predecir con mayor fiabilidad el comportamiento de las sustancias en equilibrio.

La utilidad de los métodos para estimar el equilibrio de fases que se presentan y usan en este trabajo radica en la facilidad que tienen para estimar las propiedades termodinámicas de las mezclas a partir de parámetros experimentales que están en función de propiedades fácilmente medibles, como la presión y la temperatura [1].

En años recientes, varios autores han trabajado nuevos métodos para predecir el equilibrio líquido-vapor mediante el empleo de ecuaciones de estado, las cuales han resultado ser más efectivas en la determinación del comportamiento de fases. Entre muchas de las ecuaciones de estado disponibles hoy en día, las ecuaciones cúbicas generalizadas, derivadas de la ecuación de Van der Waals, tales como la

Soave-Redlich-Kwon (SRK), Peng- Robinson (PR) y Patel-Teja modificada (PTV), entre otras, han probado combinar la simplicidad y exactitud requerida para la predicción y correlación de propiedades de fluidos, en particular de equilibrio entre fases [2].

En este trabajo se presenta el uso de modelos termodinámicos para predecir el equilibrio líquido-vapor para el sistema binario acetona-ciclohexano, bajo condiciones isotérmicas, mediante cálculos basados en ecuaciones termodinámicas: ecuación de Peng-Robinson y las reglas de mezcla de Huron y Vidal; con estas ecuaciones se realiza el cálculo de las fugacidades, fracciones en el equilibrio y constantes de equilibrio, posteriormente se efectúa la creación de un módulo de ecuaciones de estado para la simulación de hidrocarburos en el programa PRO/II; para este trabajo en particular se crea un algoritmo en lenguaje FORTRAN, siendo el lenguaje con el cual el simulador PRO/II trabaja.

Es por tanto que éste trabajo busca como objetivo principal la creación del módulo de la ecuación Peng Robinson- Huron Vidal para ser agregado al simulador industrial, pues PRO/II no tiene añadida dicha ecuación; éste módulo se adiciona con el fin de lograr manipular el algoritmo interno de la ecuación directamente sobre el simulador.

El procedimiento se realiza por medio de la opción dada por el simulador PRO/II, llamada (*User-Added Thermodynamic Property Methods*) la cual permite adicionar módulos, trayendo como ventajas la facilidad de realizar modificaciones, según sea necesario y prudente, en las reglas de mezcla, para este caso Huron y Vidal mediante el cálculo de sus parámetros, variando por ejemplo, el polinomio del parámetro de interacción binaria (K_{ij}) modificando su estructura de cálculo, variando (C_{ij}), o en dado caso (α_{ij}), dando entonces un valor agregado al simulador; finalmente este será de gran interés para el estudio de otros sistemas binarios de mezcla de hidrocarburos que cumplan con las condiciones establecidas por este módulo, pues se tendrá acceso directo al esquema termodinámico, facilitando realizar cambios según se requiera para el nuevo sistema. Por último los resultados obtenidos del equilibrio líquido-vapor del

sistema binario acetona-ciclohexano en PRO/II, son comparados con datos experimentales de la literatura, y de esta manera se acreditan con el módulo termodinámico creado y desarrollado en el presente trabajo.

1. MARCO TEORICO

En este capítulo se resaltan algunos aspectos teóricos que se tuvieron en cuenta para la realización de este trabajo.

Muchas de las operaciones industriales como por ejemplo, la extracción, la absorción, la destilación, tienen varias fases coexistiendo en equilibrio. Para el cálculo de propiedades en el equilibrio de sistemas binarios de hidrocarburos, se realiza una modificación en la ecuación de estado de Peng-Robinson con las reglas de mezcla Huron y Vidal, con el objetivo de buscar mejores resultados de las propiedades termodinámicas calculadas, pues Peng-Robinson es una ecuación aplicable a hidrocarburos, que calcula el volumen específico de líquidos no polares y representa el mejor compromiso entre complejidad de cálculo e información requerida, pero no puede trabajar con moléculas polares, por esta razón se le realiza una modificación en las reglas de mezcla, cambiándolas por las reglas propuestas por Huron y Vidal, siendo las más sencillas en el cálculo de equilibrio líquido-vapor y además trabajan con moléculas polares y no polares, por esta razón el resultado será, en teoría, más exacto y se ajustaran mejor las propiedades termodinámicas calculadas a las propiedades experimentales de la literatura.

El equilibrio es una condición estática en la que no ocurren cambios en las propiedades macroscópicas de un sistema con el tiempo; esto implica un balance de todos los potenciales que podrían ocasionarlo. En termodinámica un sistema en estado de equilibrio es aquel que se encuentra en condiciones tales que no presentan ninguna tendencia para que ocurra un cambio de estado [3].

La termodinámica del equilibrio de fases busca establecer las relaciones entre varias propiedades. Si la temperatura, la presión y la concentración de las fases alcanzan sus valores finales, y en adelante permanecen constantes: el sistema está en equilibrio, sin embargo, a nivel microscópico las condiciones no son

estáticas; las moléculas que se encuentran en una fase en un momento dado no son las mismas en esa fase un instante después. El flujo promedio de las moléculas es el mismo en ambas direcciones y no hay una transferencia de materia neta entre las fases.

1.1. Sistemas termodinámicos y equilibrio termodinámico

Los sistemas termodinámicos son generalmente clasificados en ideales, semi-ideales y no ideales.

Los sistemas no ideales se apartan fuertemente del comportamiento del que describen los modelos ideales simples, y solo se pueden describir mediante métodos de estimación de propiedades termodinámicas que toman en cuenta las interacciones entre partículas, la presencia de grupos fuertemente polares en sus moléculas, el gran tamaño de las mismas, su geometría, el momento dipolar y otros que limitan la libertad de acción de las moléculas en la mezcla [3]. Muchos sistemas no ideales se comportan de tal modo, como consecuencia de su estructura química.

Para el modelado termodinámico del equilibrio líquido-vapor en sistemas no ideales, se emplean las ecuaciones de estado, las cuales permiten caracterizar el equilibrio de fases para sistemas reales, por medio de propiedades adicionales del sistema, que para el caso estudiado en este trabajo son: presión, temperatura, y el modelo termodinámico más adecuado para la mezcla en estudio [4].

Aquí se estudia la termodinámica de equilibrio de fases para un sistema real acetona-ciclohexano, abordándolo con cálculos de composiciones en el equilibrio, cálculo de las fugacidades y de las constantes de equilibrio; estos cálculos se deben basar en datos experimentales encontrados en la literatura, confiables para la mezcla, a las condiciones de presión, temperatura y composición que interesan. La ecuación de estado usada para el sistema binario acetona-ciclohexano que mejor describe el equilibrio líquido vapor es Peng Robinson- Huron Vidal, por que ésta ecuación es apropiada para mezclas de compuestos polares y no polares [5];

para efecto de comparar como una buena selección de las ecuaciones de estado afecta los cálculos de equilibrio, también se realizan los cálculos de las propiedades termodinámicas con la ecuación Peng- Robinson, la cual es sólo para moléculas no polares.

1.2. Modelo Termodinámico Peng Robinson y Huron Vidal

1.2.1. Historia

Desde la aparición de la ecuación de Van der Waals en 1873 la primera ecuación capaz de representar la coexistencia líquido-vapor, muchos autores han propuesto variaciones en la relación semiempírica. Una de las más exitosas modificaciones fue realizada por Redlich-Kwong (1949) que mejoró la exactitud de la ecuación de van der Waals incluyendo un término dependiente de la temperatura [5, 6]. Desde entonces se han propuesto numerosas modificaciones a esta ecuación (Redlich-Dunlop, 1963; Chueh-Prausnitz, 1967; Wilson, 1969; Zudkevitch-Joffe, 1970; y otros). Una de las más recientes modificaciones a la ecuación RK fue propuesta por Soave (1972), esta modificación introdujo parámetros de interacción binaria, y permitió la descripción apropiada de una cantidad apreciable de componentes puros y mezclas de interés industrial. La ecuación de Soave-Redlich-Kwong (SRK) ha tenido gran acogida en la industria del procesamiento de hidrocarburos, debido a su relativa simplicidad y su capacidad para predecir con razonable exactitud relaciones de equilibrio en cálculos de equilibrio líquido vapor [7].

La necesidad de mayor exactitud en la predicción del comportamiento volumétrico de las fases coexistentes en cálculos EVL, Soave y Peng-Robinson (1976) propusieron modificaciones adicionales a la ecuación de Redlich-Kwong para mejorar la exactitud a altas presiones de la densidad de líquido y equilibrio de fases, además esta ecuación de estado mejora las predicciones para componentes puros y mezclas polares.

1.2.2. Peng-Robinson

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

1. Los parámetros deberían ser expresados como funciones de P_c (presión crítica), T_c (temperatura crítica) y el factor acéntrico % de Pitzer.
2. Debería obtenerse una mejor aproximación de las propiedades en las proximidades del punto crítico, especialmente en la determinación de z_c y la densidad de la fase líquida.
3. Las reglas de mezcla no deberían utilizar más de un parámetro de interacción binaria, el cual debería ser independiente de la temperatura, presión y composición.
4. Debería poder aplicarse a todos los cálculos de las propiedades termodinámicas de fluidos en procesamiento de gas natural. La ecuación propuesta es la siguiente [8]:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (1)$$

Aplicando la ecuación (1) en el punto crítico se obtiene.

$$a_i = 0.45724 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} [1 + k_i (1 - \sqrt{T_{r,i}})]^2 \quad (2)$$

$$b_i = 0.007780 \frac{R T_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (3)$$

Donde k_i es una constante característica de cada sustancia y ha sido correlacionada con el factor acéntrico de la siguiente manera:

$$k_i = 0.37464 + 1.54226 w_i - 0.26992 w_i^2 \quad (4)$$

Los parámetros a y b, para la ecuación de Peng-Rbinson son:

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (a_{ij}) \quad (5)$$

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (6)$$

Los parámetros binarios de interacción a_{ij}

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (7)$$

Esta ecuación expresada en términos de factor de compresibilidad, es

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (8)$$

Donde:

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (8.a)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (8.b)$$

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (8.c)$$

La ecuación (8) tiene una o tres raíces dependiendo del número de fases existentes en el sistema, para el desarrollo de la ecuación cúbica se utilizó el método de Cardano (anexo E). Cuando se tiene tres raíces reales, indica que existen dos fases (líquido y vapor), y este sistema necesita del valor del factor compresibilidad para la fase líquida, que será la raíz menor positiva calculada por el ecuación cúbica, y para el factor de compresibilidad en la fase vapor, será la raíz mayor. Ahora, si la solución de la ecuación produce tres raíces, una real y dos complejas, se entiende entonces que en el sistema no coexisten dos fases y por lo tanto no habría equilibrio líquido-vapor, sólo hay la existencia de una sola fase [9].

En relación al parámetro (a_{ij}) podemos observar que su forma de cálculo ha sufrido diversas modificaciones, tratando de superar el desempeño de la regla clásica que utiliza un solo parámetro de interacción binaria. Esta regla establece

que el término (a_{ij}) es independiente de la composición y de esta manera logra la correlación de datos de equilibrio líquido-vapor para mezclas de hidrocarburos, pero es incapaz de hacerlo para sistemas compuestos por sustancias polares o líquidos asociados.

Esta situación ha motivado la búsqueda de reglas más eficientes y condujo a la aparición de reglas de dos y tres parámetros en las que el término cruzado (a_{ij}) es función de la composición. En este grupo se encuentran las reglas propuestas por Huron-Vidal (1979), Panagiotopoulos-Reid (1985), Stryjek-Vera(1986), Adachi-Sugie (1986), y Sandoval (1989) .A continuación describiremos las reglas de mezcla propuesta por Huron-Vidal (1979) que para nuestro caso de estudio será la modificación con lo que se realizaran los cálculos del equilibrio líquido-vapor para el sistema (Acetona-Ciclohexano).

1.2.3. Peng-Robinson y Huron-Vidal

La regla propuesta por Huron-Vidal (1979) fue la primera en introducir los modelos de energía libre de Gibbs de exceso, como un paso intermedio para determinar la forma de la regla de mezclado aplicable al parámetro (a), logrando así representar disoluciones altamente no ideales [10]. El objetivo de todos los desarrollos recientes de las reglas de mezclado usando la energía libre de Gibbs, es combinar un modelo exitoso para las contribuciones de grupos con ecuaciones de estado capaces de describir el equilibrio líquido-vapor a altas presiones y temperaturas, incluyendo a los compuestos supercríticos [11].

La regla de Huron Vidal combinada con los modelos de Wilson o NRTL ha resultado muy satisfactoria en la descripción de algunos sistemas altamente no ideales.

El desarrollo de las reglas de mezcla de Peng-Robinson y Huron-Vidal parte de identificar el parámetro b [11].

$$b = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j b_{ij} \quad (9)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (10)$$

La expresión matemática para el parámetro (a) de la mezcla es:

$$a = b^* \sum_{i=1}^n x_i \left[\frac{a_{ii}}{b_{ii}} - \frac{1}{\Lambda} * \frac{\sum_{j=1}^n x_j * G_{ji} * C_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k * G_{ki}} \right] \quad (11)$$

Con:

$$G_{ji} = b_i \exp \left(-\alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT} \right) \quad (12)$$

Donde

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

$$C_{ii} = C_{jj} = 0.$$

donde Λ es una constante numérica que depende de la ecuación cúbica de estado utilizada: para la ecuación de Peng-Robinson su valor está dado por la siguiente expresión [12].

$$\Lambda = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left[\frac{2+\sqrt{2}}{2-\sqrt{2}} \right] \quad (13)$$

El número de constantes asociadas a esta regla depende del modelo utilizado para describir la energía de Gibbs. Los resultados que se muestran en este trabajo fueron obtenidos empleando el modelo NRTL de Renon y Prausnitz (1986).

En este modelo también se obtendrá la ecuación cúbica expresada en términos de factor de compresibilidad, para la cual se le realizará el mismo procedimiento matemático de Cardano (anexo E), con el fin de obtener las tres raíces reales o las tres raíces donde una es real y las otras dos son imaginarias, todo esto con el fin de saber si el sistema está en equilibrio de fases líquido-vapor o sólo existe una fase.

1.3. Cálculo de la Fugacidad

Para el cálculo de la fugacidad, se encuentra la aplicación de ecuaciones de estado cúbicas, como lo es la ecuación de Peng-Robinson y su modificación con la regla de mezcla Peng-Robinson Huron-Vidal, la cual se usará en este trabajo. En una mezcla binaria, la condición del equilibrio termodinámico establece la igualdad entre las fugacidades de cada componente en las fases líquida y vapor [13].

$$f_i^L = f_i^V \quad (14)$$

La fugacidad del componente en cada fase es introducida para desarrollar un criterio de equilibrio termodinámico. Físicamente, la fugacidad del componente i en una fase con respecto a la fugacidad del componente j en la otra fase es una medida del potencial para transferir componentes entre fases [14].

En este trabajo se desarrolla el cálculo de la fugacidad con la fórmula para la fugacidad de la fase vapor y líquida respectivamente:

$$\ln\left(\frac{f_i^V}{y_i P}\right) = \frac{b_i}{b} (z^V - 1) - \ln\left[z^V - \frac{bP}{RT}\right] - \frac{a}{2\sqrt{2} bRT} \left(\frac{2\sum_j y_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b}\right) \ln\left(\frac{z^V + (1 + \sqrt{2}) \frac{bP}{RT}}{z^V + (1 - \sqrt{2}) \frac{bP}{RT}}\right) \quad (15)$$

$$\ln\left(\frac{f_i^L}{x_i P}\right) = \frac{b_i}{b} (z^L - 1) - \ln\left[z^L - \frac{bP}{RT}\right] - \frac{a}{2\sqrt{2} bRT} \left(\frac{2\sum_j x_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b}\right) \ln\left(\frac{z^L + (1 + \sqrt{2}) \frac{bP}{RT}}{z^L + (1 - \sqrt{2}) \frac{bP}{RT}}\right) \quad (16)$$

Para un sistema binario en el equilibrio líquido-vapor, la relación de equilibrio, es definida como la relación entre la fracción mol de este componente en la fase vapor y_i y su fracción mol en la fase líquida x_i . Matemáticamente se expresa como:

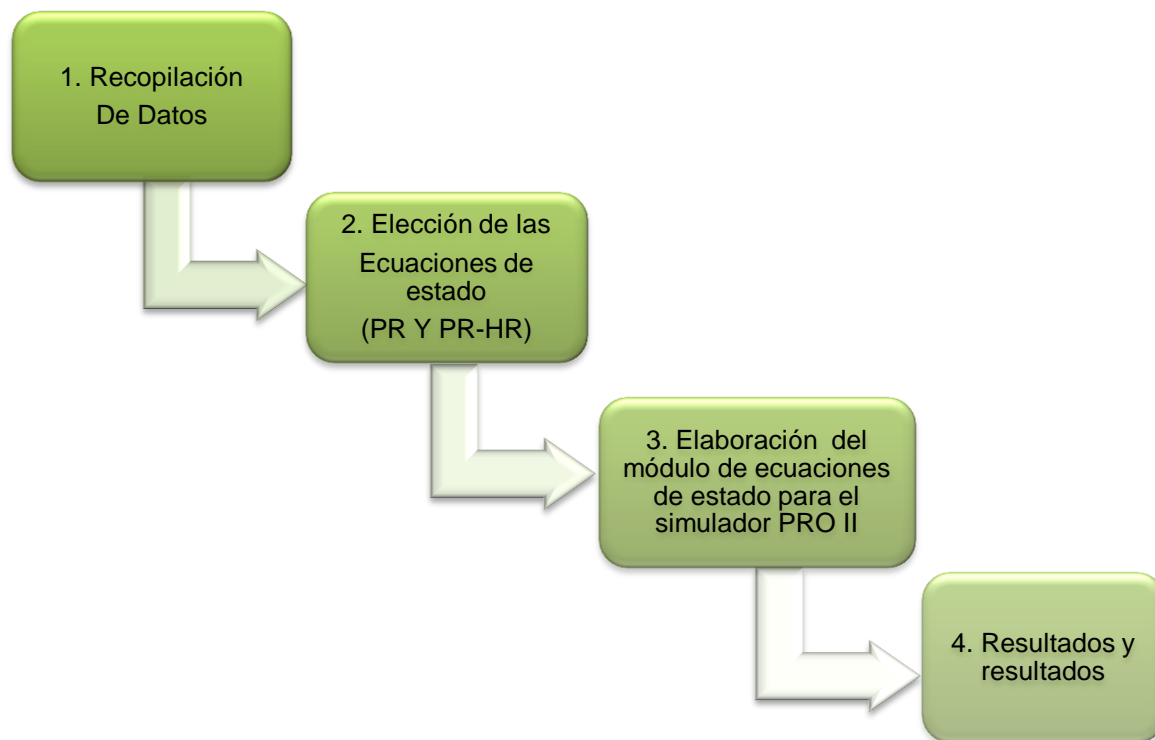
$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (17)$$

1.4. PRO/II Provision

PRO/II es un paquete de simulación de procesos en estado estacionario diseñado por la empresa Simulación Sciences (Simsci) para el uso de la industria química, de refinación de petróleo, de gas natural y petroquímica en general. En este sistema se combina la fuente de datos de una extensa librería de componentes químicos y de métodos de predicción de propiedades químicas; con la más avanzada y flexible técnica de operación unitaria para ofrecer al ingeniero de procesos la facilidad de cálculos en el manejo de balances de masa y energía [15, 16].

2. METODOLOGÍA

La metodología aplicada consiste en la comparación de dos ecuaciones de estado Peng-Robinson y su modificación con Huron-Vidal, que han sido incorporadas por medio de un módulo creado en lenguaje FORTRAN al simulador PRO/II. Estas ecuaciones han sido aplicadas al sistema binario acetona-ciclohexano. Con el fin de desarrollar los objetivos de este proyecto, el trabajo fue dividido en las siguientes partes:



Fuente: *Los autores*

2.1 Recopilación de datos

Este es uno de los pasos más importantes, por lo cual se realizó (revisión bibliográfica) estudio del arte, donde se recopilaron los datos experimentales del sistema binario acetona-ciclohexano, datos de temperatura, presión, fracciones

en líquido y vapor en el equilibrio, coeficientes de interacción binaria, factor acéntrico, propiedades críticas.

Se revisan las definiciones necesarias e importantes para la realización del proyecto como, ecuaciones de estado, equilibrio de fases, modelos termodinámicos, simuladores, PRO/II, FORTRAN. Además de los modelos matemáticos que se usan para calcular el equilibrio de fases.

Los datos con los que se trabaja para los diferentes cálculos de las propiedades termodinámicas mediante las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y su modificación con Huron-Vidal se obtuvieron de la revisión bibliográfica [17].

Los datos suministrados experimentalmente incluyen: masas, fracción de la alimentación, fracciones molares de vapor, fracciones molares de líquido y condiciones de presión y temperatura.

2.2 Elección de las ecuaciones de estado (PR y PR-HV)

Para mejorar la predicción y correlación de datos de equilibrio líquido-vapor se hace una selección de los modelos termodinámicos apropiados para la realización de la simulación del proceso, existen diversos métodos para realizar los cálculos de las propiedades termodinámicas, en la literatura se han propuesto algunas modificaciones fundamentales introduciendo conceptos tales como reglas de mezcla no cuadráticas y la combinación entre ecuaciones de estado y modelos para la energía libre de Gibbs, para los cuales el usuario debe determinar y seleccionar el más conveniente según los requerimientos del proceso que se está llevando a cabo.

Para este proyecto se trabajó con dos ecuaciones de estado para la realización de los cálculos de las propiedades termodinámicas y la simulación del proceso, estas ecuaciones Peng-Robinson y su modificación Peng Robinson-Huron Vidal. Caracterizadas porque trabajan bajo la misma ecuación pero cambian la forma de calcular los parámetros que esta tiene, que son parámetro a y b.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (1)$$

Para el cálculo de los parámetros a y b con la ecuación de estado de Peng-Robinson se tiene:

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (5)$$

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (6)$$

Ahora para el cálculo de los parámetros a y b con la ecuación de Peng-Robinson y su modificación con Huron-Vidal, se calcula mediante:

$$a = b^* \sum_{i=1}^n x_i^* \left[\frac{a_{ii}}{b_{ii}} - \frac{1}{\lambda} * \frac{\sum_{j=1}^n x_j^* G_{ji}^* C_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k^* G_{ki}^*} \right] \quad (11)$$

$$b = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j b_{ij} \quad (9)$$

2.3 Elaboración del módulo de ecuaciones de estado para el simulador PRO/II

Los procedimientos numéricos o algoritmos se requieren en los cálculos de las propiedades termodinámicas y físicas, para este proyecto fueron usadas las ecuaciones de estado de Peng Robinson y su modificación de Huron Vidal para el sistema binario acetona-ciclohexano.

Se desarrolla una subrutina en FORTRAN, basada en las condiciones del sistema binario acetona-ciclohexano, seguidamente se agrega la subrutina como un módulo al simulador PRO/II y además se deja la posibilidad de estudio para sistemas que compartan condiciones parecidas al modelo que se utiliza para este proyecto, teniendo en cuenta que estos nuevos modelos sean ajustables a temperaturas y presiones que se encuentren en el mismo rango.

2.4 Resultados y análisis

Finalmente se muestran los resultados obtenidos en la implementación de la ecuación de estado, estimación de parámetros desconocidos, construcción del modelo matemático, validación del modelo, creación del módulo de ecuaciones de estado y la implementación de este en el simulador PRO/ II. Además Se muestran los resultados obtenidos para el equilibrio de fases con las ecuaciones de estado PR y PR-HV y la estimación de las propiedades termodinámicas (fugacidad y constantes de equilibrio).

Se obtiene el modelo termodinámico que mejor representa el proceso de equilibrio de fases para el sistema binario acetona-ciclohexano, se realiza la simulación en PRO/II, y finalmente se comparan los resultados del modelo con los datos experimentales hallados.

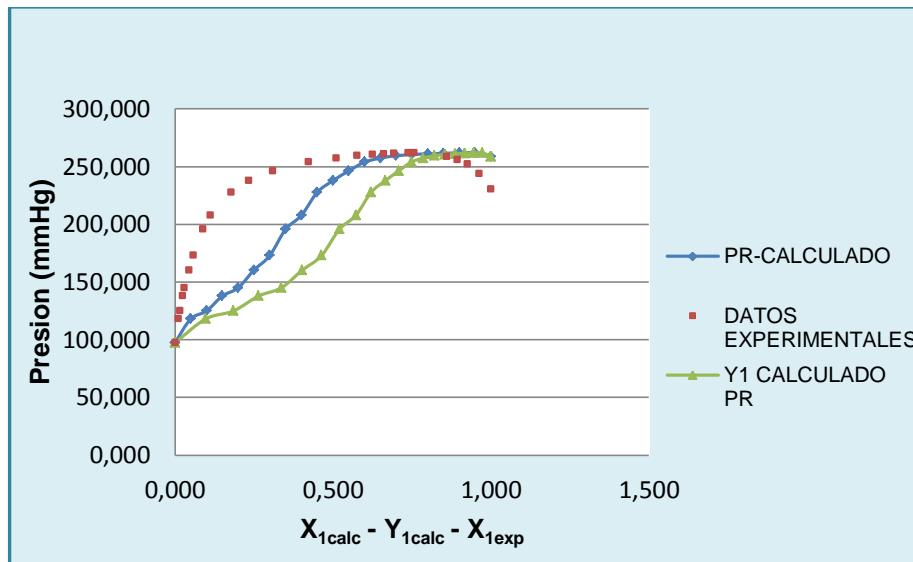
Por último se establecen las conclusiones y recomendaciones pertinentes con base a los análisis obtenidos.

3. ANÁLISIS Y RESULTADOS

Por medio de la creación del módulo de las ecuaciones de estado, se obtienen los siguientes resultados para el cálculo de las constantes de equilibrio y fracciones molares de líquido y vapor para el sistema binario acetona-ciclohexano.

3.1. Datos calculados con la ecuación de estado PR en el simulador PRO/II

Figura N°1. Diagrama P-X-Y en el equilibrio con la variación de la presión usando PR (acetona-ciclohexano) T=25°C



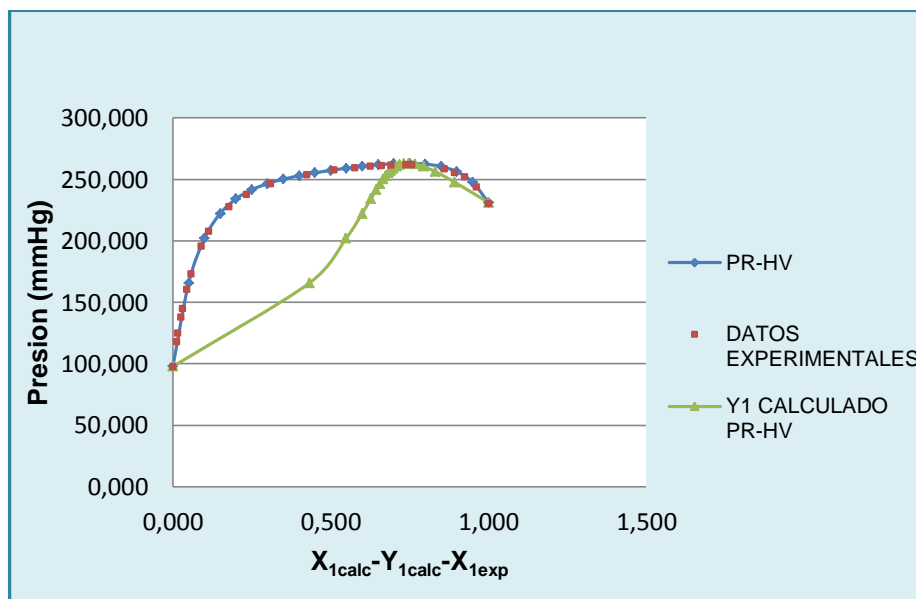
Fuente: *Los autores*

En la figura No.1 se aprecia que cuando se aplica la ecuación de Peng-Robinson con sus reglas de mezcla, no resulta un buen ajuste a los parámetros que éste modelo utiliza, siendo poco confiables y menos exacto; esto es debido a que esta ecuación de estado involucra solo un parámetro de interacción binaria, trabaja solo con moléculas no polares restringiendo de esta manera los cálculos para el sistema en estudio, que tiene una molécula polar (acetona) y una no polar (ciclohexano). Los resultados numéricos de ésta figura se aprecian en el Anexo I.

También es de resaltar que a medida que aumenta la presión en el sistema (entre 250 y 260 mmHg), los datos calculados por la ecuación PR, mejoran, pues como es sabido, ésta ecuación obtiene mejores resultados a presiones más altas.

3.2. Datos calculados con la ecuación de estado PR-HV en el simulador PRO/II

Figura N°2. Diagrama P-X-Y en el equilibrio con la variación de la presión usando PR-HV (Acetona-Ciclohexano) T=25°C



Fuente: *Los Autores*

Al aplicar la modificación de la ecuación de estado Peng-Robinson Huron-Vidal, esta presenta mayor exactitud en los cálculos de las propiedades termodinámicas, suministrando resultados más confiables al ser comparados con datos experimentales; esto es debido a que esta modificación presenta más de un parámetro de interacción binaria dentro de las reglas de mezclado, además introduce los modelos de energía libre de Gibbs de exceso a presión infinita como un paso intermedio para determinar la regla de mezcla aplicable al parámetro (a), y es adecuada para mezclas de moléculas polares y no polares, como es el caso del sistema binario acetona-ciclohexano. Los resultados numéricos de ésta figura se encuentran en el Anexo I.

Esta regla de mezcla Huron-Vidal estableció que se representarían al menos dos constantes empíricas dentro de la regla de mezclado si se quería describir las condiciones de equilibrio de sistemas altamente no ideales con las ecuaciones cúbicas disponibles.

Con esto se puede decir que el módulo de ecuaciones de estado creado para este trabajo, proporciona datos confiables y exactos para el cálculo de propiedades termodinámicas y para parámetros de mezcla, esto se ve reflejado cuando se comparan los datos calculados por medio de los algoritmos, con los datos experimentales existentes en la literatura.

DESVIACION MEDIA

Una desviación media cuadrática relativa se calcula por medio del cociente de las presiones siendo P_{calc} (la presión calculada con el modelo desarrollado) y P (presión experimental) donde n es el número de puntos experimentales.

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{(P_{calc} - P)^2}{P} \right)}{n}} \quad (18)$$

Tabla N°1. Cálculo de la desviación estandar para las ecuaciones de estado Peng-Robinson y PR-Huron-Vidal.

HV	PR	HV	PR
0,00014395	0,00262391	0,00207079	0,01364351
0,01612467	0,00295464	0,00105818	0,01361895
0,02464898	0,0032549	0,00068123	0,01318945
0,02446561	0,00513446	0,00050357	0,01260722
0,02459669	0,00535726	0,00037753	0,0119456
0,02028364	0,00732972	0,00019951	0,01123735
0,01703965	0,00848158	0,00015521	0,01051215
0,01112996	0,01107464	0,00088074	0,00980257
0,00871644	0,01173537	0,00216294	0,00902623
0,00485012	0,01330176	0,00425427	0,00786959
0,00327701	0,01356896	0,04	0,04

En la tabla N° 1 se puede observar que la desviación estándar para la presión calculada por medio de la ecuación de Peng Robinson con su modificación Huron Vidal, es menor, indicando así que las presiones obtenidas a partir de los parámetros de mezcla de Huron Vidal describen mejor el equilibrio líquido vapor del sistema binario acetona-ciclohexano, pues esta modificación se realiza con el fin de tener en cuenta la naturaleza de cada uno de los componentes y así poder reflejar ello en los resultados del equilibrio.

A continuación se presenta el porcentaje de error para cada una de las ecuaciones de estado estudiadas.

Tabla N° 2. Porcentaje de error de las presiones calculadas por medio de la ecuación de estado Peng Robinson

Peng-Robinson		
P_{exp}	P_{cal}	% error
97,45	103,84249	6,55976398
118,05	109,33013	7,38659043
124,95	114,78252	8,1372389
137,9	120,19894	12,8361566
145	125,57995	13,3931379
160,3	130,92616	18,324292
172,9	136,23836	21,203956
195,7	141,51733	27,6865968
207,7	146,7641	29,3384208
227,7	151,97975	33,2543917
246,35	162,32304	34,1087721
253,9	167,4537	34,0473809
257,45	172,5594	32,9736259
259,4	177,64217	31,5180532
260,5	182,70425	29,8640115
261,1	187,74818	28,0933818
261,5	192,77679	26,2803862
262	197,79315	24,5064313
261,9	202,80077	22,5655708
258,7	207,80345	19,673966

Tabla N° 3. Porcentaje de error de las presiones calculadas por medio de la ecuación de estado Peng Robinson- Huron Vidal

Peng Robinson- Huron Vidal		
P _{exp}	P _{cal}	% error
97,45	97,80069	0,3598666
118,05	165,63794	40,3116815
124,95	201,94725	61,622449
137,9	222,24518	61,1640174
145	234,16301	61,491731
160,3	241,58669	50,7091017
172,9	246,55388	42,5991209
195,7	250,15334	27,8249055
207,7	252,96013	21,7911074
227,7	255,3093	12,1252964
237,85	257,33591	8,1925205
246,35	259,10349	5,17697991
253,9	260,61682	2,64545884
257,45	261,83459	1,70308409
259,4	262,66568	1,25893601
260,5	262,95865	0,94381958
261,1	262,40228	0,49876676
261,5	260,48532	0,38802294
262	256,23117	2,20184351
261,9	247,73813	5,40735777
258,7	231,18552	10,6356707

En la tabla N° 3 se observa como el porcentaje de error es de menor magnitud al compararlo con los errores calculados en la tabla N° 2. Esto se debe a que la ecuación de Peng Robinson con la modificación hecha por Huron y Vidal, mejora la descripción del equilibrio de fases, pues ésta modificación logró cambiar las reglas de mezcla con el fin de aumentar la eficiencia de datos calculados para mezclas de moléculas polares y no polares.

3.3. Algoritmo de PR y PR-HV

El algoritmo para obtener las gráficas de equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias con una ecuación de estado se muestra a continuación (Anexo B y C).

1. Datos de entrada (presión (P), temperatura (T), temperatura crítica (T_c), presión crítica (P_c), factor acéntrico (w_i), fracciones molares de cada componente (x_i), parámetro de no aleatoriedad (α_{ij}).
2. Se realiza el cálculo de k_i mediante la ecuación (4).
3. Se calcula $T_{r,i}$ mediante la expresión $T_{r,i} = \frac{T}{T_{c,i}}$
4. Por medio de la ecuación (3) se calcula b_i .
5. Se calcula a_i mediante la ecuación (2).
6. Se realiza el cálculo del parámetro “b” para la ecuación de estado cubica de PR mediante la fórmula (6) y para la ecuación de estado cúbica de PR-HV con la ecuación (9).
7. Se calcula el parámetro “a” para la ecuación de estado cúbica de PR mediante la fórmula (5) y para la ecuación de estado cúbica de PR-HV con la ecuación (11).
8. Ahora se calcula el parámetro A por medio de la ecuación (8.a), y el parámetro B con la ecuación (8.b)
9. Con los parámetros de A y B se obtiene la formula de la ecuación cúbica mediante la ecuación (8).
10. Por medio del método de Cardano (Anexo E), se resuelve la ecuación cúbica (8); En este paso se obtienen dos posibles casos para las raíces calculadas. El primer caso, cuando se obtiene tres raíces reales, se toma la raíz mayor y la raíz menor positiva, para los cálculos de las fugacidades en el vapor y en el líquido, respectivamente. Ahora, si la solución de la ecuación produce tres raíces, una real y dos complejas, se entiende entonces que en el sistema no coexisten dos fases y por lo tanto no habría equilibrio líquido-vapor, sólo hay la existencia de una sola fase.
11. Con la raíz menor positiva y con la fracción del líquido calculada, se realiza

el cálculo de la fugacidad del líquido, utilizando la ecuación (16).

12. De igual forma se usa la raíz mayor de la ecuación cúbica para iniciar el procedimiento de cálculo de la fracción de vapor Y_i , se aplica la condición de que en el equilibrio se debe cumplir: $f_i \text{ vapor} = f_i \text{ líquido}$, y utilizando el método de punto fijo se obtiene el valor de Y_i , usando la ecuación (15).
13. Se calcula y_2 por medio de la expresión $y_2 = 1 - y_1$
14. Finalmente se realiza el cálculo de las constantes de equilibrio para las dos sustancias (acetona y ciclohexano), por medio de las ecuaciones (17)

El algoritmo mencionado en los ítems anteriores es estructurado en lenguaje FORTRAN que posteriormente servirá como parte de la creación del módulo de ecuaciones de estado (ver anexo F y G); los algoritmos se introducen al simulador PRO/II con el respectivo procedimiento requerido por el programa. Cuando los módulos de PR y PR-HV son ligados al simulador, dan la oportunidad al usuario de realizar cambios en los parámetros del algoritmo, si llega a ser necesario, para el mejor cálculo de las propiedades termodinámicas en el equilibrio (ver anexo H).

Para comprobar la viabilidad del módulo creado para el simulador PRO/II, es necesario comprobar dichos cálculos con datos experimentales, tal como se hizo para este trabajo arrojando resultados positivos y corroborando que es confiable y seguro utilizar este programa con este nuevo modelo.

CONCLUSIONES

Para la correlación de datos de mezclas binarias, el número de parámetros es determinante en la calidad del ajuste.

Las ecuaciones de estado cúbicas son modelos que pueden emplearse para describir el equilibrio líquido-vapor con gran confiabilidad.

El uso de los modelos a trabajar dependen de la polaridad de los compuestos de la mezcla, ya que cada uno modela con mayor precisión un tipo determinado, por ejemplo, Peng Robinson modela con mayor precisión muestras no polares.

Se realizó la validación positiva de los resultados a partir de la comparación con el simulador PRO/II y los datos experimentales del sistema acetona-ciclohexano, teniendo en cuenta la presión, temperatura y la composición para el cual es aplicable el código de cálculo desarrollado. Así mismo se trabajó en la reproducción confiable de resultados en la literatura y en la estimación de parámetros termodinámicos.

Para el cálculo de los diferentes parámetros en el equilibrio líquido vapor para el sistema binario (acetona-ciclohexano), la ecuación de Peng-Robinson y su modificación con las reglas de mezcla Huron y Vidal, representa el mejor compromiso entre complejidad de cálculo e información requerida, y la bondad de sus resultados es ampliamente superior para este sistema en comparación con los resultados obtenidos con solo Peng-Robinson.

En el caso de sistemas no ideales es necesario tener en cuenta las interacciones moleculares, por esto no resulta adecuada la utilización de reglas de mezcla clásicas. Para estos casos como el sistema binario Acetona-Ciclohexano, se

recomienda las reglas de mezcla Huron y Vidal, combinada con NRTL para la determinación de propiedades termodinámicas.

Se espera que a futuro con la colaboración de la comunidad de usuarios, el módulo creado pueda ser usado para mejorar los algoritmos considerando el comportamiento de las variables, para lo cual se podría recomendar: incluir reglas de mezclado más rigurosas, incluir un método de estimación de coeficientes de interacción para mejorar la predicción del equilibrio de fases o realizando los cambios posibles directamente sobre el módulo creado, pues finalmente la subrutina agregada a PRO/II se creó con ese el fin.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] LIRA CONDE, Abad. Servidor de propiedades termodinámicas de código abierto basado en ecuaciones cúbicas de estado. Mexico D.F, Instituto Politécnico Nacional 2007. p. 18-45
- [2] VALDERRAMA, J. O.; AZNAR, M.P; ARCE, F. Procesos de separación mediante extracción supercrítica: Modelado del equilibrio entre fases. *Dialnet Ingeniería Química*, N°. 394, 2002. p. 380-399
- [3] SCENNA, Nicolás J. Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos. : 950-42-1999. pag. 245-300.
- [4] LÓPEZ, R. E; PERNALETE, C. G. Desarrollo de los modelos termodinámicos de chao-seader, grayson-streed y lee-erbar-edmister modificado como componentes cape-open. Venezuela. Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre”. 2010.
- [5] SANDOVAL G., Reynaldo; BAZUA R., Enrique. Reglas de mezclado para ecuaciones cubicas. *Tecnol. Ciencia(IMIQ)*. 7,1990.p. 39-44
- [6] LÓPEZ ESTRADA, Francisco Ronay. Caracterización y Validación Dinámica de una Planta Piloto de Destilación. México, Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico, 2008. p. 17-19.
- [7] DUQUE TOBÓN, Sebastián; CARRERO-MANTILLA, Javier I. Una implementación abierta y generalizada del método predictivo de Soave-Redlich-Kwong para el cálculo de la constante de la ley de Henry. *Ingeniería y Competitividad*, Vol. 10, No. 2, 2008. p. 9-28.

- [8] ZAVALETA MERCADO, Ronanth. Determinación de constantes óptimas para la ecuación de estado Peng-Robinson Stryjec-Vera (PRSV) a presiones elevadas. Acta Nova; Vol. 4, N° 4, 2010. p. 493-513.
- [9] HOYOS M., Bibian. Cálculo del volumen específico de líquidos puros con la ecuación de estado cúbica. Ingeniería e investigación No. 49, 2002. p. 41-48
- [10] COBAS, José; PARDILLO, Eladio. Características y aplicaciones de las ecuaciones de estado en la ingeniería química. Avances recientes. Parte 2. Revista Facultad de Ingeniería, 2003, N° 30. pp. 49-60.
- [11]. HURON, M. J.; VIDAL, J. New mixing rules in simple equation of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. Fluid Phase Equilibria. Vol. 3, N° 1, 1979. pp. 255-271.
- [12] VERRAZZI, Andrea; KIKIC, Ireneo; GARBERS, Petra; BARREAU, Alain; LE ROUX, Dominique. Vapor-Liquid Equilibrium in Binary Systems Ethanol + C4 and C5 Hydrocarbons. J. Chem. Eng. 1998, vol. 43, 949-953
- [13] CARRERO MANTILLA, Javier Ignacio. Simulación molecular del equilibrio químico para las reacciones de hidrogenación de benceno a ciclohexano, de hidrodeshalquilación de tolueno a benceno y de hidrogenación de etileno a etano y de propileno a propano. Cali, Universidad del Valle, 2005.
- [14] RODRIGUEZ, Jorge A. Introducción a la Termodinámica con algunas aplicaciones de ingeniería. Universidad Tecnológica Nacional. pag. 329-331.
- [15] SIMSCI. Manual de PRO II. User's Guide. Versión 5, 1997.

[16] ESPINOZA N. Ruth; RICCI Z. Rita. Estudio y Evaluación del proceso de alquilación de la refinería el Palito. Caracas, Universidad Central de Venezuela, 2002. pag. 44-49.

[17] TASIC, Aleksandar; DJORDJEVIC, Bojan; GROZDANIC, Dusan; AFGAN, Naim; MALIC, Dragomir. Vapour – Liquid Equilibria of the Systems Acetone-Benzene, Benzene-Ciclohexane, Acetone- Ciclohexane at 25°C. Chemical Engineering Science. Vol. 33. 1978. pag. 189-197.

LISTA DE TABLAS

TABLA 1. PARÁMETROS DE INTERACCIÓN BINARIA PARA EL SISTEMA ACETONA-CICLOHEXANO. A T: 25 °C

SISTEMA BINARIO	C_{ij} (cm ³ atm mol ⁻¹)	C_{ji} (cm ³ atm mol ⁻¹)	K_{ij}	A
Acetona-Ciclohexano	24568	14768	0,112	-0,835

TABLA 2. DATOS CALCULADOS EXPERIMENTALMENTE PARA EL SISTEMA BINARIO ACETONA-CICLOHEXANO.

X_1	Y_1	P
0	0	97,45
0,0115	0,181	118,05
0,016	0,225	124,95
0,025	0,304	137,9
0,03	0,345	145
0,044	0,41	160,3
0,0575	0,458	172,9
0,089	0,533	195,7
0,1125	0,567	207,7
0,1775	0,611	227,7
0,233	0,6325	237,85
0,309	0,655	246,35
0,4235	0,68	253,9
0,5105	0,694	257,45
0,576	0,705	259,4
0,625	0,7095	260,5
0,6605	0,717	261,1
0,692	0,725	261,5
0,739	0,739	262
0,7575	0,746	261,9
0,8605	0,803	258,7
0,893	0,828	255,7
0,925	0,858	252
0,9625	0,916	243,8
1	1	230,4

TABLA 3. DATOS CALCULADOS POR EL SIMULADOR PRO II T=25°C PARA EL SISTEMA BINARIO (ACETONA-CICLOHEXANO).

X1	Y1	P
0	0	97,80069
0,05	0,432276	165,63794
0,1	0,548539	201,94725
0,15	0,599644	222,24518
0,2	0,627362	234,16301
0,25	0,644626	241,58669
0,3	0,656727	246,55388
0,35	0,666215	250,15334
0,4	0,674464	252,96013
0,45	0,682289	255,3093
0,5	0,690232	257,33591
0,55	0,698698	259,10349
0,6	0,708081	260,61682
0,65	0,71881	261,83459
0,7	0,731494	262,66568
0,75	0,747033	262,95865
0,8	0,766916	262,40228
0,85	0,793721	260,48532
0,9	0,832324	256,23117
0,95	0,892884	247,73813
1	1	231,18552

TABLA 4. TEMPERATURA CRITICA (T_c), PRESIÓN CRÍTICA (P_c), Y FACTORACÉNTRICO (w).PARA EL SISTEMA BINARIO ACETONA-CICLOHEXANO.

SISTEMA BINARIO	T_c (k)	P_c (atm)	w
Acetona	508	46,38539	0,309
ciclohexano	553	40,1677	0,214

TABLA 5. FUNDAMENTOS TEORICOS Y METODOLOGIAS.

SIMBOLO	SIGNIFICADO
P	Presión Absoluta. (bar)
P_c	Presión critica. (bar)
P_{ci}	Presión critica del componente i. (bar)
T	Temperatura Absoluta. (K)
T_c	Temperatura critica. (k)
T_{ci}	Temperatura critica del componente i. (k)
T_r	Temperatura reducida. (k)
$T_{r,i}$	Temperatura reducida del componente i. (k)
R	Constante de los gases ideales (L^*bar/K^*mol)
X_i	Fracción molar del componente i en la fase liquida (mol).
Y_i	Fracción molar del componente i en la fase vapor (mol).
Z_i	Fracción molar del componente i en la mezcla de alimentación (mol).
f	Fugacidad.
f_i	Fugacidad del componente puro i.
a	Parámetro de atracción de las moléculas en la ecuación de estado.
b	Parámetro de repulsión en la ecuación de estado.
A	Constante de la ecuación cubica de z.
B	Constante de la ecuación cubica de z.
Z	Factor de compresibilidad.
K_{ij}	Coefficientes de interacción binaria entre los componentes ij.
C_{ij}	Parámetro de interacción binaria para la EOS Peng-Robinson-Huron-Vidal
Δ	Parámetro ajustable adimensional.
G	Energía libre de Gibbs.
G_i	Energía libre de Gibbs del componente puro i.
g^E	Energía libre de Gibbs en exceso, a presión al infinito.
b_{ij}	Parámetro de interacción binaria para la ecuación de PR-HV.
G_{ij}	Energía libre de Gibbs.
α_{ij}	Parámetro de no aleatoriedad.
Ω	Factor acéntrico.
ω_i	Factor acéntrico del componente i.
ω_j	Factor acéntrico del componente j.

Tc	Temperatura critica
Pc	Presión critica

TABLA 6. SUBINDICES.

SIMBOLO	SIGNIFICADO
I	Índice de compuesto
L	Fase líquida
L _i	Componente i en la fase líquida.
V	Fase vapor
V _i	Componente i en la fase vapor.
X _{1calc}	Fracción líquida de acetona calculada
X _{2calc}	Fracción líquida de ciclohexano calculada
Y _{1calc}	Fracción vapor de acetona calculada
Y _{2calc}	Fracción vapor de ciclohexano calculada
X _{1exp}	Fracción líquida de acetona experimental
Y _{1exp}	Fracción vapor de acetona experimental
X _{2exp}	Fracción líquida de ciclohexano experimental
Y _{2exp}	Fracción vapor de ciclohexano experimental

TABLA 7. SUPERINDICES.

SIMBOLO	SIGNIFICADO
L	Fase líquida.
V	Fase vapor.

TABLA 8. ACRONIMOS

SIMBOLO	SIGNIFICADO
PR	Peng-Robinson
PR-HV	Peng-Robinson-Huron-Vidal
EOS	Ecuaciones de estado

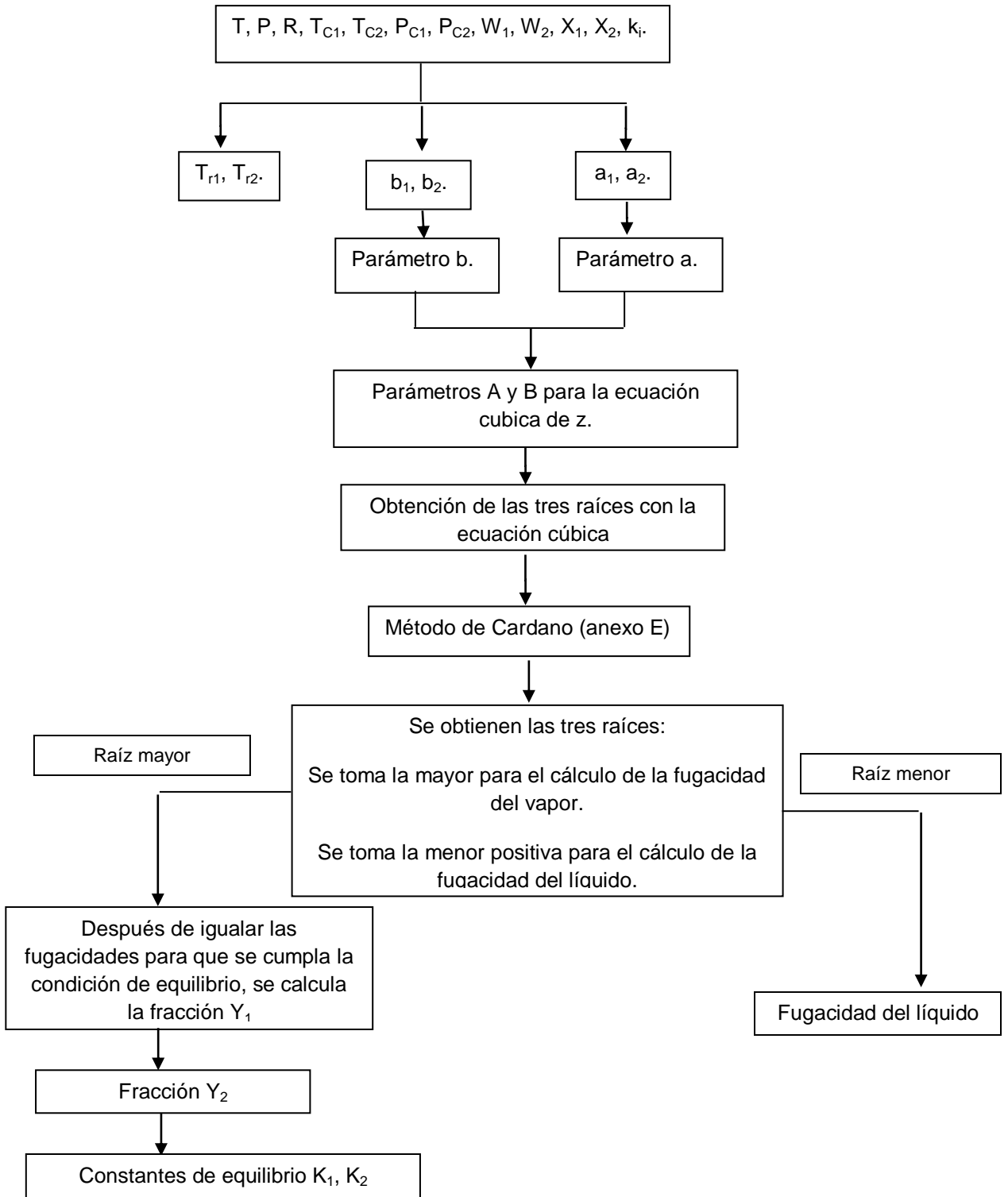
ANEXOS

A. LISTA DE ECUACIONES.

- $k_i = 0.37464 + 1.54226 w_i - 0.26992 w_i^2$
- $T_{r,i} = \frac{T}{T_{c,i}}$
- $b_i = 0.07780 \frac{R T_{c,i}}{P_{c,i}}$
- $a_i = 0.45724 \frac{R^2 T^2}{P_{c,i}} [1 + k_i (1 - \sqrt{T_{r,i}})]^2$
- $b_{i,j} = \frac{b_i + b_j}{2}$
- $b = \sum_{i=1}^{N_c} x_i b_i$
- $a = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=i}^{N_c} x_i x_j (a_{ij})$
- $b = x_1^2 + 2 x_2 x_1 b_{21} + x_2^2 b_{22}$
- $a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$
- $G_{ij} = b_j \exp\left(-\alpha_{ij} \frac{C_{ij}}{RT}\right)$
- $C_{ii} = C_{jj} = 0$
- $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$
- $a = b^* \sum_{i=1}^N x_i^* \left[\frac{a_{ii}}{b_{ii}} - \frac{1}{\Lambda} * \frac{\sum_{j=1}^N x_j^* G_{ji}^* C_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k^* G_{ki}} \right]$
- $A = \frac{aP}{(RT)^2}$
- $B = \frac{bP}{RT}$
- $Z^3 - (1-B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$
- $a_2' = (1-B)$
- $a_1' = (A - 3B^2 - 2B)$
- $a_0' = (AB - B^2 - B^3)$
- $p = a_1' - \frac{(a_2')^2}{3}$

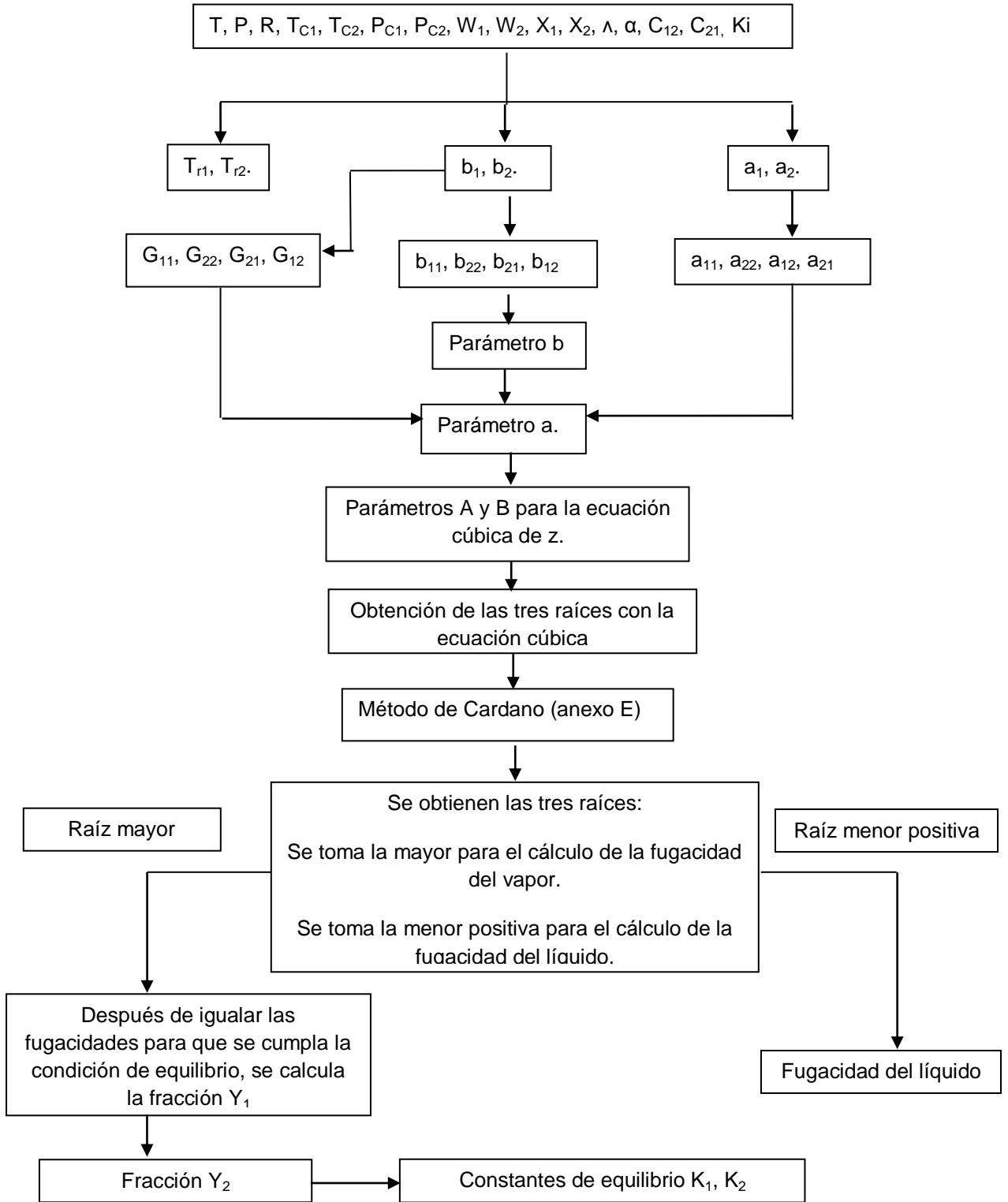
- $q = \frac{(2 a_2')^3}{27} - \frac{a_2' a_1'}{3} + a_0'$
- $\ln\left(\frac{f_i^V}{y_i^P}\right) = \frac{b_i}{b} (z^V - 1) - \ln\left[z^V - \frac{b^P}{RT}\right] - \frac{a}{2\sqrt{2} bRT} \left(\frac{2 \sum_j y_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b}\right) \ln\left(\frac{z^V + (1 + \sqrt{2}) \frac{b^P}{RT}}{z^V + (1 - \sqrt{2}) \frac{b^P}{RT}}\right)$
- $\ln\left(\frac{f_i^L}{y_i^P}\right) = \frac{b_i}{b} (z^L - 1) - \ln\left[z^L - \frac{b^P}{RT}\right] - \frac{a}{2\sqrt{2} bRT} \left(\frac{2 \sum_j y_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b}\right) \ln\left(\frac{z^L + (1 + \sqrt{2}) \frac{b^P}{RT}}{z^L + (1 - \sqrt{2}) \frac{b^P}{RT}}\right)$
- $Y_2 = 1 - Y_1$
- $K_1 = \frac{y_1}{x_1}$
- $K_2 = \frac{y_2}{x_2}$

B. ALGORITMO PARA LA ECUACION DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.



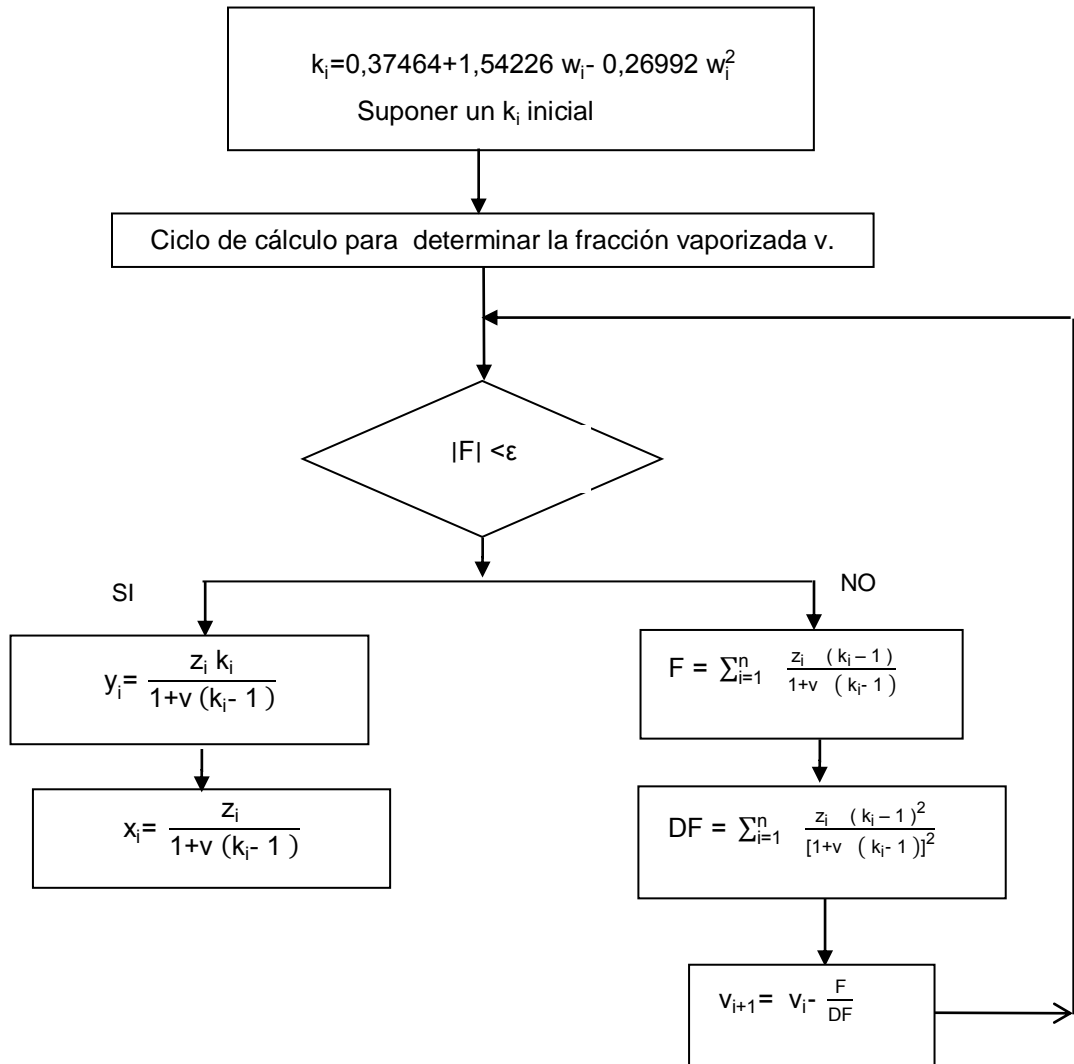
Fuente: *Los autores*

C. ALGORITMO PARA LA ECUACION DE ESTADO DE HURON-VIDAL.



Fuente: *Los autores*

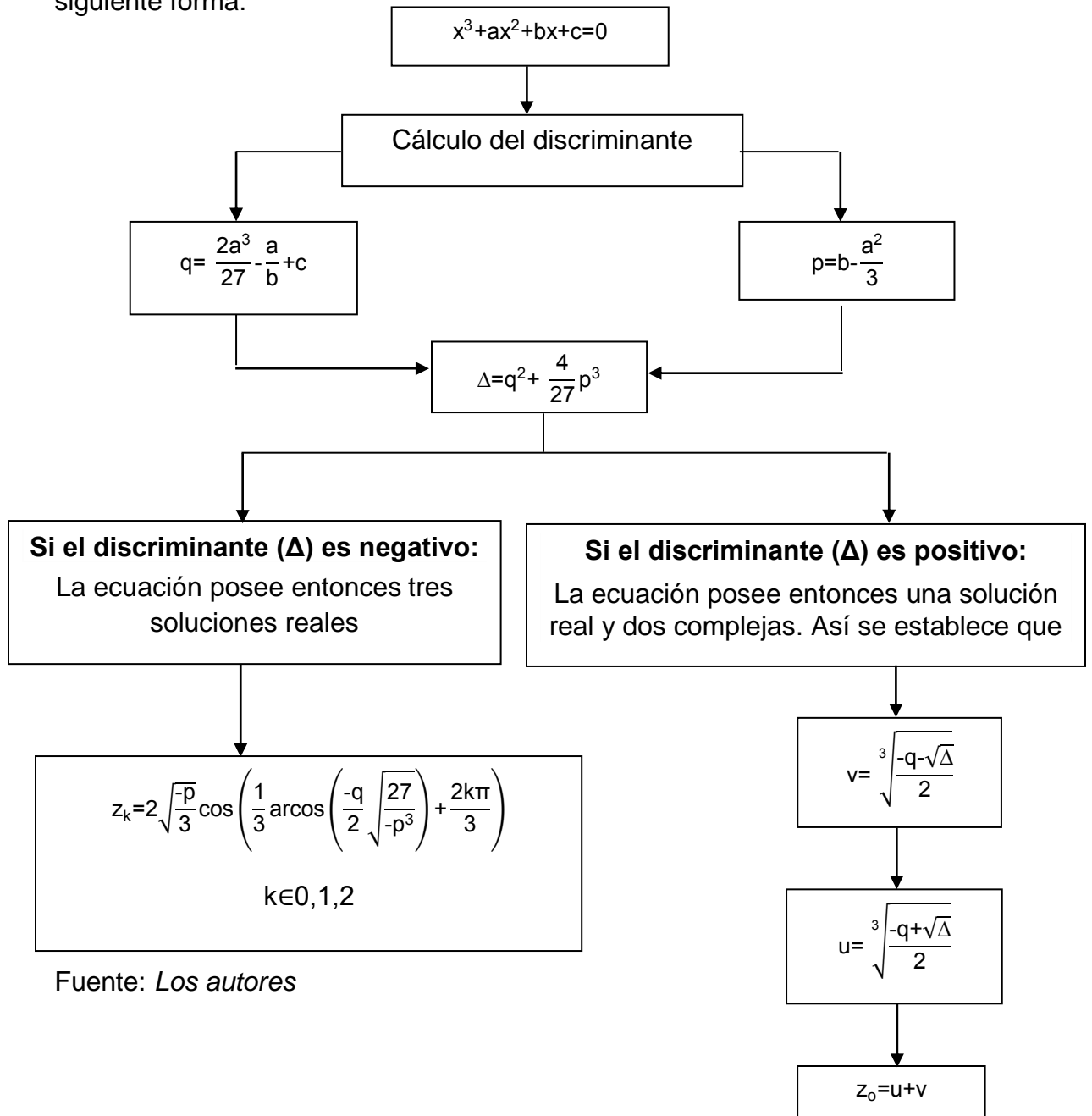
D. ALGORITMO PARA EL CALCULO DE LAS COMPOSICIONES EN EQUILIBRIO X_i, Y_i



Fuente: MALDONADO LUIS, DANIEL ANGEL; "Modelación del proceso de separación de gas-crudo en la industria petrolera"

E. MÉTODO DE CARDANO SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN CÚBICA.

El método de Cardano es para resolver ecuaciones de tercer grado clasificando la solución por casos según el tipo de raíz. La ecuación cúbica, está dada de la siguiente forma:



F. ALGORITMO EN LENGUAJE FORTRAN PARA LA ECUACIÓN PENG-ROBINSON

```
program valores_cubica
integer:: i,cont
real ::
Te,Pr,R,Tc1,Tc2,Pc1,Pc2,W1,W2,X1,X2,K1,K2,b1,b2,c,d,A,B,Y,l,maxvec,minvec,p
e,qu,alfa,beta,fi,euler,ladoizquierdo,ladoderecho
doubleprecision:: v,m,u1,u2,u3,sigma,cte,tol
real:: z(3),o(3)
```

```
!::::::::::CONSTANTES::::::::::
```

```
pi=3.141592654
```

```
!::::::::::
```

```
!"DATOS NECESARIOS PARA EL CALCULO :::::::
```

```
!-----
```

```
Te=300
```

```
Pr=354637.5
```

```
Tc1=369.8
```

```
Tc2=425.1
```

```
W1=0.152
```

```
W2=0.2
```

```
Pc1=4248000
```

```
Pc2=3796000
```

```
X1=0.1412
```

```
X2=0.8588
```

```
K12=0.00082
```

```
R=8.314
```

```
!-----
```

!:::::::::EN ESTA PARTE ESTAN TODAS LAS FORMULAS:::::::::

$$K1=0.37464+(1.54226*W1)-(0.26992*(W1**2))$$

$$K2=0.37464+(1.54226*W2)-(0.26992*(W2**2))$$

$$Tr1=Te/Tc1$$

$$Tr2=Te/Tc2$$

$$b1=0.07780*((R*Tc1)/Pc1)$$

$$b2=0.07780*((R*Tc2)/Pc2)$$

$$a1=0.45724*(((R**2)*(Tc1**2))/Pc1)*(1+(K1*(1-sqrt(Tr1))))**2$$

$$a2=0.45724*(((R**2)*(Tc2**2))/Pc2)*(1+(K2*(1-sqrt(Tr2))))**2$$

$$c=(a1*(X1**2))+((2*X1*X2*(1-K12))*sqrt(a1*a2))+(a2*X2**2)$$

$$d=(X1*b1)+(X2*b2)$$

$$A=(c*Pr)/(R*Te)**2$$

$$B=(d*Pr)/(R*Te)$$

!

!:::::::::

```
OPEN(UNIT=30, FILE="respuestas.dat", STATUS="REPLACE",
```

```
ACTION="WRITE", POSITION="APPEND", IOSTAT=ierror)
```

```
write(30,*)""
```

```
close(30)
```

!:::::::::FIN DE LAS FORMULAS:::::::::

```
OPEN(UNIT=30, FILE="respuestas.dat", STATUS="OLD", ACTION="WRITE",
```

```
POSITION="REWIND", IOSTAT=ierror)
```

```
write(30,*)"-----"
```

```
write(30,*)""
```

```
write(30,*)"PARAMETROS CALCULADOS "
```

```
write(30,*)""
```

```
write(30,*)"LOS VALORES DE A y B SON:"
```

```

write(30,*)"A:",A
write(30,*)"B:",B
write(30,*)"
write(30,*)"-----"
write(30,*)"
write(30,*)"LOS VALORES DE a y b SON:"
write(30,*)"a:",c
write(30,*)"b:",d
write(30,*)"
write(30,*)"-----"
close (30)

```

```
!:::.....
```

```
!:::.....
```

```
!:::.....:VALORES DE CUBICAS:.....
```

```
f2=-(1-B)
```

```
f1=A-(3*(B**2))-(2*B)
```

```
f0=-((A*B)-(B**2)-(B**3))
```

```
!:::.....
```

```
OPEN(UNIT=30, FILE="respuestas.dat", STATUS="OLD", ACTION="WRITE",
POSITION="APPEND", IOSTAT=ierror)
```

```
write(30,*)"

```

```
write(30,*)"LOS VALORES DE a'2 , a'1 , a'0 SON:"

```

```
write(30,*)"

```

```
write(30,*)"a'2:",f2

```

```
write(30,*)"

```

```
write(30,*)"a'1:",f1

```

```
write(30,*)"

```

```
write(30,*)"a'0:",f0

```

```
write(30,*)"

```

```

write(30,*)"LA ECUACION CUBICA ES: "
write(30,*)"
write(30,*)"(Z^3",f2,"*Z^2+",f1,"*Z",f0,)"
write(30,*)"
write(30,*)"
write(30,*)"-----"
write(30,*)"
close(30)
!::::::::::SEGUNDA PARTE ::::::::::::::::::::
p=f1-((f2**2)/3)
q=(2*(f2**3))/27-((f2*f1)/3)+f0
Y=(27*(q**2)+(4*(p**3))

!::::::::::FIN DE LAS FORMULAS::::::::::

!::::::::::
if (Y<0) then
m=2*sqrt(-p/3)
v=sqrt((q**2/4)/((-p**3)/27))
l=(ACOS(v)*(180/pi))/3

do i=1,3,1
z(i)=m*(COS((pi)*(l+(120*(i-1)))/180))
o(i)=z(i)-(f2/3)

end do
!::::::::::
OPEN(UNIT=30, FILE="respuestas.dat", STATUS="OLD", ACTION="WRITE",
POSITION="APPEND", IOSTAT=ierror)
write(30,*)"LAS TRES RAICES SON:"

```

```

write(30,*)""
write(30,*)o
write(30,*)""
write(30,*)"-----"
close(30)
!-----
minvec=minval(o)
maxvec=maxval(o)
!-----
else
pe=(-q/2)+((sqrt(Y))**(1/3))
Qu=(-q/2)-((sqrt(Y))**(1/3))
Raiz=pe+qu
print*,Raiz
end if

```

```

OPEN(UNIT=30, FILE="respuestas.dat", STATUS="OLD", ACTION="WRITE",
POSITION="APPEND", IOSTAT=ierror)
write(30,*)""
write(30,*)"LA RAIZ MAYOR ES:",maxvec
write(30,*)""
write(30,*)""
write(30,*)"LA RAIZ MENOR ES:",minvec
write(30,*)""
write(30,*)""
write(30,*)"-----"
close(30)
!::::::::::FUGACIDAD DEL LIQUIDO ::::::::::::::
dos=2
alfa=((minvec-1)*(b1/d))-Log(minvec -((d*Pr)/(R*Te)))

```

```

beta=c/(2*d*R*Te*sqrt(dos))
fi=(((X1*a1)+(X2*sqrt(a1*a2)*(1-K12)))*(2/c))-(b1/d)
cte=((d*Pr)/(R*Te))
sigma=log((minvec+((((1+sqrt(dos))))*cte))/(minvec+((1-sqrt(dos))*cte)))
fugL=exp(alfa-(beta*fi*sigma))*X1*pr
!-----
OPEN(UNIT=30, FILE="respuestas.dat", STATUS="OLD", ACTION="WRITE",
POSITION="APPEND", IOSTAT=ierror)
write(30,*)""
write(30,*)"LA FUGACIDAD DEL LIQUIDO ES:"
write(30,*)""
write(30,*)FugL
write(30,*)""
write(30,*)"-----"
close(30)
!::::::::::FUGACIDAD DEL VAPOR ::::::::::::::
dos=2
alfaV=((maxvec-1)*(b2/d))-Log(maxvec -((d*Pr)/(R*Te)))
betaV=-1*(c/(2*d*R*Te*sqrt(dos)))
fiV=(((X2*a2)+(X1*sqrt(a1*a2)*(1-K12)))*(2/c))-(b2/d)
cte=((d*Pr)/(R*Te))
valor=(b2/d)*(-1)
sigmaV=log((maxvec+((((1+sqrt(dos))))*cte))/(maxvec+((1-sqrt(dos))*cte)))

!::::::::::CICLO DE PUNTO FIJO::::::::::
cont=0
n=100
Y1=0.9

```

```

OPEN(UNIT=30, FILE="respuestas.dat", STATUS="OLD", ACTION="WRITE",
POSITION="APPEND", IOSTAT=ierror)
write(30,*)""
write(30,*)" raiz      ", "iteraciones", "      delta"
close(30)
do i=1,n,1
ladoderecho=alfaV+(((betaV*sigmaV)*(((Y1)*a2)+((1-Y1)*sqrt(a1*a2))*(1-
K12))))*(2/c)-(b2/d)))
euler=exp(ladoderecho)
ladoizquierdo=FugL/((Pr)*euler)

tol=abs(ladoizquierdo-Y1)

if (tol>0.000000001) then
  Y1=ladoizquierdo
  cont=cont+1
  OPEN(UNIT=30, FILE="respuestas.dat", STATUS="OLD", ACTION="WRITE",
  POSITION="APPEND", IOSTAT=ierror)
  write(30,*)""
  write(30,*)Y1,cont,"      ",tol
  close(30)
else

end if

end do

OPEN(UNIT=30, FILE="respuestas.dat", STATUS="OLD", ACTION="WRITE",
POSITION="APPEND", IOSTAT=ierror)
write(30,*)""
write(30,*)"-----"

```

```

close(30)
B1=1-Y1
Z1=Y1/X1
Z2=B1/X2
!-----
OPEN(UNIT=30, FILE="respuestas.dat", STATUS="OLD", ACTION="WRITE",
POSITION="APPEND", IOSTAT=ierror)
write(30,*)""
write(30,*)"LAS FRACCIONES DE VAPOR PARA COMPONENTE 1 ES: ",Y1
write(30,*)""
write(30,*)"LAS FRACCIONES DE VAPOR PARA COMPONENTE 2 ES: ",B1
write(30,*)""
write(30,*)"LA CONSTANTE DE EQUILIBIRO PARA COMPONENTE 1 ES: ",Z1
write(30,*)""
write(30,*)"LA CONSTANTE DE EQUILIBIRO PARA COMPONENTE 2 ES: ",Z2
write(30,*)""
write(30,*)"-----"
close(30)

PRINT*, ""
PRINT*, ""
print*, "1) ABRIR LA CARPETA :C:\Users\aurita\solo fortran\PROYECTO FINAL"
PRINT*, ""
PRINT*, ""
PRINT*, "2) ABRIR EL ARCHIVO RESPUESTAS.DAT"
PRINT*, ""
PRINT*, ""
end

```

G. ALGORITMO EN LENGUAJE FORTRAN PARA LA ECUACIÓN PENG-ROBINSON Y HURON VIDAL

```
program valores_cubica
integer:: i,cont
real ::
Te,Pr,R,Tc1,Tc2,Pc1,Pc2,W1,W2,X1,X2,K1,K2,b1,b2,c,d,A,B,Y,l,maxvec,minvec,p
e,qu,alfa,beta,fi,euler,ladoizquierdo,ladoderecho
real :: G11,G12,G21,G22,alfa11,alfa12,alfa21,alfa22,C11,C12,C21,C22
real :: b11,b22,b21,b12,a11,a22,a12,a21,K11,K12,K21,K22
real :: termino1,termino2
doubleprecision:: v,m,u1,u2,u3,sigma,cte,tol
real:: z(3),o(3)
```

```
!::::::CONSTANTES::::::
```

```
pi=3.141592654
```

```
!::::::
```

```
! DATOS NECESARIOS PARA EL CALCULO :::::
```

```
!-----
```

```
Te=298
```

```
Pr=0.3435526
```

```
Tc1=508
```

```
Tc2=553
```

```
W1=0.309
```

```
W2=0.214
```

```
Pc1=46.38539
```

```
Pc2=40.1677
```

```
X1=0.6605
```

```
X2=0.3395
```

$$K12=0.112$$

$$R=82.0562$$

$$cte=0.6232252401$$

!-----

!::::::::::EN ESTA PARTE ESTAN TODAS LAS FORMULAS::::::::::

$$K1=0.37464+(1.54226*W1)-(0.26992*(W1**2))$$

$$K2=0.37464+(1.54226*W2)-(0.26992*(W2**2))$$

$$Tr1=Te/Tc1$$

$$Tr2=Te/Tc2$$

$$b1=0.07780*((R*Tc1)/Pc1)$$

$$b2=0.07780*((R*Tc2)/Pc2)$$

$$a1=0.45724*(((R**2)*(Tc1**2))/Pc1)*(1+(K1*(1-sqrt(Tr1))))**2$$

$$a2=0.45724*(((R**2)*(Tc2**2))/Pc2)*(1+(K2*(1-sqrt(Tr2))))**2$$

!::::::::::calculo de la energía libre de Gibbs G11, G12, G21, G22::::::::::

$$C11=0$$

$$C22=0$$

$$alfa11=0$$

$$alfa12= -0.835$$

$$alfa21= -0.835$$

$$alfa22=0$$

$$C12=24568*(1/1000)$$

$$C21=14768*(1/1000)$$

$$G11=b1*exp(-(alfa11*C11)/R*Te)$$

$$G12=b1*exp(-(alfa12*C12)/R*Te)$$

$$G21=b2*exp(-(alfa21*C21)/R*Te)$$

$$G22=b2*exp(-(alfa22*C22)/R*Te)$$

!:::::::::: calculo de b11, b22, b21, b12 ::::::::::

$$b_{12}=(b_1+b_2)/2$$

$$b_{21}=b_{12}$$

$$b_{11}=b_1$$

$$b_{22}=b_2$$

!..... calculo del parametro b

$$d=((X_1^{**2}) * b_{11})+(2 * X_1 * X_2 * b_{21})+((X_2^{**2}) * b_{22})$$

!..... calculo para hallar a11, a22, a12, a21

$$K_{11}=0$$

$$K_{22}=0$$

$$K_{21}=K_{12}$$

$$a_{11}=((a_1 * a_1)^{**0.5}) * (1 - K_{11})$$

$$a_{12}=((a_1 * a_2)^{**0.5}) * (1 - K_{12})$$

$$a_{21}=((a_2 * a_1)^{**0.5}) * (1 - K_{21})$$

$$a_{22}=((a_2 * a_2)^{**0.5}) * (1 - K_{22})$$

!..... calculo del parametro de mezcla de Huron Vidal (parametro a)

.....

$$\text{termino1} = X_1 * ((a_{11}/b_{11}) - (1/cte) * ((X_1 * G_{11} * C_{11} + X_2 * G_{21} * C_{21}) / (X_1 * G_{11} + X_2 * G_{21})))$$

$$\text{termino2} = X_2 * ((a_{22}/b_{22}) - (1/cte) * ((X_1 * G_{12} * C_{12} + X_2 * G_{22} * C_{22}) / (X_1 * G_{12} + X_2 * G_{22})))$$

$$c = d * (\text{termino1} + \text{termino2})$$

!..... calculo de los parametro A y B para la ecuacion cubica

$$A = (c * Pr) / (R * Te)^{**2}$$

$$B = (d * Pr) / (R * Te)$$

!_____

!.....

```

OPEN(UNIT=30, FILE="respuestas.dat", STATUS="REPLACE",
ACTION="WRITE", POSITION="APPEND", IOSTAT=ierror)
write(30,*)""
close(30)
!::::::::::FIN DE LAS FORMULAS::::::::::

```

```

OPEN(UNIT=30, FILE="respuestas.dat", STATUS="OLD", ACTION="WRITE",
POSITION="REWIND", IOSTAT=ierror)
write(30,*)"-----"
write(30,*)""
write(30,*)"PARAMETROS CALCULADOS "
write(30,*)""
write(30,*)"LOS VALORES DE A y B SON:"
write(30,*)"A:",A
write(30,*)"B:",B
write(30,*)""
write(30,*)"-----"
write(30,*)""
write(30,*)"LOS VALORES DE a y b SON:"
write(30,*)"a:",c
write(30,*)"b:",d
write(30,*)""
write(30,*)"-----"
close (30)
!::::::::::

```

```

!::::::::::
!::::::::::VALORES DE CUBICAS::::::::::
f2=-(1-B)
f1=A-(3*(B**2))-(2*B)

```

```

f0=-((A*B)-(B**2)-(B**3))
!:::
OPEN(UNIT=30, FILE="respuestas.dat", STATUS="OLD", ACTION="WRITE",
POSITION="APPEND", IOSTAT=ierror)
write(30,*)""
write(30,*)"LOS VALORES DE a'2 , a'1 , a'0 SON:"
write(30,*)""
write(30,*)"a'2:",f2
write(30,*)""
write(30,*)"a'1:",f1
write(30,*)""
write(30,*)"a'0:",f0
write(30,*)""
write(30,*)"LA ECUACION CUBICA ES: "
write(30,*)""
write(30,*)" (Z^3",f2,"*Z^2+",f1,"*Z",f0,")"
write(30,*)""
write(30,*)""
write(30,*)"-----"
write(30,*)""
close(30)
!:::SEGUNDA PARTE :::
p=f1-((f2**2)/3)
q=(2*(f2**3))/27-((f2*f1)/3)+f0
Y=(27*(q**2))+4*(p**3)

!:::FIN DE LAS FORMULAS:::

!:::
if (Y<0) then

```

```

m=2*sqrt(-p/3)
v=sqrt((q**2/4)/((-p**3)/27))
l=(ACOS(v)*(180/pi))/3

do i=1,3,1
z(i)=m*(COS((pi)*(l+(120*(i-1)))/180))
o(i)=z(i)-(f2/3)
end do

!::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::
OPEN(UNIT=30, FILE="respuestas.dat", STATUS="OLD", ACTION="WRITE",
POSITION="APPEND", IOSTAT=ierror)
write(30,*)"LAS TRES RAICES SON:"
write(30,*)"
write(30,*)o
write(30,*)"
write(30,*)"-----"
close(30)

!-----

minvec=minval(o)
maxvec=maxval(o)

!-----

else
pe=(-q/2)+((sqrt(Y))**(1/3))
Qu=(-q/2)-((sqrt(Y))**(1/3))
Raiz=pe+qu
print*,Raiz
end if

OPEN(UNIT=30, FILE="respuestas.dat", STATUS="OLD", ACTION="WRITE",
POSITION="APPEND", IOSTAT=ierror)

```

```

write(30,*)""
write(30,*)"LA RAIZ MAYOR ES:",maxvec
write(30,*)""
write(30,*)""
write(30,*)"LA RAIZ MENOR ES:",minvec
write(30,*)""
write(30,*)""
write(30,*)"-----"
close(30)
!::::::::::FUGACIDAD DEL LIQUIDO ::::::::::::::
dos=2
alfa=((minvec-1)*(b1/d))-Log(minvec -((d*Pr)/(R*Te)))
beta=c/(2*d*R*Te*sqrt(dos))
fi=(((X1*a1)+(X2*sqrt(a1*a2)*(1-K12)))*(2/c))-(b1/d)
cte=((d*Pr)/(R*Te))
sigma=log((minvec+(((1+sqrt(dos))))*cte))/(minvec+((1-sqrt(dos))*cte))

fugL=exp(alfa-(beta*fi*sigma))*X1*pr
!-----
OPEN(UNIT=30, FILE="respuestas.dat", STATUS="OLD", ACTION="WRITE",
POSITION="APPEND", IOSTAT=ierror)
write(30,*)""
write(30,*)"LA FUGACIDAD DEL LIQUIDO ES:"
write(30,*)""
write(30,*)FugL
write(30,*)""
write(30,*)"-----"
close(30)
!::::::::::FUGACIDAD DEL VAPOR ::::::::::::::
dos=2

```

```

alfaV=((maxvec-1)*(b2/d))-Log(maxvec -((d*Pr)/(R*Te)))
betaV=-1*(c/(2*d*R*Te*sqrt(dos)))
fiV=(((X2*a2)+(X1*sqrt(a1*a2)*(1-K12)))*(2/c)-(b2/d)
cte=((d*Pr)/(R*Te))
valor=(b2/d)*(-1)
sigmaV=log((maxvec+(((1+sqrt(dos))))*cte)/(maxvec+((1-sqrt(dos))*cte)))

```

```

!::::::::::CICLO DE PUNTO FIJO::::::::::

```

```

cont=0

```

```

n=100

```

```

Y1=0.9

```

```

OPEN(UNIT=30, FILE="respuestas.dat", STATUS="OLD", ACTION="WRITE",
POSITION="APPEND", IOSTAT=ierror)

```

```

write(30,*)"

```

```

write(30,*)" raiz      ", "iteraciones", "      delta"

```

```

close(30)

```

```

do i=1,n,1

```

```

ladoderecho=alfaV+(((betaV*sigmaV)*(((Y1)*a2)+((1-Y1)*sqrt(a1*a2)*(1-
K12)))*(2/c)-(b2/d)))

```

```

euler=exp(ladoderecho)

```

```

ladoizquierdo=FugL/((Pr)*euler)

```

```

tol=abs(ladoizquierdo-Y1)

```

```

if (tol>0.000000001) then

```

```

    Y1=ladoizquierdo

```

```

cont=cont+1

```

```

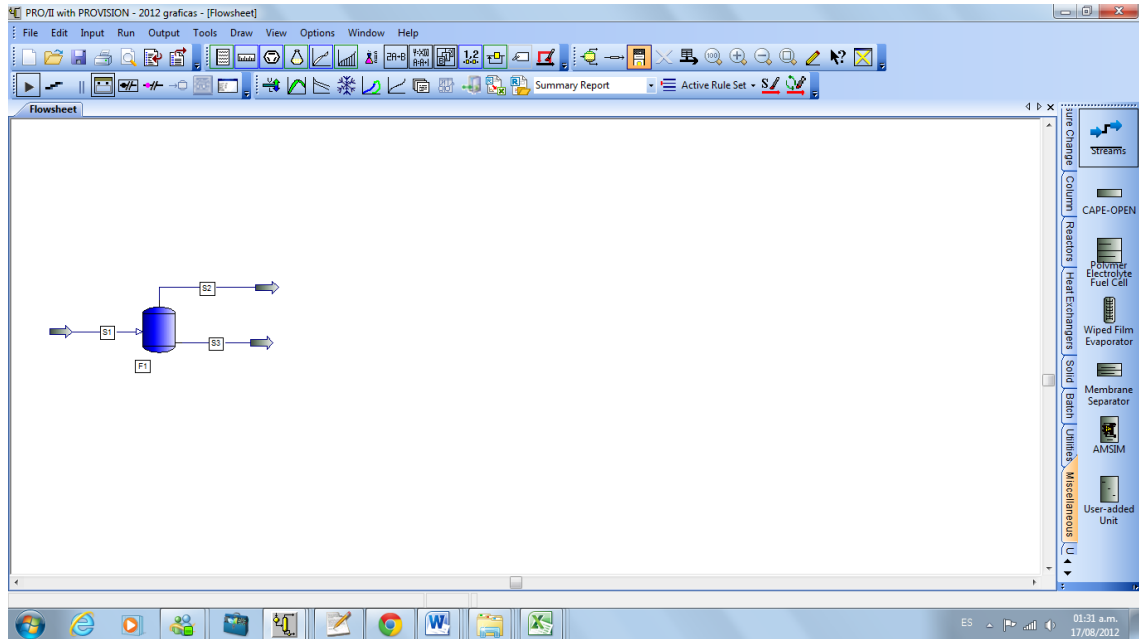
OPEN(UNIT=30, FILE="respuestas.dat", STATUS="OLD", ACTION="WRITE",
POSITION="APPEND", IOSTAT=ierror)
write(30,*)""
write(30,*)Y1,cont,"      ",tol
close(30)
else
end if
end do
OPEN(UNIT=30, FILE="respuestas.dat", STATUS="OLD", ACTION="WRITE",
POSITION="APPEND", IOSTAT=ierror)
write(30,*)""
write(30,*)"-----"
close(30)
B1=1-Y1
Z1=Y1/X2
Z2=B1/X1
!-----
OPEN(UNIT=30, FILE="respuestas.dat", STATUS="OLD", ACTION="WRITE",
POSITION="APPEND", IOSTAT=ierror)
write(30,*)""
write(30,*)"LAS FRACCIONES DE LIQUIDO PARA COMPONENTE 1 ES: ",Y1
write(30,*)""
write(30,*)"LAS FRACCIONES DE LIQUIDO PARA COMPONENTE 2 ES: ",B1
write(30,*)""
write(30,*)"LA CONSTANTE DE EQUILIBIRO PARA COMPONENTE 1 ES: ",Z1
write(30,*)""
write(30,*)"LA CONSTANTE DE EQUILIBIRO PARA COMPONENTE 2 ES: ",Z2
write(30,*)""
write(30,*)"-----"
close(30)

```

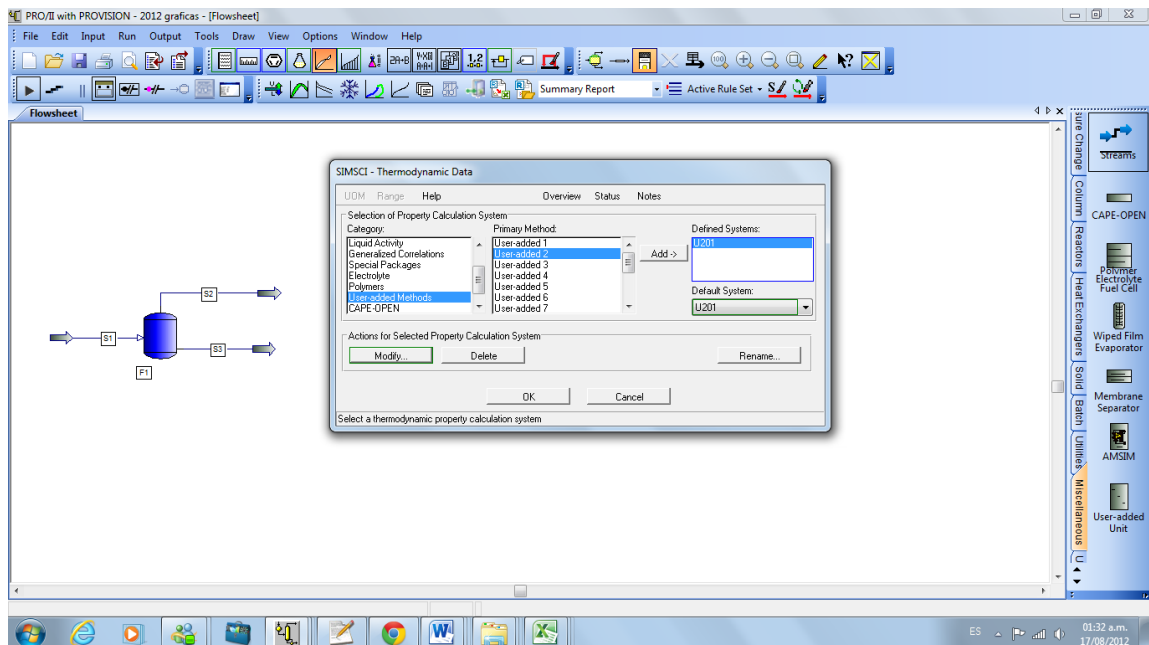
```
PRINT*, ""
PRINT*, ""
print*, "1) ABRIR LA CARPETA :C:\Users\aurita\solo fortran\PROYECTO FINAL"
PRINT*, ""
PRINT*, ""
PRINT*, "2) ABRIR EL ARCHIVO RESPUESTAS.DAT"
PRINT*, ""
PRINT*, ""
End
```

H. MODULO DE ECUACIONES DE ESTADO AGREGADO POR EL USUARIO AL SIMULADOR PRO/II.

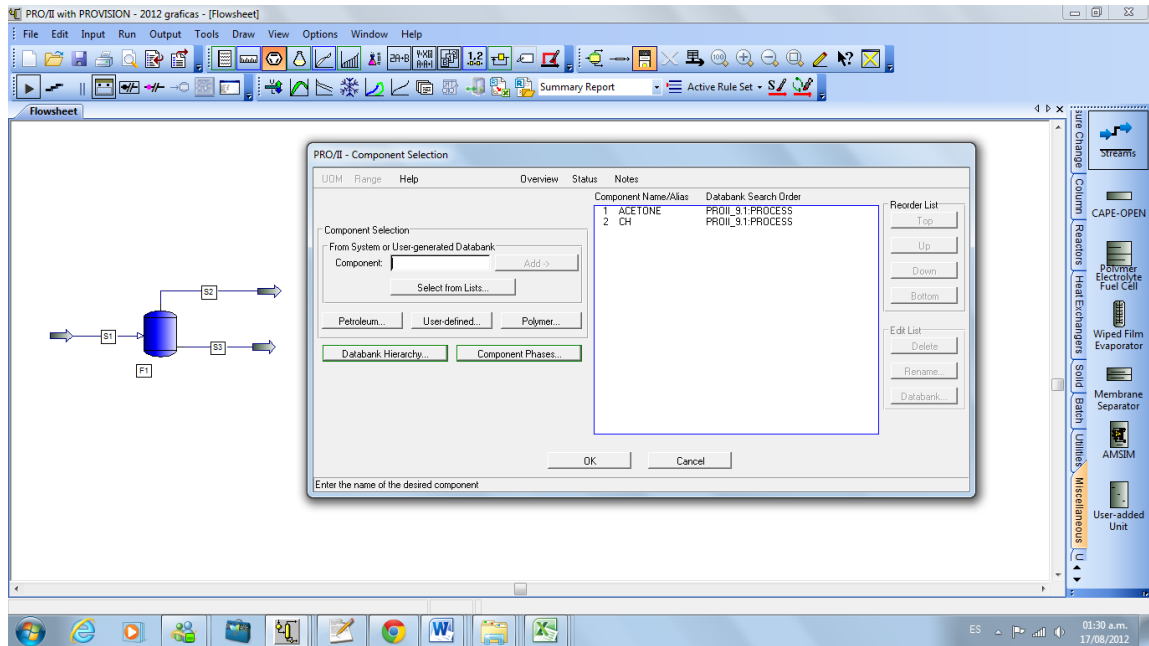
- Acoplamiento inicial del ambiente en POR/II con un separador Flash.



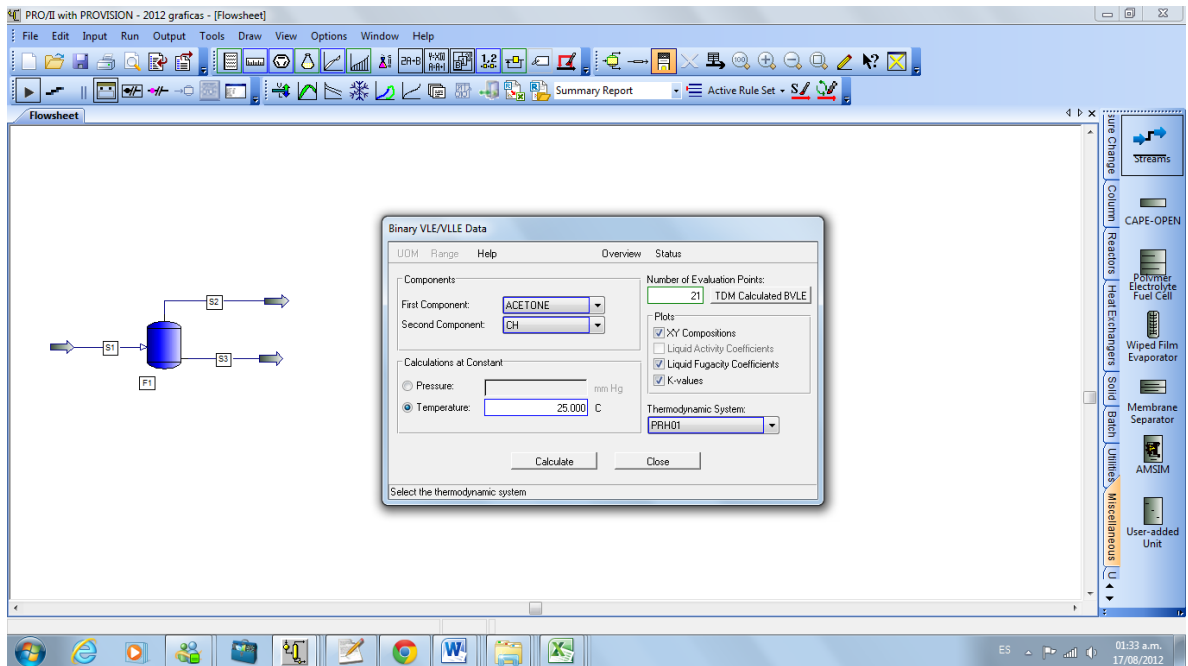
- Click en “Thermodynamic Data” para la selección del paquete termodinámico creado y acoplado al simulador.



- Elección del sistema binario acetona-ciclohexano, en el banco de sustancias de PRO/II, en la ventana “Component Selection”.



- Se hace click en “Binary VLE/VLLE Data” para obtener las gráficas del equilibrio líquido-vapor.



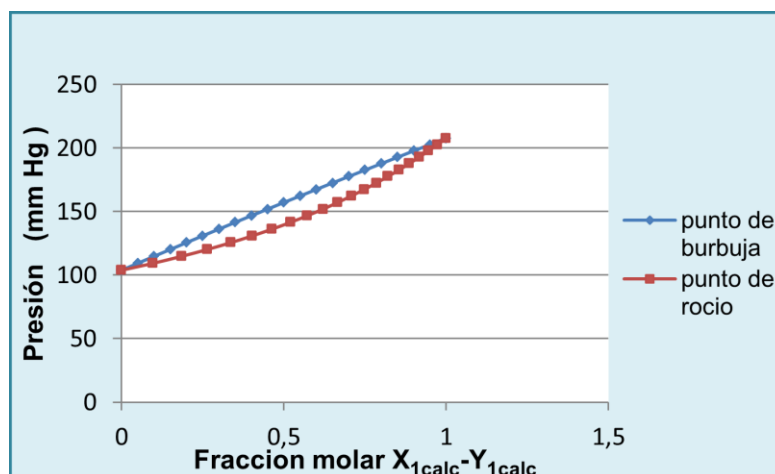
I. DATOS CALCULADOS CON LAS ECUACIONES DE ESTADO EN ESTUDIO (PR Y PR-HV)

Datos calculados con la ecuación de estado Peng-Robinson con el simulador PRO/ II: En primer lugar se calculan los valores de las fracciones líquidas X_{1calc} y fracciones de vapor Y_{1calc} en el simulador PRO/II con la ecuación de Peng-Robinson, y se reportan en la siguiente tabla.

Tabla N°4. Datos de equilibrio a $T=25^{\circ}\text{C}$, para el sistema binario acetona-Ciclohexano.

X_{1calc}	Y_{1calc}	P	X_{1calc}	Y_{1calc}	P
0,00000	0,00000	103,84249	0,55000	0,70815	162,32304
0,05000	0,09728	109,33013	0,60000	0,74790	167,45370
0,10000	0,18493	114,78252	0,65000	0,78535	172,55940
0,15000	0,26437	120,19894	0,70000	0,82073	177,64217
0,20000	0,33674	125,57995	0,75000	0,85426	182,70425
0,25000	0,40297	130,92616	0,80000	0,88612	187,74818
0,30000	0,46387	136,23836	0,85000	0,91648	192,77679
0,35000	0,52008	141,51733	0,90000	0,94549	197,79315
0,40000	0,57217	146,76410	0,95000	0,97329	202,80077
0,45000	0,62061	151,97975	1,00000	1,00000	207,80345
0,50000	0,66582	157,16560			

Figura N°3. Diagrama P-X-Y en el equilibrio con la variación de la presión calculado con PR (Acetona-Ciclohexano) $T=25^{\circ}\text{C}$.



Fuente: *Los autores*

A continuación se comparan los datos experimentales de las fracciones líquidas (X_{1exp}), con los datos de fracciones líquidas (X_{1calc}) calculados por medio del módulo de Peng-Robinson creado de en este trabajo.

Tabla N°5. Datos de equilibrio (Acetona-Ciclohexano) $T=25^{\circ}C$

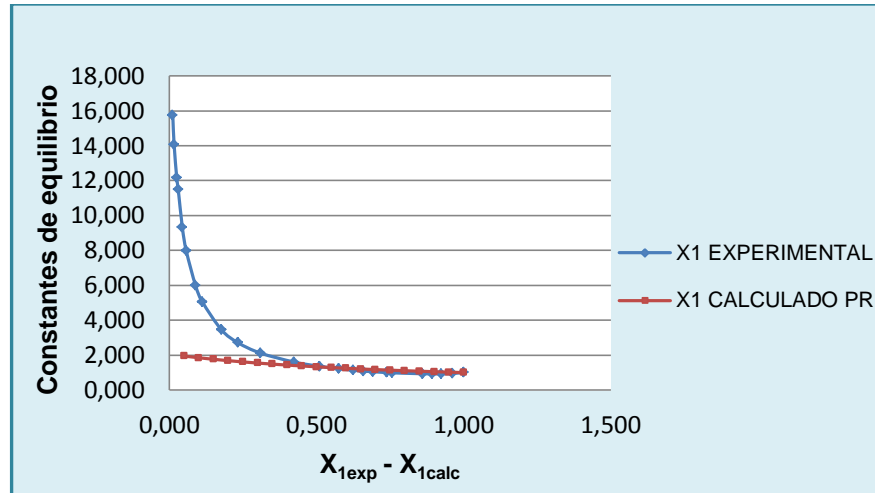
X_{1calc}	Y_{1calc}	X_{1exp}	P_{exp}	$P-PR$	X_{1calc}	Y_{1calc}	X_{1exp}	P_{exp}	$P-PR$
0,00000	0,00000	0,00000	97,45000	103,84249	0,55000	0,70815	0,30900	246,35000	162,32304
0,05000	0,09728	0,01150	118,05000	109,33013	0,60000	0,74790	0,42350	253,90000	167,45370
0,10000	0,18493	0,01600	124,95000	114,78252	0,65000	0,78535	0,51050	257,45000	172,55940
0,15000	0,26437	0,02500	137,90000	120,19894	0,70000	0,82073	0,57600	259,40000	177,64217
0,20000	0,33674	0,03000	145,00000	125,57995	0,75000	0,85426	0,62500	260,50000	182,70425
0,25000	0,40297	0,04400	160,30000	130,92616	0,80000	0,88612	0,66050	261,10000	187,74818
0,30000	0,46387	0,05750	172,90000	136,23836	0,85000	0,91648	0,69200	261,50000	192,77679
0,35000	0,52008	0,08900	195,70000	141,51733	0,90000	0,94549	0,73900	262,00000	197,79315
0,40000	0,57217	0,11250	207,70000	146,76410	0,95000	0,97329	0,75750	261,90000	202,80077
0,45000	0,62061	0,17750	227,70000	151,97975	1,00000	1,00000	0,86050	258,70000	207,80345

También se presentan los valores de las constantes de equilibrio obtenidas por el simulador y su respectiva comparación con las constantes experimentales.

Tabla N°6. Constantes de equilibrio con la variación de la presión ($T=25^{\circ}C$).

X_{1exp}	X_{1calc}	K_{1exp}	K_{1calc}	X_{1exp}	X_{1calc}	K_{1exp}	K_{1calc}
0,011500	0,050000	15,739130	314,782602	0,309000	0,550000	2,119741	3,854075
0,016000	0,100000	14,062500	140,625000	0,423500	0,600000	1,605667	2,676112
0,025000	0,150000	12,160000	81,066661	0,510500	0,650000	1,359452	2,091464
0,030000	0,200000	11,500000	57,500000	0,576000	0,700000	1,223958	1,748512
0,044000	0,250000	9,318182	37,272727	0,625000	0,750000	1,135200	1,513600
0,057500	0,300000	7,965217	26,550724	0,660500	0,800000	1,085541	1,356927
0,089000	0,350000	5,988764	17,110755	0,692000	0,850000	1,047688	1,232574
0,112500	0,400000	5,040000	12,600000	0,739000	0,900000	1,000000	1,111111
0,177500	0,450000	3,442254	7,649452	0,757500	0,950000	0,984818	1,036651
0,233000	0,500000	2,714592	5,429185	0,860500	1,000000	0,933178	0,933178

Figura N°4. Constantes de equilibrio K_{1exp} , K_{1calc} , (Acetona-Ciclohexano) $T=25^{\circ}\text{C}$.



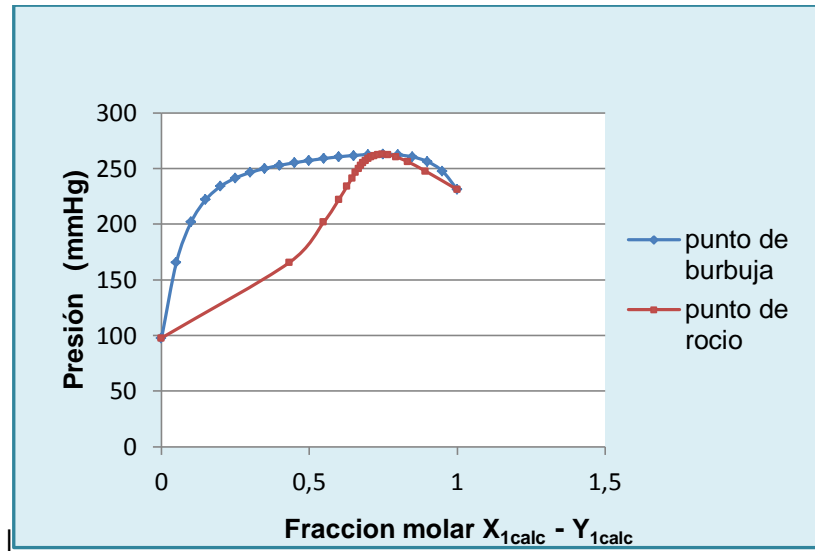
Fuente: *Los autores*

Datos calculados con la ecuación de estado Peng-Robinson y su modificación con las reglas de mezcla Huron y Vidal, con el simulador PRO/ II: En primer lugar se calculan los valores de las fracciones líquidas X_{1calc} y fracciones de vapor Y_{1calc} en el simulador PRO/II con la ecuación de Peng Robinson-Huron Vidal, y se reportan en la siguiente tabla.

Tabla N°7. Datos de equilibrio a $T=25^{\circ}\text{C}$, para el sistema binario Acetona-Ciclohexano.

X_{1calc}	Y_{1calc}	P	X_{1calc}	Y_{1calc}	P
0,00000	0,00000	97,80069	0,55000	0,69870	259,10349
0,05000	0,43228	165,63794	0,60000	0,70808	260,61682
0,10000	0,54854	201,94725	0,65000	0,71881	261,83459
0,15000	0,59964	222,24518	0,70000	0,73149	262,66568
0,20000	0,62736	234,16301	0,75000	0,74703	262,95865
0,25000	0,64463	241,58669	0,80000	0,76692	262,40228
0,30000	0,65673	246,55388	0,85000	0,79372	260,48532
0,35000	0,66622	250,15334	0,90000	0,83232	256,23117
0,40000	0,67446	252,96013	0,95000	0,89288	247,73813
0,45000	0,68229	255,30930	1,00000	1,00000	231,18552
0,50000	0,69023	257,33591			

Figura N°5. Diagrama P-X-Y en el equilibrio con la variación de la presión calculado con PR-HV(Acetona-Ciclohexano) T=25°C.



Fuente: Los autores

A continuación se comparan los datos experimentales de las fracciones líquidas (X_{1exp}), con los datos de fracciones líquidas (X_{1calc}) calculados por medio del módulo de Peng Robinson-Huron Vidal creado de en este trabajo.

Tabla N°8. Datos de equilibrio (Acetona-Ciclohexano) T=25°C.

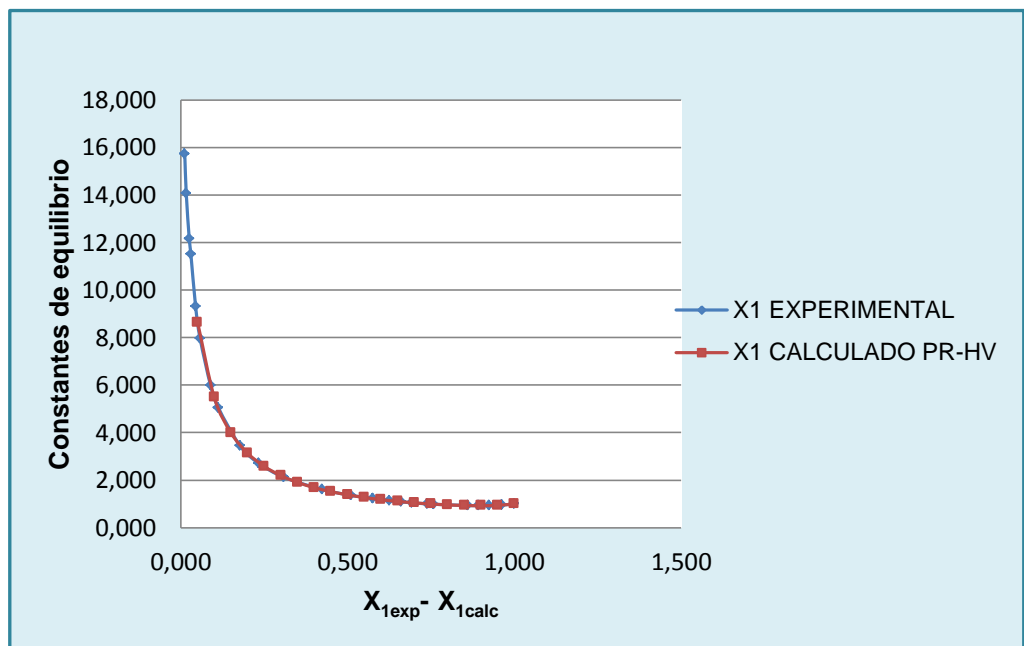
X_{1calc}	Y_{1calc}	X_{1exp}	P_{exp}	P-HV	X_{1calc}	Y_{1calc}	X_{1exp}	P_{exp}	P-HV
0,00000	0,00000	0,00000	97,45000	97,80069	0,55000	0,69870	0,30900	246,35000	259,10349
0,05000	0,43228	0,01150	118,05000	165,63794	0,60000	0,70808	0,42350	253,90000	260,61682
0,10000	0,54854	0,01600	124,95000	201,94725	0,65000	0,71881	0,51050	257,45000	261,83459
0,15000	0,59964	0,02500	137,90000	222,24518	0,70000	0,73149	0,57600	259,40000	262,66568
0,20000	0,62736	0,03000	145,00000	234,16301	0,75000	0,74703	0,62500	260,50000	262,95865
0,25000	0,64463	0,04400	160,30000	241,58669	0,80000	0,76692	0,66050	261,10000	262,40228
0,30000	0,65673	0,05750	172,90000	246,55388	0,85000	0,79372	0,69200	261,50000	260,48532
0,35000	0,66622	0,08900	195,70000	250,15334	0,90000	0,83232	0,73900	262,00000	256,23117
0,40000	0,67446	0,11250	207,70000	252,96013	0,95000	0,89288	0,75750	261,90000	247,73813
0,45000	0,68229	0,17750	227,70000	255,30930	1,00000	1,00000	0,86050	258,70000	231,18552
0,50000	0,69023	0,23300	237,85000	257,33591					

También se presentan los valores de las constantes de equilibrio obtenidas por el simulador y su comparación con las constantes experimentales.

Tabla N° 9. Constantes de equilibrio con la variación de la presión (T=25°C)

X_{1exp}	X_{1calc}	K_{1exp}	K_{1calc}	X_{1exp}	X_{1calc}	K_{1exp}	K_{1calc}
0,011500	0,050000	15,739130	8,645516	0,309000	0,550000	2,119741	1,270360
0,016000	0,100000	14,062500	5,485389	0,423500	0,600000	1,605667	1,180135
0,025000	0,150000	12,160000	3,997627	0,510500	0,650000	1,359452	1,105861
0,030000	0,200000	11,500000	3,136812	0,576000	0,700000	1,223958	1,044992
0,044000	0,250000	9,318182	2,578505	0,625000	0,750000	1,135200	0,996044
0,057500	0,300000	7,965217	2,189091	0,660500	0,800000	1,085541	0,958645
0,089000	0,350000	5,988764	1,903471	0,692000	0,850000	1,047688	0,933789
0,112500	0,400000	5,040000	1,686159	0,739000	0,900000	1,000000	0,924804
0,177500	0,450000	3,442254	1,516198	0,757500	0,950000	0,984818	0,939878
0,233000	0,500000	2,714592	1,380463	0,860500	1,000000	0,933178	1,000000

Figura N°6. Variación de las constantes de equilibrio con la presión (T=25°C).



Fuente: *Los autores*

