



UNIVERSIDAD DE CARABOBO  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA MECÁNICA  
DPTO TÉRMICA Y ENERGÉTICA



**ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE  
MEZCLAS DE GASES EN CONDICIONES REALES  
UTILIZANDO UNA HERRAMIENTA COMPUTACIONAL**

AUTOR:  
**PROF. RICHARD RODRÍGUEZ A.**

VALENCIA, 14 DE MAYO DE 2014



UNIVERSIDAD DE CARABOBO  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA MECÁNICA  
DPTO TÉRMICA Y ENERGÉTICA



**ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE  
MEZCLAS DE GASES EN CONDICIONES REALES  
UTILIZANDO UNA HERRAMIENTA COMPUTACIONAL**

**TRABAJO DE ASCENSO**  
PRESENTADO ANTE LA ILUSTRE  
UNIVERSIDAD DE CARABOBO COMO  
REQUISITO PARA OPTAR  
A LA CATEGORÍA DE PROFESOR TITULAR

AUTOR:  
**PROF. RICHARD RODRÍGUEZ A.**

VALENCIA, 14 DE MAYO DE 2014.

## **RESUMEN**

Se desarrolló una herramienta computacional para determinar las propiedades termodinámicas de gases y sus mezclas; particularmente, para el caso de las mezclas de gases productos de la combustión en motores de combustión interna. Se considera el Principio de Estados Correspondientes, a través de varios modelos publicados en literatura especializada. Las propiedades termodinámicas de los gases consideradas son: Presión ( $P$ ), Temperatura ( $T$ ), volumen específico ( $v$ ), factor de compresibilidad ( $Z$ ), entalpía ( $h$ ), entropía ( $s$ ) y energía interna ( $u$ ). La investigación se dividió en cuatro fases: identificación de los fundamentos teóricos, diseño e implementación del algoritmo de cálculo y, finalmente, verificación de los resultados obtenidos. El modelo de cálculo se basa en los requerimientos de la Termodinámica y la Química utilizándose los modelos de Van der Waals, Redlich-Kwong, Redlich-Kwong-Soave, Peng-Robinson, y las reglas de mezclado de Kay, Plocke-Knapp y Van der Waals. Para la determinación de las propiedades fue necesario el desarrollo e implementación de rutinas de aproximación numérica como: solución de ecuaciones de una variable, ajuste de curvas e integración y diferenciación numérica. El algoritmo de cálculo fue codificado en Visual Basic 6.0. Los resultados obtenidos del uso de la herramienta computacional fueron objeto de comparación con los publicados en la literatura especializada y con la resolución de un ejemplo manual verificándose que concuerdan satisfactoriamente; en ninguna aplicación se apreció un error relativo superior al 1%. El programa desarrollado puede simplificar, confiablemente, el trabajo de determinación de propiedades termodinámicas de gases y sus mezclas en condiciones reales. Permite analizar de manera eficiente la relación funcional que hay entre las diversas propiedades de los gases y sus mezclas. Al comparar con resultados experimentales, permite discernir sobre la precisión y la aplicabilidad entre los diversos modelos propuestos.

**Palabras claves:** Mezcla de gases, Principio de estados correspondientes, Propiedades termodinámicas y Gases reales.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

<b>CONTENIDO</b>	<b>PÁG</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>CAPÍTULO I.                    OBJETO DE ESTUDIO</b>	
1.1 TÍTULO	5
1.2 PLANTEAMIENTO DEL ESTUDIO.	5
1.3 OBJETIVO GENERAL.	7
1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.	8
1.5 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.	8
1.6 ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN.	9
<b>CAPÍTULO II.                MARCO TEÓRICO</b>	
2.1 ANTECEDENTES.	10
2.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.	15
2.2.1 El gas ideal.	15
2.2.2 Comportamiento de gases reales.	15
2.2.3 Ecuaciones de estado para los gases en condiciones reales.	20
2.2.3.1 Ecuación de Van der Waals.	21
2.2.3.2 Ecuación de Redlich-Kwong.	25
2.2.3.3 Ecuación de Redlich-Kwong-Soave.	26
2.2.3.4 Ecuación de Peng-Robinson.	27
2.2.3.5 Parámetros de la ecuación cúbica genérica.	29
2.2.4 Ecuaciones empíricas para el modelado de la capacidad calorífica.	30
2.2.5 Propiedades residuales.	30
2.2.6 Fugacidad y coeficiente de fugacidad.	34
2.2.7 Composición de una mezcla de gases.	35
2.2.8 Comportamiento $P-v-T$ de una mezcla de gases ideales y reales.	36
2.2.8.1 Mezcla de gases ideales.	37
2.2.8.2 Mezcla de gases reales.	38
2.2.9 Propiedades $C_p$ , $h$ , $u$ y $s$ de mezcla de gases: ideales y reales.	40

CONTENIDO	PÁG
<b>CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO</b>	
3.1 NIVEL DE LA INVESTIGACIÓN.	43
3.2 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN.	43
3.2.1 Fase I. Identificación de los modelos para las propiedades Termodinámicas de mezclas de gases en condiciones reales.	44
3.2.2 Fase II. Diseño del algoritmo de cálculo.	44
3.2.3 Fase III. Implementación del algoritmo de cálculo en un lenguaje de programación.	45
3.2.4 Fase IV. Validación de los resultados de la herramienta computacional.	46
3.2.5 Fase V. Elaboración del manual del usuario para la herramienta computacional.	46
3.3 TÉCNICAS E INSTRUMENTOS DE RECOLECCIÓN DE DATOS.	46
3.4 TÉCNICAS DE PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS DE DATOS.	47
3.5 ASPECTOS ADMINISTRATIVOS.	47
3.5.1 Recursos materiales.	47
3.5.2 Recursos humanos.	47
<b>CAPÍTULO IV. DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN</b>	
4.1 IDENTIFICACIÓN DE LOS MODELOS PARA LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE MEZCLAS DE GASES EN CONDICIONES REALES.	49
4.2 DISEÑO DEL ALGORITMO DE CÁLCULO	49
4.2.1 Algoritmo para la asignación de constantes para los elementos y los compuestos químicos.	49
4.2.2 Algoritmo para la asignación de los coeficientes de la capacidad calorífica para los elementos y los compuestos químicos.	51
4.2.3 Algoritmo para la lectura de datos.	52
4.2.4 Algoritmo para el cálculo de las raíces de una ecuación cúbica.	53
4.2.5 Algoritmo para el cálculo del conjunto $P v T Z$ por VdW.	53
4.2.6 Algoritmo para el método de Newton para la ecuación de RK.	54
4.2.7 Algoritmo para el cálculo del conjunto $P v T Z$ por RK.	55

<b>CONTENIDO</b>	<b>PÁG</b>
4.2.8 Algoritmo para el método de Newton para la ecuación de RKS.	56
4.2.9 Algoritmo para el cálculo del conjunto $P \vee T Z$ por RKS.	58
4.2.10 Algoritmo para el método de Newton para la ecuación de PR.	60
4.2.11 Algoritmo para el cálculo del conjunto $P \vee T Z$ por PR.	61
4.2.12 Algoritmo para el cálculo de las integrales de entalpía y entropía ideal.	63
4.2.13 Algoritmo para el cálculo de las propiedades residuales por VdW.	64
4.2.14 Algoritmo para el cálculo de las propiedades residuales por RK.	64
4.2.15 Algoritmo para el cálculo de las propiedades residuales por RKS.	65
4.2.16 Algoritmo para el cálculo de las propiedades residuales por PR.	66
4.3 IMPEMENTACIÓN DEL ALGORITMO DE CÁLCULO EN UN LENGUAJE DE PROGRAMACIÓN.	66
4.3.1 Selección del lenguaje de programación.	67
4.3.2 Interconexión de los algoritmos en una estructura principal	67
4.3.3 Descripción básica de la herramienta computacional desarrollada.	68
4.3.3.1 Ventana de presentación.	69
4.3.3.2 Ventana para suministro de datos.	69
4.3.3.3 Ventana para cálculos y resultados.	69
4.4 VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA HERRAMIENTA COMPUTACIONAL.	71
4.4.1 Ejemplos publicados en la literatura.	71
4.4.2 Ejemplo resuelto manualmente.	76
4.4.3 Análisis de resultados	89
4.5 ELABORACIÓN DEL MANUAL DEL USUARIO PARA LA HERRAMIENTA COMPUTACIONAL	91
<b>CONCLUSIONES</b>	93
<b>RECOMENDACIONES</b>	95
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	97
<b>APÉNDICE</b>	101
<b>ANEXOS</b>	



## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	PÁG
<b>CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO.</b>	
Figura 2.1 Error cometido al considerar el vapor de agua como un gas ideal.	16
Figura 2.2 Diagrama de compresibilidad para el nitrógeno.	17
Figura 2.3 Comparación de factores $Z$ para varios gases.	19
Figura 2.4 Isotermas de un gas de Van der Waals en un diagrama $PvT$ .	23
Figura 2.5 Comparación de algunos modelos de ecuaciones de estado para gases en condiciones reales.	27
Figura 2.6 Capacidades caloríficas en condiciones ideales para el argón, nitrógeno, agua y dióxido de carbono.	31
<b>CAPÍTULO IV DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN</b>	
Figura 4.1 Imagen de la Ventana Presentación.	69
Figura 4.2 Imagen de la ventana de Suministro de Datos.	70
Figura 4.3 Imagen de la ventana desarrollada para seleccionar el método a utilizar y visualizar los resultados.	70
Figura 4.4 Resultados obtenidos para la mezcla de gases señalada en la Tabla 4.16 utilizando la herramienta computacional.	89



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>TABLA</b>	<b>PÁG</b>
<b>CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO.</b>	
Tabla 2.1 Asignación de parámetros para la ecuación cúbica en función de cada ecuación presentada.	30
<b>CAPÍTULO IV. DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN</b>	
Tabla 4.1 Resumen de resultados del ejemplo 1.	71
Tabla 4.2 Resumen de resultados con la herramienta computacional para el ejemplo 1.	71
Tabla 4.3 Errores relativos para el ejemplo 1.	72
Tabla 4.4 Resumen de resultados del ejemplo 2.	72
Tabla 4.5 Resumen de resultados de la herramienta computacional para el ejemplo 2.	73
Tabla 4.6 Errores relativos para el ejemplo 2.	73
Tabla 4.7 Resumen de resultados de la herramienta computacional para el ejemplo 3.	73
Tabla 4.8 Errores relativos para el ejemplo 3.	73
Tabla 4.9 Resumen de resultados de la herramienta computacional para el ejemplo 4.	74
Tabla 4.10 Errores relativos para el ejemplo 4.	74
Tabla 4.11 Resumen de resultados del ejemplo 5.	75
Tabla 4.12 Resumen de resultados de la herramienta computacional para el ejemplo 5.	75
Tabla 4.13 Errores relativos para el ejemplo 5.	75
Tabla 4.14 Resumen de resultados de la herramienta computacional para el ejemplo 6.	76
Tabla 4.15 Errores relativos para el ejemplo 6.	76
Tabla 4.16 Composición de la mezcla.	77
Tabla 4.17 Parámetros $fw$ y $\alpha$ para cada componente de la mezcla.	78

<b>TABLA</b>	<b>PÁG</b>
Tabla 4.18 Parámetros $a$ y $b$ para cada componente de la mezcla.	79
Tabla 4.19 Argumentos $y_{ij}a_{ij}$ para la mezcla.	80
Tabla 4.20 Parámetros $y_i$ , $b_i$ y $y_ib_i$ para los componentes de la mezcla.	81
Tabla 4.21 Parámetros $y_i$ , $w_i$ y $y_iw_i$ para los componentes de la mezcla.	82
Tabla 4.22 Parámetros $h0i$ , $ni*Spi$ y $ni*R*Ln(yi)$ para los componentes de la mezcla.	87
Tabla 4.23 Resultados obtenidos manualmente.	88
Tabla 4.24 Errores relativos del ejemplo manual.	88

## NOMENCLATURA

SÍMBOLO	DESCRIPCIÓN	UNIDAD
$c_p^{\infty}$	Capacidad calorífica del gas en condiciones ideales	kJ/kmol.K
$c_p^{\infty}_{m,i}$	Capacidad calorífica de la mezcla	kJ/kmol.K
f	Fugacidad	kPa
$G^\circ$	Energía libre de Gibbs en condiciones ideales	kJ/kmol
H	Entalpía de la mezcla en condiciones reales	kJ/kmol
$H^\circ$	Entalpía de la mezcla en condiciones ideales	kJ/kmol
$H^R$	Entalpía residual de la mezcla	kJ/kmol
$N_i$	Moles del componente i	kmol
$N_m$	Moles de la mezcla	kmol
P	Presión de la mezcla	kPa
$P_c$	Presión crítica del componente	kPa
$P_{c,m}$	Presión crítica de la mezcla	kPa
$P_r$	Presión reducida	kPa
$R_u$	Constante universal de los gases	kJ/kmol.K
S	Entropía de la mezcla en condiciones reales	kJ/kmol.K
$S^\circ$	Entropía de la mezcla en condiciones ideales	kJ/kmol.K
$S^R$	Entropía residual de la mezcla	kJ/kmol.K
T	Temperatura de la mezcla	K
$T_c$	Temperatura crítica del componente	K
$T_{c,m}$	Temperatura crítica de la mezcla	K
$T_r$	Temperatura reducida	K
U	Energía interna de la mezcla en condiciones reales	kJ/kmol
$U^\circ$	Energía interna de la mezcla en condiciones ideales	kJ/kmol

SÍMBOLO	DESCRIPCIÓN	UNIDAD
$v$	Volumen específico de la mezcla	$\text{m}^3/\text{kmol}$
$v_c$	Volumen específico crítico del componente	$\text{m}^3/\text{kmol}$
$v_{c,m}$	Volumen específico crítico de la mezcla	$\text{m}^3/\text{kmol}$
$v_r$	Volumen específico reducido	$\text{m}^3/\text{kmol}$
$y_i$	Fracción molar del componente	$\text{kmol}/\text{kmol}$
$Z$	Factor de compresibilidad	Adimensional
$Z_c$	Factor de compresibilidad crítico del componente	Adimensional

### SÍMBOLOS ESPECIALES

$\frac{\partial \ln P}{\partial \ln \frac{P}{P_0}}$	Coeficiente de fugacidad	adimensional
$\alpha$	Parámetro para ecuaciones cúbicas	adimensional
$\beta$	Parámetro para ecuaciones cúbicas	adimensional
$\epsilon$	Parámetro para ecuaciones cúbicas	adimensional

## INTRODUCCIÓN

La finalidad del presente trabajo es estimar las propiedades termodinámicas como Presión, Temperatura, volumen específico, entalpía, energía interna y entropía de las mezclas de gases, principalmente del sistema C-H-O-N-A, en condiciones reales considerando el principio de estados correspondientes, a través de una herramienta computacional.

Este trabajo está enmarcado dentro de la línea de investigación *Combustión en Motores de Combustión Interna* perteneciente al Departamento de Térmica y Energética de la Universidad de Carabobo en cuyos objetivos específicos se encuentra el modelaje y simulación del comportamiento de los procesos de combustión.

La importancia de este tipo de trabajos lo pone en relieve Castilla-Carrillo (2012) al señalar que:

En el diseño de equipos y plantas de proceso los ingenieros se encuentran frecuentemente con la necesidad de valores precisos de propiedades termofísicas y de transporte para los fluidos de proceso. Estas propiedades son esenciales para la determinación del tamaño de los equipos, requerimientos de energía, relaciones de separación y condiciones de operación.

Castilla- Carrillo (2012) complementa lo indicado anteriormente al señalar que:

El método más deseable para la obtención de datos de diseño es el experimental. No obstante, el número de compuestos químicos industrialmente importantes es bastante grande. La situación es aún peor para el caso de mezclas. Para tener una idea, considere solamente los sistemas binarios de hidrocarburos parafínicos importantes en el conjunto C1 a C10. El API Data Book (1970) enlista 150 parafinas en este conjunto. Para documentar el comportamiento del

equilibrio líquido-vapor de todos los sistemas binarios a 10 presiones diferentes, para 10 temperaturas diferentes, se requieren 20 millones de determinaciones experimentales.

Para la definición del sistema energía interna  $u$ , entalpía  $h$  y entropía  $s$  es necesario disponer de una representación precisa del sistema formado por Presión  $P$ , volumen específico  $v$ , Temperatura  $T$  y factor de compresibilidad  $Z$ . Esta función entre propiedades puede representarse mediante, diagramas, figuras, tablas o ecuaciones. Estas ecuaciones, llamadas Ecuaciones de Estado (*EdE*) permiten calcular analíticamente las propiedades  $u$ ,  $h$  y  $s$ .

Según Reid, *et al.* (1987) las *EdE* pueden clasificarse como:

- Ecuaciones de dos parámetros:  $Z = Z(T_r, P_r)$
- Ecuaciones de tres parámetros:  $Z = Z(T_r, P_r, w)$

donde  $T_r$  se refiere a la temperatura reducida,  $P_r$  es la presión reducida y  $w$  es el factor acéntrico. Este factor  $w$  es un indicador de la no esfericidad del campo de fuerza de la molécula, por ejemplo, un  $w=0$  indica que es un gas con simetría esférica.

En este trabajo se consideran las denominadas *EdE* cúbicas, dentro de las cuales se encuentran:

- Van der Waals (*VdW*)
- Redlich-Kwong (*RK*)
- Redlich-Kwong-Soave (*RKS*)
- Peng-Robinson (*PR*)

A continuación se realiza una breve descripción del trabajo de investigación con la finalidad de presentar un resumen del contenido del mismo.

En el Capítulo I, Objeto de Estudio, se realiza una descripción general del estudio, se señalan los objetivos que se persiguen y para finalizar, se justifica y delimita el presente Trabajo de ascenso.

En el Capítulo II, Marco Teórico, se señalan los antecedentes bibliográficos y los fundamentos teóricos de la investigación

En el Capítulo III, Marco Metodológico, se presenta de manera detallada, la metodología a emplear con la finalidad de dar respuestas satisfactorias a la consecución de los objetivos trazados; esta metodología está expuesta por fases a cumplirse secuencialmente y cada fase se alinea con cada objetivo específico.

En el Capítulo IV, Desarrollo de la Investigación, se señalan los algoritmos o rutinas de cálculo, se desarrolla una breve descripción de la herramienta computacional y finalmente, se presentan ejemplos de cálculo, con su respectivo análisis.

Finalmente se muestran las Conclusiones y Recomendaciones respectivas del presente proyecto.



# **CAPÍTULO I**

## **OBJETO DE ESTUDIO**

### **1.1 TÍTULO.**

Estimación de propiedades termodinámicas de mezclas de gases en condiciones reales utilizando una herramienta computacional.

### **1.2 PLANTEAMIENTO DEL ESTUDIO.**

Esta investigación se encuentra enmarcada en la línea de investigación “*Combustión en motores de combustión interna*” perteneciente al Departamento de Térmica y Energética de la Escuela de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Carabobo; la misma forma parte de otros trabajos de investigación de mayor alcance que tratan sobre la modelación de los procesos de combustión en motores de combustión interna (*MCI*) con el fin de obtener resultados en bancos de ensayos virtuales que permitan predecir eficientemente el comportamiento funcional y las emisiones contaminantes de *MCI* operando con distintos combustibles.

Según Smith, *et al.* (2007) las cantidades de trabajo y calor que se necesitan para llevar a cabo procesos industriales se calculan a partir del conocimiento de propiedades termodinámicas; la ecuación de estado de los gases ideales proporciona el modelo realista menos complejo del comportamiento de un fluido. Frecuentemente cuando se realizan cálculos en sistemas de combustión con mezcla de gases, bien sea antes o después de la combustión, éstas se tratan como si se encontraran en condiciones ideales posiblemente debido a que no se cuentan con las herramientas necesarias para trabajar con dichas mezclas en condiciones reales o simplemente hacerlo de esa forma sería un

tema de alta complejidad con cálculos engorrosos y repetitivos o con la necesaria aplicación de técnicas de aproximación numérica, para una óptima resolución.

En el área de trabajos de investigación y de campo es vital contar con información precisa para el desarrollo exitoso de cualquier actividad. Un simple ejemplo de lo que se está indicando serían los MCI Diesel, motores de alta relación de compresión, los cuales al tratarlos en condiciones ideales (modelo más sencillo) pueden obtenerse resultados para los parámetros o propiedades involucrados en el fenómeno con desviaciones significativas con respecto a los resultados que deberían esperarse en bancos de ensayos, lo que se traduce en pérdidas tanto económicas como de tiempo.

En el proceso de estimación de las funciones energéticas y de la composición de las mezclas en la combustión de MCI, usualmente se requiere del cálculo de las propiedades relevantes como energía interna o entalpía, según el proceso de combustión propio en cada MCI; adicionalmente, se requiere conocer las constantes de equilibrio de algunas de las reacciones múltiples que se suceden en simultáneo. En la literatura especializada en MCI se muestran las metodologías de cálculo para ello; pero considerando el modelo de mezclas de gases ideales.

Prausnitz, *et al.* (2000) señalan que usualmente es útil expresar una determinada propiedad termodinámica con relación a la misma propiedad termodinámica en condiciones ideales, utilizando las *funciones residuales*. Para Reynolds (1979) estas funciones residuales pueden obtenerse, para una condición termodinámica dada, en función del factor generalizado de compresibilidad.

Van Wylen, *et al.* (2002) señalan que con frecuencia se introduce un tercer parámetro para mejorar la exactitud de la correlación del factor de compresibilidad generalizado. Uno de estos parámetros se conoce como factor acéntrico  $w$ , el cual toma en cuenta la forma molecular y la complejidad geométrica.

En el trabajo presentado por Cengel y Boles (2006) se plasma que muchas aplicaciones termodinámicas importantes implican mezclas de varias sustancias puras en vez de una sola. Igualmente afirman, aunque es posible elaborar tablas de propiedades para mezclas, resulta impráctico preparar tablas de propiedades para cada mezcla que pueda concebirse. Por lo tanto, se pone en relieve la importancia del desarrollo de herramientas computacionales.

Por lo descrito anteriormente, se desea elaborar un algoritmo para el cálculo computarizado de las propiedades termodinámicas de mezcla de gases en condiciones reales que siente las bases metodológicas de cálculo, principalmente de los elementos y compuestos químicos presentes en los procesos de combustión de los MCI; todo esto con la finalidad de proveer al usuario final de una herramienta que permita obtener resultados más certeros al momento de realizar cálculos en relación a lo antes mencionado. También para servir de guía a nuevas investigaciones de la línea de investigación. Adicionalmente, tener un programa de cómputo que permita una interacción amigable con el usuario es de gran importancia y brinda un aporte valioso a la investigación y trabajos de campo.

### **1.3 OBJETIVO GENERAL.**

El objetivo general que se aspira alcanzar con la culminación de este proyecto de investigación es estimar la magnitud de las propiedades termodinámicas como: factor de compresibilidad ( $Z$ ), entalpía específica ( $h$ ), energía interna específica ( $u$ ), volumen

específico ( $v$ ), entropía específica ( $s$ ) y coeficiente fugacidad ( $\phi$ ) de la mezcla de gases no reactiva en condiciones reales utilizando una herramienta computacional.

#### **1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.**

Como objetivos específicos para el presente proyecto de investigación, se tienen:

- ✓ Identificar los modelos para las propiedades termodinámicas de mezclas de gases en condiciones reales.
- ✓ Diseñar el algoritmo de cálculo.
- ✓ Implementar el algoritmo de cálculo en un lenguaje de programación.
- ✓ Validar los resultados de la herramienta computacional.
- ✓ Elaborar el manual del usuario de la herramienta computacional.

#### **1.5 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.**

La metodología de cálculo que debe desarrollarse en el presente trabajo de investigación, para su posterior implantación en una herramienta computacional, requiere complementar los modelos utilizados con anterioridad con el fin de permitir un mejor análisis del comportamiento de mezcla de gases en condiciones reales.

A nivel académico, la herramienta computacional se puede emplear en el proceso de aprendizaje-enseñanza en asignaturas relacionadas con el área (Termodinámica I, Termodinámica II y Combustión, entre otras); simplificando un conjunto de cálculos tediosos y engorrosos para la caracterización de las mezclas de gases. También, en las Universidades, Tecnológicos o Instituciones de Educación Superior que no están en capacidad financiera de dotar a sus laboratorios con bancos de ensayo reales; entonces, podrán utilizar la herramienta de cálculo computarizada como parte de un laboratorio virtual.

A nivel económico, algunas herramientas computacionales comerciales relacionadas con la presente investigación se encuentran fuera del alcance de muchos posibles usuarios debido al elevado costo que representa la adquisición de estos paquetes computacionales. Por otra parte, el desarrollo del software propio se relaciona con la economía de divisas, las cuales habría que exportarlas en el caso de importar programas especializados, como ocurre en muchas instituciones e industrias nacionales.

La herramienta computacional representa una tecnología endógena que podrá ajustarse a las necesidades y condiciones propias de nuestro país. Además, es bien conocido que la generación de tecnología produce a su vez, el desarrollo de otras tecnologías.

A nivel metodológico, el proyecto sentará las bases y procedimientos a seguir en futuras investigaciones sobre el estudio y análisis de las mezclas de gases en condiciones reales, de tal manera de conseguir resultados más próximos a la realidad.

Finalmente, las herramientas computacionales juegan un papel importante durante la resolución de problemas de esta índole, porque simplifican el trabajo y permiten aprovechar al máximo el tiempo invertido en la resolución para usarlo en otros aspectos como el análisis de relaciones funcionales tanto desde el punto de vista energético como ambiental.

## **1.6 ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN.**

La herramienta computacional que se desarrolla en este trabajo se orienta a estimar los valores para el conjunto de propiedades termodinámicas definido por  $P$ ,  $T$ ,  $v$ ,  $Z$ ,  $h$ ,  $u$ ,  $s$  y  $\phi$  de mezclas de gases no reactivas en condiciones reales.

Se consideran principalmente, elementos y compuestos químicos presentes en las mezclas de gases de escape de los sistemas de combustión; los que conforman el sistema C-H-O-N-A (Carbono - Hidrógeno – Oxígeno – Nitrógeno - Argón).

Se pretende desarrollar una herramienta computacional donde el usuario:

- ✓ Seleccione los gases presentes en la mezcla y su composición.
- ✓ Defina la condición termodinámica de la mezcla con dos propiedades termodinámicas como: Presión y Temperatura o Presión y volumen específico o Temperatura y volumen específico.
- ✓ Seleccione el modelo a utilizar para la estimación del resto de propiedades termodinámicas de la mezcla de gases.
- ✓ Obtenga un reporte en papel y/o en digital de los resultados.

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

#### **2.1 ANTECEDENTES.**

Como antecedentes a la investigación se tomaran en cuenta los trabajos siguientes:

Saavedra (1994) publicó el artículo *aplicación de la computación al cálculo de las propiedades Termodinámicas*. El objetivo principal de este trabajo es presentar un procedimiento para determinar las propiedades termodinámicas en los estados de saturación y sobrecalentamiento y un programa de computación capaz de calcular y tabular esas propiedades para una sustancia pura seleccionada en los intervalos e incrementos de presión y temperatura que el usuario seleccione y a una temperatura de referencia preestablecida. Este trabajo presenta un programa de computación, desarrollado y compilado en BASIC PDS ver. 7.1, capaz de calcular las propiedades Termodinámicas: Temperatura o Presión, volumen específico, energía interna específica, entalpía específica y entropía específica. El error que se comete en el cálculo de las propiedades es menor al 2%.

Soave y Coto (2007) son los autores de *SRK, después de muchos años - ¿Qué se puede mantener y que se puede cambiar?*. Este trabajo proporciona una descripción de la conocida ecuación de Redlich-Kwong-Soave (RKS). Se señalan algunas modificaciones de su forma original y se proponen mejoras pues su campo

original de aplicación, el cual se restringía a compuestos ligeros no polares, se extendió rápidamente a compuestos pesados (incluyendo polímeros) y a compuestos muy polares. Para permitir la ampliación a dichos sistemas, se añadieron mejoras y modificaciones, lo cual reduce la simplicidad del modelo inicial.

Alonso-Dávila, *et al.* (2008) presentaron el trabajo *método extendido de estados correspondientes para la predicción de densidades de Gas Natural Licuado*. En este trabajo se presenta un método basado en el principio de estados correspondientes (PEC) para predecir la densidad de un fluido con un mínimo de información. El método se basa en una formulación molecular del principio de estados correspondientes, utilizando metano como fluido de referencia. Las densidades de las distintas mezclas de gas natural se calcularon a temperaturas entre 95 y 150 K y se compararon con los datos experimentales y las estimaciones de la densidad de ocho ecuaciones de estado y dos correlaciones. Este método de estados correspondientes, presenta desviaciones menores al 0,1% para gas natural y menores al 0,2% para gas licuado de petróleo.

Hassán (2009) presenta la referencia *enfoque didáctico para el estudio de sistemas reales*. El objetivo del presente trabajo es presentar de modo didáctico los conceptos de fugacidad y la actividad y sus expresiones más comunes de modo que resulte comprensible y facilitar el estudio de estos sistemas que constituyen núcleos básicos en el estudio de la Fisico-Química. Se presentan diferentes métodos para evaluar la fugacidad de un gas puro, partiendo de las posibilidades del tratamiento experimental

y los datos que se posean para los diferentes sistemas. Entre los métodos empleados se encuentran: método gráfico, método generalizado; a partir de la ecuación de estado y el cálculo aproximado.

Veroes (2011) elaboró el trabajo titulado *metodología de cálculo computarizada para el tratamiento de gases y sus mezclas en condiciones reales*. El objetivo general de trabajo es desarrollar una metodología de cálculo para el tratamiento de gases y sus mezclas en condiciones reales utilizando los métodos de Redlich-Kwong y las correlaciones de Pitzer. Este último modelo presenta la limitante que sólo se aplica a valores de Presión reducida ( $P_r$ ) y Temperatura reducida ( $T_r$ ) menores a la unidad. La metodología permite optimizar el tiempo de resolución de este tipo de problemas; en los cuales hay que aplicar procedimientos repetitivos y métodos de aproximación numérica.

Castilla-Carrillo (2012) publicó el trabajo titulado *una extensión del principio de estados correspondientes*. El objetivo es desarrollar los parámetros necesarios para extender la aplicación del PEC a compuestos polares y con enlaces puentes de hidrógeno. Para lograr esto se redefinió la función de corrección del PEC de tres parámetros, proponer un cuarto parámetro y la forma de la función de corrección para el PEC de cuatro parámetros. Estos parámetros se desarrollaron con énfasis en la caracterización de los efectos de forma, tamaño y de polaridad. También se hizo énfasis en desarrollar los parámetros que se pudieran obtener con un mínimo de información

experimental. Así mismo, se desarrolló la idea de funciones de corrección que cambian con la forma-tamaño molecular para el PEC de tres parámetros y funciones de corrección que cambian con la forma-tamaño-polaridad molecular para el PEC de cuatro parámetros.

Changjun, *et al.* (2012) publican el trabajo titulado *Application of Lee-Kesler equation of state to calculating compressibility factors of high pressure condensate gas*. La ecuación de estado de Lee-Kesler (LK) es el modelo más preciso para la estimación de la entalpía de los gases. Las presiones en algunos gases condensados pueden ser superiores a 70 MPa. El cálculo exacto del factor de compresibilidad del gas de alta presión es esencial para el cálculo de la entalpía. Los parámetros básicos de la ecuación de LK son la presión y temperatura reducida que debe calcularse utilizando las reglas de mezclado. Este trabajo investiga las reglas de mezclado API, Plocke-Knapp (PK), LK y las combinaciones compuestas por la regla de mezclado a alta presión de Prausnitz-Gunn (PG) con las tres reglas anteriores. Las comparaciones entre once (11) factores de compresibilidad experimentales y los calculados muestran que la regla de mezcla API es la más precisa cuando la presión es inferior a 20 MPa. Las comparaciones de los 31 factores de compresibilidad experimentales con los calculados muestran que la combinación API + PG es la más precisa cuando la presión varía de 24 a 90,5 MPa; la desviación relativa máxima es de menos de 2%.

## 2.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

A continuación se presenta los basamentos teóricos necesarios para la estimación de propiedades termodinámicas de mezclas de gases en condiciones reales.

### 2.2.1 El gas ideal.

Varios autores (Van Wylen, *et al.*, 2002; Jones y Dugan, 1997) señalan que el gas en condiciones ideales o, simplemente, el gas ideal se define como un gas que sigue la Ecuación 2.1.

$$Pv = \bar{R}T \quad (2.1)$$

Desde un punto de vista microscópico, la ecuación anterior se obtiene cuando no hay fuerzas intermoleculares, en otras palabras, cuando las moléculas están muy separadas unas de otras. Así, el gas ideal sólo puede ser un modelo razonable del comportamiento de los gases reales a muy baja densidad o, lo que es lo mismo, a bajas presiones y altas temperaturas, es decir, alto volumen específico.

### 2.2.2 Comportamiento de gases reales.

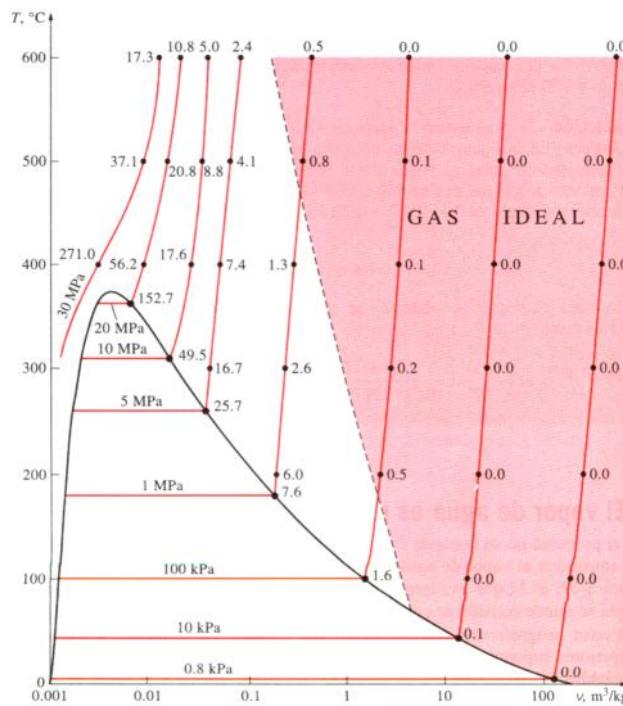
Para Van Wylen, *et al.* (2002) la ecuación de gas ideal es muy simple, por lo tanto, muy conveniente de usar. Pero como ilustra la Figura 2.1, los gases se desvían de manera importante del comportamiento de gas ideal en estados cercanos a la región de saturación y el punto crítico. La Ecuación 2.2 considera esta desviación con exactitud, a temperatura y presión específicas, mediante la introducción de un factor de corrección conocido como factor de compresibilidad  $Z$ .

$$Z = \frac{Pv}{\bar{R}T} \quad (2.2)$$

Este factor también se puede expresar como lo señala la Ecuación 2.3.

$$Z = \frac{v_{Real}}{v_{ideal}} \quad (2.3)$$

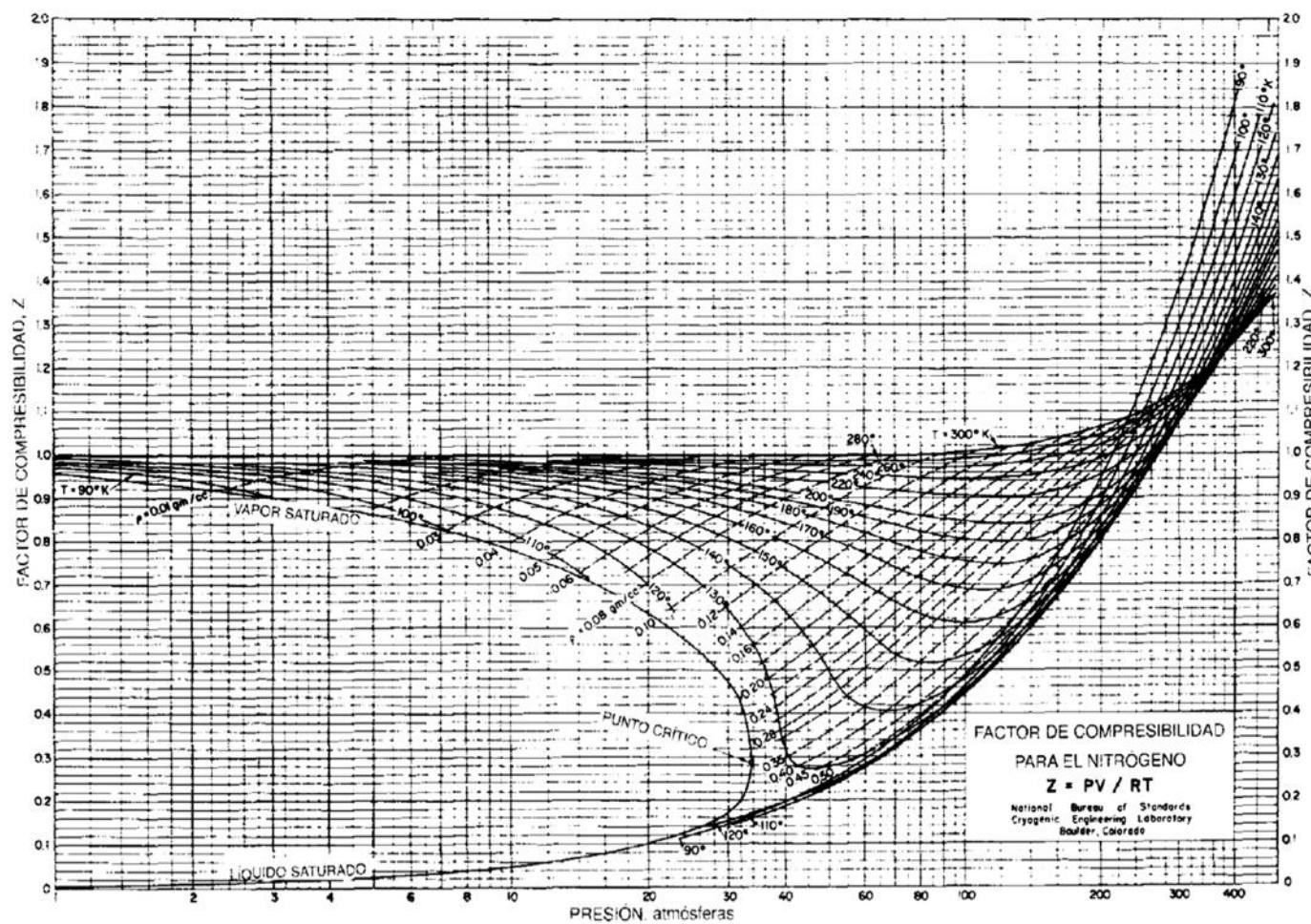
Cuanto más lejos se encuentra  $Z$  de la unidad, mayor es la desviación que el gas presenta respecto al comportamiento de gas ideal.



**Figura 2.1.** Error cometido al considerar el vapor de agua como un gas ideal.

Fuente: Cengel y Boles (2006).

Según Cengel y Boles (2006) se ha dicho que los gases siguen la ecuación de gas ideal a bajas presiones y altas temperaturas, ¿pero qué es exactamente lo que constituye baja presión y alta temperatura? ¿Es -100°C una temperatura baja?. Definitivamente lo es para muchas sustancias, pero no para el nitrógeno. El nitrógeno puede tratarse como gas ideal a esta temperatura y a la presión atmosférica con un error inferior a 1 por ciento. Esto se debe a que el nitrógeno está por arriba de su temperatura crítica (-147°C) y lejos de la región de saturación, ver Figura 2.2. Sin embargo, a esta temperatura y presión, la mayor parte de las sustancias estarán en la fase sólida. Por consiguiente, la



**Figura 2.2.** Diagrama de compresibilidad para el nitrógeno.

Fuente: Van Wylen, *et al.* (2002)

presión o temperatura de una sustancia es alta o baja en relación con su temperatura o presión críticas.

Van Wylen, *et al.* (2002) señala que si se examinan los diagramas de compresibilidad para otras sustancias puras, se encuentra que los diagramas son similares en las características antes descritas para el nitrógeno, cuando menos en un sentido cualitativo. Cuantitativamente los diagramas son diferentes, ya que las temperaturas y las presiones críticas de diferentes sustancias varían en intervalos amplios, como se manifiesta por los valores enumerados en la Tabla 1, del Anexo. ¿Hay una forma en que se puedan colocar todas estas sustancias en una base común?. Para hacerlo se “reducen” las propiedades con respecto a los valores en el punto crítico. Las propiedades reducidas se definen desde la Ecuación 2.4 hasta la Ecuación 2.6.

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (2.4)$$

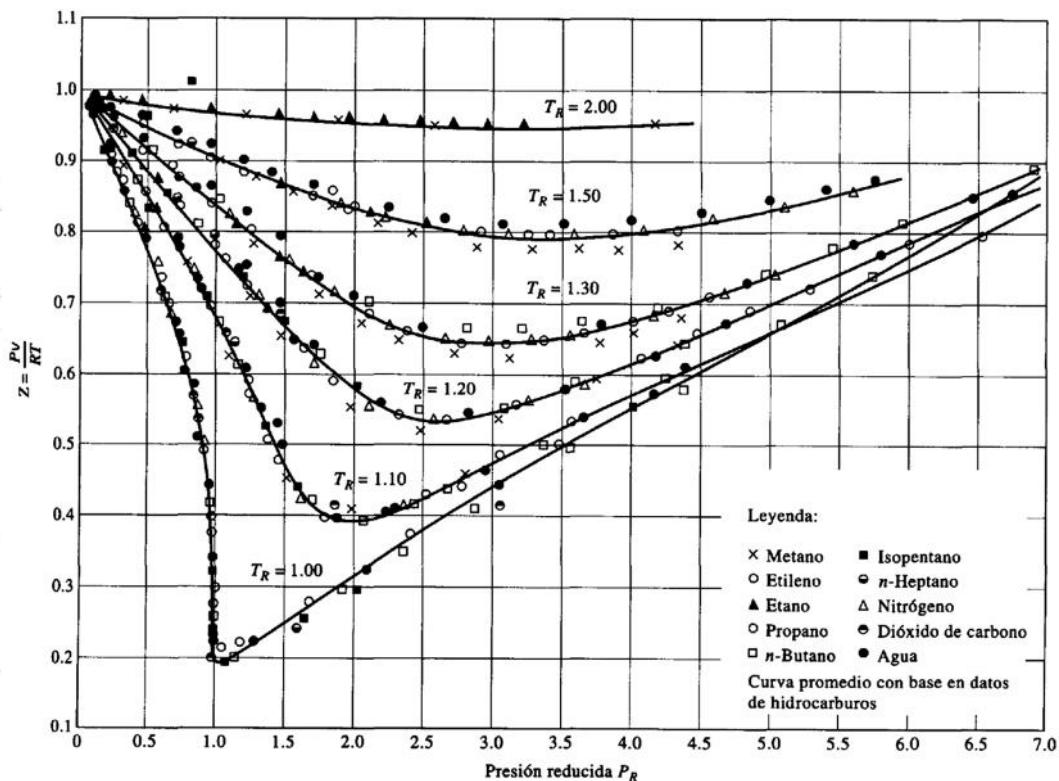
$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (2.5)$$

$$\nu_r = \frac{\nu}{\nu_c} \quad (2.6)$$

donde  $P_r$  es la presión reducida,  $P_c$  presión crítica,  $T_r$  temperatura reducida,  $T_c$  temperatura crítica,  $\nu_r$  volumen específico reducido y  $\nu_c$  volumen específico crítico. Estas ecuaciones establecen que la propiedad reducida para un estado determinado es el valor de esta propiedad en este estado dividido entre el valor de la misma propiedad en el punto crítico.

Si se grafican líneas de  $T_r$  constante en un diagrama de  $Z$  contra  $P_r$  se obtiene un diagrama como el de la Figura 2.3. Lo sorprendente es que cuando esos diagramas de  $Z$  contra  $P_r$  se construyen para diferentes sustancias todos ellos coinciden bastante bien, en especial cuando las sustancias tienen moléculas simples, esencialmente esféricas. Las correlaciones para las sustancias con moléculas más complicadas se aproximan

razonablemente, excepto cerca de la saturación o en este punto, o bien, a densidad elevada.



**Figura 2.3.** Comparación de factores Z para varios gases.

Fuente: Cengel y Boles (2006).

Así pues, la Figura 2.3 en realidad es un diagrama generalizado para las moléculas simples, lo cual significa que representa el comportamiento promedio de diversas sustancias simples. Cuando se utiliza un diagrama de este tipo para una sustancia en particular, los resultados tendrán cierto grado de error. Por otra parte, si se requiere información de la relación  $P - v - T$ , para una sustancia en una región en donde no se han hecho mediciones experimentales, este diagrama general de compresibilidad dará resultados razonablemente exactos. Sólo es necesario conocer la presión crítica y la temperatura crítica para utilizar esta gráfica básica generalizada.

Según Wark y Richards (2001) el factor  $Z$  para todos los gases es aproximadamente el mismo a iguales presión y temperatura reducidas, excepto en las cercanías del estado crítico, lo cual recibe el nombre de principio de estados correspondientes (*PEC*); algebraicamente, se escribe como lo indica la Ecuación 2.7.

$$Z = f(P_r, T_r) \quad (2.7)$$

donde la función  $f$  es la misma para todos los gases. Obviamente, esto no es vigente para el estado crítico, donde  $P_r = 1$  y  $T_r = 1$ , porque por encima de  $Z_c$ , no es la misma para todos los gases. Sin embargo, para estados muy alejados del estado crítico, este factor de compresibilidad generalizado tiende a resultados precisos.

Wark y Richards (2001) de la carta de compresibilidad generalizada hacen las observaciones siguientes:

- ✓ A presiones muy bajas ( $P_r \ll 1$ ), los gases se comportan como un gas ideal sin considerar la temperatura.
- ✓ A temperaturas altas ( $T_r > 2$ ), es posible considerar con buena precisión el comportamiento de gas ideal, independientemente de la presión (excepto cuando  $P_r \gg 1$ ).
- ✓ La desviación de un gas respecto al comportamiento de gas ideal es mayor cerca del punto crítico.

### 2.2.3 Ecuaciones de estado para los gases en condiciones reales.

Según Smith, *et al.* (2007) si una ecuación de estado representa el comportamiento  $P$  v  $T$  para una sustancia, debe abarcar un amplio intervalo de presiones y temperaturas. Aún así, no debe ser tan compleja como para presentar grandes dificultades numéricas o analíticas para su aplicación. Las ecuaciones polinomiales que son cubicas en el volumen molar ofrecen un compromiso entre la generalidad y la simplicidad adecuadas

para muchos propósitos. De hecho, las ecuaciones cúbicas son las más sencillas, pero capaces de representar el comportamiento tanto de la fase líquida como la de vapor.

Smith, *et al.* (2007) indican que la Ecuación 2.8 es una ecuación de estado cúbica genérica bastante útil.

$$P = \frac{\bar{R} \cdot T}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + \epsilon \cdot b)(v - \sigma \cdot b)} \quad (2.8)$$

Para una ecuación conocida,  $\epsilon$  y  $\sigma$  son constantes adimensionales, iguales para todas las sustancias, mientras que los parámetros  $a(T)$  y  $b$  dependen de la sustancia. La dependencia de  $a(T)$  con la temperatura se especifica para cada ecuación de estado. Smith, *et al.* (2007) señalan las Ecuaciones 2.9 y 2.10 para el cálculo de  $a(T)$  y  $b$ .

$$a(T) = \Psi \frac{\alpha(T_r) \bar{R}^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.9)$$

$$b = \Omega \frac{\bar{R} T_c}{P_c} \quad (2.10)$$

En estas ecuaciones  $\Psi$  y  $\Omega$  son constantes adimensionales e independientes de la sustancia, que se determinan para una ecuación en particular a partir de los valores asignados a  $\epsilon$  y  $\sigma$ .

A continuación se considerarán algunas ecuaciones cúbicas particulares y útiles para los gases en condiciones reales en los que la Ecuación 2.1 es inexacta, y para los que no hay disponibles tablas de propiedades extensas.

### 2.2.3.1 Ecuación de Van der Waals.

Van der Waals (1873) propuso una ecuación de estado que era un intento de corregir la ecuación del gas ideal, de modo que fuese aplicable a gases reales. Según Wark y Richards (2001) tomando como base la teoría elemental de la cinética, se considera que

las partículas son masas puntuales y que no hay fuerzas intermoleculares entre ellas. Sin embargo, al aumentar la presión en un sistema gaseoso, el volumen ocupado por las partículas pasa a ser una parte significativa del volumen total. Además, en estas condiciones, las fuerzas de atracción intermoleculares se hacen importantes. Para contabilizar el volumen ocupado por las partículas, Van der Waals propuso reemplazar el volumen específico de la ecuación de gas ideal por el término  $v-b$ . También, la presión ideal se sustituyó por el término  $P+a/v^2$ . La constante  $b$  es el covolumen de las partículas y la constante  $a$  es una medida de las fuerzas de atracción. La Ecuación 2.11 es la llamada ecuación de Van der Waals.

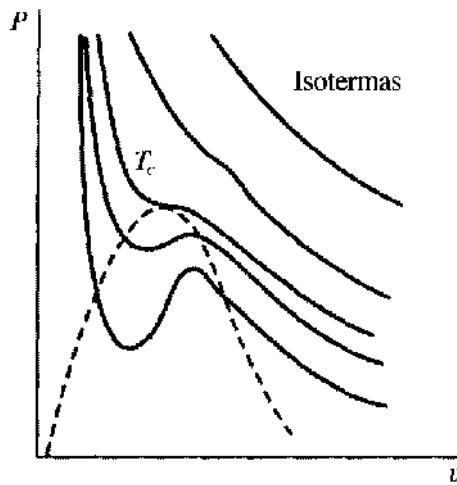
$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \bar{R}T \quad (2.11)$$

Tanto  $a$  como  $b$  tienen unidades que deben ser coherentes con las utilizadas para  $P$ ,  $v$  y  $T$ . Cuando la presión tiende a cero y el volumen específico tiende a infinito, los términos correctivos son despreciables y la ecuación se reduce a la Ecuación 2.1. Empíricamente se observa que al aumentar la presión, el término  $a/v^2$  se suele hacer importante antes que el factor de corrección  $b$ .

Wark y Richards (2001) señalan que la ecuación de Van der Waals (*VdW*) funciona moderadamente bien. No obstante, para aumentar la precisión es necesario determinar distintos pares de constantes  $a$  y  $b$  para regiones particulares de presión y temperatura. Para evitar esta situación, se utiliza un método de evaluar un único par de constantes basado en el hecho experimental que para cualquier gas, en un diagrama  $Pv$ , la isotermia crítica tiene un punto de inflexión en el estado crítico. Este fenómeno se muestra en la Figura 2.4, en la que se representan isotermas típicas basadas en la ecuación *VdW*. La curva señalada con  $T_c$  es la isotermia crítica y representa bastante bien los datos experimentales reales. Este punto de inflexión en el estado crítico se expresa matemáticamente mediante las relaciones siguientes:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c} = 0 \quad y \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0$$

Las relaciones anteriores permiten evaluar las constantes de cualquier ecuación de estado de dos constantes. Por ejemplo, las constantes de Van der Waals  $a$  y  $b$  pueden determinarse ahora mediante este método.



**Figura 2.4.** Isotermas de un gas de Van der Waals en un diagrama  $PvT$ .

Fuente: Wark y Richards (2001).

Utilizando como base la Ecuación 2.11, se tienen las Ecuaciones 2.12 y 2.13.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c} = \frac{-\bar{R}T_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \quad (2.12)$$

y

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c} = \frac{2\bar{R}T_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \quad (2.13)$$

El subíndice  $c$  indica que la propiedad debe evaluarse en el estado crítico. Combinando las Ecuaciones 2.12 y 2.13 con la ecuación de estado  $VdW$  se obtienen las expresiones 2.14, 2.15 y 2.16 para el cálculo de  $a$ ,  $b$  y  $Z_c$ .

$$a = \frac{27}{64} \frac{\bar{R}T_c}{P_c} \quad (2.14)$$

$$b = \frac{\bar{R}T_c}{8P_c} \quad (2.15)$$

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{R T_c} = \frac{3}{8} \quad (2.16)$$

Las expresiones anteriores permiten calcular  $a$  y  $b$  a partir de  $P_c$  y  $T_c$ , que se obtienen experimentalmente. Sin embargo, dado que es realmente necesario variar los valores de  $a$  y  $b$  para relacionar con precisión los valores  $PvT$ , el uso de los datos críticos para evaluar las dos constantes conduce a una ecuación de estado de precisión limitada. Otra muestra de ello es el hecho de que según la ecuación  $VdW$  el factor  $Z_c$  es 0,375. Experimentalmente se encuentra que para la mayoría de los gases este término tiene un valor comprendido entre 0,20 y 0,30. Así, en algunas aplicaciones, con la ecuación de  $VdW$  la desviación es significativa. No obstante, tiene interés histórico, ya que es uno de los primeros intentos de corregir la ecuación de gas ideal para predecir el comportamiento del gas real.

Las Ecuaciones 2-17 y 2.18 representan las formas polinómicas de la ecuación de  $VdW$ .

$$v^3 - \left( b + \frac{\bar{R}T}{P} \right) \cdot v^2 + \left( \frac{a}{P} \right) \cdot v - \frac{a \cdot b}{P} = 0 \quad (2.17)$$

$$Z^3 - \left( \frac{b \cdot P}{\bar{R}T} + 1 \right) \cdot Z^2 + \left[ \frac{a \cdot P}{(\bar{R} \cdot T)^2} \right] \cdot Z - \frac{a \cdot b \cdot P^2}{(\bar{R}T)^3} = 0 \quad (2.18)$$

### 2.2.3.2 Ecuación de Redlich-Kwong.

Redlich y Kwong (1949) presentaron la Ecuación 2.19 de dos constantes que es más precisa que la ecuación de Van der Waals sobre un intervalo más amplio, la cual es:

$$P = \frac{\bar{R}T}{(\bar{v} - b)} - \frac{a}{\bar{v}(\bar{v} + b)T^{1/2}} \quad (2.19)$$

Los coeficientes  $a$  y  $b$  en la ecuación de Redlich-Kwong ( $RK$ ) no son los mismos que los de la ecuación de Van der Waals. Las Ecuaciones 2.20 y 2.21 permiten obtener los valores de las dos constantes empíricas a partir de datos de estado crítico.

$$a = 0,427 \frac{\bar{R}^2 T_c^{2,5}}{P_c} \quad (2.20)$$

$$b = 0,0866 \frac{\bar{R} T_c}{P_c} \quad (2.21)$$

Los coeficientes numéricos en estas expresiones, son adimensionales, de forma que pueden utilizarse con cualquier conjunto consistente de unidad.

Las Ecuaciones 2.22 y 2.23 son las formas polinómicas de la ecuación  $RK$ .

$$v^3 - \left( \frac{\bar{R}T}{P} \right) \cdot v^2 + \left( \frac{a/T^{1/2} - b \cdot \bar{R} \cdot T}{P} \right) \cdot v - \frac{a \cdot b}{P \cdot T^{1/2}} = 0 \quad (2.22)$$

$$Z^3 - Z^2 + \left[ \frac{a/T^{1/2} \cdot P}{(\bar{R} \cdot T)^2} - \frac{b \cdot P}{\bar{R} \cdot T} - \left( \frac{b \cdot P}{\bar{R} \cdot T} \right)^2 \right] \cdot Z - \frac{a/T^{1/2} \cdot b \cdot P^2}{(\bar{R}T)^3} = 0 \quad (2.23)$$

### 2.2.3.3 Ecuación de Redlich-Kwong-Soave.

Soave (1972) publicó un perfeccionamiento de la ecuación de estado de *RK*, conocida como ecuación de Redlich-Kwong-Soave (*RKS*), ver Ecuación 2.24, la cual es una ecuación de tres constantes.

$$P = \frac{\bar{R}T}{(\bar{v} - b)} - \frac{a \cdot \alpha}{\bar{v}(\bar{v} + b)} \quad (2.24)$$

donde  $\alpha$  se evalúa con la Ecuación 2.25.

$$\alpha = \left\{ 1 + (0,48508 + 1,55171 \cdot \omega - 0,15613 \cdot \omega^2) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right] \right\}^2 \quad (2.25)$$

y  $\omega$ , conocido como factor acéntrico, es una constante para cada gas. En la Tabla 1, del Anexo se dan valores de  $\omega$  para diversas sustancias puras. El exponente de la  $T_c$  del parámetro  $a$  es elevado a la segunda potencia a diferencia del modelo *RK*.

La ecuación 2.26 permite evaluar el factor anterior en el caso del hidrógeno ( $H_2$ ).

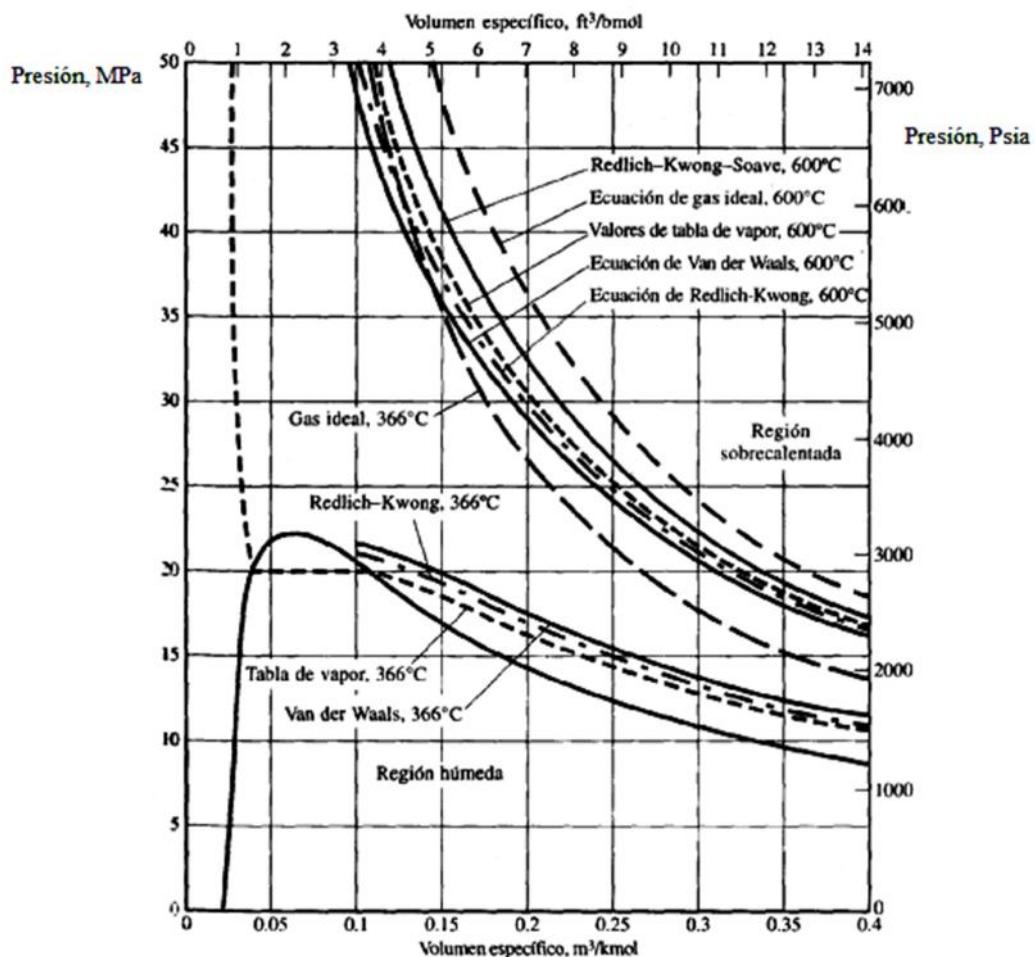
$$\alpha = 1,202 \cdot e^{(-0,30288 \cdot \frac{T}{T_c})} \quad (2.26)$$

Las Ecuaciones 2.27 y 2.28 se le denominan formas polinómicas de la ecuación *RKS*.

$$v^3 - \left( \frac{\bar{R}T}{P} \right) \cdot v^2 + \left( \frac{a \cdot \alpha - b \cdot \bar{R} \cdot T - P \cdot b^2}{P} \right) \cdot v - \frac{a \cdot \alpha \cdot b}{P} = 0 \quad (2.27)$$

$$Z^3 - Z^2 + \left[ \frac{a \cdot \alpha \cdot P}{(\bar{R} \cdot T)^2} - \frac{b \cdot P}{\bar{R} \cdot T} - \left( \frac{b \cdot P}{\bar{R} \cdot T} \right)^2 \right] \cdot Z - \frac{a \cdot \alpha \cdot b \cdot P^2}{(\bar{R}T)^3} = 0 \quad (2.28)$$

La Figura 2.5 muestra la comparación de los resultados de las ecuaciones de Van der Waals, Redlich-Kwong, gas ideal, Redlich-Kwong-Soave y la tabla de vapor.



**Figura 2.5.** Comparación de algunos modelos de ecuaciones de estado para gases en condiciones reales.

Fuente: Jones y Dugan (1997)

#### 2.2.3.4 Ecuación de Peng-Robinson.

Peng-Robinson (1976) publican una ecuación cúbica construida a partir de la ecuación básica de Van der Waals. Fue desarrollada en la década del 70 por Ding-Yu Peng y Donald Baker Robinson. Ding-Yu Peng era alumno de doctorado del Prof. Donald Robinson en la Universidad de Calgary, Canadá. Este trabajo investigativo fue financiado por la Junta Canadiense de Energía (Canadian Energy Board) para

solucionar específicamente sistemas de transporte de gas natural. Finalmente en 1976 se publicó este trabajo.

La ecuación Peng-Robinson (*PR*) se diseñó para satisfacer las metas siguientes:

- ✓ Los parámetros se expresen en términos de propiedades críticas y el factor acéntrico.
- ✓ El modelo debe proveer una exactitud razonable cerca del punto crítico, particularmente para los cálculos del factor de compresibilidad y densidad de líquido.
- ✓ Las reglas de mezclado no deben emplear más que los parámetros de interacción binarios, los cuales deben ser independiente de la temperatura, presión y composición.
- ✓ La ecuación debe ser aplicable a todos los cálculos de propiedades de fluidos en procesos del gas natural.

Gran parte de la ecuación *PR* muestra un desempeño similar a la ecuación *RKS*, aunque es generalmente superior en la predicción de las regiones críticas de fase y de densidades de líquido de cualquier material, especialmente los no polares (ejemplo, las moléculas carbonadas) por lo que es muy aplicada en la industria petrolera del gas natural.

La Ecuación 2.29 es la ecuación de estado de *PR*.

$$P = \frac{\bar{R}T}{v - b} - \frac{a \cdot \alpha}{v(v + b)b(v - b)} \quad (2.29)$$

donde el factor  $\alpha$ ,  $a$  y  $b$  se evalúan a través de las Ecuaciones 2.30, 2.31 y 2.32, respectivamente.

$$\alpha = \left\{ 1 + (0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right] \right\}^2 \quad (2.30)$$

$$a = 0,45724 \cdot \frac{(\bar{R}T_c)^2}{P_c} \quad (2.31)$$

$$b = 0,07780 \cdot \frac{\bar{R} \cdot T_c}{P_c} \quad (2.32)$$

Las Ecuaciones 2.33 y 2.34 son las formas polinómicas de la ecuación PR.

$$\begin{aligned} v^3 + \left( b - \frac{\bar{R}T}{P} \right) \cdot v^2 + \left[ \frac{a \cdot \alpha - 2 \cdot b \cdot \bar{R} \cdot T}{P} - 3 \cdot b^2 \right] \cdot v \\ + \left[ b^3 + \frac{\bar{R} \cdot T \cdot b^2 - a \cdot \alpha \cdot b}{P} \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned} Z^3 - \left( 1 - \frac{bP}{\bar{R}T} \right) \cdot Z^2 + \left[ \frac{a \cdot \alpha}{(\bar{R} \cdot T)^2} - 3 \cdot \left( \frac{bP}{\bar{R}T} \right)^2 - 2 \cdot \frac{bP}{\bar{R}T} \right] \cdot Z \\ - \left[ \frac{a \cdot \alpha \cdot b \cdot P}{(\bar{R} \cdot T)^3} - \left( \frac{bP}{\bar{R}T} \right)^2 - \left( \frac{bP}{\bar{R}T} \right)^3 \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.34)$$

### 2.2.3.5 Parámetros de la ecuación cúbica genérica.

Las asignaciones numéricas para los parámetros  $\epsilon, \sigma, \Psi$  y  $\Omega$  para las ecuaciones presentadas con anterioridad se proporcionan en la Tabla 2.1. También se dan expresiones para  $(Tr, )$  para las ecuaciones SRK y PR.

## 2.2.4 Ecuaciones empíricas para el modelado de la capacidad calorífica.

La evaluación de la capacidad calorífica de una sustancia requiere el conocimiento de su dependencia con la temperatura. Ésta por lo general, se proporciona por una ecuación empírica, ver Ecuación 2.35.

$$\frac{C_p^0}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (2.35)$$

Los coeficientes A, B , C y D de los polinomios se encuentran en la Tabla 2, del Anexo.

**Tabla 2.1.** Asignación de parámetros para la ecuación cúbica en función de cada ecuación presentada.

<i>EdE</i>	$\sigma$	$\epsilon$	$\alpha$	$\beta$	$(Tr, )$
<b>VdW</b>	0	0	1/8	27/64	1
<b>RK</b>	1	0	0,08664	0,42748	$\frac{-1}{Tr^{1/2}}$
<b>SRK</b>	1	0	0,08664	0,42748	<i>Ec. 2.25,</i> 2.26
<b>PR</b>	$1 + \frac{\bar{\sigma}}{2}$	$1 - \frac{\bar{\sigma}}{2}$	0,07780	0,45724	<i>Ec. 2.30</i>

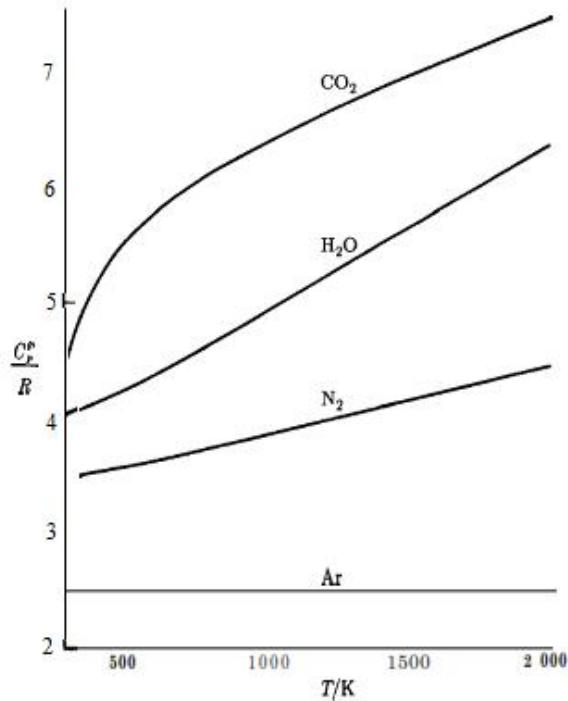
Fuente: Smith, *et al.* (2007)

Como la relación  $C_p/R$  es adimensional, las unidades de  $C_p$  depende de la elección de

$R$ . En la literatura es posible encontrar ecuaciones más exactas pero más complejas.

Las capacidades caloríficas del gas ideal aumentan de manera uniforme conforme se incrementa la temperatura hacia un límite superior, el cual se alcanza cuando se excitan

completamente todos los modos de movimiento molecular de translación, rotación y vibración. En la Figura 2.6 se muestra la influencia de la temperatura en algunos gases.



**Figura 2.6.** Capacidades caloríficas en condiciones ideales para el argón, nitrógeno, agua y dióxido de carbono.

Fuente: Smith, *et al.* (2007)

## 2.2.5 Propiedades residuales.

Según Smith, *et al.* (2007) se definen como la diferencia medida entre el comportamiento de una propiedad real, en un estado definido por temperatura y presión y su comportamiento equivalente en la condición de gas ideal a la misma temperatura

y presión. La Ecuación 2.36 es la definición algebraica para la propiedad residual genérica.

$$M^R = M - M^o \quad (2.36)$$

donde  $M$  es el valor molar de cualquier propiedad termodinámica extensiva,  $M^R$  es el valor residual es esa propiedad y  $M^o$  es el valor de la propiedad en condición ideal. Cabe mencionar que  $M$  y  $M^o$ , la propiedad real e ideal del gas, se evalúan a la misma temperatura y presión.

Para Smith, *et al.* (2007), las Ecuaciones 2.37, 2.38 y 2.39 permiten evaluar entalpía.

$$H^R = H - H^o \quad (2.37)$$

donde:

$$\frac{H^o}{R} = A \cdot T_0 \cdot (\tau - 1) + \frac{B}{2} \cdot T_0^2 \cdot (\tau^2 - 1) + \frac{C}{3} \cdot T_0^3 \cdot (\tau^3 - 1) + \frac{D}{T_0} \cdot \left( \frac{\tau - 1}{\tau} \right) \quad (2.38)$$

$$\frac{H^R}{\bar{R} \cdot T} = Z - 1 + T_r \cdot \left( \frac{dq}{dT_r} \right)_I \quad (2.39)$$

donde  $\tau = T/T_0$ .

y para la entropía, se tienen las Ecuaciones 2.40, 2.41 y 2.42.

$$S^R = S - S^o \quad (2.40)$$

$$\frac{S^o}{R} = A \cdot \ln(\tau) + \left[ B \cdot T_0 + \left( C \cdot T_0^2 + \frac{D}{\tau^2 \cdot T_0^2} \right) \left( \frac{\tau + 1}{2} \right) \right] (\tau - 1) \quad (2.41)$$

$$\frac{s^R}{\bar{R}} = \ln(Z - \beta) + \left( q + T_r \frac{dq}{dT_r} \right) \cdot I \quad (2.42)$$

Los parámetros  $q$ , e  $I$  en las Ecuaciones anteriores se pueden determinar a través de las Ecuaciones que van desde la 2.43 hasta la 2.46.

$$q = \frac{a(T)}{b\bar{R}T} \quad (2.43)$$

$$q = -\frac{\alpha(T_r)}{T_r} \quad (2.44)$$

$$\beta = \frac{bP}{\bar{R}T} \quad (2.45)$$

$$\beta = \frac{P_r}{T_r} \quad (2.46)$$

Señala Smith, *et al.* (2007) que el cálculo del parámetro  $I$  depende de la relación entre  $\epsilon$  y  $\sigma$ ; así se establecen los siguientes dos casos:

**Caso  $\epsilon \neq \sigma$ :**

$$I = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \left( \frac{Z + \sigma\beta}{Z + \epsilon\beta} \right) \quad (2.47)$$

**Caso  $\epsilon = \sigma$ :**

$$I = \frac{\beta}{Z + \epsilon\beta} \quad (2.48)$$

### 2.2.6 Fugacidad y coeficiente de fugacidad.

Smith, *et al.* (2007) indican que la aplicación del criterio de equilibrio químico se facilita mediante la introducción de la *fugacidad*, una propiedad que toma la función del potencial químico  $\mu_i$  pero que no muestra las características menos deseables pues el potencial químico se define con relación a la energía interna y la entropía. Porque no se conocen los valores absolutos de la energía interna, también se desconocen para  $\mu_i$ . La energía libre de Gibbs se puede evaluar a través de la Ecuación 2.49, según Smith, *et al.* (2007), para un gas ideal.

$$G^o = l(T) + \bar{R}T \ln(P) \quad (2.49)$$

donde  $G^o$  es la energía libre de Gibbs de un gas en condiciones ideales,  $(T)$  es una constante de integración a  $T$  constante que depende de cada especie y es función únicamente de la temperatura.

Para un fluido en condiciones reales se escribe una Ecuación 2.50 que define a la fugacidad  $f$ .

$$G = l(T) + \bar{R}T \ln(f) \quad (2.50)$$

Restando las ecuaciones anteriores, se obtiene la Ecuación 2.51.

$$G - G^o = \bar{R}T \ln\left(\frac{f}{P}\right) \quad (2.51)$$

De acuerdo con la definición de la Ecuación 2.36,  $G - G^o$  se refiere a la energía de Gibbs residual  $G^R$ ; como lo indicado en la Ecuación 2.52.

$$G^R = \bar{R}T \ln\phi \quad (2.52)$$

donde la relación adimensional  $f/P$  se define como otra propiedad, ver Ecuación 2.53, el coeficiente de fugacidad representado por el símbolo  $\phi$ .

$$\phi = \left(\frac{f}{P}\right) \quad (2.53)$$

La Ecuación 2.54 resulta de relacionando  $\ln\phi$  con  $G^R$ .

$$\ln\phi = \int_{P=0}^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (2.54)$$

La Ecuación 2.55 permite la evaluación del coeficiente de fugacidad a través de las ecuaciones cúbicas de estado.

$$\ln\phi = (Z - 1) - \ln(Z - \beta) - q \cdot I \quad (2.55)$$

### 2.2.7 Composición de una mezcla de gases.

Según Cengel y Boles (2006) para determinar las propiedades de una mezcla es necesario conocer la composición de la mezcla, así como las propiedades de los componentes individuales. Hay dos maneras de describir la composición de una mezcla: ya sea mediante la especificación del número de moles de cada componente, método que recibe el nombre de **análisis molar**, o mediante la especificación masa de cada componente, denominado **análisis gravimétrico**. En este trabajo se considera al primero.

Considere una mezcla de gas compuesta de  $n$  componentes. El número de moles de la mezcla  $N_m$  es la suma del número de moles de los componentes individuales, ver Ecuación 2.56.

$$N_m = \sum_{i=1}^n N_i \quad (2.56)$$

La Ecuación 2.57 permite calcular la relación entre el número de moles de un componente y el número de moles de la mezcla; a esta relación se le denomina **fracción molar y**.

$$y_i = \frac{N_i}{N_m} \quad (2.57)$$

Según Cengel y Boles (2006), la Ecuación 2.58 verifica que la suma de las fracciones molares para una mezcla es igual a 1.

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1 \quad (2.58)$$

La masa de una sustancia puede expresarse en términos del número de moles  $N$  y la masa molar  $M$  de la sustancia como  $m = NM$ . Entonces, la **masa molar aparente** y la **constante de gas** de una mezcla se evalúan a través de las Ecuaciones 2.59 y 2.60, respectivamente.

$$M_m = \sum_{i=1}^n y_i M_i \quad (2.59)$$

$$R_m = \frac{\bar{R}}{M_m} \quad (2.60)$$

### 2.2.8 Comportamiento $P-v-T$ de mezclas de gases ideales y reales.

Para Smith, *et al.* (2007) un gas ideal se caracteriza como aquel cuyas moléculas se encuentran lo suficientemente alejadas, de forma tal que el comportamiento de una molécula no afecta la presencia de las otras. También se mencionó que los gases reales

se aproximan mucho a este comportamiento cuando se encuentran a baja presión o a altas temperaturas respecto de sus valores de punto crítico.

De igual forma Smith, *et al.* (2007) indica que cuando se mezclan dos o más gases ideales, y el comportamiento de una molécula no se afecta por la presencia de las otras moléculas similares o diferentes, en consecuencia, una mezcla no reactiva de gases ideales se comportará también como un gas ideal. El aire por ejemplo se trata convenientemente como un gas ideal en el intervalo donde el nitrógeno y el oxígeno se comportan como gases ideales. Sin embargo, cuando una mezcla de gases está compuesta por gases reales (no ideales), la predicción del comportamiento  $P\text{-}v\text{-}T$  de la mezcla se vuelve compleja.

### **2.2.8.1 Mezcla de gases ideales.**

Para Van Wylen, *et al.* (2002) la predicción del comportamiento  $P\text{-}v\text{-}T$  de mezclas de gas suele basarse en dos modelos: la ley de Dalton de las presiones aditivas y la ley de Amagat de volúmenes aditivos. Las leyes de Dalton y Amagat, ver Ecuaciones 2.61 y 2.62, respectivamente; se cumplen con exactitud en mezclas de gases ideales, pero sólo como aproximación en mezclas de gases reales. Esto se debe a las fuerzas intermoleculares que pueden ser considerables en gases reales a densidades elevadas. En el caso de gases ideales, estas dos leyes son idénticas y proporcionan resultados idénticos.

$$P_m = \sum_{i=1}^n P_i(T_m, V_m) \quad (2.61)$$

$$V_m = \sum_{i=1}^n V_i(T_m, P_m) \quad (2.62)$$

### 2.2.8.2 Mezcla de gases reales.

Según Van Wylen, *et al.* (2002) la ley de Dalton de las presiones aditivas y la ley de Amagat de los volúmenes aditivos pueden emplearse también en gases reales, a menudo con una precisión razonable. Sin embargo, en este caso los componentes de presión o los componentes de volumen deben evaluarse a partir de relaciones que consideran la desviación de cada componente del comportamiento de gas ideal. Una manera de hacerlo es utilizar ecuaciones de estado más exactas (Van der Waals, Redlich-Kwong y Peng-Robinson, entre otras) en lugar de la ecuación de estado de gas ideal. Otra manera es empleando la Ecuación 2.63 del factor de compresibilidad  $Z$ .

$$Pv = Z\bar{R}T \quad (2.63)$$

Un enfoque para predecir el comportamiento  $P-v-T$  de una mezcla de gases es tratarla como una sustancia pseudopura. Un método de este tipo, propuesto por W. B. Kay en 1936 y llamado la **regla de Kay**, implica el uso de una *presión pseudocrítica*  $P_{c,m}$  y una *temperatura pseudocrítica*  $T_{c,m}$  para la mezcla, ver Ecuaciones 2.64 y 2.65, definidas en términos de las presiones y temperaturas de componentes de la mezcla.

$$P_{c,m} = \sum_{i=1}^n y_i P_{c,i} \quad (2.64)$$

$$T_{c,m} = \sum_{i=1}^n y_i T_{c,i} \quad (2.65)$$

El factor de compresibilidad de la mezcla  $Z_m$  se determina luego con facilidad con estas propiedades pseudocríticas. Según Wark y Richards (2001) el resultado obtenido al utilizar la regla de Kay es exacto dentro de casi 10% sobre un amplio intervalo de temperaturas y presiones, lo que resulta aceptable para la mayor parte de las aplicaciones en la Ingeniería.

Las Ecuaciones que van desde la 2.66 hasta la 2.69 permiten obtener las constantes críticas de la mezcla con mayor exactitud, son las relaciones de Plocke-Knapp (1978).

$$T_{c,m} = \frac{1}{v_{c,m}^{1/4}} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j v_{cij}^{1/4} (T_{ci} T_{cj})^{1/2} \quad (2.66)$$

$$P_{c,m} = \frac{(0,2905 - 0,085 \sum_{i=1}^n y_i w_i) \cdot \bar{R} \cdot T_{c,m}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j \cdot v_{cij}} \quad (2.67)$$

$$v_{c,m} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j \left( v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3} \right)^3 \quad (2.68)$$

$$v_{cij} = \left( \frac{v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (2.69)$$

Según Smith *et al.* (2007) otra manera de tratar una mezcla de gases es determinar los coeficientes constantes  $a_m$  y  $b_m$  de la mezcla en términos de los coeficientes componentes  $a_i$  y  $b_i$ . Para esto se utilizan las Ecuaciones 2.70, 2.71 y 2.72 que corresponden a las reglas de mezclado clásicas.

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j a_{ij} \quad (2.70)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n y_i b_i \quad (2.71)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (2.72)$$

donde las expresiones para  $a_i$  y  $b_i$  están dadas en el aparte 2.2.3.

### 2.2.9 Propiedades $C_p$ , $h$ , $u$ y $s$ de mezclas de gases: gases ideales y reales.

Según Cengel y Boles (2006) una manera de evaluar las propiedades extensivas de una mezcla no reactiva de gases ideales o gases reales consiste en únicamente sumar las contribuciones de cada componente mezclado. Las mezclas de gases ideales de composición constante se comportan exactamente como los gases puros. En una mezcla de gases ideales las moléculas carecen de alguna influencia entre sí, y cada gas existe de manera independiente de los otros. Debido a eso, la capacidad calorífica del gas ideal de una mezcla es la suma de las capacidades caloríficas ponderadas con la fracción mol de los gases individuales. Entonces, la Ecuación 2.73 permite evaluar la capacidad calorífica molar de una mezcla en el estado ideal.

$$C_{p,m} = \sum_{i=1}^n y_i \cdot C_{p,i} \quad (2.73)$$

las Ecuaciones 2.74, 2.75 y 2.76 permiten evaluar la energía interna, la entalpía y la entropía de una mezcla por unidad de mol de la mezcla.

$$u_m = \sum_{i=1}^n y_i u_i \quad (2.74)$$

$$h_m = \sum_{i=1}^n y_i h_i \quad (2.75)$$

$$s_m = \sum_{i=1}^n y_i s_i \quad (2.76)$$

Según varios autores (Jones y Dugan, 1997; Van Wylen, *et al.* 2002) se pueden relacionar las propiedades energía interna y entalpia a través de la Ecuación 2.77.

$$h = u + Pv \quad (2.77)$$

La Ecuación 2.78 aplica para gases reales, obteniéndose al relacionar las Ecuaciones 2.63 y 2.77.

$$h = u + Z\bar{R}T \quad (2.78)$$



## **CAPÍTULO III**

### **MARCO METODOLÓGICO**

#### **3.1 NIVEL DE LA INVESTIGACIÓN.**

El presente trabajo se enmarca en un tipo de *Proyecto Factible* pues consiste en la investigación, elaboración y desarrollo de una propuesta de un modelo operativo viable para solucionar problemas relacionados con la estimación de las propiedades termodinámicas de mezclas de los gases utilizando modelos teóricos.

El proyecto también puede clasificarse, según el nivel de conocimientos que se adquieren, como *descriptivo* porque se pretende caracterizar los estados termodinámicos de las mezclas de los gases en condiciones reales con el fin de establecer su comportamiento ante variaciones de algunos parámetros característicos, tales como: Presión, Temperatura o volumen específico.

#### **3.2 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN.**

El diseño de la presente investigación se enmarca en el tipo *documental* pues se basará en la obtención de datos, modelos y resultados provenientes de materiales impresos en textos o en artículos especializados en el área.

Para la obtención de los objetivos específicos se plantea el conjunto siguiente de fases metodológicas, las cuales representan las actividades a seguir:

### **3.2.1 Fase I. Identificación de los modelos para las propiedades termodinámicas de mezclas de gases en condiciones reales.**

En primera instancia se realizará una recopilación bibliográfica relacionada con los fundamentos teóricos de las mezclas de los gases en referencia a modelos matemáticos para el cálculo de propiedades; así como las reglas de mezclado en textos especializados. También se recopilarán los resultados publicados con el fin de validar los resultados suministrados por la herramienta computacional.

### **3.2.2 Fase II. Diseño del algoritmo de cálculo.**

De manera lógica y secuencial se procederá a ordenar los modelos matemáticos que permitirán caracterizar las propiedades termodinámicas de las mezclas de gases en condiciones reales.

El procedimiento general consistirá en:

#### ***Entrada:***

Seleccionar los gases presentes en la mezcla y la masa molar de cada componente.

Definir la condición termodinámica de la mezcla con dos propiedades termodinámicas como: Presión y Temperatura o Presión y volumen específico o Temperatura y volumen específico.

Seleccionar el modelo a utilizar para la estimación del resto de propiedades termodinámicas.

***Procesamiento:***

Utilizando el modelo seleccionado, estimar el conjunto de propiedades termodinámicas como: Presión, Temperatura, volumen específico y factor de compresibilidad de la mezcla.

Utilizando el modelo seleccionado, estimar el conjunto de propiedades termodinámicas como: entalpía específica, entropía específica, energía interna específica y fugacidad de la mezcla.

***Salida:***

Reporte impreso y en digital de las propiedades de la mezcla de gases.

**3.2.3 Fase III. Implementación del algoritmo de cálculo en un lenguaje de programación.**

Para establecer el algoritmo de cálculo en un lenguaje de programación, preferiblemente visual, se desarrollarán las siguientes actividades:

- ✓ Selección del lenguaje de programación.
- ✓ Codificación del algoritmo de cálculo.
- ✓ Interconexión de los algoritmos en una estructura principal.
- ✓ Descripción básica de las ventanas de la herramienta computacional.

### **3.2.4 Fase IV. Validación de los resultados de la herramienta computacional.**

Posterior al diseño e implantación de la codificación se procederá a validar los resultados aportados por la herramienta computacional de la forma siguiente:

- ✓ Contrastar resultados publicados en literatura especializada (tablas y gráficos, entre otros) con los aportados por la herramienta computacional.
- ✓ Resolución de problemas utilizando como herramientas calculadoras, valores de propiedades publicadas en textos y programas comerciales de cálculo; posterior a ello resolver los mismos problemas con la herramienta computacional desarrollada.
- ✓ Análisis de resultados.

### **3.2.5 Fase V. Elaboración del manual del usuario para la herramienta computacional.**

Una vez validada la información aportada por la herramienta computacional, se desarrollará el manual del usuario de dicha herramienta para la correcta utilización del programa de computación.

## **3.3 TÉCNICAS E INSTRUMENTOS DE RECOLECCIÓN DE DATOS.**

Se aplica la documentación directa para la recolección de datos de distintas fuentes validadas.

### **3.4 TÉCNICAS DE PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS DE DATOS.**

Las variables involucradas en el estudio se modelaron utilizando las ecuaciones y las expresiones matemáticas establecidas en el marco teórico. Para la utilización de esos modelos se empleará la herramienta de cálculo desarrollada. Posteriormente, para el análisis de los resultados de la herramienta computarizada se compararon con los resultados publicados en literatura especializada y la resolución del ejemplo propio.

### **3.5 ASPECTOS ADMINISTRATIVOS.**

A continuación se mencionan los aspectos administrativos de mayor relevancia en el presente trabajo:

#### **3.5.1 Recursos materiales.**

- ✓ Un equipo de computación.
- ✓ Lenguajes de programación, diseño de imágenes y edición de documentos de texto.
- ✓ Artículos generales de oficina.

#### **3.5.2 Recursos humanos.**

- ✓ Asesor técnico de programación.
- ✓ Asesor especialista en el área de gases y mezclas de gases.
- ✓ Asesor metodológico.



## **CAPÍTULO IV**

### **DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN**

#### **4.1 IDENTIFICACIÓN DE LOS MODELOS PARA LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE MEZCLAS DE GASES EN CONDICIONES REALES.**

Los fundamentos teóricos para el desarrollo de la herramienta computacional se encuentran en el Capítulo II. Se elaboró una búsqueda de información relevante en la literatura especializada sobre el comportamiento de las propiedades termodinámicas como: presión, temperatura, volumen específico, factor de compresibilidad, entalpía, energía interna, entropía y fugacidad de las mezclas de gases en condiciones reales.

#### **4.2 DISEÑO DEL ALGORITMO DE CÁLCULO.**

En este aparte se desarrollan los algoritmos de cálculo, en forma de pseudocódigo, necesarios para estimar las propiedades termodinámicas de las mezclas de gases en condiciones reales.

##### **4.2.1 Algoritmo para la asignación de constantes para los elementos y los compuestos químicos.**

El algoritmo presentado permite cargar al programa de cálculo, los valores para la masa molar  $M$ , factor acéntrico  $w$ , presión crítica  $P_c$ , temperatura crítica  $T_c$ , factor de compresibilidad crítico  $Z_c$  y volumen específico crítico  $v_c$  de los elementos y los compuestos químicos considerados en el presente trabajo. El algoritmo representa un subprograma tipo procedimiento, el cual se denomina `constantesElementos()`.

**Salida:** vectores con constantes elementos y compuestos químicos,  $M()$ ,  $w()$ ,  $Pc()$ ,  $Tc()$ ,  $Zc()$  y  $vc()$ .

**Inicio**

```
' O.Ar 1.CO 2.CO2 3.H2 4.H2O 5.NO 6.NO2 7.N2 8.N2O 9.O2
'Propiedades Criticas: M (g/mol) w Tc(K) Pc(kPa) Zc vc(m3/kmol)
M(0) = 39.948: w(0) = 0: Tc(0) = 150.9: Pc(0) = 48.98 * 100:
Zc(0) = 0.291
vc(0) = 74.6 / 1000
M(1) = 28.01: w(1) = 0.048: Tc(1) = 132.9: Pc(1) = 34.99 *
100: Zc(1) = 0.299
vc(1) = 93.4 / 1000
M(2) = 44.01: w(2) = 0.224: Tc(2) = 304.2: Pc(2) = 73.83 *
100: Zc(2) = 0.274 vc(2) = 94 / 1000
M(3) = 2.016: w(3) = -0.216: Tc(3) = 33.19: Pc(3) = 13.13 *
100: Zc(3) = 0.305 vc(3) = 64.1 / 1000
M(4) = 18.015: w(4) = 0.345: Tc(4) = 647.1: Pc(4) = 220.55 *
100: Zc(4) = 0.229 vc(4) = 55.9 / 1000
M(5) = 30.006: w(5) = 0.583: Tc(5) = 180.2: Pc(5) = 64.8 *
100: Zc(5) = 0.251
vc(5) = 58 / 1000
M(6) = 46.006: w(6) = 0.834: Tc(6) = 431: Pc(6) = 101 * 100:
Zc(6) = 0.47296
vc(6) = 167.8 / 1000
M(7) = 28.014: w(7) = 0.038: Tc(7) = 126.2: Pc(7) = 34 * 100:
Zc(7) = 0.289
vc(7) = 89.2 / 1000
M(8) = 44.013: w(8) = 0.141: Tc(8) = 309.6: Pc(8) = 72.45 *
100: Zc(8) = 0.274 vc(8) = 97.4 / 1000
M(9) = 31.999: w(9) = 0.022: Tc(9) = 154.6: Pc(9) = 50.43 *
100: Zc(9) = 0.288 vc(9) = 73.4 / 1000
```

**Pare**

#### 4.2.2 Algoritmo para la asignación de los coeficientes de la capacidad calorífica para los elementos y los compuestos químicos.

El algoritmo presentado permite cargar al programa de cálculo, los valores de los coeficientes necesarios para el cálculo de la capacidad calorífica isobárica de los elementos y los compuestos químicos considerados en el presente trabajo. También la temperatura máxima de validez de los coeficientes. El algoritmo representa un subprograma tipo procedimiento, el cual se denomina `coeficientesCpElementos()`.

**Salida:** vectores con coeficientes del polinomio de cálculo de capacidad calorífica isobárica elementos y compuestos químicos,  $T_{max}()$ ,  $CpA()$ ,  $CpB()$ ,  $CpC()$ ,  $CpD()$ .

##### **Inicio**

```
'Coeficientes polinomio CP/R validos desde T=298 K hasta Tmax
Tmax(0) = 10000: CpA(0) = 2.5: CpB(0) = 0: CpC(0) = 0: CpD(0) =
0
Tmax(1) = 2500: CpA(1) = 3.376: CpB(1) = 0.557 * 10 ^ -3: CpC(1)
= 0: CpD(1) = -0.031 * 10 ^ 5
Tmax(2) = 2000: CpA(2) = 5.457: CpB(2) = 1.045 * 10 ^ -3: CpC(2)
= 0: CpD(2) = -1.157 * 10 ^ 5
Tmax(3) = 3000: CpA(3) = 3.249: CpB(3) = 0.422 * 10 ^ -3: CpC(3)
= 0: CpD(3) = 0.083 * 10 ^ 5
Tmax(4) = 2000: CpA(4) = 3.47: CpB(4) = 1.45 * 10 ^ -3: CpC(4)
= 0: CpD(4) = 0.121 * 10 ^ 5
Tmax(5) = 2000: CpA(5) = 3.387: CpB(5) = 0.629 * 10 ^ -3: CpC(5)
= 0: CpD(5) = 0.014 * 10 ^ 5
Tmax(6) = 2000: CpA(6) = 4.982: CpB(6) = 1.195 * 10 ^ -3: CpC(6)
= 0: CpD(6) = -0.792 * 10 ^ 5
Tmax(7) = 2000: CpA(7) = 3.28: CpB(7) = 0.593 * 10 ^ -3: CpC(7)
= 0: CpD(7) = 0.04 * 10 ^ 5
```

```

Tmax(8) = 2000: CpA(8) = 5.328: CpB(8) = 1.214 * 10 ^ -3: CpC(8)
= 0: CpD(8) = -0.928 * 10 ^ 5
Tmax(9) = 2000: CpA(9) = 3.639: CpB(9) = 0.506 * 10 ^ -3: CpC(9)
= 0: CpD(9) = -0.227 * 10 ^ 5

```

**Pare**

#### 4.2.3 Algoritmo para la lectura de datos.

Este algoritmo representa un subprograma tipo procedimiento, al cual se le denomina `leerDatos()`, y permite el suministro de los valores necesarios para la estimación del valor de las propiedades termodinámicas; así como la cantidad de moles de cada elemento y compuesto químico presente en la mezcla. Se determinan los moles totales de la mezcla y la fracción molar de cada elemento químico presente.

**Entrada:** opcion

**Salida:**  $T_{mezcla}, P_{mezcla}, V_{mezcla}, \text{moles}(), \text{molestotales}$  y  $y()$

#### **Inicio**

```

Si (opcion=1) entonces
    Leer Tmezcla Y Vmezcla
caso contrario
    Si (opcion=2) entonces
        Leer Pmezcla Y Vmezcla
    Caso contrario
        Leer Tmezcla Y Pmezcla
    Fin si
Fin si
molestotales=0
Desde i=0 hasta 9
    Leer moles(i)
    molestotales=molestotales+moles(i)

```

```

Fin desde i
Desde i=0 hasta 9
    y(i)=moles(i)/molestotales
fin desde i
Pare

```

#### 4.2.4 Algoritmo para el cálculo de las raíces de una ecuación cúbica.

Este algoritmo representa un subprograma tipo función, al cual se le denomina `raizCubicas()`. Su objetivo es la determinación de la raíz mayor de una ecuación cúbica.

**Entrada:**  $a, b, c, d$

**Sálida:**  $raiz$

**Inicio**

```

j=b/a : k=c/a: l=d/a
p= -j^2/3+k : q=2*j^3/27 - k*j/3 + 1
z1= (-q/2 + (q^2/4+p^3/27)^0.5 )^(1/3) + (-q/2 -
(q^2/4+p^3/27)^0.5 )^(1/3)
raizCubicas=z1-j/3
Pare

```

#### 4.2.5 Algoritmo para el cálculo del conjunto $P v TZ$ por VdW.

Este algoritmo representa un subprograma tipo procedimiento, al cual se le denomina `sistemaPvTZ()`. Para la estimación del conjunto de propiedades termodinámicas  $P v TZ$  de la mezcla de gases, utilizando las ecuaciones de  $VdW$

**Entrada:**  $Tc(), Pc(), Tmezcla, vmezcla, Pmezcla, opcion$

**Sálida:**  $Zmezcla, a(),b(), am, bm$

```

Inicio
R=8.314
Desde i=0 hasta 9
    a(i)=27/64*(R*Tc(i))^2/Pc(i)
    b(i)=1/8*R*Tc(i)/Pc(i)
Fin desde i
am=0 : bm=0
Desde i=0 hasta 9
    Desde j=0 hasta 9
        am=am+y(i)*y(j)*(a(i)*a(j))^0.5
    Fin desde j
    bm=bm+y(i)*b(i)
Fin desde i
Si (opcion=1) entonces
    Pmezcla=R*Tmezcla/(vmezcla-bm)-am/v^2
Caso contrario
    Si (opcion=2) entonces
        Tmezcla=(Pmezcla+am/vmezcla^2)*(vmezcla-bm)/R
    Caso contrario
        vmezcla=raizCubicas(1,-
            (bm+R*Tmezcla/Pmezcla),am/Pmezcla,-(am*bm/Pmezcla))
        Fin si
    Fin Si
    Zmezcla=Pmezcla*vmezcla/(R*Tmezcla)
Pare

```

#### **4.2.6 Algoritmo para el método de Newton para la ecuación por RK.**

Este algoritmo representa un subprograma tipo función, al cual se le denomina `metNewton2()`. Para la estimación del conjunto de propiedades termodinámicas  $P$  y  $TZ$  de la mezcla de gases, utilizando las ecuaciones de  $RK$

**Entrada:**  $T0$ ,  $vmezcla$ ,  $Pmezcla$ ,  $am$ ,  $bm$

**Sálida:** *Tmezcla*

**Inicio**

```
a=Pmezcla: b=R/(vmezcla-bm) : c=am/(vmezcla*(vmezcla+bm))
funcion=b*T0-c*T0^(-0.5)-a
Hacer mientras ( funcion >1*10^-10 )
    dfuncion=b+0.5*c*T0^(-3/2)
    T0=T0-funcion/dfuncion
    funcion=b*T0-c*T0^(-0.5)-a
Fin hacer mientras
metNewton2=T0
Pare
```

#### 4.2.7 Algoritmo para el cálculo del conjunto *P v TZ* por RK.

Este algoritmo representa un subprograma tipo procedimiento, al cual se le denomina *sistemaPvTZ2()*. Para la estimación del conjunto de propiedades termodinámicas *P v TZ* de la mezcla de gases, utilizando las ecuaciones de *RK*

**Entrada:** *Tc()*, *Pc()*, *Tmezcla*, *Vmezcla*, *Pmezcla*, *opcion*

**Sálida:** *Zmezcla*, *a()*, *b()*, *am*, *bm*

**Inicio**

```
R=8.314
Desde i=0 hasta 9
    a(i)=0.4275*R^2*Tc(i)^2.5/Pc(i)
    b(i)=0.0867*R*Tc(i)/Pc(i)
Fin desde i
am=0 : bm=0
Desde i=0 hasta 9
    Desde j=0 hasta 9
```

```

am=am+y(i)*y(j)*(a(i)*a(j))^0.5
Fin desde j
bm=bm+y(i)*b(i)
Fin desde i
Si (opcion=1) entonces
    Pmezcla=R*Tmezcla/(vmezcla-bm)-
    am/(Tmezcla^0.5*vmezcla*(vmezcla+bm))
Caso contrario
    Si (opcion=2) entonces
        T0=(Pmezcla*vmezcla/R
        Tmezcla=metNewton2(T0,am,bm, Pmezcla, vmezcla)
    Caso contrario
        vmezcla=raizCubicas(1,-
        (bm+R*Tmezcla/Pmezcla),am/Pmezcla*Tmezcla^0.5,-
        (am*bm/(Pmezcla*Tmezcla^0.5)))
    Fin si
Fin Si
Zmezcla=Pmezcla*vmezcla/(R*Tmezcla)
Pare

```

#### 4.2.8 Algoritmo para el método de Newton para la ecuación por RKS.

Este algoritmo representa un subprograma tipo función, al cual se le denomina `metNewton3()`. Para la estimación del conjunto de propiedades termodinámicas  $P$  y  $TZ$  de la mezcla de gases, utilizando las ecuaciones de  $RKS$

**Entrada:**  $T0, w(), Tc(), Pc() vmezcla, Pmezcla, bm$

**Sálida:**  $Tmezcla, a(), am$

**Inicio**

$h=0.0001$

```

Desde i=0 hasta 9
alpha=(1+(0.48508+1.55171*w(i)-0.15613*w(i)^2)*(1-
(T0/Tc(i))^0.5)^2
a(i)=0.4275*R^2*Tc(i)^2/Pc(i)*alpha
Fin desde i
am=0
Desde i=0 hasta 9
Desde j=0 hasta 9
am=am+y(i)*y(j)*(a(i)*a(j))^0.5
Fin desde j
Fin desde i
a=Pmezcla: b=R/(vmezcla-bm) : c=am/(vmezcla*(vmezcla+bm))
funcion=b*T0-c-a
Hacer mientras ( funcion >1*10^-10 )
Desde i=0 hasta 9
alpha=(1+(0.48508+1.55171*w(i)-0.15613*w(i)^2)*(1-
((T0+h)/Tc(i))^0.5)^2
a(i)=0.4275*R^2*Tc(i)^2/Pc(i)*alpha
Fin desde i
am=0
Desde i=0 hasta 9
Desde j=0 hasta 9
am=am+y(i)*y(j)*(a(i)*a(j))^0.5
Fin desde j
Fin desde i
c=am/(vmezcla*(vmezcla+bm))
funcionconh=b*(T0+h)-c-a
dfuncion=(funcionconh-funcion)/h
T0=T0-funcion/dfuncion
Desde i=0 hasta 9

```

```

alpha=(1+(0.48508+1.55171*w(i)-0.15613*w(i)^2)*(1-
((T0)/Tc(i))^0.5)^2
a(i)=0.4275*R^2*Tc(i)^2/Pc(i)*alpha
Fin desde i
am=0
Desde i=0 hasta 9
    Desde j=0 hasta 9
        am=am+y(i)*y(j)*(a(i)*a(j))^0.5
    Fin desde j
Fin desde i
c=am/(vmezcla*(vmezcla+bm))
funcion=b*T0-c-a
Fin hacer mientras
metNewton3=T0
Pare

```

#### 4.2.9 Algoritmo para el cálculo del conjunto $P$ v $T Z$ por RKS.

Este algoritmo representa un subprograma tipo procedimiento, al cual se le denomina `sistemaPvTZ3()`. Para la estimación del conjunto de propiedades termodinámicas  $P$  v  $T Z$  de la mezcla de gases, utilizando las ecuaciones de *RKS*

**Entrada:**  $Tc()$ ,  $Pc()$ ,  $Tmezcla$ ,  $vmezcla$ ,  $Pmezcla$ , *opcion*

**Salida:**  $Zmezcla$ ,  $a()$ ,  $b()$ ,  $am$ ,  $bm$

#### Inicio

```

R=8.314
bm=0
Desde i=0 hasta 9
    b(i)=0.0867*R*Tc(i)/Pc(i)
    bm=bm+y(i)*b(i)

```

```

Fin desde i

Si (opcion 2) entonces
    Desde i=0 hasta 9
        alpha=(1+(0.48508+1.55171*w(i)-
        0.15613*w(i)^2)*(1-(Tmezcla/Tc(i))^0.5)^2
        a(i)=0.4275*R^2*Tc(i)^2/Pc(i)*alpha
    Fin desde i
    am=0
    Desde i=0 hasta 9
        Desde j=0 hasta 9
            am=am+y(i)*y(j)*(a(i)*a(j))^0.5
        Fin desde j
    Fin desde i
Fin Si
Si (opcion=1) entonces
    Pmezcla=R*Tmezcla/(vmezcla-bm)-
    am/(vmezcla*(vmezcla+bm))
Caso contrario
    Si (opcion=2) entonces
        T0=(Pmezcla*vmezcla/R
        Tmezcla=metNewton3(T0,am,bm, Pmezcla, vmezcla)
    Caso contrario
        vmezcla=raizCubicas(1,-(R*Tmezcla/Pmezcla),(am-
        bm*R*Tmezcla-Pmezcla*bm^2)/Pmezcla,-
        (am*bm/(Pmezcla)))
    Fin si
Fin Si
Zmezcla=Pmezcla*vmezcla/(R*Tmezcla)
Pare

```

#### 4.2.10 Algoritmo para el método de Newton para la ecuación por PR.

Este algoritmo representa un subprograma tipo función, al cual se le denomina `metNewton4()`. Para la estimación del conjunto de propiedades termodinámicas  $P$  y  $TZ$  de la mezcla de gases, utilizando las ecuaciones de  $PR$

**Entrada:**  $T0, w(), Tc(), Pc() vmezcla, Pmezcla, bm$

**Sálida:**  $Tmezcla, a(), am$

**Inicio**

$h=0.0001$

Desde  $i=0$  hasta 9

$\text{alpha}=(1+(0.37464+1.54226*w(i)-0.26992*w(i)^2)*(1-(T0/Tc(i))^0.5)^2$

$a(i)=0.45724*R^2*Tc(i)^2/Pc(i)*\text{alpha}$

Fin desde i

$am=0$

Desde  $i=0$  hasta 9

Desde  $j=0$  hasta 9

$am=am+y(i)*y(j)*(a(i)*a(j))^{0.5}$

Fin desde j

Fin desde i

$a=Pmezcla: b=R/(vmezcla-bm) : c=am/(vmezcla*(vmezcla+bm) + bm*(vmezcla-bm))$

$funcion=b*T0-c-a$

Hacer mientras ( $funcion > 1*10^{-10}$ )

Desde  $i=0$  hasta 9

$\text{alpha}=(1+(0.37464+1.54226*w(i)-0.26992*w(i)^2)*(1-((T0+h)/Tc(i))^0.5)^2$

$a(i)=0.45724*R^2*Tc(i)^2/Pc(i)*\text{alpha}$

Fin desde i

```

am=0
Desde i=0 hasta 9
    Desde j=0 hasta 9
        am=am+y(i)*y(j)*(a(i)*a(j))^0.5
    Fin desde j
Fin desde i
c=am/(vmezcla*(vmezcla+bm) + bm*(vmezcla-bm))
funcionconh=b*(T0+h)-c-a
dfuncion=(funcionconh-funcion)/h
T0=T0-funcion/dfuncion
Desde i=0 hasta 9
    alpha=(1+(0.37464+1.54226*w(i)-0.26992*w(i)^2)*(1-
(T0/Tc(i))^0.5)^2
    a(i)=0.45724*R^2*Tc(i)^2/Pc(i)*alpha
Fin desde i
am=0
Desde i=0 hasta 9
    Desde j=0 hasta 9
        am=am+y(i)*y(j)*(a(i)*a(j))^0.5
    Fin desde j
Fin desde i
c=am/(vmezcla*(vmezcla+bm) + bm*(vmezcla-bm))
funcion=b*T0-c-a
Fin hacer mientras
metNewton4=T0
Pare

```

#### 4.2.11 Algoritmo para el cálculo del conjunto $P$ v $T Z$ por PR.

Este algoritmo representa un subprograma tipo procedimiento, al cual se le denomina `sistemaPvTZ4()`. Para la estimación del conjunto de propiedades termodinámicas  $P$  v  $T Z$  de la mezcla de gases, utilizando las ecuaciones de  $PR$

**Entrada:**  $Tc()$ ,  $Pc()$ ,  $Tmezcla$ ,  $vmezcla$ ,  $Pmezcla$ , *opcion*

**Sálida:**  $Zmezcla$ ,  $a()$ ,  $b()$ ,  $am$ ,  $bm$

### Inicio

$R=8.314$

$bm=0$

Desde  $i=0$  hasta 9

$b(i)=0.07780*R*Tc(i)/Pc(i)$

$bm=bm+y(i)*b(i)$

Fin desde i

Si (*opcion* 2) entonces

Desde  $i=0$  hasta 9

$\alpha=(1+(0.37464+1.54226*w(i)-$

$0.26992*w(i)^2)*(1-(Tmezcla/Tc(i))^0.5)^2$

$a(i)=0.4275*R^2*Tc(i)^2/Pc(i)*\alpha$

Fin desde i

$am=0$

Desde  $i=0$  hasta 9

Desde  $j=0$  hasta 9

$am=am+y(i)*y(j)*(a(i)*a(j))^0.5$

Fin desde j

Fin desde i

Fin Si

Si (*opcion=1*) entonces

$Pmezcla=R*Tmezcla/(vmezcla-bm)-$

$am/(vmezcla*(vmezcla+bm)+ bm*(vmezcla-bm))$

Caso contrario

Si (*opcion=2*) entonces

$T0=(Pmezcla*vmezcla/R$

$Tmezcla=metNewton4(T0, am, bm, Pmezcla, vmezcla)$

Caso contrario

```

vmezcla=raizCubicas(1,   bm-R*Tmezcla/Pmezcla,   (am-
2*bm*R*Tmezcla)/Pmezcla-3*bm^2,
bm^3+(R*Tmezcla*bm^2-am*bm)/Pmezcla )

Fin si

Fin Si

Zmezcla=Pmezcla*vmezcla/(R*Tmezcla)

Pare

```

#### 4.2.12 Algoritmo para el cálculo de las integrales de entalpía y entropía ideal.

Este algoritmo representa un subprograma tipo procedimiento, al cual se le denomina `hsIdeal()`. Para la estimación de las integrales de entalpía y entropía ideal en función de la capacidad calorífica de cada gas presente en la mezcla.

**Entrada:** `CpA(), CpB(), CpC(), CpD(), y(), moles(), T, P, molestotales`

**Salida:** `h0, s0`

**Inicio**

`T0=298`

`tao=T/T0`

`h0=0: s0=0`

`Desde i=0 hasta 9`

```

I=CpA(i)*T0*(tao-1)+CpB(i)/2*T0^2*(tao^2-
1)+CpC(i)*T0^3*(tao^3-1)+D/T0*((tao-1)/tao)
h0=h0+y(i)*I

```

```

I=CpA(i)*ln(tao)+(CpB(i)*T0+(CpC(i)*T0^2+CpD(i))/(tao^2*T0^2
)*( (tao+1)/2 ) *(tao-1)

```

```

s0=s0+moles(i)*(I-8.314*ln(y(i)))

```

`Fin desde i`

```

s0=s0-8.314*molestotales*ln(P/101.325)

```

**Pare**

#### 4.2.13 Algoritmo para el cálculo de las propiedades residuales por VdW.

Este algoritmo representa un subprograma tipo procedimiento, al cual se le denomina `propiedadesR()`. Para la estimación de las propiedades residuales a través de la ecuación de VdW; también se determina el logaritmo del coeficiente de fugacidad.

**Entrada:**  $am, bm, P, T, Z$

**Sálida:**  $hR, sR, lnfi$

**Inicio**

```
R=8.314
q=am/(bm*R*T)
beta=bm*P/(R*T)
I=beta/Z
hR=(Z-1)+(-q*I)
sR=ln(Z-beta)
Lnfi=(Z-1)-ln(Z-beta)-(q*I)
```

**Pare**

#### 4.2.14 Algoritmo para el cálculo de las propiedades residuales por RK.

Este algoritmo representa un subprograma tipo procedimiento, al cual se le denomina `propiedadesR2()`. Para la estimación de las propiedades residuales a través de la ecuación de RK; también se determina el logaritmo del coeficiente de fugacidad.

**Entrada:**  $am, bm, P, T, Z$

**Sálida:**  $hR, sR, lnfi$

**Inicio**

```
R=8.314
q=am/(bm*R*T^(3/2))
```

```

beta=bm*P / (R*T)
I=ln((Z+beta)/Z)
hR=(Z-1)+(-3/2*q*I)
sR=ln(Z-beta)+(-1/2*q*I)
Lnfi=(Z-1)-ln(Z-beta)-(q*I)
Pare

```

#### **4.2.15 Algoritmo para el cálculo de las propiedades residuales por RKS.**

Este algoritmo representa un subprograma tipo procedimiento, al cual se le denomina `propiedadesR3()`. Para la estimación de las propiedades residuales a través de la ecuación de RKS; también se determina el logaritmo del coeficiente de fugacidad.

**Entrada:**  $am, bm, P, T, Z, Tc, w$

**Salida:**  $hR, sR, Lnfi$

**Inicio**

```

R=8.314
q=am/(bm*R*T)
beta=bm*P / (R*T)
I=ln((Z+beta)/Z)
num1=1,48+1.574*w-0.17*w^2
num2=0,48+1.574*w-0.17*w^2
Factor=0.42748/0.08664*(-num1^2*(T/Tc)^-1+...
...+(num1*num2)*(T/Tc)^-(1/2) )
hR=(Z-1)+(factor*I)
sR=ln(Z-beta)+(q+factor)*I
Lnfi=(Z-1)-ln(Z-beta)-(q*I)
Pare

```

#### **4.2.16 Algoritmo para el cálculo de las propiedades residuales por PR.**

Este algoritmo representa un subprograma tipo procedimiento, al cual se le denomina `propiedadesR4()`. Para la estimación de las propiedades residuales a través de la ecuación de PR; también se determina el logaritmo del coeficiente de fugacidad.

**Entrada:**  $am, bm, P, T, Z, Tc, w$

**Sálida:**  $hR, sR, lnfi$

**Inicio**

```
R=8.314
q=am/(bm*R*T)
beta=bm*P/(R*T)
I=1/(2*2^0.5)*ln((Z+(1+2^0.5)*beta)/(Z+(1-2^0.5)*beta))
num1=1,37464+1.54226*w-0.26992*w^2
num2=0,37464+1.54226*w-0.26992*w^2
Factor=0.45724/0.07780*(-num1^2*(T/Tc)^-1+...
...+(num1*num2)*(T/Tc)^-(1/2))
hR=(Z-1)+(factor*I)
sR=ln(Z-beta)+(q+factor)*I
Lnfi=(Z-1)-ln(Z-beta)-(q*I)
```

**Pare**

#### **4.3 IMPLEMENTACIÓN DEL ALGORITMO DE CÁLCULO EN UN LENGUAJE DE PROGRAMACIÓN.**

Esta fase del trabajo de investigación se compone, en primera instancia de la selección del lenguaje de programación para implementar el algoritmo de cálculo desarrollado, seguido a esto se muestra la secuencia lógica de unión de los algoritmos de cálculo en una estructura principal y para finalizar, se ilustran las ventanas, aplicaciones y potencialidades de la herramienta de cálculo computarizada.

### 4.3.1 Selección del lenguaje de programación.

Dentro de los lenguajes de programación comerciales evaluados para implantar el algoritmo de cálculo, en el presente trabajo se utiliza como lenguaje de programación al software *Visual Basic*, debido principalmente a que el resultado de la programación representa un ambiente amigable y conocido para la gran mayoría de los usuarios de equipos de computación.

### 4.3.2 Interconexión de los algoritmos en una estructura principal.

Se presenta a continuación la estructura lógica y secuencial de los algoritmos indicados en el aparte anterior con el objetivo de estimar las propiedades de las mezclas en condiciones reales.

#### **Inicio**

```
R=8.314
constantesElementos(M, w, Pc, Tc, Zc, vc)
coeficientesCpElementos(Tmax, CpA, CpB, CpC, CpD)
opcion=leerTipodeProblemaPvT
leerDatos(opción,Tmezcla,Pmezcla,vmezcla,moles,molest
otales,y)
opcion2=leerEcuacionCubicaaAplicar
Si (opcion2=1) entonces
    sistemaPvTZ(Tc, Pc, Tmezcla, vmezcla, Pmezcla,
    opción, Zmezcla, a, b, am, bm)
    propiedadesR(am, bm, Pmezcla, Tmezcla, Zmezcla, hR,
    SR, lnfi)
Caso contrario
Si (opcion2=2) entonces
    sistemaPvTZ2(Tc, Pc, Tmezcla, vmezcla, Pmezcla,
    opción, Zmezcla, a, b, am, bm)
```

```

propiedadR2(am, bm, Pmezcla, Tmezcla, Zmezcla,
hR, sR, lnfi)

Caso contrario

Si (opcion2=3) entonces

    sistemaPvTZ3(Tc, Pc, Tmezcla, vmezcla,
Pmezcla, opción, Zmezcla, a, b, am, bm)
    propiedadR3(am, bm, Pmezcla, Tmezcla,
Zmezcla, Tc, w, hR, sR, lnfi)

Caso Contrario

    sistemaPvTZ4(Tc, Pc, Tmezcla, vmezcla,
Pmezcla, opción, Zmezcla, a, b, am, bm)
    propiedadR4(am, bm, Pmezcla, Tmezcla,
Zmezcla, Tc, w, hR, sR, lnfi)

Fin Si

Fin Si

Fin Si

hsIdeal(CpA, CpB, CpC, CpD, y, moles, Tmezcla, Pmezcla,
molestotales, h0, s0)

h=h0+hR

s=s0+sR

u=h-Zmezcla*R*Tmezcla

Imprimir( Pmezcla, vmezcla, Tmezcla, Zmezcla, h, s, u,
lnfi)

Pare

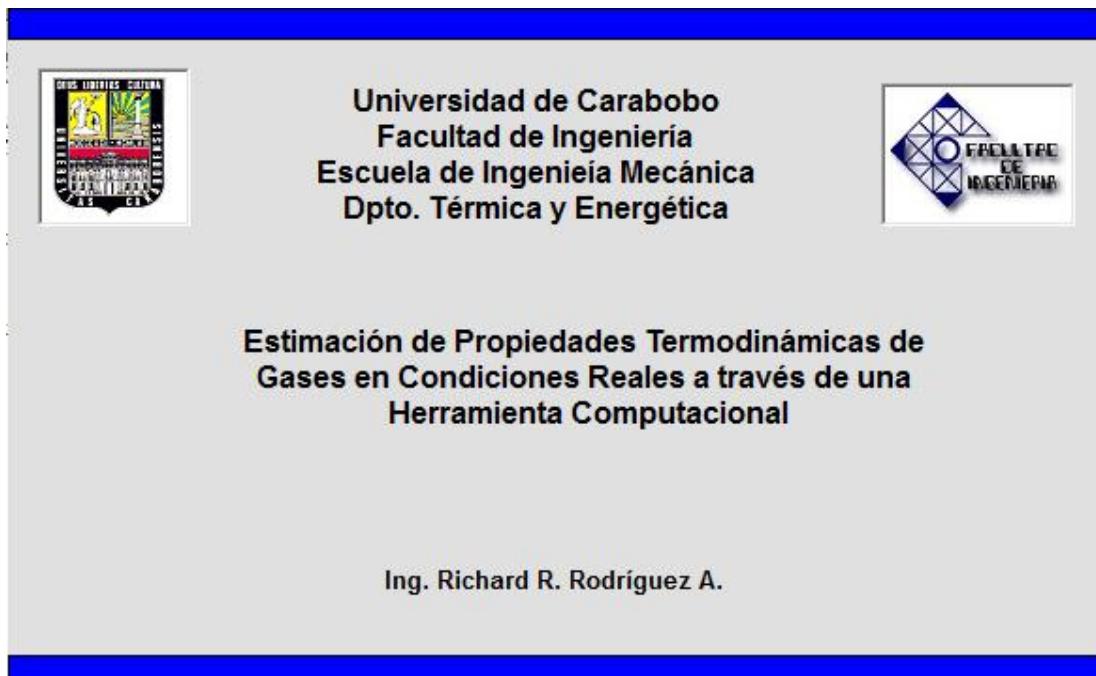
```

#### **4.3.3 Descripción básica de la herramienta computacional desarrollada.**

En este aparte se realiza una breve descripción de las ventanas diseñadas para la herramienta computacional y las distintas aplicaciones que pueden resolverse.

#### **4.3.3.1 Ventana de Presentación.**

En la Figura 4.1 se ilustra la ventana con la presentación del programa de computación. En ella se indica los datos institucionales, el título del trabajo y la identificación del autor.



**Figura 4.1.** Imagen de la Ventana Presentación.

#### **4.3.3.2 Ventana para suministro de datos.**

En la Figura 4.2 se muestra la imagen de la ventana para el suministro de información a la herramienta, principalmente, lo concerniente a la composición y concentración de los elementos y compuesto químicos presentes en la mezcla y la definición de la condición termodinámica de la mezcla.

#### **4.3.3.3 Ventana para cálculos y resultados.**

La imagen presentada en la Figura 4.3 corresponde a una ventana donde se muestra un resumen de la información suministrada, el usuario selecciona el método para la estimación de las propiedades termodinámicas y se presentan los resultados.

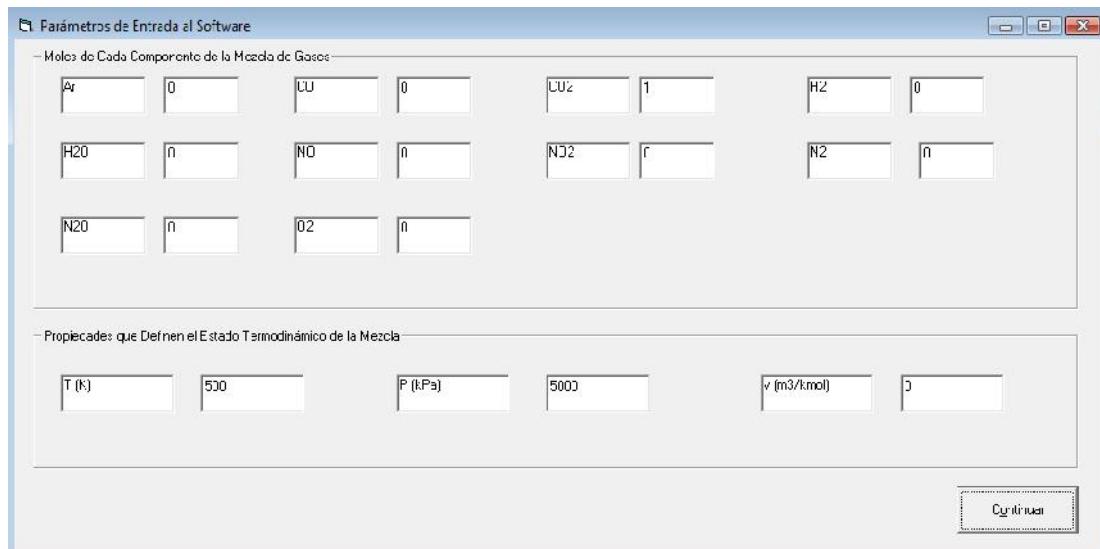


Figura 4.2. Imagen de la ventana de Suministro de Datos.

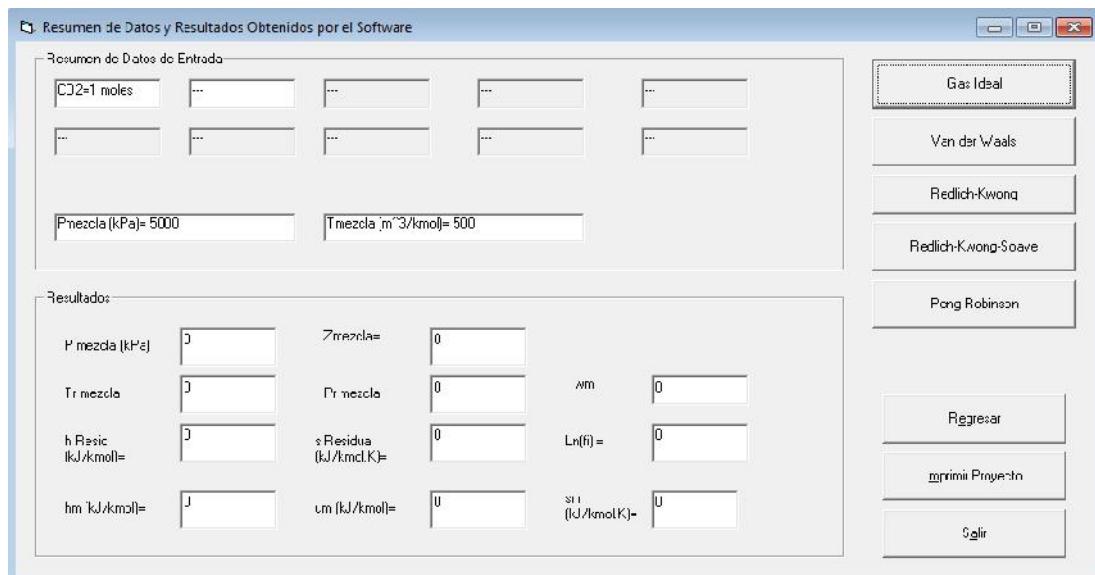


Figura 4.3. Imagen de la ventana desarrollada para seleccionar el método a utilizar y visualizar los resultados.

## 4.4. VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA HERRAMIENTA COMPUTACIONAL.

En esta sección se compararan los resultados publicados en la literatura y los obtenidos con la herramienta computacional.

### 4.4.1 Ejemplos publicados en la literatura.

El ejemplo 11.8 de la publicación presentada por Van Wylen et al. (2002) señala que una mezcla de 59,39% de CO<sub>2</sub> y 40,61% de CH<sub>4</sub> (base molar) se mantiene en 310,94 K y 8.619 kPa (86,19 bar); en estas condiciones el volumen específico se ha medido como 0,2205 m<sup>3</sup>/kmol. Determine el volumen específico calculado con: a)modelo de gas ideal, b)ecuación de Van der Waals, y c)ecuación de Redlich-Kwong. Los resultados se muestran en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Resumen de resultados del ejemplo 1.

Modelo	Experimental	GI	VdW	RK
v(m <sup>3</sup> /kmol)	0,2205	0,300	0,2063	0,2127

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos con la herramienta computacional para el ejemplo 1. En la Tabla 4.3 están los errores relativos de la herramienta computacional con respecto a los publicados.

**Tabla 4.2.** Resumen de resultados con la herramienta computacional para el ejemplo 1.

Modelo	GI	VdW	RK
v(m <sup>3</sup> /kmol)	0,2999	0,2061	0,2128

**Tabla 4.3.** Errores relativos para el ejemplo 1.

<b>Modelo</b>	<b>GI</b>	<b>VdW</b>	<b>RK</b>
<b>Error Teórico (%)</b>	0,033	0,097	0,047
<b>Error Experimental (%)</b>	36	6,53	3,49

Cengel y Boles (2006), en su ejemplo 13.2 indica que se tiene un recipiente rígido que contiene 2 kmol de gas N<sub>2</sub> y 6 kmol de gas CO<sub>2</sub> a 300 K y 15 MPa. Detemine el volumen del recipiente, volumen específico y factor de compresibilidad de la mezcla considerando: a) la ecuación de estado del gas ideal, b) la regla de Kay y el diagrama del factor generalizado de compresibilidad de Nelson-Obert (1954). En la Tabla 4.4 se indican los resultados.

**Tabla 4.4.** Resumen de resultados del ejemplo 2.

<b>Modelo</b>	<b>GI</b>	<b>Kay</b>
<b>V (m<sup>3</sup>)</b>	1,330	0,652
<b>v(m<sup>3</sup>/kmol)</b>	0,16625	0,0815
<b>Z</b>	1	0,49

En la Tabla 4.5 se muestran los resultados obtenidos con la herramienta computacional para el ejemplo 2. En la Tabla 4.6 están los errores relativos de la herramienta computacional con respecto a los publicados.

El ejemplo 13.5 publicado por Cengel y Boles (2006) indica que hay una mezcla de 79% de N<sub>2</sub> y 21% de O<sub>2</sub> en una base molar a 220 K y 10 MPa. Determine la desviación de la entalpía de la mezcla de la condición ideal a través de la regla de Kay y el diagrama generalizado de desviación de entalpía.

**Tabla 4.5.** Resumen de resultados de la herramienta computacional para el ejemplo 2.

Modelo	GI	Kay+RK	VdW	RK
<b>V (m<sup>3</sup>)</b>	1,330	0,6761	0,71757	0,6882
<b>v(m<sup>3</sup>/kmol)</b>	0,16625	0,08452	0,08996	0,08602
<b>Z</b>	1	0,5083	0,5394	0,5173

**Tabla 4.6.** Errores relativos para el ejemplo 2.

Modelo	GI	Kay+RK	VdW	RK
<b>Error v(%)</b>	0	3,7	10,38	5,54
<b>Error Z (%)</b>	0	3,73	10,08	5,57

El resultado de este ejemplo 13.5 es:

$$h - h^o = -1099,11 \text{ kJ/kmol}$$

En la Tabla 4.7 se muestran los resultados obtenidos con la herramienta computacional para el ejemplo 3 y en la Tabla 4.8 se presentan los errores relativos de la herramienta computacional con respecto a los publicados.

**Tabla 4.7.** Resumen de resultados de la herramienta computacional para el ejemplo 3.

Modelo	Kay+VdW	Kay+RK	Kay+RKS
$\frac{\bar{h} - \bar{h}^o}{\bar{h}} \left( \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \right)$	-1.210,912	-1.160,46	-1.188,37

**Tabla 4.8.** Errores relativos para el ejemplo 3.

Modelo	Kay+VdW	Kay+RK	Kay+RKS
<b>Error <math>\frac{\bar{h} - \bar{h}^o}{\bar{h}}</math> (%)</b>	10,17	5,58	8,12

El ejemplo 12.12 publicado por Wark y Richards (2001) señala que una mezcla al 70% de metano y 30% de nitrógeno, en moles, se encuentra al final de un proceso de compresión a 250 K y 10.000 kPa. Calcule la desviación del modelo ideal considerando la regla de Kay y el diagrama generalizado de  $h$ . El resultado es:

$$h - h^o = -1.982,32 \text{ kJ/kmol}$$

En la Tabla 4.9 se muestran los resultados obtenidos con la herramienta computacional para el ejemplo 4 y en la Tabla 4.10 se presentan los errores relativos de la herramienta computacional con respecto a los publicados.

**Tabla 4.9.** Resumen de resultados de la herramienta computacional para el ejemplo 4.

Modelo	RK	RKS	PR	PR+Kay
$\frac{\bar{h} - h^o}{h^o} \left( \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \right)$	-1.830,35	-1.855,98	-1.964,54	-2.005,20
Z	0,7957	0,8175	0,7765	0,7712

**Tabla 4.10.** Errores relativos para el ejemplo 4.

Modelo	RK	RKS	PR	PR+Kay
Error $\frac{\bar{h} - h^o}{h^o} (\%)$	7,66	6,37	0,897	1,15

El ejemplo 6.4 publicado en el texto de Smith, *et al.* (2007) pregunta los valores de la entalpía residual y la entropía residual para el gas n-butano a 500 K y 5.000 kPa, de acuerdo con las ecuaciones de: a)VdW, b)RK, c)RKS, y d)PR. Los resultados se señalan en la Tabla 4.11.

Los resultados obtenidos con la herramienta computacional para el ejemplo 5 y los errores relativos de la herramienta computacional con respecto a los publicados se muestran en las Tablas 4.12 y 4.13, respectivamente.

**Tabla 4.11.** Resumen de resultados del ejemplo 5.

Método	VdW	RK	RKS	PR
<b>Z</b>	0,6608	0,6850	0,7222	0,6907
<b>H<sup>R</sup> (J.mol<sup>-1</sup>)</b>	-3.937	-4.505	-4.824	-4.988
<b>S<sup>R</sup> (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>	-5,424	-6,546	-7,413	-7,426

**Tabla 4.12.** Resumen de resultados de la herramienta computacional para el ejemplo 5.

Método	VdW	RK	RKS	PR
<b>Z</b>	0,6610	0,6854	0,7227	0,6909
<b>H<sup>R</sup> (J.mol<sup>-1</sup>)</b>	-3.935,29	-4.500,85	-4.818,59	-4.984,68
<b>S<sup>R</sup> (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>	-5,4205	-6,5391	-7,4043	-7,4209

**Tabla 4.13.** Errores relativos para el ejemplo 5.

Método	VdW	RK	RKS	PR
<b>Error Z (%)</b>	0,03	0,058	0,069	0,0289
<b>Error H<sup>R</sup> (%)</b>	0,043	0,092	0,11	0,066
<b>Error S<sup>R</sup> (%)</b>	0,064	0,1	0,11	0,068

En el trabajo de Smith, *et al.* (2007) indica en el ejemplo 6.10 que se estime  $v$ ,  $H^R$  y  $S^R$  para una mezcla equimolar de dióxido de carbono y propano a 450 K y 14.000 kPa mediante las correlaciones de Lee-Kesler y la regla de Kay. En este caso publican:

$$Z=0,736$$

$$v=0,1967 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

$$H^R = -4.937 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$S^R = -8,56 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Los resultados obtenidos con la herramienta computacional para el ejemplo 6 y los errores relativos de la herramienta computacional con respecto a los publicados se muestran en las Tablas 4.14 y 4.15, respectivamente.

**Tabla 4.14.** Resumen de resultados de la herramienta computacional para el ejemplo 6.

Método	RK	RKS	PR	PR+Kay
Z	0,7005	0,7674	0,7266	0,7318
v ( $\text{m}^3/\text{kmol}$ )	0,1872	0,2051	0,1942	0,1956
$H^R (\text{J.mol}^{-1})$	-5.044,76	-5.228,76	-5.398,98	-5.009,95
$S^R (\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	-8,2246	-9,2000	-9,1090	-8,4368

**Tabla 4.15.** Errores relativos para el ejemplo 6.

Método	RK	RKS	PR	PR+Kay
Error Z(%)	4,82	4,26	1,27	0,57
Error v(%)	4,83	4,27	1,27	0,56
Error $H^R$ (%)	2,18	5,91	9,36	1,48
Error $S^R$ (%)	3,92	7,47	6,41	1,44

#### 4.4.2 Ejemplo resuelto manualmente.

Se tiene una mezcla a 600 K y 38.750 kPa con la composición molar mostrada en la Tabla 4.16.

Utilizando el modelo de Readlich-Kwong-Soave (RKS) se determina para la mezcla: volumen específico  $v$ , factor de compresibilidad  $Z$ , entalpía ideal  $H^\circ$ , entropía ideal  $S^\circ$ , entalpía residual  $H^R$ , entropía residual  $S^R$ , entalpía real  $H$  y entropía real  $S$ .

Las constantes y parámetros para cada componente se toman de las Tablas 1 y 2 que se ubican en el Anexo.

**Tabla 4.16.** Composición de la mezcla.

<i>Componente</i>	<i>yi (mol/moltotal)</i>
<b>Ar</b>	0,00786
<b>CO</b>	0,07541
<b>CO2</b>	0,01277
<b>H2</b>	0,07008
<b>H2O</b>	0,10575
<b>NO</b>	0,05027
<b>NO2</b>	0,00003
<b>N2</b>	0,63025
<b>N2O</b>	0,00001
<b>O2</b>	0,04757

*Solución:*

Con el modelo RKS se realizan los cálculos siguientes:

- **Cálculo de los parámetros  $fw$  y  $\alpha$ .**

La Ecuación 4.1 permite evaluar el factor  $\alpha$  de la Ecuación 2.24.

$$\alpha = \left\{ 1 + (fw) \cdot \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right] \right\}^2 \quad (4.1)$$

donde el factor  $fw$  se determina a partir de la Ecuación 4.2.

$$fw = 0,48508 + 1,55171 \cdot (w) - 0,15613 \cdot (w)^2 \quad (4.2)$$

Sustituyendo el factor acéntrico  $w$  para el N<sub>2</sub> en la Ecuación 4.2, se obtiene:

$$fw = 0,48508 + 1,55171 \cdot (0,038) - 0,15613 \cdot (0,038)^2$$

$$fw = 0,5438$$

Finalmente, sustituyendo en la Ecuación 4.1 resulta:

$$\alpha = \left\{ 1 + (0,5438) \cdot \left[ 1 - \left( \frac{600}{126,2} \right)^{0,5} \right] \right\}^2$$

$$\alpha = 0,1249$$

Para el cálculo del parámetro  $\alpha$ , en el caso particular del H<sub>2</sub>, se utiliza el modelo presentado en la Ecuación 2.26. Sustituyendo:

$$\alpha = 1,202 \cdot e^{(-0,30288 \cdot \frac{600}{33,19})}$$

$$\alpha = 5,0847 \cdot 10^{-3}$$

En la Tabla 4.17 se muestran los resultados de  $f_w$  y  $\alpha$  para los gases constituyentes de la mezcla.

**Tabla 4.17.** Parámetros  $f_w$  y  $\alpha$  para cada componente de la mezcla.

Componente	$F_w$	$\alpha$
Ar	0,4851	0,2681
CO	0,5592	0,1377
CO <sub>2</sub>	0,8248	0,4441
H <sub>2</sub>	-----	0,0050
H <sub>2</sub> O	1,0018	1,0757
NO	1,3367	0,0105
NO <sub>2</sub>	1,6706	0,4893
N <sub>2</sub>	0,5438	0,1282
N <sub>2</sub> O	0,7008	0,5259
O <sub>2</sub>	0,5191	0,2464

- *Cálculo de los parámetros  $a$  y  $b$  para cada componente de la mezcla.*

Como ejemplo se considera el cálculo para el N<sub>2</sub>. Sustituyendo valores conocidos en las Ecuaciones 4.3 y 2.21, resulta:

$$a = 0,42748 \frac{\bar{R}^2 T_c^2}{P_c} \quad (4.3)$$

$$a = \frac{0,42748 \cdot (8,314 \cdot 126,2)^2}{3400} \cdot 0,1282$$

$$a = 17,7443$$

y

$$b = \frac{0,08664 \cdot 8,314 \cdot 126,2}{3400}$$

$$b = 2,67 \cdot 10^{-2}$$

En la Tabla 4.18 se presentan estos parámetros para el resto de los gases constituyentes de la mezcla.

**Tabla 4.18.** Parámetros  $a$  y  $b$  para cada componente de la mezcla.

<i>Componente</i>	<i>A</i>	<i>b</i>
<b>Ar</b>	36,8340	0,0222
<b>CO</b>	20,5325	0,0274
<b>CO<sub>2</sub></b>	164,4842	0,0297
<b>H<sub>2</sub></b>	0,1248	0,0182
<b>H<sub>2</sub>O</b>	603,4672	0,0211
<b>NO</b>	1,5521	0,0200
<b>NO<sub>2</sub></b>	265,9120	0,0307
<b>N<sub>2</sub></b>	17,7443	0,0267
<b>N<sub>2</sub>O</b>	205,6067	0,0308
<b>O<sub>2</sub></b>	34,5117	0,0221

- *Cálculo de los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $w_m$  para la mezcla.*

Para el cálculo del parámetro  $a$  de la mezcla se determina combinando las Ecuaciones 2.70 y 2.72, obteniéndose la Ecuación 4.4.

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j \sqrt{a_i \cdot a_j} \quad (4.4)$$

Para valores de  $i=2$  y  $j=5$  se tendría lo siguiente:

$$\text{argumento} = (0,07541) \cdot (0,10575) \cdot \sqrt{(20,5325) \cdot (603,4672)}$$

$$\text{argumento} = 0,8877$$

En la Tabla 4.19 se muestran los resultados para este factor.

**Tabla 4.19.** Argumentos  $y_{ij}a_{ij}$  para la mezcla.

$y_{1j}a_{1j}$	$y_{2j}a_{2j}$	$y_{3j}a_{3j}$	$y_{4j}a_{4j}$	$y_{5j}a_{5j}$
0,0023	0,0163	0,0078	0,0012	0,1239
0,0163	0,1168	0,0560	0,0085	0,8877
0,0078	0,0560	0,0268	0,0041	0,4255
0,0012	0,0085	0,0041	0,0006	0,0643
0,1239	0,8877	0,4255	0,0643	6,7486
0,0030	0,0214	0,0103	0,0016	0,1627
2,3337E-05	0,0002	8,012E-05	1,2112E-05	0,0013
0,1266	0,9072	0,4348	0,0657	6,8968
6,8402E-06	4,8997E-05	2,3484E-05	3,5501E-06	0,0004
0,0133	0,0955	0,0458	0,0069	0,7260
<i>sumatoria</i>	<b>0,2945</b>	<b>2,1095</b>	<b>1,0111</b>	<b>0,1528</b>
				<b>16,0372</b>

Posteriormente se realiza la sumatoria de todos los valores indicados en la última fila de la Tabla 4.19 (corresponde a la suma de cada columna) obteniéndose:

$$a = 0,2945 + 2,1095 + 1,0111 + 0,1528 + 16,0372 + 0,3866 + 0,0030$$

$$+ 16,3894 + 0,0009 + 1,7252$$

$$a = 38,1101$$

**Tabla 4.19.** Argumentos  $y_{ij}a_{ij}$  para la mezcla. (Finalización)

	y6j*a6j	y7j*a7j	y8j*a8j	y9j*a9j	y10j*a10j
	0,0030	2,33366E-05	0,1266	6,84015E-06	0,0133
	0,0214	0,0002	0,9072	4,89969E-05	0,0955
	0,0103	8,01204E-05	0,4348	2,3484E-05	0,0458
	0,0016	1,2112E-05	0,0657	3,55012E-06	0,0069
	0,1627	0,0013	6,8968	0,0004	0,7260
	0,0039	3,06377E-05	0,1663	8,98016E-06	0,0175
	3,0638E-05	2,39321E-07	0,0013	7,0147E-08	0,0001
	0,1663	0,0013	7,0483	0,0004	0,7419
	8,9802E-06	7,0147E-08	0,0004	2,05607E-08	4,0071E-05
	0,0175	0,0001	0,7419	4,00715E-05	0,0781
<i>sumatoria</i>	<b>0,3866</b>	<b>0,0030</b>	<b>16,3894</b>	<b>0,0009</b>	<b>1,7252</b>

Para el caso del parámetro  $b$  de la mezcla se calcula en base a la Ecuación 2.71 como se muestra en la Tabla 4.20.

**Tabla 4.20.** Parámetros  $y_i$ ,  $b_i$  y  $y_i b_i$  para los componentes de la mezcla.

<i>Componente</i>	<i>Yi</i>	<i>bi</i>	<i>yi*b</i>
<b>Ar</b>	0,00786	0,0222	0,0002
<b>CO</b>	0,07541	0,0274	0,0021
<b>CO2</b>	0,01277	0,0297	0,0004
<b>H2</b>	0,07008	0,0182	0,0013
<b>H2O</b>	0,10575	0,0211	0,0022
<b>NO</b>	0,05027	0,0200	0,0010
<b>NO2</b>	0,00003	0,0307	9,2216E-07
<b>N2</b>	0,63025	0,0267	0,0169
<b>N2O</b>	0,00001	0,0308	3,0782E-07
<b>O2</b>	0,04757	0,0221	0,0011
<i>Sumatoria=</i>			<b>0,0250</b>

Entonces, el parámetro  $b$  de la mezcla es:

$$b = 2,50 \cdot 10^{-2}$$

Finalmente, el parámetro acéntrico  $w_m$  de la mezcla se obtiene utilizando la Ecuación 4.5. El resumen de los cálculos requeridos se muestra en la Tabla 4.21.

$$w_m = \sum_{i=1}^n y_i w_i \quad (4.5)$$

**Tabla 4.21.** Parámetros  $y_i$ ,  $w_i$  y  $y_i w_i$  para los componentes de la mezcla.

<i>Componente</i>	<i>yi</i>	<i>wi</i>	<i>yi*wi</i>
<b>Ar</b>	0,00786	0	0,0000
<b>CO</b>	0,07541	0,048	0,0036
<b>CO2</b>	0,01277	0,224	0,0029
<b>H2</b>	0,07008	-0,216	-0,0151
<b>H2O</b>	0,10575	0,345	0,0365
<b>NO</b>	0,05027	0,583	0,0293
<b>NO2</b>	0,00003	0,834	0,0000
<b>N2</b>	0,63025	0,038	0,0239
<b>N2O</b>	0,00001	0,141	0,0000
<b>O2</b>	0,04757	0,022	0,0010
<i>Sumatoria=</i>		<b>0,0822</b>	

Por lo tanto, el factor acéntrico de la mezcla es:

$$w_m = 0,0822$$

- *Cálculo del volumen específico v y el factor de compresibilidad Z de la mezcla.*

Sustituyendo valores conocidos en la ecuación 2.27 de RKS se obtiene:

$$\begin{aligned} v^3 - \left( \frac{8,314 \cdot 600}{38750} \right) \cdot v^2 \\ + \left( \frac{38,1101 - 2,50 \cdot 10^{-2} \cdot 8,314 \cdot 600 - 38750 \cdot (2,50 \cdot 10^{-2})^2}{38750} \right) \\ \cdot v - \frac{38,1101 \cdot 2,50 \cdot 10^{-2}}{38750} = 0 \end{aligned}$$

Resolviendo numéricamente, por ejemplo utilizando *Solver* de *Excel*, resultan las raíces siguientes:

$$\text{raíz1}=0,1491 ; \text{raíz2}=0,0102+0,0075i; \text{raíz3}=0,0102-0,0075i$$

Entonces, el volumen específico de la mezcla es:

$$v=0,1491 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

El factor de compresibilidad, según su definición dada por la Ecuación 2.2, se evalúa como:

$$Z = \frac{38750 \cdot 0,1491}{8,314 \cdot 600}$$

$$Z=1,1580$$

- **Cálculo de la temperatura crítica  $T_c$  y relativa de la mezcla  $T_r$ .**

Se estimará el valor del factor excéntrico de la mezcla  $w'_m$ , sin considerar el  $\text{H}_2$ , es decir:

$$w'_m = 0,0822 - (0,07008 \cdot (-0,216))$$

$$w'_m = 0,1003$$

El parámetro  $f'_w$  de la mezcla sin  $H_2$  será:

$$f'_w = 0,48508 + 1,55171 \cdot (0,1003) - 0,15613 \cdot (0,1003)^2$$

$$f'_w = 0,6391$$

Sustituyendo la definición del parámetro  $b$  en la del parámetro  $a$  para la mezcla según la ecuación RKS, se obtiene la Ecuación 4.6:

$$a = \frac{0,42748 \cdot 8,314 \cdot 2,506 \cdot 10^{-2}}{0,08664} \cdot T_c \cdot \{(1 - y_{H_2}) \cdot \alpha_1 + y_{H_2} \cdot \alpha_2\} \quad (4.6)$$

donde:

$$a=38,1101$$

$$\alpha_1 = \left\{ 1 + (0,6391) \cdot \left[ 1 - \left( \frac{600}{Tc} \right)^{0,5} \right] \right\}^2$$

$$\alpha_2 = 1,202 \cdot e^{(-0,30288 \frac{600}{Tc})}$$

$$1 - y_{H2} = 0,92992$$

$$y_{H2} = 0,07008$$

Entonces, resolviendo numéricamente la Ecuación 4.6 con **Solver** de **Excel**, resulta que:

$$T_c = 171,6916 \text{ K}$$

Por lo tanto, la temperatura relativa de la mezcla, sustituyendo valores conocidos en la Ecuación 2.5 será:

$$Tr = \frac{600}{171,6916}$$

$$Tr = 3,4946$$

- **Cálculo de los parámetros  $q$ ,  $\beta$ ,  $Tr \cdot \frac{dq}{dTr}$  e  $I$ .**

Los parámetros  $q$ ,  $Tr \cdot \frac{dq}{dTr}$  e  $I$  necesarios para la determinación de las propiedades residuales se determinan utilizando las Ecuaciones 2.43, 2.45 y 2.47, en conjunto con los valores publicados en la Tabla 2.1, como sigue:

$$q = \frac{38,1101}{2,50 \cdot 10^{-2} \cdot 8,314 \cdot 600}$$

$$q = 0,3056$$

$$\beta = \frac{2,50 \cdot 10^{-2} \cdot 38,750}{8,314 \cdot 600}$$

$$\beta = 0,1942$$

Desarrollando la relación  $Tr \cdot \frac{dq}{dTr}$  se llega aproximadamente a la Ecuación 4.7.

$$Tr \cdot \frac{dq}{dTr} \simeq \frac{0,42748}{0,08664} \cdot [ -factor1^2 \cdot Tr^{-1} + factor1 \cdot (factor1 - 1) \cdot Tr^{-1/2}] \quad (4.7)$$

donde:

$$factor1 = 1,480 + 1,574 \cdot 0,0822 - 0,17 \cdot 0,0822^2$$

$$factor1 = 1,6082$$

Sustituyendo valores conocidos en la Ecuación 4.7 resulta:

$$Tr \cdot \frac{dq}{dTr} \simeq -1,070$$

$$I = \ln \left( \frac{1,1580 + 0,1942}{0,1942} \right)$$

$$I = 0,1553$$

- Cálculo de la entalpía  $H^R$  y entropía residual  $S^R$ .**

La entalpía y entropía residual para la mezcla se determinan utilizando la Ecuaciones 2.39 y 2.42, respectivamente.

$$H^R = 8,314 \cdot 600 \cdot ((1,1580 - 1) + (-1,070) \cdot 0,1553)$$

$$H^R = -40,76 \text{ kJ/kmol}$$

$$S^R = 8,314 \cdot (\ln(1,1580 - 0,1942) + (0,3056 - 1,070) \cdot 0,1553)$$

$$S^R = -1,2935 \text{ kJ/kmol.K}$$

- Cálculo de la Entalpía  $H^\circ$  y Entropía  $S^\bullet$  de la mezcla en condiciones ideales.**

Se estimarán los valores de entalpía y entropía en condiciones ideales para el N<sub>2</sub>.

En este caso el parámetro  $\tau$  es:

$$\tau = \frac{600}{298,15}$$

$$\tau = 2,0124$$

Como ejemplo se determinara la entalpía y entropía del componente nitrógeno utilizando las Ecuaciones 2.38 y 2.41, respectivamente. Entonces:

$$H_{N2}^0 = 0,63025$$

$$\begin{aligned} & \cdot \left[ 3,28 \cdot 298,15 \cdot (2,0124 - 1) + \frac{5,93 \cdot 10^{-4}}{2} \cdot 298,15^2 \right. \\ & \left. \cdot (2,0124^2 - 1) + \frac{4.000}{298,15} \cdot \left( \frac{2,0124 - 1}{2,0124} \right) \right] \end{aligned}$$

$$H_{N2}^0 = 5.644,42 \text{ kJ/kmol}$$

y el factor entrópico es:

$$S_{p,N2}^0 = 0,63025$$

$$\begin{aligned} & \cdot \left\{ 3,28 \cdot \ln(2,0124) \right. \\ & + \left[ 5,93 \cdot 10^{-4} \cdot 298,15 + \left( \frac{4.000}{2,0124^2 \cdot 298,15^2} \right) \cdot \left( \frac{2,0124 + 1}{2} \right) \right] \\ & \left. \cdot (2,0124 - 1) \right\} \end{aligned}$$

$$S_{p,N2}^0 = 13,046 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol.K}}$$

El termino  $n_i \cdot R \cdot \ln(y_{Ni})$  para el  $N_2$  queda:

$$n_{N2} \cdot R \cdot \ln(y_{N2}) = 0,63025 \cdot 8,314 \cdot \ln(0,63025)$$

$$n_{N2} \cdot R \cdot \ln(y_{N2}) = -2,4189$$

En la Tabla 4.22 se presentan los resultados para el resto de los componentes de la mezcla.

**Tabla 4.22.** Parámetros  $h0i$ ,  $ni*Spi$  y  $ni*R*Ln(yi)$  para los componentes de la mezcla.

<i>Componente</i>	<i>h0i</i>	<i>ni*Spi</i>	<i>ni*R*Ln(yi)</i>
<b>Ar</b>	49,3133	0,1143	-0,3167
<b>CO</b>	682,9574	1,5774	-1,6206
<b>CO2</b>	169,1945	0,3866	-0,4630
<b>H2</b>	612,8956	1,4185	-1,5487
<b>H2O</b>	1.111,6575	2,5634	-1,9753
<b>NO</b>	463,9151	1,0718	-1,2498
<b>NO2</b>	0,3822	0,0009	-0,0026
<b>N2</b>	5.644,4213	13,0460	-2,4189
<b>N2O</b>	0,1344	0,0003	-0,0010
<b>O2</b>	446,4051	1,0289	-1,2045
<i>Sumatoria</i>	<b>9.181,2762</b>	<b>21,208146</b>	<b>-10,801049</b>

Finalmente, para la mezcla en condiciones ideales se tiene:

$$H^0 = 9.181,2762 \text{ kJ/kmol}$$

$$S^0 = 21,2081 - (-10,801) - 8,314 * \ln\left(\frac{38,750}{101,325}\right)$$

$$S^0 = -17,43 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol.K}}$$

- Cálculo de la Entalpía H y Entropía S de la mezcla en condiciones reales.**

Utilizando los valores de entalpia y entropia para la mezcla de gases en condiciones ideales y los valores correspondientes para las propiedades residuales, Ecuaciones 2.37 y 2.40, se obtienen los valores en condiciones reales. Es decir:

$$H = 9181,2762 + (-40,76)$$

$$H = 9.140,516 \text{ kJ/kmol}$$

$$S = -17,43 + (-1,2935)$$

$$S = -18,7235 \frac{kJ}{kmol \cdot K}$$

Un resumen de los resultados de las propiedades para la mezcla se muestra en la Tabla 4.23.

**Tabla 4.23.** Resultados obtenidos manualmente.

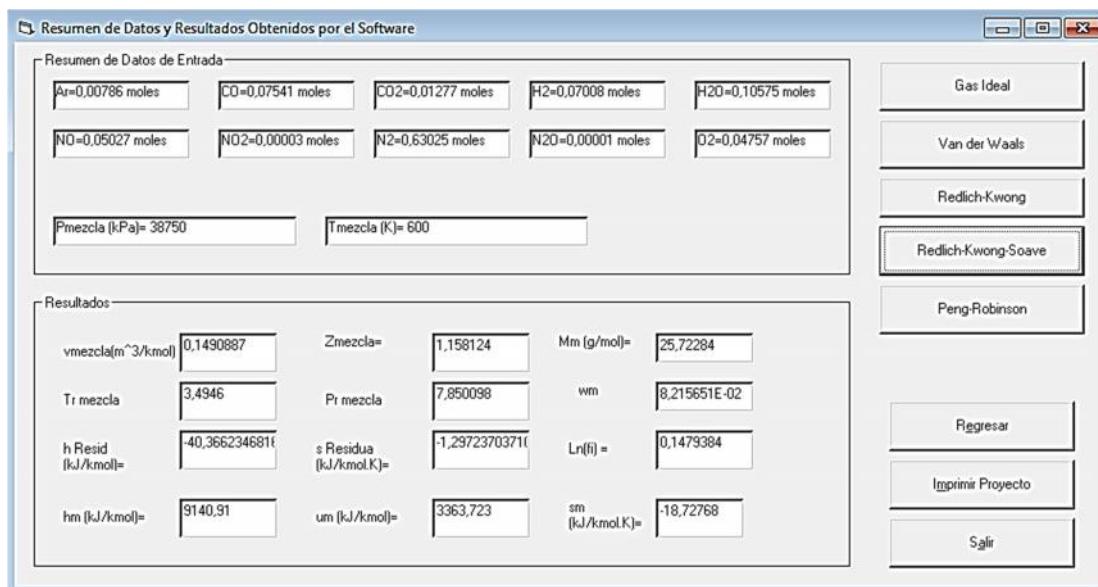
<b>T (K)=</b>	600	<b>P(kPa)=</b>	38750
<b>v (m<sup>3</sup>/kmol)=</b>	0,1491	<b>Z=</b>	1,1580
<b>H<sup>R</sup> (kJ/kmol)=</b>	-40,76	<b>S<sup>R</sup> (kJ/kmol.K)=</b>	-1,2935
<b>H<sup>0</sup> (kJ/kmol)=</b>	9181,2762	<b>S<sup>0</sup> (kJ/kmol.K)=</b>	-17,4304
<b>H (kJ/kmol)=</b>	9140,516	<b>S (kJ/kmol.K)=</b>	-18,7235

Utilizando la herramienta computacional se obtienen los resultados que se muestran en la Figura 4.4.

En la Tabla 4.24 se presentan los errores relativos de los resultados obtenidos por el uso de la herramienta computacional con los obtenidos manualmente.

**Tabla 4.24.** Errores relativos del ejemplo manual.

<b>Error v (%)=</b>	0	<b>Error Z(%)=</b>	0,0086
<b>Error H<sup>R</sup> (%)=</b>	0,9756	<b>Error S<sup>R</sup> (%)=</b>	0,2852
<b>Error H<sup>0</sup> (%)=</b>	0	<b>Error S<sup>0</sup> (%)=</b>	0
<b>Error H (%)=</b>	0,0043	<b>Error S (%)=</b>	0,0256



**Figura 4.4.** Resultados obtenidos para la mezcla de gases señalada en la Tabla 4.16 utilizando la herramienta computacional.

#### 4.4.3 Análisis de Resultados.

Para los ejemplos de cálculo presentados en la literatura, el análisis de los resultados se realizará considerando el modelo utilizado y regla de mezclado. En el caso del ejemplo desarrollado manualmente se analizará desde el punto de vista de los valores obtenidos.

En el caso de los Ejemplos 1 y 5, los resultados muestran una buena concordancia, el error relativo máximo está en el orden de 0,11%, pues son utilizados los mismos modelos y reglas de mezclado en la elaboración de los cálculos tanto en la literatura como en la herramienta computacional. En el caso del ejemplo 1, que el autor presenta un resultado experimental, para este caso, el modelo que mejor se aproxima es el de Redlich-Kwong (RK) con una desviación de 3,49%.

En el Ejemplo 2, el autor de la literatura referida resuelve el problema utilizando la Regla de mezclado de Kay y el diagrama generalizado del factor de compresibilidad

de Nelson-Obert (1954). Según lo indicado por Wark y Richards (2001), esta regla de mezclado es una de las herramientas más sencillas para el cálculo de propiedades pseudocríticas pero pueden acarrear errores de hasta un 10% en los resultados. La lectura del factor de compresibilidad de un diagrama puede acarrear errores propios de apreciación. Al comparar con algunos resultados propios de la herramienta computación se aprecia la mayor desviación, hasta un 10,38%, en el modelo de Van der Waals; modelo este, según Smith, *et al.* (2007) con mayor valor histórico que de precisión para la mayoría de las sustancias.

Una situación similar a la planteada en el párrafo anterior sucede con los ejemplos 3 y 4. En este caso el autor de la literatura referida utiliza la regla de Kay y el diagrama generalizado para la desviación de la entalpía para desarrollar los cálculos. Con respecto a estos resultados, en el ejemplo 3 la desviación mayor es del modelo de *Kay+VdW* con 10,17% y en el ejemplo 4, es el modelo de *RK* que presenta mayor desviación con 7,66%. Estos resultados de la herramienta aunque relativamente alejados, no pueden descartarse pues en la literatura también se encuentra publicado un valor teórico.

En el caso del ejemplo 6, el autor desarrolla su procedimiento de cálculo basado en la regla de mezclado de Kay y el modelo para gases de Lee-Kesler (*LK*). Según lo señalado por Castilla-Carrillo (2012) este modelo de *LK* es básicamente una interpolación lineal entre un fluido simple (Metano), uno pesado (n-Octano) y el fluido de interés, en este caso la mezcla de gases; el cual no siempre trae consigo valores aceptables. Con respecto a los resultados obtenidos por el autor, el mejor resultado que se ajusta es el obtenido combinando la regla de Kay y el modelo de Peng-Robinson (*PR*) con una desviación máxima de 1,48%.

En la resolución del ejemplo manualmente, se aprecia una excelente concordancia entre los valores obtenidos con ayuda de calculadoras, programas de computación, como

Excel de Microsoft, con los obtenidos por la herramienta computacional. Ningún valor de error relativo supero el 1%, siendo la mayor desviación para la entalpía residual con 0,98%. Las diferencias reportadas anteriormente pueden atribuirse, a las razones siguientes:

- ✓ Diversos procesos de redondeos y/o truncamientos.
- ✓ El método utilizado para la resolución de ecuaciones no lineales de una variable; en el caso del volumen específico y la Temperatura Crítica de la mezcla. En la herramienta computacional desarrollada se utilizó el cálculo de raíces de ecuaciones cúbicas y el método de aproximación de Newton-Raphson, descrito en Burden y Faires (2002), respectivamente.
- ✓ El criterio de máximo error para la herramienta computacional, se utilizó  $E_{max}=1.10^{-5}$ , y el utilizado por *Solver* de *Excel*.

#### **4.5 ELABORACIÓN DEL MANUAL DEL USUARIO PARA LA HERRAMIENTA COMPUTACIONAL.**

Para el correcto uso de la herramienta computacional por parte de los usuarios potenciales, en el Apéndice de este trabajo, se ubica lo concerniente a la información requerida denominada como Manual del Usuario dividida en:

- ✓ Requerimientos del software y hardware.
- ✓ Instalación de la herramienta computacional.
- ✓ Uso de la herramienta computacional.



## CONCLUSIONES

Una vez finalizado el presente trabajo, se presentan las conclusiones más relevantes, a saber:

- ✓ Se identificaron en la literatura especializada del área de Termodinámica y Fisicoquímica los modelos de Van der Waals, Redlich-Kwong, Redlich-Kwong-Soave y Peng-Robinson; así como las reglas de mezclado de Kay, Van der Waals y Plocker-Knapp.
- ✓ Se ordenó el algoritmo de cálculo, en forma de pseudocódigo, de manera lógica y secuencial, considerando el procedimiento necesario para la obtención de las propiedades termodinámicas de las mezclas de gases, como los sistemas de propiedades  $P$  y  $T$  y  $Z$  y  $H^R$ ,  $S^R$ ,  $H^0$ ,  $S^0$ ,  $H$ ,  $U$  y  $\ln(\ )$ .
- ✓ Se desarrolló una estructura principal, en forma de pseudocódigo, que permitió integrar los diversos algoritmos divididos en: entrada de datos, procesamiento de información y salida de resultados.
- ✓ Se implementó el algoritmo de cálculo en el lenguaje de programación *Visual Basic 6.0* por presentar para el usuario final un ambiente amigable, eventos y elementos ampliamente conocidos del ambiente *Windows* de *Microsoft*.
- ✓ Los resultados del ejemplo manual comparados con los obtenidos de la herramienta computacional permiten afirmar lo confiable de la herramienta, pues para un sistema complejo de hasta diez (10) elementos y compuestos químicos, los resultados concuerdan satisfactoriamente. Los errores relativos no superan el 1%.

- ✓ La precisión de cada modelo para mezclas de gases con respecto a resultados experimentales depende no solamente del propio modelo, sino que gran parte es función de la regla de mezclado utilizada. En principio, ningún modelo o regla de mezclado puede descartarse. Todo dependerá de los gases que compongan la mezcla y su condición Termodinámica.
- ✓ La herramienta permite estimar el comportamiento de las propiedades termodinámicas de las mezclas de los gases en condiciones reales, utilizando hasta cuatro (4) modelos teóricos y tres (3) reglas de mezclado, ante variaciones de propiedades como temperatura, presión o volumen específico de la mezcla.
- ✓ El desarrollo de un trabajo de este tipo demuestra la versatilidad del procesamiento de información asistido por programas de computación en el campo de la ingeniería y lo necesario que se han convertido para los docentes, estudiantes y profesionales, en general de esta área, para optimizar el tiempo invertido en el desarrollo de proyectos y aplicaciones.

## **RECOMENDACIONES**

En cuanto a las recomendaciones del presente trabajo, se puede establecer que:

- Previa a la utilización de la herramienta computacional, se requiere que el usuario posea conocimientos sobre los parámetros y propiedades manejados en la herramienta computacional, y también realizar una lectura al manual del usuario de la herramienta computacional.
- Desarrollar trabajos de investigación que complementen el presente trabajo relacionados a:
  - ✓ Obtención de valores experimentales de mezclas de gases.
  - ✓ Reglas de mezclado de gases.
  - ✓ Modelos de ecuaciones de dos (2), tres (3) y cuatro (4) parámetros.
- Realizar las gestiones pertinentes ante las Dependencias de investigación de la Universidad de Carabobo para adquirir licencia de paquetes computacionales relacionadas con esta área como *Hysys*, *Refprop* y *Dortmund Data Bank, entre otros*; para validar con mayor profundidad resultados de herramientas propias.
- La estructura desarrollada puede ser aplicada en labores de investigación para las líneas de investigación del Departamento de Térmica y Energética: *Manejo-Máquinas de Fluidos*, *Termodinámica-Transferencia de Calor y Combustión en motores de Combustión Interna*; así como en asignaturas como: *Termodinámica I*, *Termodinámica II* y *Combustión*, entre otras.



## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Como material bibliográfico consultado se tiene:

Alonso-Dávila, P., Soriano-Pérez, S. y Sánchez-Mares, F. (2008). *Método Extendido de Estados Correspondientes para la Predicción de Densidades de Gas Natural Licuado*. Información Tecnológica. Vol. 19(3), 43-50.

API. (1970). *Technical data book, petroleum refining*. Second Edition, The American Petroleum Institute, Washington D. C.

Burden, R. y Faires, D. (2002). Análisis Numérico. (7ma ed). International Thomson Editores, S. A.

Castilla-Carrillo, I. (2012). *Una extensión del principio de Estados Correspondientes*. Descargado el 15 de enero de 2013 y disponible en:  
<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAfH4EAD/una-extension-del-principio-estados-correspondientes-rev-abril-2012>

Cengel, Y. y Boles, M. (2006). *Termodinámica*. (5da ed.). México, D. F.: Mc Graw Hill.

Changjun, L., Wenlong, J. y Xia, W. (2012). *Application of Lee-Kesler equation of state to calculating compressibility factors of high pressure condensate gas.* Energy Procedia 14 (2012) 115 – 120.

Hassán, A. (2009). *Enfoque didáctico para el estudio de sistemas reales.* Descargado el 15 de enero de 2013 y disponible en:  
<http://monografias.umcc.cu/monos/2009/QUIMEC/m09qm17.pdf>

Jones, J.B. y Dugan, R.E. (1997). *Ingeniería Termodinámica.* Prentice Hall.

Nelson, L. y Obert, F. (1954) *Generalized Compressibility Charts.* Chemical Engineering, Vol. 61, July, p.203.

Peng, D. y Robinson, D. (1976). *A new two constant equation of state.* Ind Eng Chem Fund 15: 59-64

Plocker, U. y Knapp, H. (1978). *Calculation of high-pressure vapor-liquid equilibria from a corresponding states correlation with emphasis on asymmetric mixtures.* Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 17, 324–332.

Prausnitz, J., Lichtenthaler, R. y Gomes, E. (2000). *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases.* (3era ed.). Prentice Hall.

Redlich, O. y Kwong, J. (1949). *On the Thermodynamics of solutions V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions.* Chem Review 44:223

Reid, R., Prausnitz, J. y Poling, B. (1987). "The properties of gases & liquids" (4th edition). Mc Graw-Hill, Inc ISBN-0-07-051799-1.

Saavedra, F. (1994). *Aplicación de la computación al cálculo de las propiedades Termodinámicas.* Revista Facultad Ingeniería de la Universidad de Carabobo, Vol 1, No 3, Venezuela.

Smith, J., Van Ness, H. y Abbott, M. (2007). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química.* (7ma ed.). Mc Graw Hill.

Soave, G. (1972). *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state.* Chem Eng Science 27:1197-1203.

Soave, G. y Coto, B. (2007). *SRK, después de muchos años - ¿Qué se puede mantener y que se puede cambiar?* Real Sociedad Española de Química. An. Quim. 103(4), 14-21.

Van der Waals, J. (1873). *On the continuity of the gaseous and liquid state.* Dissertation University of Leiden, Holanda.

Van Wylen, G., Sonntag, R. y Borgnakke, C. (2002). *Fundamentos de Termodinámica.* (2da ed.). LIMUSA

Veroes, D. (2011). *Metodología de cálculo computarizada para el tratamiento de gases y sus mezclas en condiciones reales.* Trabajo de Pregrado no publicado. Universidad de Carabobo, Valencia.

Wark, K y Richards, D. (2001). *Termodinámica.* (6ta ed.) . Madrid: Mc Graw Hill.

## **APÉNDICE**

## **MANUAL DEL USUARIO**

### **1. REQUERIMIENTOS DE SOFTWARE Y HARDWARE.**

Previa a la instalación del software desarrollado, se debe verificar que el equipo de computación cumple con los siguientes requerimientos mínimos:

- a. *Microsoft Windows XP.*
- b. Software para manejo de archivos *.pdf*.
- c. Unidad de CD-ROM.
- d. Pentium III.
- e. 256 MB de Memoria RAM.
- f. 1,4 GHz de procesador.
- g. 50 MB de espacio libre en disco duro.
- h. *mouse* (ratón), teclado e impresora.

### **2. INSTALACIÓN DE LA HERRAMIENTA COMPUTACIONAL.**

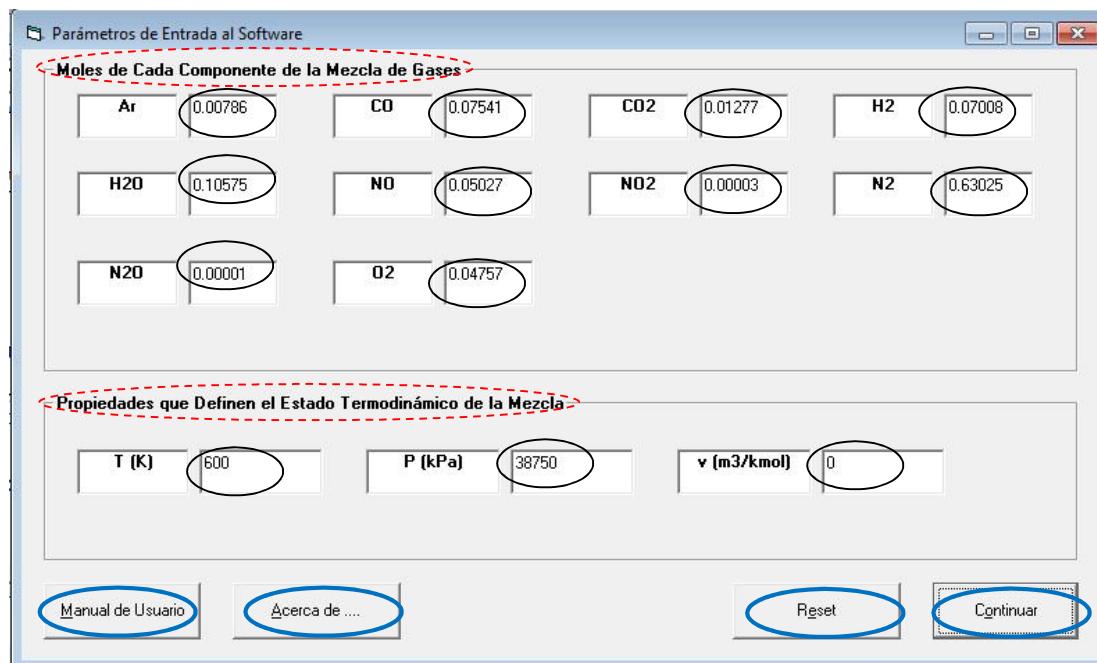
El procedimiento para la instalación del software desarrollado es el siguiente:

- a. Inserte el CD anexo en la unidad de *CD ROM*.
- b. Haga *doble clic*, con el botón izquierdo del *mouse*, sobre el archivo *SETUP*.
- c. Posteriormente hacer *clic* sobre el botón *ACEPTAR* de la ventana de instalación.
- d. Para finalizar haga *clic* sobre el botón de inicio de instalación del programa y siga las instrucciones del *Asistente de Instalación*.

### **3. USO DE LA HERRAMIENTA COMPUTACIONAL.**

Como una manera de ilustrar el modo de uso y las potencialidades de la herramienta computacional; se presenta este contenido. La Figura 1 muestra la ventana diseñada para el ingreso de la información titulada *Parámetros de Entrada al Software*. En esta

se puede apreciar dos viñetas o grupos, a saber: *Moles de Cada Componente de la Mezcla de Gases* y *Propiedades que Definen el estado Termodinámico de la Mezcla*.



**Figura 1.** Ventana para el ingreso de información.

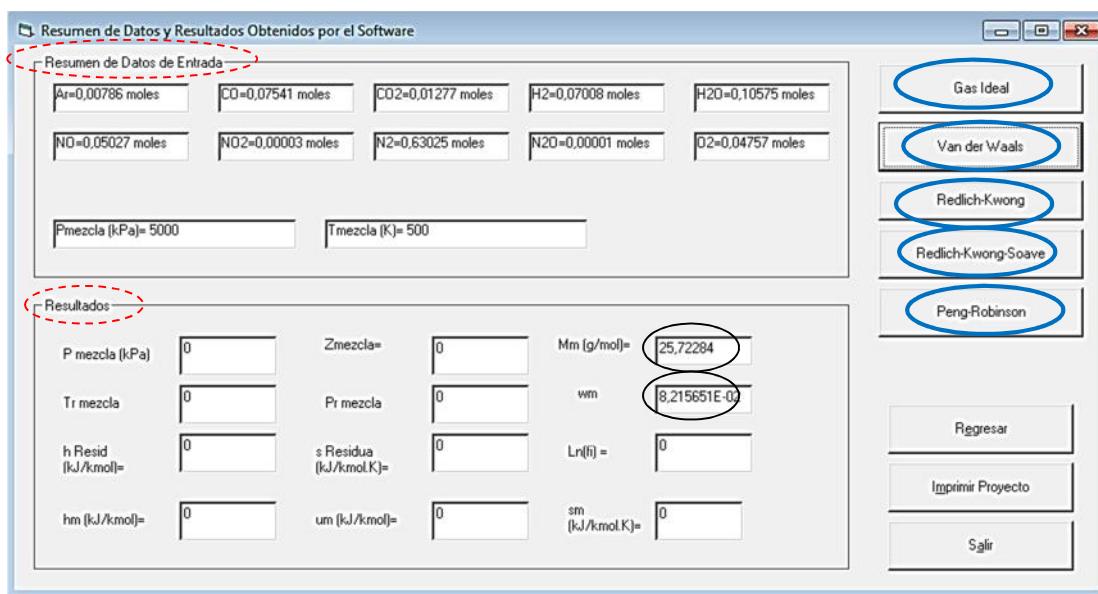
En el caso de la primera viñeta o grupo se debe indicar en cada cuadro de texto la cantidad en moles (o fracción molar) de cada gas presente en la mezcla. De no estar algún gas presente en la mezcla estudiada se debe colocar cero (0). El signo decimal que debe utilizarse para el ingreso de información es el punto “.”.

Para definir el estado termodinámico de la mezcla se deben especificar dos de las tres propiedades ubicadas en la segunda viñeta o grupo. Las unidades de estas propiedades deben especificarse en el *Sistema Internacional de Unidades*. Temperatura en *K*, Presión en *kPa* y volumen específico en *m<sup>3</sup>/kmol*.

Al pulsar el Botón “*Reset*” se inicializan en cero (0) todos los valores del formulario. En el botón “*Manual del Usuario*” se abre un documento .pdf con las instrucciones de uso de la herramienta y finalmente, en el botón “*Acerca de...*” se abre un documento con comentarios sobre los modelos considerados.

Luego de definidos los parámetros de ingreso a los dos (2) grupos anteriores, se debe hacer *Clic* con el *Mouse* sobre el botón “*Continuar*” para procesar la información.

Posterior al evento anterior, se muestra en pantalla la ventana ilustrada en la Figura 2 titulada *Resumen de Datos y Resultados Obtenidos por el Software*.

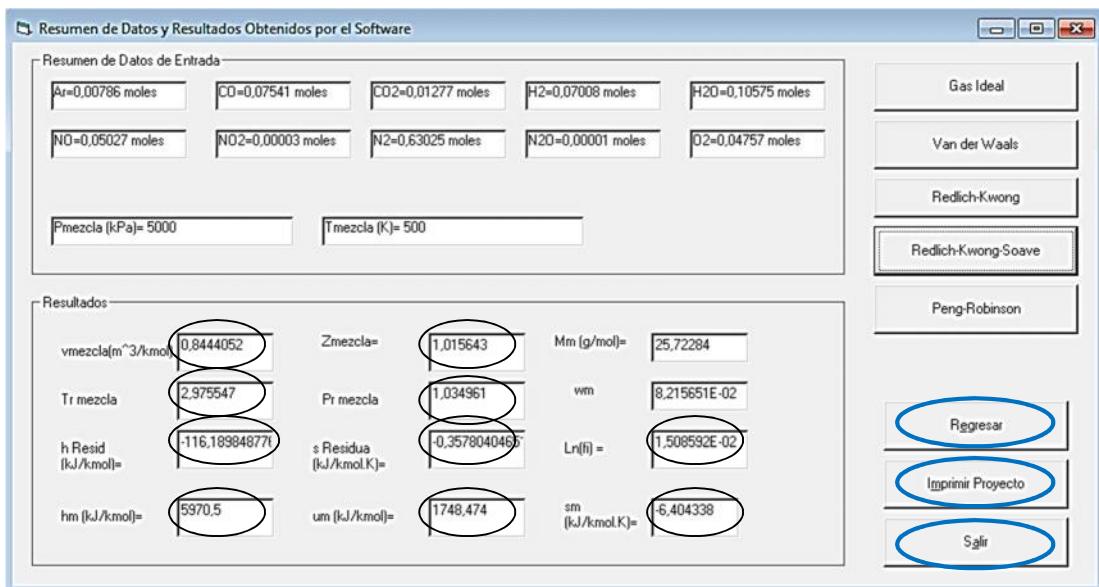


**Figura 2.** Ventana para visualizar la información suministrada a la herramienta y aplicar los modelos teóricos para mezclas.

En el grupo *Resumen de Datos de Entrada* se muestra la información aportada por el usuario.

En el grupo *Resultados* se muestra inicialmente el valor de la masa molecular  $Mm$  y el factor acéntrico  $wm$  de la mezcla, en la tercera y sexta etiqueta, respectivamente.

Posteriormente se debe escoger el modelo a utilizar para estimar las propiedades termodinámicas de la mezcla de gases utilizando los botones resaltados en la Figura 2. En la Figura 3 se puede visualizar valores en las etiquetas para el conjunto de propiedades para la mezcla, luego de haber realizado *Clic* sobre un modelo teórico.



**Figura 3.** Presentación de los valores estimados para las propiedades de la mezcla.

Al hacer *Clic* sobre el botón “*Regresar*” se retorna a la ventana ilustrada en la Figura 1 para modificar los datos suministrados a la herramienta y efectuar una nueva estimación. En el botón “*Imprimir Proyecto*” se puede obtener una versión en digital del proyecto en formato *.pdf*. Si es pulsado en botón “*Salir*” se retorna al ambiente *Windows*.

## **ANEXOS**

**Tabla 1.** Propiedades características de especies puras.

	Masa molar	$\omega$	$T_c/K$	$P_c/\text{bar}$	$Z_c$	$V_c/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$T_b/K$
Metano	16.043	0.012	190.6	45.99	0.286	98.6	111.4
Etano	30.070	0.100	305.3	48.72	0.279	145.5	184.6
Propano	44.097	0.152	369.8	42.48	0.276	200.0	231.1
<i>n</i> -Butano	58.123	0.200	425.1	37.96	0.274	255.	272.7
<i>n</i> -Pentano	72.150	0.252	469.7	33.70	0.270	313.	309.2
<i>n</i> -Hexano	86.177	0.301	507.6	30.25	0.266	371.	341.9
<i>n</i> -Heptano	100.204	0.350	540.2	27.40	0.261	428.	371.6
<i>n</i> -Octano	114.231	0.400	568.7	24.90	0.256	486.	398.8
<i>n</i> -Nonano	128.258	0.444	594.6	22.90	0.252	544.	424.0
<i>n</i> -Decano	142.285	0.492	617.7	21.10	0.247	600.	447.3
Isobutano	58.123	0.181	408.1	36.48	0.282	262.7	261.4
Isooctano	114.231	0.302	544.0	25.68	0.266	468.	372.4
Ciclopentano	70.134	0.196	511.8	45.02	0.273	258.	322.4
Ciclohexano	84.161	0.210	553.6	40.73	0.273	308.	353.9
Metilciclopentano	84.161	0.230	532.8	37.85	0.272	319.	345.0
Metilciclohexano	98.188	0.235	572.2	34.71	0.269	368.	374.1
Etileno	28.054	0.087	282.3	50.40	0.281	131.	169.4
Propileno	42.081	0.140	365.6	46.65	0.289	188.4	225.5
1-Buteno	56.108	0.191	420.0	40.43	0.277	239.3	266.9
<i>cis</i> -2-Buteno	56.108	0.205	435.6	42.43	0.273	233.8	276.9
<i>trans</i> -2-Buteno	56.108	0.218	428.6	41.00	0.275	237.7	274.0
1-Hexeno	84.161	0.280	504.0	31.40	0.265	354.	336.3
Isobutileno	56.108	0.194	417.9	40.00	0.275	238.9	266.3
1,3-Butadieno	54.092	0.190	425.2	42.77	0.267	220.4	268.7
Ciclohexeno	82.145	0.212	560.4	43.50	0.272	291.	356.1
Acetileno	26.038	0.187	308.3	61.39	0.271	113.	189.4
Benceno	78.114	0.210	562.2	48.98	0.271	259.	353.2
Tolueno	92.141	0.262	591.8	41.06	0.264	316.	383.8
Etilbenceno	106.167	0.303	617.2	36.06	0.263	374.	409.4
Cumeno	120.194	0.326	631.1	32.09	0.261	427.	425.6
<i>o</i> -Xileno	106.167	0.310	630.3	37.34	0.263	369.	417.6
<i>m</i> -Xileno	106.167	0.326	617.1	35.36	0.259	376.	412.3
<i>p</i> -Xileno	106.167	0.322	616.2	35.11	0.260	379.	411.5
Estreno	104.152	0.297	636.0	38.40	0.256	352.	418.3
Naftaleno	128.174	0.302	748.4	40.51	0.269	413.	491.2
Bifenilo	154.211	0.365	789.3	38.50	0.295	502.	528.2
Formaldehido	30.026	0.282	408.0	65.90	0.223	115.	254.1
Acetaldehido	44.053	0.291	466.0	55.50	0.221	154.	294.0
Acetato de metilo	74.079	0.331	506.6	47.50	0.257	228.	330.1
Acetato de etilo	88.106	0.366	523.3	38.80	0.255	286.	350.2
Acetona	58.080	0.307	508.2	47.01	0.233	209.	329.4
Metil etil cetona	72.107	0.323	535.5	41.50	0.249	267.	352.8
Éter dietílico	74.123	0.281	466.7	36.40	0.263	280.	307.6
Éter metil <i>t</i> -butílico	88.150	0.266	497.1	34.30	0.273	329.	328.4

Fuente: Smith, *et al.* (2007)

**Tabla 1.** Propiedades características de especies puras. (Finalización)

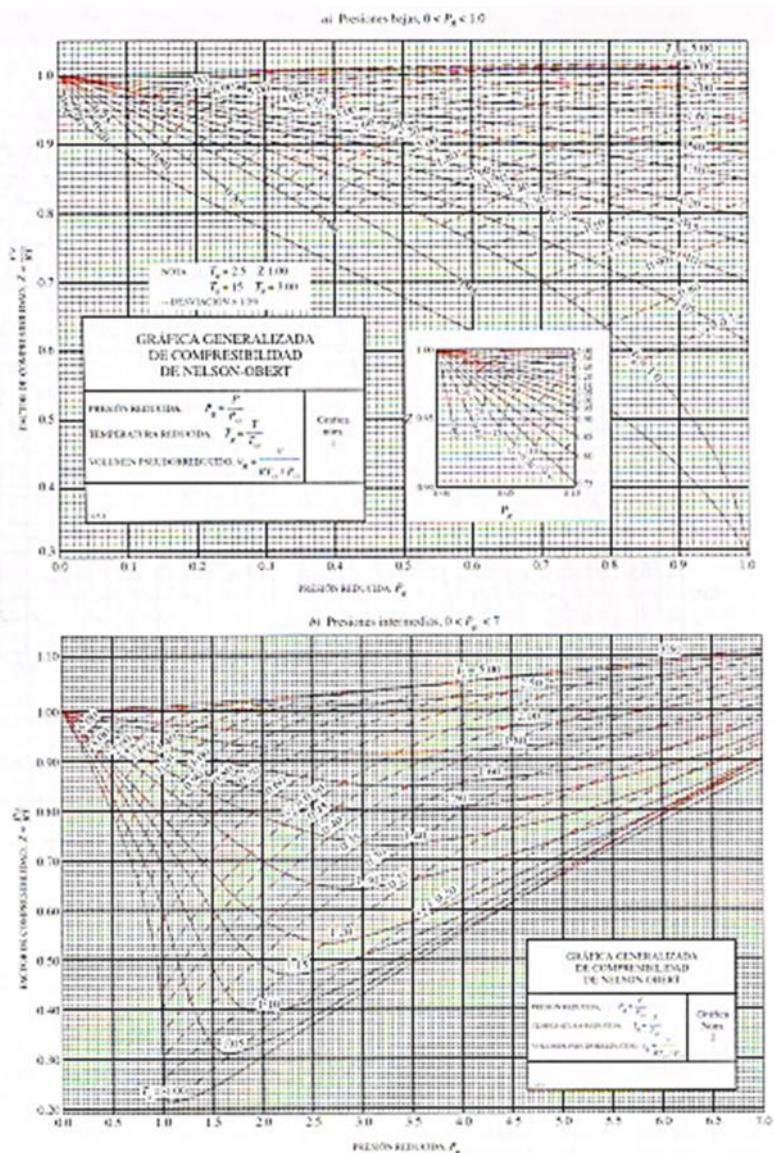
	Masa molar	$\omega$	$T_c/K$	$P_c/\text{bar}$	$Z_c$	$V_c/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$T_a/K$
Metanol	32.042	0.564	512.6	80.97	0.224	118.	337.9
Etanol	46.069	0.645	513.9	61.48	0.240	167.	351.4
1-Propanol	60.096	0.622	536.8	51.75	0.254	219.	370.4
1-Butanol	74.123	0.594	563.1	44.23	0.260	275.	390.8
1-Hexanol	102.177	0.579	611.4	35.10	0.263	381.	430.6
2-Propanol	60.096	0.668	508.3	47.62	0.248	220.	355.4
Fenol	94.113	0.444	694.3	61.30	0.243	229.	455.0
Etilenglicol	62.068	0.487	719.7	77.00	0.246	191.0	470.5
Ácido acético	60.053	0.467	592.0	57.86	0.211	179.7	391.1
Ácido <i>n</i> -Butírico	88.106	0.681	615.7	40.64	0.232	291.7	436.4
Ácido benzoico	122.123	0.603	751.0	44.70	0.246	344.	522.4
Acetonitrilo	41.053	0.338	545.5	48.30	0.184	173.	354.8
Metilamina	31.057	0.281	430.1	74.60	0.321	154.	266.8
Etilamina	45.084	0.285	456.2	56.20	0.307	207.	289.7
Nitrometano	61.040	0.348	588.2	63.10	0.223	173.	374.4
Tetracloruro de carbono	153.822	0.193	556.4	45.60	0.272	276.	349.8
Cloroformo	119.377	0.222	536.4	54.72	0.293	239.	334.3
Diclorometano	84.932	0.199	510.0	60.80	0.265	185.	312.9
Cloruro de metilo	50.488	0.153	416.3	66.80	0.276	143.	249.1
Cloruro de etilo	64.514	0.190	460.4	52.70	0.275	200.	285.4
Clorobenceno	112.558	0.250	632.4	45.20	0.265	308.	404.9
Tetrafluoroctano	102.030	0.327	374.2	40.60	0.258	198.0	247.1
Argón	39.948	0.000	150.9	48.98	0.291	74.6	87.3
Kriptón	83.800	0.000	209.4	55.02	0.288	91.2	119.8
Xenón	131.30	0.000	289.7	58.40	0.286	118.0	165.0
Helio 4	4.003	-0.390	5.2	2.28	0.302	57.3	4.2
Hidrógeno	2.016	-0.216	33.19	13.13	0.305	64.1	20.4
Oxígeno	31.999	0.022	154.6	50.43	0.288	73.4	90.2
Nitrógeno	28.014	0.038	126.2	34.00	0.289	89.2	77.3
Aire†	28.851	0.035	132.2	37.45	0.289	84.8	
Cloro	70.905	0.069	417.2	77.10	0.265	124.	239.1
Monóxido de carbono	28.010	0.048	132.9	34.99	0.299	93.4	81.7
Dióxido de carbono	44.010	0.224	304.2	73.83	0.274	94.0	
Disulfuro de carbono	76.143	0.111	552.0	79.00	0.275	160.	319.4
Sulfuro de hidrógeno	34.082	0.094	373.5	89.63	0.284	98.5	212.8
Dióxido de azufre	64.065	0.245	430.8	78.84	0.269	122.	263.1
Trióxido de azufre	80.064	0.424	490.9	82.10	0.255	127.	317.9
Óxido nítrico (NO)	30.006	0.583	180.2	64.80	0.251	58.0	121.4
Óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ )	44.013	0.141	309.6	72.45	0.274	97.4	184.7
Cloruro de hidrógeno	36.461	0.132	324.7	83.10	0.249	81.	188.2
Cianuro de hidrógeno	27.026	0.410	456.7	53.90	0.197	139.	298.9
Aqua	18.015	0.345	647.1	220.55	0.229	55.9	373.2
Amoniaco	17.031	0.253	405.7	112.80	0.242	72.5	239.7
Ácido nítrico	63.013	0.714	520.0	68.90	0.231	145.	356.2
Ácido sulfúrico	98.080	...	924.0	64.00	0.147	177.	610.0

Fuente: Smith, *et al.* (2007)

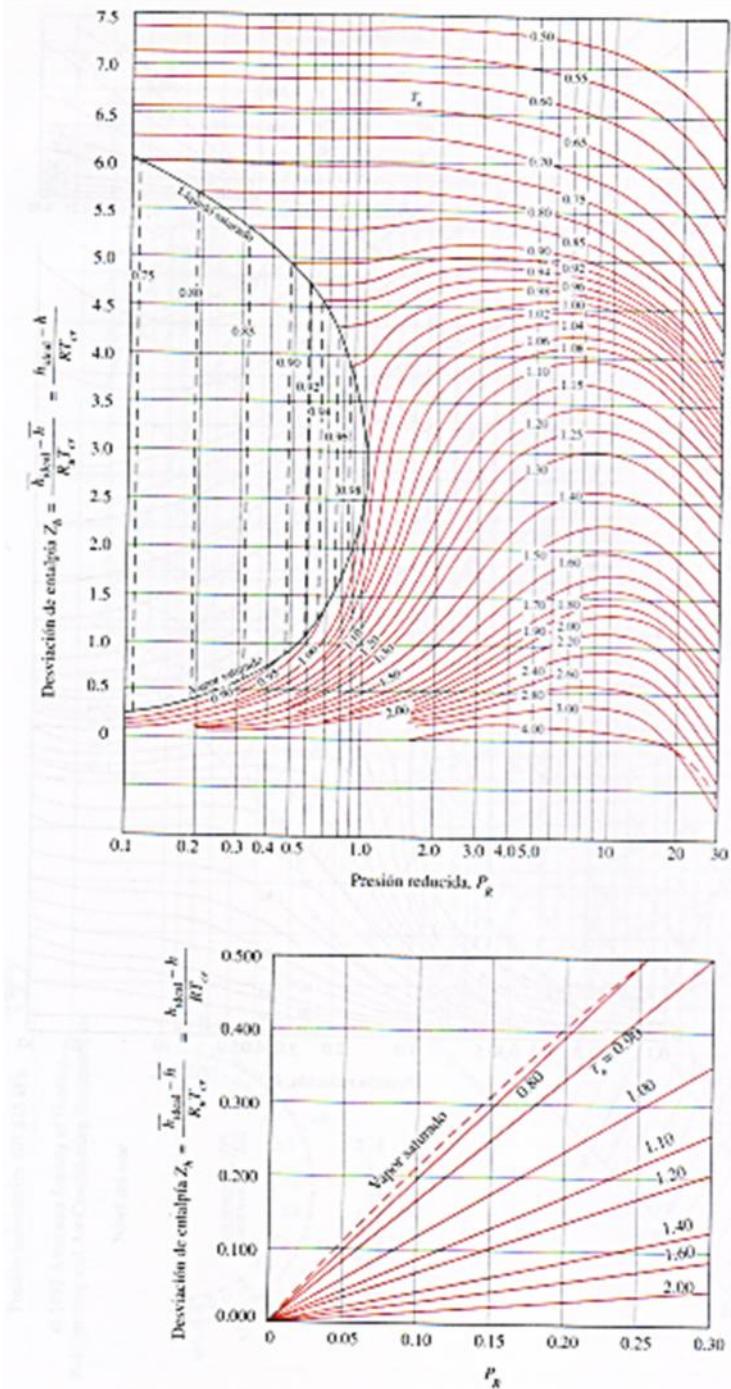
**Tabla 2.** Capacidades caloríficas de gases en el estado ideal

Especies químicas	$T_{\text{máx}}$	$C_p^{\text{IE}}/R$	Constantes en la ecuación $C_p^{\text{IE}}/R = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$ ( $T$ kelvin) desde 298 hasta $T_{\text{máx}}$			
			A	$10^5 B$	$10^5 C$	$10^{-5} D$
<b>Parafinas:</b>						
Metano	CH <sub>4</sub>	1500	4.217	1.702	9.081	-2.164
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1500	6.369	1.131	19.225	-5.561
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1500	9.011	1.213	28.785	-8.824
<i>n</i> -Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1500	11.928	1.935	36.915	-11.402
<i>iso</i> -Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1500	11.901	1.677	37.853	-11.945
<i>n</i> -Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1500	14.731	2.464	45.351	-14.111
<i>n</i> -Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1500	17.550	3.025	53.722	-16.791
<i>n</i> -Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	1500	20.361	3.570	62.127	-19.486
<i>n</i> -Octano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	1500	23.174	4.108	70.567	-22.208
<b>1-Alquenos:</b>						
Etileno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1500	5.325	1.424	14.394	-4.392
Propileno	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1500	7.792	1.637	22.706	-6.915
1-Buteno	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1500	10.520	1.967	31.630	-9.873
1-Penteno	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	1500	13.437	2.691	39.753	-12.447
1-Hexeno	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1500	16.240	3.220	48.189	-15.157
1-Hepteno	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	1500	19.053	3.768	56.588	-17.847
1-Octeno	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	1500	21.868	4.324	64.960	-20.521
<b>Orgánicos diversos:</b>						
Acetaldehído	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	1000	6.506	1.693	17.978	-6.158
Acetileno	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1500	5.253	6.132	1.952	.....
Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1500	10.259	-0.206	39.064	-13.301
1,3-Butadieno	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1500	10.720	2.734	26.786	-8.882
Ciclohexano	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1500	13.121	-3.876	63.249	-20.928
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	1500	8.948	3.518	20.001	-6.002
Etilbenceno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	1500	15.993	1.124	55.380	-18.476
Óxido de etileno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	1000	5.784	-0.385	23.463	-9.296
Formaldehído	CH <sub>2</sub> O	1500	4.191	2.264	7.022	-1.877
Metanol	CH <sub>3</sub> O	1500	5.547	2.211	12.216	-3.450
Estireno	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	1500	15.534	2.050	50.192	-16.662
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	1500	12.922	0.290	47.052	-15.716
<b>Inorgánicos diversos:</b>						
Aire		2000	3.509	3.355	0.575	.....
Amoniaco	NH <sub>3</sub>	1800	4.269	3.578	3.020	.....
Bromo	Br <sub>2</sub>	3000	4.337	4.493	0.056	.....
Monóxido de carbono	CO	2500	3.507	3.376	0.557	.....
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	2000	4.467	5.457	1.045	.....
Disulfuro de carbono	CS <sub>2</sub>	1800	5.532	6.311	0.805	.....
Cloro	Cl <sub>2</sub>	3000	4.082	4.442	0.089	.....
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	3000	3.468	3.249	0.422	.....
Sulfuro de hidrógeno	H <sub>2</sub> S	2300	4.114	3.931	1.490	.....
Cloruro de hidrógeno	HCl	2000	3.512	3.156	0.623	.....
Cianuro de hidrógeno	HCN	2500	4.326	4.736	1.359	.....
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	2000	3.502	3.280	0.593	.....
Óxido nítrico	N <sub>2</sub> O	2000	4.646	5.328	1.214	.....
Óxido nítrico	NO	2000	3.590	3.387	0.629	.....
Dióxido de nitrógeno	NO <sub>2</sub>	2000	4.447	4.982	1.195	.....
Tetraóxido de dinitrógeno	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2000	9.198	11.660	2.257	.....
Oxígeno	O <sub>2</sub>	2000	3.535	3.639	0.506	.....
Dúixida de azufre	SO <sub>2</sub>	2000	4.796	5.699	0.801	.....
Trioxido de azufre	SO <sub>3</sub>	2000	6.094	8.060	1.056	.....
Agua	H <sub>2</sub> O	2000	4.038	3.470	1.450	0.121

Fuente: Smith, *et al.* (2007)



**Figura 1.** Diagrama generalizado del factor de compresibilidad de Nelson-Obert.  
Fuente: Cengel y Boles (2006)



**Figura 2.** Diagrama generalizado de desviación de entalpía.  
Fuente: Cengel y Boles (2006)