

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA
GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

**ESTUDIO COMPARATIVO DE CÁLCULO DE
PROPIEDADES ENTRE PROGRAMAS DE
SIMULACIÓN. EL CASO DE UNISIM Y DWSIM**

Trabajo de Fin de Grado. Curso 2020-2021

Autor: Cañizares Gutiérrez, Carlos Daniel.

Tutor: Macías Hernández, José Juan.

La Laguna, julio de 2021.

Agradecimientos

Deseo agradecer al profesor José Juan Macías Hernández por su apoyo y guía durante el proceso de investigación y elaboración del presente Trabajo de Fin de Grado, así mismo expresar mi aprecio a la profesora Andrea Brito Alayón, por su excelente docencia y labor durante la carrera, extendiendo estas a la Escuela Superior de Ingeniería y Tecnología y a su Director, el profesor Leopoldo Acosta Sánchez.

Finalmente, a mi madre, familiares y amistades, que sin su apoyo no hubiese podido superar aquellos obstáculos que amenazaban la culminación de mi Grado en Ingeniería Química Industrial.

Índice general

Listado de gráficos y figuras.....	vi
Listado de ecuaciones.....	viii
Listado de tablas.	xii
Nomenclaturas	xiv
Resumen.....	xviii
Abstract	xix
CAPÍTULO 1 . INTRODUCCIÓN.	1
1.1. Objetivos.	4
1.1.1. Objetivo general.....	4
1.1.2. Objetivos específicos.....	4
CAPÍTULO 2 . MARCO TEÓRICO.	5
2.1. Métodos termodinámicos	5
2.2. Método de Ecuaciones de Estado (EOS).....	8
2.2.1. EOS viriales.....	10
2.2.2. EOS cúbicas de estado	12
2.2.3. Método de Rackett.....	14
2.2.4. Reglas de mezcla.	15
2.3. Fugacidad y el equilibrio de fases.	21
2.4. Método de Coeficientes de Actividad (LACM).....	23
2.4.1. Modelos de interacción binaria	24
2.4.2. Métodos predictivos.....	30
2.5. Cálculo de propiedades termodinámicas.	32
2.6. Selección del método termodinámico.....	34
CAPÍTULO 3 . MARCO METODOLÓGICO	35
3.1. Programas de simulación DWSIM y UNISIM	35
3.2. Componentes: Benceno y Tolueno.	36
3.3. Paquetes termodinámicos.....	36
CAPÍTULO 4 . PARÁMETROS BÁSICOS SIMULADOR-PAQUETE.....	38
4.1. Datos de partida de los componentes	38
4.2. Peng-Robinson y Soave-Redlich-Kwong en DWSIM y UNISIM.....	44

4.2.1.	Presión de vapor fase líquida SRK-PR.....	45
4.2.2.	Densidad de fase SRK-PR.	46
4.2.3.	Viscosidad de fase SRK-PR.	49
4.2.4.	Entalpía específica de fase SRK-PR.	51
4.2.5.	Entropía específica de fase SRK-PR.....	54
4.2.6.	Capacidades caloríficas a presión constante SRK-PR.....	56
4.2.7.	Fugacidad en SRK-PR	59
4.2.8.	Calor específico a volumen constante en SRK-PR.....	61
4.2.9.	Conductividad térmica SRK-PR.....	62
CAPÍTULO 5 . ESTUDIO TERMODINÁMICO DWSIM Y UNISIM.		64
5.1.	Presión de vapor.	65
5.2.	Compresibilidad de fase.....	67
5.2.1.	Líquido.....	67
5.2.2.	Vapor.....	69
5.3.	Diagrama de fases.	71
5.4.	Entalpía de vaporización	72
5.5.	Densidad de fase.	74
5.5.1.	Fase líquida.	74
5.5.2.	Fase vapor.....	76
5.6.	Viscosidad de fase.	78
5.6.1.	Fase líquida.	78
5.6.2.	Fase vapor.....	80
5.7.	Entalpía específica de fase.	82
5.7.1.	Líquido.....	82
5.7.2.	Vapor	84
5.8.	Capacidad calorífica específica de fase	85
5.8.1.	Líquido.....	85
5.8.2.	Vapor.....	87
CAPÍTULO 6 . CÁLCULOS DE FLASH		89
CAPÍTULO 7 . ANÁLISIS DE RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		93
7.1.	Análisis de resultados.	93

7.2. Conclusiones.....	98
7.3. Conclusions.....	99
7.4. Referencias Bibliográficas.....	100
7.5. Anexos	102
7.5.1. Datos presión de vapor.....	102
7.5.2. Compresibilidad de fase.	103
7.5.3. Datos diagrama de fase Benceno.....	106
7.5.4. Datos de entalpía de vaporización.....	107
7.5.5. Datos densidad de fase.	110
7.5.6. Datos viscosidad de fase.....	115
7.5.7. Datos de entalpía específica.	117
7.5.8. Datos de capacidad calorífica.....	119

Listado de gráficos y figuras.

Figura 1: Diagrama de fase Benceno-Tolueno a P=1 atm	6
Figura 2: Diagrama de fase Ethanol a P=1 atm	7
Figura 3: Elección de mt.....	34
Figura 4: Selección de componentes DWSIM	38
Figura 5: Visualizar datos de componentes puros DWSIM	39
Figura 6: Datos característicos de componentes puros DWISM	39
Figura 7: Component List UniSim.....	40
Figura 8: "View Components" UniSim	41
Figura 9: "Edit Properties" UniSim.....	41
Figura 10: Datos característicos de los componentes puros UniSim	42
Figura 11: Benceno, presión de vapor	65
Figura 12: Tolueno, presión de vapor.....	66
Figura 13: Presión de vapor, mezcla equimolar.	66
Figura 14: Tolueno, compresibilidad de líquido.	67
Figura 15: Benceno, compresibilidad de líquido.	68
Figura 16: Mezcla equimolar, compresibilidad de líquido.	68
Figura 17: Tolueno, compresibilidad de vapor.....	69
Figura 18: Benceno, compresibilidad de vapor.	70
Figura 19: Mezcla equimolar, compresibilidad de vapor.	70
Figura 20: Diagrama de fases Benceno-Tolueno SRK-PR.	71
Figura 21: Benceno, líquido, entalpía de vaporización	72
Figura 22: Tolueno, líquido, entalpía de vaporización	73
Figura 23: Entalpía de vaporización de mezcla equimolar.	73
Figura 24: Tolueno, densidad de líquido SRK-PR.....	74
Figura 25: Benceno, densidad de líquido, SRK-PR.....	75
Figura 26: Densidad de líquido de mezcla equimolar.....	75
Figura 27: Benceno, densidad de vapor, SRK-PR.	76
Figura 28: Tolueno, densidad de vapor, SRK-PR.	77
Figura 29: Densidad de vapor de mezcla equimolar.	77
Figura 30: Benceno, viscosidad de líquido.....	78
Figura 31: Tolueno, viscosidad de líquido.	79
Figura 32: Viscosidad de líquido de mezcla equimolar.	79
Figura 33: Benceno, viscosidad de vapor saturado.....	80
Figura 34: Tolueno, viscosidad de vapor saturado.....	81
Figura 35: Viscosidad de vapor de mezcla.....	81
Figura 36: Benceno entalpía específica de líquido.....	82
Figura 37: Tolueno entalpía específica de líquido.	83
Figura 38: Entalpía de líquido de mezcla.	83
Figura 39: Benceno entalpía específica de vapor.	84
Figura 40: Tolueno entalpía específica de vapor.....	84

Figura 41: Entalpía de vapor de mezcla.	85
Figura 42: Tolueno, líquido, capacidad calorífica específica.	85
Figura 43: Benceno, líquido, capacidad calorífica específica.....	86
Figura 44: Capacidad calorífica de líquido de mezcla.	86
Figura 45: Tolueno, vapor, capacidad calorífica.....	87
Figura 46: Benceno, vapor, capacidad calorífica.....	87
Figura 47: Capacidad calorífica de vapor de mezcla.....	88
Figura 48: Flash DWSIM-SRK.....	89
Figura 49: Flash UNISIM-SRK.	90
Figura 50: Flash DWISIM-PR.....	90
Figura 51: Flash UNISIM-PR.....	90
Figura 52: Explicación para la entalpía de referencia DWSIM	95

Listado de ecuaciones.

Ecuación 1: Ecuación de los gases ideales	8
Ecuación 2: Ecuación de Antoine.....	9
Ecuación 3: Compresibilidad.....	10
Ecuación 4: Compresibilidad como medida de la no idealidad	10
Ecuación 5: BWR-EOS	10
Ecuación 6: Relación de Lee-Kesler.	11
Ecuación 7: Factor de compresibilidad para el modelo de Lee-Kesler	11
Ecuación 8: Ecuación de van der Waals	12
Ecuación 9: RK-EOS	12
Ecuación 10: Coeficiente $a(T)$: RK-EOS	13
Ecuación 11: Cálculo del coeficiente a de SRK-EOS.....	13
Ecuación 12: Coeficiente $a_c(T)$:SRK-EOS	13
Ecuación 13: Coeficiente alfa de SRK	13
Ecuación 14: Coeficiente b SRK-EOS	13
Ecuación 15: PR-EOS	13
Ecuación 16: Coeficiente a de PR-EOS.....	14
Ecuación 17: Coeficiente a_c de PR-EOS	14
Ecuación 18: Coeficiente α de PR-EOS.....	14
Ecuación 19: Coeficiente b de PR-EOS.....	14
Ecuación 20: Método de Rackett	14
Ecuación 21: Compresibilidad de Rackett.....	15
Ecuación 22: Cálculo del coeficiente a para reglas de mezcla de EOS.....	15
Ecuación 23: Cálculo del coeficiente b para reglas de mezcla de EOS.....	15
Ecuación 24: a_{ij} para reglas de mezcla	15
Ecuación 25: Coeficiente a , forma genérica para SRK-PR-EOS.....	15
Ecuación 26: Coeficiente a_c , forma genérica SRK-PR-EOS.....	16
Ecuación 27: Coeficiente b , forma genérica para SRK-PR-EOS.....	16
Ecuación 28: Coeficiente alfa, forma genérica SRL-PR-EOS.....	16
Ecuación 29: Cálculo del pib. 1	17
Ecuación 30: Cálculo del pib. 2.....	17
Ecuación 31: Cálculo del pib. 3.....	17
Ecuación 32: Factor acéntrico de mezcla LK.	18
Ecuación 33: Compresibilidad crítica de componente i LK.....	18
Ecuación 34: Volumen crítico de componente i LK	18
Ecuación 35: Volumen crítico de mezcla LK	18
Ecuación 36: Temperatura crítica de mezcla LK.....	19
Ecuación 37: Presión crítica de mezcla LK	19
Ecuación 38: Rackett para mezclas	19
Ecuación 39: Temperatura reducida mezcla Rackett	19
Ecuación 40: Temperatura crítica mezcla Rackett	19
Ecuación 41: Parámetro F_i , componente i mezcla Rackett	19
Ecuación 42: Parámetro F_i , componente j mezcla Rackett	20
Ecuación 43: Temperatura critica componentes Rackett	20
Ecuación 44: Relación de fugacides LV	21

Ecuación 45: Fugacidad de vapor.....	21
Ecuación 46: Fugacidad de líquido SRK DWSIM.....	21
Ecuación 47: Compresibilidad SRK DWSIM	21
Ecuación 48: Coeficiente A SRK DWSIM.....	21
Ecuación 49: Coeficiente B SRK DWSIM.....	22
Ecuación 50: Fugacidad de líquido	22
Ecuación 51: Equilibrio de fases	22
Ecuación 52: LACM genérica.....	23
Ecuación 53: LACM Redlich-Kister	23
Ecuación 54: Energía en exceso de Gibbs DWSIM	24
Ecuación 55: LACM Wilson.....	24
Ecuación 56: LACM Wilson coef. actv. i.....	25
Ecuación 57: LACM Wilson coef. actv. j.....	25
Ecuación 58: Relación entre G^E y γ_i	25
Ecuación 59: Composición local de Wilson.....	25
Ecuación 60: Fracción de volumen local	26
Ecuación 61: G^E en función de ζ	26
Ecuación 62: Relación energía de interacción i.....	26
Ecuación 63: Relación energía de interacción j.....	26
Ecuación 64: NRTL.....	27
Ecuación 65: Diferencia entre ener. de inter. NRTL	27
Ecuación 66: Ener. de inter. polinomial NRTL.....	28
Ecuación 67: Coef. Inter. no aleatorias NRTL	28
Ecuación 68: Coef. Int. binaria i NRTL	29
Ecuación 69: Coef. Int. binaria j NRTL	29
Ecuación 70: Parte combinatoria UNIQUAC	29
Ecuación 71: Parte residual UNIQUAC.....	29
Ecuación 72: Fracción de segmento promedio UNIQUAC	29
Ecuación 73: Fracción de superficie de área promedio UNIQUAC.....	29
Ecuación 74: Parámetro de interacción binaria UNIQUAC.....	29
Ecuación 75: número relativo de segmentos UNIFAC	30
Ecuación 76: superficie relativa UNIFAC	30
Ecuación 77: Parte residual UNIFAC	31
Ecuación 78: fracción de área del grupo m	31
Ecuación 79: fracción molar del grupo m	32
Ecuación 80: temperatura de interacción del grupo m	32
Ecuación 81: Valor real termodinámico.....	32
Ecuación 82: Entalpía UnSim PR	33
Ecuación 83: diferencial de a UniSim PR.....	33
Ecuación 84: Rho de UniSim PR	33
Ecuación 85: Antoine para gases reales.....	45
Ecuación 86: Corrección de Peneloux	46
Ecuación 87: Constante de Peneloux	46
Ecuación 88: Peneloux mezcla	46
Ecuación 89: Compresibilidad PR DWSIM.....	46
Ecuación 90: A de compresibilidad SRK-PR-DWSIM.....	47

Ecuación 91: B de compresibilidad SRK-PR-DWSIM.....	47
Ecuación 92: Densidad de fase vapor SRK-PR-DWSIM	47
Ecuación 93: COSTALD UniSim	47
Ecuación 94: Vr(0) COSTALD UniSim	47
Ecuación 95: Vr(d) COSTALD UniSim	47
Ecuación 96: Temperatura crítica de mezcla de COSTALD UniSim	48
Ecuación 97: Volumen característico de COSTALD UniSim	48
Ecuación 98: Producto volumen por temperatura critica COSTALD UniSim	48
Ecuación 99: Acentricidad de SRK de mezcla UniSim	48
Ecuación 100: Compresibilidad PR UNISIM	49
Ecuación 101: Letsou-Stiel SRK-PR-DWSIM.....	49
Ecuación 102: Factor Lo de LS DWSIM.....	49
Ecuación 103: Factor L1 de LS DWSIM.....	49
Ecuación 104: Factor L de LS DWSIM.....	49
Ecuación 105: Viscosidad de mezcla SRK-PR-DWSIM	49
Ecuación 106: Viscosidad vapor SRK-PR-DWSIM	50
Ecuación 107: Viscosidad vapor Lucas.....	50
Ecuación 108: Factor 1 Lucas.....	50
Ecuación 109: Factor 2 Lucas.....	50
Ecuación 110: Densidad reducida.....	50
Ecuación 111: Entalpía específica LK SRK-PR-DWSIM	51
Ecuación 112: E HI,s LK SRK-PR-DWSIM.....	51
Ecuación 113: Z de HI,s LK SRK-PR-DWSIM.....	51
Ecuación 114: B HI,s LK SRK-PR-DWSIM.....	51
Ecuación 115: C HI,s LK SRK-PR-DWSIM	51
Ecuación 116: D HI,s LK SRK-PR-DWSIM	51
Ecuación 117: Propiedad real LK SRK-PR-DWSIM	52
Ecuación 118: Entalpía real LK SRK-PR-DWSIM	52
Ecuación 119: Entalpía específica LK SRK-PR-UNISIM	53
Ecuación 120: Entalpía de vapor ideal SRK-PR-UNISIM	53
Ecuación 121: Entropía específica LK SRK-PR-DWSIM.....	54
Ecuación 122: Entropía específica real.....	54
Ecuación 123: Entropía específica SRK-PR-UniSim.....	54
Ecuación 124: Entropía ideal SRK-PR-UniSim	55
Ecuación 125: Capacidad calorífica DWSIM.....	56
Ecuación 126: Diferencial de P en función de T PR DWSIM.....	56
Ecuación 127: Diferencial de P en función de V PR DWSIM.....	56
Ecuación 128: Diferencial de P en función de T SRK DWSIM	56
Ecuación 129: Diferencial de P en función de V SRK DWSIM	56
Ecuación 130: Coeficiente de la forma genérica SRK-PR.....	57
Ecuación 131: Capacidad calorífica líquido o vapor real SRK-PR-DWSIM	57
Ecuación 132: Capacidades caloríficas SRK-PR-DWSIM.....	57
Ecuación 133: Capacidad calorífica líquido UNISIM	58
Ecuación 134: Doble diferencial de P entre T SRK-PR-UNISIM	58
Ecuación 135: Doble diferencial de a entre T SRK-PR-UNISIM.....	58
Ecuación 136: Cálculo del coeficiente de fugacidad PR DWSIM.	59

Ecuación 137: Cálculo del coeficiente de fugacidad SRK DWSIM.	59
Ecuación 138: Fugacidad de líquido Poynting SRK-PR-DWSIM.....	59
Ecuación 139: Cálculo del coeficiente de fugacidad PR UNISIM	60
Ecuación 140: Cálculo del coeficiente de fugacidad SRK UNISIM	60
Ecuación 141: Coeficiente a molar SRK-PR-UNISIM.....	60
Ecuación 142: Coeficiente b molar SRK-PR-UNISIM.....	60
Ecuación 143: Calor específico real SRK-PR-DWSIM	61
Ecuación 144: Calor específico SRK-PR-DWSIM	61
Ecuación 145: Calor específico SRK PR UNISIM	61
Ecuación 146: Conductividad térmica Latini.....	62
Ecuación 147: Conductividad térmica inversa.....	62
Ecuación 148: Factor Latini.....	62
Ecuación 149: Conductividad térmica individual Latini	62
Ecuación 150: Factor A Latini	62
Ecuación 151: Conductividad térmica de vapor E&H	62
Ecuación 152: Factor Lamba* de E&H.....	63
Ecuación 153: Factor H de E&H	63
Ecuación 154: Factor Lamba 0 de E&H	63
Ecuación 155: Factor f de E&H.....	63
Ecuación 156: Factor h de E&H.....	63
Ecuación 157: Factor theta de E&H.....	63
Ecuación 158: Factor Fi de E&H.....	63
Ecuación 159: Factor Eta* de E&H	63
Ecuación 160: Factor Eta 0 de E&H.....	63
Ecuación 161: Factor T 0 de E&H.....	63
Ecuación 162: Entalpía de vaporización	72
Ecuación 163: Término común Z de PR.....	93
Ecuación 164: Corrección entalpías BENCENO.	96
Ecuación 165: Corrección entalpías TOLUENO.....	96
Ecuación 166: Diferencia de entalpías de mezcla.....	96
Ecuación 167: Relación entre entalpías de simuladores para flash.....	97

Listado de tablas.

Tabla 1: Ejemplos de Coeficientes de Antoine del NIST	9
Tabla 2: Constantes ecuación de van der Waals	12
Tabla 3: Constantes de alfa, forma genérica SRK-PR-EOS.....	16
Tabla 4: fib de DWSIM paquete PR.	17
Tabla 5: fib de UniSim paquete PR.	18
Tabla 6: Constantes A, B y C en DWSIM	24
Tabla 7: Volúmenes molares Wilson	26
Tabla 8: Estimación de coeficientes binarios DWSIM	27
Tabla 9: Constantes a y b NRTL UniSim.....	28
Tabla 10: Parámetro α de NRTL	28
Tabla 11: ejemplo de descomposición UNIFAC	31
Tabla 12: Datos característicos de componentes puros DWSIM	40
Tabla 13: Datos característicos de componentes puros UniSim	42
Tabla 14: Parámetros característicos SRK-PR.	44
Tabla 15: Constantes omega a y b para SRK Y PR.....	44
Tabla 16: Coeficientes de Antoine SRK-PR-DWSIM.....	45
Tabla 17: Coeficientes de Antoine SRK-PR-UNISIM	45
Tabla 18: Constantes de COSTALD UniSim	48
Tabla 19: Constantes LK.....	52
Tabla 20: Constantes de entalpía de vapor ideal SRK-PR-UNISIM	53
Tabla 21: Constantes de entropía de líquido ideal SRK-PR-UniSim	55
Tabla 22: Coeficientes de capacidad calorífica LÍQUIDO DWSIM PR	57
Tabla 23: Coeficientes de capacidad calorífica VAPOR DWSIM PR	58
Tabla 24: Coeficientes de viscosidad dinámica.....	78
Tabla 25: Datos de flash.....	91
Tabla 26: Diferencias de entalpías de flash.	91
Tabla 27: Porcentajes de diferencia.	92
Tabla 28: Compresibilidades.	93
Tabla 29: Diferencias entre entalpías de los simuladores.	96
Tabla 30: Datos presión de vapor componentes puros.	102
Tabla 31: Datos presión de vapor mezcla equimolar	102
Tabla 32: Benceno compresibilidad PR.	103
Tabla 33: Tolueno compresibilidad PR.....	103
Tabla 34: Benceno compresibilidad SRK	104
Tabla 35: Tolueno compresibilidad SRK.	104
Tabla 36: Compresibilidad de líquido de mezcla	105
Tabla 37: Compresibilidad de vapor de mezcla.....	105
Tabla 38: Diagrama de fase Benceno-Tolueno PR a P=1 [atm].....	106
Tabla 39: Benceno entalpía de vaporización.....	107
Tabla 40: Tolueno entalpía de vaporización.....	108

Tabla 41: Mezcla equimolar entalpía de vaporización.....	109
Tabla 42: Densidad de líquido saturado Tolueno PR-SRK.	110
Tabla 43: Densidad de líquido saturado Benceno PR-SRK.	111
Tabla 44: Densidad de líquido de mezcla equimolar.....	112
Tabla 45: Densidad de vapor saturado Tolueno PR.....	113
Tabla 46: Densidad de vapor saturado Benceno PR.....	113
Tabla 47: Densidad de vapor de mezcla equimolar.....	114
Tabla 48: Viscosidad dinámica de líquido saturado SRK-PR.....	115
Tabla 49: Viscosidad de líquido de mezcla SRK-PR.....	115
Tabla 50: Viscosidad dinámica de vapor saturado SRK-PR.	116
Tabla 51: Viscosidad de vapor de mezcla SRK-PR.	116
Tabla 52: Benceno entalpía específica PR.....	117
Tabla 53: Tolueno entalpía específica PR.....	118
Tabla 54: Entalpías de mezcla.	118
Tabla 55: Benceno capacidad calorífica SRK-PR.	119
Tabla 56: Tolueno capacidad calorífica SRK-PR.	119
Tabla 57: Capacidad calorífica de vapor de mezcla.....	120
Tabla 58: Capacidad calorífica de líquido de mezcla.	120

Nomenclaturas

C - Constante de Peneloux. [$\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$]

C_p – Capacidad calorífica. [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

C_p^{IG} - Capacidad calorífica de fluido ideal. [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

C_{PL} - Capacidad calorífica de líquido. [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

C_{PV} - Capacidad calorífica de vapor. [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

C_m - Constante de Peneloux de mezcla. [$\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$]

C_v - Capacidad calorífica de fluido a volumen constante. [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

C_v^{IG} - Capacidad calorífica de fluido ideal a volumen constante. [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

EOS- En inglés: Equation of State, Ecuación de estado.

$f_{i,j}^L$ - Fugacidad de líquido del componente i o j . [atm]

$f_{i,j}^V$ - Fugacidad de vapor del componente i o j . [atm]

$G_f^{E,id}$ - Energía de Formación de Gibbs de gas ideal. [$\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$]

G^E - Energía en exceso de Gibbs. [$\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$]

H_S - Entalpía específica. [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$]

H_f^{id} - Entalpía de formación de gas ideal. [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$]

H_S^{IG} - Entalpía de gas ideal calculada a temperatura T . [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$]

$H_{L,S}$ - Entalpía específica de líquido. [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$]

$H_{V,S}$ -Entalpía específica de vapor. [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$]

H_{vap} - Entalpía o calor de vaporización. [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$]

$(H_S)_{F,UN}$ – Entalpía específica de Flash calculada por UNISIM. [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$]

$(H_S)_{F,DW}$ – Entalpía específica de Flash calculada por DWSIM. [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$]

K – Constante de equilibrio de fases.

LACM- En inglés: Liquid activity coefficient methods, Modelos de coeficientes de actividad.

LK- Método de Lee-Kesler.

\overline{MM} - Masa molecular o atómica. [kg.kmol⁻¹]

mt. - métodos termodinámicos.

NRTL - (*Non-random two-liquids model*: Modelo aleatorio de dos líquidos en español).

P - Presión dada. [atm]

p_c - Parámetros característicos.

P_c - Presión crítica. [atm]

P_{cm} - Presión crítica de mezcla. [atm]

PR- Peng-Robinson.

P_r - Presión reducida calculada como P/P_c .

p^{sat} - Presión de saturación. [atm]

P_{vap} - Presión de vapor. [atm]

pspt.- Par simulador , paquete termodinámico.

pt- Paquete termodinámico.

R -Constante universal de los gases ideales. [J.mol⁻¹.K⁻¹].

RK-EOS- Redlich and Kwong EOS.

S_s – Entropía específica. [kJ.kg⁻¹.K⁻¹]

S_s^{IG} - Entropía específica de fluido ideal. [kJ.kg⁻¹.K⁻¹]

$S_{L,s}$ - Entropía específica de líquido. [kJ.kg⁻¹.K⁻¹]

$S_{V,s}$ - Entropía específica de vapor. [kJ.kg⁻¹.K⁻¹]

SRK- Soave-Redlich-Kwong.

T - Temperatura dada. [K]

T_b - Temperatura de ebullición. [K]

T_c - Temperatura crítica. [K]

T_{cm} - Temperatura crítica de mezcla. [K]

T_r - Temperatura reducida calculada como T/T_c .

T_{cmCSTD} - Temperatura crítica de mezcla de COSTALD. [K]

T_{cmRA} - Temperatura crítica de la mezcla de Rackett. [K]

T_{rRA} - Temperatura reducida de mezcla Rackett.

UNIFAC.- UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients (modelo cuasi-químico universal de grupos funcionales de coeficientes de actividad).

UNIQUAC- *Universal Quasi-Chemical model* (modelo cuasi-químico universal).

V - Volumen dado. [m^3]

V_C - Volumen molar crítico. [$m^3.kmol^{-1}$]

V_{Cm} - Volumen molar crítico de mezcla. [$m^3.kmol^{-1}$]

V_{Cr} - Volumen molar crítico reducido.

V_r - Volumen reducido calculado como V/V_C .

V^* - Volumen molar característico del fluido. [$m^3.kmol^{-1}$]

V_L^{sat} - Volumen molar de líquido saturado. [$m^3.kmol^{-1}$]

V_m^{sat} - Volumen molar de líquido de mezcla saturado. [$m^3.kmol^{-1}$]

$V_r^{(0)}$ - Volumen molar reducido del fluido simple.

$V_r^{(\delta)}$ - Volumen molar reducido de COSTALD.

Z_{HLK} - Compresibilidad calculada para la entalpía por el método de LK.

Z_L - Compresibilidad de líquido.

Z_V - Compresibilidad de vapor.

Z - Factor de compresibilidad de fase.

$Z^{(0)}$ - Factor de compresibilidad del fluido simple (modelo Lee-Kesler).

$Z^{(r)}$ – Factor de compresibilidad del fluido de referencia (modelo Lee-Kesler).

Z_C - Factor de compresibilidad de fase crítico.

Z_m - Factor de compresibilidad de mezcla.

Z_{RA} – Constante Rackett del componente (o de la mezcla).

Caracteres griegos:

Ω_a - Constante de SRK y PR.

Ω_b - Constante de SRK y PR.

η_L - Viscosidad de líquido. [Pa.s]

η_{Lm} -Viscosidad líquida de mezcla. [Pa.s]

η_V -Viscosidad de vapor. [Pa.s]

ρ_C -Densidad crítica. [kg.m⁻³]

ρ_L - Densidad de líquido. [kg.m⁻³]

ρ_L^{sat} - Densidad de líquido saturado. [kg.m⁻³]

ρ_V - Densidad de vapor. [kg.m⁻³]

ρ_m^{sat} - Densidad de líquido de mezcla saturado. [kg.m⁻³]

ρ_r - Densidad reducida. [kg.m⁻³]

ζ_L - Conductividad térmica de líquido. [W.m⁻¹.K⁻¹]

ζ_V -Conductividad térmica de vapor. [W.m⁻¹.K⁻¹]

σ_L - Tensión superficial (de líquido). [N.m⁻¹]

ω - Factor acéntrico.

$\omega^{(r)}$ - Factor acéntrico de referencia.

ω_m - Factor acéntrico de mezcla.

ω_{SRK} - Acentricidad de SRK, la cual es un valor distinto que el general.

ξ – Parámetro de interacción binaria.

Resumen

Actualmente la simulación de procesos por ordenador en la ingeniería química es una etapa fundamental en la puesta en marcha y control de cualquier proceso en el campo de la petroquímica, donde permiten predecir los resultados de cualquier etapa del proceso productivo. La comparativa entre el comportamiento de dos simuladores populares, el UNISIM, disponible bajo licencia y el DWSIM, de código abierto, tiene una importancia económica significativa, ya que permite obtener resultados de un programa de aplicación industrial utilizando uno de uso académico. Delimitando el estudio para los hidrocarburos aromáticos Tolueno y Benceno, principales componentes de una mezcla BTX. Mediante la revisión de la bibliografía pertinente se establece una base teórica firme, para a continuación, proceder a modelar el comportamiento de estos componentes y una mezcla equimolar de los mismos, a través de los simuladores se obtienen las principales propiedades físico-químicas de fase y propiedades termodinámicas, luego, de aquellas propiedades que presentan mayores diferencias entre simuladores se proponen medios para corregirlas, buscando así obtener resultados con DWSIM lo más semejantes posibles a los arrojados por UNISIM, para finalizar se proponen recomendaciones para completar el estudio y poder emular el modelado de una columna de platos de simulador bajo licencia en el programa de código abierto.

Abstract

Currently, computer simulation of processes in chemical engineering is a fundamental stage in the start-up and control of any process, widely used in the field of petrochemicals, where they allow predicting the results of any stage of the manufacturing process. The comparison between the performance of two popular process simulators, UNISIM, available under license and DWSIM, open source, is of significant economic importance, since it allows obtaining results from an industrial application program using one for academic purpose. Focusing the study for the aromatics hydrocarbons Toluene and Benzene, main components of a BTX mixture. By reviewing the related bibliography, a solid theoretical basis is established, afterwards a modeling of the components and a equimolar-mixture is obtained through the process simulation. The main phase and thermodynamic properties are evaluated and a comparison between the data shown by both software is analyzed, then the main difference between them are pointed and means for correcting them are suggested, thus approaching the results of DWSIM to the UNISIM ones. At the end recommendations are proposed to complete the study and be able to emulate the modeling of a distillation column of an under license process simulation software in an open source program.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

La *destilación fraccionada* es una de las operaciones más importantes en la industria petroquímica, por medio de esta se separan componentes de una mezcla de hidrocarburos por su punto de ebullición. La etapa principal en este proceso, la *columna de platos*, requiere de una serie de variables a considerar para su diseño, el cual siempre está en miras de mejoras y optimización.

Entre los parámetros que condicionan el diseño de *columna de platos* se encuentran los propios de la mezcla a destilar que, adicional a la temperatura de ebullición de sus componentes, incluyen: las densidades de los componentes de la misma, su presión de vapor y su *calor de vaporización*, que se define como “*cuando una sustancia pura se... vaporiza a partir de un estado líquido a presión constante... requiere la transferencia de una cantidad finita de calor a la sustancia.*” (Smith, Ness, & M.Abbott, 2005), entre otros, estos parámetros se obtienen por medio de dos métodos, el experimental y el teórico.

Por medio del método experimental se pueden extraer directamente los datos necesarios para modelar el comportamiento de un fluido, para unas condiciones de trabajo específicas, ya sea en estado puro o una mezcla de componentes, esto es aplicable tanto para la fase líquida como para la fase vapor. La validez de estos datos estará sujeta a la calidad de la metodología implementada y de los instrumentos utilizados, esto ocasiona que, para extraer datos de una validez importante, muchas veces sea necesario invertir una cantidad de recursos significativos, tanto de materiales como de tiempo, ocasionando así, que en la mayoría de los casos se decante por el método teórico.

El método teórico consiste en modelar el comportamiento de una mezcla por medio de ecuaciones y correlaciones, estas se basan en el concepto de *grados de libertad*, que es el número de parámetros mínimo de partida para determinar cualquier propiedad de dicho fluido, en este caso se consideran tres: la temperatura, la presión y la fracción de vapor, esta última es la cantidad de un fluido que está presente en estado gaseoso y se expresa en tanto por uno.

Paralelo a los *grados de libertad*, el método teórico se apoya en el “Teorema de estados correspondientes” (Smith, Ness, & M.Abbott, 2005) el cuál modela el comportamiento de un fluido en base a su presión y temperatura crítica y un tercer parámetro, el factor acéntrico. Estos tres valores, junto a la masa molecular (o atómica) de un fluido, son los datos básicos para definir el comportamiento de cualquier mezcla o componente, ya que estos permanecen constantes independientemente de las condiciones de trabajo.

Aunque requiere menos recursos, que el método experimental, el método teórico amerita de un dominio matemático bastante firme de ecuaciones y correlaciones, esto se debe a que muchas de estas pueden requerir un gran número de constantes por cálculo, como es el caso del método de Lee-Kesler (Lee & Kesler, 1975) que utiliza un mínimo de 12 coeficientes para el cálculo de propiedades, todo esto conlleva a una de las grandes limitantes de este método: el error humano. Por esto es necesario la implementación del cálculo por ordenador, de aquí la existencia de programas de simulación en la ingeniería química.

Actualmente en el mercado existen numerosas opciones al momento de modelar los parámetros físico-químicos de un fluido por medio de simuladores, estas alternativas buscan satisfacer la demanda del mercado de prescindir del método experimental y teórico, al disponer de una interfaz digital que permita modelar y simular de manera bastante precisa los procesos necesarios, ya sea una *columna de platos*, *destilación flash*, *absorción*, *reactor flujo-pistón*, etc. En el presente Trabajo de Fin de Grado se estudian dos de estos simuladores, el UniSim y el DWSIM.

En el caso de UniSim se trata de un programa bajo licencia, aunque el vendedor no publica directamente el precio en su página web (<https://www.honeywellprocess.com/>), comparándolo con simuladores similares disponibles, se intuye que su coste no baja de unos 30000 €/año (dependiendo de la aplicación).

Por su parte DWSIM es un programa de *código libre*, esto quiere decir que, las mejoras introducidas en sus nuevas versiones se hacen gracias a los aportes de particulares, que sin fines de lucro identifican errores o proponen cambios en el *código fuente* del programa, logrando de esta manera que el mismo esté disponible de manera gratuita.

Desarrollado por el ingeniero químico brasileño Daniel Wagner Oliveira de Medeiros, DWSIM es usado mayormente para fines académicos, su aplicación en el mercado petroquímico es virtualmente inexistente, esto en parte a la desconfianza que genera al no tener una institución oficial respaldándole.

El propósito de la comparativa entre UniSim y DWSIM es entonces apreciar que tan diferentes son los resultados arrojados por ambos, para el modelado de fluidos e identificar mayores diferencias, además de proponer correcciones para que los datos calculados por DWSIM se asemejen a los de UniSim, y así poder realizar simulaciones con el programa de *código libre*, pero que tengan la misma validez que las hechas con el simulador bajo licencia.

Tanto el UniSim como el DWSIM poseen más de 1500 componentes en sus respectivas bases de datos, si a esto se le suma las posibles mezclas de 2, 3 o más componentes, entonces la cantidad de modelos posibles alcanza un número tal que vuelve impráctico enfocar el análisis en todo su conjunto, por ello el estudio está limitado a una mezcla Benceno-Tolueno, principales componentes en una mezcla BTX.

Por ser una mezcla muy típica de hidrocarburos presentes en refinerías petroquímicas, el caso de la destilación de una mezcla BTX (saskia-editor, 2018) es ampliamente estudiado y está constantemente en desarrollo, su importancia económica radica en el aprovechamiento de sus dos principales componentes: el Benceno y el Tolueno.

La comparativa de las simulaciones del Benceno y Tolueno puede ser extendida a fluidos similares, esto es: hidrocarburos aromáticos apolares, se esperan comportamientos similares para los fluidos dentro de esta categoría. Adicional al modelado de estos componentes puros, también se incluyen el de una mezcla equimolar de los mismos.

Con este estudio se espera sentar las bases para simular de manera precisa y exacta la extracción del Benceno y del Tolueno de una mezcla BTX por medio de una *columna de platos* en DWSIM, identificando en primera estancia las diferencias más importantes en los cálculos de las propiedades de fase, como lo son la presión de vapor, la densidad o la viscosidad y las propiedades termodinámicas, como la entalpía, el calor específico, el calor de vaporización, entre otros; de los componentes puros y de una mezcla equimolar.

1.1. **Objetivos.**

1.1.1. **Objetivo general.**

Comparar la efectividad de los programas de simulación DWSIM y UNISIM para el modelado de una mezcla de hidrocarburos Benceno y Tolueno.

1.1.2. **Objetivos específicos.**

1. Conocer los métodos de cálculo de propiedades termodinámicas más comunes y sus clasificaciones.
2. Seleccionar el método de cálculo más adecuado en función del tipo de componente a estudiar y los rangos de temperatura y presión en los que se encuentran.
3. Conocer los métodos utilizados por los programas DWSIM y UNISIM para el cálculo termodinámico.
4. Comparar los datos obtenidos de ambos programas.
5. Aportar soluciones a las diferencias de cálculos en ambos programas.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.

2.1. Métodos termodinámicos

Se entiende por *métodos termodinámicos* (*mt.*) al conjunto de cálculos y ecuaciones utilizados para caracterizar una corriente de fluido y permitir definir su estado, equilibrio de fases (líquido-vapor) y sus propiedades termodinámicas, esto se logra a partir de un número básico de datos de partida, que comúnmente son las condiciones de presión (P), temperatura (T), su composición y las propiedades características de sus componentes, como pueden ser la temperatura crítica (T_C), presión crítica (P_C), masa molecular (\overline{MM}), etc.

La P_C , T_C así como el volumen crítico (V_C) hacen referencia al *punto crítico*, que en termodinámica es el punto representado por datos de P , T y V donde para valores superiores a estos no existe una clara división de fases líquido-vapor, estos valores críticos son propios de cada elemento o compuesto y suelen obtenerse de bases de datos experimentales.

Un fluido que se encuentra en un estado con valores de P , T o V por encima del *punto crítico* se dice que es un fluido *supercrítico*, para el cual la energía necesaria para que un determinado volumen de este cambie de fase líquido a vapor es igual a cero, esto se traduce en que no es posible diferenciar una división de fases líquido-vapor en estas condiciones de trabajo, en los estudios realizados en los capítulos posteriores se limitará a valores inferiores a los del *punto crítico* donde sí es posible apreciar una diferencia de fases.

En la literatura se puede encontrar diferentes *mt.* para el cálculo de valores inferiores a los del punto crítico, su aplicación dependerá de los tipos de compuestos a tratar, más específicamente si son compuestos polares (ejemplo: agua) o apolares, que serán el objeto de estudio, hidrocarburos en este caso, y de las condiciones de trabajo, esto es del rango de presión y temperatura en el que se encuentren (sí están más cerca o lejos del *punto crítico*), o bien si están en fase líquido o vapor.

Los varios *mt.* existente se clasificarán en tres tipos:

1. Ecuaciones de estado (EOS).
2. Modelos de coeficientes de actividad (LACM).
3. Modelos combinados (EOS-LACM).

Siendo esta última clasificación donde se aglutinan los paquetes Peng-Robinson (PR) y Soave-Redlich-Kwong (SRK) de los programas de simulación utilizados DWSIM y UniSim, sin embargo, en el caso de componentes apolares se aplica EOS únicamente, eso es por su comportamiento bastante cercano al de un *fluido ideal*.

Se dice que el comportamiento de un fluido es ideal cuando las fuerzas intermoleculares son lo suficientemente bajas como para despreciarlas en los cálculos, dando así lugar a una relación PVT ideal, la cual se puede ejemplificar en la Figura 1, donde se representa un diagrama de fases a presión constante para dicho fluido, siendo en este caso una mezcla Benceno-Tolueno:

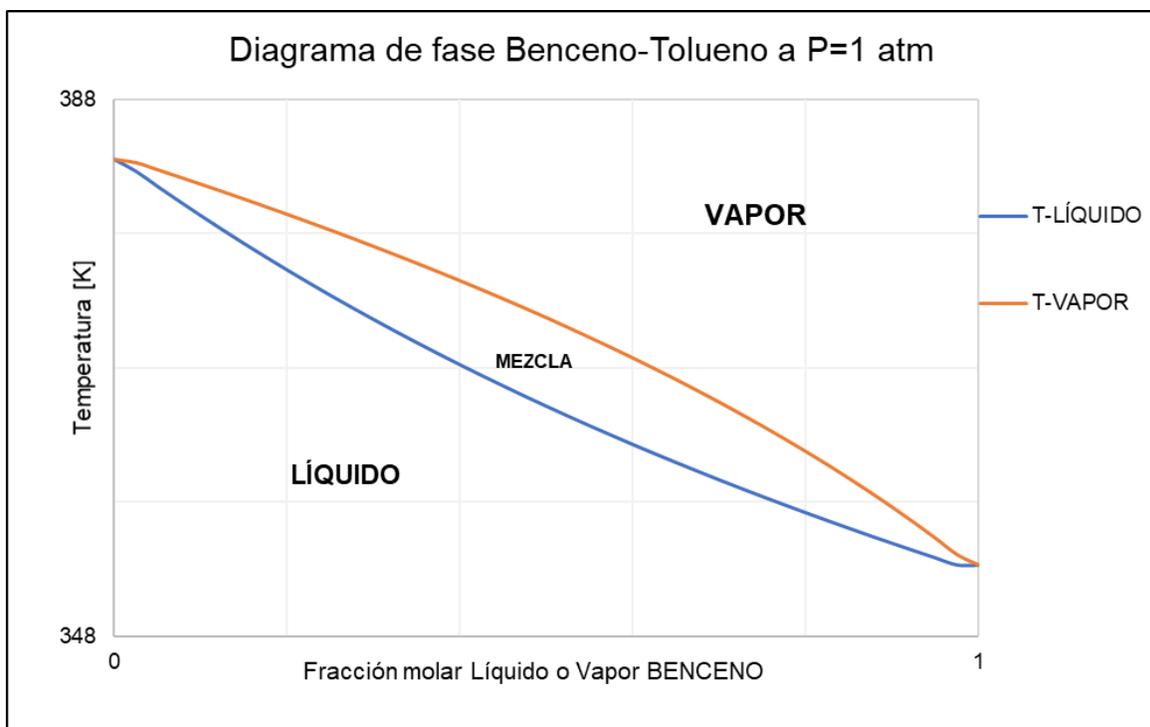


Figura 1: Diagrama de fase Benceno-Tolueno a $P=1$ atm

En esta Figura 1 se aprecia que para T superiores a 384 [K] el fluido sólo se encuentra en fase vapor y para T inferiores a 353 [K] únicamente estará presente en fase líquida para condiciones de $P= 1$ [atm] y para valores de T entre los indicados se encontrará una mezcla de fases líquida y vapor, este es el comportamiento que se espera de un *fluido ideal*.

En contraposición un fluido no ideal presentará una desviación de este comportamiento, como es el caso de la presencia de los azeótropos, esto consiste en una mezcla de dos o más componentes que al entrar en ebullición se comportan como si fuera un solo componente puro, esto implica que la composición en la fase

vapor es la misma que la de la fase líquida, lo cual hace imposible su separación mediante métodos de destilación simple.

Uno de los casos de mezclas azeotrópicas más conocidos es la mezcla etanol-agua, en la Figura 2 se aprecia una clara diferencia en comparación al Diagrama de fases mostrado en la anterior Figura 1 para este caso.

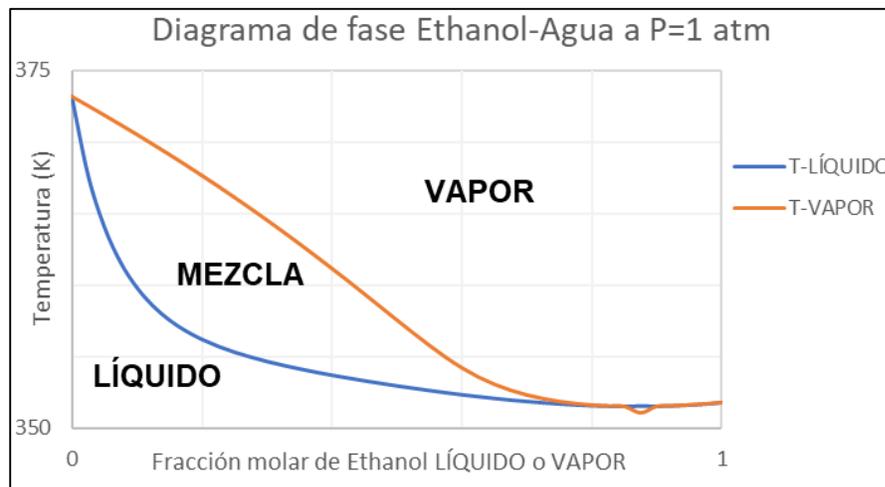


Figura 2: Diagrama de fase Ethanol a $P=1$ atm

En estos casos un modelo *EOS-LACM* es necesario, donde las propiedades de la fase vapor son calculadas mediante *EOS* y de la fase líquida son calculadas mediante *LACM*.

Volviendo a la Figura 2 esta fue trazada utilizando el *mt* NRTL (*Non-random two-liquids model*: Modelo de dos líquidos no aleatorio, en español), que entra dentro de la clasificación de *LACM* y toma en consideración las fuerzas intermoleculares de los fluidos presentes generando así un modelo correcto de su comportamiento azeotrópico.

Por el contrario, si se aplicara un *mt* que no considera las fuerzas intermoleculares presentes en la mezcla etanol-agua, se tendría un diagrama más similar al de la Figura 1, obteniendo así un modelo de *fluido ideal* para una mezcla, que tiene un comportamiento muy lejos del ideal, esto sería incorrecto e invalidaría los cálculos.

Es entonces sumamente importante la correcta elección del *mt*. para la validación acertada de los cálculos, una mala elección de este no representaría el comportamiento real de los fluidos, causando así crasos errores.

2.2. Método de Ecuaciones de Estado (EOS).

Se define una *EOS* como cualquier relación algebraica entre las variables de estado fundamental de un fluido puro, como lo son la P , T , V y su cantidad presente o moles. Dentro de las *EOS* más conocidas está la ecuación de gases ideales:

$$PV = NRT$$

Ecuación 1: Ecuación de los gases ideales

Donde R es la constante de gases ideales.

La simplicidad de esta ecuación hace que sea de fácil uso al poder relacionar las propiedades de un fluido puro, sin embargo, las *EOS* de los *mt.* de PR y SRK presentan una mayor complejidad al relacionar un número más extenso de propiedades de equilibrio líquido-vapor (equilibrio de fases) y propiedades termodinámicas, por lo general los datos de partida más frecuentes en las *EOS* son los siguientes:

1. Equilibrio de fases: Para el cálculo de propiedades de equilibrio líquido-vapor las *EOS* normalmente se requieren las condiciones críticas del fluido puro, estas son T_c , P_c , \overline{MM} , V_c o la compresibilidad crítica (Z_c) así como el factor acéntrico (ω).
2. Propiedades termodinámicas: Las entalpías (H) y entropías (S) son comúnmente los parámetros termodinámicos obtenidos por medio de las *EOS*, estos a su vez necesitan datos de partidas para sus cálculos, los cuales son: T_c , P_c y la capacidad calorífica (C_p) de los componentes puros.

Cabe destacar que, para ambos tipos de parámetros, tanto en las propiedades de equilibrio líquido-vapor como en las propiedades termodinámicas, el cálculo de valores mediante *EOS* muchas veces necesita de coeficientes que son hallados exclusivamente de manera experimental, esto es porque, o no existen correlaciones para ello, o las existentes son de una complejidad tal que su uso, por parte de programas de simulación, ralentizaría su procesamiento o incrementaría los requerimientos de *hardware* para su utilización, limitando así su accesibilidad en el mercado.

Una forma sencilla de obtener acceso a estos coeficientes es, por ejemplo, por medio de una base de datos pública, como la suministrada por el *National Institute of Standards and Technology* o NIST para abreviar, este en su sitio web dispone de una herramienta para ello, la *webbook* (disponible en el enlace <https://webbook.nist.gov/chemistry/>) donde es posible acceder a un serie de valores

de estado y termodinámicos de diferentes compuestos, entre estos los coeficientes necesarios para las *EOS* utilizadas.

Un ejemplo de esto es la ecuación de *Antoine*:

$$\log_{10} P^{sat} = A - \frac{B}{T + C}$$

Ecuación 2: Ecuación de Antoine

Donde:

P^{sat} : Presión de saturación.

T : Temperatura.

A, B, C : Coeficientes obtenidos experimentalmente según el compuesto.

Una muestra de los coeficientes de Antoine se muestran a continuación en la Tabla 1:

Coeficientes de Antoine				
FLUIDO	A	B	C	Rango de T (K)
AGUA	3,55959	643,748	-198,043	379 - 573
ETANOL	4,92531	1432,526	-61,819	364,8 - 513,91
BENCENO	4,72583	1660,652	-1,461	333,4 - 373,5
TOLUENO	4,08245	1346,382	-53,508	303 - 343

Tabla 1: Ejemplos de Coeficientes de Antoine del NIST

Se aprecia los coeficientes de Antoine para el Agua, Etanol, Benceno y Tolueno, recordando que para una mezcla etanol-agua esta ecuación no sería válida, ya que no toma en consideración las fuerzas intermoleculares y la presencia de azeótropos en la misma.

En el estudio de las *EOS* estas suelen agruparse según su forma en dos categorías: las *EOS viriales* y las *EOS cúbicas de estado*.

2.2.1. EOS viriales.

Las *EOS viriales* están basadas en el cálculo de la compresibilidad Z definida por medio de la siguiente expresión (Ecuación 3):

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

Ecuación 3: Compresibilidad

Igualando la Ecuación 3 a un polinomio de grado n resulta en una medida de la *no idealidad* del fluido, los términos de este polinomio dependerán de coeficientes obtenidos experimentalmente, esto es:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots$$

Ecuación 4: Compresibilidad como medida de la no idealidad

El grado n de dicho polinomio estará sujeto a cada caso, sin embargo, hasta el segundo término, de coeficiente C , se obtendrá una precisión bastante alta en la realización de los cálculos. También la aplicación de la Ecuación 4 dependerá de la presión a la cual se encuentre el fluido, comúnmente hasta una $P=15$ [atm] la aproximación es bastante buena.

Cabe destacar que estos coeficientes B , C , D , etc., son calculados experimentalmente y dependen únicamente de la T , estos a su vez están relacionados con la interacción entre grupos de moléculas, siendo B entre un grupo de dos moléculas, C entre uno de tres moléculas y así sucesivamente.

2.2.1.1. BWR-EOS.

La principal limitación de la Ecuación 4 es que su uso se restringe únicamente para el cálculo de parámetros en fase vapor, para modelar la fase líquida existe la *BWR-EOS* (*BWR*: Benedict, Webb, Rubin), cuya expresión se aprecia a continuación (Ecuación 5):

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{B_0RT - A_0 - C_0/T^2}{V^2} + \frac{bRT - a}{V^3} + \frac{\alpha a}{V^6} + \frac{c}{V^3T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{V^3}\right) \exp \frac{-\gamma}{V^2}$$

Ecuación 5: BWR-EOS

Los coeficientes presentes en esta ecuación (A_0 , B_0 , a , b , c , ...) son propios de cada fluido y aunque dicha expresión permite la obtención de un gran número de parámetros, tanto propiedades de fase como propiedades termodinámicas y además para varios tipos de fluidos, tanto apolares como ligeramente polares, su

mayor complejidad y el requerimiento de usar hasta 10 coeficientes por fluido muchas veces ocasiona que no sea utilizada en los programas de simulación en orden de *EOS cúbicas* de manejo más sencillo.

2.2.1.2. Método de Lee-Kesler.

Una opción de *EOS viriales* bastante utilizada es el método de *Lee-Kesler* (LK) el cual queda expresado por la siguiente relación (*Ecuación 6*):

$$Z = Z^{(0)} + (Z^{(r)} - Z^{(0)}) \frac{\omega}{\omega^{(r)}}$$

Ecuación 6: Relación de Lee-Kesler.

Donde los valores de ω y $\omega^{(r)}$ son propios de cada fluido. Por su parte $Z^{(0)}$ (factor de compresibilidad del fluido simple) y $Z^{(r)}$ (factor de compresibilidad del fluido de referencia) son parámetros en función de la temperatura reducida (T_r) y de la P , los cuales son obtenidos por medio de una forma modificada de la Ecuación 5, esta se presenta a continuación (*Ecuación 7*):

$$Z = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^5} + \frac{D}{T_r^3 V_r^3} \left(\beta - \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp - \frac{\gamma}{V_r^2}$$

Ecuación 7: Factor de compresibilidad para el modelo de Lee-Kesler

Sirve tanto para el cálculo de $Z^{(0)}$ y de $Z^{(r)}$; los coeficientes de esta expresión se determinan experimentalmente; T_r se calcula como T/T_c .

Cabe destacar que el método LK es de gran utilidad, ya que permite calcular propiedades de fase y termodinámicas, como pueden ser: el volumen, la entalpía y la entropía específicas, tanto para la fase líquida como para la fase gaseosa y trabajar con compuestos apolares, como pueden ser los hidrocarburos y componentes ligeramente polares, para un rango de trabajo de presiones que pueden llegar hasta las 25 [atm]. Sin embargo, como con la Ecuación 5, su alta complejidad en comparación a las *EOS cúbicas de estado* hace que estas últimas suela ser la opción por defecto de la mayoría de los paquetes de cálculo de los programas de simulación DWSIM y UniSim, esto se debe a que se necesita un menor número de datos de entrada en comparación con las *EOS viriales*.

2.2.2. EOS cúbicas de estado

Las *EOS cúbicas de estado* son modificaciones de la ecuación de *van der Waals* (Ecuación 8):

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

Ecuación 8: Ecuación de van der Waals

El coeficiente constante a está relacionado con la fuerzas atractivas intermoleculares a presiones elevadas, por su parte el coeficiente constante b es una medida del volumen ocupado por moléculas a P infinita, ambos coeficientes son obtenidos experimentalmente y son propios para cada fluido, de ambos (a y b) ser cero se tendría un comportamiento de *fluido ideal*, por ejemplo, en el caso del Benceno y el Tolueno los valores de a y b serían: Tabla 2.

Constantes ecuación de van der Waals		
Constantes	Tolueno	Benceno
a [J.m ³ .mol ⁻²]	2,438	1,824
$b \times 10^{-3}$ [m ³ .mol ⁻¹]	0,1463	0,1164

Tabla 2: Constantes ecuación de van der Waals

2.2.2.1. SRK-EOS.

Aunque la ecuación de *van der Waals* había sido bien conocida con anterioridad, la misma tuvo que experimentar dos modificaciones para encontrar su aplicación en la industria, la primera de esta fue la RK-EOS (*Redlich and Kwong*) que encontró su primera utilización para modelar mezclas de hidrocarburos, para componentes puros la expresión es: (Ecuación 9)

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{T} V(V + b)}$$

Ecuación 9: RK-EOS

En este caso el coeficiente a deja de ser constante para ser una función de la de la T de trabajo y se calcula mediante la siguiente expresión (Ecuación 10):

$$a = 0,42747 \frac{T_r^{-0,5} R^2 T_C^2}{P_C}$$

Ecuación 10: Coeficiente a(T): RK-EOS

Sin embargo, esta expresión no suele representar correctamente el equilibrio líquido-vapor, este se debe a que la misma no considera la acentricidad de los fluidos, que es una medida termodinámica del tamaño, forma y también, polaridad de las moléculas, cuantitativamente se expresa con ω y su valor es único para cada fluido. Este parámetro fue introducido en la SRK-EOS que modifica únicamente el cálculo del coeficiente $a(T)$ (Ecuación 11, Ecuación 12 y Ecuación 13):

$$a = a_c \alpha$$

Ecuación 11: Cálculo del coeficiente a de SRK-EOS

$$a_c = 0,42747 \frac{R^2 T_C^2}{P_C}$$

Ecuación 12: Coeficiente ac(T): SRK-EOS

$$\alpha = \left(1 + (0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2)(1 - \sqrt{T_r}) \right)^2$$

Ecuación 13: Coeficiente alfa de SRK

Para el cálculo de b la expresión utilizada (en ambos casos) es más sencilla (Ecuación 14):

$$b = 0,08664 \frac{RT_C}{P_C}$$

Ecuación 14: Coeficiente b SRK-EOS

2.2.2.2. PR-EOS.

Otra *EOS cúbica de estado* bastante utilizada es la PR-EOS, que es una modificación de la RK-EOS (Ecuación 9, página 12) la cual ofrece un mejor modelado de comportamiento cerca del *punto crítico* que la SRK-EOS, su expresión para componentes puros viene dada por la Ecuación 15:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)}$$

Ecuación 15: PR-EOS

Donde el coeficiente a varía en función de la T y se calcula según la siguiente relación (Ecuación 16):

$$a = a_c \alpha$$

Ecuación 16: Coeficiente a de PR-EOS

Donde a_c es constante y se calcula como (Ecuación 17):

$$a_c = 0,45724 \frac{R^2 T_C^2}{P_C}$$

Ecuación 17: Coeficiente a_c de PR-EOS

Y α es dependiente de la temperatura de trabajo:

$$\alpha = \left(1 + (0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2)(1 - T_r^{0,5}) \right)^2$$

Ecuación 18: Coeficiente α de PR-EOS

Y el coeficiente b se obtiene mediante la expresión (Ecuación 19):

$$b = 0,0778 \frac{RT_C}{P_C}$$

Ecuación 19: Coeficiente b de PR-EOS

Otra ventaja que tiene la PR-EOS es que se obtienen mejores cálculos de la densidad de fase líquida de los fluidos en comparación a la obtenida por la SRK-EOS.

2.2.3. Método de Rackett

Este método es uno de los más utilizados para el cálculo de la densidad de líquido, válido tanto para componentes polares como apolares a la temperatura deseada, esto se logra mediante la siguiente expresión: Ecuación 20.

$$\frac{1}{\rho_L^{sat}} = V_L^{sat} = \frac{10^3 RT_C}{P_C \overline{MM}} (Z_{RA})^{1+(1-T_r)^{\frac{2}{7}}}$$

Ecuación 20: Método de Rackett

Donde:

ρ_L^{sat} = Densidad de líquido saturado.

V_L^{sat} = Volumen de líquido saturado.

Z_{RA} = Compresibilidad de Rackett, obtenida a partir de la acentricidad y calculada mediante la siguiente expresión: Ecuación 21.

$$Z_{RA} = 0,29056 - 0,08775\omega$$

Ecuación 21: Compresibilidad de Rackett.

Aunque este valor también puede ser obtenido de manera experimental. Rackett presenta un error de un 0,7% para el cálculo de ρ_L para hidrocarburos y de 1,2% para disolventes orgánicos.

2.2.4. Reglas de mezcla.

2.2.4.1. PR y SRK EOS

Nótese que las SRK-EOS (Ecuación 9 página 12) y la PR-EOS (Ecuación 15 página 13) son únicamente válidas para componentes puros, para mezclas es necesario aplicar *reglas de mezclas*, estas afectan únicamente a los coeficientes a y b de ambas ecuaciones. Para una mezcla de dos componentes, uno i y el otro j se calculan mediante las siguientes expresiones (Ecuación 22 y Ecuación 23):

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \xi_{ij}$$

Ecuación 22: Cálculo del coeficiente a para reglas de mezcla de EOS

$$b_m = \sum_{i=1}^n b_{i,j} x_{i,j}$$

Ecuación 23: Cálculo del coeficiente b para reglas de mezcla de EOS

Donde:

$x_{i,j}$ = fracción molar del componente i o j en la fase presente (L o V).

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$$

Ecuación 24: a_{ij} para reglas de mezcla

a_i y a_j (Ecuación 24) se calculan de la misma manera que para las SRK-EOS y PR-EOS para cada componente i y j de la mezcla, esto es: (Ecuación 25, Ecuación 26 y Ecuación 28)

$$a_{i,j} = a_{c_{i,j}} \alpha_{i,j}$$

Ecuación 25: Coeficiente a , forma genérica para SRK-PR-EOS

$$a_{c_{i,j}} = \Omega_a \frac{R^2 T_{c_{i,j}}^2}{P_{c_{i,j}}}$$

Ecuación 26: Coeficiente a_c , forma genérica SRK-PR-EOS

$$b_{i,j} = \Omega_b \frac{RT_{c_{i,j}}}{P_{c_{i,j}}}$$

Ecuación 27: Coeficiente b , forma genérica para SRK-PR-EOS

Los valores de Ω_a (Ecuación 26) son de 0,42747 para SRK-EOS y de 0,45724 para PR-EOS respectivamente y los de Ω_b (Ecuación 27) son de 0,08664 para SRK-EOS y de 0,07780 para PR-EOS respectivamente.

$$\alpha_{i,j} = \left(1 + (a_1 + a_2 \omega_{i,j} + a_3 \omega_{i,j}^2)(1 - T_{r,i,j}^{0,5}) \right)^2$$

Ecuación 28: Coeficiente alfa, forma genérica SRL-PR-EOS

Donde los valores de las constantes α para SRK-EOS y PR-EOS se muestran a continuación (Tabla 3):

Constantes de α		
α_n	SRK-EOS	PR-EOS
α_1	0,48	0,37464
α_2	1,574	1,5422
α_3	-0,176	-0,26992

Tabla 3: Constantes de alfa, forma genérica SRK-PR-EOS

b_{ij} = es el valor b calculado para cada componente i o j .

Luego la variable ξ_{ij} (Ecuación 22) es el *parámetro de interacción binaria (pib.)* que para el cálculo del mismo ambos programas de simulación, DWSIM y UniSim, presentan metodologías distintas para su obtención.

En el caso de DWSIM es calculado como:

$$\xi_{ij} = 1 - k_{ij}$$

Donde k_{ij} es el *factor de interacción binaria (fib.)*, el cual es un valor constante que depende de los componentes i y j presentes en la mezcla, estos valores están cargados en la base de datos del programa y se puede acceder mediante su interface. Como ejemplo de esto se puede considerar una mezcla de Benceno, Tolueno, Bifenil y Propano, sus respectivos valores de k_{ij} son los siguientes (Tabla 4):

Factores de interacción binaria DWSIM				
	Benceno	Tolueno	Bifenil	Propano
Benceno	-	0	0	0,0233
Tolueno	0	-	0	0
Bifenil	0	0	-	0
Propano	0,0233	0	0	-

Tabla 4: fib de DWSIM paquete PR.

Por su parte el cálculo de ξ_{ij} en UniSim presenta una mayor complejidad, en primer lugar el simulador muestra varias formas de calcular el *pib.*, hasta 6 ecuaciones de distinta complejidad son utilizadas para ello y todas son funciones dependientes de la temperatura de trabajo, es decir, que a diferencia de DWSIM donde ξ_{ij} es constante, en UniSim cambia en función de esta variable. A continuación se aprecian algunos ejemplos de ecuaciones para el cálculo del *pib* (Ecuación 29, Ecuación 30 y Ecuación 31).

$$\xi_{ij} = 1 - A_{ij} + B_{ij}T + C_{ij}T^2$$

Ecuación 29: Cálculo del pib. 1

$$\xi_{ij} = 1 - A_{ij} + B_{ij}T + \frac{C_{ij}}{T}$$

Ecuación 30: Cálculo del pib. 2

$$\xi_{ij} = 1 - x_i(A_{ij} + B_{ij}T + C_{ij}T^2) - x_j(A_{ij} + B_{ij}T + C_{ij}T^2)$$

Ecuación 31: Cálculo del pib. 3

A pesar de tener diferentes *reglas de mezcla* UniSim también cuenta con la opción de fijar los valores del *pib*, a continuación, se muestra una tabla con valores típicos (Tabla 5):

Factores de interacción binaria UniSim				
	Benceno x10 ⁶	Tolueno x10 ⁶	Bifenil x10 ⁶	Propano x10 ⁶
Benceno x10 ⁶	-	528,43	5966,4	19997
Tolueno x10 ⁶	528,43	-	2956,7	30998
Bifenil x10 ⁶	5966,4	2956,7	-	11626
Propano x10 ⁶	19997	30998	11626	-

Tabla 5: *fib* de UniSim paquete PR.

Comparando estos *fib*. con los obtenidos de DWSIM se puede apreciar una diferencia importante entre ambos simuladores, en esto se profundizará en capítulos posteriores.

2.2.4.2. Método LK

Estas *reglas de mezcla*, están limitadas solo para SRK-EOS y PR-EOS, ante esto se desarrollaron otras *reglas de mezcla* para utilizarse con otras EOS, en especial el de las EOS viriales.(página 10). A continuación se presenta la *regla de mezcla* para el método LK (página 11), esta sólo afecta a las propiedades críticas y consiste en 6 ecuaciones que son:

$$\omega_m = \sum_{i=1}^N x_i \omega_i$$

Ecuación 32: Factor acéntrico de mezcla LK.

$$Z_{Ci} = 0,2905 - 0,0851\omega_i$$

Ecuación 33: Compresibilidad crítica de componente i LK

$$V_{Ci} = \frac{Z_{Ci}RT_{Ci}}{P_{Ci}}$$

Ecuación 34: Volumen crítico de componente i LK

$$V_{Cm} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \left(V_{Ci}^{\frac{1}{3}} + V_{Cj}^{\frac{1}{3}} \right)^3$$

Ecuación 35: Volumen crítico de mezcla LK

$$T_{C_m} = \frac{1}{8V_{C_m}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \left(V_{C_i}^{\frac{1}{3}} + V_{C_j}^{\frac{1}{3}} \right)^3 (T_{C_i} T_{C_j})^{0,5}$$

Ecuación 36: Temperatura crítica de mezcla LK

$$P_{C_m} = (0,2905 - 0,085\omega_m) \frac{RT_{C_m}}{V_{C_m}}$$

Ecuación 37: Presión crítica de mezcla LK

Con las cuales se obtienen los valores críticos de la mezcla de componentes para luego poder aplicar el método de LK adecuadamente.

2.2.4.3. Método de Rackett

Para el Método de Rackett las *reglas de mezcla* consiste en una media aritmética de los inversos de las densidades del componente i y j de la mezcla binaria, entonces la Ecuación 20 (página 14) queda de la siguiente forma: Ecuación 38.

$$\frac{1}{\rho_m} = V_m = \sum \frac{RT_{C_i}}{P_{C_i}} (Z_{RA})^{1+(1-T_{rRA})^{\frac{2}{7}}}$$

Ecuación 38: Rackett para mezclas

Donde:

$$T_{rRA} = T/T_{CmRA}$$

Ecuación 39: Temperatura reducida mezcla Rackett

T = Temperatura de trabajo

T_{CmRA} = Temperatura crítica de la mezcla de Rackett, calculada por medio de la siguiente expresión: Ecuación 40.

$$T_{CmRA} = \sum \sum \phi_{RAi} \phi_{RAj} T_{Cij}$$

Ecuación 40: Temperatura crítica mezcla Rackett

Donde:

$$\phi_{RAi} = \frac{x_i V_{C_i}}{x_i V_{C_i} + x_j V_{C_j}}$$

Ecuación 41: Parámetro F_i , componente i mezcla Rackett

$$\phi_{RAj} = \frac{x_j V_{Cj}}{x_i V_{Ci} + x_j V_{Cj}}$$

Ecuación 42: Parámetro F_i , componente j mezcla Rackett

$$T_{Cij} = \sqrt{T_{Ci} T_{Cj}} \left(\frac{8\sqrt{V_{Ci} V_{Cj}}}{V_{Ci}^{\frac{1}{3}} + V_{Cj}^{\frac{1}{3}}} \right)$$

Ecuación 43: Temperatura crítica componentes Rackett

Adicional a las EOS, existe otra forma de calcular propiedades de componentes, la cual también es ampliamente utilizada por los programas de simulación DWSIM y UniSim, son los métodos de coeficiente de actividad o LACM, estos están relacionados con la *energía en exceso de Gibbs* y no necesitan *reglas de mezclas*, debido a que su forma original admite las interacciones entre mezclas binarias.

Hasta ahora se ha visto la forma de abordar los cálculos para las fase líquida y vapor por separado, sin embargo se define una relación para permitir unificar ambos, para ello se utiliza el concepto de *fugacidad*.

2.3. Fugacidad y el equilibrio de fases.

Para una mezcla binaria de componentes i y j , el equilibrio de fases debe cumplir que la fugacidad de la fase líquida sea igual a la de la fase vapor, esto es: Ecuación 44.

$$f_{i,j}^L = f_{i,j}^V$$

Ecuación 44: Relación de fugacidades LV

Donde:

$f_{i,j}^L$ = Fugacidad de líquido del componente i o j .

$f_{i,j}^V$ = Fugacidad de vapor del componente i o j .

Para el obtención de la $f_{i,j}^V$ se utilizan EOS, la expresión para esto queda de la forma: Ecuación 45.

$$f_{i,j}^V = \phi_{i,j}^V y_{i,j} P$$

Ecuación 45: Fugacidad de vapor

Donde $y_{i,j}$ es la proporción del componente i o j en fase vapor y el valor de $\phi_{i,j}^V$ es el coeficiente de fugacidad de la fase vapor del componente i o j , el cual se calcula por EOS, un ejemplo de esto es con el método de SRK, en DWSIM se utiliza la expresión para un componente i : Ecuación 46.

$$\ln \phi_i^V = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B) + \frac{A}{B} \left(\frac{\sum_k x_k a_{ki}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left(\frac{Z + B}{Z} \right)$$

Ecuación 46: Fugacidad de líquido SRK DWSIM

Donde la compresibilidad Z se calcula con la siguiente expresión: Ecuación 47.

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0$$

Ecuación 47: Compresibilidad SRK DWSIM

Luego con factores A y B se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$A = \frac{a_m P}{R^2 T^2}$$

Ecuación 48: Coeficiente A SRK DWSIM

$$B = \frac{b_m P}{RT}$$

Ecuación 49: Coeficiente B SRK DWSIM

Los valores de a_m y b_m se obtienen con la Ecuación 22 y Ecuación 23 respectivamente (ver página 15).

Luego la fugacidad de líquido se puede obtener por métodos EOS o LACM, en caso de utilizar EOS valdría el método anterior, por su parte en el caso del cálculo por medio de LACM la expresión queda de la forma: Ecuación 50.

$$f_{i,j}^L = \phi_{i,j}^L x_{i,j} P_{i,j}^{sat}$$

Ecuación 50: Fugacidad de líquido

Donde:

$P_{i,j}^{sat}$ es la presión de saturación del componente i o j .

$\phi_{i,j}^L$ es el coeficiente de fugacidad del componente en fase líquida i o j , que se obtiene según el método LACM escogido (ver punto 2.4).

Finalmente el equilibrio de fases se obtiene mediante la siguiente expresión: Ecuación 51.

$$K = \frac{y_i}{x_i}$$

Ecuación 51. Equilibrio de fases

2.4. Método de Coeficientes de Actividad (LACM).

Adicional a las EOS también existen las LACM, aplicadas exclusivamente para el cálculo de propiedades de los fluidos en fase líquida, se utilizan para modelar sistemas que, si se usaran EOS, el resultado obtenido estaría muy alejado del comportamiento real del mismo, esto ocurre cuando se está en la presencia de mezclas que están muy lejos de los patrones de *fluido ideal*, como por ejemplo los azeótropos (ver página 7).

El pilar fundamental de este método es la *energía en exceso de Gibbs* (G^E), la cual es una cuantía variable dependiente de la T, P y composición, esta está estrechamente ligada a datos experimentales y permite calcular las *propiedades en exceso* de los fluidos, que es la diferencia de las propiedades *reales* e *ideales*. La forma más común y genérica que una LACM sería la siguiente: Ecuación 52.

$$\frac{G^E}{RT} = x_i x_j (a + b x_i + c x_i^2 + \dots)$$

Ecuación 52: LACM genérica.

Donde:

G^E = Es la *energía en exceso de Gibbs*, función calculada a partir de datos experimentales.

$x_{1,2}$ = Fracción molar del componente i o j de la mezcla binaria.

a, b, c = constantes de la ecuación polinómica obtenidos a partir de datos experimentales.

Es importante señalar que, a diferencia de las EOS (2.2. Método de Ecuaciones de Estado (EOS).), para la aplicación de las LACM no se precisa de *reglas de mezcla*, su forma ya admite la composición de los componentes en una mezcla binaria.

Una variación de Ecuación 52 es conocida como Redlich-Kister, en donde la ecuación polinómica considera la composición de ambos componentes: Ecuación 53.

$$\frac{G^E}{RT} = x_i x_j (A + B(x_i - x_j) + C(x_i - x_j)^2 + \dots)$$

Ecuación 53: LACM Redlich-Kister

Donde la cantidad de constantes (A, B, C, \dots) determina la complejidad de la mezcla a tratar, para la mayoría de los casos a modelar son necesarios un máximo de cuatro coeficientes. Para el caso del DWSIM la energía en exceso de Gibbs es calculada con un polinomio de segundo grado, esto es: Ecuación 54.

$$G^E = A + BT + CT^2$$

Ecuación 54: Energía en exceso de Gibbs DWSIM

Los valores de las constantes A , B y C en DWSIM para Benceno y Tolueno son: (Tabla 6).

Constantes A, B y C en DWSIM		
Constante	Benceno	Tolueno
A	81511	47813
B	152,82	238,31
C	0,02652	0,03192

Tabla 6: Constantes A, B y C en DWSIM

De entre las LACM más comúnmente utilizados por los simuladores DWSIM y UniSim se encuentran los métodos de *Wilson*, *NRTL* y *UNIQUAC*, que son modelos de interacción binaria y el UNIFAC, que es un método predictivo.

2.4.1. Modelos de interacción binaria

2.4.1.1. Wilson

Este modelo presenta dos parámetros de interacción binaria, Λ_{ij} y Λ_{ji} que están relacionado con la interacción del componente i con el componente j y la interacción del componente j con el componente i respectivamente, las expresiones para el método de Wilson serán entonces: Ecuación 55.

$$\frac{G^E}{RT} = -x_i \ln(x_i + \Lambda_{ij}x_j) - x_j \ln(x_j + \Lambda_{ji}x_i)$$

Ecuación 55: LACM Wilson

Para los coeficientes de actividad γ_i y γ_j : Ecuación 56 y Ecuación 57.

$$\ln \gamma_i = -\ln(x_i + \Lambda_{ij}x_j) + x_j \left(\frac{\Lambda_{ij}}{x_i + \Lambda_{ij}x_j} - \frac{\Lambda_{ji}}{x_j + \Lambda_{ji}x_i} \right)$$

Ecuación 56: LACM Wilson coef. actv. i

$$\ln \gamma_j = -\ln(x_j + \Lambda_{ji}x_i) - x_i \left(\frac{\Lambda_{ij}}{x_i + \Lambda_{ij}x_j} - \frac{\Lambda_{ji}}{x_j + \Lambda_{ji}x_i} \right)$$

Ecuación 57: LACM Wilson coef. actv. j

Donde el G^E se relaciona con los coeficientes de actividad por medio de la siguiente expresión: Ecuación 58.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i$$

Ecuación 58: Relación entre G^E y γ_i

Cabe destacar que los parámetros de interacción binaria en este modelo se obtienen a través del concepto de *composición local*, que está relacionado con la dispersión ocasionada por la energía de interacción entre diferentes grupos moleculares, esto quiere decir, que para una mezcla de fluidos binarias de componentes i y j , la probabilidad de encontrar un grupo de moléculas del componente i rodeado por grupos de moléculas del componente j es relativa a la probabilidad de encontrarse rodeado por grupos de moléculas de su propia especie i , de esto se deduce la siguiente expresión: (Ecuación 59).

$$\frac{x_{ij}}{x_{ii}} = \frac{x_j \exp -\lambda_{ij}/RT}{x_i \exp -\lambda_{ii}/RT}$$

Ecuación 59: Composición local de Wilson

Donde

x_{ij} y x_{ii} = Probabilidades de la *composición local*.

λ_{ij} y λ_{ii} = Energías de interacción entre el grupo de moléculas del componente i rodeado por grupos de moléculas del componente j y del grupo de moléculas del componente i rodeado por grupos de moléculas de su misma especie, respectivamente.

Las energías de interacción se obtienen por medio de un sistema de variables con base en el concepto de la *fracción de volumen local* ζ : Ecuación 60.

$$\zeta_i = \frac{v_{iL}x_{ii}}{v_{iL}x_{ii} + v_{jL}x_{ij}}$$

Ecuación 60: Fracción de volumen local

Donde v_{iL} y v_{jL} son los volúmenes molares de líquidos del componente i y j respectivamente. Para el programa UniSim algunos volúmenes molares se muestran en la siguiente tabla.

Componente	Volumen molar (l/mol)
Benceno	89,6
Tolueno	106,6
Bifenil	150,3
Propano	87,0

Tabla 7: Volúmenes molares Wilson

Luego para la energía en exceso de Gibbs respecto a ζ sería la siguiente expresión: Ecuación 61.

$$\frac{G^E}{RT} = x_i \ln\left(\frac{\zeta_i}{x_i}\right) + x_j \ln\left(\frac{\zeta_j}{x_j}\right)$$

Ecuación 61: G^E en función de ζ

Entonces las expresiones que relacionan Λ_{ij} , v_{iL} y λ_{ij} son las siguientes: Ecuación 62 y Ecuación 63

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_{2L}}{v_{1L}} \exp - \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}$$

Ecuación 62: Relación energía de interacción i

$$\Lambda_{ji} = \frac{v_{1L}}{v_{2L}} \exp - \frac{\lambda_{ji} - \lambda_{jj}}{RT}$$

Ecuación 63: Relación energía de interacción j

En la siguiente tabla se presenta coeficientes de interacción binaria Λ_{12} y Λ_{21} para una mezcla binaria de Benceno, Tolueno para DWSIM a una temperatura de referencia $T=298$ K (Tabla 8).

Estimación de coeficientes de interacción binarios DWSIM		
	Λ_{i1} Benceno	Λ_{i2} Tolueno
Λ_{1j} Benceno	-	-310,31
Λ_{2j} Tolueno	323,12	-

Tabla 8: Estimación de coeficientes binarios DWSIM

El principal limitante de este modelo es que no genera buenos resultados cuando se utiliza para calcular valores de equilibrio líquido-líquido (es sólo aplicable para equilibrio líquido-vapor), para esto es recomendable utilizar el modelo NRTL.

2.4.1.2. NRTL

En el modelo NRTL (non-random two-liquids), utilizado para modelar mezclas con un comportamiento lejos del modelo de *fluido ideal*, se amplía el concepto de *composición local* (página 25) que considera las interacciones no aleatorias entre grupos de moléculas al presentar la siguiente relación de cálculo: (Ecuación 64).

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)$$

Ecuación 64: NRTL

Donde:

τ_{ji} = Diferencia entra las energías de interacción, esto es: (Ecuación 65)

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}$$

Ecuación 65: Diferencia entre ener. de inter. NRTL

Aunque en muchos simuladores este valor puede ser calculado por medio de una ecuación polinómica, para UniSim considerando una mezcla binaria Benceno-Tolueno se hace por medio de la siguiente expresión: Ecuación 66.

$$\tau_{ji} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}$$

Ecuación 66: Ener. de inter. polinomial NRTL

Para esta ecuación los valores típicos de a_{ij} y b_{ij} son: Tabla 9.

	BENCENO		TOLUENO	
	a_{ij}	b_{ij}	a_{ij}	b_{ij}
BENCENO	-	-	-14,56	0
TOLUENO	3,39	0	-	-

Tabla 9: Constantes a y b NRTL UniSim

Siguiendo con la Ecuación 64:

G_{ij} = Coeficiente de interacciones no aleatorias entre grupos de moléculas, calculadas como: (Ecuación 67)

$$G_{ij} = \exp(-\alpha\tau_{ij})$$

Ecuación 67: Coef. Inter. no aleatorias NRTL

Donde α es una constante que depende de los tipos de compuesto a modelar, a continuación se presenta una tabla con valores típicos (Dimian, 2003, pág. 197). Ver Tabla 10.

α	Utilizado para modelar:
0,20	Hidrocarburos con especies polares no asociadas
0,30	Compuestos no polares, agua y especies no asociadas
0,40	Hidrocarburos saturados y perfluorocarbonos homologados
0,47	Alcoholes y otras especies no polares autoasociadas

Tabla 10: Parámetro α de NRTL

Entonces los coeficientes de interacción binaria se calculan por medio de las siguientes ecuaciones: Ecuación 68 y Ecuación 69.

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left(\frac{\tau_{ji} G_{ji}^2}{(x_i + x_j G_{ji})^2} + \frac{\tau_{ij} G_{ij}^2}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right)$$

Ecuación 68: Coef. Int. binaria i NRTL

$$\ln \gamma_j = x_i^2 \left(\frac{\tau_{ji} G_{ji}^2}{(x_i + x_j G_{ij})^2} + \frac{\tau_{ij} G_{ij}^2}{(x_j + x_i G_{ji})^2} \right)$$

Ecuación 69: Coef. Int. binaria j NRTL

2.4.1.3. UNIQUAC

El método UNIQUAC, por sus siglas *Universal Quasi-Chemical model* (modelo quasi-químico universal) presenta dos términos para calcular la energía en exceso de Gibbs, la parte combinatoria, calculada con la Ecuación 70:

$$\frac{G_c^E}{RT} = x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + x_j \ln \frac{\varphi_j}{x_j} + \frac{z}{2} \left(q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + q_j x_j \ln \frac{\theta_j}{\varphi_j} \right)$$

Ecuación 70: Parte combinatoria UNIQUAC

Esta representa el tamaño, la forma de las moléculas y la parte residual, calculada por medio de la Ecuación 71:

$$\frac{G_R^E}{RT} = -q_i x_i \ln \theta_i + \theta_j \tau_{ji} - q_j x_j \ln \theta_j + \theta_i \tau_{ij}$$

Ecuación 71: Parte residual UNIQUAC

La cuál representa la energía de interacción entre grupos de moléculas.

$$\varphi_1 = \frac{x_i r_i}{x_i r_i + x_j r_j}$$

Ecuación 72: Fracción de segmento promedio UNIQUAC

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{x_i q_i + x_j q_j}$$

Ecuación 73: Fracción de superficie de área promedio UNIQUAC

$$\tau_{ij} = \exp \left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right)$$

Ecuación 74: Parámetro de interacción binaria UNIQUAC

Donde r es el *número relativo de segmentos* de las moléculas y q es la *superficie relativa* de las mismas, ambos son valores propios de cada componente que se obtienen experimentalmente. Luego τ_{ij} es el parámetro de interacción binaria, también obtenido por métodos experimentales al igual que en los modelos NRTL y Wilson, en caso de no tener acceso a datos experimentales existe la opción de utilizar métodos predictivos.

2.4.2. Métodos predictivos

Ante la ausencia de datos experimentales para calcular los parámetros de interacción binaria, necesarios en los *modelos de interacción binaria* para mezclas alejadas del comportamiento de *fluido no ideal* en su fase líquida, es posible utilizar métodos predictivos, que consisten en métodos estadísticos que clasifican moléculas o componentes de acuerdo a ciertas características, esperando así, que tengan un comportamiento similar. Este método es exploratorio, es decir, que es usado únicamente para obtener un primer modelo aproximado del comportamiento de una mezcla binaria.

2.4.2.1. UNIFAC

Este modelo se apoya en los conceptos de *número relativo de segmentos* y *superficie relativa de las moléculas* de UNIFAC, pero en vez de ser obtenidos experimentalmente son calculados de acuerdo a las siguientes expresiones: Ecuación 75 y Ecuación 76.

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k$$

Ecuación 75: número relativo de segmentos UNIFAC

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k$$

Ecuación 76: superficie relativa UNIFAC

Donde:

$v_k^{(i)}$ = número de *grupo funcional* del tipo k en la molécula i .

R_k = volumen del *grupo funcional*.

Q_k = parámetro de área del *grupo funcional*.

El concepto de *grupo funcional* hace referencia a la forma de clasificar las moléculas de los fluidos según sus características estructurales, formando así grupos con comportamientos similares. A continuación se presenta una tabla

(Dimian, 2003, pág. 200) de ejemplo de clasificaciones de grupos funcionales según este método: Tabla 11.

Ejemplo de descomposición UNIFAC			
Grupo	Nombre	Subgrupo	Fórmula
1	CH ₂ alcano	1	CH ₃
		2	CH ₂
		3	CH
		4	C
2	C=C alqueno	5	CH ₂ =CH
5		15	OH
7		17	Agua
8		18	AcOH

Tabla 11: ejemplo de descomposición UNIFAC

Luego la *parte residual* de UNIFAC (Ecuación 71, página 29) es sustituido por la siguiente expresión: Ecuación 77.

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln(\Gamma_k^{(i)}))$$

Ecuación 77: Parte residual UNIFAC

Donde:

Γ_k = es el coeficiente de actividad residual del *grupo funcional k* de la mezcla binaria actual.

$\Gamma_k^{(i)}$ = es el coeficiente de actividad residual del *grupo funcional k* de una mezcla líquido-vapor de referencia, la cual sólo contiene el componente *i* y que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Gamma_k^{(i)} = Q_k \left(1 - \ln \left(\sum_m \theta_m T_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m T_{km}}{\sum_n \theta_n T_{nm}} \right)$$

Luego:

$$\theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n}$$

Ecuación 78: fracción de área del grupo *m*

Que es la fracción de área del grupo m .

$$X_m = \frac{\sum_i v_k^{(i)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j}$$

Ecuación 79: fracción molar del grupo m

La cuál es la fracción molar del grupo m .

$$T_{mk} = \exp - \frac{a_{mk}}{T}$$

Ecuación 80: temperatura de interacción del grupo m

Temperatura como parámetro de interacción del grupo m .

Donde $a_{mk} \neq a_{km}$ y $a_{mk} = 0$ si $m = k$.

Es importante recordar la baja fiabilidad que presenta muchas veces UNIFAC, sobre todo cuando se trata de modelar equilibrio líquido-líquido y señalar también que se utilizan diferentes parámetros de interacción dependiendo si se busca modelar equilibrio líquido-líquido o equilibrio líquido-vapor.

El uso de las LACM, así como las EOS (punto 2.2, página 8) se extienden también para el cálculo de propiedades termodinámicas, como la entalpía H o la entropía S , para esto se parte de la diferencia entre el comportamiento de *fluido ideal* y *fluido real*.

2.5. Cálculo de propiedades termodinámicas.

Para el cálculo de propiedades termodinámicas los programas de simulación DWSIM y UniSim se valen de la siguiente expresión básica: Ecuación 81.

$$M^E = M - M^{id}$$

Ecuación 81: Valor real termodinámico

Donde:

M^E = valor de la propiedad en **exceso** termodinámica del fluido.

M^{id} = valor de la propiedad para el fluido comportándose como **fluido ideal**.

M = valor de la propiedad **real** termodinámica del fluido.

Un ejemplo de esto es la siguiente expresión (Ecuación 82), utilizada por UniSim en el paquete PR para el cálculo de la entalpía real:

$$H - H^{IG} = PV - RT - \left(a - \left(\frac{da}{dT} \right) T \right) \frac{1}{2\sqrt{2}b} \ln \left(\frac{V + b(1 + \sqrt{2})}{V + b(1 - \sqrt{2})} \right)$$

Ecuación 82: Entalpía UniSim PR

Donde a se calcula mediante la Ecuación 16 (ver página 14) y b con la Ecuación 19 (ver página 14). Luego:

$$\frac{da}{dT} = \varrho(1 - T_r^{-0,5})$$

Ecuación 83: diferencial de a UniSim PR

Donde:

$$\varrho = \frac{a_c(1 + (0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2))^2}{T_c}$$

Ecuación 84: Rho de UniSim PR

a_c se calcula mediante Ecuación 17 (ver página 14). Más ejemplos de cálculos de propiedades termodinámicas se presentarán en secciones siguientes.

2.6. Selección del método termodinámico.

En los puntos anteriores se presentaron varios *mt.* incluyendo para qué tipo de fluidos son válidos y bajo cuáles condiciones de trabajo se pueden aplicar, toda esta información se resume en el siguiente diagrama de flujo (Figura 3) (Perales, 2010)

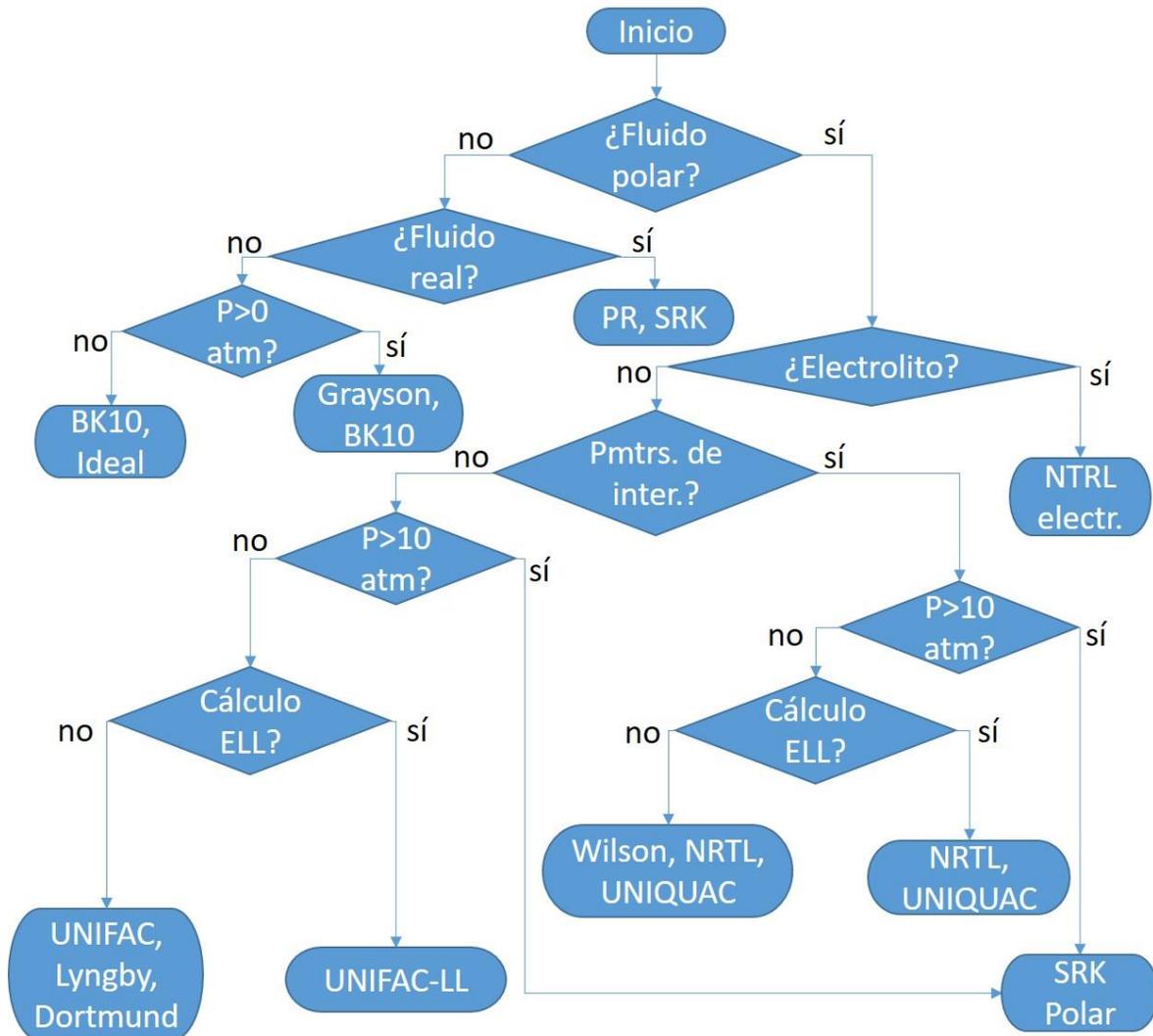


Figura 3: Elección de *mt.*

ELL= Equilibrio Líquido-Líquido.

Todos estos *mt.* estudiados en secciones anteriores son utilizados por DWSIM y UniSim de forma tal que son agrupados en *paquetes*, estos utilizan diferentes *mt.* dependiendo principalmente de si se modelará la fase líquida o gaseosa de los fluidos, en el próximo CAPÍTULO 3 se profundizará en estas cuestiones.

CAPÍTULO 3. MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo se presenta la metodología implementada para el alcance de los objetivos, para ello se siguieron las consecutivas etapas:

1. Identificación y comparación de los datos de partida de los componentes, como lo son: T_c , P_c , ω , etc, en los programas de simulación DWSIM y UNISIM.
2. Simulación de corrientes para los componentes puros y para una mezcla equimolar, para de esta manera obtener los parámetros básicos, dependientes de las condiciones de trabajo, de cada caso, en cada simulador y para cada paquete termodinámico.
3. Someter a una destilación Flash a la mezcla equimolar en cada simulador para luego comparar los resultados.
4. Identificar y señalar las mayores diferencias entre las simulaciones, para así formular medios de corregirlas, siempre buscando aproximar los resultados de DWSIM a UNISIM.

3.1. Programas de simulación DWSIM y UNISIM

Los programas objeto de estudio serán DWSIM, de software libre, desarrollado por Daniel Wagner Oliveira de Medeiros (disponible en <https://dwsim.inforside.com.br/new/>) y UniSim, software bajo licencia, desarrollado por Honeywell Process, (disponible en https://www.honeywellprocess.com/en-US/online_campaigns/connected_plant/Pages/home.html), de ellos se compararán los resultados obtenidos para el cálculo de propiedades para una mezcla binaria de fluidos apolares, en este caso los componentes elegidos son Benceno y Tolueno.

Es importante destacar que muchos de los cálculos realizados por UniSim se realizan por medio de datos experimentales obtenidos principalmente del NIST, estos a su vez son accesibles por medio de la interfaz REFPROP (disponible en <https://www.nist.gov/srd/refprop> bajo licencia), esto delimita el estudio comparativo al no tener acceso directo a estos datos de partida.

Por su parte el programa DWSIM dispone de una gran cantidad de herramientas para estudiar su funcionamiento y métodos de cálculo, todo esto gracias a su código libre que permite visualizar las numerosas expresiones en las que se apoya para el modelado de sistemas.

La interface de usuario para ambos programas es similar, antes de empezar con cualquier simulación se debe elegir los componentes que estarán involucrados en la misma, el sistema de unidades y el *paquete termodinámico* que se utilizará, estos incluyen una serie de preferencias por defecto, aunque también pueden ser modificadas por el usuario a conveniencia, y en los cuales está basado el modelado del respectivo sistema.

Una vez comparados los resultados entre ambos simuladores se señalarán las diferencias más importantes para luego proponer formas de corregir los datos provistos por DWSIM para asemejarlos al modelado realizado por UNISIM.

3.2. Componentes: Benceno y Tolueno.

Los componentes a analizar son Benceno y Tolueno, ambos se tratan de hidrocarburos aromáticos apolares con fórmula empírica del Benceno C_6H_6 y del Tolueno C_7H_8 , estos suelen obtenerse en la industria petroquímica a partir de una mezcla denominada BTX, que es una mezcla de Benceno, Tolueno y Xileno, la cual es la fuente más común para la producción de estos hidrocarburos, que por lo general se utilizan en etapas de la elaboración de productos tales como: plásticos, resinas y lubricantes en el caso del Benceno y disolventes de pinturas o cementos de contacto en el caso del Tolueno.

El destilado de Benceno y Tolueno tiene una importancia económica en la industria, por ello su estudio con simuladores y comparativa de datos obtenidos será el procedimiento a seguir ya que siempre se busca optimizar y mejorar este proceso.

3.3. Paquetes termodinámicos.

En el CAPÍTULO 2 se presentaron los *mt.* como métodos aislados aplicables en función de los tipos de componentes y las condiciones de trabajo, los programas de simulación amplían este enfoque al definir *paquetes termodinámicos*, los cuales complementan la EOS o LACM originales con otras expresiones y correlaciones, en algunas ocasiones utilizando métodos numéricos para idear ecuaciones más sencillas que las contrapartes originales, así, requiriendo menor poder de cómputo para su procesamiento.

Los principios de elección de estos *paquetes termodinámicos (pt.)* son trasladables al de sus *mt.* originales, es decir, el *pt.* de PR está basado en la PR-EOS, el de SRK en la SRK-EOS de igual manera para el resto de *pt.* Considerando entonces los parámetros para la elección del correcto *mt.* presentados en el CAPÍTULO 2 los *pt.* seleccionados para la investigación son el PR y el SRK.

Los valores característicos de los componentes también pueden variar dependiendo del simulador, como pueden ser su T_C , P_C , Z_C , etc, es importante señalar estas diferencias ya que podrían ser causantes de discrepancias en los resultados entre *pares simulador-pt* (*pspt.*), que serán entonces los cuatro siguientes:

1. DWSIM-PR.
2. DWSIM-SRK.
3. UniSim-PR.
4. UniSim-SRK.

En el caso de presentar diferencias significativas de resultados entre los distintos *pspt.* será entonces necesario comparar estos cálculos con los realizados por las ecuaciones en los que están basados, esto aplica tanto para los componentes puros como para la mezcla binaria, así como con datos experimentales.

CAPÍTULO 4. PARÁMETROS BÁSICOS SIMULADOR-PAQUETE

4.1. Datos de partida de los componentes

Ambos programas de simulación realizan el modelado de sistemas a partir de una serie de valores característicos de cada uno de los componentes puro, estos son obtenidos a partir de bases de datos experimentales y son propios de cada componente e independientes de las condiciones de T y P de trabajo, así como de la cantidad en la cual se encuentren presentes los mismos.

Para obtener los valores de los componentes puros en DWSIM sólo falta ejecutar el programa, seleccionar la opción “File” y luego “New Process Simulation Model”, en la ventana siguiente se selecciona la opción “Next” desplegándose la siguiente ventana: (Figura 4)

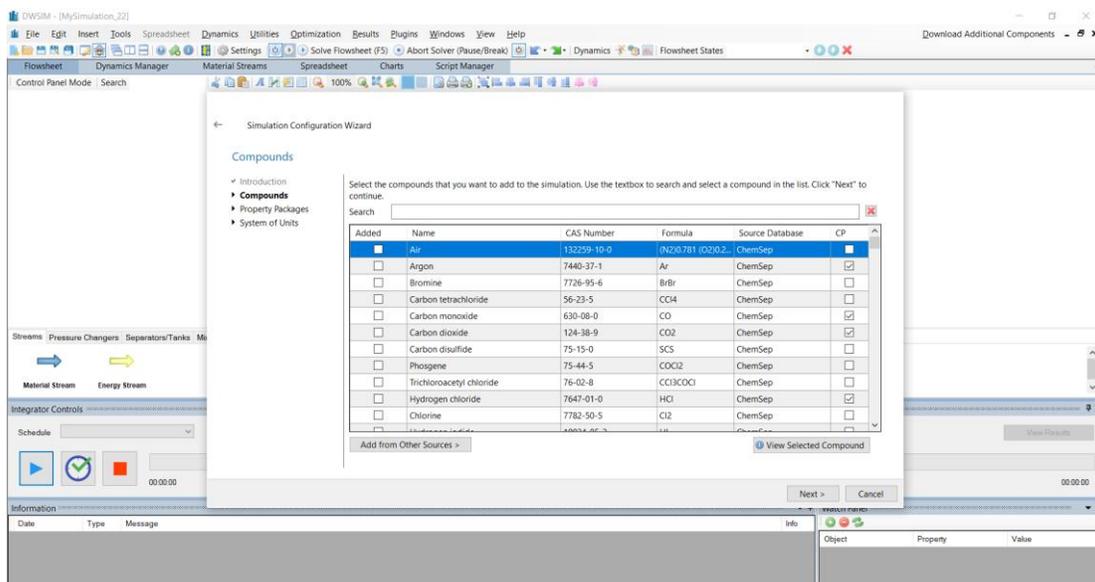


Figura 4: Selección de componentes DWSIM

Una vez seleccionado el componente deseado, Benceno en este caso, para visualizar los datos de partida de los componentes se selecciona la opción “View Selected Compound”. Figura 5.

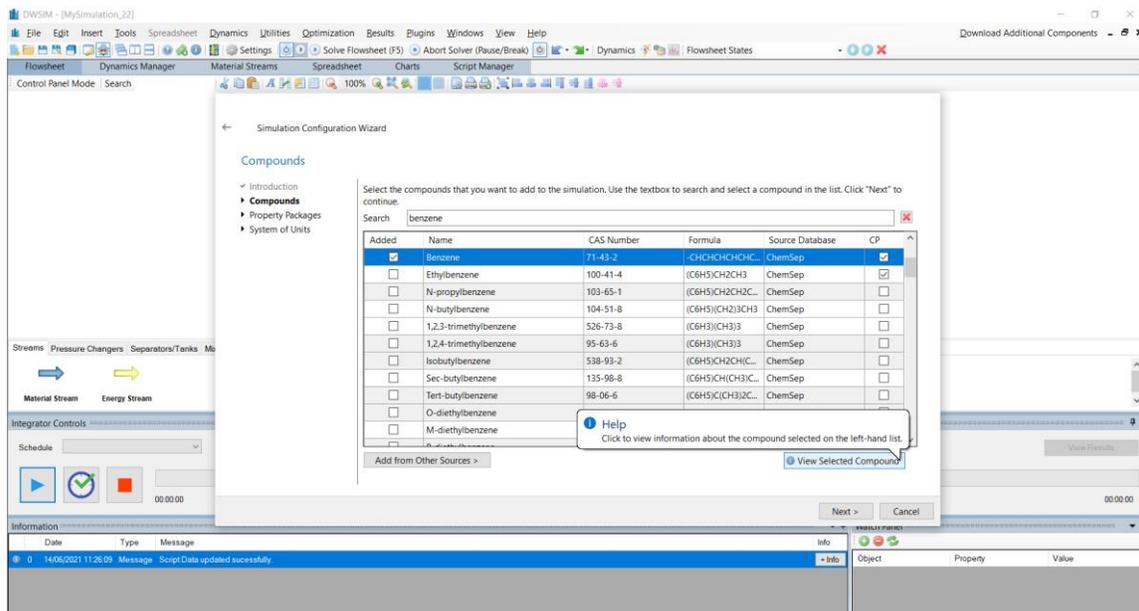


Figura 5: Visualizar datos de componentes puros DWSIM

Luego se pueden obtener los *datos característicos* de los componentes puros. Figura 6.

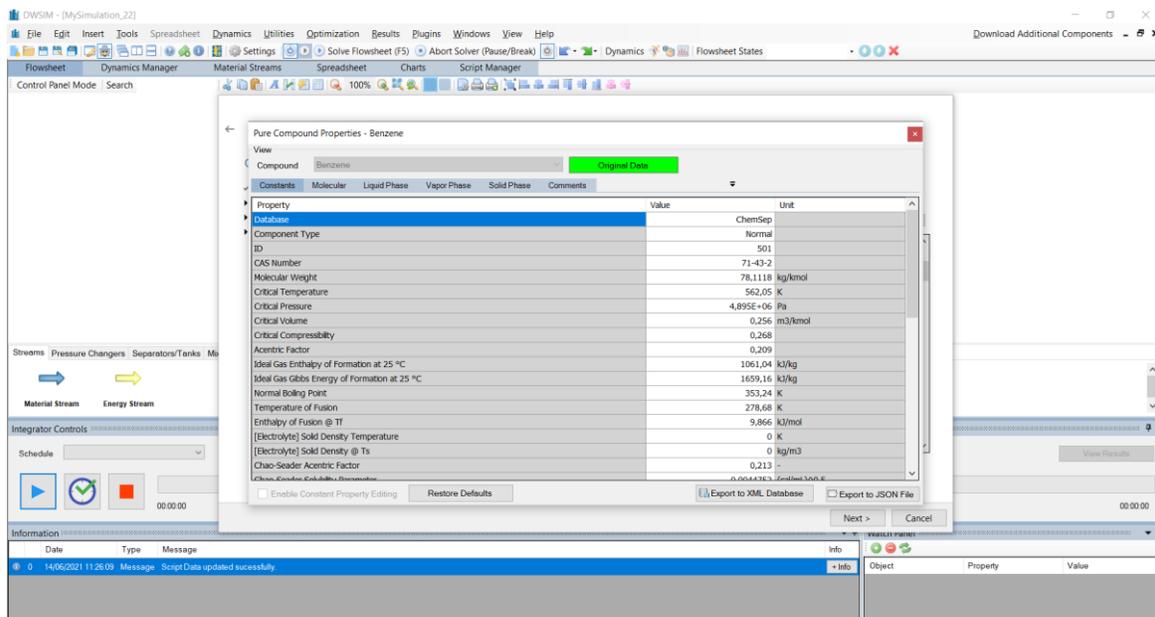


Figura 6: Datos característicos de componentes puros DWSIM

Entonces los *datos característicos* de los componentes puros Benceno y Tolueno para DWSIM necesarios para el modelado de procesos con los *pt. PR* y *SRK* son los siguientes. Tabla 12.

PARÁMETROS	DWSIM	
	TOLUENO	BENCENO
\overline{MM} [kg.kmol ⁻¹]	92,14	78,11
T _c [K]	592	562
P _c [atm]	40,5	48,2
V _c [m ³ .kmol ⁻¹]	0,316	0,256
Z _c	0,264	0,268
ω	0,264	0,209
H _{f^{id}} a 298 K [kJ.kg ⁻¹]	545	1061
G _{f^{E,id}} a 298 K [kJ.kg ⁻¹]	1326	1659
T _b a 1 atm [K]	384	353
Z _{RA}	0,2646	0,2696
R [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]	8,314	8,314
V _{Cr} [m ³ .kmol ⁻¹]	0,2651	0,2137

Tabla 12: Datos característicos de componentes puros DWSIM

Donde:

H_{f^{id}}= Entalpía de formación de gas ideal.

G_{f^{E,id}}= Energía de Formación de Gibbs de gas ideal.

ω_{SRK} = Acentricidad de SRK, la cual es un valor distinto que el general.

En el caso UniSim, luego de ejecutar el programa se accede a la “Component list” posteriormente a la selección de la opción “View”. Figura 7

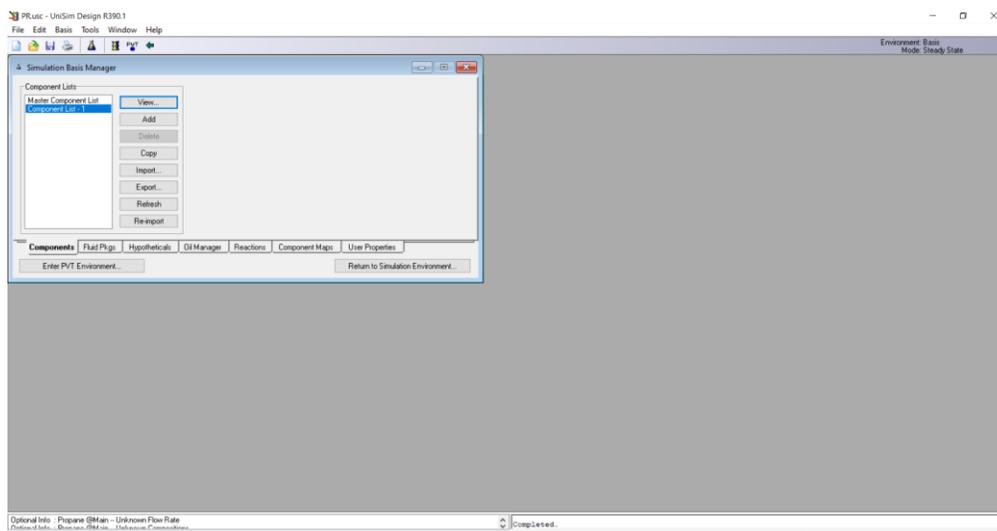


Figura 7: Component List UniSim

Posteriormente a elegir los componentes se selecciona la opción “View Components”. Figura 8

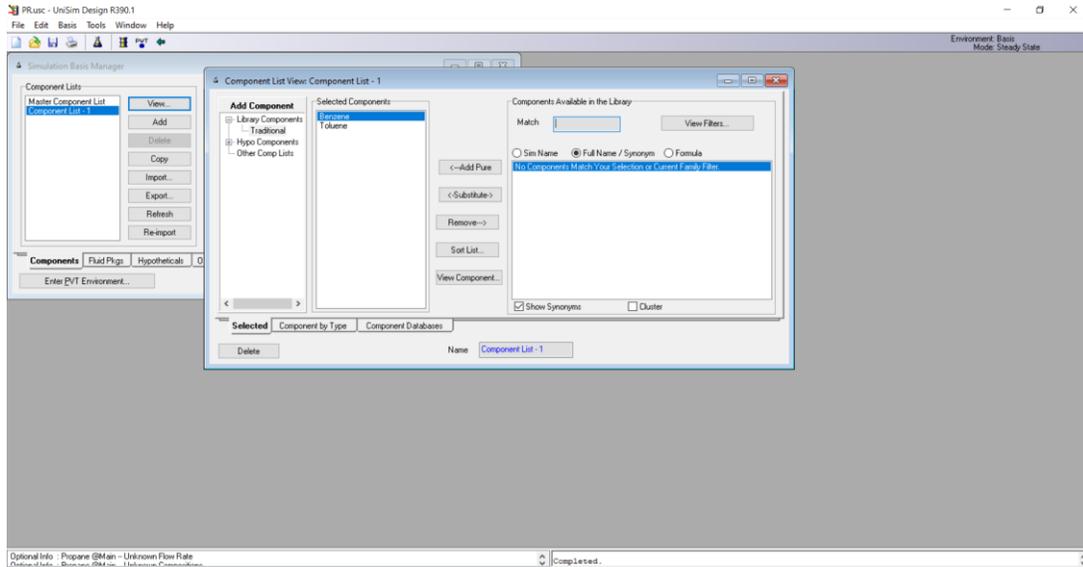


Figura 8: "View Components" UniSim

Se despliega una ventana que permite acceder a datos básicos de los componentes, para más detalle se selecciona la opción “Edit Properties”. Figura 9.

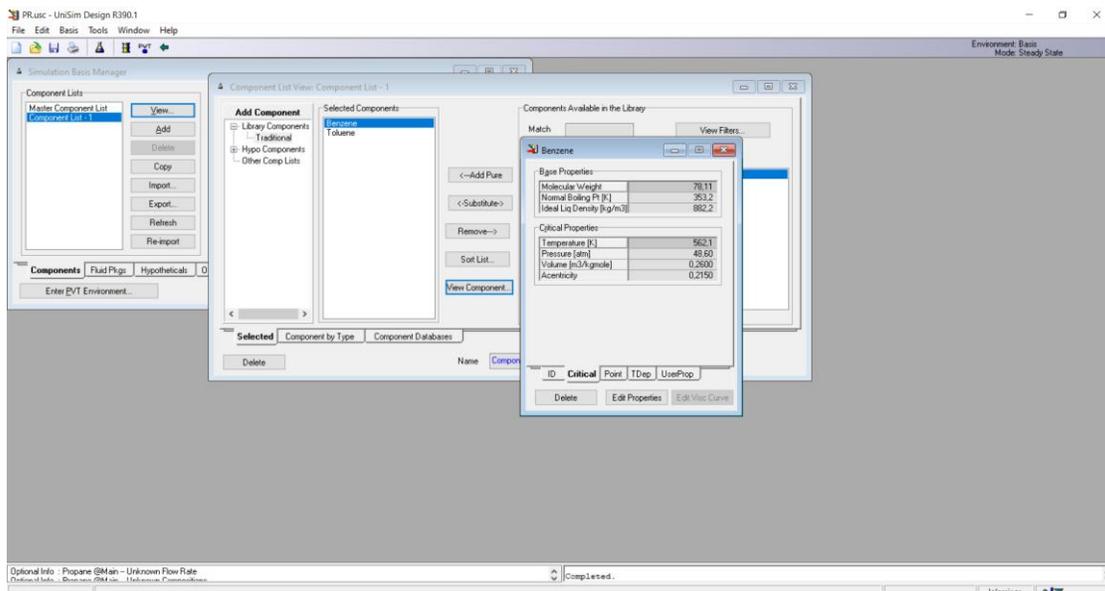


Figura 9: "Edit Properties" UniSim

Esta ventana presenta todos los *datos característicos* de los componentes puros: Figura 10.

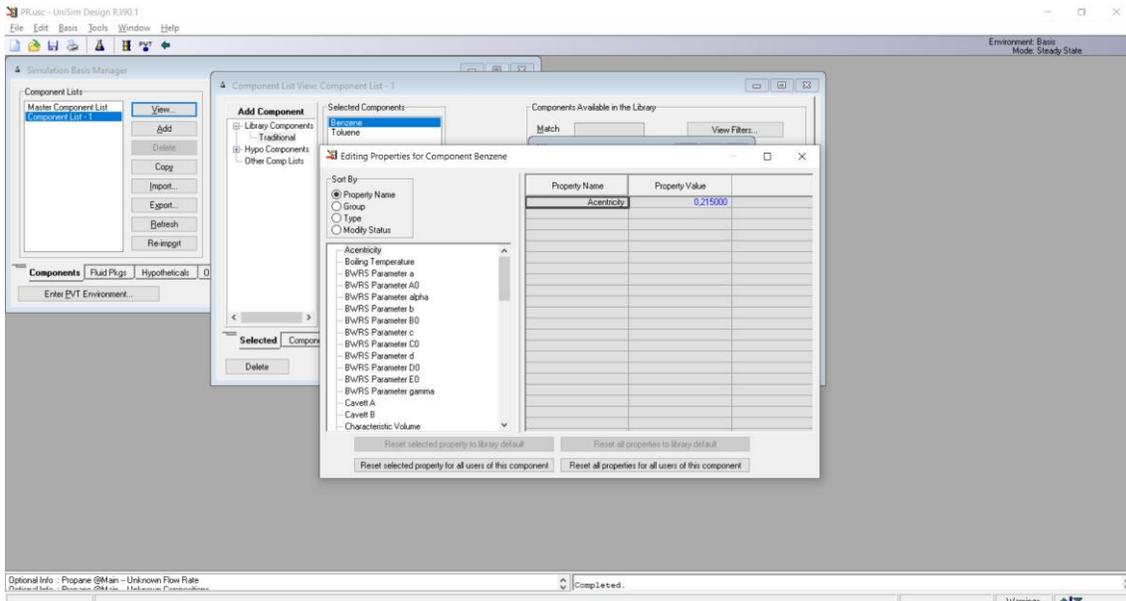


Figura 10: Datos característicos de los componentes puros UniSim

Al igual que en DWSIM, los *datos característicos* de los componentes puros en UniSim incluye parámetros utilizados por otros *pt.*, en la siguiente tabla se resumen los *datos característicos* de Benceno y Tolueno necesarios para modelar sistemas con PR y SRK (Tabla 13).

PARÁMETROS	UNISIM	
	TOLUENO	BENCENO
\overline{MM} [kg.kmol ⁻¹]	92,14	78,11
T _c [K]	592	562
P _c [atm]	40,5	48,6
V _c [m ³ .kmol ⁻¹]	0,316	0,260
Z _c	0,263	0,274
ω	0,260	0,215
H _i ^{id} a 298 K [kJ.kg ⁻¹]	543	1062
G _r ^{E,id} a 298 K [kJ.kg ⁻¹]	1321	1657
T _b a 1 atm [K]	384	353
Z _{RA}	0,2644	0,2697
R [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]	8,314	8,314
V _{Cr} [m ³ .kmol ⁻¹]	0,3137	0,2744
ω _{SRK}	0,2651	0,4889

Tabla 13: Datos característicos de componentes puros UniSim

Donde:

H_i^{id} = Entalpía de formación de gas ideal.

$G_i^{E,id}$ = Energía de Formación de Gibbs de gas ideal.

ω_{SRK} = Acentricidad de SRK, la cual es un valor distinto que el general.

Los datos presentados en la Tabla 12 y Tabla 13 son entonces los *datos característicos* de los componentes puros para DWSIM y UniSim respectivamente, estos son necesarios para los cálculos de propiedades en los *paquetes termodinámicos* PR y SRK. Otros valores necesarios para el modelado de sistemas requeridos por diferentes *pt.* no serán tomados en cuenta, al no ser utilizados por los *paquetes termodinámicos* estudiados.

A estos *datos característicos* también hay que sumarle los coeficientes constantes utilizados por las diferentes ecuaciones y correlaciones, que son propios de cada componente puro y que también son independientes de las condiciones de trabajo, estos no son considerados dentro de los *datos característicos* debido a que algunos pueden variar dependiendo de los *pt.* utilizados. Por medio de estas correlaciones se obtiene el comportamiento de los componentes puros que varían dependiendo de las condiciones de trabajo, estos se definen entonces como los *parámetros característicos*.

4.2. Peng-Robinson y Soave-Redlich-Kwong en DWSIM y UNISIM.

Para modelar adecuadamente un sistema binario de hidrocarburos ligeros, Benceno-Tolueno en este caso, los mínimos *parámetros característicos* (*pc.*) necesarios serán los siguientes: Tabla 14.

Parámetro característico	Líquido	Vapor
Densidad [kg.m^{-3}]	ρ_L	ρ_V
Entalpía de vaporización [kJ.kg^{-1}]	H_{vap}	-
Presión de vapor [atm]	P_{vap}	-
Tensión superficial [N.m^{-1}]	σ_L	-
Capacidad calorífica [$\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$]	C_{PL}	C_{PV}
Viscosidad [Pa.s]	η_L	η_V
Conductividad térmica [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]	ζ_L	ζ_V
Entalpía específica [KJ.Kg^{-1}]	$H_{L,s}$	$H_{V,s}$
Entropía específica [$\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$]	$S_{L,s}$	$S_{V,s}$
Fugacidad [atm]	$f_{i,j}^L$	$f_{i,j}^V$

Tabla 14: Parámetros característicos SRK-PR.

Luego en los simuladores DWSIM y UNISIM ambos *pt.* Peng-Robinson (PR) y Soave-Redlich-Kwong (SRK) las ecuaciones y relaciones para calcularlos muchas veces son similares, en ocasiones las únicas diferencias son los valores de los *pi_b*, y de Ω_a y Ω_b , los cuales quedan recogidos en la siguiente Tabla 15:

Constantes	SRK	PR
Ω_a	0,42747	0,45724
Ω_b	0,08664	0,07780

Tabla 15: Constantes omega a y b para SRK Y PR

4.2.1. Presión de vapor fase líquida SRK-PR.

En el caso de la presión de vapor P_{vap} los simuladores usan el mismo método para ambos $pt.$ SRK y PR, se trata de la ecuación de Antoine para gases reales: Ecuación 85.

$$P_{vap} = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT^E\right)$$

Ecuación 85: Antoine para gases reales

Sin embargo, los coeficientes A, B, C, D y E son diferentes para ambos programas, para DWSIM los coeficientes de Antoine se presentan en la tabla siguiente: Tabla 16.

Coeficientes de Antoine DWSIM PR		
Coeficiente	TOLUENO	BENCENO
A	32,90	88,37
B	-5014	-6713
C	-1,349	-10,022
D*10 ⁶	-1,870	7,694
E	2	2

Tabla 16: Coeficientes de Antoine SRK-PR-DWSIM

Luego para UniSim son los indicados en la Tabla 17:

Coeficientes de Antoine UNISIM PR		
Coeficientes	TOLUENO	BENCENO
A	76,45	169,7
B	-6995	-10310
C	-9,164	-23,59
D*10 ⁸	622,5	2094
E	2	2

Tabla 17: Coeficientes de Antoine SRK-PR-UNISIM

4.2.2. Densidad de fase SRK-PR.

4.2.2.1. DWSIM.

Para la fase líquida ρ_L se calcula por medio del método de Rackett (punto 2.2.3, página 14) y su respectiva regla de mezcla (punto 2.2.4.3, página 19), adicional a este método el simulador DWSIM se apoya en datos experimentales cuando estos están disponibles y son necesarios, aunque para el cálculo de la densidad de fase líquida de Benceno y Tolueno lo realiza directamente por Rackett, adicionalmente en el caso de trabajar a P cercanas a la P_C utiliza la corrección de volúmenes de Peneloux la cual tiene la siguiente forma: Ecuación 86.

$$\left(\frac{1}{\rho_L}\right)_{PX} = \left(\frac{1}{\rho_L}\right)_{RA} - C$$

Ecuación 86: Corrección de Peneloux

Donde C es la constante de Peneloux, la cual es específica para cada componente e independiente de las condiciones de trabajo. Ecuación 87.

$$C = \frac{0,40768RT_C}{P_C} (0,29441 - Z_{RA})$$

Ecuación 87: Constante de Peneloux

Esto es para componentes puros, para mezclas binarias se aplica reglas de mezclas que consiste en un promedio ponderado de las constantes para cada componente por su composición presente en la mezcla : Ecuación 88.

$$C_m = \sum x_i C_i$$

Ecuación 88: Peneloux mezcla

Luego, si la T de trabajo es mayor que la T_{CmRA} (Ecuación 40, página 19) entonces DWSIM utiliza el factor de compresibilidad general de PR para calcular la ρ_L , el cual viene dado para mezclas binarias por medio de la siguiente expresión: Ecuación 89.

$$Z_m^3 - (1 - B)Z_m^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z_m - (AB - B^2 - 2B) = 0$$

Ecuación 89: Compresibilidad PR DWSIM

Para SRK se utiliza la Ecuación 47 (página 21). Luego, para ambos PR y SRK, los valores de A y B se calculan por medio de las siguientes expresiones:

$$A = a_m \frac{P}{R^2 T^2}$$

Ecuación 90: A de compresibilidad SRK-PR-DWSIM

$$B = b_m \frac{P}{RT}$$

Ecuación 91: B de compresibilidad SRK-PR-DWSIM

Donde a_m y b_m se calculan por medio la Ecuación 22 y Ecuación 23 respectivamente (ver página 15). Para componentes puros se sustituye a_m y b_m por a y b calculados por la Ecuación 11 y Ecuación 14 (ver página 13).

Luego la densidad de fase vapor ρ_V se calcula por medio de la siguiente expresión: Ecuación 92.

$$\rho_V = \frac{\overline{MMP}}{10^3 ZRT}$$

Ecuación 92: Densidad de fase vapor SRK-PR-DWSIM

Donde la P viene dada en [Pa]. Esto es para componentes puros, para mezclas utiliza una media molar.

4.2.2.2. UniSim

En el caso de UniSim la densidad de líquido ρ_L es calculada por el método de COSTALD (Thomson, Brobst, & Hankinson, 1982), la expresión es la siguiente: Ecuación 93.

$$\frac{1}{\rho_L} = V^* * V_r^{(0)} (1 - \omega_{SRK} V_r^{(\delta)})$$

Ecuación 93: COSTALD UniSim

Donde:

V^* = Volumen característico del fluido.

$$V_r^{(0)} = 1 + a(1 - T_r)^{\frac{1}{3}} + b(1 - T_r)^{\frac{2}{3}} + c(1 - T_r) + d(1 - T_r)^{\frac{4}{3}}$$

Ecuación 94: Vr(0) COSTALD UniSim

$$V_r^{(\delta)} = \frac{e + fT_r + gT_r^2 + hT_r^3}{(T_r - 1,00001)}$$

Ecuación 95: Vr(d) COSTALD UniSim

Donde a, b, c, d, e, f, g, h son constantes independientes del componente y condiciones de trabajo, sus respectivos valores se muestran en la siguiente Tabla 18.

Constantes de COSTALD	
a	-1,52816
b	1,43907
c	-0,81446
d	0,190454
e	-0,296123
f	0,386914
g	-0,0427258
h	-0,0480645

Tabla 18: Constantes de COSTALD UniSim

Estas ecuaciones son válidas para componentes puros, para mezclas se aplican las siguientes *reglas de mezcla*:

$$T_{CmCSTD} = \frac{(\sum_i \sum_j x_i x_j (V_{ij} * T_{Cij}))}{V_m^*}$$

Ecuación 96: Temperatura crítica de mezcla de COSTALD UniSim

$$V_m^* = \frac{1}{4} \left(\sum_i x_i V_i^* + 3 \sum_i x_i (V_i^*)^{\frac{2}{3}} \right) \left(\sum_i x_i (V_i^*)^{\frac{1}{3}} \right)$$

Ecuación 97: Volumen característico de COSTALD UniSim

$$(V_{ij} * T_{Cij}) = \sqrt{V_i^* * T_{Ci} V_j * T_{Cj}}$$

Ecuación 98: Producto volumen por temperatura crítica COSTALD UniSim

$$\omega_{SRKm} = \sum_i x_i \omega_{SRKi}$$

Ecuación 99: Acentricidad de SRK de mezcla UniSim

Donde:

T_{CmCSTD} = Temperatura crítica de mezcla de COSTALD

ω_{SRKm} = Acentricidad de SRK de mezcla.

Luego para la fase vapor ρ_V utiliza la misma expresión que DWSIM: Ecuación 92 (ver página 47) pero usa una expresión diferente para el cálculo de la compresibilidad en el caso de PR, esta es: Ecuación 100.

$$Z_m^3 - (1 - B)Z_m^2 + Z_m(A - 3B^2 - 2B) - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

Ecuación 100: Compresibilidad PR UNISIM

Para SRK utiliza la misma expresión que DWSIM (Ecuación 47, página 21).

Luego A y B se calculan por la Ecuación 90 y Ecuación 91 (página 47) y a_m y b_m se calculan por medio la Ecuación 22 y Ecuación 23 respectivamente (ver página 15). Para componentes puros se sustituye a_m y b_m por a y b calculados por la Ecuación 16 y Ecuación 19 (ver página 13 y 14).

4.2.3. Viscosidad de fase SRK-PR.

4.2.3.1. DWSIM:

En el caso de la viscosidad de líquido η_L , el simulador DWSIM utiliza el método de Letsou-Stiel (LS) para el cálculo de la viscosidad de fase líquida η_L , la expresión es la siguiente: Ecuación 101.

$$\eta_L = \frac{\mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1}{\mathcal{L}}$$

Ecuación 101: Letsou-Stiel SRK-PR-DWSIM

Donde:

$$\mathcal{L}_0 = 2,648 - 3,725T_r + 1,309T_r^2$$

Ecuación 102: Factor \mathcal{L}_0 de LS DWSIM

$$\mathcal{L}_1 = 7,425 - 13,39T_r + 5,933T_r^2$$

Ecuación 103: Factor \mathcal{L}_1 de LS DWSIM

$$\mathcal{L} = 176 * \left(\frac{T_c}{MM^3(P_c)^4} \right)^{\frac{1}{6}}$$

Ecuación 104: Factor \mathcal{L} de LS DWSIM

Luego para P de trabajos cercanas a la P_c se apoya en datos experimentales, esto en el caso de componentes puros, para mezclas utiliza como *regla de mezcla* una media molar, esto es: Ecuación 105.

$$\eta_{Lm} = \sum_i x_i \eta_{Li}$$

Ecuación 105: Viscosidad de mezcla SRK-PR-DWSIM

Donde η_{Lm} es la viscosidad de líquido de la mezcla

Luego la viscosidad de fase vapor η_V se calcula a partir de una expresión corregida del método de Lucas, esto es la siguiente expresión: Ecuación 106.

$$\eta_V = \eta_0 + 0,176 \left[\frac{\xi_2}{\xi_1} \right]$$

Ecuación 106: Viscosidad vapor SRK-PR-DWSIM

$$\eta_0 = \frac{1}{\xi_1} \left[0,807T_r^{0,618} - 0,357\exp(-0,449T_r) + 0,34\exp(-4,058T_r) + 0,018 \right]$$

Ecuación 107: Viscosidad vapor Lucas

$$\xi_1 = 0,176 \left(\frac{T_c}{MM^3 P_c^4} \right)^{1/6}$$

Ecuación 108: Factor 1 Lucas

$$\xi_2 = -1 + (1,023 + 0,23364\rho_r + 0,58533\rho_r^2 - 0,40758\rho_r^3 + 0,093324\rho_r^4)^4$$

Ecuación 109: Factor 2 Lucas

ρ_r es la densidad reducida:

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c}$$

Ecuación 110: Densidad reducida

Esto es para componentes puros, para mezclas utiliza una media molar (Ecuación 105).

4.2.3.2. UNISIM

UniSim utiliza datos experimentales, accesibles por medio de la interfaz REFPROP (disponible en <https://www.nist.gov/srd/refprop> bajo licencia) para calcular la η_L .

4.2.4. Entalpía específica de fase SRK-PR.

4.2.4.1. DWSIM:

Para el cálculo de entalpía específica de líquido $H_{L,s}$ y vapor $H_{V,s}$, DWSIM utiliza para los *pt.* SRK y PR el método de LK, aunque introducido en el punto 2.2.1.2 este apartado no contiene la ecuación para el cálculo de la $H_{L,s}$, la cual es la siguiente: Ecuación 111.

$$H - H^{IG} = \frac{RT}{MM} \left(Z - 1 - \frac{b_2 + \frac{2b_3}{T_r} + \frac{3b_4}{T_r^2}}{T_r V_r} - \frac{c_2 - \frac{3c_3}{T_r^2}}{2T_r V_r^2} + \frac{d_2}{5T_r V_r^2} + 3E \right)$$

Ecuación 111: Entalpía específica LK SRK-PR-DWSIM

Donde

$$E = \frac{c_4}{2T_r^3 \gamma} \left[\beta + 1 - \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{V_r^2} \right) \right]$$

Ecuación 112: E $H_{L,s}$ LK SRK-PR-DWSIM

Z_{HLK} es la compresibilidad calculada para la entalpía por el método de LK su expresión es la siguiente: Ecuación 113

$$Z_{HLK} = \frac{P_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^5} + \frac{c_4}{T_r^3 V_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{V_r^2} \right)$$

Ecuación 113: Z de $H_{L,s}$ LK SRK-PR-DWSIM

$$B = b_1 - b_2/T_r - b_3/T_r^2 - b_4/T_r^3,$$

Ecuación 114: B $H_{L,s}$ LK SRK-PR-DWSIM

$$C = c_1 - c_2/T_r + c_3/T_r^3$$

Ecuación 115: C $H_{L,s}$ LK SRK-PR-DWSIM

$$D = d_1 + d_2/T_r$$

Ecuación 116: D $H_{L,s}$ LK SRK-PR-DWSIM

H^{IG} es la entalpía de gas ideal calculada por medio de la capacidad calorífica de gas ideal, para mezclas se aplica una media molar.

Es importante destacar que, en el método LK, para calcular una propiedad de un fluido real, hay que calcular la propiedad de fluido simple y la del fluido de referencia por medio de la siguiente expresión: Ecuación 117.

$$\left[\begin{array}{c} \text{Propiedad} \\ \text{real} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Propiedad} \\ \text{del} \\ \text{fluido simple} \end{array} \right]^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} \left(\left[\begin{array}{c} \text{Propiedad} \\ \text{del} \\ \text{fluido de referencia} \end{array} \right]^{(r)} - \left[\begin{array}{c} \text{Propiedad} \\ \text{del} \\ \text{fluido simple} \end{array} \right]^{(0)} \right)$$

Ecuación 117: Propiedad real LK SRK-PR-DWSIM

Donde $\omega^{(r)} = 0,3978$ y es la acentricidad de referencia. Aplicando esta ecuación a la $H_{L,V,S}$ (entalpía de fase líquida o vapor) se tiene entonces: Ecuación 118.

$$H_{L,V,S} = [H - H^{IG}]^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} ([H - H^{IG}]^{(r)} - [H - H^{IG}]^{(0)})$$

Ecuación 118: Entalpía real LK SRK-PR-DWSIM

Luego las constantes presentes en la Ecuación 111, Ecuación 112, Ecuación 113, Ecuación 114, Ecuación 115 y Ecuación 116 se presentan en la siguiente Tabla 19, nótese que estas constantes varían dependiendo si se calculan los valores para fluido simple o fluido de referencia.

CONSTANTES LK SRK-PR-DWSIM		
Constante	Fluido simple	Fluido de referencia
b_1	0,118119	0,202658
b_2	0,265728	0,331511
b_3	0,15479	0,027655
b_4	0,030323	0,203488
c_1	0,023674	0,031339
c_2	0,018698	0,050362
c_3	0	0,016901
c_4	0,042724	0,041577
$d_1 \times 10^4$	0,155488	0,48736
$d_2 \times 10^4$	0,623689	0,074034
β	0,65392	1,226
γ	0,060167	0,03754

Tabla 19: Constantes LK

Esto es para componentes puros, luego para mezclas la regla de mezclas aplicada es una media molar.

4.2.4.2. UNISIM

UniSim utiliza la ecuación propia del *mt.* PR para ambos *pt.* SRK y PR, entonces la expresión de la entalpía específica de líquido es la siguiente: Ecuación 119.

$$H_{L,V,S} = H - H^{IG} = \frac{1}{MM} \left[PV - RT - \left(a - \left(\frac{da}{dT} \right) T \right) \frac{1}{2\sqrt{2}b} \ln \left(\frac{V + b(1 + \sqrt{2})}{V + b(1 - \sqrt{2})} \right) \right]$$

Ecuación 119: Entalpía específica LK SRK-PR-UNISIM

Donde los factores a , b y $\frac{da}{dT}$ se calculan por medio de las Ecuación 16, Ecuación 19 (ver página 14) y Ecuación 83 (ver página 33) respectivamente, esto es para componentes puros, para mezclas se utilizan las reglas de mezclas expuestas en el punto 2.2.4.1 (ver página 15) más específicamente la Ecuación 22 y Ecuación 23), luego V se calcula despejándolo de la Ecuación 3 (ver página 10) y la compresibilidad Z (que en este caso sería el de mezcla Z_m) se calcula entonces con la Ecuación 89 (ver página 46).

Luego la H^{IG} se calcula mediante la siguiente relación, válida hasta para $T=T_c$: Ecuación 120.

$$H^{IG} = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 + fT^5$$

Ecuación 120: Entalpía de vapor ideal SRK-PR-UNISIM

Donde las constantes son las indicadas en la siguiente Tabla 20:

Constantes H^{IG} PR UniSim		
Constantes	BENCENO	TOLUENO
$ax10^2$	8447	7416
$bx10^4$	-5133	-4231
$cx10^6$	3249	3185
$dx10^9$	-1544	-1440
$ex10^{13}$	3650	3266
$fx10^{17}$	-2482	-2127

Tabla 20: Constantes de entalpía de vapor ideal SRK-PR-UNISIM

4.2.5. Entropía específica de fase SRK-PR.

4.2.5.1. DWSIM

Al igual que para el cálculo de la entalpía específica de líquido, DWSIM utiliza el método LK para el cálculo de la entropía específica de líquido y vapor S , la cual es la siguiente: Ecuación 121.

$$S - S^{IG} = \frac{R}{MM} \left[\ln Z - \frac{b_2 + \frac{b_3}{T_r^2} + \frac{2b_4}{T_r^3}}{V_r} - \frac{c_1 - \frac{2c_3}{T_r^3}}{2V_r^2} + \frac{d_1}{5V_r^5} + 2E - \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \right]$$

Ecuación 121: Entropía específica LK SRK-PR-DWSIM

Donde P_0 es la presión de referencia, en DWSIM es de 1 [atm] y los coeficientes se calculan según la Ecuación 112, Ecuación 113, Ecuación 114, Ecuación 115 y Ecuación 116 (ver páginas 51 y 51), y con las constantes presentes en la Tabla 19 (ver página 52). Luego el valor real de S se obtiene aplicando el método de la Ecuación 117, dando como resultado la siguiente expresión: Ecuación 122.

$$S = [S - S^{IG}]^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} ([S - S^{IG}]^{(r)} - [S - S^{IG}]^{(0)})$$

Ecuación 122: Entropía específica real

4.2.5.2. UniSim

UniSim utiliza la ecuación propia del *mt.* PR para ambos *pt.* SRK y PR, entonces la expresión de la entropía específica de líquido es la siguiente: Ecuación 123.

$$S - S^{IG} = R \ln\left(\frac{V - b}{RT}\right) - \frac{1}{2b\sqrt{2}} \ln\left(\frac{V + b(1 + \sqrt{2})}{V + b(1 - \sqrt{2})}\right) \frac{da}{dT}$$

Ecuación 123: Entropía específica SRK-PR-UniSim

Donde los factores a , b y $\frac{da}{dT}$ se calculan por medio de las Ecuación 16, Ecuación 19 (ver página 14) y Ecuación 83 (ver página 33) respectivamente, esto es para componentes puros, para mezclas se utilizan las reglas de mezclas expuestas en el punto 2.2.4.1 (ver página 15) más específicamente la Ecuación 22 y Ecuación 23), luego V se calcula despejándolo de la Ecuación 3 (ver página 10) y

la compresibilidad Z (que en este caso sería el de mezcla Z_m) se calcula entonces con la Ecuación 89 (ver página 46).

Luego la S^{IG} se calcula mediante la siguiente relación, válida hasta para $T=T_c$: Ecuación 124.

$$S^{IG} = b \ln(T) + 2cT + \frac{3}{2}dT^2 + \frac{4}{3}eT^3 + \frac{5}{4}fT^4 + g$$

Ecuación 124: Entropía ideal SRK-PR-UniSim

Donde las constantes son las indicadas en la siguiente Tabla 21:

Constantes S^{IG} PR UniSim		
Constantes	BENCENO	TOLUENO
$bx10^4$	-5133	-4231
$cx10^6$	3249	3185
$dx10^9$	-1544	-1440
$ex10^{13}$	3650	3266
$fx10^{17}$	-2482	-2127
g	1	1

Tabla 21: Constantes de entropía de líquido ideal SRK-PR-UniSim

4.2.6. Capacidades caloríficas a presión constante SRK-PR.

4.2.6.1. DWSIM

DWSIM utiliza el método LK para el cálculo de C_p : Ecuación 125.

$$C_p - C_p^{IG} = \frac{R}{MM * 10^3} \left(\frac{2(b_3 + 3b_4/T_r)}{T_r^2 V_r} - \frac{3c_3}{T_r^3 V_r^2} - 6E - 1 - T_r \frac{\left(\frac{\partial P_r}{\partial T_r}\right)_{V_r}^2}{\left(\frac{\partial P_r}{\partial V_r}\right)_{T_r}} \right)$$

Ecuación 125: Capacidad calorífica DWSIM

Luego las constantes son las mostradas en la Tabla 19: Constantes LK (ver página 52) y por las ecuaciones de la página 51. Los diferenciales se consiguen a partir de la Ecuación 15 para PR (ver página 13), esto es:

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{R}{V-b} - \frac{da}{dT} \left(\frac{1}{V(V-b) + b(V-b)} \right)$$

Ecuación 126: Diferencial de P en función de T PR DWSIM

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{RT}{(V-b)^2} - \left(\frac{aV(b+1)}{V(V-b) + b(V-b)} \right)$$

Ecuación 127: Diferencial de P en función de V PR DWSIM

Y de la Ecuación 9 para SRK (ver página 12), esto es:

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{R}{V-b} - \frac{da}{dT} \left(\frac{1}{T^{\frac{3}{2}} * (V(V+b))} \right)$$

Ecuación 128: Diferencial de P en función de T SRK DWSIM

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{RT}{(V-b)^2} - \left(\frac{a(2V+b)}{\sqrt{T}(V(V+b))^2} \right)$$

Ecuación 129: Diferencial de P en función de V SRK DWSIM

Los valores a y b se calculan por la Ecuación 16 y Ecuación 19 para PR respectivamente (ver página 14) y para SRK la Ecuación 11 y Ecuación 14 (ver página 13).

Luego el $\frac{da}{dT}$ para ambos se calcula por la Ecuación 83 (página 33) donde el valor de coeficiente ϱ será diferente para SRK y PR, entonces su forma genérica será: Ecuación 130.

$$\varrho = \frac{a_c(1 + (a_1 + a_2\omega - a_3\omega^2))^2}{T_c}$$

Ecuación 130: Coeficiente de la forma genérica SRK-PR.

Donde los valores de a_1 , a_2 y a_3 son los de la Tabla 3 (ver página 16) para SRK y PR y a_c se calcula mediante la Ecuación 12 para SRK (página 13) y Ecuación 17 para PR (página 14).

Entonces la expresión para la propiedad real se calcula mediante la siguiente expresión (recordando la Ecuación 117, página 52): Ecuación 131.

$$[C_P - C_P^{IG}] = [C_P - C_P^{IG}]^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} \left([C_P - C_P^{IG}]^{(r)} - [C_P - C_P^{IG}]^{(0)} \right)$$

Ecuación 131: Capacidad calorífica líquido o vapor real SRK-PR-DWSIM

Luego la capacidad calorífica ideal de líquido o vapor C_P^{IG} se calcula mediante la siguiente expresión: Ecuación 132.

$$C_P^{IG} = \frac{1}{MM * 10^3} \left(A + \exp \left(\frac{B}{T} + C + DT + ET^2 \right) \right)$$

Ecuación 132: Capacidades caloríficas SRK-PR-DWSIM

Donde A, B, C, D y E son constantes propias de cada componente puro y distintas dependiendo de la fase, para el Tolueno y Benceno en fase líquida son: Tabla 22.

Coeficientes de capacidad calorífica LÍQUIDO DWSIM PR		
Coeficientes	TOLUENO	BENCENO
A	28291	111460
B	48	-1854
C	10,9	22,4
D*10 ⁶	2054	-28936
E*10 ⁸	87,9	2899

Tabla 22: Coeficientes de capacidad calorífica LÍQUIDO DWSIM PR

Para la fase vapor son: Tabla 23

Coeficientes de capacidad calorífica VAPOR DWSIM PR		
Coeficientes	TOLUENO	BENCENO
A	47225	34010
B	-565,9	-588,1
C	12,86	12,82
D*10 ⁶	5,54	-197,3
E*10 ⁸	-1,998	5,143

Tabla 23: Coeficientes de capacidad calorífica VAPOR DWSIM PR

4.2.6.2. UNISIM

UniSim utiliza la expresión propia del *mt.* PR para el cálculo de la capacidad calorífica específica para ambos *pt.* SRK y PR, esto es: Ecuación 133.

$$C_P - C_P^{IG} = -T \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V dV + R + \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}$$

Ecuación 133: Capacidad calorífica líquido UNISIM

Donde:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} = -\frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \left(\frac{1}{V(V-b) + b(V-b)} \right)$$

Ecuación 134: Doble diferencial de P entre T SRK-PR-UNISIM

$$\frac{\partial^2 a}{\partial T^2} = \frac{\rho}{2T_c} T_r^{-1,5}$$

Ecuación 135: Doble diferencial de a entre T SRK-PR-UNISIM

Donde ρ es una constantes que viene dada por la Ecuación 84 (ver página 33).

4.2.7. Fugacidad en SRK-PR

Para el caso de la fugacidad se presentan diferencias en el cálculo para los 4 *pspt.*

4.2.7.1. DWSIM

DWSIM-PR utiliza la expresión propia de PR para el cálculo del coeficiente de fugacidad, tanto para fase líquida como de vapor $\phi^{L,V}$, la expresión es la siguiente: Ecuación 136.

$$\ln \phi_i^{L,V} = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{\sum_k x_k a_{ki}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left(\frac{Z + 2,414B}{Z - 0,414B} \right)$$

Ecuación 136: Cálculo del coeficiente de fugacidad PR DWSIM.

Para DWSIM-SRK para el cálculo del $\phi^{L,V}$ utiliza la siguiente expresión: Ecuación 137.

$$\ln \phi_i^{L,V} = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left(\frac{\sum_k x_k a_{ki}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left(\frac{Z + B}{Z} \right)$$

Ecuación 137: Cálculo del coeficiente de fugacidad SRK DWSIM.

Donde coeficientes de mezcla a_m , b_m , A y B se calculan por medio de las *reglas de mezcla* Ecuación 22 y Ecuación 23 (ver página 15) y Ecuación 90 y Ecuación 91 (ver página 47) con los respectivos valores de las constantes Ω (Tabla 15, página 44) y la compresibilidad Z se calcula, para SRK la Ecuación 47 (página 21) y para PR la Ecuación 89 (ver página 46), ambas para mezclas.

Luego para calcular la fugacidad de fase líquida $f_{i,j}^L$ ambos *pt.* utilizan la Ecuación 50 (ver página 22) aplicándole la corrección de Poynting, la cual queda de la siguiente manera: Ecuación 138.

$$f_{i,j}^L = \phi_{i,j}^L x_{i,j} P_{i,j}^{sat} \exp \frac{V_{i,j} (P - P_{i,j}^{sat})}{RT}$$

Ecuación 138. Fugacidad de líquido Poynting SRK-PR-DWSIM

Luego la fugacidad de vapor $f_{i,j}^V$ la calcula directamente por la Ecuación 45 (ver página 21).

4.2.7.2. UNISIM

Luego UniSim-PR calcula el coeficiente de fugacidad, tanto para fase líquida como de vapor $\phi_i^{L,V}$ con la siguiente expresión: Ecuación 139

$$\ln \phi_i^{L,V} = -\ln(V - b_m) + \frac{\bar{b}}{V - b_m} + \frac{a_m}{2\sqrt{2}b_m} \ln \left(\frac{V + b_m(1 + \sqrt{2})}{V + b_m(1 - \sqrt{2})} \right) \left(-1 + \frac{\bar{a}}{a_m} + \frac{\bar{b}}{a_m} \right)$$

Ecuación 139: Cálculo del coeficiente de fugacidad PR UNISIM

Para UNISIM-SRK: Ecuación 140.

$$\ln \phi_i^{L,V} = \ln(V - b) + \frac{\bar{b}}{V - b} + \frac{a}{RTb} \left(\frac{\bar{b}}{b} - \frac{\bar{a}}{a} - 1 \right) \ln \left(\frac{V + b}{V} \right)$$

Ecuación 140: Cálculo del coeficiente de fugacidad SRK UNISIM

Donde, en ambos casos:

$$\bar{a} = \frac{\partial n^2 a}{\partial n}$$

Ecuación 141: Coeficiente a molar SRK-PR-UNISIM

$$\bar{b} = \frac{\partial nb}{\partial n}$$

Ecuación 142: Coeficiente b molar SRK-PR-UNISIM

Donde n son los moles. Luego la fugacidad de líquido $f_{i,j}^L$ se calcula mediante la Ecuación 50 (ver página 22) y la fugacidad de vapor $f_{i,j}^V$ mediante la Ecuación 45 (ver página 21) y a_m , b_m , se calculan por medio de las *reglas de mezcla* de la Ecuación 22 y Ecuación 23 (ver página 15) y el volumen V se calcula mediante la Ecuación 15 para PR (ver página 13) y Ecuación 9 para SRK (ver página 12).

4.2.8. Calor específico a volumen constante en SRK-PR

4.2.8.1. DWSIM

Aplica el método de LK para calcular el calor específico tanto de la fase líquida como vapor C_v , esto es: Ecuación 143.

$$[C_v - C_v^{IG}] = [C_v - C_v^{IG}]^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} \left([C_v - C_v^{IG}]^{(r)} - [C_v - C_v^{IG}]^{(0)} \right)$$

Ecuación 143: Calor específico real SRK-PR-DWSIM

Donde:

$$C_v - C_v^{IG} = \frac{R}{MM} \left(\frac{2 \left(b_3 + \frac{3b_4}{T_r} \right)}{T_r^2 V_r} - \frac{3c_3}{T_r^3 V_r^2} - 6E \right)$$

Ecuación 144: Calor específico SRK-PR-DWSIM

Luego los coeficientes b_3 , b_4 y c_3 son los de la Tabla 19 (página 52) y E se calcula por medio de la Ecuación 112 (página 51) y V con la Ecuación 15 (página 13)

4.2.8.2. UniSim

Para UNISIM se utiliza la ecuación propia del *mt.* PR para ambos *pt.* SRK y PR, la cuál es la siguiente: Ecuación 145.

$$C_v = C_p + \frac{T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}$$

Ecuación 145: Calor específico SRK PR UNISIM

El volumen V para SRK se calcula con Ecuación 9 (página 12) y para PR con la Ecuación 15 (página 13) y el C_p con la Ecuación 133 (página 58), para mezclas se aplican las *reglas de mezcla* SRK-PR (punto 2.2.4.1, página 15).

4.2.9. Conductividad térmica SRK-PR.

4.2.9.1. DWSIM y UNISIM

Tanto DWSIM como UNISIM lo calcula por medio del método de Latini para la conductividad térmica de líquido ζ_L , para una mezcla binaria de componentes i y j la expresión es: Ecuación 146.

$$\zeta_L = \sum \sum \phi_i \phi_j \zeta_{ij}$$

Ecuación 146: Conductividad térmica Latini

Luego:

$$\zeta_{ij} = 2(\lambda_i^{-1} + \lambda_j^{-1})^{-1}$$

Ecuación 147: Conductividad térmica inversa

$$\phi_{i,j} = \frac{x_{i,j} V_{c_{i,j}}}{\sum x_{i,j} V_{c_{i,j}}}$$

Ecuación 148: Factor Latini

Donde la conductividad térmica para cada componente será

$$\zeta_{i,j} = \frac{A(1 - T_r)^{0,38}}{T_r^{1/6}}$$

Ecuación 149: Conductividad térmica individual Latini

Donde:

$$A = \frac{A^* T_b^{0,38}}{MM^\beta T_c^\gamma}$$

Ecuación 150: Factor A Latini

Los coeficientes A^* , β y γ con constantes que dependen del tipo de líquido.

Luego para la conductividad térmica de vapor ζ_V se calcula por medio del método de Ely & Hanley, donde la expresión correspondiente es la siguiente:

$$\zeta_V = \lambda^* + \frac{1000\eta^*}{MM} 1,32 \left(C_{vV} - \frac{3R}{2} \right)$$

Ecuación 151: Conductividad térmica de vapor E&H

Luego:

$$\lambda^* = \lambda_0 H$$

Ecuación 152: Factor Lamba de E&H*

$$H = \left(\frac{16,04 \cdot 10^{-3}}{\frac{MM}{1000}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{f^{\frac{1}{2}}}{h^{\frac{1}{3}}}$$

Ecuación 153: Factor H de E&H

$$\lambda_0 = 1944 \eta_0$$

Ecuación 154: Factor Lamba 0 de E&H

$$f = \frac{T_0 \theta}{190,4}$$

Ecuación 155: Factor f de E&H

$$h = \frac{V_c}{99,2} \phi$$

Ecuación 156: Factor h de E&H

$$\theta = 1 + (\omega - 0,011)(0,56553 - 0,86276 \ln T^+ - 0,69852/T^+)$$

Ecuación 157: Factor theta de E&H

$$\phi = [1 + (\omega - 0,011)(0,38650 - 1,1617 \ln T^+)] 0,288/Z_c$$

Ecuación 158: Factor Fi de E&H

Donde:

$$\begin{cases} \text{Si } T_r \leq 2 \text{ entonces } T^+ = T_r \\ \text{si } T_r > 2 \text{ entonces } T^+ = 2 \end{cases}$$

Luego:

$$\eta^* = \eta_0 H \frac{MM/1000}{16,04 \cdot 10^{-3}}$$

Ecuación 159: Factor Eta de E&H*

$$\eta_0 = 10^{-7} \sum_{n=1}^9 C_n T_0^{(n-4)/3}$$

Ecuación 160: Factor Eta 0 de E&H

$$T_0 = T/f$$

Ecuación 161: Factor T 0 de E&H

CAPÍTULO 5. ESTUDIO TERMODINÁMICO DWSIM Y UNISIM.

En este CAPÍTULO 5 se presentan los resultados obtenidos entre los simuladores DWSIM y UNISIM para ambos *paquetes termodinámicos* SRK y PR de los *parámetros básicos* para los componentes puros y para una mezcla binaria Benceno-Tolueno equimolar.

Los mencionados *parámetros básicos* son calculados principalmente mediante la simulación y luego presentando los datos obtenidos por estas, en algunos casos se aplican las ecuaciones en las cuales están basados los mismos, esto se hace por medio de una hoja de cálculo de Microsoft Excel, con el propósito de detectar posibles causantes de errores.

Los cálculos se realizan considerando una corriente líquida, esto es con fracción de vapor $FV=0$ y con una corriente de vapor $FV=1$, para luego variar su temperatura y así ver cómo cambia el valor analizado, a continuación, los datos arrojados por los cuatro *pspt.* se presentan en función de la temperatura en el mismo gráfico, para que de esta forma se aprecien las posibles diferencias entre ellos, esto se realiza tanto para los componentes puros como para una mezcla equimolar, para de esta manera también poder analizar el funcionamiento de las reglas de mezcla.

Es importante resaltar que las temperaturas de ebullición de ambos componentes son necesarias al momento de realizar los cálculos de destilación para una mezcla binaria, ya que estas representan los límites del mismo, es por esta razón que se prestará mayor importancia a las diferencias de *parámetros básicos* entre *pspt.* obtenidos dentro del rango de temperaturas $353 < T < 384$.

5.1. Presión de vapor.

La obtención las presiones de vapor P_{vap} para los diferentes $pspt.$ por medio de los simuladores, se realiza creando una corriente de componente puro y especificando una fracción de vapor FV de 0 para el caso de las propiedades de líquido y 1 para las propiedades de vapor, luego con la herramienta “case study” para UNISIM y “Sensitiviy Analysis” para DWSIM se obtienen los resultados para ambos componentes Benceno y Tolueno, esto se realiza tanto para SRK como para PR, para el Benceno es: Figura 11.

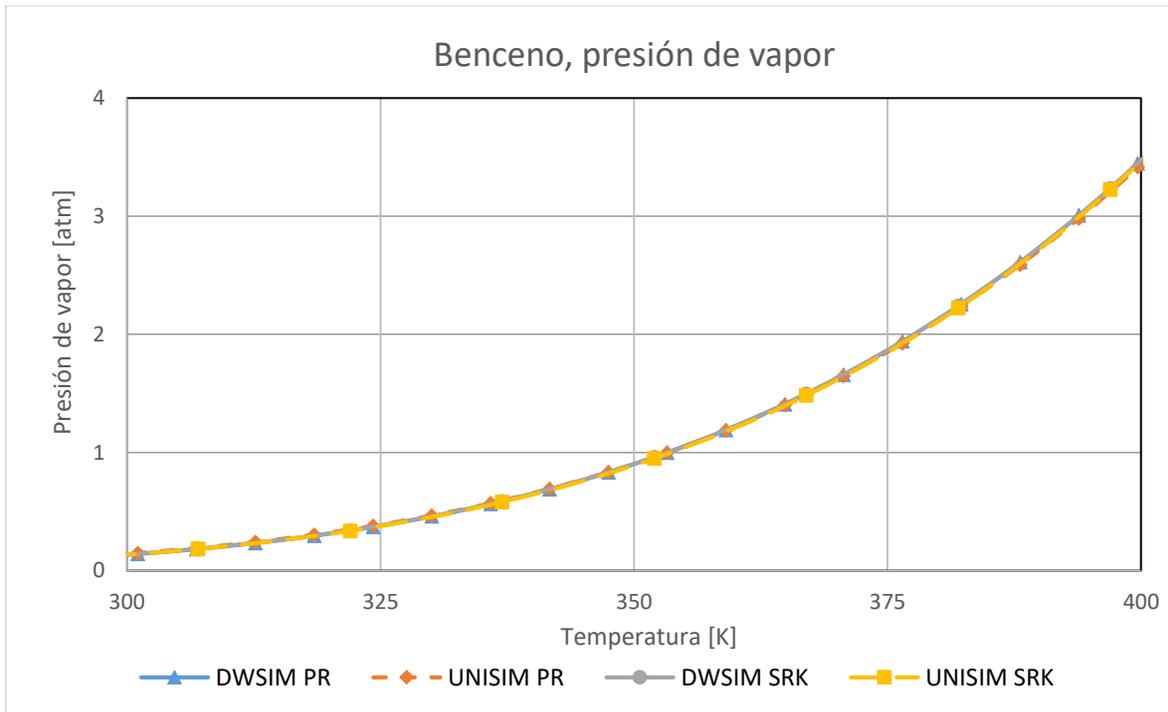


Figura 11: Benceno, presión de vapor

Se aprecia que la presión de vapor obtenida por los diferentes $pspt.$ no presenta diferencias para el rango de temperaturas de 300 a 400 K. Luego para el Tolueno es: Figura 12:

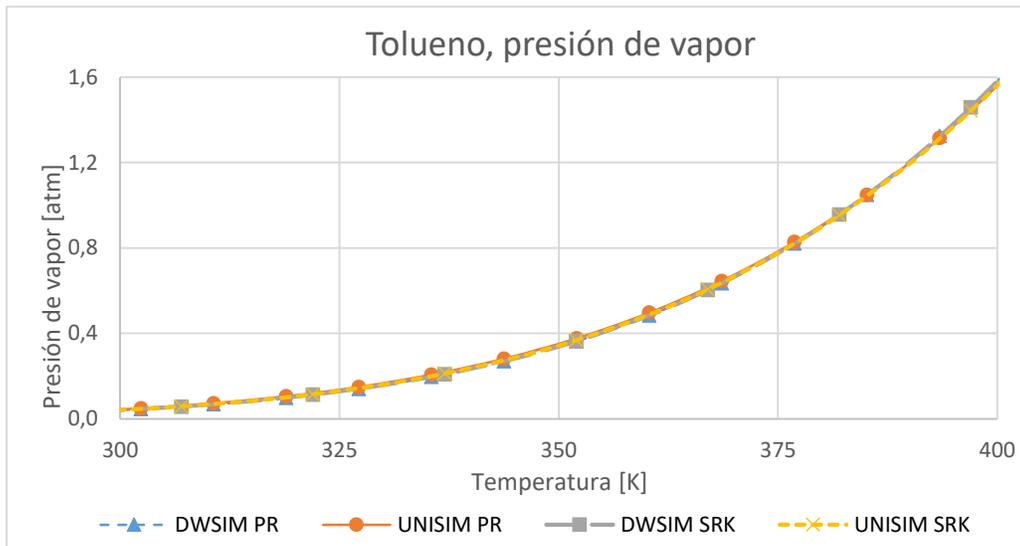


Figura 12: Tolueno, presión de vapor

Se nota que la presión de vapor obtenida por DWSIM y UNISIM para el Tolueno no presentan diferencias dentro del rango de temperaturas de ebullición de ambos componentes. Los datos completos obtenidos aparecen en el Anexo 7.5.1 (Tabla 30, página 102).

Luego para una mezcla equimolar se tiene: Figura 13.

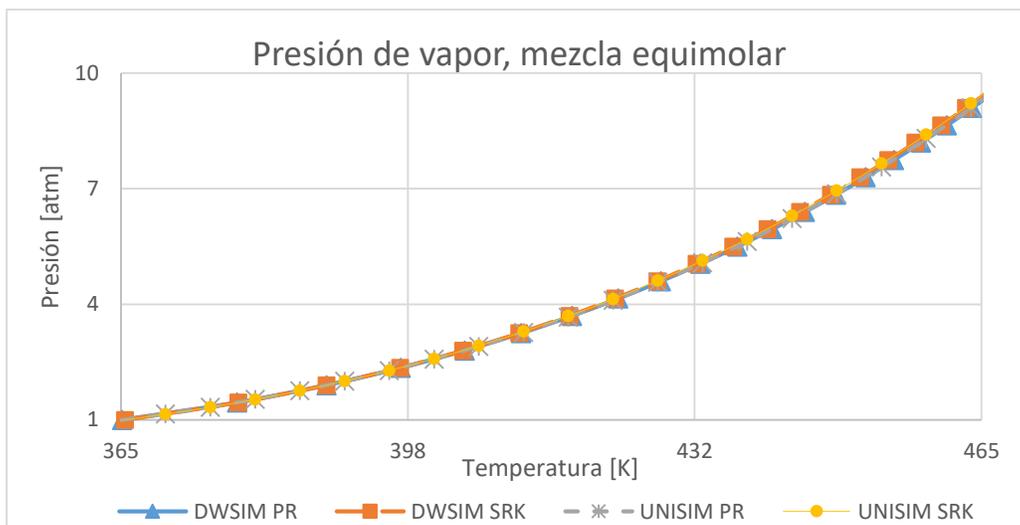


Figura 13: Presión de vapor, mezcla equimolar.

Representando los datos de la presión de vapor vs la temperatura de una mezcla equimolar Benceno-Tolueno no se aprecian diferencias significativas en el rango de $T=365$ [K] a $T=465$ [K] para los cuatro $pspt$. Los datos completos obtenidos aparecen en el Anexo 7.5.1 (Tabla 31, página 102).

5.2. Compresibilidad de fase.

5.2.1. Líquido.

Se presentan los datos obtenidos para la compresibilidad de líquido Z_L para los cuatro $pspt$. En el caso del Tolueno son: Figura 14.

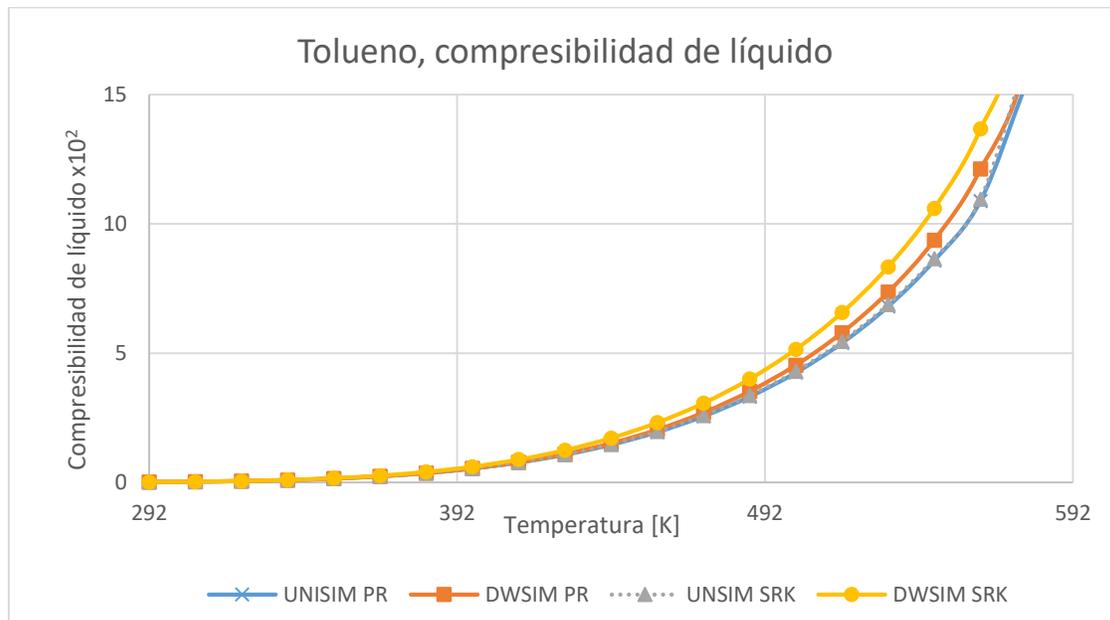


Figura 14: Tolueno, compresibilidad de líquido.

Se observa que hasta $T = 430$ [K] las variaciones entre datos de los cuatro $pspt$ son despreciables, sin embargo, luego de esta temperatura empiezan a diferenciarse tres tendencias, para UNISIM ambos pt arrojan valores bastantes cercanos, por su parte los pt de DWSIM calculan valores más alejados, siendo PR-DWSIM los más cercanos a los de UNISIM, estas diferencias son más prominentes al acercarse a la T_c . Luego para el Benceno son: Figura 15.

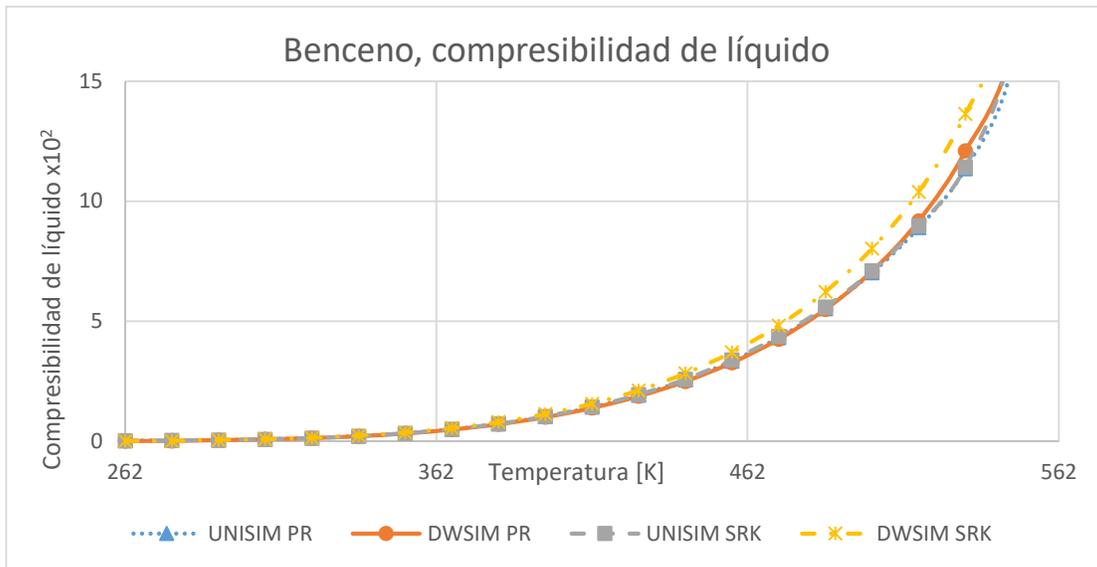


Figura 15: Benceno, compresibilidad de líquido.

En este caso (Figura 15) se aprecia la misma tendencia que para el Tolueno (Figura 14), los valores de UNISIM bastantes cercanos entre SRK y PR y DWSIM-PR más aproximados a estos que DWSIM-SRK. Luego para una mezcla equimolar Benceno-Tolueno se tiene: Figura 16.

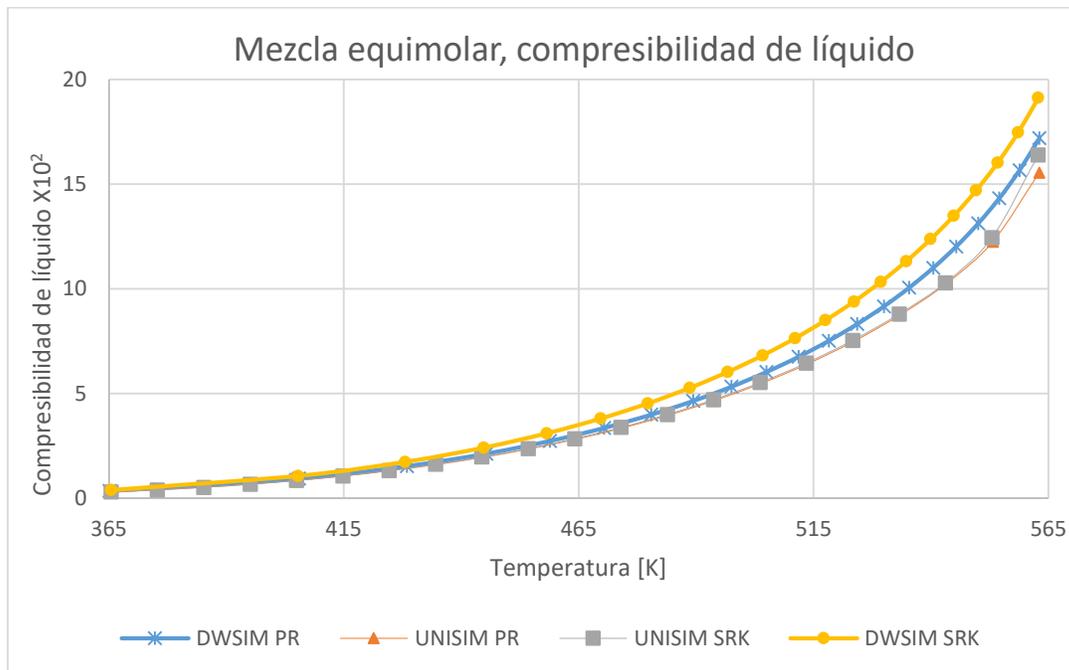


Figura 16: Mezcla equimolar, compresibilidad de líquido.

Ocurre lo mismo que para los componentes puros, los datos obtenidos con UNISIM son bastantes cercanos y los de DWSIM-PR se aproximan más a estos

primeros que DWSIM-SRK. Los datos completos obtenidos aparecen en el Anexo 7.5.2.5 (Tabla 36, página 105).

5.2.2. Vapor.

Se presentan los valores de la compresibilidad de vapor Z_V para el Tolueno: Figura 17.

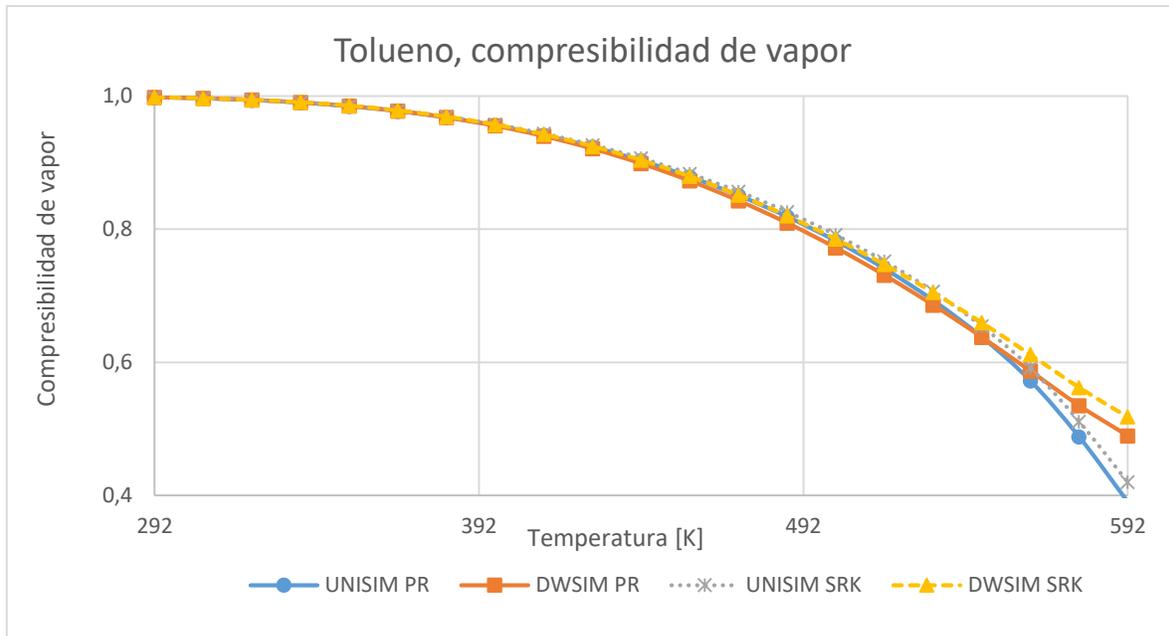


Figura 17: Tolueno, compresibilidad de vapor.

Se tiene la misma tendencia que para los valores de Z_L , esto es, hasta una $T=430$ [K] no se aprecian diferencias, luego los valores de UNISIM para ambos paquetes son similares con DWSIM-PR siendo más cercanos a estos que DWSIM-SRK, las diferencias se acrecientan al acercarse a la T_C . Luego para el Benceno se tiene: Figura 18.

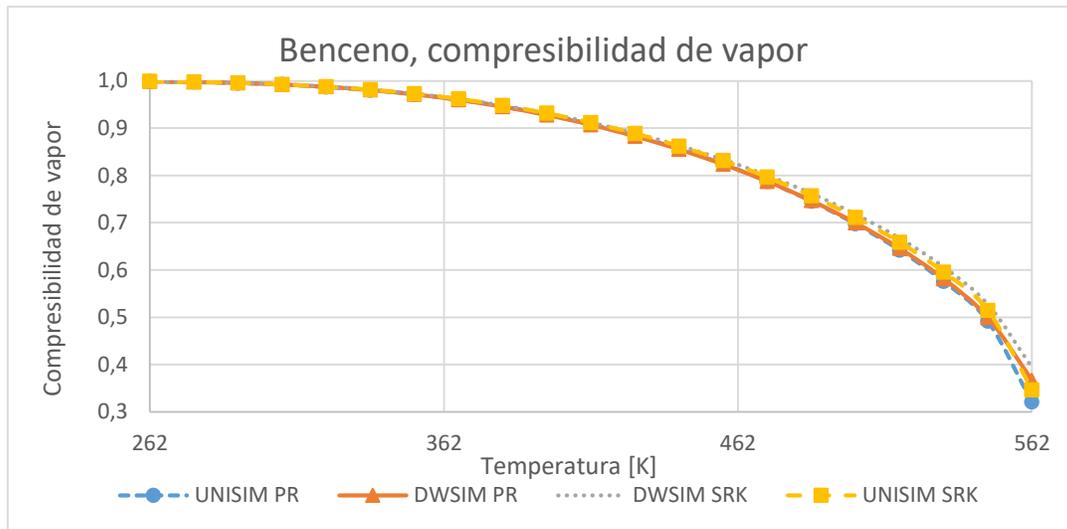


Figura 18: Benceno, compresibilidad de vapor.

Para el Benceno (Figura 18) se repite la misma tendencia que en los casos anteriores, sin embargo estas no son tan acentuadas al acercarse a la T_c . Todos los datos presentados en este apartado están disponibles en el Anexo 7.5.1, página 102 y 104. Luego para una mezcla equimolar Benceno-Tolueno se tiene:

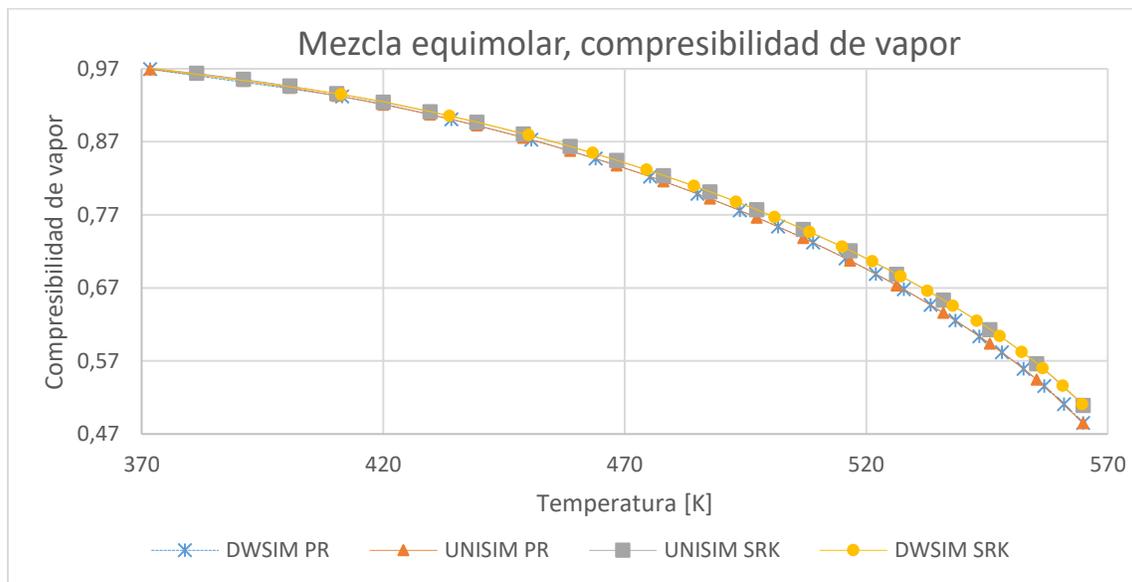


Figura 19: Mezcla equimolar, compresibilidad de vapor.

Para el caso de Z_V se aprecia una tendencia diferente a los casos anteriores, en esta Figura 19 los valores adquiridos con DWSIM-PR y UNISIM-PR siguen la misma línea, al igual que los obtenidos por DWSIM-SRK y UNISIM-SRK, entonces los datos se agrupan por *paquete termodinámico* y no por simulador. Los datos completos obtenidos aparecen en el Anexo 7.5.2.5 (Tabla 37, página 105).

5.3. Diagrama de fases.

Luego de comprobar los cálculos de la presión de vapor en el punto 5.1 se realiza un Diagrama de fases líquido-vapor para la mezcla binaria Benceno-Tolueno a 1 [atm] de presión con la herramienta “Utilities” en ambos programas, para SRK-PR los datos obtenidos se representan en el siguiente gráfico:

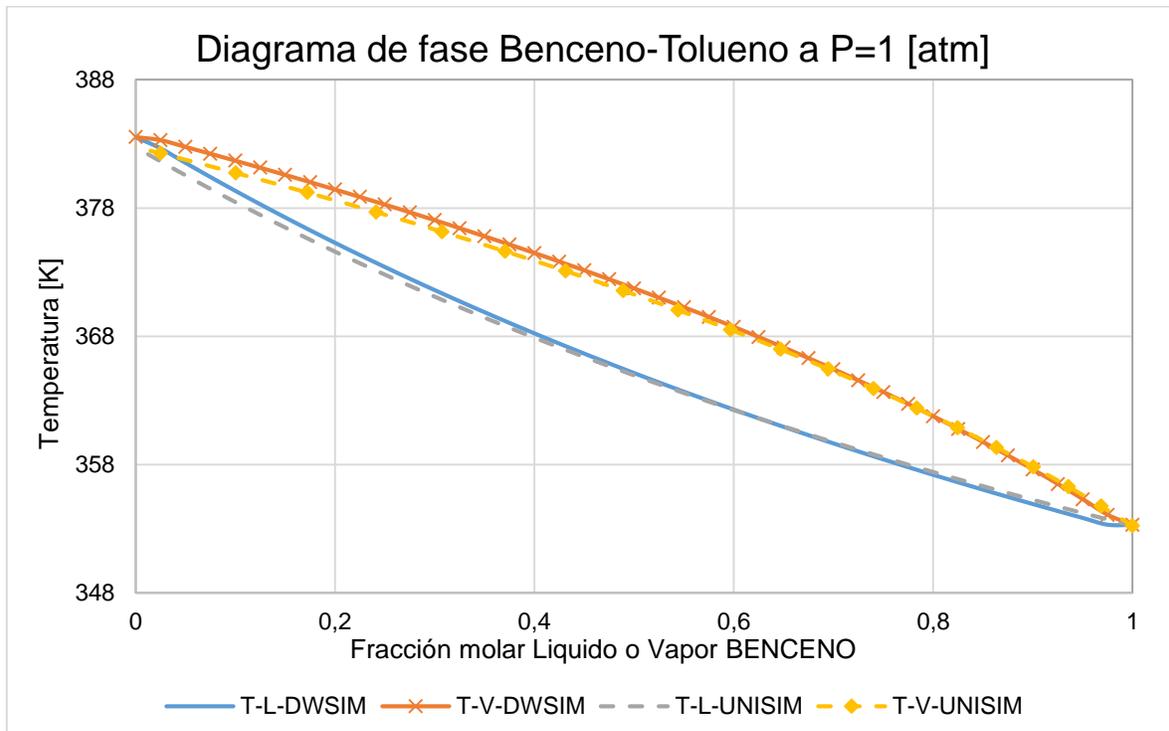


Figura 20: Diagrama de fases Benceno-Tolueno SRK-PR.

Se precian ciertas diferencias para T más altas, aunque para T medias y T bajas no se observa demasiada discrepancia. Los datos completos de la Figura 20 se presentan en el Anexo 7.5.3 (Tabla 38, página 106).

5.4. Entalpía de vaporización

Para las entalpías de vaporización, calculadas como la diferencia entre la entalpía de vapor menos la entalpía de líquido, para un componente con su fase líquida y vapor en equilibrio (Ecuación 162). Los datos se obtuvieron a partir de la función “Heat of vapourization” para UNISIM y para DWSIM se usó una destilación “Flash”, con una corriente de entrada de componente puro para una fracción de vapor igual a cero, restando la entalpía de la corriente de vapor, menos la entalpía de la corriente de líquido obtenidas, esto es:

$$H_{vap,S} = H_{V,S} - H_{L,S}$$

Ecuación 162: Entalpía de vaporización

Entonces los datos de $H_{vap,S}$ en función de la temperatura obtenidos para el Benceno son: Figura 21.

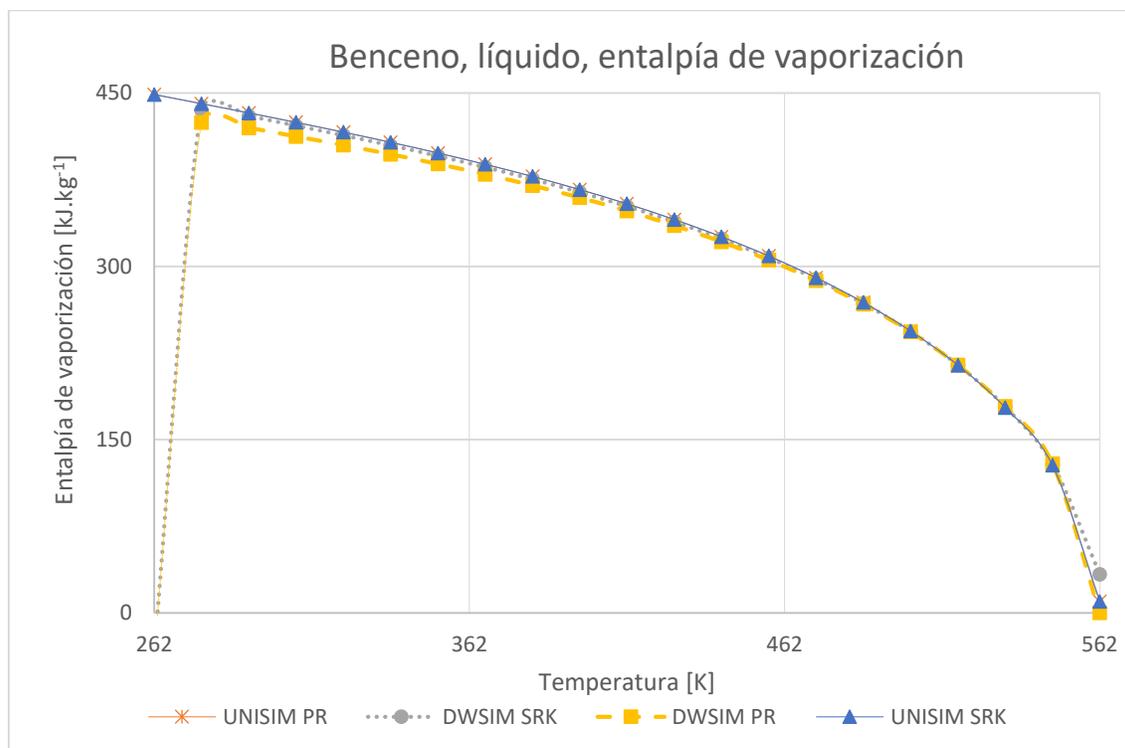


Figura 21: Benceno, líquido, entalpía de vaporización

En los cuales no se aprecian diferencias significativas en los valores de $H_{vap,S}$. Luego los datos obtenidos para el Tolueno son: Figura 22.

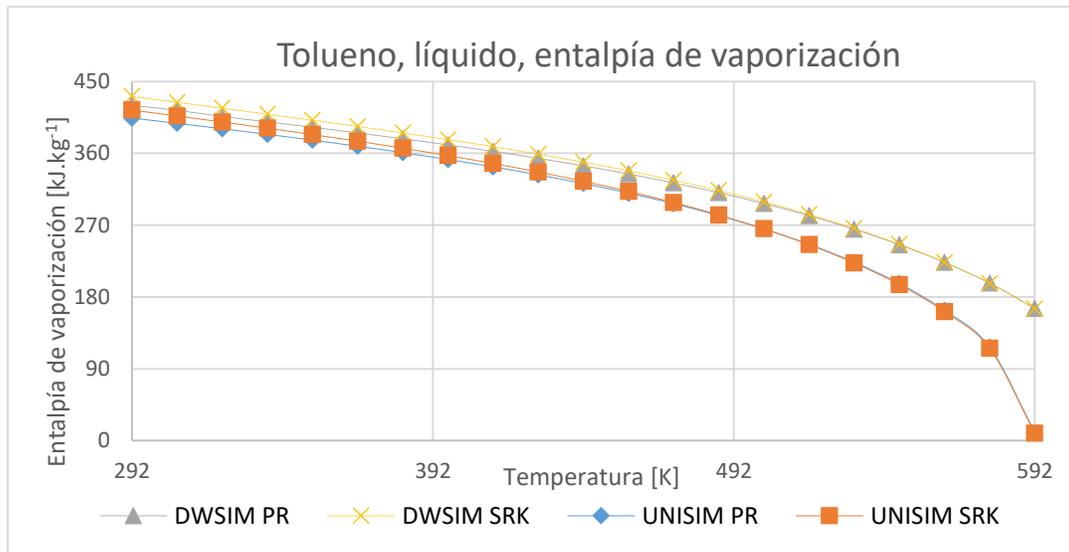


Figura 22: Tolueno, líquido, entalpía de vaporización

En este caso sí se aprecian diferencias en los valores obtenidos $H_{vap,S}$, las cuales se van incrementando a medida que la T se acerca a la T_c , siendo los valores de DWSIM mayores a los arrojados por UNISIM. Los datos obtenidos para la $H_{vap,S}$ del Benceno y Tolueno se aprecian en la página 107, Anexo 7.5.4, Tabla 39 y Tabla 40. Luego para una mezcla equimolar se tiene:

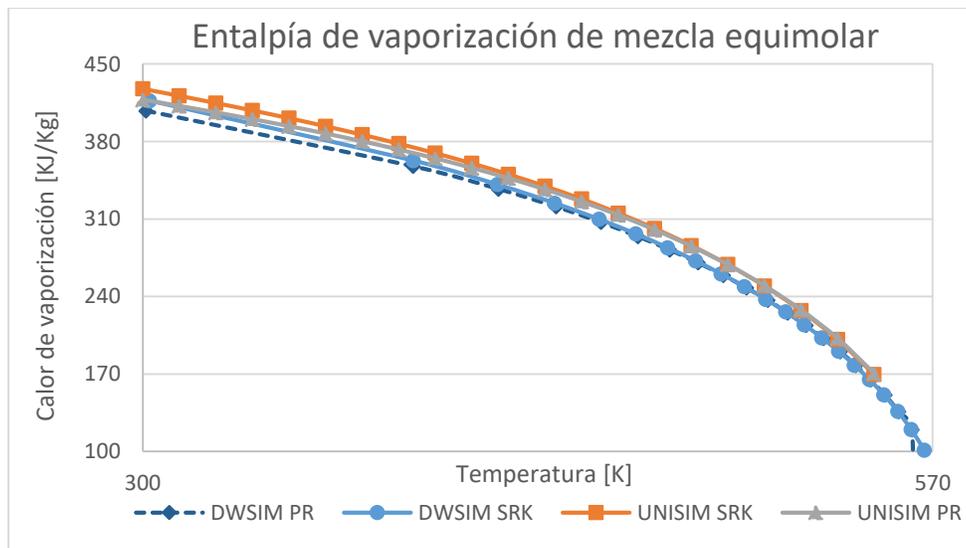


Figura 23: Entalpía de vaporización de mezcla equimolar.

En este caso tampoco se aprecian diferencias significativas, siendo las curvas generadas por UNISIM ligeramente mayores a las de DWSIM. Los datos obtenidos para la $H_{vap,S}$ de mezcla equimolar se aprecian en la Tabla 41 del Anexo 7.5.4 (página 109).

5.5. Densidad de fase.

5.5.1. Fase líquida.

Representando los datos de densidad de líquido saturado ρ_L vs temperatura para el Tolueno para ambos *pt.* SRK-PR se obtiene el siguiente gráfico (Figura 24), en la cual también se incluyen los datos calculados a partir del método Rackett-Peneloux (punto 4.2.2.1, página 46) y el método COSTALD (punto 4.2.2.2, página 47):

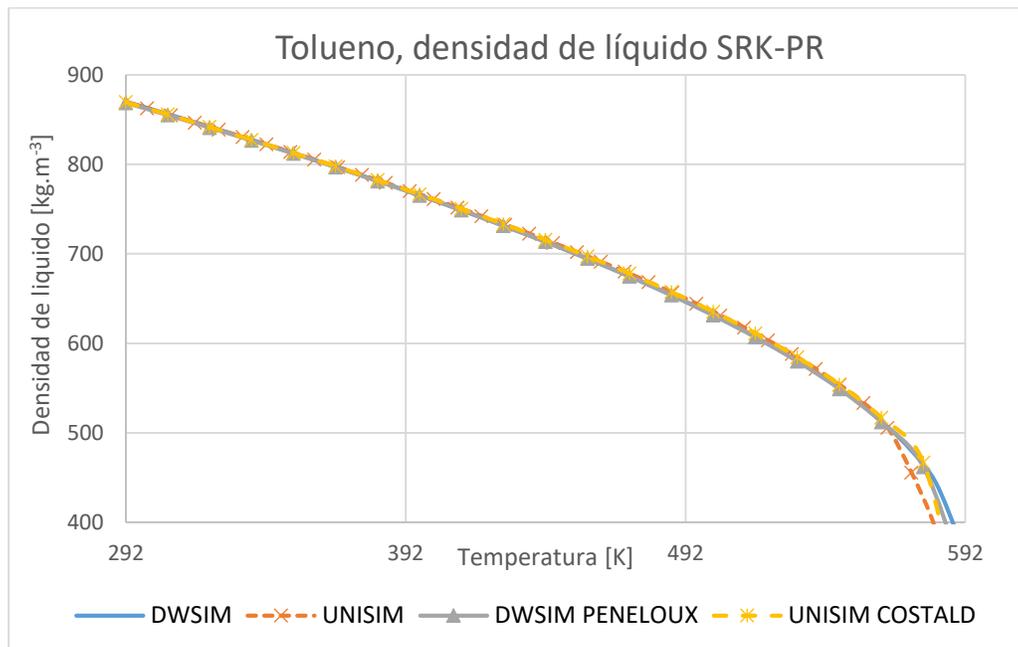


Figura 24: Tolueno, densidad de líquido SRK-PR

En este gráfico se aprecian pequeñas diferencias en los valores de ρ_L al acercarse a la temperatura crítica del Tolueno $T_c=592$ [K] (Tabla 12, página 40 y Tabla 13, página 42), más específicamente a partir de $T=565$ [K] y entre los valores arrojados por el simulador UNISIM y el resto de formas de cálculo, esto puede ser a causa de que UNISIM se apoya en datos experimentales del NIST para corregir la densidad de líquido en valores cercanos a la T_c .

Luego se representan los valores de ρ_L de líquido saturado vs la T para Benceno en la Figura 25:

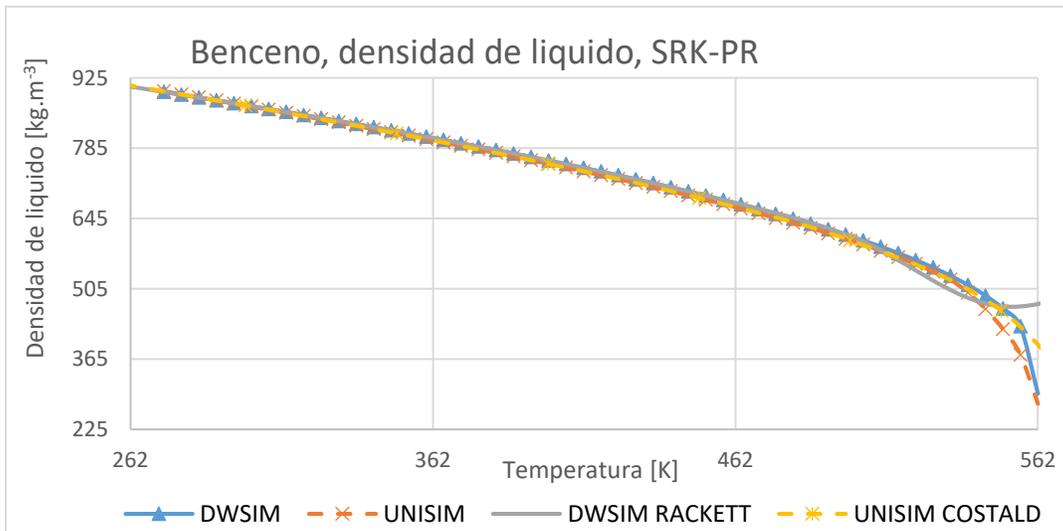


Figura 25: Benceno, densidad de liquido, SRK-PR

En el caso del Benceno se aprecia un comportamiento similar al del Tolueno, esto es, a medida que T se acerca a la $T_C=562$ [K] (Tabla 12, página 40 y Tabla 13, página 42) más específicamente a partir de $T=512$ [K] que es donde probablemente DWSIM empieza a utilizar datos experimentales para calcular ρ_L y en el caso de UNISIM se puede decir que el método COSTALD (punto 4.2.2.2, página 47) generan resultados que presentan pocas diferencias en comparación a los datos experimentales .

Luego para una mezcla equimolar de Benceno y Tolueno, la representación de los datos de densidad de líquido en función de la temperatura da como resultado el siguiente gráfico: Figura 26.

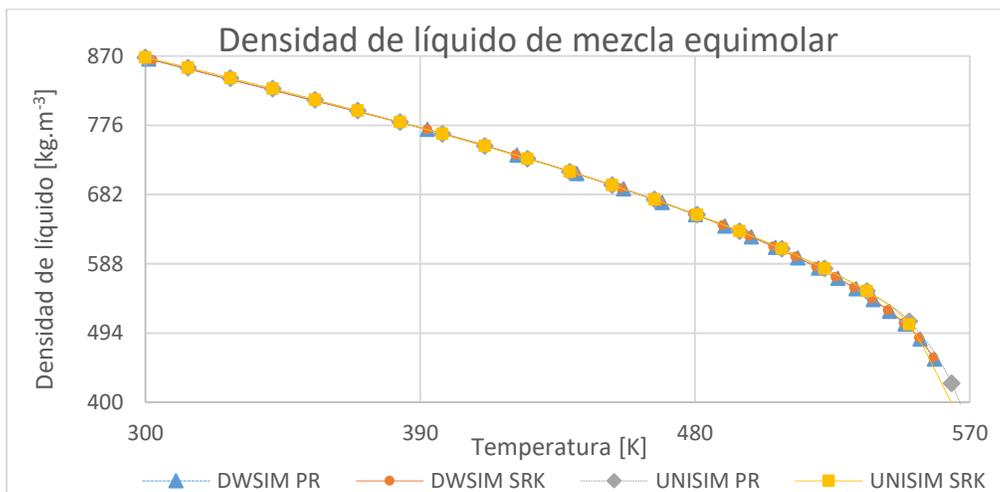


Figura 26: Densidad de líquido de mezcla equimolar

En este caso se notan ligeras diferencias entre los valores obtenidos con los cuatro *pspt.* únicamente al acercarse a la temperatura crítica de la mezcla (aprox $T_{Cm}=570$ [K])

5.5.2. Fase vapor.

Los valores para la densidad de vapor saturado se presentan a continuación para el Benceno: Figura 27.

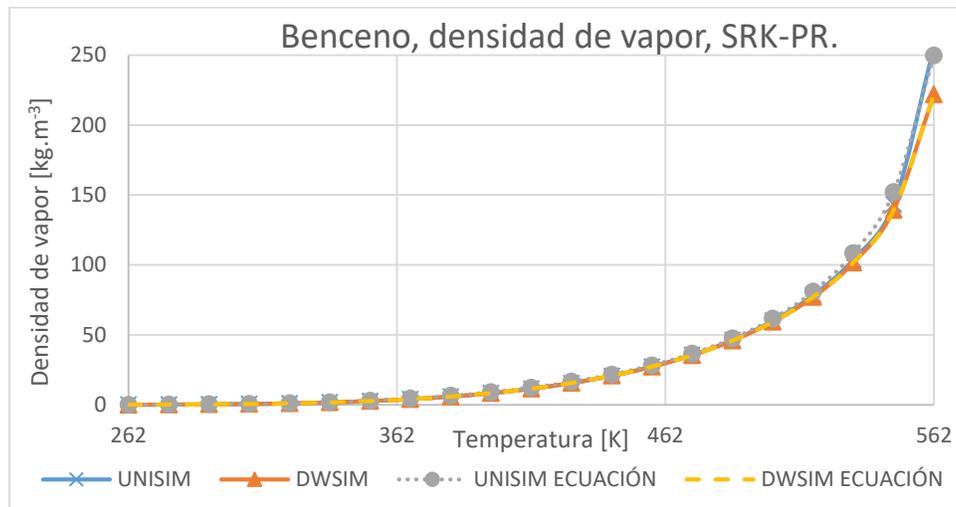


Figura 27: Benceno, densidad de vapor, SRK-PR.

Aquí se presentan los datos arrojados por los simuladores, estos son las series “UNISIM” y “DWSIM” los cuales presentan cierta diferencia a medida que se acercan a la T_c , por esta razón también se grafican los datos obtenidos por medio de la Ecuación 92 (ver página 47) sustituyendo la P por P_{vap} , estos son los valores pertenecientes a las series “UNISIM ECUACIÓN” y “DWSIM ECUACIÓN”, se comprueba entonces que los resultados obtenidos con estas expresiones coinciden con los de los simuladores. Sin embargo para el Tolueno (Figura 28) se observa que los datos obtenidos con la Ecuación 92 se aproximan mejor a los resultados arrojados por el DWSIM:

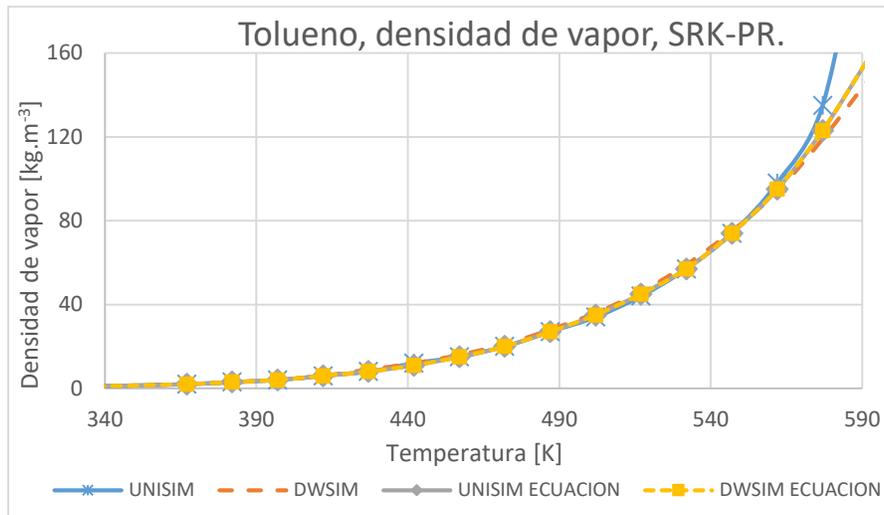


Figura 28: Tolueno, densidad de vapor, SRK-PR.

Esto quizá se deba a que UNISIM utiliza datos experimentales para corregir la densidad de vapor para T cercanas a la T_c . Luego para una mezcla equimolar los valores obtenidos con los cuatro $pspt$ dan como resultado el siguiente gráfico: Figura 29.

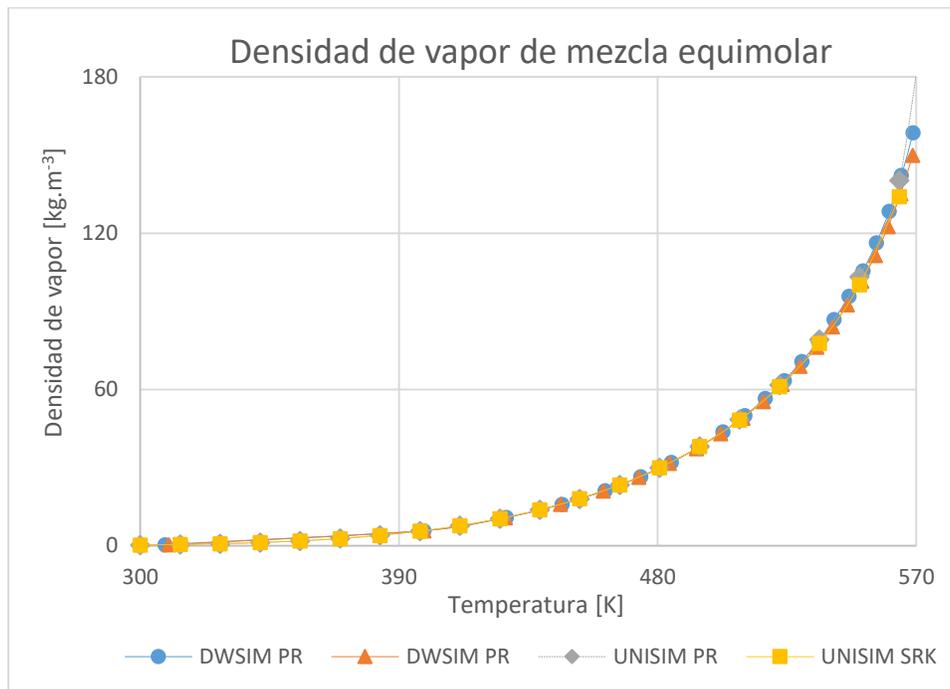


Figura 29: Densidad de vapor de mezcla equimolar.

Los datos obtenidos para la ρ_v de vapor saturado del Benceno y Tolueno se aprecian en la página 113, Anexo 7.5.5.2, Tabla 45 y Tabla 46; para la mezcla equimolar Tabla 47, página 114.

5.6. Viscosidad de fase.

5.6.1. Fase líquida.

Para el caso de la viscosidad dinámica de fase líquida el simulador DWSIM utiliza una ecuación que equivale al método LS (punto 4.2.3.1, página 49) la cual tiene la misma forma que la Ecuación 85 (página 45) pero con diferentes coeficientes, para el caso del Tolueno y el Benceno son: Tabla 24.

COEFICIENTES VISCOSIDAD DINÁMICA [Pa.s]		
COEFICIENTES	TOLUENO	BENCENO
A	-152,8	-24,61
B	5645	1577
C	22,83	2,170
D x10 ⁶	-40,99	-5,137
E	2	2

Tabla 24: Coeficientes de viscosidad dinámica

Entonces los datos obtenidos para la viscosidad dinámica con UNISIM y DWSIM se presentan en el siguiente gráfico: Figura 30

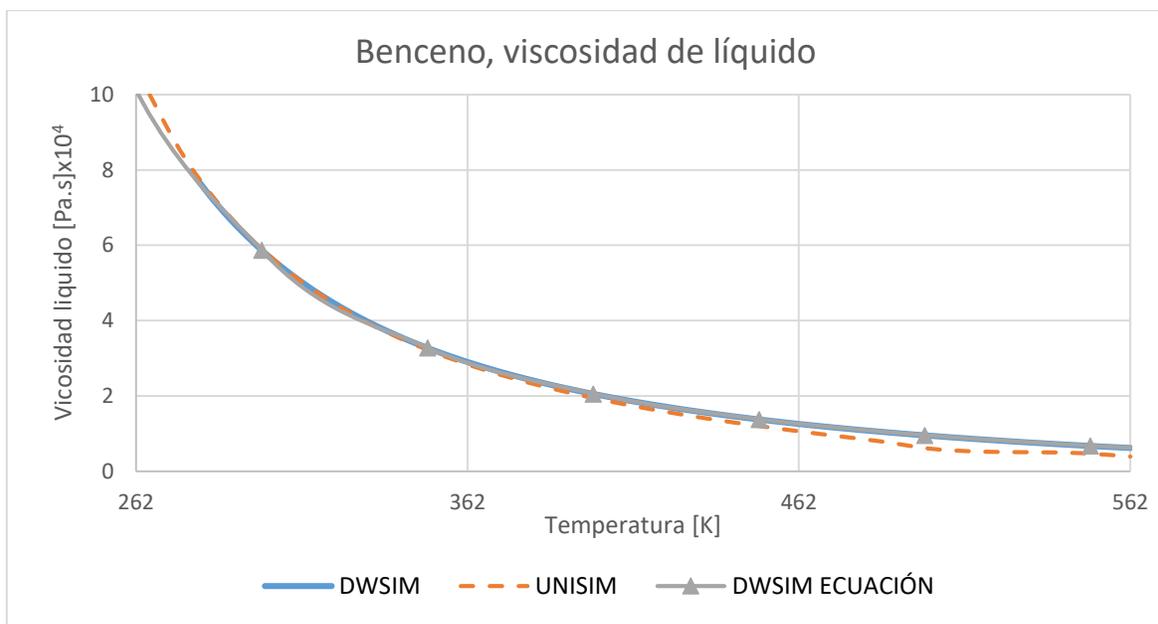


Figura 30: Benceno, viscosidad de líquido.

En el mismo se aprecian diferencias entre los datos calculados por DWSIM y por los datos experimentales de UNISIM, por esto también se incluyen los datos obtenidos por medio de la Ecuación 2 (serie de datos: “DWSIM ECUACIÓN”) aquí se aprecia que coinciden con los datos calculados por el simulador, entonces las diferencias de η_L entre simuladores es debido a sus métodos de cálculo.

Luego para la viscosidad dinámica líquida del Tolueno se tiene:

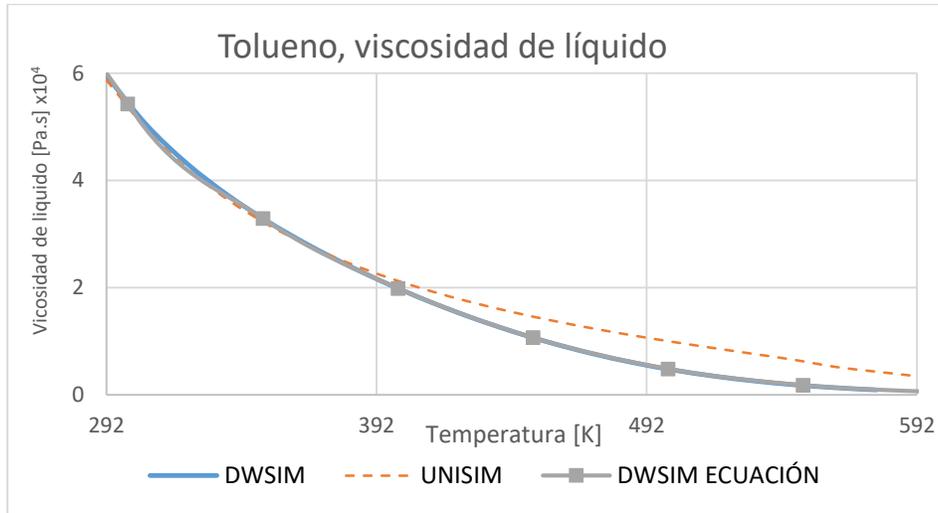


Figura 31: Tolueno, viscosidad de líquido.

Al igual que como ocurre con el Benceno, para el Tolueno los valores de η_L son diferentes para la misma T, esto es particularmente claro a partir de T=392 K. Luego para una mezcla equimolar se tiene: Figura 32.

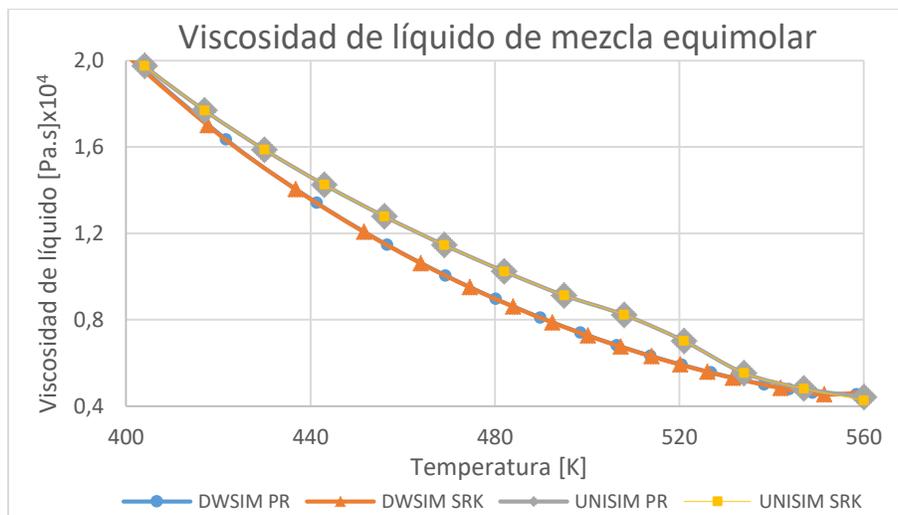


Figura 32: Viscosidad de líquido de mezcla equimolar.

Para el caso de una mezcla equimolar la viscosidad de líquido presenta pequeñas diferencias en el rango de $400 \text{ [K]} < T < 560 \text{ [K]}$ en donde los datos de UNISIM, obtenidos por ambos PR y SRK se agrupan en valores diferentes a los obtenidos por DWSIM también con ambos *paquetes termodinámicos*.

Los datos obtenidos para la η_L de líquido del Benceno y Tolueno se aprecian en la página 115 , Anexo 7.5.6, Tabla 48 y los de mezcla equimolar en la Tabla 49.

5.6.2. Fase vapor.

En el caso de la fase vapor los datos de η_V para el Benceno se representan en el siguiente gráfico: Figura 33.

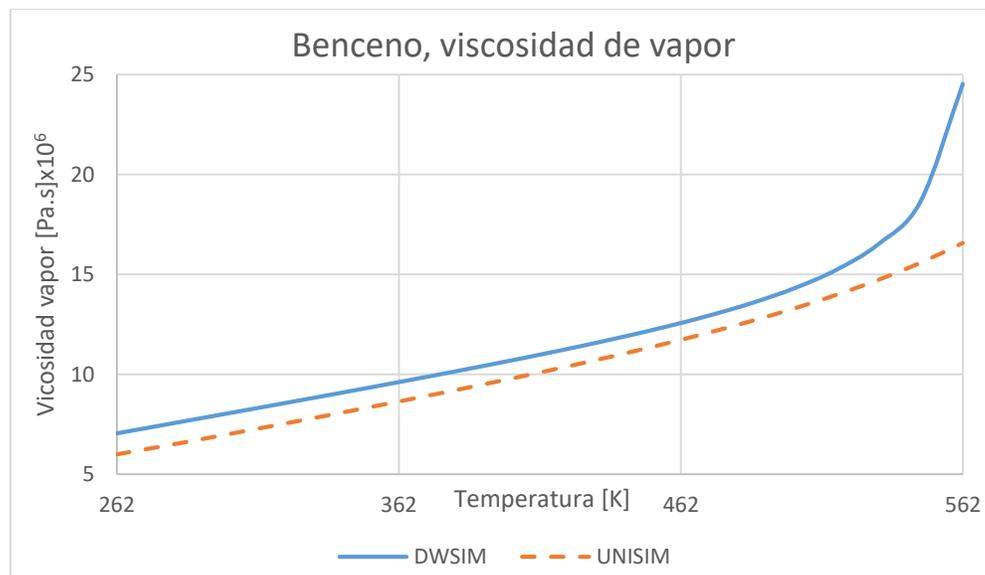


Figura 33: Benceno, viscosidad de vapor saturado

Se nota una diferencia entre los valores de la viscosidad de vapor obtenidos con los simuladores, siendo los valores de UNISIM ligeramente menores a los de DWSIM, esta diferencia se acrecienta a medida que se acerca a la T_c , más específicamente a partir de $T=512 \text{ [K]}$ luego para el Tolueno: Figura 34.

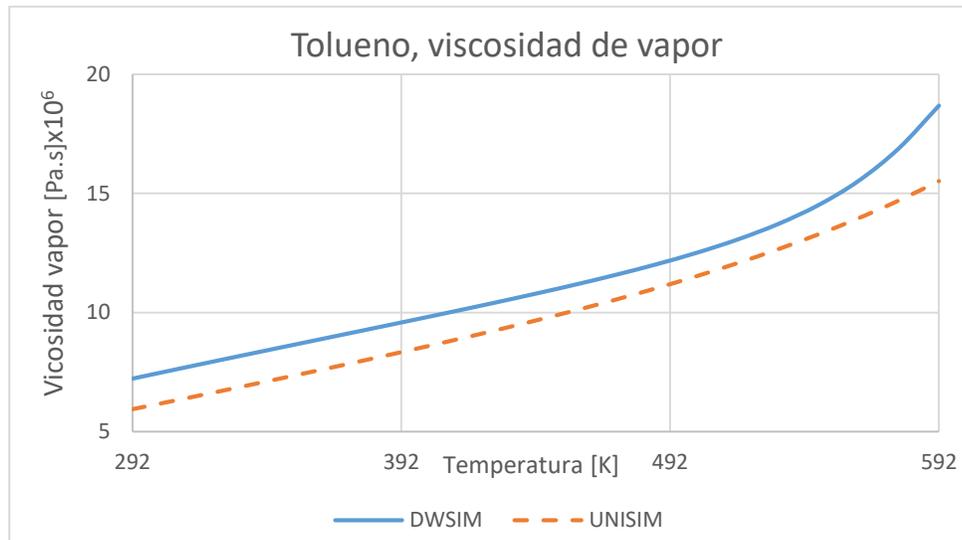


Figura 34: Tolueno, viscosidad de vapor saturado

Se aprecia la misma tendencia que con el Benceno, los valores arrojados por UNISIM son menores a los obtenidos con DWSIM, recordando que este último calcula estos datos por medio del método de Lucas (ver página 50) por su parte UNISIM utiliza datos experimentales. Luego para una mezcla equimolar de ambos componentes se tiene: Figura 35.

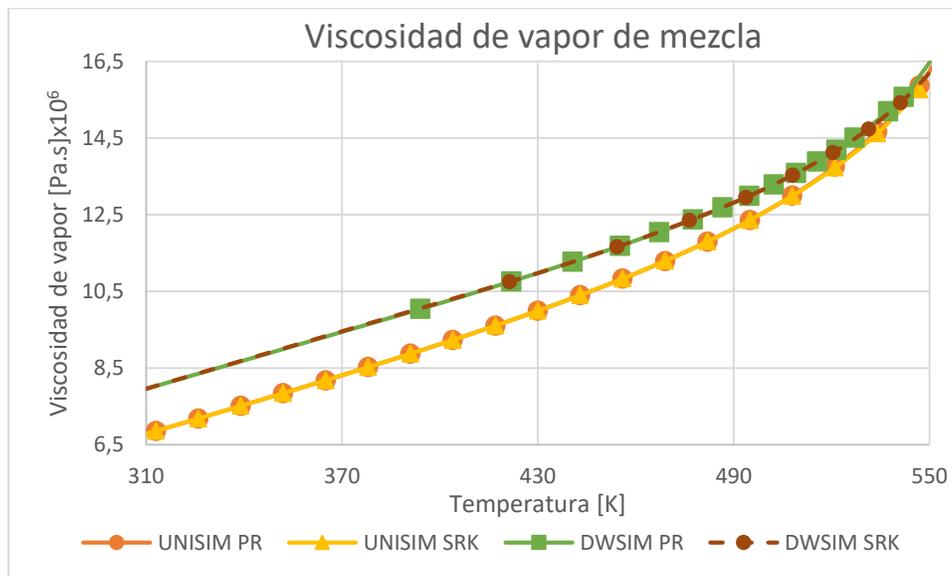


Figura 35: Viscosidad de vapor de mezcla

En el caso de los datos de la viscosidad de vapor para una mezcla equimolar graficados en función de la temperatura se observan diferencias entre ambos simuladores en temperaturas alejadas de la T_c , sin embargo a medida que la T se acerca a la temperatura crítica los valores de η_v generados por ambos simuladores se van acercando, convergiendo para $T > 550$ [K].

Los datos obtenidos para la η_V de vapor saturado del Benceno y Tolueno se aprecian en la página 116, Anexo 7.5.6, Tabla 48 y Tabla 50; para la mezcla equimolar ver Tabla 51, página 116.

5.7. Entalpía específica de fase.

5.7.1. Líquido

A continuación se presentan las entalpías específicas de líquido $H_{L,S}$ para el Benceno: Figura 36.

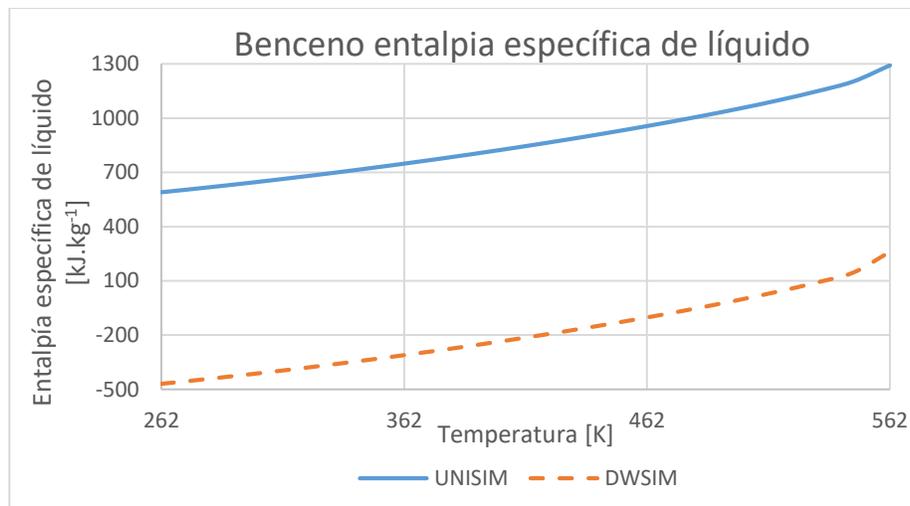


Figura 36: Benceno entalpía específica de líquido.

Se aprecia una diferencia significativa entre los datos arrojados por DWSIM y los obtenidos por UNISIM, así mismo, esta diferencia permanece constante a medida que cambia la temperatura, esto puede ser a causa de que ambos simuladores utilizan diferentes métodos para calcular dichos valores (ver página 51). Luego para el Tolueno: Figura 37.

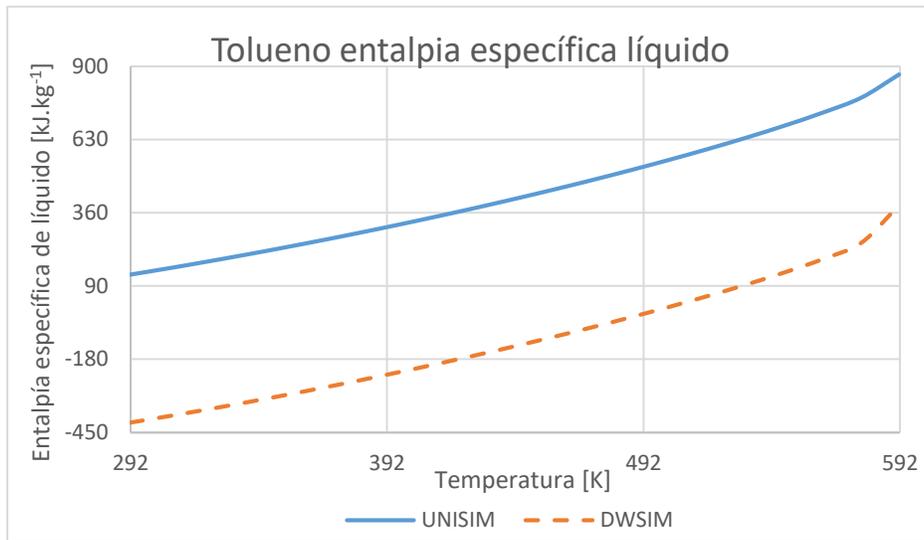


Figura 37: Tolueno entalpía específica de líquido.

Se observa la misma tendencia que con el Benceno, la diferencia se mantiene constante a medida que cambia la temperatura. Luego para una mezcla equimolar de Benceno-Tolueno se tiene: Figura 38.

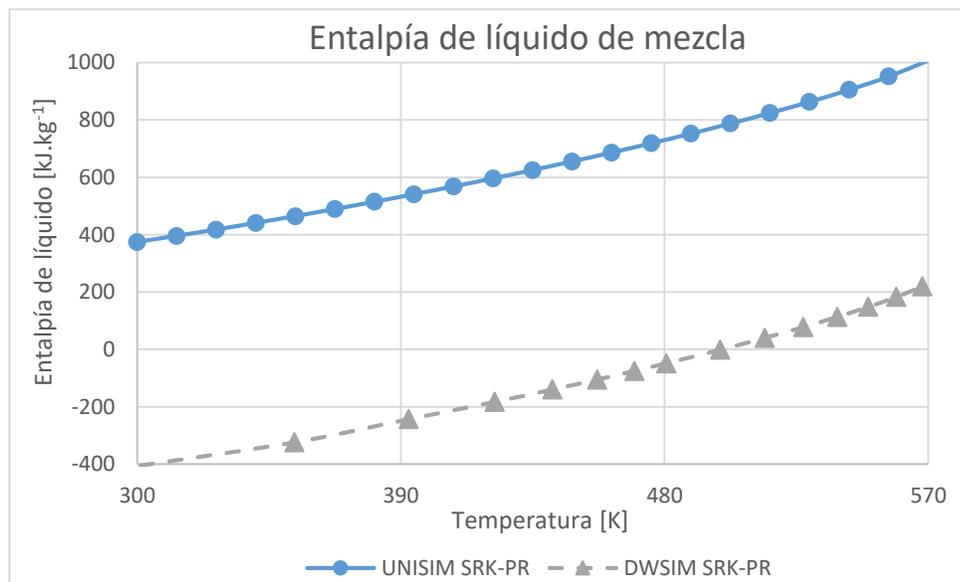


Figura 38: Entalpía de líquido de mezcla.

Aquí se mantiene la misma tendencia que para los componentes puros: una gran diferencia entre los valores de ambos simuladores, pero manteniendo la misma tendencia en los datos.

5.7.2. Vapor

Los datos obtenidos de las entalpías específicas de vapor $H_{V,s}$ para el Benceno son: Figura 39

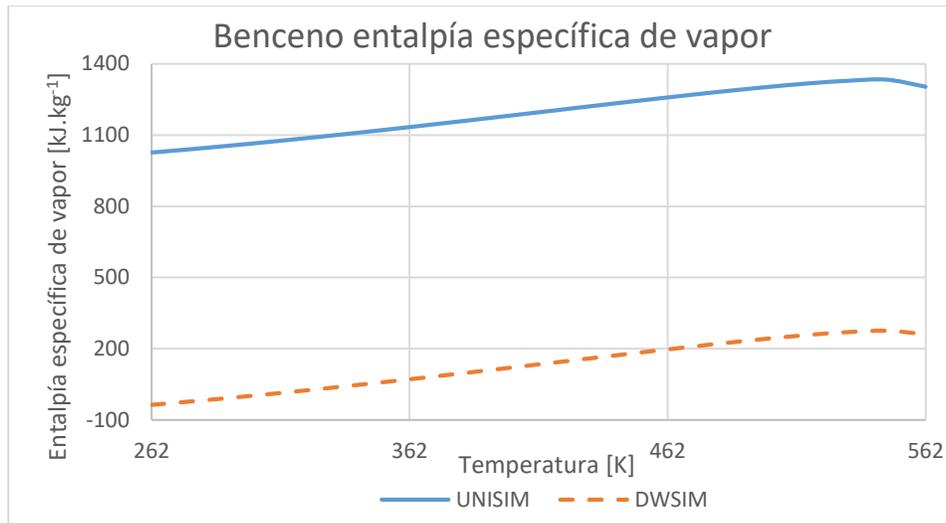


Figura 39: Benceno entalpía específica de vapor.

Luego para el Tolueno: Figura 40.

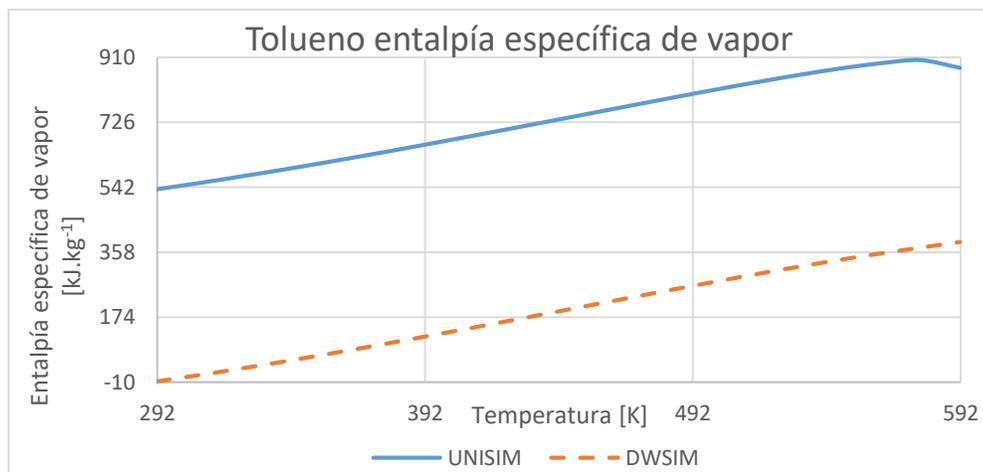


Figura 40: Tolueno entalpía específica de vapor.

Se aprecia la misma tendencia que para la entalpía específica de líquido para ambos componentes, se mantiene la misma diferencia a medida que aumenta la temperatura, al igual que para una mezcla equimolar Benceno-Tolueno (Figura 41), donde los valores obtenidos por ambos simuladores se diferencian claramente.

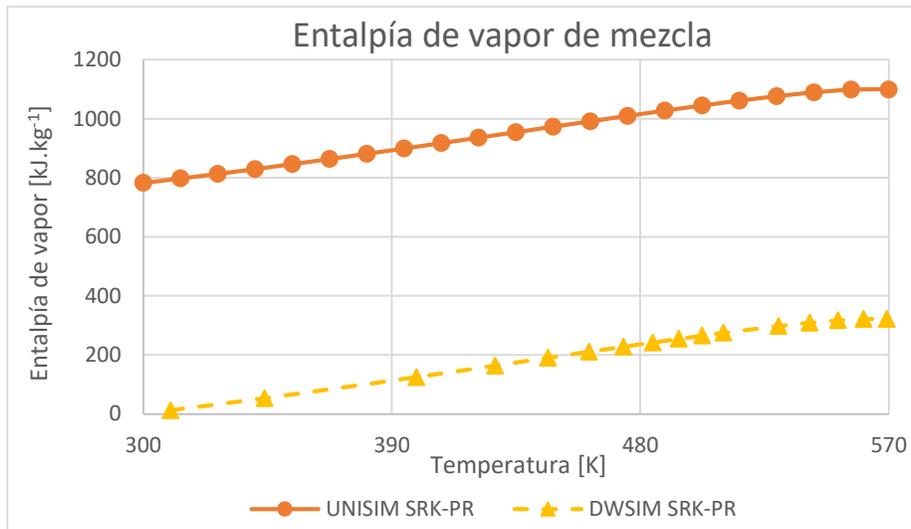


Figura 41: Entalpía de vapor de mezcla.

Los datos obtenidos para la $H_{L,S}$ y $H_{V,S}$ del Benceno y Tolueno se aprecian en la Anexo 7.5.7, Tabla 52, página 117 y Tabla 53, página 118. Para la mezcla ver Tabla 54, página 118.

5.8. Capacidad calorífica específica de fase

5.8.1. Líquido.

Los valores obtenidos de la capacidad calorífica específica de líquido C_{PL} del Tolueno se representan en el siguiente gráfico: Figura 42.

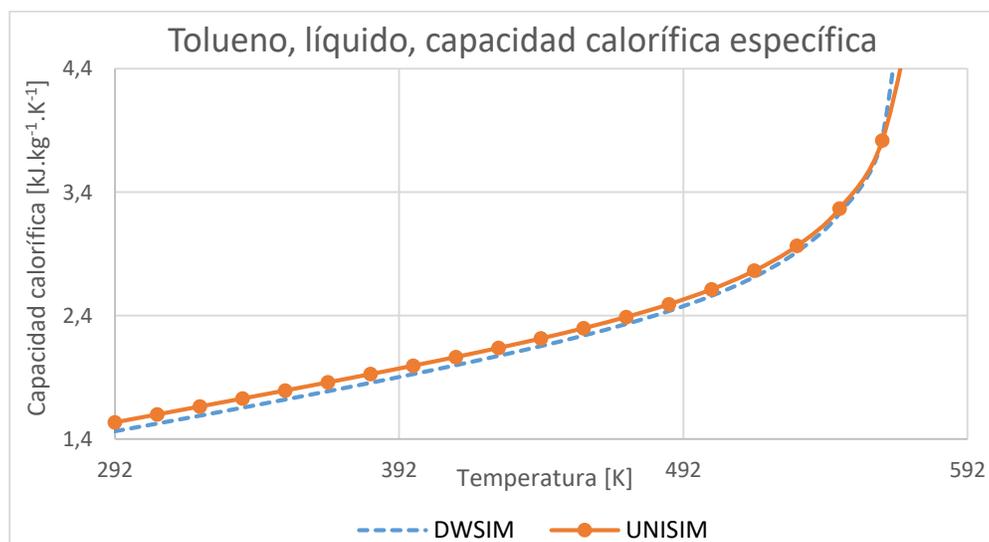


Figura 42: Tolueno, líquido, capacidad calorífica específica.

Luego para el Benceno: Figura 43.

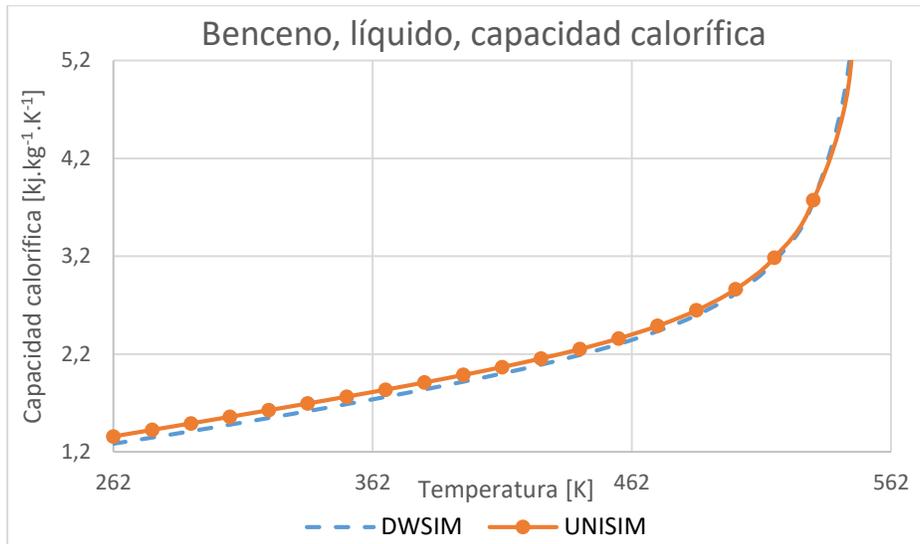


Figura 43: Benceno, líquido, capacidad calorífica específica

Para ambos casos se observa que los datos arrojados de C_{pL} por los simuladores son bastante cercanos, solo para temperaturas bajas los valores de UNISIM son ligeramente mayores.

Luego para una mezcla equimolar (Figura 44) los valores obtenidos con UNISIM (con ambos *pt.*) y DWSIM-PR no se notan grandes diferencias, sin embargo los obtenidos con DWSIM-SRK presentan un comportamiento distinto a medida que la T se acerca a la T_c .

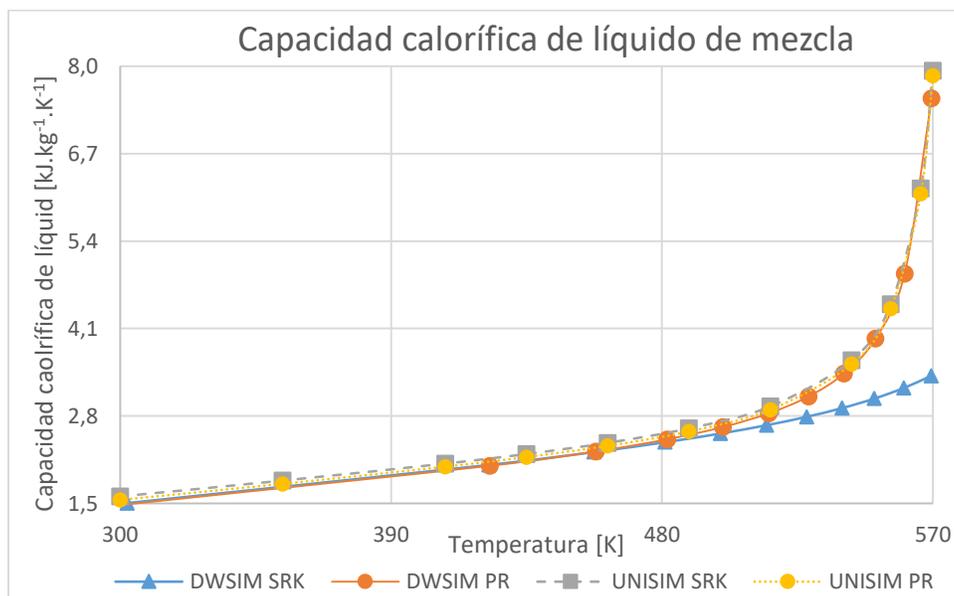


Figura 44: Capacidad calorífica de líquido de mezcla.

5.8.2. Vapor.

Para la capacidad calorífica específica de vapor C_{pV} del Tolueno se representan en el siguiente gráfico: Figura 45.

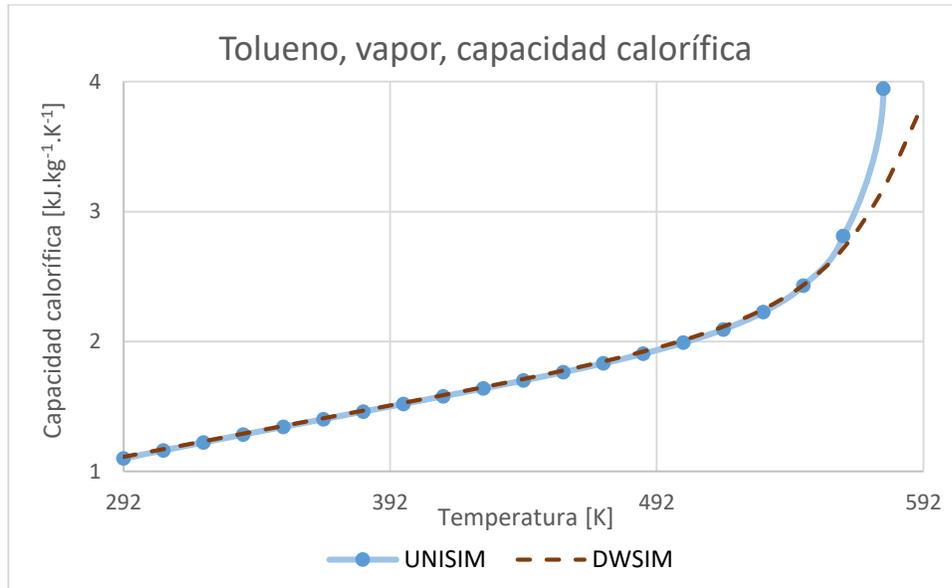


Figura 45: Tolueno, vapor, capacidad calorífica.

Luego para el Tolueno: Figura 46.

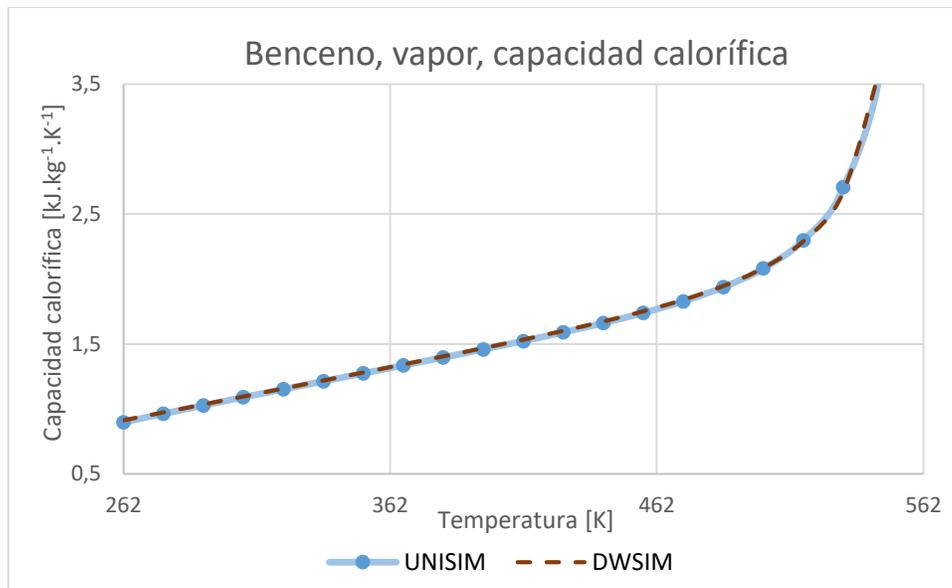


Figura 46: Benceno, vapor, capacidad calorífica.

Se aprecia que en el caso del Tolueno (Figura 45) los valores de la capacidad calorífica de vapor C_{pV} obtenidos con los simuladores son iguales a excepción de los que se obtienen para temperaturas cercanas a la T_c , más específicamente a partir de $T=562$ [K] donde los valores calculados por UNISIM dan ligeramente mayores a los de DWSIM.

En el caso de la capacidad calorífica de vapor de una mezcla equimolar Benceno-Tolueno (Figura 47) se aprecia la misma tendencia que para C_{pL} , donde los valores de DWSIM-SRK se diferencian del resto para valores de T cercanos a la T_c .

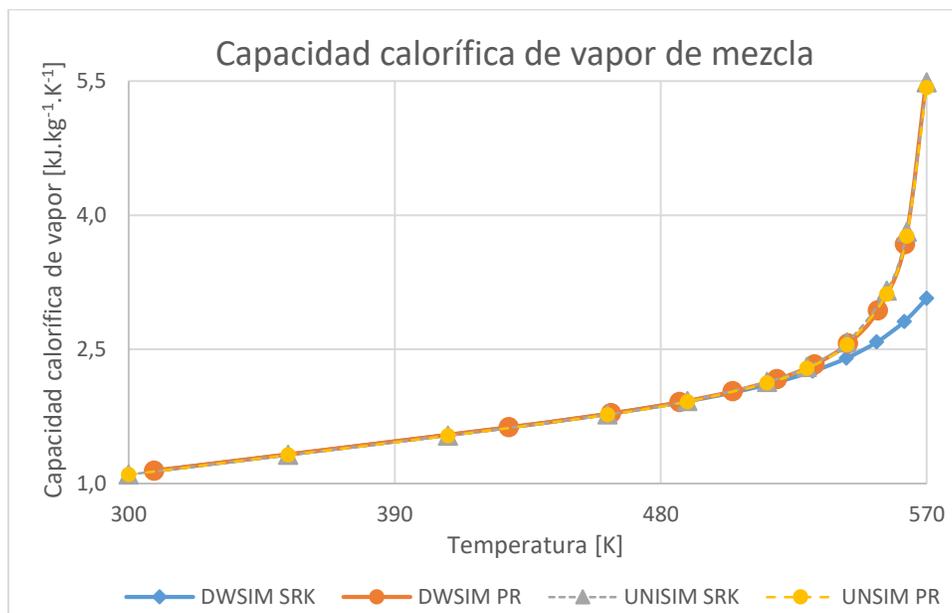


Figura 47: Capacidad calorífica de vapor de mezcla.

Los datos de esta sección se encuentran disponibles en el Anexo 7.5.8, páginas 119 y 120.

CAPÍTULO 6. CÁLCULOS DE FLASH

La destilación *flash* consiste en un método de destilación por separación de fases en el que una corriente de fluido en equilibrio termodinámico líquido-vapor, que contiene una mezcla de dos o más componentes, experimenta un cambio súbito en la presión o en la temperatura, de forma tal que una porción de esta se vaporiza de manera instantánea, ocasionando así que la corriente gaseosa obtenida tenga una mayor concentración de los componentes más volátiles de la mezcla.

Esta operación es de uso bastante común, como operación intermedia en refinerías se utiliza para separar parcialmente mezclas con hidrocarburos orgánicos apolares. También su teoría y simulación permite calcular posible *flasheos* no deseados que perjudicarían ciertos equipos, específicamente en bombas de fluidos líquidos, donde el cambio de presión en una corriente líquida podría ocasionar que parte de ésta se vaporice dentro de la bomba ocasionando daños.

En esta sección se simula una destilación *flash* en los 4 *pspt.*, la corriente de alimentación, denominada “mezcla” consiste en una mezcla binaria de Tolueno y Benceno en igualdad de proporciones molares, siendo su caudal 1 mol/s, $T=365$ [K] y $FV=1/2$, luego se analizan y comparan los resultados obtenidos de las corrientes de vapor y líquido en cada caso.

Se presenta entonces la Figura 48 con los datos pertenecientes a la destilación *flash* para el *pspt.* DWSIM-SRK:

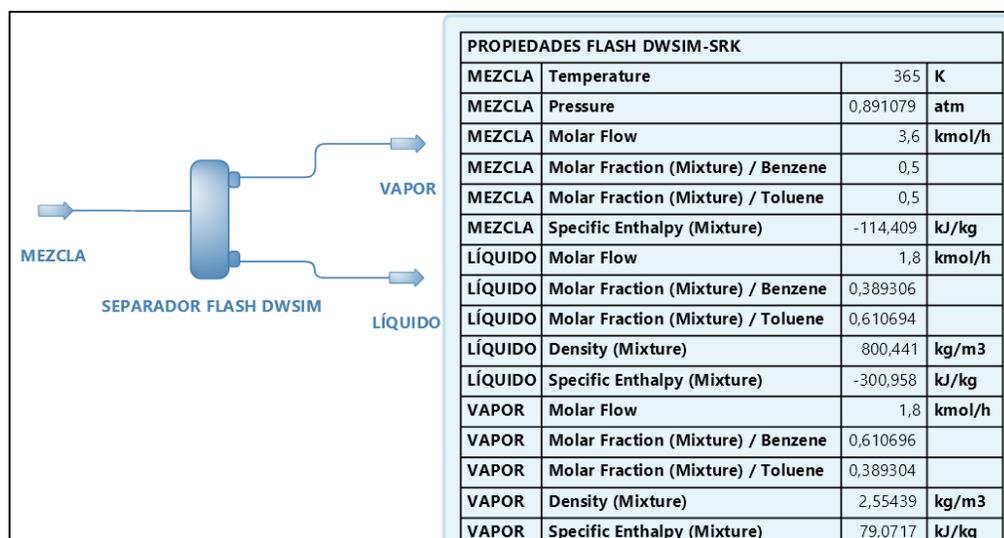


Figura 48: Flash DWSIM-SRK.

Luego para UNISIM-SRK se aprecia en la Figura 49:

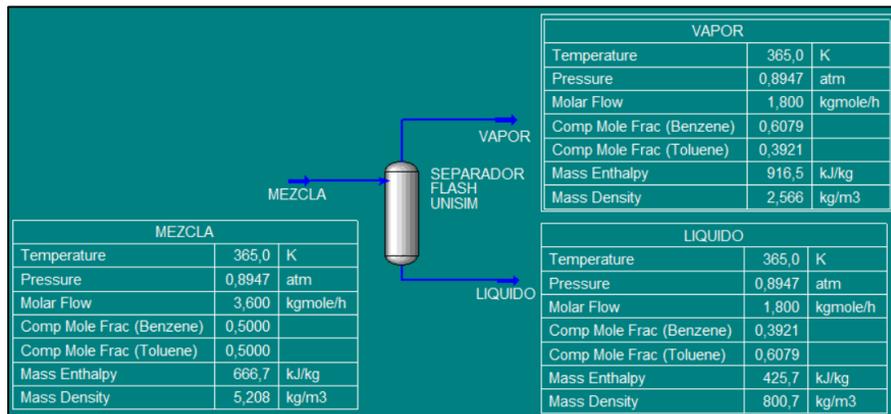


Figura 49: Flash UNISIM-SRK.

Con DWSIM-PR se obtienen los siguientes resultados: Figura 50.

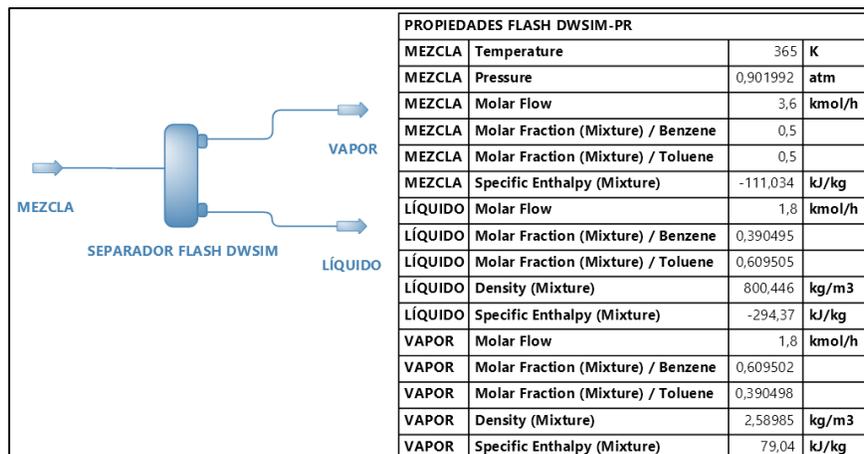


Figura 50: Flash DWISIM-PR.

Finalmente con UNISIM-PR: Figura 51.

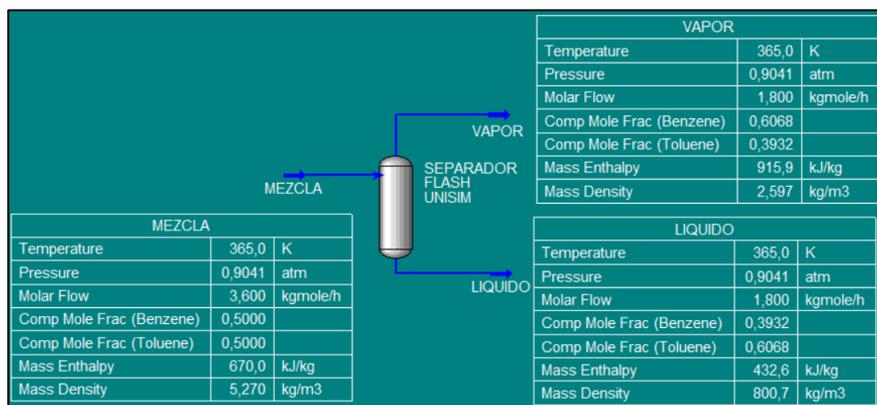


Figura 51: Flash UNISIM-PR.

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente Tabla 25, donde se resaltan las entalpías de las corrientes: alimentación del *flash* (MEZCLA), fondo del *flash* (LÍQUIDO) y destilado del *flash* (VAPOR), ya que son estas variables las que presentan mayores diferencias entre los *pspt*.

CORRIENTE	PROPIEDAD	DWSIM		UNISIM		
		SRK	PR	SRK	PR	
MEZCLA	P	0,891	0,902	0,895	0,904	Atm
	H _S	-114,4	-111,0	666,7	670	KJ.Kg ⁻¹
LÍQUIDO	X _{Be}	0,3893	0,3905	0,3921	0,3932	
	X _{To}	0,6107	0,6095	0,6079	0,6068	
	Densidad	800	800	801	801	Kg.m ³
	H _{V,S}	-301,0	-294,4	425,7	432,6	KJ.Kg ⁻¹
VAPOR	X _{Be}	0,6107	0,6095	0,6079	0,6068	
	X _{To}	0,3893	0,3905	0,3921	0,3932	
	Densidad	2,554	2,590	2,566	2,597	Kg.m ³
	H _{L,S}	79,1	79,0	916,5	915,9	KJ.Kg ⁻¹

Tabla 25: Datos de flash.

Se aprecia que la mayoría de las propiedades obtenidas son bastantes cercanas entre sí, a excepción de las entalpías, entonces se calculan:

- Diferencia entre entalpía de VAPOR y entalpía de MEZCLA.
- Diferencia entre entalpía de LÍQUIDO y entalpía de MEZCLA.
- Diferencia entre entalpía de VAPOR y entalpía de LÍQUIDO, que es lo mismo que la H_{vap}.

Los resultados obtenidos son los siguientes: Tabla 26.

PROPIEDAD	DWSIM		UNISIM		
	SRK	PR	SRK	PR	
H _{V,S} - H _S	193,5	190,1	249,8	245,9	KJ.Kg ⁻¹
H _{L,S} - H _S	-186,5	-183,3	-241,0	-237,4	KJ.Kg ⁻¹
H _{vap} = H _{V,S} - H _{L,S}	380,0	373,4	490,8	483,3	KJ.Kg ⁻¹

Tabla 26: Diferencias de entalpías de flash.

Se observan pequeñas diferencias para los mismos paquetes termodinámicos del mismo simulador, pero grandes cambios entre un simulador y otro, si se consideran los cálculos de UNISIM como los correctos entonces las diferencias son de un 23% menor para DWSIM con respecto a UNISIM (Tabla 27).

Porcentajes de diferencia		
Propiedad	SRK	PR
$H_{v,s} - H_s$	22,5%	22,7%
$H_{L,s} - H_s$	22,6%	22,8%
$H_{vap} = H_{v,s} - H_{L,s}$	22,6%	22,7%
Media	22,6%	22,7%

Tabla 27: Porcentajes de diferencia.

CAPÍTULO 7. ANÁLISIS DE RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1. Análisis de resultados.

Comparando los métodos de cálculos expuestos en el CAPÍTULO 2 y CAPÍTULO 4 con los valores presentados en el CAPÍTULO 5 para cada *pc*. se indica lo siguiente:

Datos característicos: Comparando los *datos característicos* de ambos simuladores, los de DWSIM presentados en la Tabla 12 (página 40) y para UNISIM en la Tabla 13 (página 42) se nota bastante similitud entre ambos, siendo la única excepción el factor acéntrico de SRK ω_{SRK} del Benceno, que tiene un valor de 0,2137 en DWSIM y de 0,4889 en UNISIM, según “*Applied hydrocarbon thermodynamics*” (Edmister, 1988) el valor de DWSIM es el correcto, por su parte el valor de UNISIM ha sido extraído de datos experimentales en una fecha más reciente.

Presión de vapor: Ambos simuladores utilizan la misma Ecuación 85 pero diferentes constantes (Tabla 16 y Tabla 17, página 45) sin embargo no se aprecian mayores diferencias entre las presiones de vapor obtenidas para los componentes puros y las mezclas entre los cuatro *pspt*.

Compresibilidad de fase: Para los diferentes *pspt*. se utilizan tres expresiones, para UNISIM-PR la Ecuación 100 (página 49), DWSIM-PR la Ecuación 89 (página 46) y SRK de ambos UNISIM y DWSIM la Ecuación 47 (página 21), esto se muestra resumido en la siguiente Tabla 28.

	UNISIM	DWSIM
PR	$Z_{PR} - (AB - B^2 - B^3) = 0$	$Z_{PR} - (AB - B^2 - 2B) = 0$
SRK	$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0$	

Tabla 28: Compresibilidades.

Donde:

$$Z_{PR} = Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z$$

Ecuación 163: Término común Z de PR.

Luego, al momento de obtener los datos de compresibilidad de fase del Benceno, Tolueno y mezcla binaria se observa que los valores arrojados por estos son bastante similares dentro del rango de temperaturas de destilación, sin embargo, al acercarse a la T_C los valores de las compresibilidades de fase siguen una misma tendencia para los arrojados por UNISIM por ambos paquetes SRK y PR, esto se debe a que, aunque utilizan diferentes ecuaciones para el cálculo, los coeficientes de estas tienen diferentes constantes (Tabla 15, página 44), ocasionando como resultado que se aproximen bastante.

Los valores obtenidos por DWSIM-PR se aproximan más a los de UNISIM, sin embargo, en el caso de DWSIM-SRK presentan una tendencia más diferenciable a estos. La excepción es el caso de la compresibilidad de vapor de mezcla (Figura 19, página 70) donde los datos se agrupan por *paquete termodinámico* y no por *programa de simulación*.

Diagrama de fase: De la comparativa entre métodos realizado en la Figura 20 (página 71) se aprecian mayores diferencias para temperaturas más altas, sin embargo, para estas T se obtendría una concentración de Benceno baja (10%), entonces, para obtener una concentración mayor, entre el 70% y 98%, no se observan grandes diferencias en los cálculos obtenidos entre ambos simuladores.

Entalpía de vaporización: En el caso del Benceno (Figura 21, página 72) se tienen diferencias menores para los valores obtenidos en las inmediaciones de la $T_b = 353$ [K], estas diferencias disminuyen progresivamente a medida que aumenta la temperatura, ya para $T > 450$ [K] no se aprecian diferencias entre los datos de los cuatro *pspt*.

En el caso del Tolueno ocurre que las diferencias entre valores se acrecientan al acercarse a la T_C , para $T > 392$ [K] se denota que los datos se agrupan según el simulador, siendo los de DWSIM mayores que los de UNISIM.

Finalmente para la mezcla binaria equimolar de Benceno y Tolueno (Figura 23, página 73) se observa una tendencia similar al de los casos del Benceno puro, donde las entalpías de vaporización calculadas por UNISIM dan ligeramente mayores a las obtenidas con DWSIM.

Densidad de fase: Se aprecian ciertas diferencias menores sólo para $T_r > 0,95$; dentro del rango de temperaturas de destilado, los valores se corresponden para los cuatro *pspt*, esto a pesar que los simuladores utilizan dos métodos diferentes para la ρ_L , DWSIM, el método Rackett-Peneloux (punto 4.2.2.1, página 46) y UNISIM el método COSTALD (punto 4.2.2.2, página 47).

Viscosidad de fase: En el caso de la η_L no se tienen diferencias entre los cuatro *pspt.* dentro del rango de temperaturas de destilado, sin embargo, a partir de una $T > 400$ [K] empiezan a obtenerse valores diferentes, en especial para el Tolueno y para la mezcla binaria equimolar, donde los valores de UNISIM son ligeramente mayores que DWSIM, recordando que el primero lo calcula directamente a partir de datos experimentales.

Entalpía de fase: Se notan grandes diferencias entre los programas de simulación, siendo los valores de UNISIM mayores a los de DWSIM, sin embargo se conservaba la misma tendencia a medida que varía la temperatura, esto en primera instancia apunta a que el cálculo de las mismas es correcto, pero que se toman diferentes entalpías de referencia, comprobándose para los componentes puros y mezclas, cuando se calcula el H_{vap} en el punto 5.4 (página de la 72 a la 74), donde los 4 *pspt.* arrojan los mismos resultados.

Esta diferencia entre las entalpías de fase es explicada por el creador de DWSIM, Daniel Wagner Oliveira de Medeiros, en una publicación realizada en la página web <https://sourceforge.net/p/dwsim/discussion/844529/thread/7b94f3ac/> en la que, refiriéndose al por qué el programa arroja valores negativos para las entalpías de líquido, indica lo siguiente: Figura 52.

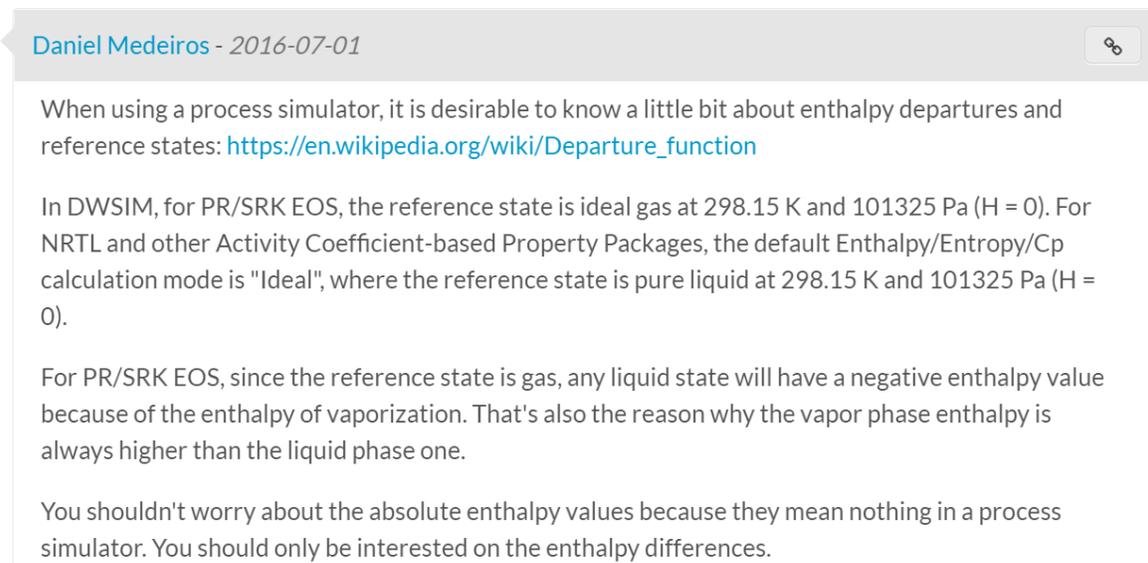


Figura 52: Explicación para la entalpía de referencia DWSIM

Quiere decir que para los paquetes PR y SRK la entalpía de vapor toma como referencia el valor de $H_V = 0$ para una $T = 298,15$ [K]. Luego, como el estado vapor es el estado de referencia, las entalpías de líquido darán negativas para la misma temperatura.

En el caso de UNISIM la entalpía de referencia se calcula por medio de una relación a partir los calores específicos de los componentes (Honeywell, 2005, págs. 2-38), en el caso del Benceno y el Tolueno utiliza la Ecuación 120 (ver página 53).

A continuación se presenta la Tabla 29, donde se muestran la diferencias entre los valores de las entalpías obtenidas con UNISIM y DWSIM:

Diferencias entre entalpías de los simuladores			
Fluidos	ΔH_L	ΔH_V	
Benceno	1060	1060	[KJ.Kg ⁻¹]
Tolueno	545	545	[KJ.Kg ⁻¹]
Mezcla	802	802	[KJ.Kg ⁻¹]

Tabla 29: Diferencias entre entalpías de los simuladores.

Se observa que ΔH se mantienen constantes para un mismo componente, con una variación menor al 1% entre los valores obtenidos a la T_b y a la $T_r=0,95$; esto ocurre tanto para las ΔH_L como para las ΔH_V , entonces, para obtener cálculos con DWSIM que tengan valores similares a los de UNISIM habría que utilizar las siguientes correcciones para el Benceno y el Tolueno: Ecuación 164 y Ecuación 165.

$$(H_S)_{B,UN} = (H_S)_{B,DW} + 1060$$

Ecuación 164: Corrección entalpías BENCENO.

$$(H_S)_{T,UN} = (H_S)_{T,DW} + 545$$

Ecuación 165: Corrección entalpías TOLUENO.

Donde las unidades vienen dadas en [kJ.kg⁻¹].

Esta diferencia constante entre las entalpías se extiende para la mezcla, recordando que se utiliza una media molar como *regla de mezcla*, por lo que para el caso de la mezcla equimolar la ΔH debe ser igual a una media de las entalpías de los componentes, esto es: Ecuación 166.

$$\Delta H_m = \Delta H_{Li}x_i + \Delta H_{Vj}x_j$$

Ecuación 166: Diferencia de entalpías de mezcla.

Donde i indica a los valores pertenecientes al Benceno y j al Tolueno.

Capacidad calorífica específica: No se obtienen grandes diferencias para los componentes puros, pero para la mezcla se observa en la Figura 44 (página 86) que para $T > 540$ [K] los valores obtenidos con UNISIM y DWSIM-PR siguen una curva distinta a la de los valores de DWSIM-SRK, siendo estos últimos menores, esto se debe a que UNISIM utiliza el mismo método para ambos paquetes, el propio de PR (punto 4.2.6.2, página 58) y, aunque DWSIM también utiliza un mismo método para ambos paquetes (punto 4.2.6.1, página 56) los *pt* SRK y PR tienen diferentes constantes Ω (Tabla 15, página 44), estas diferencias son más apreciables para temperaturas cercanas a la T_{cm} .

Cálculos de *flash*: Se aprecia una congruencia notable en relación a los datos obtenidos en el CAPÍTULO 6 (página 89) con los resultados presentados en el CAPÍTULO 5 (página 64), esto es, para las propiedades de fase y equilibrio no se obtuvieron diferencias importantes, únicamente la entalpía tiene resultados distintos. Esta disparidad es un factor a considerar al momento de elegir un simulador, así como también es importante apuntar que estas diferencias se mantiene constante, recordando la Tabla 27 (página 92) los valores calculados por DWSIM $((H_S)_{F,DW})$ son un 77% de los obtenidos con UNISIM $((H_S)_{F,UN})$ para las entalpías específicas de las corrientes, esto es aplicable únicamente para el caso de una destilación *flash*, lo que es igual a: Ecuación 167.

$$(H_S)_{F,UN} = 1,29(H_S)_{F,DW}$$

Ecuación 167: Relación entre entalpías de simuladores para flash.

7.2. Conclusiones.

El presente Trabajo de Fin de Grado analizó las diferencias entre los resultados obtenidos con los simuladores de procesos químicos UNISIM y DWSIM. Se realizó una revisión bibliográfica actualizada, así como la simulación de los componentes puros Benceno y Tolueno y una mezcla equimolar de estos. Las principales conclusiones a las que llegó el Autor son las siguientes:

1. Luego de la revisión bibliográfica se identificaron los métodos de cálculos EOS y las LACM como los más comunes para obtener las propiedades termodinámicas, entre los cuales se destacan las EOS viriales y cúbicas de estado y los métodos de interacción binaria y predictivos.
2. Los paquetes termodinámicos más adecuados para modelar una mezcla binaria Benceno-Tolueno y sus componentes puros, son el Soave-Redlich-Kwong y el Peng-Robinson, ya que estos son óptimos para simular mezclas de hidrocarburos aromáticos apolares dentro del rango de la temperatura y presión operativos.
3. Posterior al proceso comparativo entre el DWSIM y UNISIM se identificaron los métodos termodinámicos utilizados por estos, específicamente los Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Lee-Kesler y bases de datos experimentales para propiedades generales, Peneloux para la densidad y Letsou-Stiel para la viscosidad.
4. Después de realizar la comparación entre ambos simuladores, se encuentran importantes diferencias en entalpías, donde las expresiones usadas por ambos simuladores son de una mayor complejidad, en el resto de propiedades no se encuentran diferencias significativas.
5. Para solucionar las diferencias tanto en el caso de las entalpías de fase, como para las obtenidas por medio de una destilación *flash*, se proponen tres correlaciones: Ecuación 164, Ecuación 165 y Ecuación 167.
6. Basado en los resultados se establece que, para una mejor comparativa entre los simuladores, se debe profundizar en el estudio de los métodos de cálculo para las entalpías, que aplica cada programa en cada objeto a simular, recordando que las diferencias entre entalpías de fase coinciden entre los simuladores, pero no entre las obtenidas por medio de una destilación *flash*, en este caso un mayor análisis es necesario.

7.3. Conclusions

This Final Degree Project analyzed the differences between the results obtained with the UNISIM and DWSIM chemical process simulators. An updated bibliographic review was carried out, as well as the simulation of the pure components Benzene and Toluene and an equimolar mixture of these. The main conclusions reached by the Author are the following:

1. After the bibliographic review, the EOS and LACM calculation methods were identified as the most common way to obtain the thermodynamic properties, among which the virial and cubic state EOS and the binary and predictive interaction methods stands out.
2. The most suitable thermodynamic packages for modeling a Benzene-Toluene binary mixture and its pure components are Soave-Redlich-Kwong and Peng-Robinson, since these are optimal for simulating nonpolar aromatic hydrocarbon mixtures within the temperature and operating pressure range.
3. After the comparative process between DWSIM and UNISIM, the thermodynamic methods used by them were identified, specifically the Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Lee-Kesler and experimental databases for general properties, Peneloux for density and Letsou- Stiel for viscosity.
4. After making the comparison between both simulators, important differences are found in those properties where experimental data or highly complex theoretical calculation methods are used; as is the case of the enthalpies, where the expressions used by both simulators are of greater complexity, for the rest of properties no significant differences were found.
5. To solve the differences between those phase enthalpies and those obtained by means of a Flash distillation, three correlations are proposed: Equation 164, Equation 165 and Equation 167.
6. Based on the results, it is established that for a better comparison between the simulators, the study should be extended to the calculation methods for the enthalpies applied by each program in each object to be simulated, remembering that the differences between phase enthalpies is the same between the simulators, but not among those obtained by means of a Flash distillation, in this case further analysis is necessary.

7.4. Referencias Bibliográficas

1. Clark, J. (febrero de 2014). *chemguide*. Obtenido de <http://www.chemguide.co.uk/physical/phaseseqia/nonideal.html>
2. Dimian, A. C. (2003). *Integrated Design and Simulation of Chemical Processes* (1 ed., Vol. 13). Amsterdam: ELSEVIER. Recuperado el 12 de abril de 2021
3. Edmister, W. C. (1988). *Applied Hydrocarbon Thermodynamics* (Segunda ed., Vol. 2). Gulf Publishing Company.
4. H. Perry, R., W. Green, D., & O. Manoley, J. (1999). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill.
5. Honeywell. (junio de 2005). vdocuments. *UniSim Thermo*. Recuperado el 10 de marzo de 2021, de <https://vdocuments.mx/6808416-unisim-thermo-reference-guide.html>
6. Lee, B., & Kesler, M. (1975). *A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States*. AIChE.
7. Medeiros, D. (2016). *SOURCEFORGE: The Complete Open-Source and Business Software Platform*. Obtenido de SOURCEFORGE: <https://sourceforge.net/p/dwsim/discussion/844529/thread/7b94f3ac/>
8. Medeiros, D. W. (julio de 2010). *DWSIM - Process Simulation, Modeling and Optimization*. (1.7). Brasil. Recuperado el abril de 2021, de https://sourceforge.net/projects/dwsim/files/DWSIM/DWSIM%201.7/User_Guide_17.pdf/download
9. Newton Hutton III, R. (Noviembre de 1952). *SEPARATION OF BENZENE .AND TOLUENE IN A PACKED COLUMN*. Georgia, Estados Unidos de América: Georgia Institute of Technology.
10. Peng, D.-Y., & Robinson, D. B. (1975). *A New Two-Constant Equation of State*. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. Canada. Obtenido de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/i160057a011>
11. Perales, Á. L. (febrero de 2010). *Cartagena 99*. Obtenido de <https://www.cartagena99.com/recursos/fisica/apuntes/Metodos%20termodinamicos%20en%20simuladores%20de%20proceso%2023Feb%20.pdf>

12. PITZER, K. H. (1977). Origin of the Acentric Factor. *Storvick and Sandler; Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry*. Washington, DC: American Chemical Society.
13. saskia-editor. (2018). *Fluenta*. Obtenido de Fluenta web site: <https://www.fluenta.com/the-petrochemicals-industry-breaking-down-btx/>
14. Smith, J. M., Ness, H. C., & M. Abbott, M. (2005). *INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA EN LA INGENIERÍA QUÍMICA* (Séptima ed.). McGraw-Hill.
15. Tangsriwong, K. (2020). IOP SCIENCE. *Modeling of chemical processes using commercial and open-source*. Tailandia.: IOP Publishing. Obtenido de IOP SCIENCE: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/463/1/012057>
16. Technology, N. I. (s.f.). *NIST*. Obtenido de NIST: <https://www.nist.gov/>
17. Thomson, G. H., Brobst, K. R., & Hankinson, R. W. (1982). An improved correlation for densities of compressed liquids and liquid mixtures. *AICHE Journal*.

7.5. Anexos

7.5.1. Datos presión de vapor

T [K]	PRESIÓN DE VAPOR [atm]			
	TOLUENO		BENCENO	
	DWSIM	UNISIM	DWSIM	UNISIM
310,7	0,1	0,1	0,2	0,2
318,9	0,1	0,1	0,3	0,3
327,2	0,1	0,1	0,4	0,4
335,5	0,2	0,2	0,6	0,6
343,8	0,3	0,3	0,7	0,8
352,0	0,4	0,4	1,0	1,0
360,3	0,5	0,5	1,2	1,3
368,6	0,6	0,6	1,6	1,6
376,9	0,8	0,8	2,0	2,0
385,2	1,0	1,0	2,4	2,5
393,4	1,3	1,3	3,0	3,0
401,7	1,7	1,6	3,6	3,7

Tabla 30: Datos presión de vapor componentes puros.

T [K]	DWSIM		T [K]	UNISIM
	PR P [atm]	SRK P [atm]		PR-SRK P [atm]
365	1	1	365	1
378	1	1	370	1
389	2	2	375	1
398	2	2	381	2
405	3	3	386	2
412	3	3	391	2
417	4	4	396	2
423	4	4	401	3
428	5	5	407	3
432	5	5	412	3
437	6	6	417	4
441	6	6	422	4
444	6	6	427	5
448	7	7	433	5
452	7	7	438	6
455	8	8	443	6
458	8	8	448	7
461	9	9	453	8
464	9	9	459	8
467	10	10	464	9
469	10	10	469	10

Tabla 31: Datos presión de vapor mezcla equimolar

7.5.2. Compresibilidad de fase.

7.5.2.1. Benceno PR.

T [K]	BENCENO COMPRESIBILIDAD PR			
	VAPOR		LÍQUIDO	
	UNISIM	DWSIM	UNISIM x10 ²	DWSIM x10 ²
307	0,99	0,99	0,1	0,1
337	0,98	0,98	0,2	0,2
352	0,97	0,97	0,3	0,3
367	0,96	0,96	0,5	0,5
382	0,95	0,95	0,7	0,7
397	0,93	0,93	1,0	1,0
412	0,91	0,91	1,4	1,4
427	0,88	0,88	1,9	1,9
442	0,86	0,86	2,5	2,5
457	0,82	0,82	3,3	3,3
472	0,79	0,79	4,3	4,2
487	0,75	0,75	5,5	5,5
502	0,70	0,70	7,0	7,1
517	0,64	0,65	8,9	9,2
532	0,58	0,58	11,3	12,1
547	0,49	0,50	15,6	16,6
562	0,32	0,37	29,4	36,7

Tabla 32: Benceno compresibilidad PR.

7.5.2.2. Tolueno PR.

T [K]	TOLUENO COMPRESIBILIDAD PR			
	VAPOR		LÍQUIDO	
	UNISIM	DWSIM	UNISIM x10 ²	DWSIM x10 ²
352	0,98	0,99	0,1	0,1
367	0,98	0,98	0,2	0,2
382	0,97	0,97	0,4	0,4
397	0,96	0,96	0,5	0,5
412	0,94	0,94	0,8	0,8
427	0,92	0,92	1,1	1,1
442	0,90	0,90	1,5	1,5
457	0,88	0,87	1,9	2,0
472	0,85	0,84	2,6	2,7
487	0,82	0,81	3,3	3,5
502	0,78	0,77	4,2	4,5
517	0,74	0,73	5,4	5,8
532	0,69	0,69	6,8	7,4
547	0,64	0,64	8,6	9,4
562	0,57	0,59	10,9	12,1
577	0,49	0,53	15,5	16,8
592	-	0,49	-	49,0

Tabla 33: Tolueno compresibilidad PR.

7.5.2.3. Benceno SRK.

T [K]	BENCENO COMPRESIBILIDAD SRK			
	VAPOR		LÍQUIDO	
	UNISIM	DWSIM	UNISIM x10 ²	DWSIM x10 ²
307	0,99	0,99	0,1	0,1
337	0,98	0,98	0,2	0,2
352	0,97	0,97	0,3	0,3
367	0,96	0,96	0,5	0,5
382	0,95	0,95	0,7	0,8
397	0,93	0,93	1,0	1,1
412	0,91	0,91	1,4	1,6
427	0,89	0,89	1,9	2,1
442	0,86	0,86	2,6	2,8
457	0,83	0,83	3,4	3,7
472	0,80	0,80	4,4	4,8
487	0,76	0,76	5,6	6,2
502	0,72	0,71	7,1	8,0
517	0,67	0,66	9,0	10,4
532	0,61	0,60	11,4	13,6
547	0,53	0,51	16,6	18,6
562	0,39	0,35	32,0	39,4

Tabla 34: Benceno compresibilidad SRK

7.5.2.4. Tolueno SRK.

T [K]	TOLUENO COMPRESIBILIDAD SRK			
	VAPOR		LÍQUIDO	
	UNISIM	DWSIM	UNISIM x10 ²	DWSIM x10 ²
337	0,99	0,99	0,1	0,1
367	0,98	0,98	0,2	0,3
382	0,97	0,97	0,4	0,4
397	0,96	0,96	0,5	0,6
412	0,94	0,94	0,8	0,9
427	0,93	0,92	1,1	1,2
442	0,91	0,90	1,5	1,7
457	0,88	0,88	2,0	2,3
472	0,86	0,85	2,6	3,1
487	0,83	0,82	3,4	4,0
502	0,79	0,79	4,3	5,1
517	0,75	0,75	5,5	6,6
532	0,71	0,70	6,9	8,3
547	0,65	0,66	8,7	10,6
562	0,59	0,61	10,9	13,7
577	0,51	0,56	16,5	18,9
592	-	0,52	-	51,8

Tabla 35: Tolueno compresibilidad SRK.

7.5.2.5. Compresibilidad de mezcla.

COMPRESIBILIDAD DE LÍQUIDO DE MEZCLA					
T [K]	DWSIM SRK X10 ²	DWSIM PR X10 ²	T [K]	UNISIM SRK X10 ²	UNISIM PR X10 ²
365	0,4	0,3	365	0,3	0,3
406	1,1	0,9	375	0,4	0,4
428	1,7	1,5	385	0,5	0,5
445	2,4	2,1	395	0,7	0,7
459	3,1	2,7	405	0,9	0,8
470	3,8	3,4	415	1,1	1,1
480	4,5	4,0	425	1,3	1,3
489	5,3	4,7	435	1,6	1,6
498	6,0	5,3	444	2,0	1,9
505	6,8	6,0	454	2,4	2,3
512	7,6	6,8	464	2,8	2,8
518	8,5	7,5	474	3,4	3,3
524	9,4	8,3	484	4,0	4,0
530	10,3	9,2	494	4,7	4,7
535	11,3	10,1	504	5,5	5,5
541	12,4	11,0	514	6,5	6,4
545	13,5	12,0	523	7,5	7,5
550	14,7	13,1	533	8,8	8,7
555	16,0	14,3	543	10,3	10,2
559	17,5	15,7	553	12,4	12,3
563	19,1	17,2	563	16,4	15,5

Tabla 36: Compresibilidad de líquido de mezcla

COMPRESIBILIDAD DE VAPOR DE MEZCLA					
T [K]	DWSIM SRK	DWSIM PR	T [K]	UNISIM SRK	UNISIM PR
372	0,97	0,97	372	0,97	0,97
411	0,93	0,93	381	0,96	0,96
434	0,91	0,90	391	0,96	0,95
451	0,88	0,87	401	0,95	0,94
464	0,85	0,85	410	0,94	0,93
475	0,83	0,82	420	0,92	0,92
485	0,81	0,80	430	0,91	0,91
494	0,79	0,78	439	0,90	0,89
502	0,77	0,75	449	0,88	0,88
509	0,75	0,73	459	0,86	0,86
516	0,73	0,71	468	0,84	0,84
522	0,71	0,69	478	0,82	0,82
528	0,69	0,67	488	0,80	0,79
533	0,67	0,65	497	0,78	0,77
539	0,65	0,63	507	0,75	0,74
543	0,63	0,60	517	0,72	0,71
548	0,60	0,58	526	0,69	0,67
553	0,58	0,56	536	0,65	0,64
557	0,56	0,54	546	0,61	0,59
561	0,54	0,51	555	0,57	0,54
565	0,51	0,49	565	0,51	0,48

Tabla 37: Compresibilidad de vapor de mezcla.

7.5.3. Datos diagrama de fase Benceno.

DIAGRAMA DE FASE BENCENO-TOLUENO PR A P=1 [atm]				
Fracción L o V BENCENO X10	DWSIM		UNISIM	
	T de burbuja [K]	T de rocío [K]	T de burbuja [K]	T de rocío [K]
0,0	383,5	383,5	382,8	382,7
0,5	381,5	382,8	380,6	381,7
1,0	379,4	381,7	378,5	380,7
1,5	377,3	380,6	376,5	379,6
2,0	375,3	379,5	374,6	378,6
2,5	373,4	378,3	372,8	377,5
3,0	371,6	377,1	371,1	376,3
3,5	369,9	375,8	369,5	375,2
4,0	368,2	374,5	367,9	374,0
4,5	366,7	373,2	366,4	372,7
5,0	365,2	371,7	365,0	371,3
5,5	363,7	370,3	363,6	369,9
6,0	362,3	368,7	362,3	368,5
6,5	361,0	367,1	361,0	366,9
7,0	359,7	365,4	359,8	365,3
7,5	358,4	363,7	358,6	363,6
8,0	357,2	361,8	357,5	361,7
8,5	356,1	359,8	356,4	359,8
9,0	354,9	357,6	355,3	357,8
9,5	353,9	355,3	354,2	355,6
10,0	353,3	353,3	353,2	353,4

Tabla 38: Diagrama de fase Benceno-Tolueno PR a P=1 [atm]

7.5.4. Datos de entalpía de vaporización.

7.5.4.1. Benceno.

T [K]	BENCENO ENTALPÍA DE VAPORIZACIÓN [kJ.kg ⁻¹]			
	DWISIM		UNISIM	
	PR	SRK	PR	SRK
262	-36	-36	449	437
277	424	435	441	430
292	420	430	433	423
307	412	422	425	415
322	405	413	416	408
337	397	405	407	400
352	389	395	398	391
367	380	386	388	382
382	370	375	378	373
397	359	364	366	362
412	348	352	354	350
427	335	338	341	338
442	321	324	326	323
457	305	307	309	307
472	287	289	290	289
487	267	268	269	269
502	243	244	244	244
517	215	215	214	215
532	179	178	178	179
547	129	129	128	129
562	0	33	10	11

Tabla 39: Benceno entalpía de vaporización.

7.5.4.2. Tolueno.

T [K]	TOLUENO ENTALPÍA DE VAPORIZACIÓN [kJ.kg ⁻¹]			
	DWISIM		UNISIM	
	PR	SRK	PR	SRK
292	420	432	404	414
307	414	424	398	407
322	406	417	391	399
337	399	409	384	392
352	393	402	376	384
367	386	394	369	375
382	378	386	361	367
397	371	377	352	357
412	362	368	343	347
427	354	359	333	337
442	344	349	322	325
457	334	338	310	312
472	323	326	297	298
487	311	313	282	283
502	297	299	265	266
517	282	283	246	246
532	265	266	223	223
547	245	246	197	196
562	223	223	163	162
577	197	197	117	116
592	166	165	10	9

Tabla 40: Tolueno entalpía de vaporización.

7.5.4.3. Mezcla equimolar.

MEZCLA EQUIMOLAR ENTALPÍA DE VAPORIZACIÓN [kJ.kg ⁻¹]					
T [K]	DWSIM		T [K]	UNISIM	
	PR	SRK		SRK	PR
301	408	417	300	418	428
392	358	363	313	412	421
422	337	341	325	406	415
441	321	324	338	400	408
457	307	310	350	394	401
469	294	297	363	387	394
480	282	284	375	380	386
490	270	272	388	373	378
498	259	261	400	365	370
506	248	249	413	356	360
514	237	238	425	347	350
520	225	226	438	337	340
527	214	215	450	326	328
533	202	203	463	314	316
538	190	191	475	300	302
544	178	178	488	285	286
549	165	165	500	269	269
554	151	151	513	250	250
558	136	136	525	228	227
563	120	120	538	202	201
563	0	101	550	171	170

Tabla 41: Mezcla equimolar entalpía de vaporización.

7.5.5. Datos densidad de fase.

7.5.5.1. Líquido.

T [K]	TOLUENO, DENSIDAD DE LÍQUIDO SATURADO [kg.m ⁻³]			
	DWSIM	UNISIM	DWSIM*	UNISIM**
292	870	870	869	870
307	856	856	855	856
322	842	842	841	842
337	827	828	827	828
352	813	813	812	813
367	797	798	797	798
382	782	783	781	783
397	765	767	765	767
412	749	750	749	750
427	731	733	732	733
442	713	716	714	716
457	695	697	695	697
472	675	678	675	678
487	654	657	654	657
502	631	635	632	635
517	607	611	607	611
532	580	584	580	584
547	550	554	549	554
562	513	517	512	517
577	464	467	462	467
592	147	***	336	276

Tabla 42: Densidad de líquido saturado Tolueno PR-SRK.

(*) Datos obtenidos por medio de la Ecuación 86, ver página 46.

(**) Datos obtenidos por medio de la Ecuación 93, ver página 47.

(***) Valor no calculado por el simulador UniSim.

T [K]	BENCENO, DENSIDAD DE LÍQUIDO SATURADO [kg.m ⁻³]			
	DWSIM	UNISIM	DWSIM*	UNISIM**
262	908	910	908	910
277	894	895	893	895
292	879	879	879	879
307	864	863	864	863
322	849	846	848	846
337	833	829	833	829
352	817	812	816	812
367	800	795	800	795
382	783	777	782	777
397	765	758	764	758
412	746	739	746	739
427	726	719	726	719
442	706	698	705	698
457	684	675	683	675
472	660	652	660	652
487	634	626	634	626
502	606	598	606	598
517	573	565	574	565
532	534	527	535	527
547	482	477	484	475
562	327	339	332	333

Tabla 43: Densidad de líquido saturado Benceno PR-SRK.

(*) Datos obtenidos por medio de la Ecuación 86, ver página 46.

(**) Datos obtenidos por medio de la Ecuación 93, ver página 47.

DENSIDAD DE LÍQUIDO DE MEZCLA EQUIMOLAR					
DWSIM			UNISIM		
T [K]	ρ_L PR [kg.m ⁻³]	ρ_L SRK [kg.m ⁻³]	T [K]	ρ_L PR [kg.m ⁻³]	ρ_L SRK [kg.m ⁻³]
301	866	865	300	868	868
392	770	770	342	826	826
422	735	736	356	811	811
441	710	711	370	796	796
457	689	690	383	780	780
469	671	672	397	764	764
480	655	656	411	748	748
490	639	640	425	731	731
498	624	626	439	713	713
506	610	611	453	695	695
514	596	598	467	675	675
520	582	584	481	654	654
527	568	570	495	632	632
533	554	555	509	608	608
538	539	541	522	581	581
544	523	525	536	551	551
549	506	508	550	510	505
554	486	487	564	425	399
558	458	461	578	263	-

Tabla 44: Densidad de líquido de mezcla equimolar

7.5.5.2. Vapor.

T [K]	TOLUENO DENSIDAD DE VAPOR [kg.m ⁻³]			
	DWSIM	UNISIM	DWSIM*	UNISIM*
337	1	1	1	1
367	2	2	2	2
382	3	3	3	3
397	4	4	4	4
412	6	6	6	6
427	9	8	8	8
442	12	12	11	11
457	16	15	15	15
472	21	20	20	20
487	28	27	27	27
502	36	34	35	35
517	46	44	45	45
532	59	57	57	57
547	75	74	74	74
562	94	98	95	95
577	119	135	123	123
592	147	239	157	157

Tabla 45: Densidad de vapor saturado Tolueno PR.

T [K]	BENCENO DENSIDAD DE VAPOR [kg.m ⁻³]			
	DWSIM	UNISIM	DWSIM*	UNISIM*
307	1	1	1	1
337	2	2	2	2
352	3	3	3	3
367	4	4	4	4
382	6	6	6	6
397	8	8	8	9
412	12	12	12	12
427	16	16	16	16
442	21	21	21	22
457	27	27	27	28
472	35	35	35	37
487	46	46	46	47
502	59	59	59	62
517	77	77	77	81
532	102	102	102	109
547	139	139	139	152
562	222	222	222	250

Tabla 46: Densidad de vapor saturado Benceno PR

(*) Datos obtenidos por medio de la Ecuación 92, ver página 47.

DENSIDAD DE VAPOR DE MEZCLA EQUIMOLAR					
DWSIM			UNISIM		
T [K]	ρ_v PR [kg.m ⁻³]	ρ_v SRK [kg.m ⁻³]	T [K]	ρ_v PR [kg.m ⁻³]	ρ_v SRK [kg.m ⁻³]
309	0,3	0,3	300	0,2	0,2
399	5,7	5,7	314	0,4	0,4
427	10,8	10,8	328	0,7	0,7
447	15,9	15,8	342	1,2	1,1
462	21,1	21,0	356	1,8	1,8
474	26,5	26,2	370	2,7	2,7
485	32,0	31,6	383	3,9	3,9
494	37,7	37,2	397	5,6	5,6
503	43,7	43,0	411	7,7	7,7
510	49,9	49,0	425	10,3	10,4
517	56,5	55,3	439	13,7	13,8
524	63,4	61,9	453	18,0	18,1
530	70,7	68,8	467	23,3	23,4
536	78,5	76,2	481	29,8	29,9
541	86,8	84,0	495	38,1	38,1
547	95,8	92,4	509	48,5	48,2
551	105,5	101,5	522	61,7	61,1
556	116,3	111,4	536	79,2	77,7
561	128,4	122,5	550	103,2	100,2
565	142,2	135,1	564	140,2	134,0
569	158,6	149,9	578	250,7	-

Tabla 47: Densidad de vapor de mezcla equimolar

7.5.6. Datos viscosidad de fase.

7.5.6.1. Líquido.

VISCOSIDAD DINÁMICA DE LÍQUIDO SATURADO [Pa.s] $\times 10^4$						
T [K]	TOLUENO			BENCENO		
	DWSIM	UNISIM	DWSIM*	DWSIM	UNISIM	DWSIM*
292	5,95	5,87	5,95	10,46	10,68	10,46
307	5,03	4,94	5,03	8,17	8,28	8,17
322	4,31	4,22	4,31	6,55	6,60	6,55
337	3,72	3,64	3,72	5,35	5,37	5,35
352	3,22	3,17	3,22	4,45	4,44	4,45
367	2,79	2,78	2,79	3,76	3,72	3,76
382	2,40	2,45	2,40	3,21	3,15	3,21
397	2,05	2,17	2,05	2,77	2,69	2,77
412	1,73	1,94	1,73	2,41	2,31	2,41
427	1,45	1,73	1,45	2,11	2,00	2,11
442	1,19	1,55	1,19	1,86	1,73	1,86
457	0,96	1,39	0,96	1,65	1,50	1,65
472	0,77	1,24	0,77	1,46	1,30	1,46
487	0,60	1,11	0,60	1,31	1,12	1,31
502	0,46	0,99	0,46	1,17	0,95	1,17
517	0,35	0,87	0,35	1,05	0,79	1,05
532	0,26	0,76	0,26	0,94	0,59	0,94
547	0,19	0,65	0,19	0,85	0,52	0,85
562	0,13	0,52	0,13	0,76	0,50	0,76
577	0,09	0,43	0,09	0,69	0,48	0,69
591	0,07	0,35	0,07	0,62	0,39	0,62

Tabla 48: Viscosidad dinámica de líquido saturado SRK-PR.

(*) Valores calculados con la Ecuación 85 y los respectivos coeficientes de viscosidad Tabla 24.

VISCOSIDAD DE LÍQUIDO DE MEZCLA			
SRK-PR DWSIM		SRK-PR UNSIM	
T [K]	η_L [Pa.s] $\times 10^4$	T [K]	η_L [Pa.s] $\times 10^4$
301	5,6	300	5,6
328	4,1	326	4,1
353	3,2	352	3,2
374	2,6	365	2,8
392	2,2	391	2,2
422	1,6	417	1,8
441	1,3	443	1,4
469	1,0	482	1,0
490	0,8	495	0,9
506	0,7	521	0,7
527	0,6	534	0,6
558	0,5	560	0,4

Tabla 49: Viscosidad de líquido de mezcla SRK-PR.

7.5.6.2. Vapor.

VISCOSIDAD DINÁMICA DE VAPOR SATURADO [Pa.s] $\times 10^6$				
T [K]	BENCENO		TOLUENO	
	DWSIM	UNISIM	DWSIM	UNISIM
292	7,8	6,8	7,2	5,9
307	8,2	7,2	7,6	6,3
322	8,6	7,6	7,9	6,6
337	9,0	8,0	8,3	7,0
352	9,3	8,4	8,6	7,4
367	9,7	8,8	9,0	7,7
382	10,1	9,2	9,3	8,1
397	10,6	9,6	9,7	8,5
412	11,0	10,1	10,1	8,9
427	11,4	10,6	10,4	9,3
442	11,9	11,0	10,8	9,7
457	12,4	11,6	11,2	10,1
472	12,9	12,1	11,6	10,5
487	13,6	12,7	12,0	11,0
502	14,3	13,3	12,5	11,5
517	15,2	14,0	13,1	12,1
532	16,5	14,7	13,7	12,6
547	18,7	15,6	14,5	13,3
562	24,5	16,6	15,5	13,9

Tabla 50: Viscosidad dinámica de vapor saturado SRK-PR.

VISCOSIDAD DE VAPOR DE MEZCLA [Pa.s] $\times 10^6$			
T [K]	SRK-PR UNISIM	T [K]	SRK-PR DWSIM
300	6,5	309	7,9
430	10,0	422	10,8
443	10,4	441	11,3
456	10,8	455	11,7
469	11,3	467	12,0
482	11,8	478	12,4
495	12,4	495	13,0
508	13,0	509	13,6
521	13,8	522	14,2
534	14,7	537	15,2
547	15,9	542	15,6
560	17,6	559	17,5

Tabla 51: Viscosidad de vapor de mezcla SRK-PR.

7.5.7. Datos de entalpía específica.

7.5.7.1. Benceno PR.

T [K]	BENCENO ENTALPÍA ESPECÍFICA [kJ.kg ⁻¹]			
	UNISIM		DWSIM	
	LIQUIDO	VAPOR	LÍQUIDO	VAPOR
262	590	1027	-469	-36
277	611	1041	-448	-22
292	633	1056	-426	-7
307	656	1071	-403	9
322	680	1087	-380	25
337	705	1104	-355	42
352	731	1122	-329	60
367	758	1140	-302	78
382	786	1158	-273	97
397	815	1177	-244	115
412	845	1196	-214	134
427	877	1215	-182	153
442	910	1234	-149	173
457	945	1252	-114	191
472	981	1270	-78	210
487	1019	1287	-40	227
502	1059	1303	1	244
517	1102	1317	44	259
532	1149	1328	92	270
547	1204	1333	147	276
562	1293	1303	261	261

Tabla 52: Benceno entalpía específica PR.

7.5.7.2. Tolueno PR.

T [K]	TOLUENO ENTALPÍA ESPECÍFICA [Kj.kg ⁻¹]			
	UNISIM		DWSIM	
	LIQUIDO	VAPOR	LÍQUIDO	VAPOR
292	132	536	-413	-7
307	155	553	-389	10
322	180	571	-365	28
337	205	589	-339	46
367	259	628	-285	85
382	287	648	-257	106
412	347	690	-196	148
427	379	712	-165	170
442	412	734	-132	191
457	445	756	-98	213
472	481	777	-62	235
487	517	799	-26	256
502	555	820	13	277
532	637	860	95	318
562	730	893	189	355
592	870	880	387	387

Tabla 53: Tolueno entalpía específica PR.

ENTALPIA DE LÍQUIDO DE MEZCLA				ENTALPIA DE VAPOR DE MEZCLA			
UNISIM		DWSIM		UNISIM		DWSIM	
T [K]	H _L [kJ.kg ⁻¹]	T [K]	H _L [kJ.kg ⁻¹]	T [K]	H _V [kJ.kg ⁻¹]	T [K]	H _V [kJ.kg ⁻¹]
300	374	301	-405	300	783	310	13
314	396	354	-324	314	798	344	53
327	418	393	-243	327	814	399	125
341	441	422	-183	341	830	427	164
354	465	442	-140	354	847	447	190
368	489	457	-105	368	864	462	211
381	515	470	-75	381	881	474	228
395	541	481	-48	395	899	485	242
408	568	499	-1	408	918	494	255
435	625	514	41	422	936	502	265
462	686	527	78	435	954	510	275
489	752	539	114	462	991	530	298
516	824	550	149	489	1027	541	309
543	905	559	183	543	1089	552	317
570	1007	568	220	570	1098	569	322

Tabla 54: Entalpías de mezcla.

7.5.8. Datos de capacidad calorífica

7.5.8.1. Benceno SRK-PR.

T [K]	BENCENO CAPACIDAD CALORÍFICA [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹] X10 ²			
	LÍQUIDO		VAPOR	
	UNISIM	DWSIM	UNISIM	DWSIM
262	136	129	90	91
412	207	200	152	153
427	215	209	159	160
442	225	219	166	167
457	236	230	174	175
472	249	244	183	184
487	265	260	194	195
502	286	282	208	209
517	318	315	230	229
532	377	376	271	267
547	539	550	391	371
562	43682	1828	41872	1827

Tabla 55: Benceno capacidad calorífica SRK-PR.

7.5.8.2. Tolueno SRK-PR.

T [K]	TOLUENO CAPACIDAD CALORÍFICA [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹] X10 ²			
	LÍQUIDO		VAPOR	
	UNISIM	DWSIM	UNISIM	DWSIM
292	153	146	110	111
427	214	207	164	165
442	221	215	170	171
457	230	224	176	178
472	239	233	183	185
487	249	244	191	192
502	261	256	199	201
517	276	271	209	212
532	296	292	223	225
547	327	323	243	244
562	382	384	281	272
577	535	665	395	318
591,7	39668	-	37978	383

Tabla 56: Tolueno capacidad calorífica SRK-PR.

7.5.8.3. Mezcla.

CAPACIDAD CALORÍFICA DE VAPOR DE MEZCLA						
DWSIM				UNISIM		
SRK		PR		SRK		PR
T [K]	C_{PV} [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	T [K]	C_{PV} [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	T [K]	C_{PV} [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	C_{PV} [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
310	1,15	309	1,14	300	1,10	1,10
428	1,63	429	1,63	354	1,32	1,32
463	1,78	463	1,78	408	1,53	1,53
486	1,90	486	1,91	462	1,77	1,77
504	2,01	504	2,03	489	1,92	1,91
519	2,13	519	2,16	516	2,14	2,12
531	2,26	532	2,33	530	2,30	2,29
543	2,40	543	2,56	543	2,58	2,55
553	2,58	553	2,94	557	3,15	3,12
562	2,81	563	3,67	563	3,81	3,76
570	3,07	571	5,83	570	5,48	5,43

Tabla 57: Capacidad calorífica de vapor de mezcla.

CAPACIDAD CALORÍFICA DE LÍQUIDO DE MEZCLA						
DWSIM				UNISIM		
SRK		PR		SRK		PR
T [K]	C_{PL} [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	T [K]	C_{PL} [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	T	C_{PL} [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	C_{PL} [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
302	1,51	301	1,48	300	1,60	1,55
423	2,07	423	2,06	354	1,84	1,79
457	2,26	458	2,27	408	2,09	2,04
481	2,41	482	2,45	435	2,23	2,19
499	2,54	500	2,63	462	2,40	2,36
515	2,66	516	2,84	489	2,62	2,57
528	2,79	529	3,09	516	2,94	2,89
540	2,92	540	3,43	543	3,63	3,57
551	3,06	551	3,95	556	4,46	4,39
560	3,22	561	4,92	566	6,18	6,10
569	3,40	570	7,52	570	7,93	7,86

Tabla 58: Capacidad calorífica de líquido de mezcla.