

# Ecuaciones de estado multiparamétricas - GERG 2008

Federico Benelli

IPQA

28 de Junio 2021

# Introducción

# Introducción

El conocimiento de propiedades termodinámicas de gases naturales y mezclas de sus compuestos es de indispensable importancia para la ingeniería básica de procesos técnicos.

El procesado, transporte y almacenamiento de gases naturales requiere el cálculo de propiedades para un amplio espectro de composiciones y condiciones de operación.

Estas propiedades pueden ser calculadas mediante **Ecuaciones de estado**

# Introducción

## Ecuaciones de estado (EOS)

$X(P, V, T, \dots)$

- EOS Cúbicas
  - Peng-Robinson
  - Redlich-Kwong
  - Soave-Redlich-Kwong
- EOS Moleculares
  - SAFT
- EOS Multiparamétricas
  - AGA8

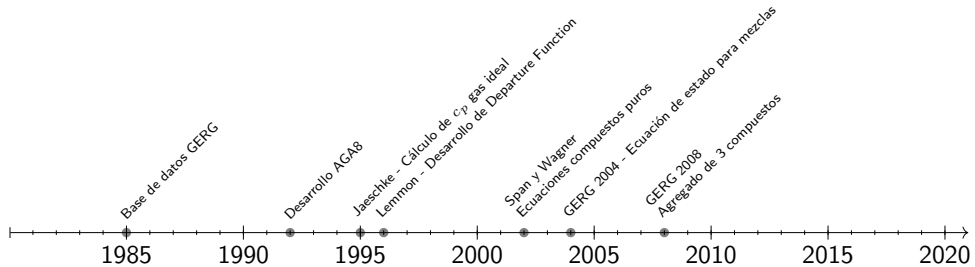
$$Z = 1 + \frac{\delta B}{K^3} - \delta \sum_{n=13}^{18} C_n^* T^{u_n} (b_n - c_n k_n \delta^{k_n}) \delta^{b_n} \exp(-c_n \delta^{k_n}) \quad (1)$$

- GERG

$$\alpha(\rho, \tau, \bar{x}) = \alpha^o(\rho, T, \bar{x}) + \sum_{i=1}^N x_i \alpha_{oi}^r(\delta, \tau) + \Delta \alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad (2)$$

# Ecuaciones de estado multiparamétricas

## Antecedentes



# Ecuaciones de estado multiparamétricas

## Estructura General

Son ecuaciones que se basan en el ajuste de datos experimentales para describir la energía libre de Helmholtz residual.

### Estructura General

$$\frac{A}{RT} = \alpha(\delta, \tau, \bar{x}) = \alpha^o(\rho, T, \bar{x}) + \alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad (3)$$

# GERG 2008

# Ecuación GERG

## Origen

Ecuación AGA8-DC92 (1) limitada a rangos acotados ( $250K \leq T \leq 350K$  y  $p < 30MPa$ ). Además, presenta mayores incertidumbres al tratar con mezclas inusuales.

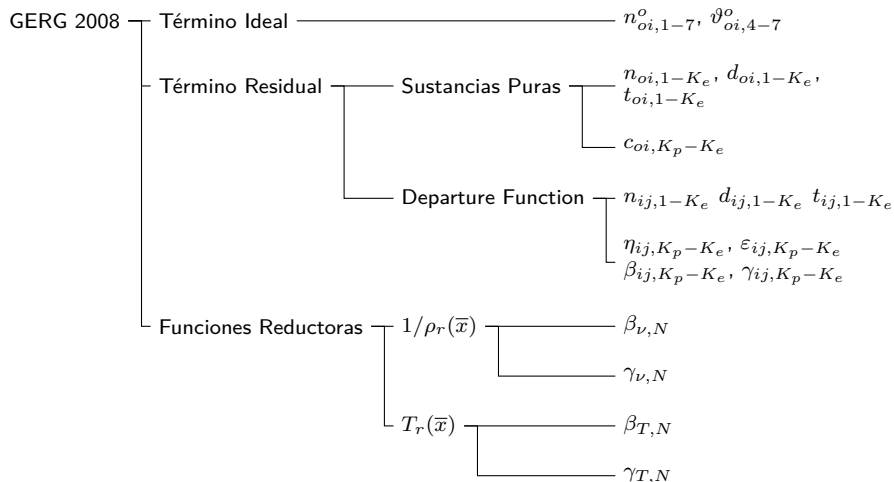
## Objetivos GERG

- Válida en toda la región de fluidos.
- Incertidumbres  $\leq$  a 0,1 % en  $\rho$  y  $w$ .
- Incertidumbres  $\leq$  a 1 % en otras propiedades.
- Aceptable en rangos con datos de baja calidad.
- Estructura simple.



# Ecuación GERG 2008

## Estructura



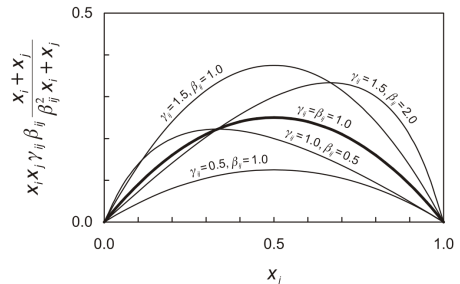
# Funciones Reductoras

$$\rho(\bar{x}), \tau(\bar{x})$$

Son utilizadas para determinar las variables reducidas de mezclas. Se obtienen ajustando parámetros a datos de mezclas.

## Condiciones

- $x_i \rightarrow 0$  debe conectar suavemente a los parámetros de la sustancia pura.
- Describir tanto mezclas binarias como multicomponentes.
- Su forma matemática no debe depender del orden de los componentes.
- Flexible como para describir formas simétricas y asimétricas en mezclas equimolares.
- Deben asegurar valores físicamente razonables al



## Funciones Reductoras

Las funciones reductoras se utilizan para posteriormente obtener la densidad reducida  $\delta$  y la temperatura reducida  $\tau$ .

GERG-2008 utiliza funciones basadas en reglas de mezclado cuadráticas.

$$\frac{1}{\rho_r(\bar{x})} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \beta_{\nu,ij} \gamma_{\nu,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{\nu,ij}^2 x_i + x_j} \frac{1}{8} \left( \frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}} + \right)^3 \quad (4)$$

$$T_r(\bar{x}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \beta_{T,ij} \gamma_{T,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{T,ij}^2 x_i + x_j} (T_{c,i} \cdot T_{c,j})^{0,5} \quad (5)$$

En casos donde no haya datos de calidad, los parámetros de ajuste se ajustan a 1, convirtiendo la ecuación a una regla de mezclado clásica.

# Término ideal

$\alpha^0(\rho, T, \bar{x})$  - Término ideal

$$\alpha^0(\rho, T, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i [\alpha_{oi}^0(\rho, T) + \ln x_i] \quad (6)$$

$x_i$  Fracción molar compuesto  $i$ .

$\alpha_{oi}^0(\rho, T)$  Energía de Helmholtz compuesto puro.

$\ln x_i$  Entropía de mezclado.

## Término ideal

$\alpha_{oi}^o(\rho, T)$  - Sustancia Pura

$\alpha_{oi}^o(\rho, T)$  corresponde a la energía libre de Helmholtz de la sustancia pura. Se obtiene a partir de la definición de la energía libre de Helmholtz:

$$a^o(\rho, T) = h^o(T) - RT - Ts^o(\rho, T) \quad (7)$$

Que en el caso de un gas ideal se resuelve como:

$$a^o(\rho, T) = \left[ \int_{T_0}^T c_p^o dT + h_0^o \right] - RT - T \left[ \int_{T_0}^T \frac{c_p^o - R}{T} dT - R \ln \left( \frac{\rho}{\rho_0^o} \right) + s_0^o \right] \quad (8)$$

## Término ideal

$\alpha_{oi}^o(\rho, T)$  - Sustancia Pura

Jaeschke y Schley 1996 determinaron coeficientes para el cálculo de  $c_p$ . Con la aplicación de estos coeficientes en la integración anterior se obtiene:

$$\begin{aligned} \alpha_{oi}^o(\rho, T) = & \ln \left( \frac{\rho}{\rho_{c,i}} \right) + \frac{R^*}{R} \left[ n_{oi,1}^o + n_{oi,2}^o \frac{T_{c,i}}{T} + n_{oi,3}^o \ln \frac{T_{c,i}}{T} \right] \\ & + \sum_{k=4,6} n_{oi,k}^o \ln \left( \left| \sinh \left( \vartheta_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T} \right) \right| \right) \\ & - \sum_{k=5,7} n_{oi,k}^o \ln \left( \cosh \left( \vartheta_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T} \right) \right) \end{aligned} \quad (9)$$

## Término residual

$$\sum_{i=1}^N x_i \alpha_{oi}^r(\delta, \tau) + \Delta \alpha^r(\delta, \tau, \bar{x})$$

- El primer término corresponde a la combinación lineal de los compuestos puros.
- El segundo término corresponde a una función denominada “*Departure Function*”

$$\sum_{i=1}^N x_i \alpha_{oi}^r(\delta, \tau)$$

$$\Delta \alpha^r(\delta, \tau, \bar{x})$$

## Término residual

$\alpha_{oi}^r(\delta, \tau)$  - Forma funcional

Para poder realizar el ajuste de datos experimentales, es necesario establecer una estructura matemática que describa a la energía residual  $\alpha_{oi}^r(\delta, \tau)$ .

Se planteó una forma funcional como una combinación de sumatorias de dos tipos de términos:

Términos polinómicos

$$\alpha_i^r = n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \quad (10)$$

Términos Exponenciales

$$\alpha_i^r = n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{c_i}} \quad (11)$$



# Término residual

$\alpha_{oi}^r(\delta, \tau)$  - Forma funcional

Para poder realizar el ajuste de datos experimentales, es necesario establecer una estructura matemática que describa a la energía residual  $\alpha_{oi}^r(\delta, \tau)$ .

Se planteó una forma funcional como una combinación de sumatorias de dos tipos de términos:

Términos polinómicos

$$\alpha_i^r = n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \quad (10)$$

Términos Exponenciales

$$\alpha_i^r = n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{c_i}} \quad (11)$$

Forma funcional

$$\alpha^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{K_{Pol}} n_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} + \sum_{k=K_{Pol}+1}^{K_{Pol}+K_{Exp}} n_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} e^{-\delta^{c_k}} \quad (12)$$

## Término residual

$\Delta\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x})$  - Departure Function

$\Delta\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x})$  fue utilizada por primera vez por Tillner-Roth 1993 y Lemmon 1996 con el propósito de mejorar la precisión de modelos multi-fluidos.

## Término residual

$\Delta\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x})$  - Departure Function

Originalmente se utilizaban en mezclas binarias:

$$\Delta\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) = f^\Delta(x_1, x_2) \cdot \alpha_{12}^r(\rho, \tau) \quad (13)$$

## Término residual

$\Delta\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x})$  - Departure Function

Originalmente se utilizaban en mezclas binarias:

$$\Delta\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) = f^\Delta(x_1, x_2) \cdot \alpha_{12}^r(\rho, \tau) \quad (13)$$

Forma Generalizada:

$$\Delta\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij} \alpha_{ij}^r(\delta, \tau) \quad (14)$$

## Término residual

$\Delta\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x})$  - Departure Function

Originalmente se utilizaban en mezclas binarias:

$$\Delta\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) = f^\Delta(x_1, x_2) \cdot \alpha_{12}^r(\rho, \tau) \quad (13)$$

Forma Generalizada:

$$\Delta\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij} \alpha_{ij}^r(\delta, \tau) \quad (14)$$

Forma funcional de  $\alpha_{ij}^r$ :

$$\alpha_{ij}^r = \sum_{k=1}^{K_{Pol,ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} + \sum_{k=K_{Pol,ij}+1}^{K_{Pol,ij}+K_{exp,ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} \exp \left[ -\eta_{ij,k} (\delta - \varepsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k} (\delta - \gamma_{ij,k}) \right] \quad (15)$$

# Ajuste de datos experimentales

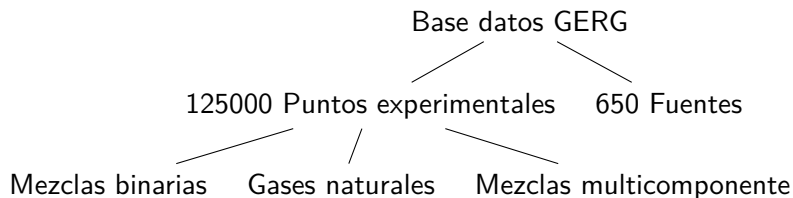
Tanto la energía de Helmholtz residual ( $\alpha^r$ ) como la función de salida ( $\Delta\alpha^r$ ) requieren un proceso de ajuste de parámetros:

- 1 Selección de datos.
- 2 Ponderación de datos.
- 3 Precorrelación de cantidades auxiliares.
- 4 Ajuste lineal según mínimos cuadrados.
- 5 Ajuste no-linear.

# Ajuste a datos experimentales

## Base de datos

Desde antes de 1985, el grupo GERG expande continuamente su base de datos relacionada a propiedades de mezclas y compuestos puros.



# Base de datos

## Rangos de datos

La base de datos utilizada por GERG cubre tanto regiones de gas homogéneo, líquido y supercrítico como también estados de equilibrio líquido-vapor en rangos de  $16 < T < 2500$  K y  $P < 2000$  MPa.

## Tipos de datos

- $p\rho T$
- Capacidad calorífica isocórica  $c_v$
- Velocidad del sonido:  $w$
- Capacidad calorífica isobárica:  $c_p$
- Diferencias de entalpía:  $\Delta h$
- Densidad de líquido saturado:  $\rho'$
- VLE:  $pTxy$

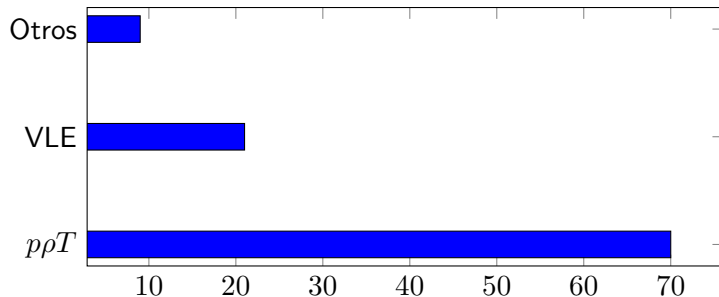


# Base de datos

## Tipos de datos

Estos datos se distribuyen como:

- 70 %  $p\rho T$ .
- 21 % Puntos VLE.
- 9 % Otras propiedades.

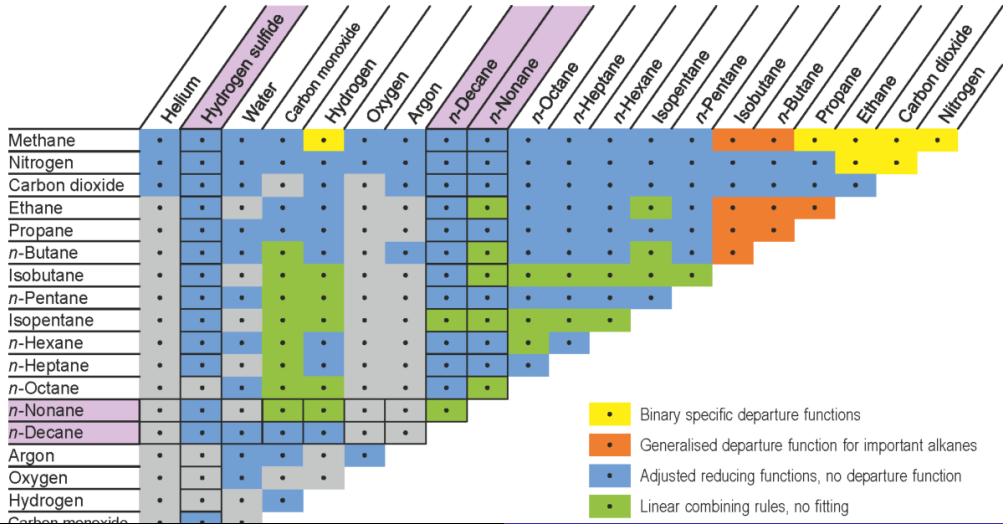


# Base de datos

## Incetidumbres de mediciones

Tipo de dato	Propiedad	Incetidumbre relativa (%)
$p\rho T$	$\Delta\rho/\rho$	(0,03 a 0,1)
$c_v$	$\Delta c_v/c_v$	(1 a 2)
$w$	$\Delta w/w$	(0,02 a 0,01)
$c_p$	$\Delta c_p/c_p$	(1 a 2)
$\Delta h$	$\Delta(\Delta h)/\Delta h$	(0,2 a 0,5)
$\rho'$	$\Delta\rho'/\rho'$	(0,1 a 0,3)
VLE	$\Delta p_s/p_s$	(1 a 3)

# Métodos de ajuste



# Métodos de ajuste

## Cálculo de propiedades medibles

La energía libre de Helmholtz no es medible, pero si se pueden obtener variables medibles a través de sus derivadas:

$$\frac{p(\delta, \tau, \bar{x})}{\rho RT} = 1 + \delta \alpha_{\delta}^r \quad (16)$$

$$\frac{w^2(\delta, \tau, \bar{x})}{RT} M = 1 + 2\delta \alpha_{\delta}^r + \delta^2 \alpha_{\delta\delta}^r - \frac{(1 + \delta \alpha_{\delta}^r - \delta \tau \alpha_{\delta\tau}^r)^2}{\tau^2 (\alpha_{\tau\tau}^o + \alpha_{\tau\tau}^r)} \quad (17)$$

$$\frac{c_v(\delta, \tau, \bar{x})}{R} = -\tau^2 (\alpha_{\tau\tau}^o + \alpha_{\tau\tau}^r) \quad (18)$$

$$Z(\delta, \tau, \bar{x}) = 1 + \delta \alpha_{\delta}^r \quad (19)$$

# Métodos de ajuste

## Cálculo de propiedades medibles

### Cálculo de VLE

$$\varphi_i' / \varphi_i'' = x_i'' / x_i' \quad (20)$$

$$K_i = x_i'' / x_i' \quad (21)$$

$$f_i = x_i \rho R T \exp \left( \frac{\partial n \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \quad (22)$$

$$\ln \varphi_i = \left( \frac{\partial n \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \ln Z \quad (23)$$

$$x_i = (1 - \beta) x_i' + \beta x_i'' \quad (24)$$

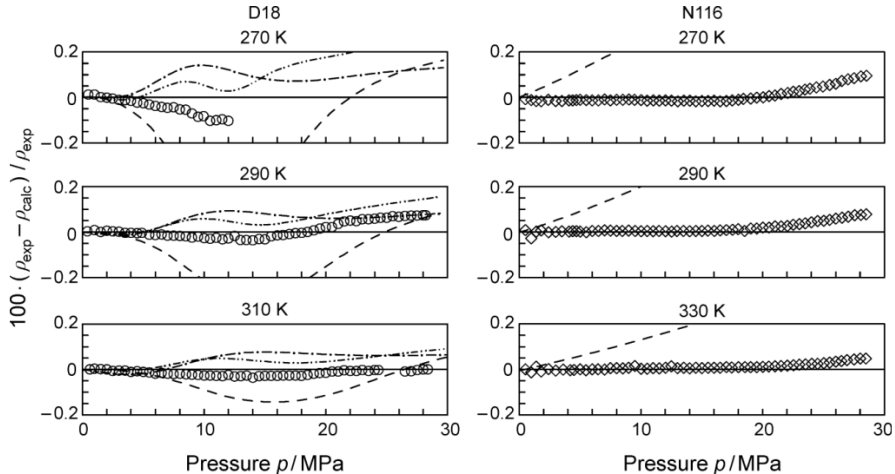
# Comparación de incertidumbres

## Comparación de incertidumbres

Se compararon datos experimentales con datos calculados con la ecuación GERG y otras ecuaciones de estado.

# Densidad

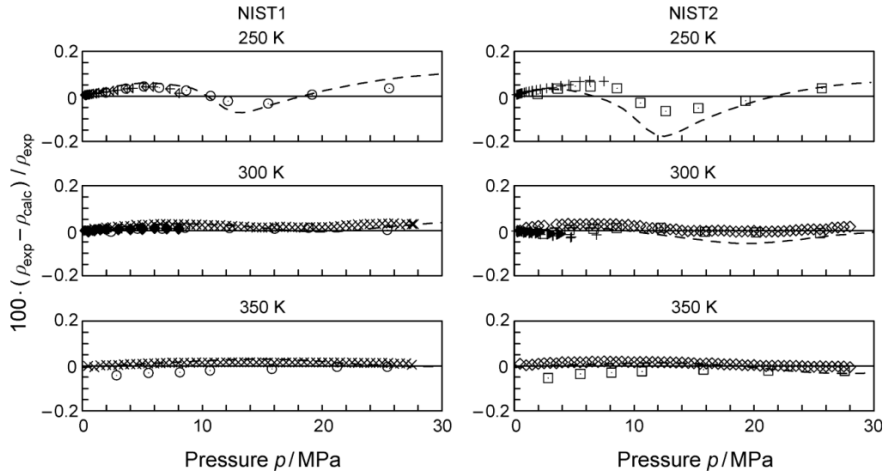
Densidad calculada en gases naturales.





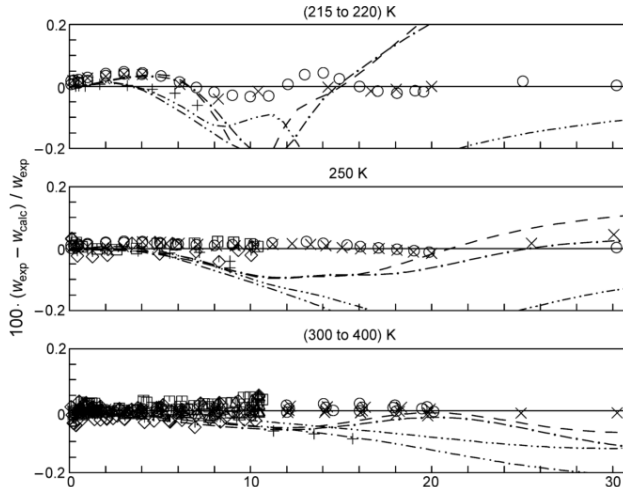
# Densidad

Densidad calculada en gases naturales.



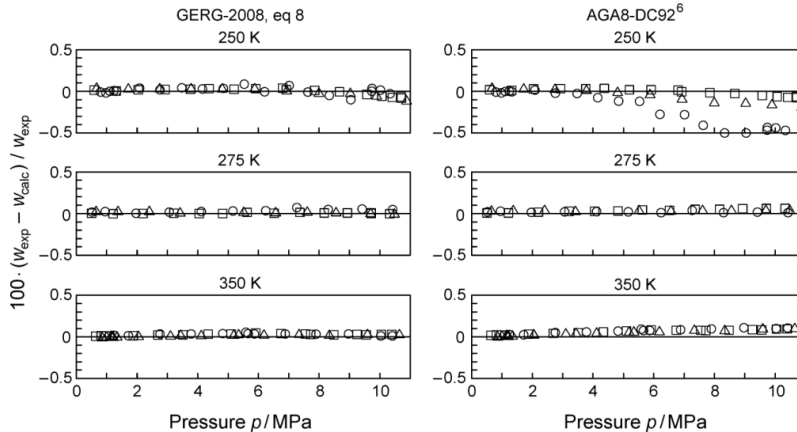
# Velocidad del sonido

Velocidad del sonido en mezcla Metano-Nitrógeno.



# Velocidad del sonido

Velocidad del sonido en gases naturales.



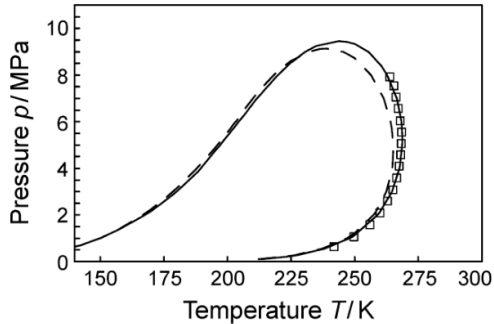
□ Younglove et al.<sup>169</sup> Gulf Coast

○ Younglove et al.<sup>169</sup> Statoil Dry

## Punto de rocío

Punto de rocío en mezcla de metano, butano, isobutano y pentano.

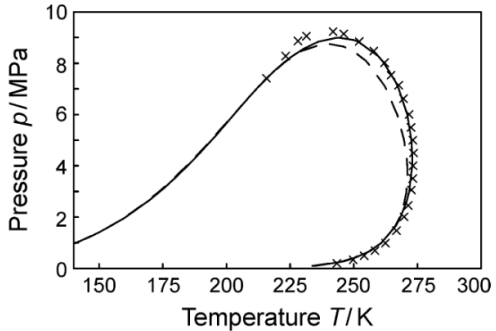
Y mezcla sintética de  $C_1, N_2, CO_2, C_2, C_3, C_4, iC_4, C_5, iC_5, C_6, C_7, C_8$



□ Morch et al.<sup>192</sup>

— GERG-2008, eq 8

- - - Peng and Robinson<sup>3</sup>



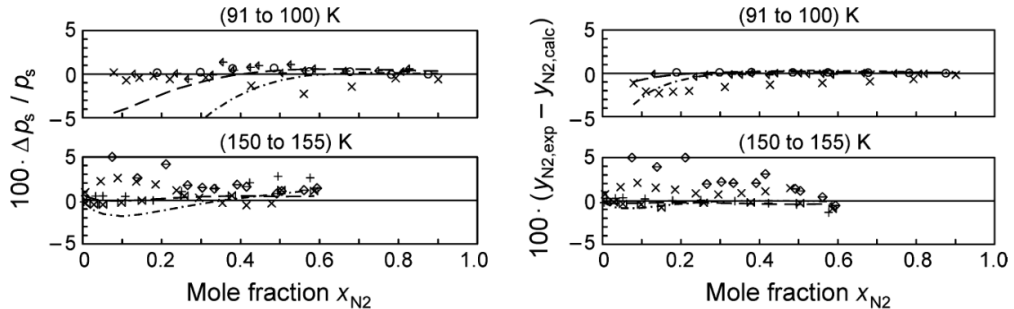
× Avila et al.<sup>186</sup>

— GERG-2008, eq 8

- - - Peng and Robinson<sup>3</sup>

# Punto burbuja

## Punto de burbuja en mezcla Metano-Nitrógeno



◊ Parrish and Hiza<sup>171</sup>  
⊠ Stryjek et al.<sup>172</sup>

○ McClure et al.<sup>173</sup>  
× Cines et al.<sup>174</sup>

+ Fontaine<sup>175</sup>  
◊ Janisch<sup>176</sup>

— — — Peng and Robinson<sup>3</sup>

- · - · - Lemmon and Jacobsen<sup>21</sup>

## Conclusiones

Comparada a otras ecuaciones de estado, la ecuación GERG 2008 logra una descripción precisa de propiedades de diversas mezclas sobre rangos de temperatura, presión y composición más amplios.

**Rangos de validez** Se dividieron dos secciones:

**Rango Normal** Puntos entre:

$$90K \leq T \leq 450K$$

$$p \leq 35MPa$$

Entre estos rangos las desviaciones se encontraron entre 0,1 y 0,5 % para la mayoría de las propiedades.






**Rango Extendido** Puntos entre

$$60K \leq T \leq 700K$$

$$p \leq 70MPa$$

Al expandir el rango hay ciertas mezclas en donde la incertidumbre de mediciones de densidad alcanza el 1 %. Se considera que puede ser utili-

## Referencias

-  Jaeschke y Schley (1996). "Ideal-gas thermodynamic properties for natural-gas applications". [En.](#)
-  Kunz y col. (2007). *The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures*.
-  Lemmon, W. E. (1996). "A generalized model for the prediction of the thermodynamic properties of mixtures including vapor-liquid equilibrium". [En.](#)
-  Tillner-Roth (1993). "Die thermodynamischen Eigenschaften von R152a R134a und ihren Gemischen-Messungen und Fundamentalgleichungen". [En.](#)
-  Wagner, Kunz; (2012). "The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004". [En.](#)

Muchas gracias!