

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales

Doctorado en Ciencias de la Ingeniería

Tesis Doctoral



Modelado termodinámico en sistemas parafínicos
incluyendo fases sólidas

Autora: Ing. Química Natalia Giselle Tassin

Director: Dr. Martin Cismondi Duarte

Marzo de 2020

Modelado termodinámico en sistemas parafínicos incluyendo fases sólidas

por

Ing. Química Natalia Giselle Tassin

Dr. Martin Cismondi Duarte
Director

COMISIÓN ASESORA:

Dra. Sabrina Belén Rodríguez Reartes
PLAPIQUI-UNS

Dra. Raquel Evangelina Martini
FCEFyN – UNC

Dr. Martin Cismondi Duarte
FCEFyN – UNC

Esta Tesis fue enviada a la Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba para cumplimentar los requerimientos de obtención del grado académico de Doctora en Ciencias de la Ingeniería.

Córdoba, Argentina

Marzo de 2020

RESUMEN

En la industria del petróleo la precipitación de parafinas ocasiona frecuentemente problemas operativos. Poder predecir las condiciones que promueven la precipitación, es decir, el equilibrio entre fases fluidas y sólidas permitiría evitar su aparición y mitigar sus efectos. El petróleo es una mezcla multicomponente compleja formada principalmente por hidrocarburos, pero su estudio simplificado es posible a partir de “mezclas modelo o fluidos sintéticos” de composición conocida, siendo las mezclas binarias las más simples a ser consideradas ya que resultan una base para estudios multicomponente. Por lo tanto, resulta fundamental contar con un modelo termodinámico confiable capaz de representar apropiadamente los patrones del comportamiento de fases observados en el laboratorio, para mezclas de n-alcenos fluidas y con presencia de fases sólidas.

Se ha detectado que en la literatura abierta no se encuentra disponible un modelo que considere el estudio sistemático integrado de los equilibrios fluidos y sólido-fluido en las mezclas de n-alcenos. En esta tesis se desarrolla un enfoque de modelado integral para estas mezclas que permite representar el comportamiento de fases en mezclas parafínicas considerando la presencia de fases fluidas y también de fases sólidas puras, en amplios rangos de temperatura, presión y composición. Se estudian los equilibrios termodinámicos que involucran sólo fases fluidas, y los que incluyen fases fluidas y sólidas, de las series homólogas binarias compuestas por metano, etano o propano con n-alcenos de mayor peso molecular; y los equilibrios que involucran fases fluidas de mezclas multicomponente formadas por n-alcenos. Cabe mencionar, que las mezclas parafínicas de interés para este trabajo resultan en general sistemas de gran asimetría en tamaño molecular, lo que justifica que para su estudio frecuentemente se considere la posibilidad de que sólo precipite a partir de ellas el compuesto pesado puro.

Para representar el comportamiento de las fases fluidas, en esta tesis se emplean las Ecuaciones de Estado (EdE) Peng-Robinson (PR) y Redlich-Kwong-Peng-Robinson (RKPR) generalizada. Se desarrollan correlaciones para los parámetros binarios de estas ecuaciones considerando información relevada para las series homólogas binarias de metano, etano, propano, butano y n-pentano, con n-alcenos superiores. En tanto que para representar el comportamiento de las fases sólidas puras se emplea un enfoque desarrollado previamente cuyos parámetros se correlacionan aquí como funciones del número de carbono del n-alceno en base a datos relevados de las curvas de fusión de los componentes pesados puros y a datos de equilibrio con

fase sólida relevados para las series homólogas binarias de metano, etano y propano, con n-alcenos. Para el cálculo de los equilibrios entre fases, se emplean algoritmos basados en métodos de continuación numérica, que permiten computar curvas de equilibrio bifásicas (fluido-fluido, sólido-fluido), trifásicas (líquido-líquido-vapor, sólido-fluido-fluido) y críticas altamente no lineales, así como también la obtención de puntos de coexistencia de cuatro fases (puntos cuádruples - Q); y de puntos críticos terminales. También se implementa una prueba de estabilidad local que permite determinar la estabilidad de los equilibrios calculados.

Los resultados obtenidos se presentan en proyecciones (PT, Txy) de las líneas de equilibrio univariantes y de los puntos invariantes del sistema binario (diagrama denominado “diagrama global de fases”). Esto permite analizar, para las mezclas binarias de interés, la progresión del comportamiento global de fases fluidas; así como la progresión cuando se incluyen fases sólidas, y comparar los resultados con los observados experimentalmente. Además, se generan cortes isopléticos, isobáricos e isotérmicos. En particular, para mezclas sintéticas multicomponente formadas principalmente por alcanos normales, pero también por algunos ramificados, se analiza el comportamiento obtenido con los modelos de fases fluidas (PR y RKPR) con el fin de evaluar la capacidad predictiva de las correlaciones desarrolladas. Tales resultados se presentan mediante diagramas ternarios a temperatura y presión constante (denominados triángulos de Gibbs), envolventes de fases y diagramas de fracción de volumen de líquido condensado versus presión (curvas de condensación retrógrada).

Los resultados obtenidos evidencian, en general, una mejor capacidad predictiva de los equilibrios fluidos con la EdE RKPR; así como también de los equilibrios sólido-fluido cuando se asocia esta EdE a la expresión de la fugacidad del sólido empleada. En particular, para los sistemas más asimétricos, se ha observado que la EdE PR no puede representar bien el efecto de la dilución de la parafina sobre las temperaturas de saturación sólido-líquido (análogo a la “temperatura de aparición de parafina – o *wax appearance temperature*, WAT, en inglés-medida para fluidos de reservorio) mientras que esta limitación es claramente superada por la EdE RKPR.

Palabras clave: parafinas, precipitación, modelado termodinámico, equilibrios entre fases a altas presiones, equilibrios entre fases fluido-sólido, equilibrios fluido-fluido, sistemas binarios, sistemas multicomponente, n-alcenos, series homólogas, metano + n-alcenos, etano + n-

alcanos, propano + n-alcanos, ecuaciones de estado, EdE PR, EdE RKPR, correlaciones, parámetros de interacción.

ABSTRACT

In the oil industry, wax precipitation often causes operational problems. Being able to predict the conditions that promote precipitation, that is, the equilibrium between fluid and solid phases would allow to avoid its appearance and mitigate its effects. Oil is a complex multi-component mixture mainly formed by hydrocarbons, but its simplified study is possible from "model mixtures or synthetic fluids" of known composition, with binary mixtures being the simplest to be considered as they are a basis for multi-component studies. Therefore, it is essential to have a reliable thermodynamic model capable of properly representing the phase behavior patterns observed in the laboratory, for fluid n-alkane mixtures and with the presence of solid phases.

It has been found that a model that considers the integrated systematic study of fluid and solid-fluid balances in n-alkane mixtures is not available in the open literature. This thesis develops a comprehensive modeling approach for these mixtures that allows to represent the behavior of phases in paraffinic mixtures considering the presence of fluid phases and also of pure solid phases, in wide temperature, pressure and composition ranges. Thermodynamic equilibria involving only fluid phases, and those including fluid and solid phases, of the homologous binary series composed by methane, ethane or propane with n-alkanes of higher molecular weight are studied; and equilibria involving fluid phases of multi-component mixtures formed by n-alkanes. It should be mentioned that the paraffinic mixtures of interest for this work generally result in systems of large asymmetry in molecular size, which justifies considering that only the pure heavy compound will precipitate.

To represent the behavior of the fluid phases, in this thesis are used the Peng-Robinson (PR) and Generalized Redlich-Kwong-Peng-Robinson (RKPR) Equations of State (EoS). In order to set the Correlations are developed for the binary parameters of these equations considering gathered information for the homologous binary series of methane, ethane, propane, butane and n-pentane, with higher molecular weight n-alkanes. Furthermore, to represent the behavior of the pure solid phases, a previously developed approach is used whose parameters are correlated here as functions of the n-alkane carbon number based on collected data of the melting curves of pure heavy components; and on solid phase equilibrium data collected for the homologous binary series of methane, ethane and propane, with n-alkanes. For the calculation of phase equilibrium between phases, algorithms based on numerical continuation methods are used, which allow to compute binary phase equilibrium curves (fluid-fluid, solid-fluid), three-phasic

curves (liquid-liquid-steam, solid-fluid-fluid) and highly nonlinear critical curves, as well as obtaining four-phase coexistence points (quad points - Q); and critical end points. A local stability test is also implemented to determine the stability of calculated equilibria.

The obtained results are presented in projections (PT, Txy) of the equilibrium univariant lines and of the invariant points of the binary system (diagram called "global phase diagram"). This allows to analyze the progression of the global fluid phase behavior for the binary mixtures of interest; as well as the progression when solid phases are included and to compare the results with those experimentally observed. In addition, isoplethic, isobaric and isothermal cuts are generated. In particular, for multi-component synthetic mixtures mainly formed by normal alkanes, but also by some branched, the behavior obtained with the fluid phase models (PR and RKPR) is analyzed in order to evaluate the predictive capacity of the developed correlations. Such results are presented by ternary diagrams at constant temperature and pressure (called Gibbs triangles), phase envelopes, and fractional condensed liquid volume diagrams versus pressure (retrograde condensation curves).

The obtained results show, in general, a better predictive capacity of fluid equilibria with RKPR EoS; as well as of solid-fluid equilibria when this EoS is associated with the use of a solid fugacity expression. In particular, for the more asymmetric systems, it has been observed that PR EoS cannot properly represent the paraffin dilution effect on the solid-liquid saturation temperatures (analogous to the *wax appearance temperature*, WAT, measurement for reservoir fluids) while this limitation is clearly exceeded by the RKPR EoS.

Keywords: wax, precipitation, thermodynamic modeling, fluid phase equilibria at high pressures, fluid-solid equilibria, fluid-fluid equilibria, binary systems, multi-component systems, n-alkanes, homologous series, methane + n-alkanes, ethane + n-alkanes, propane + n-alkanes, equations of state, PR EoS, RKPR EoS, correlations, interaction parameters.

RESUMO

Na indústria do petróleo, a precipitação de parafina frequentemente causa problemas operacionais. Conseguir prever as condições que promovem esta precipitação, ou seja, o equilíbrio entre as fases fluida e sólida permitiria evitar sua formação e mitigaria seus efeitos. O petróleo é uma mistura multicomponente complexa composta principalmente por hidrocarbonetos, mas seu estudo simplificado é possível a partir de “misturas modelo ou fluidos sintéticos” de composição conhecida, sendo as misturas binárias as mais simples de serem consideradas, desde que elas são uma base para estudos multicomponentes. Portanto, é essencial ter um modelo termodinâmico confiável, capaz de representar adequadamente os padrões de comportamento das fases observadas no laboratório, para misturas de n-alcenos fluidas e com a presença de fases sólidas.

Foi detectado que, na literatura aberta, não existe um modelo que considere o estudo sistemático integrado dos equilíbrios fluidos e sólido-fluido em misturas de n-alcenos. Nesta tese, é desenvolvida uma abordagem de modelagem integral para essas misturas, que permite representar o comportamento de fases em misturas parafínicas considerando a presença de fases fluidas e de fases sólidas puras, em amplas faixas de temperatura, pressão e composição. São estudados equilíbrios termodinâmicos que envolvem apenas fases fluidas, e aqueles que incluem fases fluidas e sólida, das séries homólogas binárias compostas por metano, etano ou propano com n-alcenos de maior peso molecular; e equilíbrios que envolvem fases fluidas de misturas multicomponentes formadas por n-alcenos.

Vale ressaltar que as misturas parafínicas de interesse para este trabalho são, em geral, sistemas de grande assimetria em tamanho molecular, o que justifica que para seu estudo, seja frequentemente considerada a possibilidade de que apenas compostos pesados puros sejam precipitados.

Para representar o comportamento das fases fluidas, nesta tese são utilizadas as Equações de Estado (EdE) Peng-Robinson (PR) e Redlich-Kwong-Peng-Robinson (RKPR) generalizada. São desenvolvidas correlações para os parâmetros binários dessas equações, considerando informação pesquisada para as séries homólogas binárias de metano, etano, propano, butano e n-pentano, com n-alcenos superiores. Enquanto, para representar o comportamento das fases sólidas puras, é utilizada uma abordagem desenvolvida anteriormente cujos parâmetros são

correlacionados aqui como funções do número de carbono do n-alcano com base nos dados coletados das curvas de fusão dos componentes pesados puros; e nos dados de equilíbrio com a fase sólida pesquisados para as séries binárias homólogas de metano, etano e propano, com n-alcenos. Para o cálculo do equilíbrio entre fases, são utilizados algoritmos baseados em métodos de continuação numérica, que permitem calcular curvas de equilíbrio bifásicas (fluido-fluido, fluido sólido), trifásicas (vapor-líquido-líquido, sólido-fluido-fluido) e críticas altamente não lineares, além de obter pontos de coexistência de quatro fases (pontos quádruplos - Q); e pontos críticos terminais. Um teste de estabilidade local também é implementado para determinar a estabilidade dos equilíbrios calculados.

Os resultados obtidos são apresentados em projeções (PT, Txy) das linhas de equilíbrio univariantes e dos pontos invariantes do sistema binário (diagrama denominado “diagrama de fase global”). Isso permite analisar, para as misturas binárias de interesse, a progressão do comportamento global das fases fluidas; bem como a progressão quando as fases sólidas são incluídas, e comparar os resultados com os observados experimentalmente. Além disso, são gerados cortes isopléticos, isobáricos e isotérmicos. Em particular, para misturas sintéticas multicomponentes formadas principalmente por alcanos normais, mas também por alguns ramificados, analisa-se o comportamento obtido com os modelos de fases fluidas (PR e RKPR) para avaliar a capacidade preditiva das correlações desenvolvidas. Tais resultados são apresentados por diagramas ternários em temperatura e pressão constantes (chamados triângulos de Gibbs), envelopes de fases e diagramas de fração de volume de líquido condensado versus pressão (curvas de condensação retrógrada).

Os resultados mostram, em geral, uma melhor capacidade preditiva dos equilíbrios de fluidos com a EdE RKPR; bem como dos equilíbrios sólido-fluido quando esta EdE está associada com a expressão da fugacidade do sólido usada. Em particular, para os sistemas mais assimétricos, tem-se observado que a EdE PR não pode representar bem o efeito da diluição da parafina sobre as temperaturas de saturação sólido-líquido (análogo à "temperatura de aparência de parafina" - ou *wax appearance temperature*, WAT, em Inglês - medida para fluidos de reservatório) enquanto esta limitação é claramente superada pela EdE RKPR.

Palavras-chave: parafinas, precipitação, modelagem termodinâmica, equilíbrios de fase a altas pressões, equilíbrios de fase fluido-sólido, equilíbrios fluido-fluido, sistemas binários, sistemas multicomponentes, n-alcenos, séries homólogas, metano + n-alcenos, etano + n-alcenos ,

propano + n-alcenos, equações de estado, EdE PR, EdE RKPR, correlações, parâmetros de interação.

INDICE GENERAL

CONTENIDO

Resumen.....	i
Abstract.....	iv
Resumo	vi
INDICE GENERAL.....	ix
Parte I. Introducción	1
Capítulo 1. Introducción general	2
1.1. Introducción	2
1.2. Objetivos	4
1.3. Organización de la tesis	5
Capítulo 2: Comportamiento de fases en sistemas binarios asimétricos	7
2.1. Introducción	7
2.2. Importancia del comportamiento de fases a altas presiones de sistemas binarios	7
2.3. Diagramas de comportamiento global de fases fluidas en sistemas binarios	12
2.4. Efecto de la asimetría molecular en el comportamiento global de fases	22
2.5. Equilibrio termodinámico de fases fluidas con sólidos puros en sistemas binarios asimétricos	23
2.6. Comportamiento experimental del equilibrio entre fases en series homólogas	32
2.7. Conclusiones	38
Capítulo 3: Modelado termodinámico de sistemas binarios asimétricos	39

3.1. Introducción	39
3.2. Cálculo del equilibrio entre fases	40
3.3. Modelado de fases fluidas en mezclas asimétricas.....	41
3.4. Modelado de fases sólidas en mezclas asimétricas	48
3.5. Conclusiones	53
Parte II. Modelado termodinámico de equilibrios fluidos en sistemas binarios y multicomponente	54
Capítulo 4: Modelado termodinámico del equilibrio entre fases fluidas de sistemas binarios formados por n-alcanos	55
4.1. Introducción-Motivación	55
4.2. Metodología y estrategia de parametrización propuesta.....	58
4.3. Resultados y discusión.....	68
4.4. Conclusiones	100
Capítulo 5. Evaluación y análisis de la capacidad predictiva de las correlaciones propuestas para las EdEs RKPR y PR para modelar el equilibrio fluido de mezclas multicomponente	103
5.1. Introducción	103
5.2. Predicciones con <i>RKPR2015</i> y <i>PR2015</i>	104
5.3. Predicciones con <i>RKPR2018</i> y <i>PR2018</i>	144
5.4. Conclusiones	164
Parte III: Modelado termodinámico de equilibrios sólido-fluido en compuestos puros y sistemas binarios	165
Capítulo 6. Modelado de equilibrios sólido-fluido para n-alcanos puros	166

6.1. Introducción	166
6.2. Metodología	166
6.3. Resultados y discusión.....	176
6.4. Conclusiones	179
Capítulo 7. Modelado termodinámico del equilibrio fluido-sólido de mezclas binarias formadas por metano + n-alcenos.....	180
7.1. Introducción	180
7.2. Metodología	182
7.3. Resultados y discusión.....	184
7.4. Conclusiones	208
Capítulo 8. Modelado termodinámico del equilibrio fluido-sólido de mezclas binarias formadas por etano o propano + n-alcenos	209
8.1. Introducción	209
8.2. Metodología	209
8.3. Resultados y discusión.....	210
8.4. Conclusiones	253
Parte IV: Conclusiones	255
Capítulo 9. Conclusiones generales y trabajo a futuro	256
9.1. Conclusiones	256
9.2. Trabajo a futuro.....	260
Referencias.....	262
Anexos	283

Anexo A.....	284
Referencias de Anexo A.....	300
Anexo B.....	308
Referencias de Anexo B.....	329
Anexo C.....	332
Referencias de Anexo C.....	345
Anexo D.....	347
Referencias de Anexo D.....	355

PARTE I. INTRODUCCIÓN

Capítulo 1. Introducción general

1.1. Introducción

La mayoría de los fluidos de reservorio contienen compuestos parafínicos, es decir n-alcanos de cadena larga (típicamente en el rango de C20-C50) que, a bajas temperaturas pueden precipitarse y separarse como una fase “parafínica”. Dado que las temperaturas a las que se produce este fenómeno se encuentran en el rango de temperaturas encontradas en la producción o transporte de estos fluidos, los problemas relacionados con la formación de aglomerados de parafinas adquieren una importancia relevante. La deposición de estas ceras en las paredes de la tuberías de los equipos de producción, así como a lo largo de las líneas de flujo, resulta en una reducción del caudal o en un aumento en la caída de presión; y si el fenómeno no se detiene, puede obstruirlas completamente ocasionando importantes problemas técnico-operativos y pérdidas económicas [1].

Si bien ambos términos, precipitación y deposición, pueden encontrarse en ocasiones utilizados indistintamente, la diferencia entre ambos está bien definida. La precipitación de parafinas es la formación de una fase sólida a partir de la fase líquida en fluidos de reservorio debido al cambio en alguna/s de las variables termodinámicas (presión, temperatura y composición). Sin embargo, la deposición se caracteriza por la formación y el crecimiento de una capa sólida sobre una determinada superficie (por ejemplo, las paredes de las tuberías de los equipos de producción, las líneas de flujo, etc), principalmente a través de la hidrodinámica del flujo y las interacciones sólido-sólido y sólido-superficie [2]. Por lo tanto, la precipitación es una condición necesaria pero no suficiente para que ocurra el fenómeno de deposición de parafinas, ya que la precipitación de las mismas se puede describir mediante la termodinámica del equilibrio entre fases, mientras que la deposición incluye además mecanismos que dependen de las características de la superficie, el comportamiento de fases, el régimen de flujo y su reología [3]. Cabe mencionar que el presente trabajo se centra en el estudio del fenómeno de precipitación de parafinas, descrito mediante la termodinámica del equilibrio entre fases, y no abarca sus mecanismos de deposición.

En este contexto la industria requiere evitar la precipitación de parafinas o alternativamente, saber dónde y cuándo tomar acciones remediadoras. Para ello, es necesario conocer el equilibrio termodinámico entre las fases de estos sistemas, más precisamente entre la fase sólida que contiene parafinas, y la/s fase/s fluida/s (líquido o gas), es decir tener el conocimiento de las condiciones de composición, temperatura y presión que conducirán a la sobresaturación del fluido y en consecuencia a la precipitación de estos compuestos de alto peso molecular.

Un modelo adecuado para representar los diferentes equilibrios sólido-fluido de un sistema multicomponente (como son los fluidos de reservorio) debe ser capaz de reproducir el comportamiento experimental de los subsistemas binarios que lo componen como condición deseada. Estudios preliminares del equilibrio entre fases de mezclas binarias asimétricas [4–8], tales como aquellas que involucran una parafina de cadena larga y un compuesto volátil, demuestran la importancia de su estudio para la comprensión del fenómeno de precipitación de parafinas en fluidos de reservorio porque estas mezclas presentan un comportamiento de fases complejo [9]. Esto hace que el modelado del comportamiento de fases fluido-fluido y sólido-fluido, en amplios rangos de condiciones de presión, composición y temperatura, sea una tarea desafiante [10].

En este trabajo de tesis doctoral se estudian los equilibrios termodinámicos fluido-fluido y fluido-sólido de las series homólogas de sistemas binarios compuestos por metano, etano y propano con n-alcenos de mayor peso molecular y también mezclas multicomponente formadas por n-alcenos. Debido a sus grandes desviaciones respecto del comportamiento ideal a presiones elevadas, una adecuada representación del comportamiento de fases en las mezclas binarias es fundamental para poder luego modelar el comportamiento de fases de las mezclas multicomponente de n-alcenos.

En cuanto a la descripción del comportamiento de fases de los fluidos de reservorio, se sabe que la mayoría de los cálculos PVT realizados para mezclas de petróleo y gas se basan en ecuaciones cúbicas de estado [1] por su simplicidad. Por ello, en este trabajo se emplean las Ecuaciones de Estado (EdE) Peng-Robinson [11] y Redlich-Kwong-Peng-Robinson generalizada [12] para representar a las fases fluidas. Se utilizan y analizan los desempeños de correlaciones de parámetros desarrolladas en esta tesis [13] y de

correlaciones previas [14]. Tales correlaciones abarcan a las series binarias de n-alcános con metano, etano, propano, butano y n-pentano como el compuesto más volátil.

Para el modelado de la fase s3lida se emplea un enfoque desarrollado previamente [15,16] que presta especial atenci3n a la reproducci3n de las curvas de fusi3n de los componentes pesados puros en un amplio rango de condiciones. En este enfoque de modelado se acopla una ecuaci3n de estado, de la familia de van der Waals, para la descripci3n de las fases fluidas del sistema, y una expresi3n matemática adicional para describir la fugacidad de la fase s3lida, la cual se considera formada por el compuesto pesado puro. Esta suposici3n es adecuada para el caso de mezclas binarias asimétricas.

Una vez que se ha seleccionado un modelo termodinámico, el cálculo de las líneas de equilibrio fluido-fluido-s3lido o fluido-s3lido puede presentar ciertos desafíos. Se aborda este problema utilizando métodos de continuaci3n numérica en algoritmos de cálculo desarrollados en trabajos anteriores [10,17].

1.2. Objetivos

El objetivo general del presente trabajo consiste en contribuir al conocimiento teórico del comportamiento de fases de sistemas binarios y multicomponente asimétricos en amplios rangos de temperatura, presi3n y composici3n, teniendo en cuenta la formaci3n de fases fluidas y fases s3lidas puras para, de esta manera, contribuir al entendimiento del fenómeno de precipitaci3n de parafinas en la industria, como así también a su correlaci3n y predicci3n.

1.2.1. Objetivos específicos

En cuando al modelado del equilibrio entre fases fluidas:

- Desarrollar correlaciones predictivas para los parámetros de las ecuaciones de estado PR y RKPR, prestando atenci3n a la reproducci3n de propiedades volumétricas y a la performance posterior de su aplicaci3n al modelado con fases s3lidas de sistemas binarios formados por n-alcános con foco en series hom3logas.
- Estudiar la capacidad predictiva de estos modelos termodinámicos para reproducir equilibrios fluido-fluido en sistemas multicomponente.

En cuanto al modelado del equilibrio entre fases fluidas y sólidas puras:

- Generar una base de datos de la información disponible en la literatura relacionada al estudio experimental del equilibrio entre fases fluidas y sólidas en n-alcános puros y mezclas binarias de n-alcános (metano, etano y propano con n-alcános superiores).
- Desarrollar correlaciones de los parámetros asociados a los compuestos puros del enfoque seleccionado para modelar los equilibrios sólido-fluido.
- Desarrollar una correlación del parámetro asociado a la mezcla binaria del enfoque seleccionado para modelar los equilibrios sólido-fluido con foco en series homólogas de metano, etano y propano con n-alcános superiores.
- Establecer la estabilidad termodinámica de los equilibrios sólido-fluido calculados.
- Estudiar la capacidad del modelo para predecir los equilibrios sólido-fluido de sistemas binarios asimétricos formados por n-alcános.

1.3. Organización de la tesis

La presente tesis está organizada en cuatro partes. En la “Parte I: Introducción” (Caps. 1-3) se revisan los conceptos termodinámicos aplicables a este trabajo. De esta manera, se da un marco propicio para el desarrollo posterior de las Partes II y III. En el Capítulo 2 se describe y discute el comportamiento global de fases fluidas en sistemas binarios. Posteriormente se incluye un análisis de las alteraciones topológicas que sufren estos diagramas globales de fases por la aparición de fases sólidas puras. También se reseñan los comportamientos experimentales de las series homólogas que son de interés en esta tesis. En el Capítulo 3 se describen los modelos de Ecuaciones de Estado (EdE) utilizados en esta tesis para representar el comportamiento de las fases fluidas. Se hace especial énfasis en las ecuaciones de estado cúbicas por ser modelos relativamente simples y consistentes, que capturan apropiadamente el comportamiento cualitativo observado del equilibrio entre fases fluidas, en amplios rangos de condiciones y para sistemas de moderada asimetría. Luego, se describen y reseñan los modelos termodinámicos que involucran a las fases sólidas.

En la “Parte II: Modelado termodinámico de equilibrios fluidos en sistemas binarios y multicomponente” (Caps. 4 y 5) se introducen los modelos termodinámicos y métodos de cálculo específicos empleados en el presente trabajo, junto a los resultados obtenidos para el modelado del equilibrio entre fases fluidas de los sistemas de interés. Se hace especial foco en los sistemas binarios compuestos por n-alcenos (Capítulo 4) y en los sistemas multicomponente con composiciones conocidas similares a las encontradas en los fluidos de reservorios de petróleo y gas (fluidos sintéticos, Capítulo 5).

En la “Parte III: Modelado termodinámico de equilibrios sólido-fluido en compuestos puros y sistemas binarios” (Caps. 6 - 8) se realiza una descripción similar a la Parte II, pero esta vez teniendo en cuenta los modelos termodinámicos y métodos de cálculo específicos empleados para el modelado del equilibrio entre fases sólido-fluido de los sistemas binarios de interés pertenecientes a las series homólogas metano, etano y propano con n-alcenos así como también las curvas de fusión de n-alcenos puros.

Por último, en la “Parte IV: Conclusiones” (Capítulo 9) se recopilan las conclusiones más relevantes y se sugieren diferentes líneas posibles de investigación y temas de trabajo futuro derivados del presente trabajo de tesis.

Capítulo 2: Comportamiento de fases en sistemas binarios asimétricos

2.1. Introducción

En este capítulo, se describen los conceptos relacionados al comportamiento de fases en sistemas binarios con asimetría, los cuales serán necesarios para el desarrollo y comprensión de esta tesis

Primero, se introduce el comportamiento global de fases fluidas en sistemas binarios, según la clasificación adoptada como referencia en esta tesis, de van Konynenburg & Scott [18]. Más tarde se analizan las alteraciones topológicas que sufren estos diagramas cuando se tienen en cuenta la presencia de fases sólidas puras en las mezclas binarias y se explica en detalle la clasificación de Yamamoto y colaboradores [19] tomada como referencia para capítulos posteriores. Si bien las mezclas binarias son las más simples, su comportamiento no es trivial y su conocimiento aporta datos útiles al estudio y al modelado de mezclas multicomponente.

Posteriormente, se describe la evolución del comportamiento experimental global de fases observado en las series homólogas metano + n-alcanos; etano + n-alcanos y propano + n-alcanos; series de interés de estudio en esta tesis por su aplicación al estudio de fluidos de reservorio (compuestos en gran medida por n-alcanos y gases livianos).

2.2. Importancia del comportamiento de fases a altas presiones de sistemas binarios

El estudio del comportamiento a altas presiones de mezclas multicomponente tiene muchas aplicaciones. Hay relativamente pocos sistemas puros naturales, y aunque el comportamiento de fases de las sustancias puras es importante desde un punto de vista teórico y práctico, sólo representa el comportamiento límite de las mezclas multicomponente. Las interacciones entre moléculas diferentes generan una amplia variedad de comportamientos de fases que no se observan en fluidos puros. Esto tiene

importantes implicaciones para numerosos procesos industriales, el almacenamiento y transporte de fluidos y la recuperación mejorada de petróleo [20].

La mayor parte del trabajo experimental y teórico se ha concentrado en mezclas binarias [4–8]. El estudio de las mezclas binarias es valioso en la comprensión del comportamiento de las mezclas multicomponente porque aclara el rol que toman las interacciones entre moléculas diferentes. A medida que aumenta el número de componentes (como en los fluidos de reservorio por ejemplo), el comportamiento de fases del sistema se ve influenciado y determinado progresivamente por este tipo de interacciones. En la mayoría de los casos, sólo es necesario considerar interacciones de tipo binarias porque el efecto de tres o más interacciones entre compuestos diferentes suele ser comparativamente pequeño.

Para comprender los procesos que involucran a fluidos en un amplio rango de condiciones de temperatura, presión y composición; es necesario conocer y entender íntegramente los diagramas de fases. Estos son herramientas útiles para diseñar cualquier proceso que involucre separación, reacción, flujo de fluidos, etc.

Un diagrama de fases, es una representación de los diferentes tipos de equilibrios entre fases en el espacio de sus variables Presión-Temperatura-composición (PTx). Como punto de partida hacia la comprensión de este tipo de diagramas, tomaremos la clásica regla de las fases de Gibbs, la cual nos indica el número de grados de libertad que se deben fijar para establecer el grado intensivo del equilibrio. La misma es:

$$F = C + 2 - P \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde C, es el número de componentes; P es el número de fases y F es el número de grados de libertad. La regla de las fases de Gibbs surge de considerar las ecuaciones que se cumplen en el equilibrio multifásico en mezclas multicomponente.

En ciertos casos, se deben tener en cuenta relaciones especiales entre las variables, es decir que si se imponen restricciones adicionales, la regla de las fases de Gibbs se transforma en una regla más general que tiene la forma [21]:

$$F = C + 2 - P - S \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Donde S representa el número de restricciones adicionales. Esta regla es aplicable en ausencia de reacción química.

Desde un punto de vista algebraico, la regla de las fases no es más que la diferencia entre el número total de variables intensivas del sistema y el número de ecuaciones (independientes) que las relacionan. Puede ser utilizada para clasificar a los diferentes tipos de sistemas y equilibrios. Considerando la Ec. 2.1 y sabiendo que el mínimo número de fases es $P = 1$, por lo tanto el máximo número de grados de libertad (F) es:

$$F_{max} = C + 1 \quad (\text{Ec. 2.3})$$

La Ec. 2.3 da la dimensión del espacio necesario para representar el comportamiento de fases completo de un sistema con C componentes. Por ejemplo: para un sistema con un componente ($C = 1$), el máximo número de grados de libertad es dos ($F_{max} = 2$) y el comportamiento de fases puede ser representado en un plano PT (Presión-Temperatura). Si se considera un sistema binario con dos componentes ($C = 2$), el número máximo de grados de libertad es tres ($F_{max} = 3$). Es decir que se necesita de un espacio tridimensional PTX2 (Presión-Temperatura-Composición) para representar al sistema.

Un equilibrio con $F = 0$, es llamado invariante y se representa a través de un punto en el espacio; un equilibrio con $F = 1$ es monovariante o univariante y se representa a través de una línea; un equilibrio con $F = 2$ es bivariante y se representa a través de una región en un espacio bidimensional, etc. Como el mínimo valor de F es cero, se puede concluir a partir de la Ec. 2.1, que el máximo número de fases (P) que puede coexistir en un sistema con C componentes es:

$$P_{max} = C + 2 \quad (\text{Ec. 2.4})$$

El comportamiento de fases que presenta un compuesto puro aparece representado esquemáticamente en el diagrama Presión-Temperatura (PT) de la Fig. 2.1. Todo compuesto, mientras sea estable químicamente, muestra cualitativamente este diagrama. De acuerdo con la Ec. 2.1, el equilibrio trifásico en un compuesto puro es representado por un punto en el plano PT ($F = 0$), marcando condiciones únicas para la coexistencia de las tres fases. En la Fig. 2.1, los puntos de equilibrio trifásico son: el punto triple sólido-

líquido-vapor (SLV) y el sólido-sólido-líquido ($S^{\alpha}S^{\beta}L$). Donde S^{α} y S^{β} son modificaciones polimórficas del mismo compuesto sólido.

El equilibrio bifásico, ya sea por ejemplo líquido-vapor (LV), sólido-líquido (SL) o sólido-vapor (SV) aparece caracterizado por una línea en el plano PT ($F = 1$), entonces para el caso del equilibrio líquido-vapor por ejemplo, fijada la temperatura existe un solo valor de presión para el cual el vapor coexistirá en equilibrio con el líquido. Además, en este caso particular la temperatura deberá ser mayor que la del punto triple SLV (donde confluyen las tres líneas bifásicas, marcando las condiciones únicas de coexistencia de sólido, líquido y vapor) y menor que la del punto crítico, en el que ambas fases fluidas saturadas se vuelven la misma ($L = V$).

Las fases homogéneas (L, V, S^{α} y S^{β}) son representadas por una región en el plano PT ($F = 2$) para un compuesto puro. Las regiones de fase homogénea están separadas por las curvas de equilibrio entre las dos fases correspondientes y un punto triple se encuentra en la intersección de tres curvas bifásicas. El punto crítico ($L = V$) es invariante ($F = 0$), y en él las densidades de ambas fases fluidas saturadas (L y V) se igualan y ambas fases son indistinguibles una de la otra, mostrando continuidad entre las fases líquida y vapor. Sin embargo, la invarianza de este punto no puede obtenerse a través de la Ec. 2.2. (ni de la Ec. 2.1.). Para este caso particular, las ecuaciones que describen el estado crítico son: la ecuación que relaciona la presión con el volumen y la temperatura (Ec. 2.5), y las que corresponden a las derivadas primera y segunda de la presión respecto del volumen a la temperatura crítica igualadas a cero (Ecs. 2.6 y 2.7).

$$P = f(T, V) \quad (\text{Ec. 2.5})$$

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{T=T_c} = 0 \quad (\text{Ec. 2.6})$$

$$\left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_{T=T_c} = 0 \quad (\text{Ec. 2.7})$$

Para un compuesto puro, más allá del punto crítico, no puede existir equilibrio líquido-vapor. De esta manera un componente puro se puede considerar en estado supercrítico cuando la temperatura y presión se encuentran por encima de sus valores críticos (área sombreada en la Fig. 2.1).

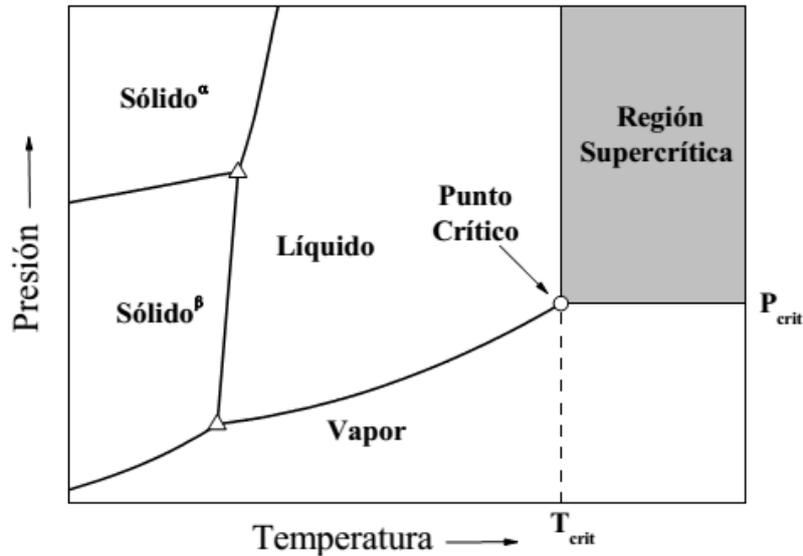


Figura 2.1. Diagrama de fases esquemático para un compuesto puro con dos formas polimórficas sólidas. Líquido = fase líquida, Vapor = fase vapor, Sólido^α y Sólido^β = formas sólidas del compuesto. T_{crit} , P_{crit} = temperatura y presión crítica del compuesto puro. La representación gráfica de esta figura sigue las convenciones de líneas y símbolos propuestas [22]. — Curvas de saturación, \circ Punto crítico del compuesto puro, Δ Punto triple del compuesto puro.

El comportamiento de fases de una mezcla binaria (donde $C = 2$), añade la composición como variable que transforma de manera continua el equilibrio desde un compuesto puro hasta el otro. El comportamiento de fases de estos sistemas es más complejo no sólo porque se necesitan tres dimensiones para representar el equilibrio (PTx), sino también porque el número de fases que pueden coexistir es mayor. De acuerdo con la regla de las fases de Gibbs (Ec. 2.1), al pasar de compuestos puros a mezclas binarias la coexistencia de tres fases y el estado de criticalidad pasan de estar representados por puntos a líneas ($F = 1$), mientras que para el equilibrio de dos fases tendremos regiones ($F = 2$) en lugar de líneas. También será posible la coexistencia de 4 fases, que quedará representada a través de un punto cuádruple ($F = 0$).

La observación experimental, acompañada por el modelado con ecuaciones de estado, ha demostrado que para las mezclas de dos componentes no existe una topología universal como para los compuestos puros, tal como se ha ilustrado con la Fig. 2.1., sino varias topologías cualitativamente diferentes. Esto se debe a que el tipo de comportamiento de fases esperado en una mezcla binaria depende de la asimetría molecular entre sus componentes. El término asimetría es utilizado para describir diferencias de tamaño y/o estructura molecular para moléculas funcionalmente similares, y/o diferencias de

polaridad o funcionalidad en moléculas de peso molecular comparable. A medida que la asimetría molecular del sistema aumenta, los puntos críticos de las especies puras generalmente se alejan en las proyecciones PT.

Antes de avanzar más en la clasificación del comportamiento de fases de mezclas binarias, analizamos aquí las razones que justifican su estudio. La alta presión se puede utilizar para aumentar la densidad de los fluidos y sus propiedades. Los procesos a alta presión y la extracción supercrítica dependen del control de la solubilidad de los compuestos a través de la manipulación de la temperatura y la presión. Los comportamientos de solubilidad siguen patrones claros que dependen de similitudes/diferencias en las propiedades termodinámicas y estructurales del soluto y el disolvente [9]. Se puede obtener un conocimiento significativo sobre las tendencias de solubilidad mediante el estudio de sistemas binarios y ternarios más simples. La solubilidad representa una condición de saturación; por lo tanto, la solubilidad se representa como un límite en un diagrama de fases. El estudio sistemático de los sistemas binarios y ternarios muestra que los límites de fase de los sistemas ternarios son intermedios a los sistemas binarios constitutivos, y muchas de las tendencias continúan en los sistemas multicomponente [23].

Los simuladores de procesos y los algoritmos permiten calcular los equilibrios de fases; sin embargo, la interpretación del comportamiento de fases resultante requiere del conocimiento general de las clases de comportamiento de fases presentadas a lo largo de este capítulo.

2.3. Diagramas de comportamiento global de fases fluidas en sistemas binarios

van Konynenburg y Scott [18], propusieron una clasificación del comportamiento de fases fluidas en amplios rangos de condiciones para sistemas con dos componentes. Estos autores identificaron diferentes tipos de diagramas que pueden ser obtenidos, al menos cualitativamente, con la ecuación de estado de van der Waals. Tal clasificación es ampliamente utilizada en la literatura y es la clasificación adoptada como referencia en esta tesis doctoral [18]. Este trabajo pionero fue un punto de partida para estudios

similares sobre este tema por otros investigadores [24–29], en donde utilizando ecuaciones de estado más complejas con diferentes reglas de mezclado se pudieron obtener otros tipos de comportamiento de fases [24–26,29]. Para profundizar acerca de este tema se recomienda la lectura de la Tesis Doctoral predecesora de Rodríguez Reartes [30]. Sin embargo, en la actualidad no existe evidencia experimental que respalde estos tipos de comportamiento de fases [31].

van Konynenburg y Scott distinguieron seis tipos de comportamiento de fases en sistemas binarios fluido-fluido de los cuales se tiene evidencia experimental. Los seis tipos de comportamiento de fases fluidas en esta clasificación han sido discutidos en detalle por van Pelt [29] en la literatura. van Konynenburg y Scott, además mostraron que estos tipos de comportamiento (excepto el *tipo VI*, que no se detalla aquí porque está asociado a sistemas binarios que poseen interacciones químicas específicas tales como puente hidrógeno y exceden al objeto de estudio del presente trabajo) pueden ser obtenidos con la ecuación de estado de van der Waals y reglas de mezclado cuadráticas, al menos cualitativamente. Las simples ecuaciones cúbicas de estado poseen la riqueza matemática para manifestar la mayor parte de los equilibrios de fase fluida (diagramas) observados en mezclas binarias no polares y ligeramente polares de no electrolitos.

En la práctica, se emplean principalmente diagramas bidimensionales para representar el equilibrio de fases, es decir, proyecciones del espacio tridimensional PTx en el cual queda descrito completamente el comportamiento de fases de estos sistemas. Las proyecciones más utilizadas son las de los estados monovariantes e invariantes en el plano PT, o secciones del espacio PTx manteniendo constante una o más variables.

La clasificación del comportamiento de fases fluidas se basa principalmente en el comportamiento característico de las diversas líneas críticas presentes en las mezclas binarias, y en la aparición de equilibrios trifásicos líquido-líquido-vapor. Es decir en el número y tipo de líneas univariantes y de puntos invariantes del sistema binario.

Las líneas de equilibrio univariantes dependen de un único grado de libertad ($F = 1$), mientras que los puntos invariantes no tienen grados de libertad ($F = 0$). Ejemplos para sistemas binarios, de líneas univariantes son las líneas críticas y las líneas de equilibrio trifásico; y, de puntos invariantes, los puntos críticos terminales (CEP, por sus siglas en

inglés *Critical End Point*) y los puntos crítico-azeotrópicos entre otros puntos azeotrópicos terminales [32].

Los diagramas de fases de las Figs. 2.2 a 2.6 pueden distinguirse según el número y tipo de líneas críticas y líneas líquido-líquido-vapor (LLV) ó, alternativamente, según el número y tipo de puntos críticos terminales (CEP por sus siglas en inglés *Critical End Point*) puntos donde terminan y coinciden una línea crítica y una trifásica, es decir donde coexisten una fase fluida crítica y una fase fluida no crítica (líquido o vapor). Un UCEP (*Upper Critical End Point*) señala la máxima temperatura de una línea de equilibrio trifásico LLV mientras que un LCEP (*Lower Critical End Point*) señala una temperatura mínima de este equilibrio LLV.

Las representaciones gráficas de las Figs. 2.2 a 2.6 siguen las convenciones de líneas y símbolos propuestas por Bolz y col.[22]. Cabe aclarar que el comportamiento azeotrópico en las mezclas binarias no ha sido considerado para la elaboración de los diagramas esquemáticos de las Figs. 2.2 a 2.6. La ocurrencia de azeotropía conduce a una subdivisión de estos seis tipos de comportamiento, pero no es de interés de esta tesis tratar con ese nivel de detalle la clasificación que tomaremos como guía para posteriores análisis en los capítulos subsiguientes.

2.3.1. Comportamiento de fases tipo I

Es el comportamiento más simple de todos ya que no exhibe separación líquido-líquido. En un sistema binario que exhibe comportamiento de *tipo I* (Fig. 2.2) sólo se encuentra una curva crítica continua. Esta curva crítica es de naturaleza líquido-vapor (L=V) que se extiende desde el punto crítico del componente 1 (más volátil) hasta el punto crítico del componente 2 (más pesado). El comportamiento de fases *tipo I* se encuentra en mezclas binarias que son químicamente similares y/o poseen propiedades críticas que son comparables. Por ejemplo, los sistemas binarios de metano (C1) con n-alcanos hasta n-pentano (C5) exhiben comportamiento de *tipo I*. La curva crítica puede tener una pendiente negativa en todo el rango de temperaturas o mostrar un máximo (o un mínimo) en presión o en temperatura; cuando esto sucede es señal de que un comportamiento con azeotropía emerge. Se recomienda la lectura del Capítulo 2 de la Tesis Doctoral de van Pelt [29] para profundizar sobre este tema que se encuentra más allá de los objetivos del presente trabajo.

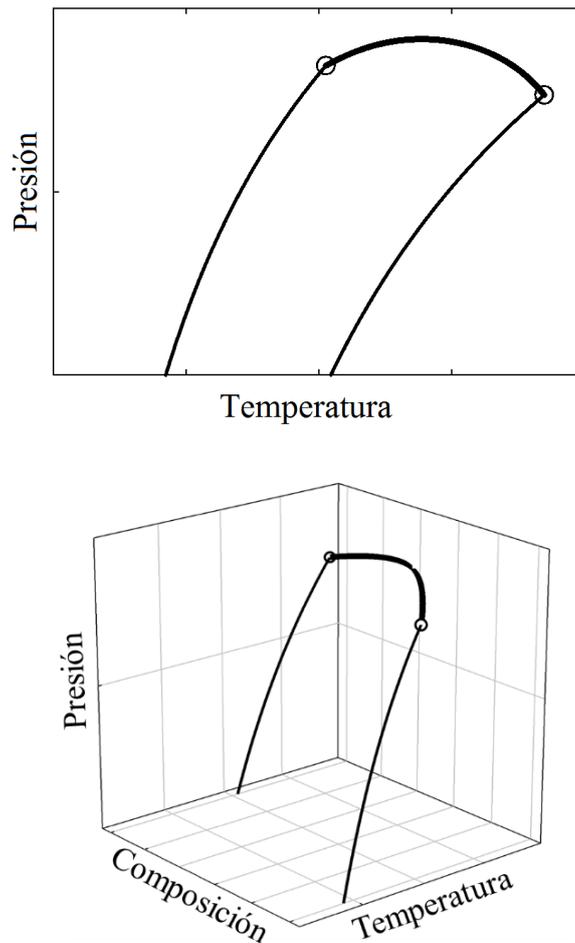


Figura 2.2. Diagramas esquemáticos de comportamiento de fases fluidas **TIPO I** para sistemas binarios de acuerdo con la clasificación de van Konynenburg y Scott [18]. Línea continua negra de trazo grueso: línea crítica; Líneas continuas negras de trazo fino: curvas de presión de vapor de compuestos puros; círculos negros vacíos: puntos críticos de compuestos puros.

2.3.2. Comportamiento de fases tipo II

El comportamiento de fases *tipo II* también tiene una curva crítica continua de naturaleza líquido-vapor ($L=V$) al igual que en el caso del *tipo I*. Sin embargo, los sistemas que exhiben este tipo de comportamiento global muestran inmiscibilidad líquido-líquido a bajas temperaturas lo cual se traduce en la existencia de una curva crítica de naturaleza líquido-líquido ($L_2=L_1$) y un equilibrio trifásico líquido-líquido-vapor (L_2L_1V). Cabe aclarar que la notación L_1 y L_2 , corresponde a diferenciar dos fases líquidas de composiciones diferentes: L_1 es la fase líquida más rica en el componente liviano (1) y L_2 es la fase líquida con menor concentración de este componente liviano (1).

En la proyección P-T, las curvas $L_2=L_1$ y L_2L_1V se intersecan en un punto crítico terminal superior (UCEP) ($L_2=L_1V$). En el diagrama esquemático de la Fig. 2.3, la curva crítica líquido-líquido tiene una pendiente positiva, pero esta curva también puede tener una pendiente negativa o mostrar una temperatura mínima o máxima. En muchos casos, la formación de una fase sólida, interrumpe esta curva crítica $L_2=L_1$ que, caso contrario, se extiende hacia una presión infinita. Tanto la curva crítica $L_2=L_1$ como la curva trifásica L_2L_1V pueden estar completamente ocultas por una superficie del equilibrio sólido-líquido, por lo que a nivel experimental puede ser imposible distinguir entre el comportamiento de fase fluida de *tipo I* y *tipo II*. Un ejemplo de mezclas binarias que exhiben comportamiento de fases de *tipo II* son las que se conforman por dióxido de carbono (CO_2) y n-alcenos en el rango de número de carbono de 6 a 12, sin embargo la inmiscibilidad líquido-líquido es interrumpida por la precipitación del dióxido de carbono. El *tipo II* también puede exhibir fenómeno de azeotropía, y nuevamente se sugiere profundizar este tema en literatura [32,33].

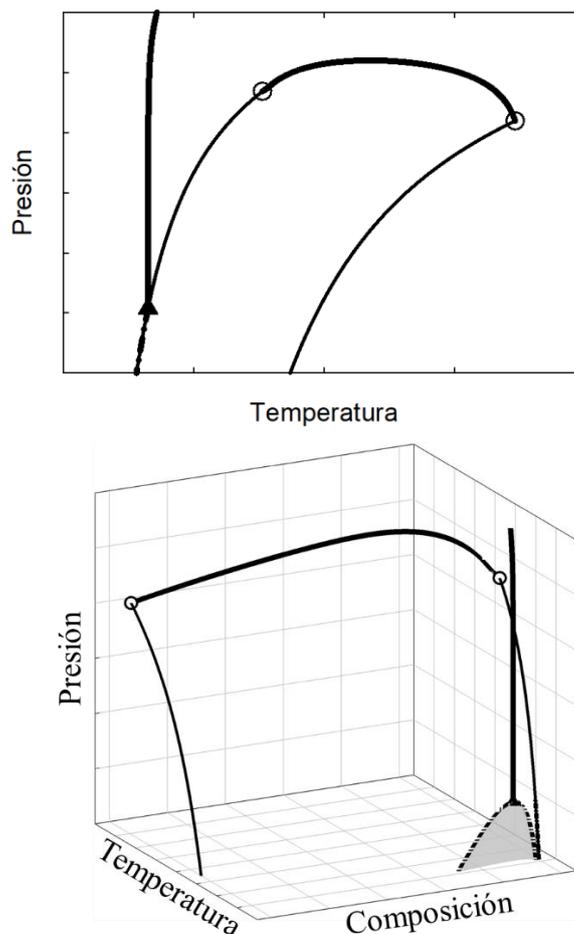


Figura 2.3. Diagramas esquemáticos de comportamiento de fases fluidas **TIPO II** para sistemas binarios de acuerdo con la clasificación de van Konynenburg y Scott [18]. Línea continua negra de trazo grueso: línea crítica; Líneas continuas negras de trazo fino: curvas de presión de vapor de compuestos puros; círculos negros vacíos: puntos críticos de compuestos puro; línea negra de trazo línea-punto-línea: equilibrio trifásico LLV; triángulo negro: UCEP.

2.3.3. Comportamiento de fases tipo V

El comportamiento de fases *tipo V* se representa en la Fig. 2.4. La característica para este tipo de comportamiento de fases es la presencia de un equilibrio trifásico L_2L_1V que comienza en un punto crítico terminal inferior (LCEP) ($L_2=L_1V$) y termina en un punto crítico terminal superior (UCEP) ($L_2L_1=V$), y una curva crítica $L_2=L_1$ discontinua. La primera rama de la curva crítica conecta el punto crítico del componente más volátil con el UCEP. La segunda rama va desde el LCEP hasta el punto crítico del componente menos volátil. Ejemplos de sistemas de *tipo V* son los sistemas metano (C1) + n-hexano (C6) y etano (C2) + n-eicosano (C20).

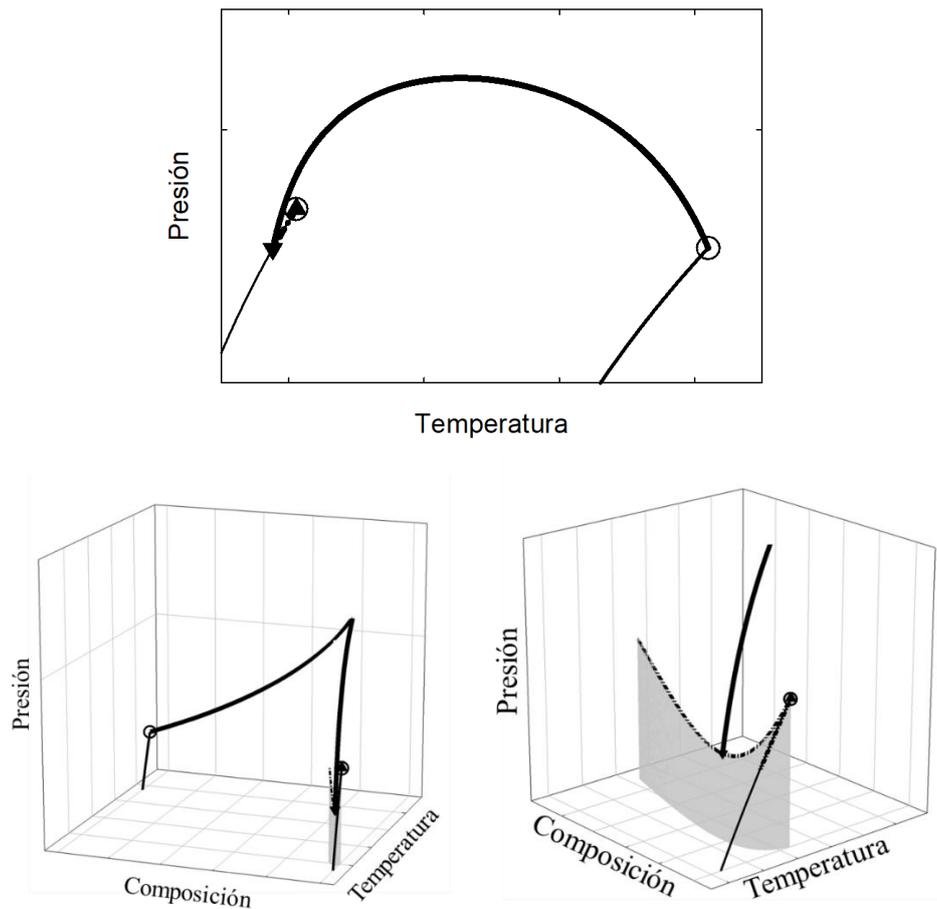


Figura 2.4. Diagramas esquemáticos de comportamiento de fases fluidas **TIPO V** para sistemas binarios de acuerdo con la clasificación de van Konynenburg y Scott [18]. Línea continua negra de trazo grueso: línea crítica; Líneas continuas negras de trazo fino: curvas de presión de vapor de compuestos puros; círculos negros vacíos: puntos críticos de compuestos puro; línea negra de trazo línea-punto-línea: equilibrio trifásico LLV; triángulo negro hacia arriba: UCEP; triángulo negro hacia abajo: LCEP.

2.3.4. Comportamiento de fases tipo IV

En el comportamiento de fases de *tipo IV* (Figura 2.5) existen dos ramas de equilibrio trifásico L_2L_1V . La rama a baja temperatura muestra un UCEP ($L_2=L_1V$) y es comparable con el equilibrio L_2L_1V que se encuentra en sistemas que exhiben comportamiento *tipo II*. La rama de alta temperatura comienza en un LCEP ($L_2=L_1V$) y termina en un UCEP ($L_2L_1=V$) y es comparable con la curva trifásica L_2L_1V que se encuentra en comportamientos de *tipo V*. No son conocidos tantos sistemas binarios que exhiban este comportamiento experimentalmente, por razones similares a las mencionadas para el comportamiento de *tipo II*; es decir que algunos sistemas se los clasifica como de *tipo V* pero en realidad la rama de baja temperatura de la curva trifásica L_2L_1V está enmascarada

por la superficie del equilibrio sólido-líquido. El sistema dióxido de carbono + n-tridecano, es un ejemplo de sistema con comportamiento de fases *tipo IV*.

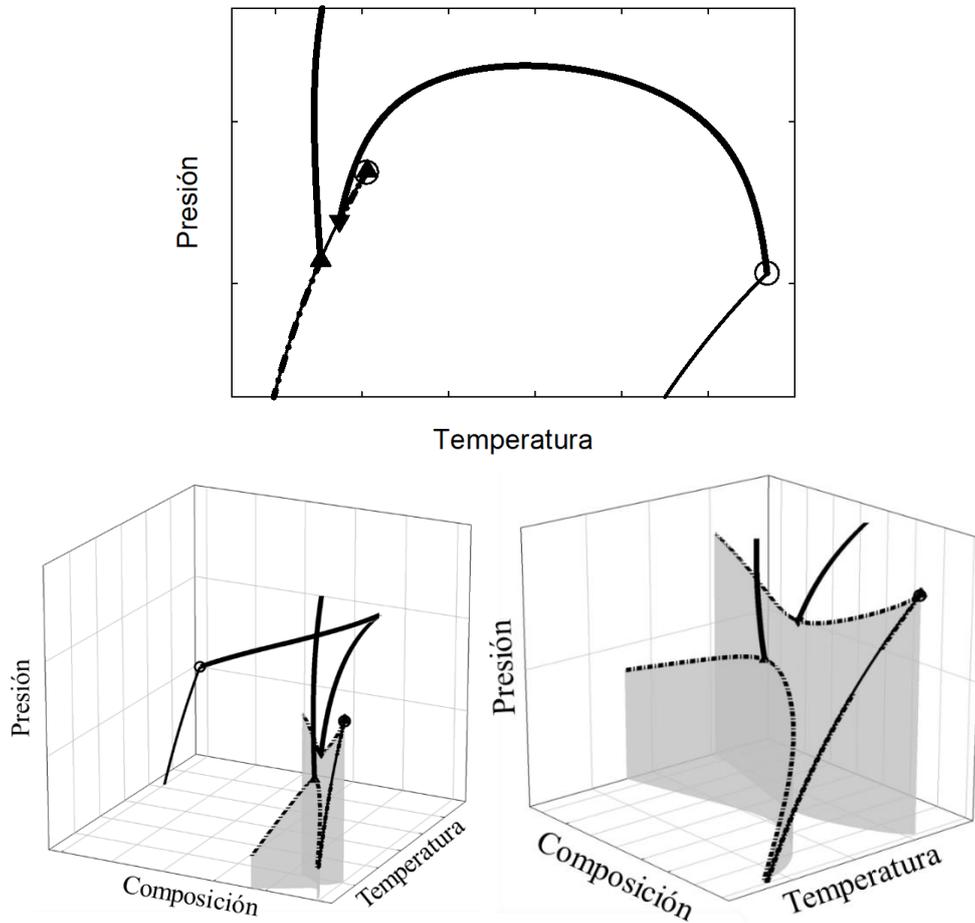


Figura 2.5. Diagramas esquemáticos de comportamiento de fases fluidas **TIPO IV** para sistemas binarios de acuerdo con la clasificación de van Konynenburg y Scott [18]. Líneas continuas negras de trazo grueso: línea crítica; Líneas continuas negras de trazo fino: curvas de presión de vapor de compuestos puros; círculos negros vacíos: puntos críticos de compuestos puro; línea negra de trazo línea-punto-línea: equilibrio trifásico LLV; triángulo negro hacia arriba: UCEP; triángulo negro hacia abajo: LCEP.

2.3.5. Comportamiento de fases *tipo III*

Este tipo de comportamiento se puede observar esquemáticamente en la Fig. 2.6. En el *tipo III*, las dos ramas del equilibrio trifásico L_2L_1V del *tipo IV* se combinan (y en consecuencia sólo existe una única curva L_2L_1V que termina en el UCEP), así como también se combinan dos de los tres tramos de locus críticos de este tipo de comportamiento detallado previamente. Sólo se mantiene el punto crítico terminal

superior UCEP de tipo $L_2L_1=V$ donde termina el locus crítico que nace en el punto crítico del compuesto más volátil. El locus crítico mostrado en la figura esquemática 2.6, que nace en el punto crítico del compuesto menos volátil y va hacia altas presiones muestra un mínimo local y un máximo local en presión; y un mínimo local en temperatura. Un ejemplo de sistema que presenta este tipo de comportamiento es el de propano (C3) con tri-fenil-metano. Sin embargo este locus crítico puede tener sólo un mínimo local en temperatura, como el sistema propano (C3) + agua o por ejemplo puede no presentar ningún mínimo local ni en temperatura ni en presión y extenderse con pendiente positiva lineal a altas presiones, como lo es el sistema de helio (He) y xenón (Xe).

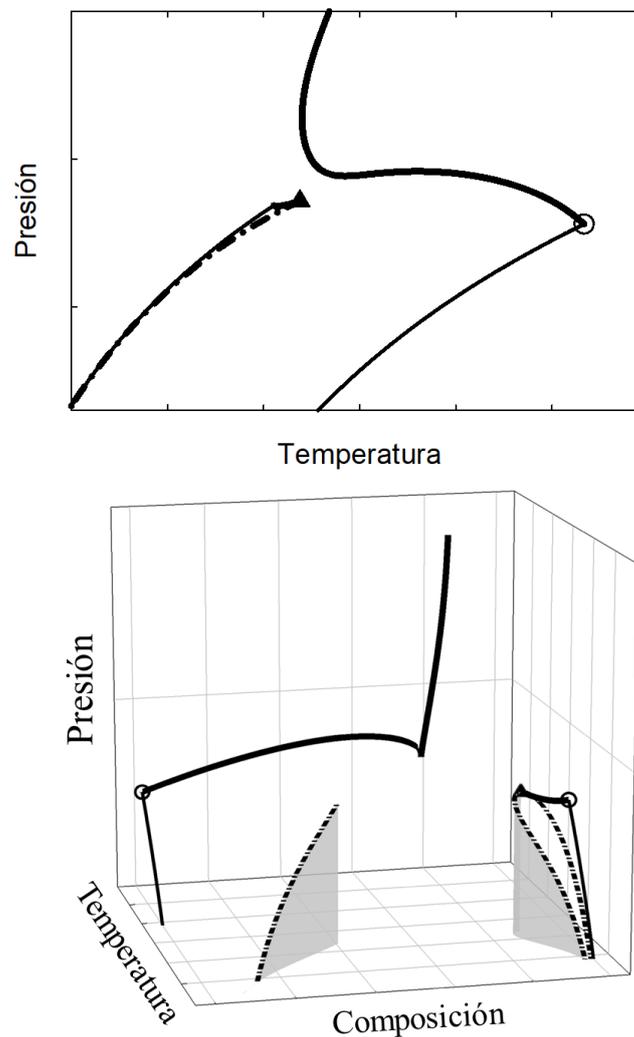


Figura 2.6. Diagramas esquemáticos de comportamiento de fases fluidas **TIPO III** para sistemas binarios de acuerdo con la clasificación de van Konynenburg y Scott [18]. Línea continua negra de trazo grueso: línea crítica; Líneas continuas negras de trazo fino: curvas de presión de vapor de compuestos puros; círculos negros vacíos: puntos críticos de compuestos puro; línea negra de trazo línea-punto-línea: equilibrio trifásico LLV; triángulo negro hacia arriba: UCEP.

Para resumir lo analizado en las Figs. 2.2. – 2.6, en los diagramas se pueden distinguir entonces los siguientes tipos de líneas:

- Líneas de presión de vapor de compuestos puros, es decir, donde coexisten una fase líquida y una fase vapor de un compuesto puro.
- Líneas binarias de equilibrio líquido-líquido-vapor (LLV), es decir, se encuentran en equilibrio tres fases.
- Líneas críticas líquido-vapor (LV) y líquido-líquido (LL). En estos casos existen cinco tipos de líneas críticas diferentes:
 - Línea crítica LV que conecta de modo continuo los puntos críticos de ambos componentes puros (1 y 2, de menor y mayor temperatura crítica respectivamente). Esta línea aparece en los diagramas *tipo I y II*.
 - Línea crítica LL que desciende desde altas presiones hasta un punto crítico terminal superior (UCEP) y la cual aparece en diagramas *tipo II y IV*.
 - Línea crítica que nace en el punto crítico del compuesto puro más pesado (2) y va hacia altas presiones. Aparece en diagramas *tipo III*.
 - Línea crítica que nace en el punto crítico del compuesto puro más liviano (1) y se extiende hasta un punto crítico terminal superior (UCEP). Aparece en los diagramas *tipo III, IV y V*.
 - Línea crítica que nace en el punto crítico del compuesto más pesado (2) y se extiende hasta un punto crítico terminal inferior (LCEP). Aparece en diagramas *tipo IV y V*.

En las Figs. 2.2 – 2.6 también aparecen los siguientes puntos críticos terminales (CEP):

- Punto crítico terminal superior (UCEP), el cual indica la máxima temperatura (en términos locales) de una línea trifásica líquido-líquido-vapor (LLV).
- Punto crítico terminal inferior (LCEP). Indica la mínima temperatura local de una línea LLV.

2.4. Efecto de la asimetría molecular en el comportamiento global de fases

Es importante también comprender la relación entre las propiedades físicas de la mezcla binaria y el comportamiento global de fases del sistema. Luks [23] evalúa las transiciones entre los diferentes tipos de comportamiento de fases que se logran cambiando los parámetros de covolumen y energía utilizando diferentes EdEs [34]. Luks [23] muestra la evolución topológica del comportamiento global de fases en función de las propiedades moleculares (Fig. 2.7) para los diferentes tipos de diagramas binarios de fase fluida [33]. Las flechas en esta figura indican cualitativamente el tipo de comportamiento de la fase fluida que se puede esperar cuando los componentes del sistema exhiben mayores interacciones moleculares, diferencias de tamaño o ambas. La Fig. 2.7 corresponde a la Fig. 3.6 del Capítulo 3 del libro de Brignole & Pereda [33].

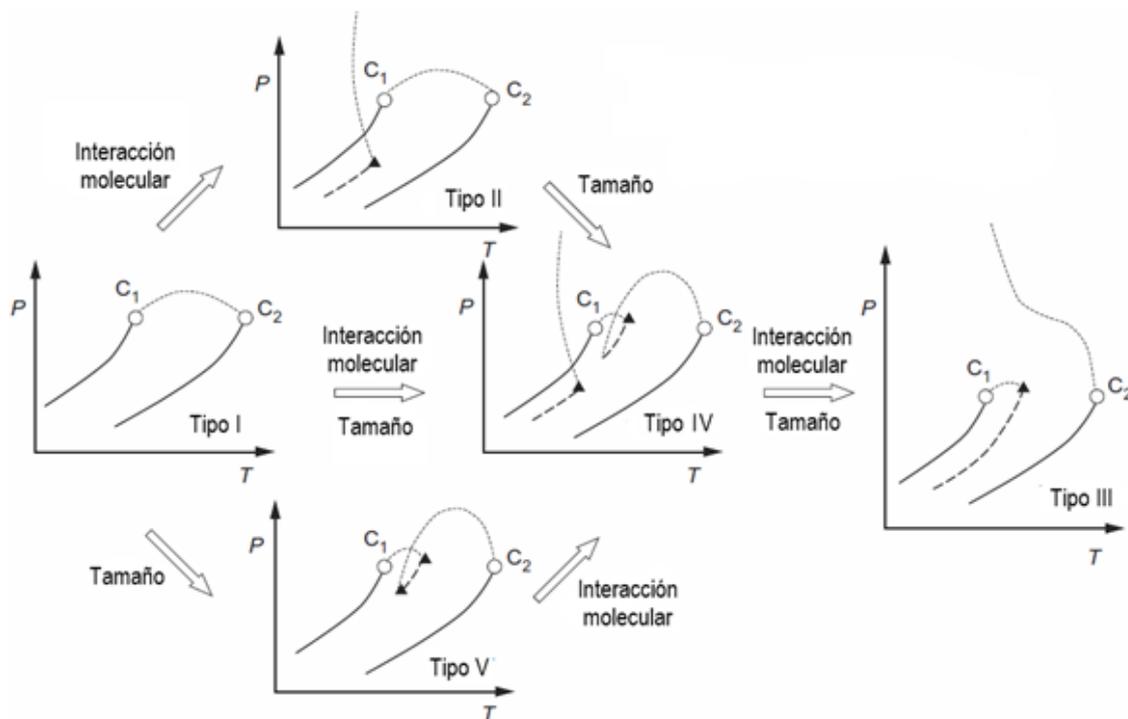


Figura 2.7. Cambios en el comportamiento global de fases al tener en cuenta el aumento en tamaño y en asimetría molecular de la mezcla binaria. Figura tomada de Brignole & Pereda [33].

Según la Fig. 2.7 se observa que una mezcla casi ideal o una mezcla con interacciones dispersivas (*tipo I*) cambia al comportamiento de *tipo II* cuando aumentan las interacciones moleculares polares-no polares, llevando a una separación de tipo líquido-

líquido a bajas temperaturas. Asimismo, el comportamiento de *tipo I* se transforma en *tipo V* debido a aumentos en la asimetría del tamaño molecular, lo que significa un aumento en la volatilidad relativa. La combinación de ambas no idealidades puede dar lugar al *tipo IV*, que es una combinación clara de los tipos de comportamiento *II + V*. Finalmente, aumentar aún más cualquiera de las no idealidades antes mencionadas puede causar que la curva crítica que nace en el punto crítico del compuesto más pesado diverja hacia altas presiones obteniendo un comportamiento de fases *tipo III*. Luks [23], omitió en su análisis el comportamiento de fase *tipo VI*, pero puede incluirse fácilmente teniendo en cuenta las fuerzas de asociación, en ese caso el *tipo II* cambia a *tipo VI*.

Van Pelt [29] analizó estas progresiones para el caso de las series homólogas de metano con n-alcanos: la transición de tipo I a tipo V se produce para el sistema binario metano (C1) + n-hexano (C6) [35]. La serie de etano con n-alcanos exhibe esa transición cuando para el sistema etano (C2) + n-octadecano (C18), ya que es el primer binario que muestra miscibilidad parcial líquido-líquido [36]. Con propano (C3) esta transición ocurre cuando el segundo componente es n-triacontano (C30) [37].

2.5. Equilibrio termodinámico de fases fluidas con sólidos puros en sistemas binarios asimétricos

Los diagramas globales de fases representados por los *tipos I a V* que aparecen en las Figs. 2.2 a 2.6 nos dicen qué distribución de fases fluidas será más estable para un determinado sistema binario en determinadas condiciones de presión y temperatura. Sin embargo, las moléculas de los compuestos podrían ordenarse dando lugar a la formación de una fase sólida. Esto ocurre cuando la temperatura del punto triple del componente más pesado se acerca al rango de temperatura donde se realizan los experimentos. Para computar las condiciones de equilibrio entre fases sólidas y fluidas, deberemos contar con una expresión matemática adecuada para la fugacidad del sólido como función de la T y P del sistema. Luego, se pueden determinar las condiciones límite para la aparición de la fase sólida por igualación de fugacidades.

Diversos autores analizan las posibles topologías de los diagramas de fases esperados para sistemas binarios asimétricos, considerando la posibilidad de formación de fases

sólidas puras, y la evolución del comportamiento en base a las mismas: Luks [23], Miller y Luks [38], Yamamoto y col. [19], Elliott y Lira [9], García y Luks [39], Labadie y col. [40], Valyashko [41], entre otros. Sin embargo, no ha sido encontrada en la literatura una clasificación sistemática y acabada de los tipos de comportamiento de fases que incluyen sólidos para sistemas binarios, tal como la propuesta para fases fluidas tomada como referencia [18].

La clasificación propuesta por Luks [23] puede considerarse completa en cuanto a las posibilidades de aparición y desaparición del equilibrio LLV. Sin embargo, omite las curvas del equilibrio S_2LL (donde el subíndice 2 indica que la fase sólida está compuesta por el componente pesado puro del sistema binario) que se originan en el punto cuádruple Q en dirección de presiones ascendentes y, las posibles combinaciones de estas con las líneas críticas LL. Yamamoto y colaboradores [19], añadieron estas curvas a la clasificación de Luks.

Miller y Luks [38], emplean la clasificación propuesta previamente por Luks [23] y, una vez más, omiten las curvas S_2LL que fueron referidas anteriormente. Elliott y Lira (1999) presentan una clasificación acotada que sólo considera los diagramas tipo E y F de la clasificación de Yamamoto [9]. Nuevos critical end points y líneas trifásicas aparecen en los trabajos de García y Luks (1999) y Labadie et al. (2000). Estos autores muestran topologías complejas obtenidas para la serie etano + n-alcanos. Ellos obtienen curvas trifásicas y CEP's no considerados en la clasificación de Yamamoto et al. (1989), y lo atribuyen principalmente al trazado poco habitual del locus crítico ($L=V$) en las cercanías del punto crítico del etano, donde presenta un mínimo en presión. En esta tesis, no se consideraron estas topologías, pero sin dudas, la clasificación aquí adoptada no ha resultado un límite que restrinja el análisis de los resultados obtenidos en capítulos posteriores.

Valyashko [41], derivó una clasificación sistemática de diagramas de fases binarios completos (considerando fases fluidas y sólidas) equivalente a un estudio de tipo analítico, tal como el que realizaron van Konynenburg y Scott [18] pero utilizando un modelo que permite describir no sólo las fases fluidas, sino también las fases sólidas; y así calculó los diagramas observando su transformación continua mediante la modificación de los parámetros del modelo. En este caso, también es posible obtener

diagramas globales con características especiales, no observables experimentalmente. Vallyashko [41] usó tal clasificación para derivar los diagramas de fases completos (y muy variados) para sistemas ternarios.

En consecuencia, y en consonancia con el enfoque adoptado en la tesis doctoral predecesora de Rodríguez Reartes [30], se selecciona la descripción realizada por Yamamoto y col. [19] como representativa del tipo de comportamiento observado experimentalmente para sistemas binarios asimétricos una vez que se considera la precipitación de fases sólidas puras (sin tener en cuenta las modificaciones polimórficas que pueden presentar los sólidos). La suposición de la precipitación de fases sólidas puras resulta apropiada para mezclas asimétricas [42]. La clasificación propuesta por Yamamoto y col. [19] incluye seis tipos de diagramas: A, B, C, D, E y F.

Lo que se podrá observar en las proyecciones PT de los diagramas de fases globales que consideran la precipitación de los compuestos puros es que algunas de las líneas trifásicas o críticas como las de Figs. 2.8 – 2.13 serán interrumpidas por puntos cuádruples Q (con cuatro fases en equilibrio) o puntos críticos terminales (*critical end points* por su nombre en inglés), donde la fase en equilibrio con la fase crítica es un sólido, para dar lugar a líneas trifásicas que involucran al sólido. En este punto debemos remarcar que en la presente tesis denominamos “Diagramas Globales de Fases” a las proyecciones PT de los límites de fases de sistemas binarios en los cuales se dibujan las líneas críticas y las líneas trifásicas: líquido-líquido-vapor (LLV), compuesto liviano (compuesto 1) puro sólido-líquido-vapor (S_1LV), compuesto pesado (compuesto 2) puro sólido-líquido-vapor (S_2LV), compuesto liviano (compuesto 1) puro sólido-compuesto pesado (compuesto 2) puro sólido-líquido (S_1S_2L), compuesto pesado (compuesto 2) puro sólido-líquido-vapor (S_2LV), compuesto liviano (compuesto 1) puro sólido-compuesto pesado (compuesto 2) puro sólido-vapor (S_1S_2V), compuesto pesado (compuesto 2) puro sólido-líquido-líquido (S_2LL); y también las líneas de saturación para los compuestos puros: líquido-vapor (LV), sólido-líquido (SL) y sólido-vapor (SV); tales como los mostrados en las Figs. 2.8 – 2.13. Estos diagramas pueden contener líneas azeotrópicas, pero éstas no se han considerado en la presente tesis.

El número y tipo de líneas trifásicas y CEP's que se observarán en los diagramas esquemáticos de las Figs. 2.8 a 2.13 es mayor que el analizado para la clasificación de

van Konynenburg & Scott [18] lo cual hace que el comportamiento de fases sea más complejo.

2.5.1. Comportamiento de fases tipo A

La Fig. 2.8 representa esquemáticamente el comportamiento de fases de *tipo A* en la clasificación de Yamamoto y col. [19]. Se puede observar que la línea crítica de naturaleza líquido-vapor (LV) es continua y se extiende desde el punto crítico del compuesto pesado (C2) hacia el punto crítico del compuesto más liviano (C1), como en un diagrama de *tipo I*. Al considerar la formación de fases sólidas, este diagrama característico de un *tipo I* (o incluso de *tipo II*, como ha sido discutido en la sección 2.3 de este capítulo) se ve afectado por la presencia de un punto cuádruple (Q) en donde coexisten sólido1, sólido2, líquido y vapor (S_1S_2LV), que aparece en todos los tipos de diagramas a una temperatura inferior a la temperatura del punto triple del compuesto liviano. A partir de este punto Q se originan cuatro líneas trifásicas: una curva S_1S_2V que se extiende hacia bajas temperaturas; una curva S_1S_2L que se extiende hacia altas presiones; una curva S_1LV que termina en el punto triple del compuesto más volátil y una curva S_2LV que se extiende hacia altas temperaturas y que termina en el punto triple del compuesto pesado (pasando previamente por un máximo en presión).

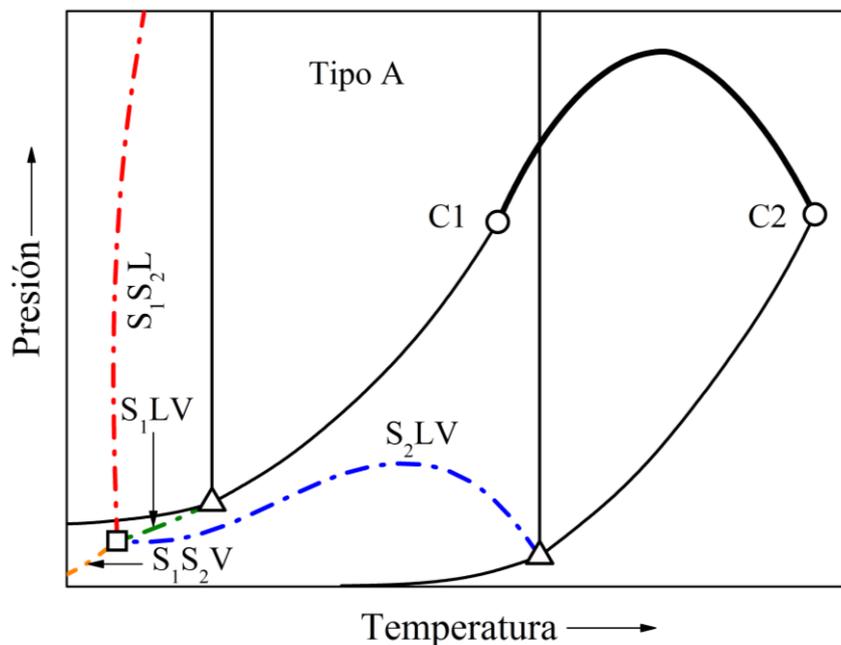


Figura 2.8. Diagrama esquemático del comportamiento de fases **TIPO A** para sistemas binarios de acuerdo con la clasificación de Yamamoto y col. [19]. Línea continua negra trazo grueso: locus crítico; Líneas continuas negras

de trazo fino: curvas de saturación del compuesto puro (presión de vapor, presión de fusión o presión de sublimación); Líneas de trazo punto-línea-punto: color rojo curva trifásica sólido1-sólido2-líquido (S_1S_2L), color naranja curva trifásica sólido1-sólido2-vapor (S_1S_2V), color verde curva trifásica sólido1-líquido-vapor (S_1LV), color azul curva trifásica sólido2-líquido-vapor (S_2LV); círculos negros vacíos: punto crítico del compuesto puro, triángulo negro vacío: punto triple del compuesto puro, cuadrado negro vacío: punto cuádruple (Q).

2.5.2. Comportamiento de fases tipo B

El comportamiento de *tipo B* está ilustrado en la Fig. 2.9. Se puede interpretar este comportamiento global de fases que involucra la formación de fases sólidas como una alteración topológica de los diagramas de *tipo V* (o *tipo IV*: como fue mencionado en la sección anterior, según a qué temperatura aparezca el sólido puede ser inestable la línea crítica LL característica). Se observa una línea crítica de naturaleza líquido-vapor (LV) que se extiende desde el punto crítico del compuesto pesado (C2) hacia un punto crítico terminal inferior (LCEP), y un tramo adicional de locus crítico que comienza en el punto crítico del compuesto volátil (C1) y finaliza en el punto crítico terminal superior (UCEP). La línea trifásica de característica líquido-líquido-vapor (LLV) comienza en el LCEP y termina en el UCEP, tal como fue detallado en la sección 2.3 cuando se analizaron los comportamientos de *tipo IV* y *V*. Teniendo en cuenta las fases sólidas, aquí aparece, de manera análoga al comportamiento de *tipo A*, un punto Q de naturaleza (sólido1- sólido2- líquido-vapor) desde donde salen cuatro líneas trifásicas: S_1S_2L , S_1S_2V , S_1LV y S_2LV .

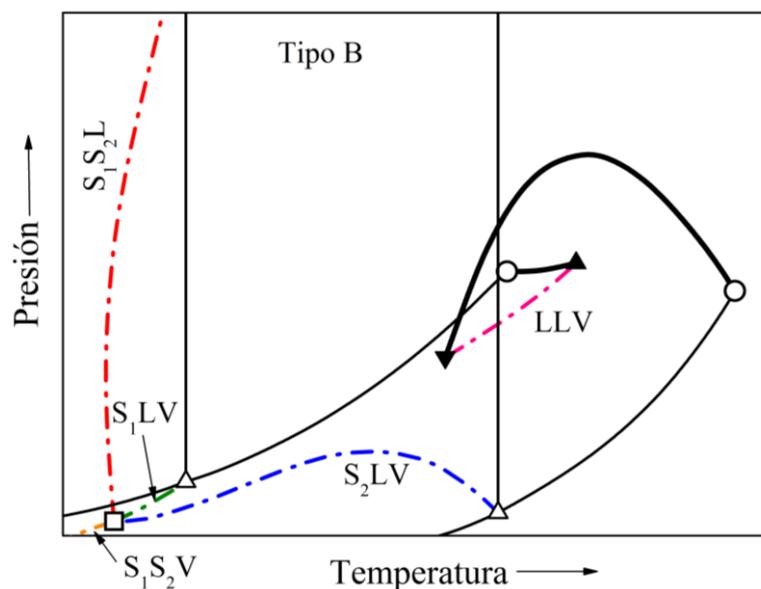


Figura 2.9. Diagrama esquemático del comportamiento de fases **TIPO B** para sistemas binarios de acuerdo con la clasificación de Yamamoto y col. [19]. Líneas continuas negras de trazo grueso: locus crítico; Líneas continuas negras de trazo fino: curvas de saturación del compuesto puro (presión de vapor, presión de fusión o presión de

sublimación); Líneas de trazo punto-línea-punto: color fucsia trifásica líquido-líquido-vapor (LLV), color rojo curva trifásica sólido1-sólido2-líquido (S1S2L), color naranja curva trifásica sólido1-sólido2-vapor (S1S2V), color verde curva trifásica sólido1-líquido-vapor (S1LV), color azul curva trifásica sólido2-líquido-vapor (S2LV); círculos negros vacíos: punto crítico del compuesto puro, triángulo negro vacío: punto triple del compuesto puro, cuadrado negro vacío: punto cuádruple (Q); triángulo negro hacia arriba: UCEP; triángulo negro hacia abajo: LCEP.

2.5.3. Comportamiento de fases tipo C

La Fig. 2.10, exhibe el comportamiento de fases de *tipo C* según Yamamoto y col. [19]. Se observan dos tipos de puntos cuádruples (Q). Un punto Q donde coexisten sólido1, sólido2, líquido y vapor (S₁S₂LV), que aparece en todos los tipos de diagramas a una temperatura inferior a la temperatura del punto triple del compuesto liviano. A partir de este punto Q se originan cuatro líneas trifásicas: una curva S₁S₂V que se extiende hacia bajas temperaturas; una curva S₁S₂L que se extiende hacia altas presiones; una curva S₁LV que termina en el punto triple del compuesto más volátil y una curva S₂LV que se extiende hacia altas temperaturas y que termina un segundo punto cuádruple.

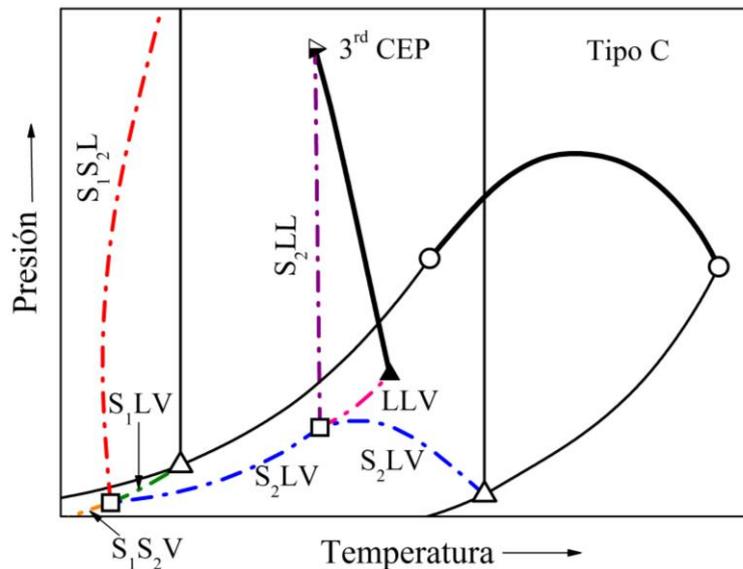


Figura 2.10. Diagrama esquemático del comportamiento de fases **TIPO C** para sistemas binarios de acuerdo con la clasificación de Yamamoto y col. [19]. Líneas continuas negras de trazo grueso: locus crítico; Líneas continuas negras de trazo fino: curvas de saturación del compuesto puro (presión de vapor, presión de fusión o presión de sublimación); Líneas de trazo punto-línea-punto: color fucsia trifásica líquido-líquido-vapor (LLV), color rojo curva trifásica sólido1-sólido2-líquido (S1S2L), color naranja curva trifásica sólido1-sólido2-vapor (S1S2V), color verde curva trifásica sólido1-líquido-vapor (S1LV), color azul curva trifásica sólido2-líquido-vapor (S2LV); color violeta curva trifásica sólido2-líquido-líquido; círculos negros vacíos: punto crítico del compuesto puro, triángulo negro vacío: punto triple del compuesto puro, cuadrado negro vacío: punto cuádruple (Q); triángulo negro hacia arriba: UCEP; triángulo hacia la derecha a medio llenar: 3rd CEP.

En el punto Q de mayor temperatura, están en equilibrio el sólido₂, dos fases líquidas y una fase vapor (S_2LLV). Este punto Q es característico de diagramas *tipo C, D y E*; y a partir de él se originan cuatro curvas trifásicas: una curva LLV que termina en un UCEP a mayor temperatura que el punto Q; una curva S_2LL que se extiende hacia altas presiones y que termina en un CEPcf-f (denominado 3rd CEP); una curva S_2LV que llega hasta el punto cuádruple S_1S_2LV de baja temperatura y una curva S_2LV que llega hasta el punto triple del compuesto pesado puro. El 3rd CEP (*third critical end point*) es un punto crítico terminal en donde la línea trifásica sólido₂-líquido-líquido (S_2LL) se encuentra con un locus crítico líquido-líquido, por lo tanto están en equilibrio una fase fluida crítica con una fase sólida no crítica. Es posible considerar al comportamiento de *tipo C* como una alteración del *tipo II* por la presencia de fases sólidas.

2.5.4. Comportamiento de fases *tipo D*

El comportamiento de *tipo D* (Fig. 2.11) propuesto por Yamamoto y col. [19] es una combinación de los *tipos B y C* (cuyos diagramas han sido explicados en detalle previamente), y se puede ver como una alteración topológica del comportamiento de *tipo IV* propuesto por van Konynenburg & Scott [18] por la presencia de fases sólidas puras.

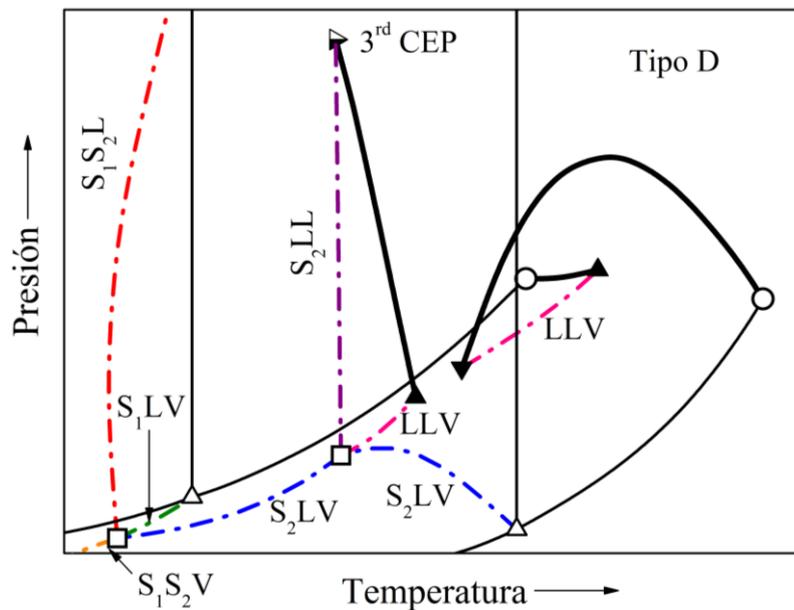


Figura 2.11. Diagrama esquemático del comportamiento de fases **TIPO D** para sistemas binarios de acuerdo con la clasificación de Yamamoto y col. [19]. Líneas continuas negras de trazo grueso: locus crítico; Líneas continuas negras de trazo fino: curvas de saturación del compuesto puro (presión de vapor, presión de fusión o presión de sublimación); Líneas de trazo punto-línea-punto: color fucsia trifásica líquido-líquido-vapor (LLV), color rojo curva trifásica sólido1-sólido2-líquido (S_1S_2L), color naranja curva trifásica sólido1-sólido2-vapor (S_1S_2V),

color verde curva trifásica sólido1-líquido-vapor (S1LV), color azul curva trifásica sólido2-líquido-vapor (S2LV);
 círculos negros vacíos: punto crítico del compuesto puro, triángulo negro vacío: punto triple del compuesto puro,
 cuadrado negro vacío: punto cuádruple (Q); triángulo negro hacia arriba: UCEP; triángulo negro hacia abajo:
 LCEP; triángulo hacia la derecha a medio llenar: 3rd CEP.

2.5.5. Comportamiento de fases tipo E

El comportamiento de *tipo E* se encuentra esquematizado en la Fig. 2.12 y se puede considerar como una variación del *tipo III* ante la aparición de fases sólidas puras. Se mantiene un diagrama similar al de los *tipos C* y *D* (analizados previamente) con la presencia del punto crítico terminal llamado 3rd CEP pero esta vez, la línea trifásica S2LL se encuentra con la línea crítica LV que nace en el punto crítico del compuesto pesado en ese 3rd CEP.

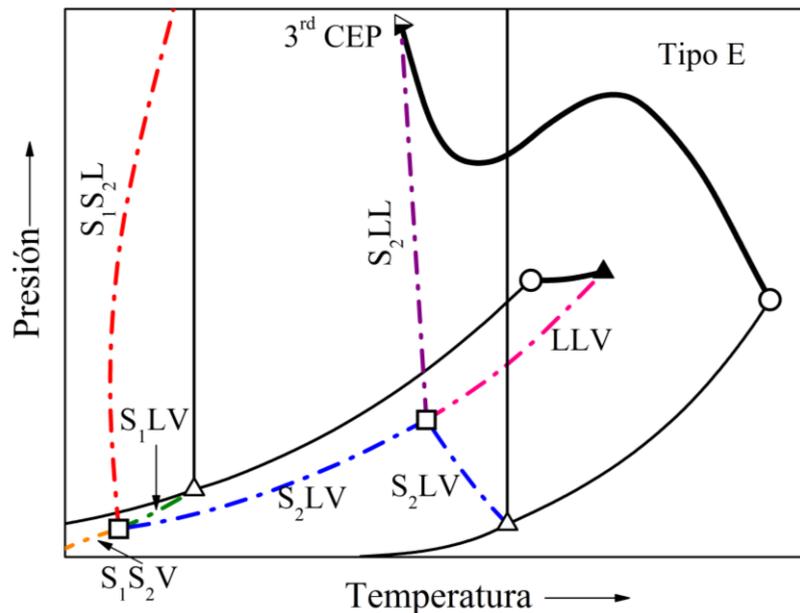


Figura 2.12. Diagrama esquemático del comportamiento de fases **TIPO E** para sistemas binarios de acuerdo con la clasificación de Yamamoto y col. [19]. Líneas continuas negras de trazo grueso: locus crítico; Líneas continuas negras de trazo fino: curvas de saturación del compuesto puro (presión de vapor, presión de fusión o presión de sublimación); Líneas de trazo punto-línea-punto: color fucsia trifásica líquido-líquido-vapor (LLV), color rojo curva trifásica sólido1-sólido2-líquido (S1S2L), color naranja curva trifásica sólido1-sólido2-vapor (S1S2V), color verde curva trifásica sólido1-líquido-vapor (S1LV), color azul curva trifásica sólido2-líquido-vapor (S2LV); círculos negros vacíos: punto crítico del compuesto puro, triángulo negro vacío: punto triple del compuesto puro, cuadrado negro vacío: punto cuádruple (Q); triángulo negro hacia arriba: UCEP; triángulo hacia la derecha a medio llenar: 3rd CEP.

2.5.6. Comportamiento de fases tipo *F*

El comportamiento clasificado por Yamamoto y col. [19] de *tipo F* se puede observar en la Fig. 2.13. En ese diagrama ilustrativo se distinguen dos puntos críticos terminales diferentes a los analizados previamente. El primero se denomina 1st CEP y aparece cuando una línea de equilibrio sólido2-líquido-vapor (S_2LV) intersecta al locus crítico que se origina en el punto crítico del compuesto liviano y se extiende hacia mayor temperatura. El otro se denomina 2nd CEP y aparece por la intersección del locus crítico que nace en el punto crítico del compuesto pesado con la línea S_2LV que nace en el punto triple del compuesto pesado.

Además, en este diagrama (como en los anteriores) se encuentra el punto cuádruple (Q) donde coexisten sólido1, sólido2, líquido y vapor (S_1S_2LV), y aparece a una temperatura inferior a la temperatura del punto triple del compuesto liviano. A partir de este punto Q se originan cuatro líneas trifásicas: una curva S_1S_2V que se extiende hacia bajas temperaturas; una curva S_1S_2L que se extiende hacia altas presiones; una curva S_1LV que termina en el punto triple del compuesto más volátil y una curva S_2LV que se extiende hacia altas temperaturas y que termina en el 1st CEP en el caso de diagramas *tipo F*.

La línea crítica (característica de los diagramas de *tipo III*) que nace en el punto crítico del componente menos volátil (C_2) y se dirige hacia altas presiones puede pasar o no por un máximo o mínimo local en presión y se encuentra con el 2nd CEP. El locus que nace en el punto crítico del componente más volátil (C_1) llega a un 1st CEP, en sistemas *tipo F*.

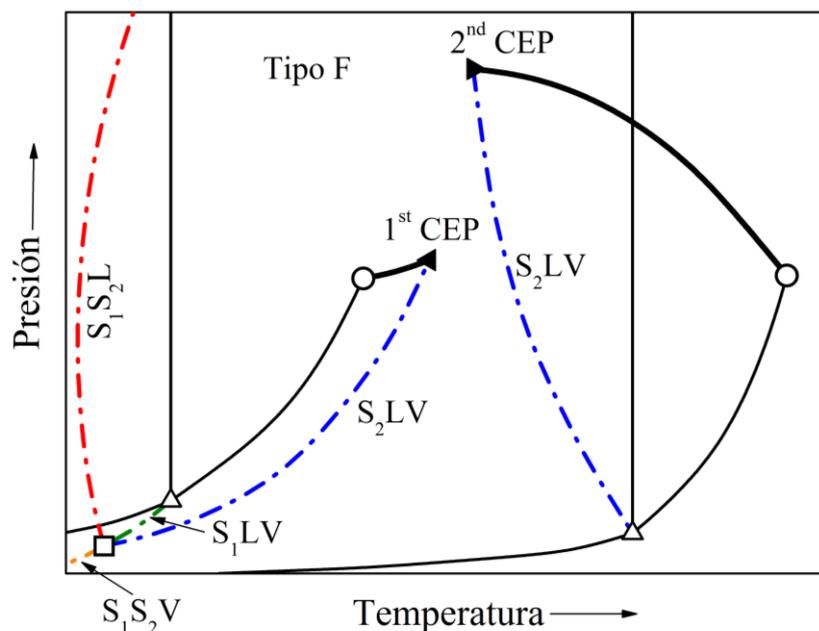


Figura 2.13. Diagrama esquemático del comportamiento de fases **TIPO F** para sistemas binarios de acuerdo con la clasificación de Yamamoto y col. [19]. Líneas continuas negras de trazo grueso: locus crítico; Líneas continuas negras de trazo fino: curvas de saturación del compuesto puro (presión de vapor, presión de fusión o presión de sublimación); Líneas de trazo punto-línea-punto: color rojo curva trifásica sólido1-sólido2-líquido (S_1S_2L), color naranja curva trifásica sólido1-sólido2-vapor (S_1S_2V), color verde curva trifásica sólido1-líquido-vapor (S_1LV), color azul curva trifásica sólido2-líquido-vapor (S_2LV); círculo negro vacío: punto crítico del compuesto puro, triángulo negro vacío: punto triple del compuesto puro, cuadrado negro vacío: punto cuádruple (Q); triángulo negro hacia la derecha: 2nd CEP; triángulo negro hacia la izquierda: 1st CEP.

Finalmente, cabe mencionar que la clasificación del comportamiento de fases para mezclas binarias asimétricas adoptada (Figs. 2.8 – 2.13) pretende cubrir los casos observados experimentalmente y ser una herramienta para la interpretación de los resultados obtenidos en esta tesis. Así mismo, debe notarse que esta clasificación involucra mayor cantidad de tipos de fases, y consecuentemente, mayor complejidad de los diagramas que para la clasificación que sólo considera fases fluidas [18].

2.6. Comportamiento experimental del equilibrio entre fases en series homólogas

Una forma de comprender la progresión del comportamiento de fases es observando los datos experimentales disponibles para series homólogas. Para estudiar la serie, la asimetría de los sistemas se aumenta sistemáticamente variando el peso molecular del componente más pesado por incremento de un grupo funcional a la vez [9], y se observa

la evolución de las regiones de inmiscibilidad, a medida que los puntos críticos y triples de los componentes puros se alejan. En particular, cuando se considera la formación de fases sólidas, algunos autores [19] señalan que la diferencia de temperaturas entre el punto crítico del compuesto liviano y el punto triple del compuesto pesado es indicativa de la asimetría del sistema cuando se considera una serie homóloga. Sin embargo, no puede establecerse que un dado valor de esta diferencia de temperaturas sea atribuible a determinado tipo de comportamiento de fases [19], ya que se han encontrado sistemas con un gran valor de ΔT que muestran el comportamiento de mezclas con baja asimetría.

Los patrones de comportamiento de series homólogas que difieren en su solvente pueden ser muy diferentes [38], y el conocimiento de la evolución de los límites de fases de una serie no siempre es extrapolable a otras.

A continuación, se describe brevemente la evolución del comportamiento global de fases de las series homólogas objeto de estudio de esta tesis: metano (C1) + n-alcano; etano (C2) + n-alcano y propano (C3) + n-alcano.

2.6.1. Serie metano + n-alcanos

El estudio de la evolución del comportamiento de fases en las mezclas binarias de metano (C1) con n-alcanos es importante ya que, como se ha mencionado anteriormente, estos sistemas sirven de guía o modelo para el estudio de los fluidos de reservorio. Su evolución responde a la creciente asimetría en la serie, a medida que el número de carbonos del n-alcano aumenta. También es importante tener en cuenta el alejamiento de la temperatura crítica del metano respecto de la temperatura del punto triple del n-alcano más pesado que conforma la mezcla binaria. En la Tabla 2.1 se resume el comportamiento de fases en mezclas binarias de metano con n-alcanos provisto por van der Kooi y col. [43].

Tabla 2.1. Evolución del comportamiento de fases en mezclas binarias de metano (C1) con n-alcanos según van der Kooi y col. [43].

Número de carbono (NC)	Tipo de diagrama global de fase
Hasta n-pentano (C5)	<i>I ó II (A)</i>
n-Hexano (C6)	<i>IV ó V (B)</i>
n-Heptano (C7)	<i>E</i>
Desde n-Octano (C8) en adelante	<i>F</i>

Debe notarse que van der Kooi y colaboradores [43] señalan que los sistemas formados por metano y un n-alcano con un número de carbono igual o menor que 5 tendrían comportamiento de *tipo I* o *II*, pues aunque no se ha reportado experimentalmente inmiscibilidad líquido-líquido a bajas temperaturas este tipo de comportamiento podría existir (por las razones expuestas en la sección 2.3.2 ante la formación de fases sólidas que enmascaren la miscibilidad parcial líquido-líquido). De acuerdo con van der Kooi y col., es probable que en estas mezclas, a bajas temperaturas, exista un locus LLV oculto bajo la superficie de cristalización.

Para el sistema metano (C1) + n-hexano (C6), la curva crítica se divide en dos partes. Una rama de la curva crítica conecta el punto crítico del metano con el UCEP de la curva trifásica LLV. La segunda rama de la curva crítica conecta el LCEP de la curva LLV con el punto crítico del hexano. Este tipo de comportamiento corresponde al *tipo V* o *IV* (ver diagramas ilustrativos en secciones previas 2.3.3 y 2.3.4) de acuerdo con la clasificación de van Konynenburg & Scott [18].

Para el sistema metano (C1) + n-heptano (C7) la ocurrencia de una fase sólida interfiere el equilibrio LLV. La curva trifásica SLV interfiere la curva LLV en un punto cuádruple (Q) de tipo S2LLV (comportamiento *tipo E* según clasificación Yamamoto y col [19], ver sección 2.5.5).

Es necesario remarcar que si bien en el trabajo de van der Kooi y col. [43] no se especifica a este sistema como de *tipo E*, esto ocurre simplemente porque ellos no clasifican a las mezclas de metano con n-alcacos con número de carbono desde 7 en adelante, pero estos autores describen y muestran figuras esquemáticas análogas a las encontradas en el trabajo de Yamamoto y col. [19]. Para ser consistentes,, hemos considerado la clasificación adoptada en esta tesis al clasificar los sistemas de la Tabla 2.1.

Las mezclas de metano con un n-alcano de un número de carbonos igual o mayor que 8 no presentan equilibrio estable de tipo líquido-líquido y se corresponden con un comportamiento global de *tipo F* (Fig. 2.13) según la clasificación adoptada en esta tesis. En estas mezclas existen dos ramas de la curva trifásica S2LV: ambas ramas terminan en un CEP donde una fase fluida crítica está en equilibrio con una fase sólida no crítica, denominados 1st CEP y 2nd CEP. A medida que se aumenta el número de carbonos del n-alcano, el 1st CEP se acerca al punto crítico del metano y el locus S2LV se aproxima a la

curva de presión de vapor del metano. Esto se produce porque la solubilidad del n-alcano en el metano disminuye a medida que aumenta el número de carbono del n-alcano.

2.6.2. *Serie etano + n-alcanos*

Para esta serie homóloga la evolución del comportamiento de fases observado experimentalmente se presenta en la Tabla 2.2 [23,38,44]. Esta tabla reporta información de los puntos críticos terminales (CEP), temperaturas de puntos triples (T_p) y puntos cuádruples (Q) obtenidos experimentalmente y reportados en la literatura, así como el tipo de comportamiento observado de acuerdo con la clasificación de Yamamoto y col. [19]

Las mezclas de etano (C2) y n-alcanos más pesados hasta n-heptadecano (C17) exhiben comportamiento de fases de *tipo A* en la clasificación de Yamamoto y col. [19] (ver Fig. 2.8) y como fue mencionado anteriormente, en este tipo de comportamiento no se observa inmiscibilidad líquido-líquido (característica asociada al comportamiento fluido de *tipo I* o incluso de *tipo II* cuando la formación de sólido ocurre a una temperatura mayor que aquella en donde comienza el equilibrio LLV). La línea crítica conecta los puntos críticos de los componentes puros en forma continua. La línea sólido-líquido-vapor (S2LV) se origina en el punto triple (T_p) del compuesto pesado, desciende a bajas temperaturas y también tiene un trazado continuo.

Tabla 2.2. Evolución del comportamiento de fases, temperaturas y presiones de puntos cuádruples (Q), LCEP, UCEP y temperaturas de puntos triples en mezclas binarias de etano (C2) + n-alcános*

N° de Carbono	Tipo de diagrama	Punto Q		LCEP		UCEP		Punto triple**
		T(K)	P(bar)	T(K)	P(bar)	T(K)	P(bar)	T(K)
Hasta 17	<i>A</i>							295.13
18	<i>B</i>			312.29	55.11	312.45	55.31	301.31
19	<i>B</i>			309.75	52.51	310.93	53.90	305.04
20	<i>B</i>			306.89	49.53	309.78	52.87	309.58
21	<i>B</i>							313.35
22	<i>B</i>			300.72	43.88	307.98	51.45	317.15
23	<i>B</i>			298.15	41.39	307.50	50.67	320.65
24	<i>E</i>	301.50	44.60			307.02	50.20	323.75
25	<i>E</i>	303.76	46.70			306.35	49.42	326.65
Desde 26	<i>F</i>							329.25

*Fuente: [23,38,44]. ** Fuente: [45].

El sistema etano (C2) + n-octadecano (C18) es el primero que presenta locus de equilibrio líquido-líquido-vapor (LLV), que se extiende desde un punto crítico terminal de baja temperatura (LCEP por sus siglas en inglés) a un punto crítico terminal de alta temperatura (UCEP); esto provoca la separación del locus crítico en dos ramas. Una rama que sale del punto crítico de C2 y termina en el UCEP; la otra rama que comienza en el punto crítico del compuesto pesado y termina en el LCEP (rasgos característicos de un comportamiento fluido de *tipo V* ó incluso de un *tipo IV*). El trazado de la línea trifásica de tipo SLV es similar al discutido para diagramas *tipo A*, originándose en el punto triple (Tp) del compuesto pesado y descendiendo hacia bajas temperaturas después de pasar por un máximo en presión. Así, este tipo de comportamiento resulta de *tipo B*, aparece esquemáticamente en la Fig. 2.9 y se observa para mezclas de C2 con n-alcános de 18 a 23 carbonos.

Luego, a partir de las mediciones experimentales, se deduce que al aumentar el número de carbono del componente más pesado de la mezcla, el LCEP se traslada hacia menores temperaturas y presiones (consultar valores de Tabla 2.2). Al mismo tiempo, el punto triple del n-alcáno se mueve hacia mayores temperaturas. Ambos efectos, finalmente resultan en una interferencia de las líneas trifásicas LLV y SLV, y en la aparición de un punto cuádruple (Q). Este tipo de comportamiento de fases (*E* según clasificación de Yamamoto y col.[19]) se observa para los sistemas etano + n-tetracosano (C24) y etano + n-pentacosano (C25), y corresponde al observado en la Fig. 2.12.

A medida que el número de carbono del n-alcano más pesado continúa aumentando a lo largo de la serie homóloga binaria de etano, el punto triple del n-alcano y el punto cuádruple de la mezcla se trasladan hacia mayores temperaturas (Tabla 2.2). Al mismo tiempo, el UCEP se mueve hacia menores temperaturas (acercándose al punto crítico del componente liviano). Finalmente, ambos efectos resultan en un comportamiento de fases sin presencia de locus líquido-líquido-vapor. Este tipo de comportamiento de fases *F*, descrito a través de la Fig. 2.13, aparece para sistemas formados por etano (C2) y n-hexacosano (C26) y para los n-alcenos de más de 26 carbonos [44].

2.6.3. Serie propano + n-alcenos

La serie propano (C3) + n-alcenos tiene un comportamiento de fases similar al observado para la serie etano + n-alcenos [23]. El primer n-alceno que muestra inmiscibilidad líquido-líquido es el n-dotriacontano (C32), con un locus crítico de dimensión de 1 K (según valores reportados en Tabla 2.3). Para este sistema, no se han encontrado reportados en la literatura datos de puntos cuádruples. En la Tabla 2.3 aparecen reportados los tipos de comportamiento esperados para esta serie y los datos encontrados en la literatura para las temperaturas y presiones de los LCEP y UCEP; junto con los valores de temperatura de los puntos triples de los n-alcenos pesados.

Tabla 2.3. Evolución del comportamiento de fases, temperaturas y presiones de LCEP y UCEP y temperaturas de punto triple en mezclas binarias de propano con n-alcenos*.

Nº de carbono	Tipo de diagrama	LCEP		UCEP		Punto triple**
		T(K)	P(bar)	T(K)	P(bar)	T(K)
Hasta 31	<i>I(A)</i>					341.05
32	<i>V(B)</i>	373.66	44.79	374.90	45.69	342.35
34	<i>V(B)</i>	370.80	42.71	373.44	44.91	343.25
36	<i>V(B)</i>	368.24	40.82	372.64	44.32	349.05
38	<i>V(B)</i>	365.52	38.91	372.00	43.83	352.15
40	<i>V(B)</i>	362.92	37.10	371.52	43.50	357.25
44	<i>V(B)</i>	357.63	33.80	370.80	43.13	358.65
46	<i>V(B)</i>	355.85	32.78	370.81	43.14	361.00
50	<i>V(B)</i>	350.40	29.58	370.33	42.80	365.30
60	<i>V(B)</i>					372.10

*Fuente: [37]. ** Fuente:[45]

2.7. Conclusiones

En el presente capítulo se presentaron conceptos útiles para el desarrollo de esta tesis, como el concepto de mezcla asimétrica. Seguidamente se analizaron las clasificaciones de los diagramas globales de fases para sistemas binarios teniendo en cuenta las fases fluidas solamente [18], y luego, considerando la interferencia del estado sólido puro en la anterior clasificación [19]. Cabe mencionar que se han denominado aquí “Diagramas Globales de Fases” a las proyecciones PT de los límites de fases de sistemas binarios en los cuales se incluyen las líneas de equilibrio univariantes (líneas críticas, líneas trifásicas y también líneas de saturación para los compuestos puros: líquido-vapor, sólido-líquido y sólido-vapor); y los puntos invariantes del sistema binario (puntos críticos de compuestos puros, puntos triples de compuestos puros, puntos críticos terminales y puntos cuádruples). Estos diagramas pueden contener las líneas azeotrópicas, pero éstas no se han considerado en la clasificación empleada en esta tesis. También en este capítulo reseñamos brevemente los comportamientos de fases observados experimentalmente correspondientes a las series homólogas: metano + n-alcanos, etano + n-alcanos y propano + n-alcanos, a partir de los datos reportados en la literatura. Estos sistemas resultan de interés a los fines de la presente tesis.

Capítulo 3: Modelado termodinámico de sistemas binarios asimétricos

3.1. Introducción

En este capítulo se introducen brevemente, los modelos termodinámicos utilizados en esta tesis para el cálculo del equilibrio entre fases fluidas, es decir, las Ecuaciones de Estado (EdE) cúbicas. Primero, se definen a las EdE como funciones explícitas para el cálculo de presión y se da una descripción general de las EdE definiendo sus variables y parámetros de atracción y repulsión. En particular, se describen algunas de las EdE de la familia de van der Waals (EdE-VdW), discutiendo las ventajas y limitaciones de este tipo de modelos. Por último, se definen las reglas de mezclado empleadas en este trabajo, que permiten extender la aplicación de las EdE a mezclas, considerando en particular una dependencia respecto a la temperatura del parámetro de interacción atractivo.

La elección de estos modelos se fundamenta por un lado, en que las ecuaciones de estado cúbicas de la familia de van der Waals son los modelos ampliamente utilizados no sólo a nivel académico sino también a nivel industrial. Por otro lado, estos modelos resultan ser altamente descriptivos del comportamiento y las propiedades de las mezclas de hidrocarburos estudiadas en esta tesis (compuestas por n-alcános, moléculas apolares)[33]

Naturalmente, el método preferido para obtener propiedades PVT es a partir de mediciones experimentales para la sustancia pura o para la mezcla de interés. Sin embargo, intentar realizar mediciones experimentales para todas ellas es un enfoque inusual y además costoso. El desarrollo y utilización de los modelos de Ecuaciones de Estado (EdE) es un enfoque ingenieril adecuado para describir y predecir el comportamiento de ciertos fluidos a partir de una cierta cantidad finita de datos experimentales [9].

Hacia el final del capítulo, se hace una breve reseña de diversos enfoques que han sido empleados en la literatura para la descripción del estado sólido en amplios rangos de condiciones (de temperatura, presión y composición) ya que las ecuaciones de estado

convencionales, del tipo de van der Waals, no fueron deducidas con la finalidad de representar este tipo de fase condensada. Es por ello, que se necesita una expresión adecuada que se pueda acoplar a estos modelos para poder calcular la fugacidad de cada compuesto que pueda precipitar en fase sólida (en esta tesis las parafinas) para llevar adelante los cálculos de equilibrio sólido-fluido en amplios rangos de condiciones.

3.2. Cálculo del equilibrio entre fases

Un sistema de dos fases se encuentra en equilibrio termodinámico, si existe equilibrio térmico, mecánico y difusional [21] es decir:

$$T^\alpha = T^\beta \quad (\text{Ec. 3.1})$$

$$P^\alpha = P^\beta \quad (\text{Ec. 3.2})$$

$$\hat{f}_i^\alpha(T, P, x^\alpha) = \hat{f}_i^\beta(T, P, x^\beta) \text{ siendo } i=1, 2, \dots, \text{NC} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Donde T es la temperatura y P es la presión del sistema; x^α, x^β son las fracciones molares del componente i en las fases α y β respectivamente, f_i corresponde a la fugacidad del compuesto i . Los superíndices α y β representan diferentes fases y NC al número de componentes del sistema. En la práctica de cálculos de equilibrios para mezclas, y según la Ec. 3.3 se deben calcular las fugacidades de todos los componentes de la misma en todas las fases. Sin embargo, normalmente no se evalúa la fugacidad de una sustancia directamente, sino que se evalúa el coeficiente de fugacidad φ_i y luego se calcula la fugacidad \hat{f}_i de ese componente (i) en la fase de interés mediante la ecuación:

$$\hat{f}_i = \hat{\varphi}_i x_i P \text{ siendo } i=1, 2, \dots, \text{NC} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Los métodos de cálculo de la fugacidad entonces difieren solamente en la manera en que se evalúa el coeficiente de fugacidad φ_i .

La expresión para calcular el coeficiente de fugacidad de un compuesto puro se puede obtener a partir de la expresión de la energía residual de Helmholtz (A^{res}). Las ecuaciones de estado son un tipo de modelo que expresa una relación explícita de la presión (P) como función de la temperatura (T), el volumen molar (v) y la composición (n). Una vez

adoptada una EdE, queda definida la A^{res} como función de la temperatura, volumen y composición y viceversa.

Entonces se define a los modelos de EdE como modelos de la energía residual de Helmholtz para fluidos. La relación entre ambas se determina de la siguiente manera:

$$\frac{A^{res}}{RT} = F^{EdE}(a, b, \dots, k, l, n, T, V) \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Donde F^{EdE} es una función que se obtiene a partir de la ecuación de estado; a, b, k, l son los parámetros que caracterizan a los compuestos puros y los parámetros de interacción; n, T y V corresponden al vector composición, temperatura y el volumen total del sistema. Mayores detalles de esta expresión (Ec. 3.5) y de la obtención de propiedades termodinámicas a partir de distintas derivadas de la misma pueden consultarse en literatura [46].

Los modelos de Ecuaciones de Estado (EdE) usualmente son el método dominante para los cálculos de equilibrios termodinámicos en los simuladores de procesos debido a que las EdE pueden ser resueltas rápidamente por procesadores.

3.3. Modelado de fases fluidas en mezclas asimétricas

3.3.1. Ecuaciones de Estado (EdE)

Las relaciones PVT están determinadas en una Ecuación de Estado (EdE). Construir un modelo de EdE que cuente con una base física y matemática firme requiere considerar cómo las fuerzas intermoleculares afectan la energía y la presión en un fluido, es decir que se necesita realizar una conexión cuantitativa entre fuerzas moleculares y propiedades macroscópicas. En esta sección se introducen las bases teóricas de estos modelos, para obtener mayores detalles se remite al lector a la bibliografía específica [9,21].

3.3.1.1. La Ecuación de Estado de van der Waals

Una de las ecuaciones de estado más influyentes ha sido la ecuación de van der Waals [47]; mientras que la mayoría de las ecuaciones utilizadas actualmente resultan ser pequeñas modificaciones de la ecuación original. van der Waals a través de una ecuación

simple, pudo inferir las principales características de cada fluido por el principio de los estados correspondientes (que afirma que todas las propiedades de todos los fluidos son similares si se expresan apropiadamente en variables reducidas). Su ecuación final (Ec. 3.6) expresa la energía atractiva en términos de un parámetro denominado a , y de un parámetro de tamaño denominado b (siendo la elección de estos símbolos arbitraria); ambos parámetros pueden ser determinados haciendo coincidir las predicciones del modelo con datos obtenidos experimentalmente.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{\rho RT}{1-b\rho} - a\rho^2 \quad (\text{Ec. 3.6})$$

Donde R es la constante universal de los gases ideales, P es la presión y T la temperatura del sistema, V representa el volumen molar, ρ es la densidad molar y a , b son los parámetros atractivo y repulsivo respectivamente. La Ec. 3.6 también puede ser expresada en función del coeficiente de compresibilidad (Z) (Ec. 3.7) como:

$$Z = \frac{1}{(1-b\rho)} - \frac{a\rho}{RT} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

La manera exacta de determinar los parámetros asociados a la ecuación de van der Waals se puede observar en las Ecs. 3.8 y 3.9:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad (\text{Ec. 3.8})$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (\text{Ec. 3.9})$$

Donde T_c es la temperatura crítica, P_c es la presión crítica y R es la constante universal de gases ideales.

Entonces, se puede escribir el modelo de EdE en función del factor de compresibilidad (Z) de la siguiente manera (Ec. 3.10):

$$Z = 1 + Z^{rep} + Z^{atrac} = 1 + \frac{b\rho}{1-b\rho} - \frac{a\rho}{RT} \quad (\text{Ec. 3.10})$$

La ecuación de van der Waals no incorpora una dependencia con la temperatura en el parámetro atractivo a y en consecuencia es incapaz de representar diferentes pendientes de curvas de presión de vapor; es por lo tanto una herramienta que permite introducir las “formas” genéricas de los modelos de EdE.

3.3.1.2. La Ecuación de Estado de Peng-Robinson

Desde la propuesta realizada por van der Waals en 1873, se han formulado muchas nuevas EdEs que son principalmente correcciones semi-empíricas al parámetro de atracción a de la ecuación original de van der Waals, donde se pasa de un parámetro a constante a uno que es determinado en función de la temperatura y del factor acéntrico (ω) en la forma: $a = a(T, \omega)$. Uno de los ejemplos más exitosos fue el modelo de EdE propuesto por Peng y Robinson [11].

$$P = \frac{RT\rho}{(1 - b\rho)} - \frac{a\rho^2}{1 + 2b\rho - b^2\rho^2} \quad (\text{Ec. 3.11})$$

Que expresado en función del factor de compresibilidad Z es:

$$Z = 1 + Z^{rep} + Z^{atrac} = 1 + \frac{1}{(1 - b\rho)} - \frac{a}{bRT} \frac{b\rho}{(1 + 2b\rho - b^2\rho^2)} \quad (\text{Ec. 3.12})$$

Donde nuevamente ρ es la densidad molar, b es el parámetro repulsivo constante (Ec. 3.17) y a es el parámetro atractivo que depende de la temperatura y del factor acéntrico (Ecs. 3.13 a 3.16).

$$a = a_c \alpha \quad (\text{Ec. 3.13})$$

$$a_c = 0.45723 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{Ec. 3.14})$$

$$\alpha = [1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (\text{Ec. 3.15})$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (\text{Ec. 3.16})$$

$$b = 0.07779 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{Ec. 3.17})$$

Comparando la EdE Peng-Robinson con la EdE van der Waals se puede observar que el término repulsivo es el mismo. Sin embargo, en el parámetro atractivo se incorpora la dependencia con la temperatura y el factor acéntrico. La principal ventaja de la EdE Peng-Robinson aplicada a la representación del equilibrio líquido-vapor es que esta permite una predicción más precisa de la curva de presión de vapor a través de la incorporación de la función alfa, correlacionada con el factor acéntrico.

3.3.1.3. La Ecuación de Estado Redlich-Kwong-Peng-Robinson (RKPR) generalizada

Mollerup y Michelsen [46]propusieron la siguiente expresión general, que se muestra en la Ec. 3.18, en la que todas las EdE cúbicas bien conocidas están contenidas para pares particulares de valores de los parámetros (δ_1, δ_2):

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + \delta_1 b)(v + \delta_2 b)} \quad (\text{Ec. 3.18})$$

Cuando el par de constantes (δ_1, δ_2) tiene el valor de $(1 + \sqrt{2}; 1 - \sqrt{2})$, se obtiene la EdE PR (Ec. 3.10), si el par tiene valores $(0, 0)$ se obtiene la EdE van der Waals (Ec. 3.6). Sin embargo, si se añade una restricción adicional:

$$-\delta_1 \delta_2 = \delta_1 + \delta_2 - 1 = c \quad (\text{Ec. 3.19})$$

y se transforma la constante δ_1 en un parámetro específico de compuesto puro, se obtiene una ecuación de estado de tres parámetros que conecta las dependencias de densidad de la EdE RK [48] ($c=0$) y EdE PR [11] ($c=1$) con las siguientes expresiones para el factor de compresibilidad y la función explícita para la presión (Ecs. 3.20 – 3.23):

$$Z_{RKPR} = \frac{1}{1 - 4\eta} - \frac{4\eta\tau}{(1 + 4\delta_1\eta) \left(1 + 4\frac{1-\delta_1}{1+\delta_1}\eta\right)} \quad (\text{Ec. 3.20})$$

$$\tau = \frac{a}{RTb} \quad (\text{Ec. 3.21})$$

$$\eta = \frac{b}{4v} \quad (\text{Ec. 3.22})$$

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a_c \left(\frac{3}{2+T_r}\right)^k}{(v + \delta_1 b) \left(v + \frac{1-\delta_1}{1+\delta_1} b\right)} \quad (\text{Ec. 3.23})$$

Como ha sido ampliamente estudiado y discutido previamente [12,14,49], las limitaciones intrínsecas de las EdEs cúbicas de dos parámetros para reproducir propiedades volumétricas y derivadas en algunos casos, provienen no tanto de su carácter empírico como del hecho de que cada ecuación de estado de dos parámetros para la cual el factor de compresibilidad (Z_c) se puede expresar en términos de dos variables adimensionales (que son directas o inversamente proporcionales al volumen molar y/o la temperatura), es un modelo de estados correspondientes. En una EdE de tres parámetros, sin embargo, se supera tal rigidez y hay un valor diferente de Z_c para cada compuesto, que depende del valor del tercer parámetro adicional. Esto fue demostrado por Michelsen & Mollerup [46] y los detalles de esta demostración exceden a los objetivos de esta tesis y pueden consultarse en el Apéndice A del trabajo original de la EdE RKPR [12].

En el caso del modelo RKPR (Ec. 3.23), este tercer parámetro es δ_1 , un parámetro estructural, que aumenta con la no esfericidad del compuesto (y también con la polaridad, pero la polaridad no está presente en los n-alcenos).

Como se sabe se requiere una dependencia de la temperatura para el parámetro atractivo a para lograr un ajuste razonable con los datos experimentales, especialmente para las presiones de vapor. En lugar de la función α clásica de Soave [50] (que con diferentes coeficientes también se usa en la EdE PR [11] y que se sabe que conduce a diferentes tipos de inconsistencias, en el modelo RKPR se utiliza la siguiente función para α :

$$\alpha = \frac{a}{a_c} = \left(\frac{3}{2 + T_r}\right)^k \quad (\text{Ec. 3.24})$$

Esta función es siempre finita, positiva y disminuye monótonicamente desde un valor finito a 0 K hacia cero a una temperatura infinita. Este comportamiento de la función α ha sido estudiada por Yang y colaboradores [51], donde se proponen modificaciones a la función Soave para evitar inconsistencias físicas en la región supercrítica. La función α propuesta por Yang y col [51], cumple los mismos requisitos que la función α del modelo RKPR.

Si se adoptan las dos restricciones clásicas (T_c y P_c) para la determinación de los tres parámetros en el punto crítico, se decide que los parámetros δ_1 y b serán constantes para cada fluido, y también se adopta un procedimiento estándar para determinar la dependencia de la temperatura del parámetro a , la EdE RKPR proporciona un grado adicional de libertad en comparación con las EdEs cúbicas clásicas de dos parámetros como SRK o PR, y se han adoptado diferentes enfoques en la literatura para establecer el valor de ese parámetro (δ_1). En el desarrollo original de la EdE RKPR, Cismondi y Mollerup [12] propusieron la relación $Z_c^{EOS} = 1.168.Z_c^{exp}$ como la configuración predeterminada para fluidos que no presentan asociación, y que luego fue seguida por otros autores [52–54]. En otros trabajos, Cismondi y colaboradores decidieron imponer la reproducción de la densidad del líquido a una temperatura especificada, ya sea en el punto triple [55] o en $Tr = 0.70$ [56].

En trabajos recientes se descubrió que las predicciones de equilibrios de fases para mezclas asimétricas eran bastante sensibles a los valores de δ_1 y, por lo tanto, se propuso que este tercer parámetro del modelo RKPR pudiera definirse basándose no solo en las propiedades de los compuestos puros, sino también sobre la base de las propiedades de los sistemas binarios, particularmente de las series más difíciles de modelar entre mezclas de hidrocarburos: la serie asimétrica de metano + n-alcanos; primero se realizó para sistemas individuales [49] y luego para toda la serie homóloga [14]. En particular, en esta tesis el enfoque adoptado fue que los parámetros de los compuestos puros provienen de la reproducción de T_c , P_c y ω , e imponer un valor de δ_1 . Este valor puede provenir de una correlación para una familia de compuestos, como será el enfoque por seguir en esta tesis para la familia de n-alcanos (Ver Ec. 4.2 en Capítulo 4).

3.3.2. Extensión a mezclas: Reglas de mezclado

Las expresiones anteriores (Ecs. 3.6, 3.11 y 3.23) son aplicables a fluidos puros. Su extensión al cálculo de propiedades de mezcla plantea el problema de cómo introducir las variables de composición. Para ello se utilizan las denominadas reglas de mezclado, que son relaciones matemáticas que permiten calcular los parámetros de mezcla a partir de la composición y de los parámetros de los compuestos puros. Muchas reglas de mezclado han sido desarrolladas y una revisión de las mismas excede los objetivos de esta tesis.

Las reglas de mezclado más comúnmente asociadas a las EdE para el modelado de fases fluidas en mezclas son las reglas cuadráticas:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad i, j = 1 \dots N \quad (\text{Ec. 3.25})$$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij} \quad i, j = 1 \dots N \quad (\text{Ec. 3.26})$$

Donde a_{ij} y b_{ij} son los parámetros cruzados, los cuales se calculan aplicando las siguientes reglas de combinación utilizadas en esta tesis:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Ec. 3.27})$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) (1 - l_{ij}) \quad (\text{Ec. 3.28})$$

Donde k_{ij} y l_{ij} son los parámetros de interacción binaria. La regla de combinación aplicada para el parámetro a_{ij} (Ec. 3.27) se basa en una media geométrica y la correspondiente regla aplicada al parámetro cruzado b_{ij} en una media aritmética.

Una vez que los parámetros de los compuestos puros y de interacción binaria quedan establecidos, se definen todos los equilibrios multifásicos fluidos en el universo del modelo, tanto para los compuestos puros como para la mezcla.

Cuando el parámetro l_{ij} se iguala a cero para todas las combinaciones (i,j) posibles, tal como es el caso que se propone en esta tesis y se analizará en detalle en el Capítulo 4, el parámetro b queda definido de la siguiente manera:

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (\text{Ec. 3.29})$$

Es decir que la regla correspondiente a la Ec. 3.28 se reduce a una regla de combinación lineal. Al respecto se puede mencionar el trabajo de Milanesio y col.[57], en el cual se analiza el comportamiento de fases en mezclas lineales (tanto para el parámetro a como para el parámetro b).

3.4. Modelado de fases sólidas en mezclas asimétricas

Distintos modelos han sido propuestos en la literatura para la representación del comportamiento de fases sólidas. Una revisión muy completa de estos enfoques puede encontrarse en la tesis doctoral predecesora de Rodríguez Reartes [30] y en la de Campestrini [58]. Cabe mencionar que Campestrini realizó una revisión exhaustiva de todos los modelos para representar al equilibrio sólido-fluido diferenciando y clasificándolos en 8 categorías: enfoque clásico (CA por sus siglas en inglés *Classical Approach*), ecuaciones cúbicas de estado modificadas (MCEoS), sistema de ecuaciones cúbicas de estado (SCEoSs), asociación molecular (MA), ecuación de estado cuártica (QEoS), ecuación de estado de fluido reticular unificada (ULFEoS), probabilidad de inserción (IP), teoría termodinámica de perturbación (TPT).

Excede a los objetivos de esta tesis desarrollar cada uno de ellos ya que debido al interés de aplicación de este modelo para las mezclas estudiadas en este trabajo, el enfoque clásico de modelado para el equilibrio sólido-fluido (ESF) propuesto por Rodríguez Reartes primeramente en su tesis doctoral y publicado en literatura posteriormente [10,15,16] resulta apropiado a los fines de esta tesis y en consecuencia se desarrollará en detalle el mismo en secciones posteriores.

El enfoque aquí seleccionado ha demostrado ser capaz de representar apropiadamente el comportamiento de fases en diverso tipo de mezclas asimétricas binarias con presencia de fases sólidas puras en amplios rangos de composición, presión y temperatura [10,59–61] y su parametrización resulta ser sencilla. Además, es posible asociarlo a modelos de ecuaciones de estados, como los que se utilizarán en esta tesis, para describir a las fases fluidas del sistema.

Particularmente, cuando se considera el modelado del fenómeno de precipitación de parafinas en fluidos de reservorio, existen en la literatura dos principales enfoques para el modelado de este fenómeno [1,62]. El primero considera que la fase parafínica precipita formando una solución sólida [63–68]. El segundo enfoque (enfoque multisólido) considera que precipita una multiplicidad de fases sólidas puras formadas por un componente (o un pseudocomponente en el caso de fluidos de reservorios) y en donde su existencia queda definida a través de consideraciones de estabilidad de fase [69,70].

En este trabajo, como nos interesa estudiar el fenómeno de precipitación en mezclas binarias asimétricas de n-alcenos, se considera sólo la posibilidad de la precipitación del compuesto pesado en estado de pureza, esto implica que se considera el enfoque denominado en la literatura como “multisólido“. Sin embargo, a los fines prácticos, ambos enfoques resultan coincidentes cuando sólo hay un compuesto pesado en la mezcla y la asimetría es tan grande como en los sistemas tratados en esta tesis.

3.4.1. Enfoque clásico de modelado del ESF

El enfoque clásico mencionado previamente para describir el equilibrio sólido-líquido (ESL) se deriva de las relaciones termodinámicas clásicas y es el enfoque seleccionado en la tesis predecesora y en la presente. La Ec. 3.30 es la relación fundamental para determinar la fugacidad de un compuesto puro (f^0):

$$d \ln f^0 = d \left(\frac{G}{RT} \right) = -\frac{H}{RT^2} dT + \frac{V}{RT} dP \quad (\text{Ec. 3.30})$$

Donde H es la entalpía y V es el volumen. La ecuación 3.30 puede ser aplicada a las fases sólidas y líquidas y puede ser integrada desde el compuesto puro en el punto triple a una temperatura y presión determinada del ESL, obteniéndose la Ec.3.31:

$$\ln \left(\frac{f^{0,L}}{f^{0,S}} \right) = \frac{\Delta H}{RT_{tp}} \left(\frac{T_{tp}}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{T_{tp}}{T} - 1 - \ln \frac{T_{tp}}{T} \right) + \frac{\Delta V(P - P_{tp})}{RT} \quad (\text{Ec. 3.31})$$

En la Ec. 3.31, el calor latente de fusión (ΔH), el volumen y la capacidad calorífica entre las fases sólida y líquida: ΔV y ΔC_p , son propiedades del compuesto en la temperatura y presión del punto triple (T_{tp} y P_{tp}).

Si consideramos el equilibrio sólido-líquido para un compuesto puro (fusión) es posible aplicar el criterio de isofugacidad, y obtener a partir de la Ec. 3.31 ($f^{0,L} = f^{0,S}$) una expresión explícita de la presión de saturación sólido-líquido tal como se expone a continuación:

$$P = P_{tp} + \frac{\Delta H}{\Delta V} \left(\frac{T}{T_{tp}} - 1 \right) + \frac{\Delta C_p}{\Delta V} \left(T_{tp} - T - T \ln \left(\frac{T_{tp}}{T} \right) \right) \quad (\text{Ec. 3.32})$$

Así, conociendo las propiedades en el punto triple, el equilibrio sólido-líquido de un compuesto puro puede ser calculado directamente para una determinada temperatura (T) a través de la Ec. 3.32.

Los últimos dos términos de la Ec. 3.31 usualmente pueden ser despreciados si las condiciones de temperatura y presión no se encuentran muy alejadas del punto triple del compuesto, en ese caso la relación de fugacidades se vuelve una función del calor latente de fusión, un parámetro muy utilizado cuando se trata con el ESL de mezclas. Si se considera x_i y z_i como las composiciones molares del componente i en la fase líquida y en la fase sólida respectivamente, las condiciones del equilibrio sólido-líquido pueden ser expresadas en términos del coeficiente de actividad γ (Ec. 3.33) obteniéndose la siguiente expresión (Ec. 3.34):

$$\frac{f_i^{0,L}}{f_i^{0,S}} = \frac{z_i \gamma_i^S}{x_i \gamma_i^L} \quad (\text{Ec. 3.33})$$

$$\ln \left(\frac{f_i^{0,L}}{f_i^{0,S}} \right) = \ln \left(\frac{z_i \gamma_i^S}{x_i \gamma_i^L} \right) = \frac{\Delta H_i^{fus}}{RT_{tp,i}} \left(\frac{T_{tp,i}}{T} - 1 \right) \quad (\text{Ec. 3.34})$$

La Ec. 3.34 relaciona las composiciones de equilibrio de las fases sólida y líquida con las propiedades de componente puro y permite evaluar el ESL en mezclas binarias conociendo los coeficientes de actividad de ambas fases. Esta expresión es utilizada principalmente cuando z_i y γ_i^S tienen un valor igual a 1. Las Ecs. 3.31 y 3.34 representan este *enfoque clásico* denominado previamente ya que son expresiones derivadas de relaciones termodinámicas y es utilizado ampliamente para representar el ESL en los casos de inmiscibilidad total en la fase sólida donde no se requiere la información del coeficiente de actividad γ_i^S .

3.4.2. Enfoque modelado del ESF seleccionado

En el modelo planteado en esta tesis se considera la formación de una fase sólida pura (z_i y γ_i^S tienen un valor igual a 1), constituida por el compuesto menos volátil de la mezcla, es decir, por el componente más pesado. Además, no se tiene en cuenta el polimorfismo del componente pesado, es decir que no se consideran las transformaciones que sufren las estructuras sólidas de los compuestos de acuerdo a las condiciones de temperatura y

presión bajo las que estos se encuentren. Este enfoque fue denominado *Modelo III* en la tesis doctoral de Rodríguez Reartes [30] y emplea una expresión para calcular la fugacidad del compuesto pesado puro en estado sólido a la temperatura (T) y presión (P) del sistema (Ec. 3.35):

$$f_2^S(P, T, v_o) = [f_2(P, T, v_o)]_{pure,liquid} \exp(U) \quad (\text{Ec. 3.35})$$

En la Ec. 3.35, v_o es el volumen molar del componente pesado puro (componente "2") en estado de líquido hipotético subenfriado a la T y P del sistema. Este líquido puro tiene una fugacidad $[f_2(P, T, v_o)]_{pure,liquid}$. Ambos, v_o y $f_2(P, T, v_o)$ se modelan con ecuaciones cúbicas de estado, en el caso de esta tesis se seleccionan la EdE PR de dos parámetros [11] y la EdE RKPR con tres parámetros [12].

La variable U se define de la siguiente manera (Ecs. 3.36 – 3.39):

$$U = \frac{\Delta v^{SL}}{RT_{tp}} \left[C_1 \left(1 - \frac{T_{tp}}{T} \right) + C_2 \left(\frac{T_{tp}}{T} - 1 + \ln \left(\frac{T}{T_{tp}} \right) \right) + C_3 \left(\frac{T}{2T_{tp}} - 1 + \frac{T_{tp}}{2T} \right) + \frac{T_{tp}}{T} (P - P_{tp}) \right] \quad (\text{Ec.3.36})$$

$$C_1 = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta v^{SL}} \quad (\text{Ec. 3.37})$$

$$C_2 = \frac{AT_{tp}}{\Delta v^{SL}} \quad (\text{Ec. 3.38})$$

$$C_3 = \frac{BT_{tp}^2}{\Delta v^{SL}} \quad (\text{Ec. 3.39})$$

En la Ecs. 3.36 – 3.39, las constantes T_{tp} , P_{tp} , Δv^{SL} , C_1 , C_2 y C_3 corresponden al componente pesado puro del sistema binario. T_{tp} , es la temperatura absoluta del punto triple y P_{tp} es la presión de equilibrio vapor-líquido a la temperatura del punto triple. Δv^{SL} es la diferencia de los volúmenes molares sólido-líquido para el compuesto pesado.

Las constantes C_1 , C_2 y C_3 , caracterizan la curva del equilibrio sólido-líquido del componente pesado puro, es decir la curva de fusión. Dicha curva se obtiene determinando $U=0$ en la Ec. 3.36 y resolviendo la expresión resultante para la presión (P), que quedará en función de la temperatura T . R es la constante universal de los gases. En particular, la Ec. 3.36 fue obtenida por extensión de la derivación hecha por

Firoozabadi [62] al caso de una diferencia de capacidad calorífica sólido-líquido establecida como función lineal de la temperatura. Los parámetros A y B de las Ecs. 3.37 y 3.38, son las constantes de tal función lineal. Para conocer la derivación detallada que conduce a la Ec. 3.36 se invita al lector consultar el Material Suplementario de Refs. [15,16].

Al imponer la igualdad de fugacidades para el sólido puro y el líquido puro ($f_2^S(P, T, v_o) = [f_2(P, T, v_o)]_{pure,liquid}$), es posible obtener la expresión dada por la Ec. 3.40 para la presión de saturación sólido-líquido P_{sat} en función de la temperatura T , de T_{tp} , C_1 , C_2 y C_3 (curva de fusión):

$$P_{sat} = P_{tp} + C_1 \left(1 - \frac{T}{T_{tp}}\right) + C_2 \left(\frac{T}{T_{tp}} - 1 + \frac{T}{T_{tp}} \ln\left(\frac{T_{tp}}{T}\right)\right) + C_3 \left(\frac{T}{T_{tp}} - \frac{T^2}{2T_{tp}^2} - \frac{1}{2}\right) \quad (\text{Ec. 3.40})$$

Es importante recalcar que, dados valores para C_1 , C_2 y C_3 , el valor del parámetro Δv^{SL} en el *Modelo III* no afecta la curva de fusión del compuesto pesado puro. Entonces, se puede utilizar este parámetro como un grado de libertad adicional para obtener la mejor reproducción posible de los datos de equilibrio sólido-fluido de mezclas.

La versatilidad del *Modelo III* ha demostrado que permite una descripción satisfactoria del equilibrio entre fases en mezclas asimétricas binarias con presencia de fases sólidas puras en amplios rangos de composición, presión y temperatura [10,15,16].

3.5. Conclusiones

En este capítulo se presentó a las ecuaciones de estado (EdE) como modelos de la energía residual de Helmholtz (A^{res}). Se definieron a las EdE como una relación entre la presión, la temperatura, el volumen molar y la composición del sistema, resaltando sus ventajas relacionadas a su simpleza matemática y conceptual; además de su capacidad de aplicación para describir tanto líquidos como vapores. Luego se presentaron las EdEs de la familia de van der Waals, modelos cúbicos que son ampliamente utilizados desde hace varias décadas. Seguidamente se definieron a las reglas de mezclado que permiten la extensión de la utilización de las EdEs a mezclas, y más específicamente se detallaron aquellas que se emplearán en esta tesis. Hacia el final se hizo una breve reseña de los enfoques de modelado para el estado sólido encontrados en la literatura y se detalló el modelo seleccionado en esta tesis que proviene de la tesis predecesora de Rodríguez Reartes, un enfoque clásico que presta especial atención a la reproducción del equilibrio sólido-líquido para el compuesto precipitante.

**PARTE II. MODELADO TERMODINÁMICO DE
EQUILIBRIOS FLUIDOS EN SISTEMAS BINARIOS Y
MULTICOMPONENTE**

Capítulo 4: Modelado termodinámico del equilibrio entre fases fluidas de sistemas binarios formados por n-alcenos

4.1. Introducción-Motivación

El modelado termodinámico de sistemas que contienen hidrocarburos en amplias condiciones de temperatura, presión y composición es naturalmente de gran interés para la industria petrolera. Una descripción correcta y coherente del comportamiento de fases para este tipo de sistemas multicomponente requiere, en primer lugar, una buena representación del comportamiento de los binarios constituyentes (del tipo n-alceno+n-alceno). La industria del gas y del petróleo, en general, utiliza asiduamente modelos termodinámicos del tipo Ecuaciones de Estado (EdE) para la descripción del comportamiento de fases de los sistemas de interés. Sin embargo, los sistemas que poseen un alto grado de asimetría entre sus componentes y que presentan líneas críticas que se extienden más allá de 1000 bar a las temperaturas de interés para la industria petrolera (especialmente los sistemas binarios de metano con n-alcenos más pesados) no pueden ser razonablemente representados con EdEs clásicas de dos parámetros como Soave-Redlich-Kwong (SRK)[50] o Peng-Robinson (PR)[11] aplicando reglas de mezclado cuadráticas. Una revisión bibliográfica profunda de los diferentes intentos de modelar estas series de particulares mezclas de n-alcenos con otros tipos de modelos y enfoques está más allá del interés de esta tesis, pero puede ser encontrada en literatura [49].

En estudios anteriores [14], se demostró la superioridad del modelo de Ecuación de Estado Redlich Kwong-Peng Robinson (EdE RKPR) [12] en comparación con la clásica EdE PR [11] en la predicción del equilibrio líquido-vapor (ELV) de mezclas binarias n-alceno + n-alceno con alto grado de asimetría, y luego se confirmó esa tendencia en mezclas multicomponente también compuestas por n-alcenos [71]. Continuando con estos estudios previos, en este capítulo se desarrolla la metodología y se presentan los resultados obtenidos mediante nuevas correlaciones que permiten modelar el equilibrio entre fases en mezclas de hidrocarburos. En este sentido, podría decirse que se efectuó un “paso hacia atrás” en relación a las correlaciones propuestas en el año 2015 [14].

La razón de tal cambio de enfoque, o estrategia, se explica a continuación: las correlaciones publicadas anteriormente fueron desarrolladas con el objetivo de sentar las bases para realizar un modelado más completo de mezclas de hidrocarburos que consideraría diferentes propiedades y otras familias de compuestos más allá de la de n-alcenos. Para simplificar, se denominan con las siglas *RKPR2015* y *PR2015* a los modelos predictivos utilizados previamente con las EdE RKPR y EdE PR respectivamente. Cabe mencionar que las correlaciones propuestas en 2015 estaban basadas en reglas de mezclado cuadráticas. Para *PR2015* sólo se consideró la correlación del parámetro de interacción k_{ij} , manteniendo l_{ij} nulo. En tanto que, para *RKPR2015* se desarrolló la correlación del parámetro de compuesto puro δ (para todos los n-alcenos), del parámetro de interacción k_{ij} dependiente de la temperatura (para la serie de metano y los sistemas más asimétricos con propano, $NC > 24$) y del parámetro l_{ij} (para todas las series de C1 a C20 con alcanos más pesados).

Con las correlaciones de *RKPR2015*, se obtuvieron excelentes predicciones de los equilibrios fluidos de sistemas binarios compuestos por n-alcenos [14] y para sistemas multicomponente se observaron las mismas tendencias en comparación con el desempeño de *PR2015* [71]. Sin embargo, se descubrieron serias limitaciones en la predicción de densidades o volúmenes de mezcla y también se observaron dificultades en el modelado de las curvas de saturación sólido-fluido de estas mezclas binarias de interés. Se analizaron las posibles causas y se llegó a la conclusión de que ambos problemas detectados estaban relacionados entre sí a través del rol predominante que ejercía el parámetro de interacción repulsivo l_{ij} en las correlaciones de *RKPR2015*. Esto se ilustra en la Fig. 4.1 correspondiente al sistema binario metano (C1) + n-decano (C10) a 100 °C (una temperatura que se encuentra en el rango típico de temperaturas de reservorio) y a una presión de 1000 bar.

Aunque el modelo *RKPR2015* proporciona mejores predicciones del equilibrio entre fases fluidas, ayudado por un valor del parámetro l_{ij} negativo, su efecto en el covolumen de la mezcla provoca una curvatura artificial en la curva de volumen versus composición que no se condice con los datos experimentales respectivos, los cuales presentan un comportamiento prácticamente lineal o probablemente pequeños valores negativos en los volúmenes de exceso tal como lo predice *PR2015* utilizando una regla de mezclado lineal para el covolumen, (ver sección superior derecha en la Fig. 4.1). También se observó, tal

como se presenta en la Fig. 4. 2, otra consecuencia de la misma distorsión del covolumen: se predice una pendiente incorrecta para la envolvente de fases sólido-líquido para una mezcla de metano (C1) + n-eicosano (C20).

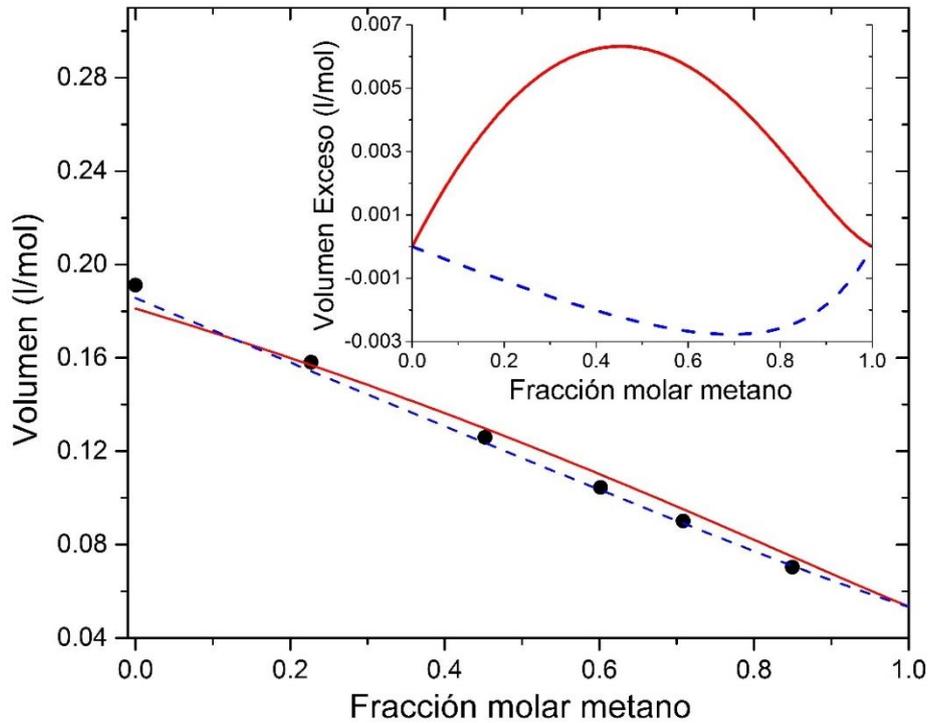


Figura 4.1. Volumen Molar y Volumen Molar de Exceso de la mezcla binaria de metano (C1) + n-decano (C10) a 373.15 K y 1000 bar. Líneas discontinuas de color azul representan las predicciones con PR2015 y las líneas continuas de color rojo las predicciones correspondientes a RKPR2015; ambos modelos utilizando reglas cuadráticas de mezclado y parámetros de interacción de [14], parámetros de traslación de volumen tomados de [71]. Círculos negros corresponden a datos experimentales correspondientes a Regueira y col. [72].

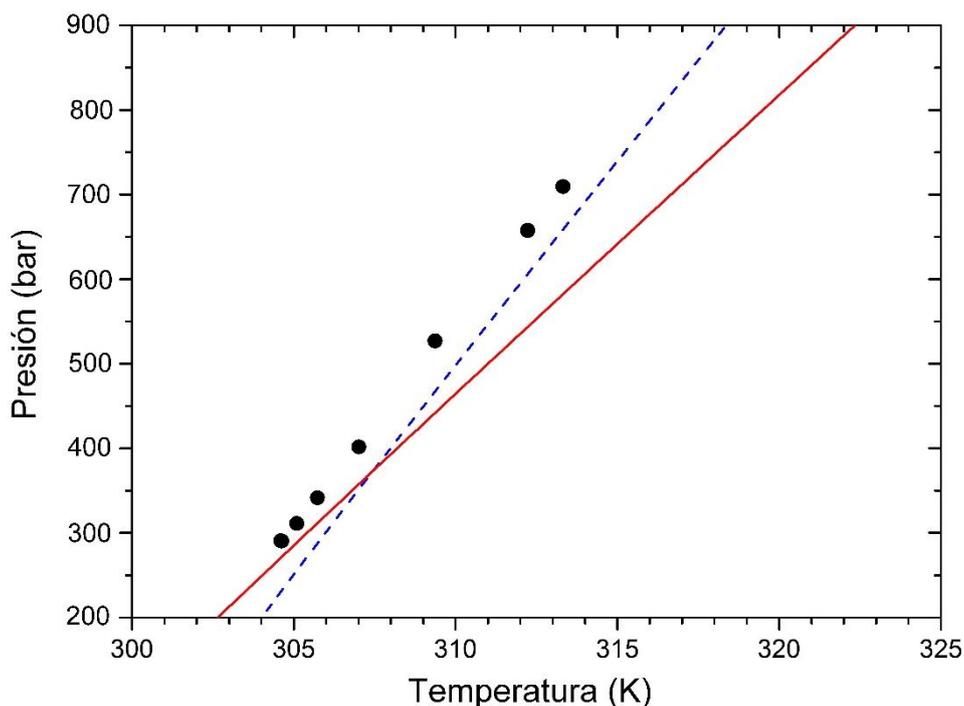


Figura 4.2. Predicción del equilibrio sólido-líquido del sistema binario formado por metano + n-icosano con fracciones molares de 0.637 y 0.363 respectivamente. Líneas discontinuas de color azul representan las predicciones con PR2015 y las líneas continuas de color rojo las predicciones correspondientes a RKPR2015; ambos modelos utilizando reglas cuadráticas de mezclado y parámetros de interacción de [14], parámetros de traslación de volumen tomados de [71]. Círculos negros corresponden a datos experimentales de van der Kooi y col.[73].

Para superar estos problemas, se desarrollaron nuevas correlaciones de parámetros de interacción k_{ij} con dependencia de temperatura y se decidió asumir parámetros de interacción l_{ij} nulos para todos los pares posibles de alcanos normales en ambas EdE utilizadas en esta tesis; también se requirió una reparametrización de parámetros de compuestos puros (asociados a la EdE RKPR que posee tres parámetros) y también de parámetros de traslación de volumen o llamado “Volume Shift” término más conocido en la literatura especializada. Todo este trabajo fue publicado [13] y en este capítulo se presentan metodología, resultados y conclusiones obtenidas del mismo.

4.2. Metodología y estrategia de parametrización propuesta

4.2.1. Información experimental seleccionada y función objetivo

El trabajo presentado en este capítulo tuvo como objetivo desarrollar nuevas correlaciones de parámetros que no generen los problemas encontrados asociados a las

correlaciones propuestas en trabajos anteriores ya publicados [14] tal como se describió en la introducción. En consecuencia, la información experimental utilizada en esos trabajos se consideró en el estudio actual; pero la base de datos utilizada aquí fue ampliada ya que además de la serie de metano, etano y propano, se incorporó la serie de butano + n-alcanos para poder correlacionar los parámetros correspondientes. La información experimental analizada proviene de más de 70 publicaciones que abarcan el período de los años 1934 hasta 2012. Es importante aclarar que para simplificar la notación de n-alcanos en adelante, nos referiremos indistintamente como C4 o n-C4 para el caso del compuesto n-butano, por ejemplo.

Para optimizar la serie metano (C1) + n-alcanos (la serie más difícil de correlacionar ya que contiene los sistemas más asimétricos), se consideraron 12 sistemas binarios que abarcan el rango de número de carbono desde etano (C2) hasta n-hexatriacontano (C36). Se ajustaron un total de 131 datos experimentales, incluidos puntos críticos, equilibrios bifásicos (con información de composición para ambas fases), puntos de burbuja y puntos de rocío. Para la serie de etano (C2) + n-alcanos, se seleccionaron un total de 9 sistemas desde n-butano (C4) a n-hexatriacontano (C36) y se ajustaron 94 puntos experimentales del mismo tipo que la serie de metano. La serie de propano (C3) abarca un total de 13 sistemas binarios que corresponden al rango extendido desde n-butano (C4) a n-hexacontano (C60), ajustando 84 datos experimentales. La serie que fue incorporada para el desarrollo de estas nuevas correlaciones fue la de n-butano (C4) + n-alcanos, cubriendo 3 sistemas desde n-decano (C10) hasta n-hexacontano (C60) y se ajustaron 23 puntos experimentales.

La Tabla 4.1 resume el tipo y el número de puntos seleccionados de cada sistema para la optimización, junto con los rangos de temperatura y presión cubiertos. La información específica y las referencias correspondientes se pueden encontrar en el Apéndice A en las Tablas A1-A15. El número de puntos "Psat" para la temperatura y composición especificadas considera tanto a los puntos de burbuja como a los de rocío. Por ejemplo, el número 6 indicado para el sistema C1 + C3 es el resultado de 3 puntos de burbuja (ver Tabla A9 en el Apéndice A) más 3 puntos de rocío (ver Tabla A13 en el Apéndice A).

La estrategia y metodología de parametrización fueron esencialmente las mismas que las empleadas en trabajos anteriores del grupo de investigación [14,49]. La función objetivo

(FO) utilizada para desarrollar correlaciones generales para las diferentes series de sistemas binarios de interés, se presenta en la Ec. 4.1, donde: KP_i es la coordenada de temperatura o presión de un punto clave de equilibrio de fase binaria. El superíndice "exp" significa "valor experimental", mientras que el superíndice "calc" significa "valor calculado".

$$FO = \sum_{i=1}^{NTP} \frac{(KP_i^{calc} - KP_i^{exp})^2}{KP_i^{exp}} + \sum_{j=1}^{NZ} \left[\left| \ln \left(\frac{z_{j,1}^{calc}}{z_{j,1}^{exp}} \right) \right| + \left| \ln \left(\frac{z_{j,2}^{calc}}{z_{j,2}^{exp}} \right) \right| \right] \quad (\text{Ec. 4.1})$$

donde KP_i puede corresponder a una presión crítica de una mezcla binaria (P_c) (Tablas A1 a A4 en el Apéndice A) a una temperatura especificada o a una presión de saturación a una temperatura y composición dada (Tablas A9 a A15 en el Apéndice A); z_{j1} y z_{j2} son, respectivamente, las fracciones molares del n-alcano ligero (1) (es decir, metano, etano, propano o n-butano) y del n-alcano más pesado (2). Estas fracciones molares pueden corresponder a la composición crítica a temperatura especificada (Tablas A1 a A4 en el Apéndice A), o la composición de una fase en condiciones de equilibrio de dos fases a temperatura y presión dadas (Tablas A5 a A8 en el Apéndice A). NTP es el número de valores experimentales de presión y temperatura utilizados en la función objetivo. Análogamente, NZ es el número de vectores de fracción molar experimentales utilizados en la función objetivo. Se debe tener en cuenta que los términos para las coordenadas de temperatura y presión no son adimensionales y sus valores deben utilizarse en unidades de K y bar, respectivamente.

4.2.2. Parámetros de compuestos puros

El modelo de ecuación de estado Peng-Robinson (PR EdE) se implementó de la manera original y tradicional, esto significa que los parámetros a_c y b para cada fluido se calcularon a partir de T_c y P_c , mientras que la constante m para la dependencia de la temperatura de a se calculó a partir del factor acéntrico (ω).

Tabla 4.1. Tipo y número de datos experimentales, y rangos de temperatura (T) y presión (P) correspondientes, considerados para la optimización de los parámetros de interacción para las series de C1, C2, C3 y C4 con n-alcenos para los modelos de EdE PR y RKPR.

Sistema	Críticos	x-y (T-P)	Psat (T, z)	Rango T (K)	Rango P (bar)
C ₁ + C ₂	2	5	0	210.0 – 270.0	16.1 – 66.5
C ₁ + C ₃	2	8	6	144.3 – 344.3	2.1 – 84.1
C ₁ + C ₄	2	4	4	222.1 – 377.6	6.9 – 126.2
C ₁ + C ₅	2	6	6	176.2 – 273.2	20.7 – 151.2
C ₁ + C ₆	2	6	3	198.1 – 423.0	27.6 – 201.6
C ₁ + C ₁₀	2	3	5	277.6 – 583.1	27.2 – 361.3
C ₁ + C ₁₄	2	0	8	294.0 – 447.6	20.7 – 540.0
C ₁ + C ₁₆	2	0	8	292.7 – 350.0	45.3 – 695.5
C ₁ + C ₂₀	2	2	5	305.8 – 573.2	20.1 – 890.0
C ₁ + C ₂₄	2	0	8	322.6 – 453.2	119.2 – 1047.0
C ₁ + C ₃₀	2	0	8	341.2 – 472.5	66.0 – 1142.0
C ₁ + C ₃₆	2	3	9	373.0 – 573.0	20.0 – 1274.0
C ₂ + C ₄	2	7	4	303.2 – 394.3	17.3 – 58.1
C ₂ + C ₅	2	6	4	277.6 – 410.9	10.3 – 68.3
C ₂ + C ₁₀	2	6	5	277.6 – 510.9	6.9 – 103.4
C ₂ + C ₁₆	2	0	7	302.7 – 453.0	24.9 – 138.0
C ₂ + C ₂₀	2	0	8	310.7 – 451.5	16.5 – 160.5
C ₂ + C ₂₂	0	0	11	300.0 – 360.0	13.5 – 92.8
C ₂ + C ₂₄	2	0	7	310.0 – 360.0	11.5 – 144.0
C ₂ + C ₂₈	2	1	6	330.0 – 360.0	17.6 – 164.8
C ₂ + C ₃₆	2	0	6	350.0 – 573.2	13.6 – 224.0
C ₃ + C ₄	2	5	1	273.2 – 410.9	1.4 – 44.0
C ₃ + C ₆	2	0	5	383.2 – 497.0	10.3 – 49.9
C ₃ + C ₈	2	0	4	359.9 – 524.2	24.1 – 59.6
C ₃ + C ₁₀	2	4	3	323.4 – 477.6	6.9 – 70.9
C ₃ + C ₁₄	2	0	2	378.0 – 408.0	33.6 – 65.0
C ₃ + C ₂₀	0	0	7	309.1 – 358.6	5.2 – 32.5
C ₃ + C ₃₂	2	0	5	378.2 – 408.2	48.8 – 92.3
C ₃ + C ₃₄	2	0	8	336.7 – 428.2	10.5 – 110.0
C ₃ + C ₃₆	2	0	6	378.2 – 408.2	50.7 – 100.5
C ₃ + C ₄₀	2	0	5	363.0 – 431.0	37.8 – 116.7
C ₃ + C ₄₆	2	0	2	378.2 – 408.2	63.1 – 115.8
C ₃ + C ₅₄	2	0	1	378.2 – 408.2	93.2 – 134.7
C ₃ + C ₆₀	2	0	6	378.2 – 429.0	18.4 – 141.8
C ₄ + C ₁₀	2	4	1	377.6 – 518.9	10.3 – 49.0
C ₄ + C ₁₄	0	0	6	403.0 – 453.0	8.4 – 44.0
C ₄ + C ₆₀	2	4	4	433.2 – 453.2	58.0 – 87.2

La EdE RKPR, además de permitir la reproducción exacta de la temperatura crítica (T_c) y la presión crítica (P_c) experimentales para cada fluido, y el ajuste del factor acéntrico basado en el parámetro k (que define la dependencia de la temperatura del parámetro atractivo (ver Ec. 3.24 en Capítulo 3), esta EdE RKPR proporciona un grado de libertad adicional (δ_1) en comparación con las EdE cúbicas clásicas de dos parámetros como SRK [50] o PR [11]. Por ello, para el modelo RKPR, se requirió realizar una reparametrización del tercer parámetro δ_1 de los n-alcenos puros, la cual se llevó a cabo en conjunto con la optimización de la serie de metano (C1) con n-alcenos. La funcionalidad elegida para este parámetro se muestra en la Ec. 4.2, donde NC es el número de carbono del n-alceno; A_d , B_d y $refN$ son los parámetros asociados con la correlación δ_1 que fueron ajustados.

$$\delta_1 = A_d + B_d \left(1 - e^{-\left(\frac{NC}{refN}\right)} \right) \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Los valores óptimos encontrados para los parámetros correspondientes a la Ec. 4.2 son: $A_d = 2.70$; $B_d = 0,4981$; $refN = 30.437$. La evolución resultante para el tercer parámetro de la EdE RKPR en la familia de alcanos normales se puede apreciar en la Fig. 4.3.

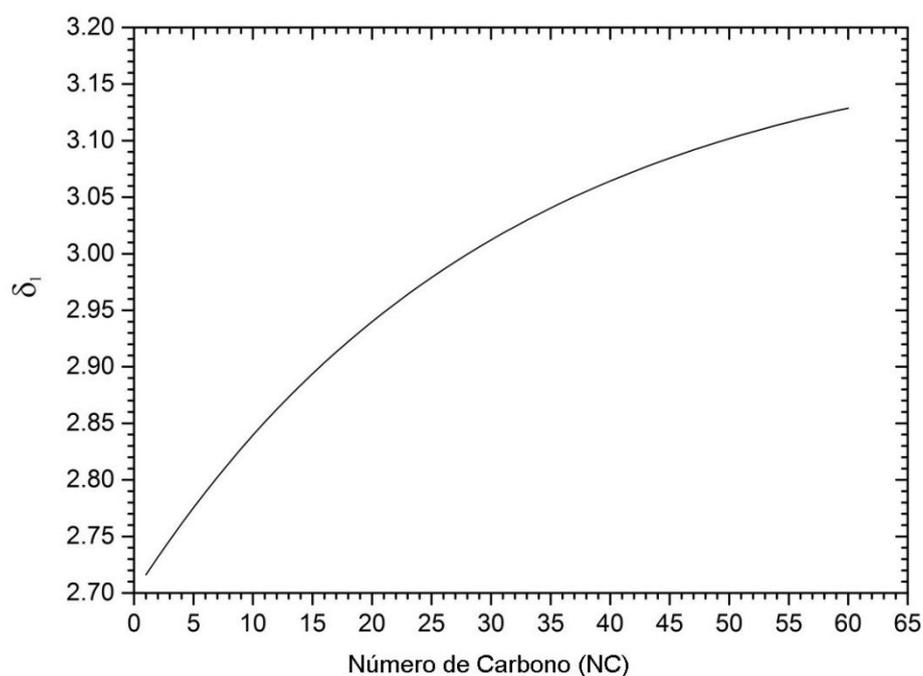


Figura 4.3. Valores del tercer parámetro (δ_1) de la EdE RKPR para los n-alcenos con la nueva correlación correspondiente a la Ec.4.2.

La Tabla 4.2 proporciona los valores numéricos para todos los parámetros optimizados, obtenidos al hacer coincidir la temperatura y la presión críticas, además del factor

acéntrico, con los valores tabulados para n-alcanos hasta n-hexacontano (C60), a la vez que el parámetro estuvo dado por la Ec. 4.2, ajustada en simultáneo con las constantes de las Ecs. 4.4 y 4.5 para la serie de C1. Para obtener los valores de las constantes críticas de los n-alcanos más pesados se siguió el mismo criterio establecido y utilizado en trabajos anteriores similares [14]. Se adopta, en esencia, el enfoque de Schwarz y Nieuwoudt [74] donde se estiman los parámetros críticos (T_c y P_c) según correlaciones de Tsonopoulos y col. [75] y el factor acéntrico (ω) según correlaciones de Magoulas y Tassios [76] para n-alcanos de número de carbono superior a n-hexatriacontano (C36). Para aquellos compuestos menores a n-hexatriacontano se utilizan los valores de la base de datos DIPPR [77].

Tabla 4.2. Parámetros de compuestos puros utilizados para la EdE RKPR.

ID	a_c (bar l²/mol²)	b (l/mol)	δ_1	k	T_c (K)	P_c (bar)	ω
C1	2.533	0.026	2.716	1.125	190.56	45.99	0.012
C2	6.144	0.039	2.732	1.491	305.32	48.72	0.099
C3	10.346	0.055	2.747	1.703	369.83	42.48	0.152
C4	15.309	0.070	2.761	1.890	425.12	37.96	0.200
C5	21.065	0.087	2.775	2.087	469.70	33.70	0.252
C6	27.425	0.105	2.789	2.273	507.60	30.25	0.301
C7	34.314	0.123	2.802	2.450	540.20	27.40	0.350
C8	41.874	0.143	2.815	2.630	568.70	24.90	0.400
C9	49.803	0.162	2.828	2.784	594.60	22.90	0.444
C10	58.366	0.183	2.839	2.953	617.70	21.10	0.492
C11	67.624	0.204	2.851	3.081	639.00	19.50	0.530
C12	76.869	0.225	2.862	3.235	658.00	18.20	0.576
C13	87.679	0.250	2.873	3.370	675.00	16.80	0.617
C14	98.943	0.275	2.884	3.451	693.00	15.70	0.643
C15	109.606	0.297	2.894	3.590	708.00	14.80	0.686
C16	120.888	0.321	2.904	3.687	723.00	14.00	0.717
C17	130.943	0.341	2.913	3.850	736.00	13.40	0.770
C18	142.384	0.365	2.922	3.977	747.00	12.70	0.811
C19	153.944	0.388	2.931	4.100	758.00	12.10	0.852
C20	164.913	0.410	2.940	4.262	768.00	11.60	0.907
C21	176.929	0.434	2.948	4.363	778.00	11.10	0.942
C22	189.659	0.459	2.956	4.449	787.00	10.60	0.972
C23	201.706	0.482	2.964	4.603	796.00	10.20	1.026
C24	214.257	0.506	2.972	4.728	804.00	9.80	1.071
C25	225.523	0.527	2.979	4.822	812.00	9.50	1.105
C26	239.593	0.555	2.986	4.955	819.00	9.10	1.154
C28	264.884	0.603	3.000	5.175	832.00	8.50	1.238
C30	289.790	0.649	3.012	5.353	844.00	8.00	1.307
C32	317.397	0.701	3.024	5.527	855.00	7.50	1.377
C34	342.225	0.746	3.035	5.669	864.80	7.12	1.432
C36	366.175	0.789	3.045	5.899	874.00	6.80	1.526
C38	395.163	0.842	3.055	6.005	882.00	6.42	1.571
C40	421.890	0.890	3.064	6.166	889.60	6.12	1.640
C42	449.283	0.940	3.073	6.326	896.60	5.84	1.710
C44	476.386	0.988	3.081	6.488	903.10	5.59	1.780
C46	503.740	1.037	3.088	6.641	909.20	5.36	1.849
C48	530.934	1.085	3.095	6.794	914.80	5.15	1.919
C50	558.856	1.135	3.102	6.943	920.00	4.95	1.989
C52	586.308	1.184	3.108	7.088	924.90	4.77	2.058
C54	614.205	1.233	3.114	7.232	929.50	4.60	2.128
C56	642.539	1.283	3.119	7.371	933.90	4.44	2.197
C58	669.313	1.330	3.124	7.516	937.90	4.30	2.267
C60	697.758	1.379	3.129	7.654	941.80	4.16	2.337

4.2.3. Reglas de mezclado y dependencia con la temperatura

Se utilizaron reglas de mezclado cuadráticas clásicas de van der Waals, considerando sólo un parámetro de interacción k_{ij} atractivo con dependencia de la temperatura de acuerdo con la Ec. 4.3, donde T_{C1} es la temperatura crítica del compuesto más volátil del par de compuestos considerado. Por lo tanto, hay dos parámetros que deben correlacionarse para cada serie homóloga de sistemas binarios: k_{ij}^{inf} y k_{ij}^0 ; donde "i" representa el compuesto más volátil y "j" el compuesto menos volátil o más pesado.

$$k_{ij} = k_{ij}^{inf} + k_{ij}^0 e^{-\left(\frac{T}{T_{C1}}\right)} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

Después de realizar diferentes estudios sobre la funcionalidad de los parámetros involucrados en el cálculo del parámetro de interacción k_{ij} , se proponen las Ecs. 4.4 y 4.5 para el cálculo de k_{ij}^0 y k_{ij}^{inf} respectivamente.

$$k_{ij}^0 = c_k \left(\frac{NC - NC^*}{NC}\right)^{e_k} + d_k (NC - NC^*) e^{-\left(\frac{2(NC - NC^*)}{refN}\right)} \quad (\text{Ec. 4.4})$$

$$k_{ij}^{inf} = b_k \left(1 - e^{-\left(\frac{NC - NC^*}{refN}\right)}\right) \quad (\text{Ec. 4.5})$$

Donde NC es el número de carbono del compuesto más pesado y NC* es el número de carbono del compuesto más volátil en el sistema considerado, es decir, el que define a la serie. c_k , b_k , d_k , e_k y $refN$ son los parámetros que se correlacionaron en esta tesis para ajustar las series homólogas de metano, etano, propano y n-butano con n-alcanos más pesados. Las Tablas 4.3 y 4.4 muestran los valores optimizados de los parámetros mencionados para la EdE RKPR y la EdE PR respectivamente.

Tabla 4.3. Parámetros optimizados para los cálculos de valores de k_{ij}^0 y k_{ij}^{inf} para las series homólogas binarias desde metano (C1) a n-pentano (C5) según las Ecs. (4.4) y (4.5) para la EdE RKPR.

Series	c_k	d_k	e_k	b_k	$refN$
Metano (C1)	-0.2077	0.0608	0.3993	0.0387	30.4370
Etano (C2)	0.2631	-0.0150	1.7766	-0.0859	30.4370
Propano (C3)	0.2462	-0.0109	1.5426	-0.1021	30.4370
n-Butano (C4)	0.1891	-0.0079	1.6275	-0.0656	30.4370
n-Pentano (C5)	0.1450	-0.0073	1.7000	-0.0430	30.4370

Para la serie homóloga de metano y cuando se utiliza el modelo RKPR, la Ec. 4.4 se aplica comenzando en $NC = 5$, mientras que para los tres sistemas binarios anteriores se usa un valor nulo del parámetro k_{ij}^0 .

Tabla 4.4. Parámetros optimizados para los cálculos de valores de k_{ij}^0 y k_{ij}^{inf} para las series homólogas binarias desde metano (C1) a n-pentano (C5) según las Ecs. (4.4) y (4.5) para la EdE PR.

Series	c_k	d_k	e_k	b_k	$refN$
Metano (C1)	-0.5199	0.0741	2.9520	0.1066	38.3685
Etano (C2)	-0.1630	0.0150	1.6600	0.0902	38.3685
Propano (C3)	-0.1606	0.0167	1.4616	0.0881	38.3685
n-Butano (C4)	-0.1590	0.0250	1.3502	0.0748	38.3685
n-Pentano (C5)	-0.1480	0.0270	1.3800	0.0670	38.3685

Es importante señalar que las primeras cuatro series se optimizaron en base a datos experimentales (Tablas A1-A15 en el Apéndice A) mientras que la serie de C5 + n-alcanos se estimó en base a las tendencias observadas en los parámetros optimizados de las series anteriores. Las interacciones k_{ij}^0 y k_{ij}^{inf} se consideraron nulas desde la serie C6 + n-alcanos en adelante. La Tabla 4.5 presenta los parámetros de interacción obtenidos de las correlaciones optimizadas y las contribuciones a la función objetivo (FO) para cada uno de los sistemas binarios de los cuales se utilizó información experimental para el ajuste global de las series homólogas.

Tabla 4.5. Parámetros de interacción correspondientes a las correlaciones optimizadas (Ecs. 4.4 y 4.5) junto con el valor mínimo de la función objetivo (FO) para los sistemas ajustados de las series homólogas de C1, C2, C3 y C4 con n-alcános para las EdE PR y RKPR

Sistema	EdE RKPR			EdE PR		
	k_{ij}^0	k_{ij}^{inf}	FO	k_{ij}^0	k_{ij}^{inf}	FO
C1 + C2	0	0.00125	0.502	0	0.00274	0.485
C1 + C3	0	0.00246	2.118	0	0.00541	2.131
C1 + C4	0	0.00363	5.542	0	0.00802	5.263
C1 + C5	-0.00301	0.00477	13.844	-0.02844	0.01055	13.661
C1 + C6	0.02575	0.00586	8.680	-0.01802	0.01302	7.056
C1 + C10	0.10376	0.00991	6.727	0.03625	0.02229	2.888
C1 + C14	0.13476	0.01345	11.126	0.07143	0.03064	8.119
C1 + C16	0.13794	0.01506	29.258	0.07884	0.03449	32.722
C1 + C20	0.12798	0.01797	29.952	0.07609	0.04163	41.488
C1 + C24	0.10431	0.02052	21.284	0.05537	0.04806	55.803
C1 + C30	0.05735	0.02377	15.812	0.00354	0.05654	42.322
C1 + C36	0.00801	0.02645	25.622	-0.06005	0.06379	82.808
Valor total de FO para la serie de C1			162.309			294.745
C2 + C4	0.05049	-0.00546	0.993	-0.02455	0.00458	1.789
C2 + C5	0.06922	-0.00806	1.722	-0.03132	0.00678	1.822
C2 + C10	0.10605	-0.01985	2.901	-0.03346	0.01698	2.034
C2 + C16	0.12384	-0.03167	4.267	-0.02937	0.02758	1.722
C2 + C20	0.13545	-0.03835	3.347	-0.03119	0.03378	8.577
C2 + C22	0.14151	-0.04137	0.570	-0.03338	0.03664	7.293
C2 + C24	0.14767	-0.04421	1.728	-0.03625	0.03936	10.533
C2 + C28	0.16000	-0.04934	4.765	-0.04356	0.04440	20.940
C2 + C36	0.18308	-0.05779	6.037	-0.06157	0.05302	47.481
Valor total de FO para la serie de C2			26.329			102.192
C3 + C4	0.01880	-0.00330	0.929	-0.00532	0.00227	1.076
C3 + C6	0.05766	-0.00958	0.136	-0.01546	0.00663	0.173
C3 + C8	0.08000	-0.01547	0.251	-0.01646	0.01076	0.245
C3 + C10	0.09385	-0.02098	7.268	-0.01419	0.01469	7.207
C3 + C14	0.11152	-0.03097	1.524	-0.00936	0.02196	1.475
C3 + C20	0.13097	-0.04369	0.054	-0.00961	0.03153	1.339
C3 + C32	0.16450	-0.06272	0.885	-0.03227	0.04673	3.197
C3 + C34	0.16943	-0.06523	1.874	-0.03744	0.04883	15.447
C3 + C36	0.17414	-0.06757	1.552	-0.04275	0.05082	4.839
C3 + C40	0.18284	-0.07182	1.866	-0.05350	0.05451	7.492
C3 + C46	0.19409	-0.07724	1.466	-0.06919	0.05938	4.910
C3 + C54	0.20594	-0.08299	2.158	-0.08806	0.06478	7.190
C3 + C60	0.21279	-0.08641	5.341	-0.10022	0.06816	35.239
Valor total de FO para la serie de C3			25.304			89.827
C4 + C10	0.05039	-0.01174	0.756	0.02994	0.01083	0.983
C4 + C14	0.06841	-0.01837	0.008	0.04750	0.01716	0.583
C4 + C60	0.15785	-0.05518	2.300	-0.06928	0.05742	43.317
Valor total de FO para la serie de C4			3.064			44.883

4.3. Resultados y discusión

Todas las líneas críticas, diagramas isotérmicos Pxy e isopléticos presentados en esta sección se calcularon con versiones públicas o internas de GPEC basadas en algoritmos y métodos de cálculo ya descritos en trabajos previos [17,32,78].

4.3.1. Series binarias de metano, etano, propano y n-butano con n-alcános

La Fig. 4.4 presenta las líneas críticas calculadas para los sistemas considerados más asimétricos de la serie de metano + n-alcános, tanto con la EdE RKPR como la EdE PR. En general, se observa una buena reproducción de los datos experimentales con el modelo RKPR. A pesar de que estas líneas críticas se describen bastante bien también con las correlaciones de la EdE PR, aparecen diferencias importantes en el rendimiento general, especialmente en los sistemas de C1+C16 y con número de carbono más altos, como se puede ver en la Tabla 4.5, donde se muestra el valor de la contribución a la FO de cada uno de estos sistemas. En los sistemas de la serie que poseen menos asimetría molecular, el desempeño de ambas ecuaciones de estado es similar y se pueden consultar estas predicciones en la Fig. B1 en el Apéndice B.

Las Figs. 4.5 y 4.6 muestran las líneas críticas calculadas con ambos modelos para las series de etano + n-alcános y propano + n-alcános respectivamente. Se observa una clara superioridad de la EdE RKPR por sobre las predicciones de la EdE PR, especialmente en los sistemas binarios más asimétricos (de C2 + C20 en adelante y de C3 + C20 en adelante). Esto también se puede confirmar observando las contribuciones individuales de esos sistemas a la FO para ambas series, disponibles en la Tabla 4.5.

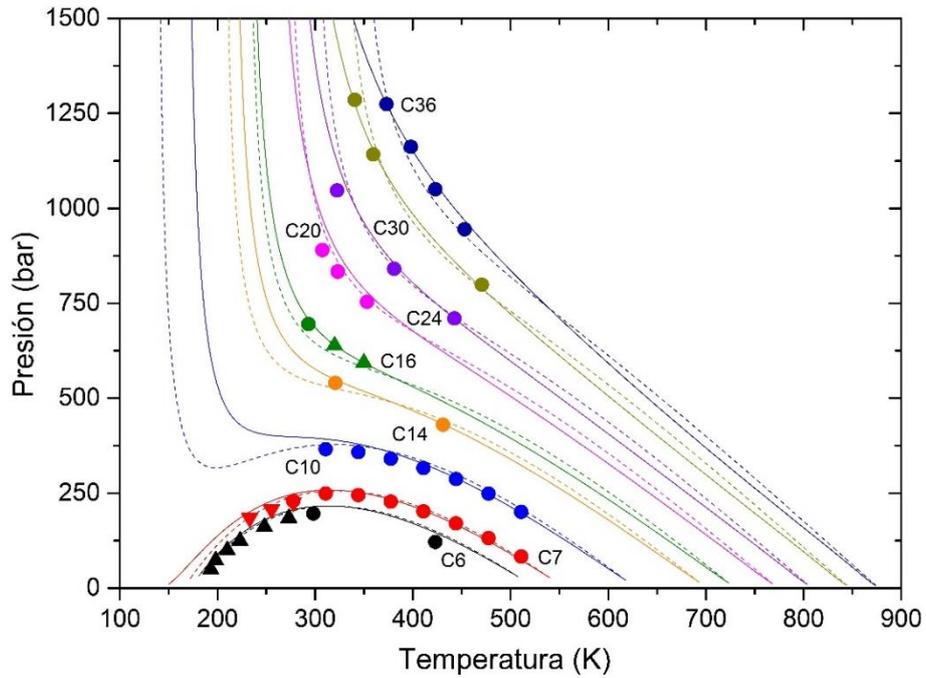


Figura 4.4. Líneas críticas para algunos sistemas binarios asimétricos compuestos por metano + n-alcenos. Los cálculos con EdE PR (línea discontinua) y EdE RKPR (línea continua) corresponden a reglas de mezclado cuadráticas con parámetros de interacción de la Tabla 4.5. Los símbolos corresponden a datos experimentales: C_1+C_6 [79,80]; C_1+C_7 [81]; C_1+C_{10} [82]; C_1+C_{14} [83]; C_1+C_{16} [84,85]; C_1+C_{20} [73]; C_1+C_{24} [86]; C_1+C_{30} [87] y C_1+C_{36} [88].

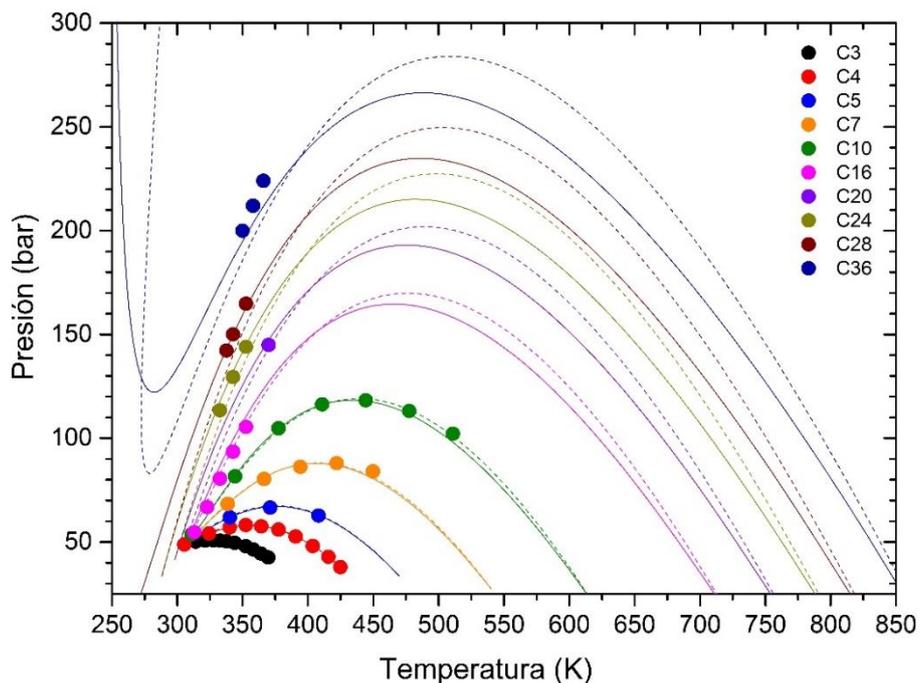


Figura 4.5. Líneas críticas para algunos sistemas binarios asimétricos compuestos por etano + n-alcenos. Los cálculos con EdE PR (línea discontinua) y EdE RKPR (línea continua) corresponden a reglas de mezclado cuadráticas con parámetros de interacción de la Tabla 4.5. Los símbolos corresponden a datos experimentales: C_2+C_3 [89]; C_2+C_4 [89]; C_2+C_5 [90]; C_2+C_7 [91]; C_2+C_{10} [92]; C_2+C_{16} [93]; C_2+C_{20} [94]; C_2+C_{24} [93]; C_2+C_{28} [93] y C_2+C_{36} [95].

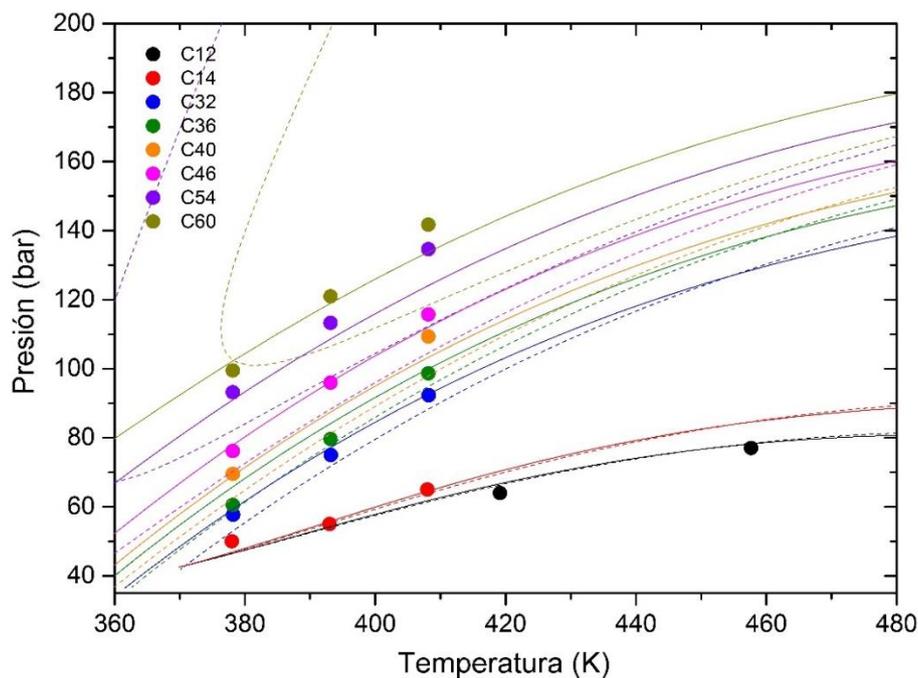


Figura 4.6. Líneas críticas para algunos sistemas binarios asimétricos compuestos por propano + n-alcenos. Los cálculos con EdE PR (línea discontinua) y EdE RKPR (línea continua) corresponden a reglas de mezclado cuadráticas con parámetros de interacción de la Tabla 4.5. Los símbolos corresponden a datos experimentales de Schwarz y Nieuwoudt [74,96].

Las predicciones de equilibrios de tipo líquido-vapor subcríticos de la EdE RKPR para diferentes sistemas binarios de metano + n-alcano coinciden satisfactoriamente con los datos experimentales, como se puede ver en las Figs. 4.7 a 4.11. En particular, las Figs. 4.7 a 4.9, muestran las predicciones de diagramas isopléticos de diferentes mezclas de sistemas binarios de metano + n-alcanos. Se puede ver que el desempeño de la ecuación de estado RKPR es superior al obtenido para la EdE PR. Estos resultados cualitativos se confirman también de manera cuantitativa a través de los valores de desviaciones absolutas promedio porcentuales (AAD% por sus siglas en inglés *Percentage Average Absolute Deviation*) en la presión de saturación calculada para estos sistemas respecto del valor experimental (ver Tabla 4.6). Para otros sistemas de la serie homóloga de metano se obtuvieron excelentes predicciones que se muestran en las Figs. B2 a B6 en el Apéndice B.

Las Figs. 4.10 y 4.11 también evidencian una clara superioridad de las correlaciones de la EdE RKPR para predecir la composición de las fases ligeras, o la solubilidad a alta presión de los hidrocarburos pesados (C16 y C36, respectivamente) en metano.

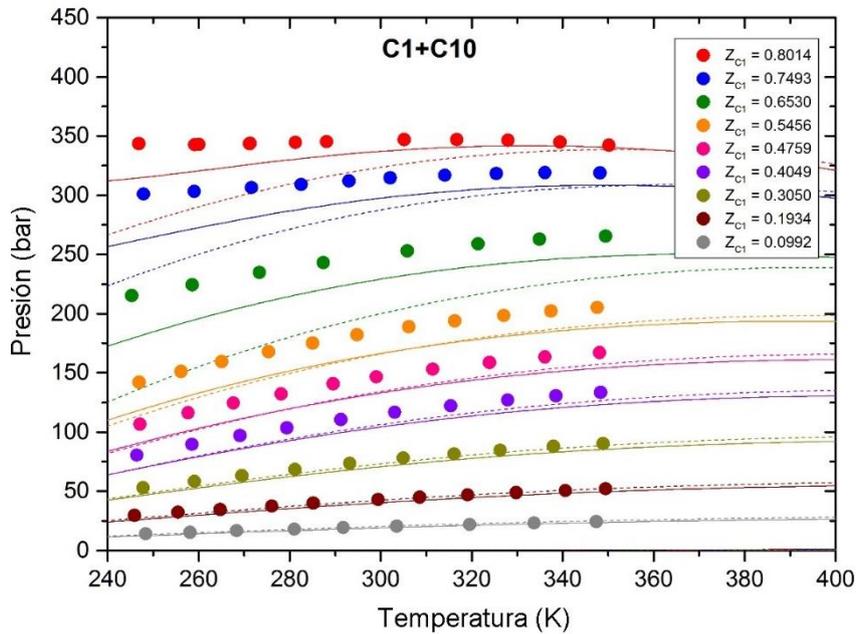


Figura 4.7. Isopletras calculadas para mezclas de diferentes composiciones del sistema C1+C10 con la EdE RKPR (líneas continuas) y la EdE PR (líneas discontinuas) a partir de las correlaciones desarrolladas en este trabajo.

Símbolos corresponden a información experimental extraída de Rijkers y col. [97]

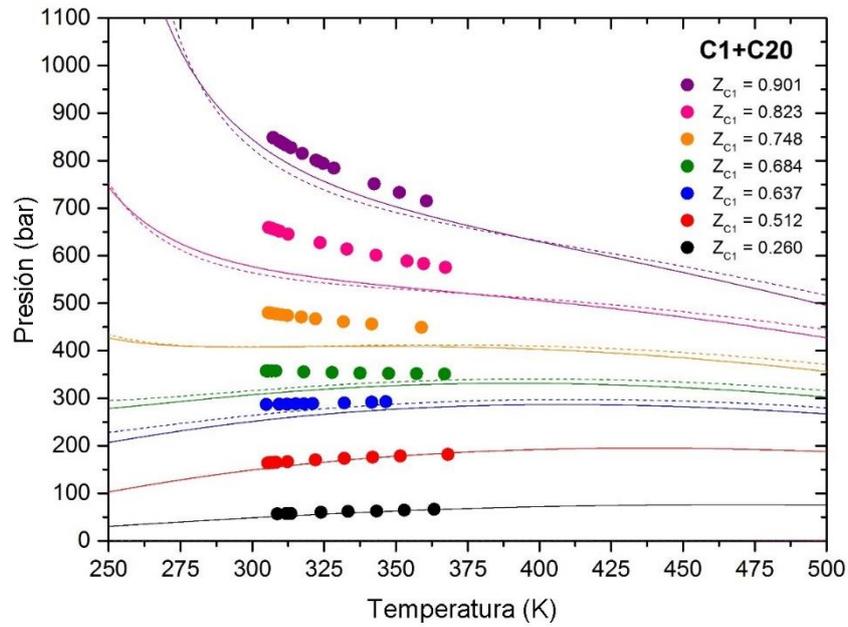


Figura 4.8. Isopletas calculadas para mezclas de diferentes composiciones del sistema C1+C20 con la EdE RKPR (líneas continuas) y la EdE PR (líneas discontinuas) a partir de las correlaciones desarrolladas en este trabajo.

Símbolos corresponden a información experimental extraída de van der Kooi y col. [73]

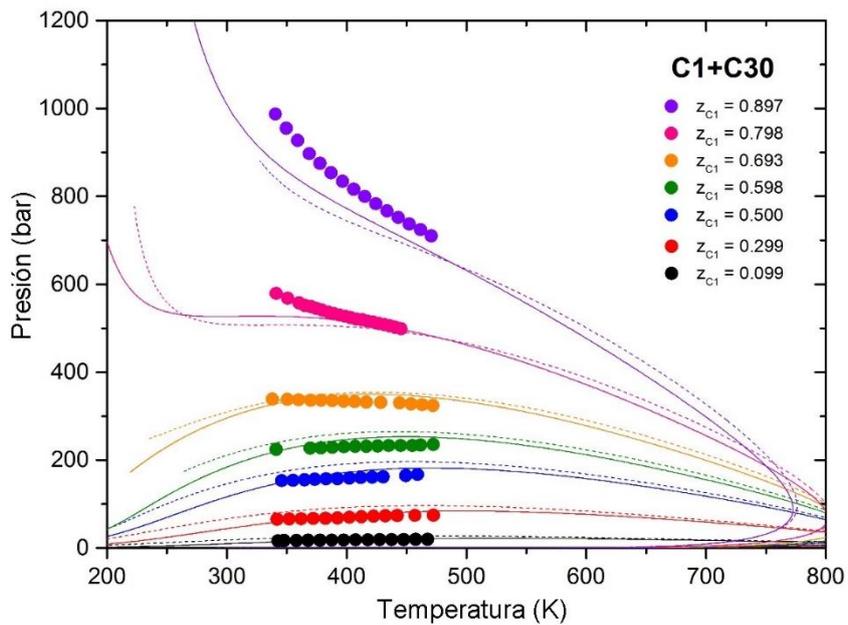


Figura 4.9. Isopletas calculadas para mezclas de diferentes composiciones del sistema C1+C30 con la EdE RKPR (líneas continuas) y la EdE PR (líneas discontinuas) a partir de las correlaciones desarrolladas en este trabajo.

Símbolos corresponden a información experimental extraída de Machado & de Loos [87].

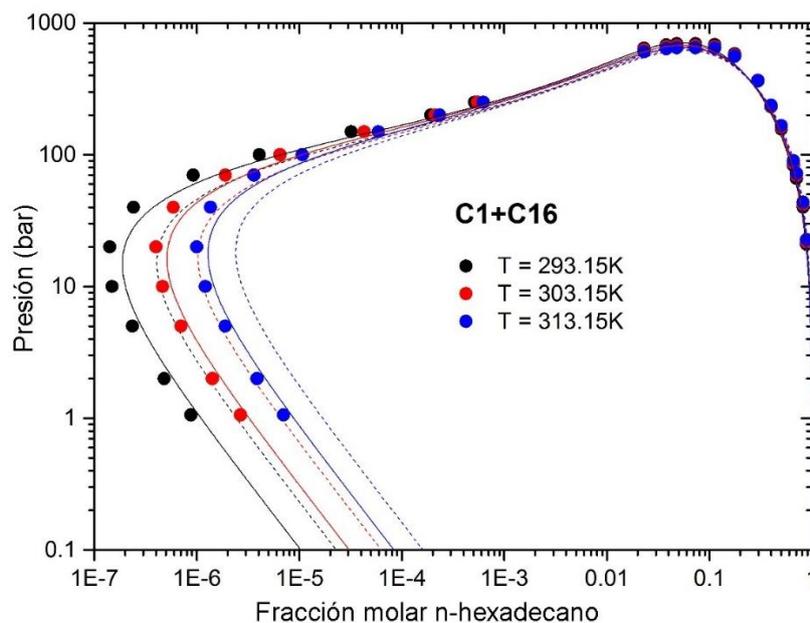


Figura 4.10. Isotermas calculadas para el sistema C1+C16 con la EdE RKPR (líneas continuas) y la EdE PR (líneas discontinuas) a partir de las correlaciones desarrolladas en este trabajo. Símbolos corresponden a información experimental extraída de Rijkers y col. [85]

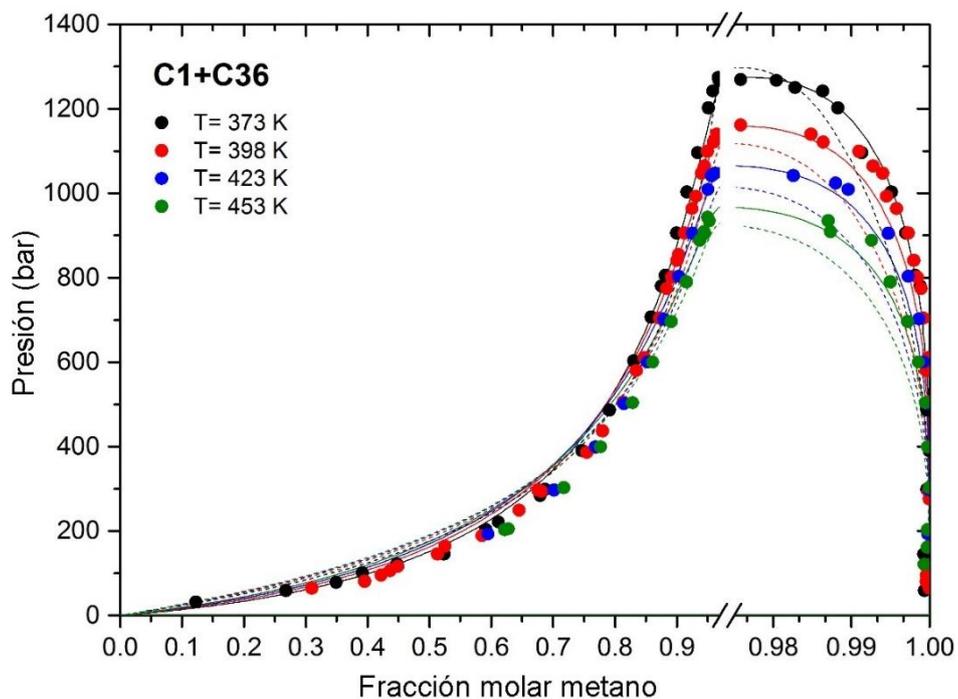


Figura 4.11. Isotermas calculadas para el sistema C1+C36 con la EdE RKPR (líneas continuas) y la EdE PR (líneas discontinuas) a partir de correlaciones desarrolladas en este trabajo. Símbolos corresponden a información experimental extraída de Marteau y col. [88].

Las Figs. 4.12 a 4.16, y también las Figs. B7 a B12 en el Apéndice B, muestran diferentes diagramas isopléticos e isotérmicos para sistemas pertenecientes a la serie de etano + n-alcenos. En general, se observa que la EdE RKPR presenta un mejor desempeño que la EdE PR, excepto en el sistema C2 + C10, donde el valor de las desviaciones en la presión de saturación (AAD%) es ligeramente mayor para el modelo RKPR (ver Tabla 4.6). Sin embargo, el valor total de la función objetivo (FO) para toda la serie homóloga optimizada de etano + n-alcenos es sustancialmente menor para la EdE RKPR, como se puede ver en la Tabla 4.5.

En particular, para los sistemas más asimétricos (ver Figs. 4.13 a 4.16 y Figs. B11-B12 en el Apéndice B), se observa una sobre predicción sistemática de presiones de burbuja en todo el rango de composición para la ecuación de estado PR, mientras que las nuevas correlaciones propuestas para la EdE RKPR proporcionan una mayor precisión en sus predicciones. Y nuevamente, como ya se observó para la serie de metano, la Fig. 4.16 muestra claramente una mejor descripción de la composición de la fase liviana, y también de la región crítica, con la EdE RKPR, en este caso para el sistema C2 + C36.

La Tabla 4.6 presenta las desviaciones absolutas promedio porcentual (AAD%) en los cálculos de presiones de saturación teniendo en cuenta algunos de los sistemas asimétricos estudiados en este capítulo con las correlaciones 2018. La información experimental tomada para estos cálculos es la misma que la mostrada en las Figs. 4.7 – 4.9, 4.12, 4.18, 4.20 y en las Figs. B2 – B4 y B10 del Apéndice B. Existen excepciones para la información asociada a ciertas isopleas de los sistemas C1+C10, C1+C30 y C2+C16, para los cuales, por diferentes razones no pudo ser evaluada la performance de los modelos PR y RKPR. La Tabla A16 del Apéndice A, además muestra los respectivos valores de AAD% de las correlaciones 2015 [13].

Una diferencia notoria es que cuando se trabaja con las correlaciones aquí propuestas (*RKPR2018* y *PR2018*) se pueden incluir gran parte de los datos isopléticos experimentales disponibles para estos sistemas en cuestión que en la confección de la Tabla A16 del Apéndice A tuvieron que ser descartados: se pasó de obtener un AAD% global para *PR2015* de 14.126 y para *RKPR2015* de 5.832 considerando 787 datos experimentales, a poder considerar 906 datos isopléticos y obtener un AAD% global para *PR2018* de 10.315 y para *RKPR2018* de 5.802.

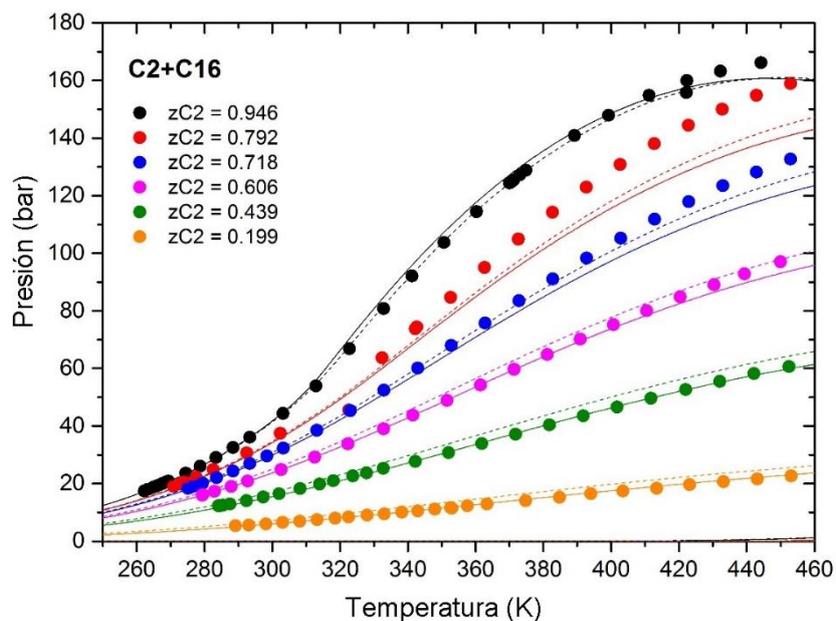


Figura 4.12. Isopletas calculadas para mezclas de diferentes composiciones del sistema C2+C16 con la EdE RKPR (líneas continuas) y la EdE PR (líneas discontinuas) a partir de las correlaciones desarrolladas en este trabajo. Símbolos corresponden a información experimental extraída de Goede y col. [98].

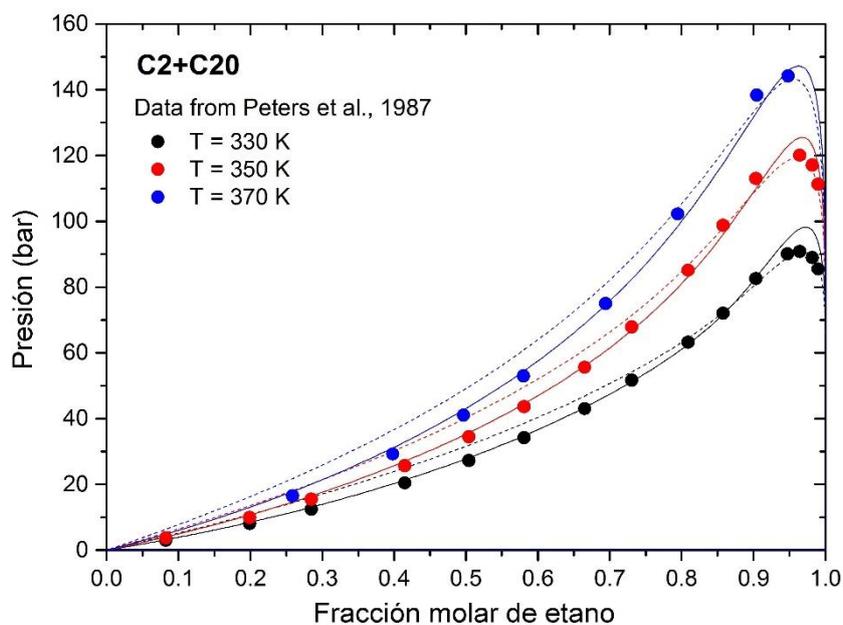


Figura 4.13. Isotermas calculadas para el sistema C2+C20 con la EdE RKPR (líneas continuas) y la EdE PR (líneas discontinuas) a partir de las correlaciones desarrolladas en este trabajo. Símbolos corresponden a información experimental extraída de Peters y col. [94].

Tabla 4.6. Comparación de desviaciones absolutas promedio porcentual (AAD%) en la presión de saturación para algunos sistemas asimétricos con la EdE RKPR y PR y los parámetros de interacción correlacionados de las Tablas 4.3 a 4.5.

Sistema	N_{iso}	Rango T (K)	Rango P (bar)	N_{dat}^*	Ref.	AAD% PR	AAD% RKPR
C ₁ + C ₁₀	8	248.33 – 350.15	14.50 – 319.05	83	[97]	9.062	7.934
C ₁ + C ₁₆	7	287.74 – 361.46	41.06 – 645.60	98	[84]	6.853	8.709
C ₁ + C ₁₇	5	286.25 – 374.75	100.70 – 747.10	50	[99]	13.399	9.032
C ₁ + C ₂₀	7	304.88 – 368.11	163.60 – 848.20	77	[73]	8.857	7.952
C ₁ + C ₂₄	5	321.24 – 455.40	103.10 – 839.00	78	[86]	9.288	5.524
C ₁ + C ₃₀	8	341.27 – 472.29	16.50 – 955.00	108	[87]	17.811	6.274
C ₂ + C ₁₀	6	307.90 – 353.50	32.60 – 86.60	24	[100]	5.363	6.599
C ₂ + C ₁₆	5	262.25 – 453.15	5.36 – 166.10	119	[98]	6.761	3.436
C ₃ + C ₂₀	7	279.29 – 358.08	4.14 – 32.47	148	[101]	12.744	3.371
C ₄ + C ₁₄	8	322.77 – 453.95	1.20 – 44.03	121	[83]	8.860	4.180
TOTAL	66			906		10.315	5.802

*Los datos tomados para el cálculo de AAD% son los mismos a aquellos mostrados en las Figs. 4.7, 4.8, 4.9, 4.12, 4.18, 4.20 y en las Figs. B2, B3, B4 y B10 del Apéndice B.

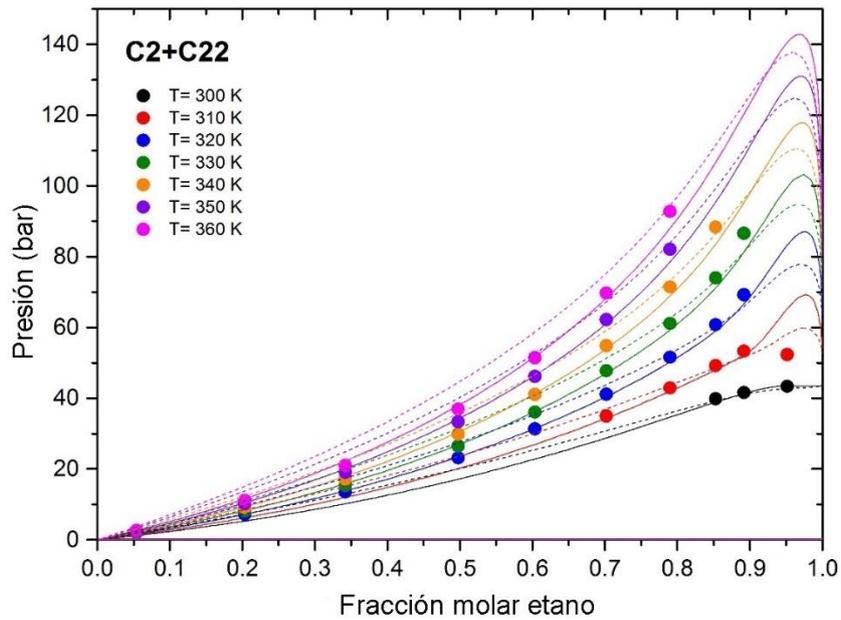


Figura 4.14. Isotermas calculadas para el sistema C2+C22 con la EdE RKPR (líneas continuas) y la EdE PR (líneas discontinuas) a partir de las correlaciones desarrolladas en este trabajo. Símbolos corresponden a información experimental extraída de Peters y col. [102].

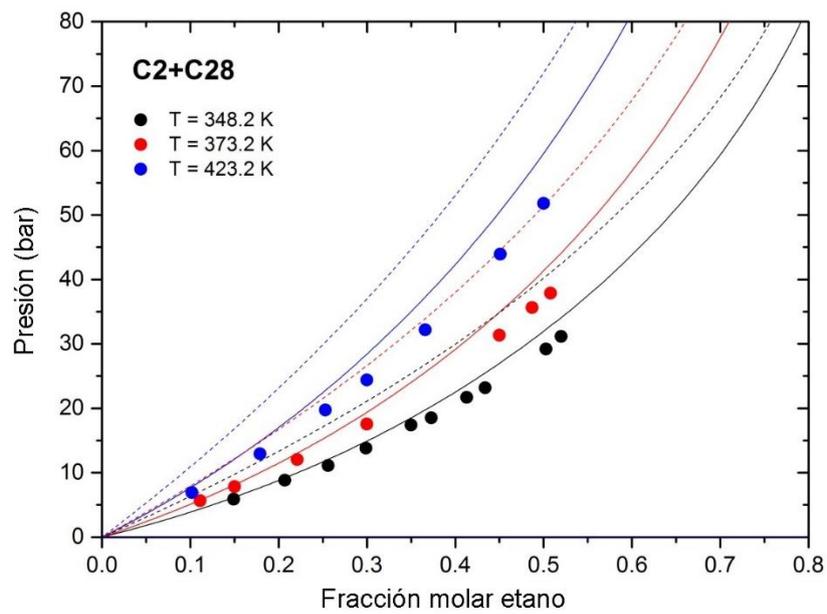


Figura 4.15. Isotermas calculadas para el sistema C2+C28 con la EdE RKPR (líneas continuas) y la EdE PR (líneas discontinuas) a partir de las correlaciones desarrolladas en este trabajo. Símbolos corresponden a información experimental extraída de Gasem y col. [103].

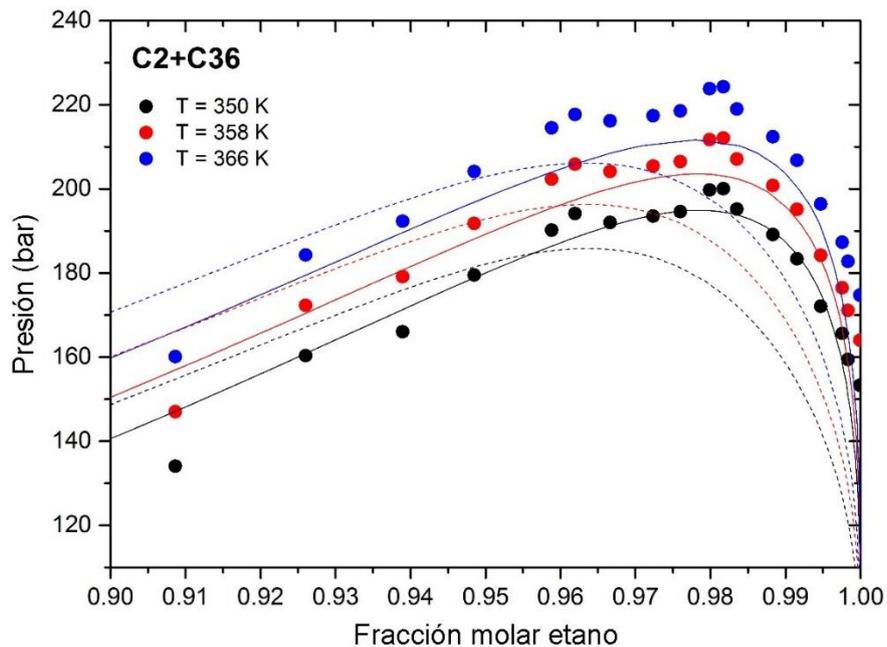


Figura 4.16. Isotermas calculadas para el sistema C2+C36 con la EdE RKPR (líneas continuas) y la EdE PR (líneas discontinuas) a partir de las correlaciones desarrolladas en este trabajo. Símbolos corresponden a información experimental extraída de Schwarz y col. [95].

Las Figs. 4.17 a 4.19 muestran predicciones de algunos sistemas binarios que pertenecen a la serie de propano + n-alcenos. Como en los casos anteriores, se mantiene el mejor desempeño general de la EdE RKPR por sobre la EdE PR. Al igual que en la serie anterior, la Fig. 4.18 ilustra para el sistema C3 + C20 una sobre predicción sistemática de las presiones de burbuja por las correlaciones propuestas para la EdE PR, en contraste con predicciones precisas con el modelo RKPR. En la región crítica del diagrama Pxy correspondiente al sistema C3 + C54 (Fig. 4.19), se observa que se producen mayores desviaciones a temperaturas más altas para ambos modelos. Sin embargo, está claro cómo el comportamiento experimental es mejor capturado por las correlaciones RKPR para las tres isotermas. Las Figs. B13 a B21 en el Apéndice B muestran predicciones adicionales para sistemas pertenecientes a la serie propano + n-alcenos.

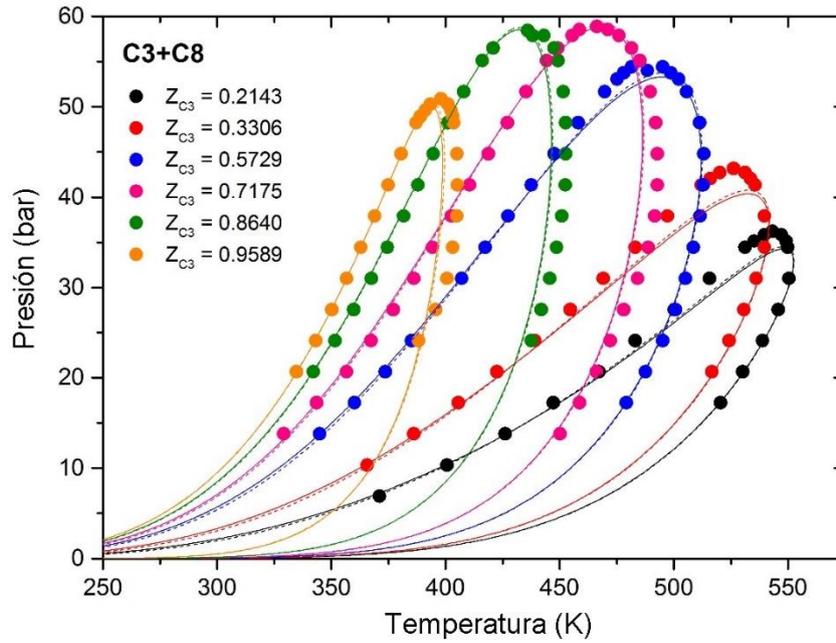


Figura 4.17. Isopletas calculadas para mezclas de diferentes composiciones del sistema C3+C8 con la EdE RKPR (líneas continuas) y la EdE PR (líneas discontinuas) a partir de las correlaciones desarrolladas en este trabajo. Símbolos corresponden a información experimental extraída de Kay y col. [104].

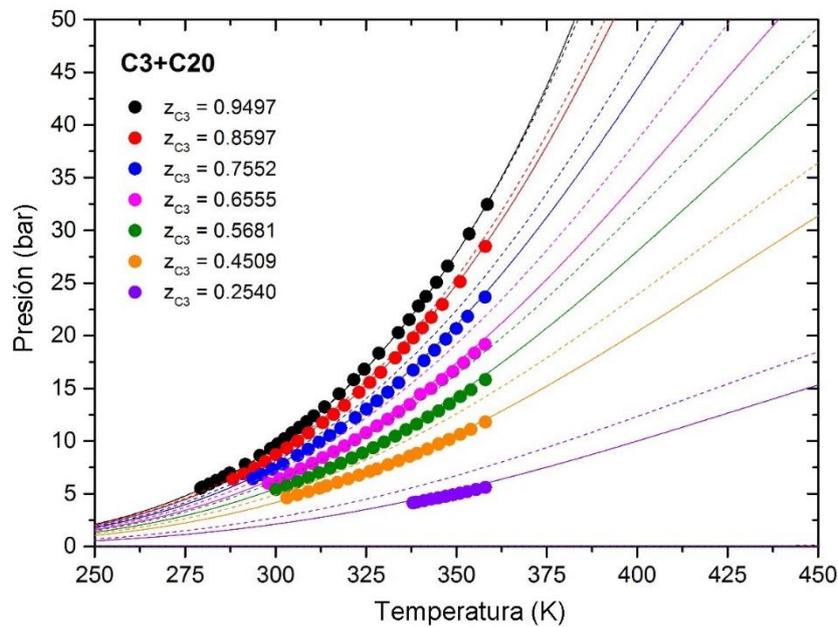


Figura 4.18. Isopletas calculadas para mezclas de diferentes composiciones del sistema C3+C20 con la EdE RKPR (líneas continuas) y la EdE PR (líneas discontinuas) a partir de las correlaciones desarrolladas en este trabajo. Símbolos corresponden a información experimental extraída de Gregorowicz y col. [101].

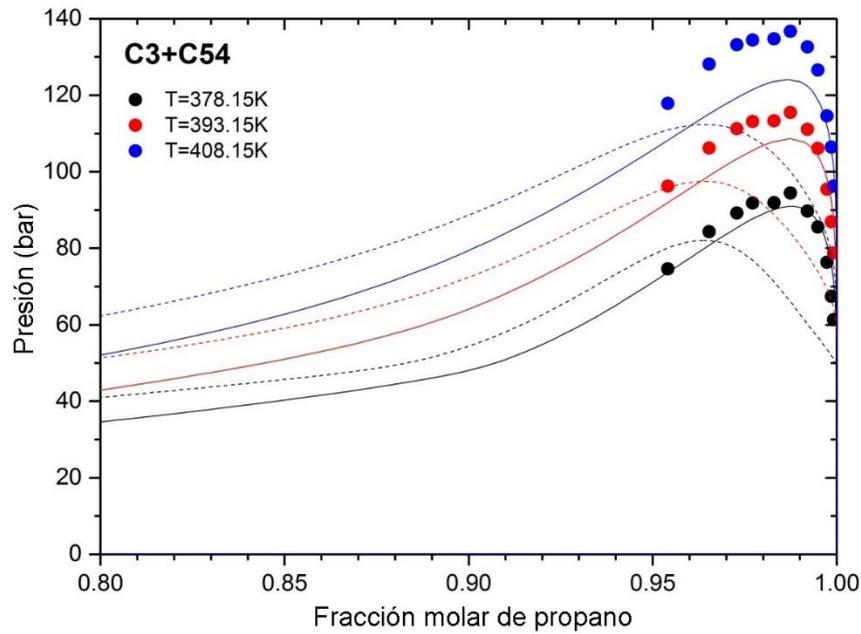


Figura 4.19. Isotermas calculadas para el sistema C3+C54 con la EdE RKPR (líneas continuas) y la EdE PR (líneas discontinuas) a partir de las correlaciones desarrolladas en este trabajo. Símbolos corresponden a información experimental extraída de from Schwarz & Nieuwoudt [74].

Los datos experimentales disponibles en la literatura para la serie homóloga de n-butano + n-alcanos son menos abundantes en comparación con los disponibles para las primeras tres series de n-alcanos; sin embargo, las predicciones con el modelo RKPR en esta serie fueron igualmente buenas e incluso mejores en el caso del sistema C4 + C60. Las tendencias ya observadas para las series anteriores con respecto a las predicciones de presiones de burbuja se confirman una vez más para los sistemas binarios C4 + C14 (Fig. 4.20) y C4 + C60 (Fig. 4.21).

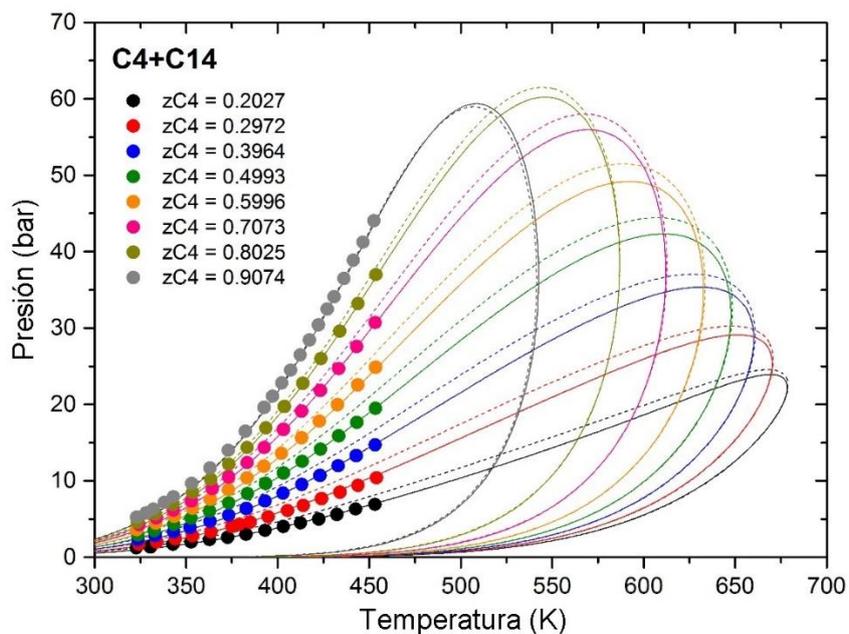


Figura 4.20. Isopletas calculadas para mezclas de diferentes composiciones del sistema C4+C14 con la EdE RKPR (líneas continuas) y la EdE PR (líneas discontinuas) a partir de las correlaciones desarrolladas en este trabajo. Símbolos corresponden a información experimental extraída de Leeuw y col. [83].

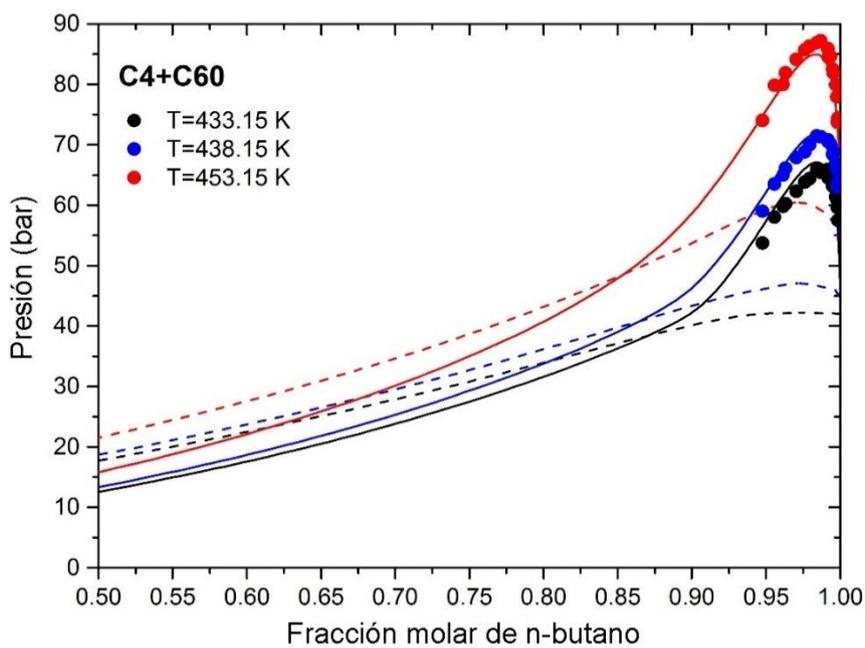


Figura 4.21. Isotermas calculadas para el sistema C4+C60 con la EdE RKPR (líneas continuas) y la EdE PR (líneas discontinuas) a partir de las correlaciones desarrolladas en este trabajo. Símbolos corresponden a información experimental extraída de Nieuwoudt [105].

4.3.2. Series binarias superiores

Para simplificar, como ya se explicó en la Sección 4.3.1., a partir de la serie homóloga de n-hexano en adelante, los parámetros k_{ij}^0 , y k_{ij}^{inf} se consideran nulos. El comportamiento del equilibrio líquido-vapor a altas presiones es capturado correctamente por las correlaciones propuestas, tal como se puede observar a partir de las predicciones de líneas críticas de la Fig. 4.22, y de las isotermas predichas de las Figs. 4.23 y 4.24 para algunos sistemas asimétricos en comparación con los datos disponibles en la literatura.

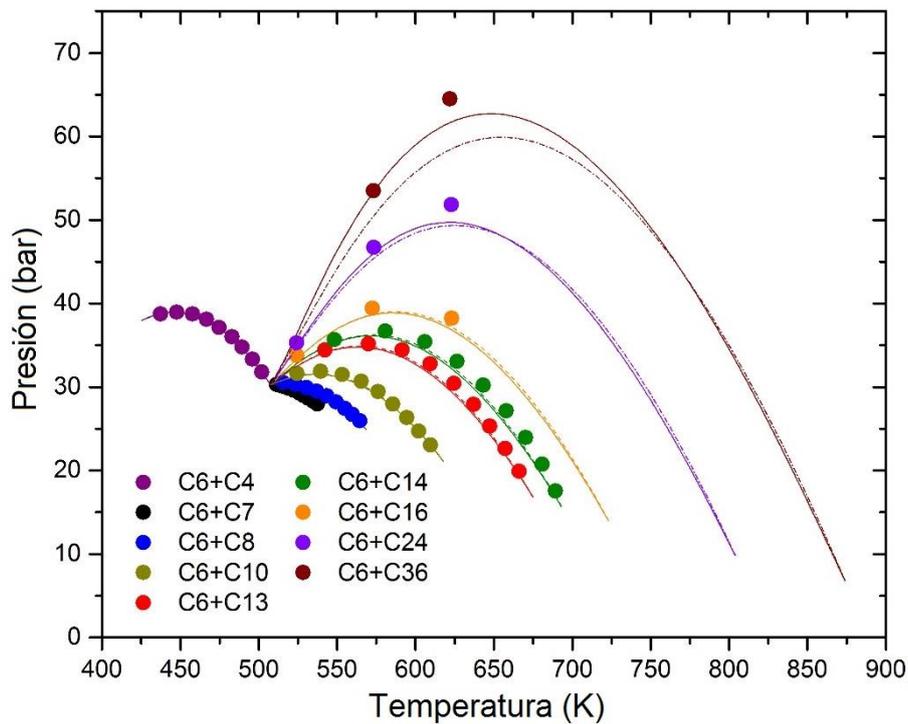


Figura 4.22. Predicción de líneas críticas para algunos sistemas binarios asimétricos de la serie n-hexano + n-alcenos. Los cálculos con la EdE PR (líneas discontinuas) y con la EdE RKPR (líneas continuas) corresponden a reglas de mezclado cuadráticas y parámetros de interacción nulos. Símbolos: datos experimentales [106–108]

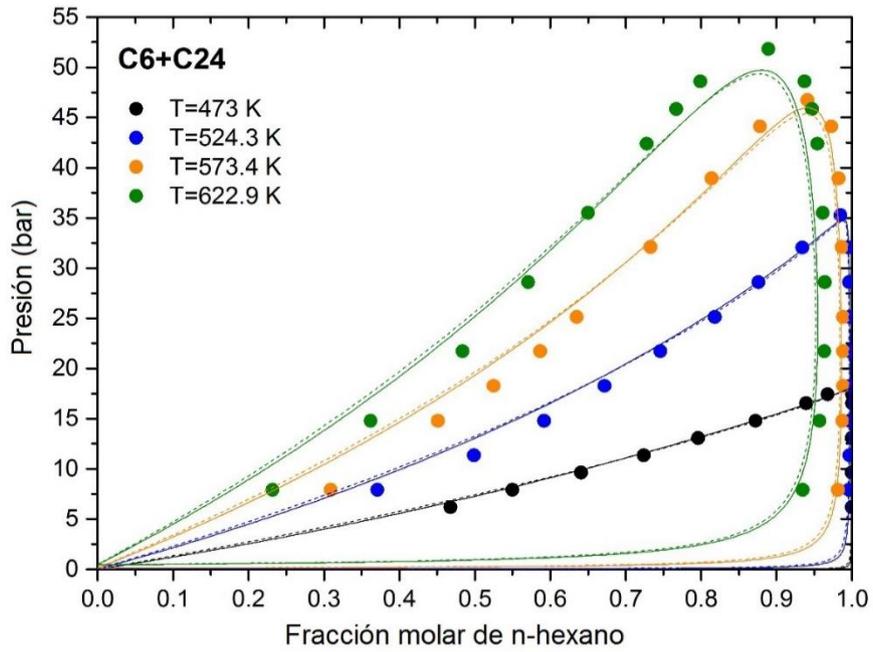


Figura 4.23. Isotermas calculadas para el sistema binario C6 + C24 con EdE RKPR (líneas continuas) y EdE PR (líneas discontinuas) con parámetros de interacción nulos. Símbolos: datos experimentales [108].

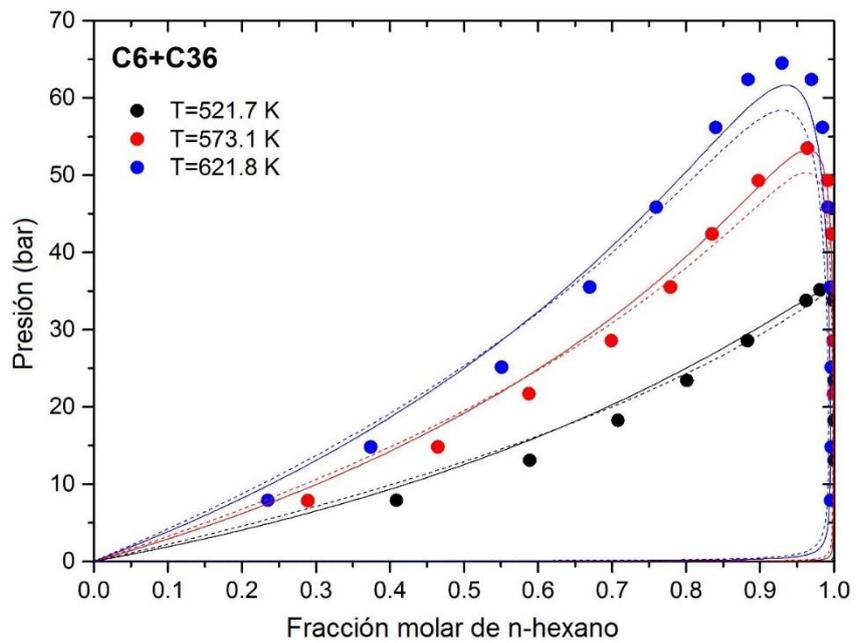


Figura 4.24. Isotermas calculadas para el sistema binario C6 + C36 con EdE RKPR (líneas continuas) y EdE PR (líneas discontinuas) con parámetros de interacción nulos. Símbolos: datos experimentales [108].

4.3.3. Resultados de traslaciones de volumen

Con el fin de mejorar las predicciones de propiedades volumétricas, se implementaron parámetros de traslación de volumen (o Volume Shift, término más comúnmente conocido por su denominación en inglés) asociados a los compuestos puros para ambas ecuaciones de estado (PR y RKPR). Se siguieron las pautas originalmente propuestas por Peneloux y col. [109], que luego fueron extendidas por Zabaloy y Brignole [110] y por Jaubert y col. [111].

Para poder evaluar las predicciones obtenidas en función del comportamiento experimental, se utilizaron las ecuaciones multiparamétricas de Span y Wagner [112] como referencia para los n-alcanos más volátiles hasta n-octano. Para los n-alcanos más pesados, los trabajos que aparecen en las Tablas 4.7 y 4.8 se seleccionaron como fuente de datos experimentales, ya que proporcionan información volumétrica. En las Tablas 4.7 y 4.8, se indican, respectivamente, los datos isotérmicos y los datos isobáricos utilizados, junto con los correspondientes rangos de condiciones considerados (de temperatura, presión y volumen).

Para la ecuación de estado RKPR, la determinación de los parámetros Volume Shift se realizó calculando el promedio de las diferencias entre los volúmenes experimentales y los volúmenes calculados con la EdE RKPR a algunas presiones seleccionadas para cada isoterma disponible; o para algunas temperaturas seleccionadas a lo largo de cada isobara disponible. Los volúmenes experimentales considerados corresponden a las condiciones y sistemas reportados en las Tablas 4.7 y 4.8.

Los valores de tales promedios aparecen como puntos (vacíos y llenos) en la Fig. 4.24. Se observa claramente que las diferencias promedio para los compuestos más livianos hasta n-octano son bajas, en comparación con la de los alcanos más pesados.

Tabla 4.7. Datos experimentales isotérmicos utilizados para el ajuste de los parámetros de Volume

NC	Rango T (K)	Rango V (l/mol)	Rango P (bar)	Ndat	Ref.
C10	283.15 - 520.15	0.173 - 0.245	1 - 2745	66	[113-115]
C15	311.15 - 408.15	0.222 - 0.287	1 - 6201.9	68	[116]
C18	352.55 - 408.15	0.267 - 0.335	1 - 5168.2	48	[116]
C24	353.15 - 393.15	0.407 - 0.461	1 - 1495.5	77	[117]

Tabla 4.8. Datos experimentales isobáricos utilizados para el ajuste de los parámetros de Volume Shift

NC	Rango P (bar)	Rango V (l/mol)	Rango T (K)	Ndat	Ref.
C28	1.013 - 13.80	0.500 - 0.633	323.15 - 573.15	10	[118,119]
C36	1.013	0.642 - 0.688	373.15 - 523.15	4	[118]
C64	1.013	1.185 - 1.286	423.15 - 523.15	3	[118]

En base a eso, se obtuvieron dos correlaciones diferentes para el parámetro Volume Shift por regresión polinómica. La correlación de la Ec. 4.6 se determinó para los n-alcanos livianos desde metano (C1) a n-octano (C8), mientras que para los n-alcanos más pesados (de n-C10 a n-C64) se obtuvo la correlación de la Ec.4.7.

$$V_{shift-RKPR} = 2.0682 \cdot 10^{-4} NC^2 - 1.5105 \cdot 10^{-3} NC - 4.2331 \cdot 10^{-3}; NC = 1..8 \quad (\text{Ec. 4.6})$$

$$V_{shift-RKPR} = 9.1664 \cdot 10^{-7} NC^3 - 1.2324 \cdot 10^{-4} NC^2 + 9.6521 \cdot 10^{-3} NC - 7.80806 \cdot 10^{-2}; NC = 10..64 \quad (\text{Ec. 4.7})$$

La Fig. 4.25 muestra las traslaciones de volumen obtenidas según tales correlaciones para todo el rango de n-alcanos de C1 a n-C64 para la EdE RKPR. Se obtienen traslaciones negativas pequeñas para los n-alcanos más ligeros, mientras que se obtienen correcciones positivas más grandes para los n-alcanos más pesados, alcanzando un valor de 0.28 l / mol para n-C64.

Para la EdE PR, los valores de traslación de volumen para n-alcanos más ligeros desde C1 a n-C6 (ver puntos vacíos en la Fig. 4.26). se obtuvieron según lo propuesto por Pedersen y col. [1]. Para n-alcanos más pesados (de n-C8 a n-C64), las determinaciones de las traslaciones de volumen también se realizaron -como ya fue indicado para la EdE RKPR- calculando el promedio de las diferencias entre los volúmenes experimentales y

los volúmenes calculados con el modelo PR (puntos rellenos en la Fig. 4.26). Para ambas ecuaciones de estado, además de los datos experimentales y las condiciones consideradas para la EdE RKPR (ver Tabla 4.7 y 4.8), también se consideró el volumen experimental de los n-alcanos medidos a 298.25 K y 1 atm de presión (DIPPR 801 Database).

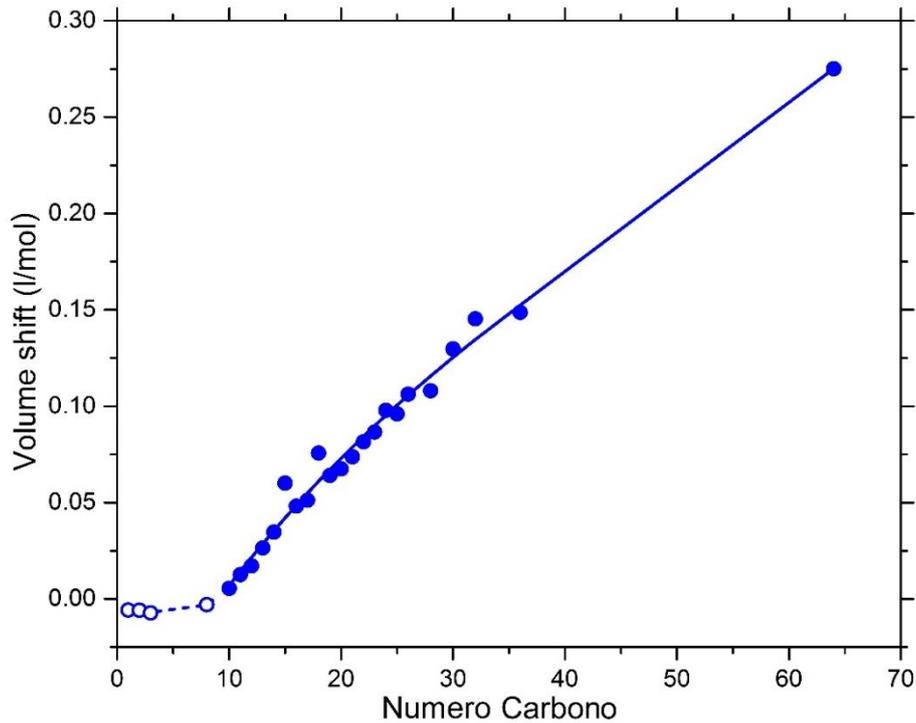


Figura 4.25. Volume Shift versus número de carbono de n-alcanos para la EdE RKPR. Puntos llenos y vacíos: diferencias promedio entre los volúmenes obtenidos con la EdE RKPR y los volúmenes experimentales para n-alcanos seleccionados. Se propusieron dos regresiones: la primera (Ec. 4.6) para n-alcanos de C1 a C8 (línea discontinua), y la segunda (Ec. 4.7) para n-alcanos de n-C10 a n-C64 (línea continua).

Por lo tanto, para el modelo PR, los parámetros de Volume Shift aplicados para los n-alcanos de C1 a n-C6 fueron directamente los propuestos en bibliografía [1], mientras que para los n-alcanos más pesados (de n-C8 en adelante) se utilizó la correlación propuesta en la Ec. 4.8, en donde NC corresponde al número de carbonos del n-alcano. El coeficiente de determinación de la ecuación 4.8 es 0.99775. Para n-C7, el parámetro de traslación de volumen se obtuvo como un valor promedio entre los parámetros de n-C6 y de n-C8.

$$V_{shift-PR} = 4.9611 \cdot 10^{-6} NC^3 - 3.6347 \cdot 10^{-4} NC^2 + 1.5438 \cdot 10^{-2} NC - 1.0680 \cdot 10^{-1}; NC = 8..64$$

(Ec. 4.8)

La Fig. 4.26 muestra los parámetros Volume Shift obtenidos para la EdE PR en el rango de C1 a n-C64. Tal como se analizó para el caso de la EdE RKPR, para los n-alcenos ligeros las correcciones son pequeños valores negativos, y las traslaciones necesarias de volumen aumentan con el incremento del número de carbono. Sin embargo, se obtiene un parámetro de Volume Shift con un máximo mayor para el caso de PR en comparación con la ecuación de estado RKPR, alcanzando un valor aproximado de 0.71 l/mol para el alcano más pesado n-C64.

Vale la pena señalar que a pesar de que las correlaciones de las Ecs. 4.6 a 4.8 se definen aquí considerando los números de carbono de los n-alcenos, se podría proponer una extrapolación de las mismas a otros alcanos (es decir, alcanos ramificados o cíclicos) mediante una "transformación de escala" como la propuesta por Tassin y colaboradores [71]. En esa publicación científica se ha implementado un enfoque simple para extender las correlaciones definidas para alcanos normales (en términos de números de carbono) a alcanos ramificados. En dicho enfoque, se calcula un número de carbono equivalente (NCEQ) igual a $\omega / 0.05$ (es decir, el factor acéntrico del alcano ramificado dividido por 0.05), y luego ese NCEQ se usa en las correlaciones previamente definidas para los alcanos normales. El efecto de ese enfoque es una "transformación de escala", de NC a ω . Este tipo de aplicaciones está más allá del alcance del presente trabajo, pero podría considerarse y probablemente aplicarse con éxito como en nuestra experiencia previa.

Para mezclas de dos o más componentes, tal como en el caso de los parámetros de interacción correspondientes a las EdE, el parámetro de traslación de volumen depende de las composiciones de cada fase, o de la composición general para mezclas monofásicas. En este caso, la dependencia se obtiene calculando una traslación de volumen de la mezcla como el promedio ponderado linealmente de acuerdo con la composición molar de la misma, basado en las traslaciones de volumen de los n-alcenos puros. Esto se resume en la Ec. 4.9, donde z_{NCi} es la fracción molar global del n-alcano "i" para estados monofásicos, y $V_{shift-NCi}$ es la traslación del volumen del n-alcano puro correspondiente.

$$V_{shift-mezcla} = \sum z_{NCi} V_{shift-NCi} \quad (\text{Ec. 4.9})$$

Esta ecuación puede extenderse a mezclas en estado bifásico, pero en este caso z_{NCi} representaría la fracción molar del n-alcano en la fase gaseosa o líquida, y se debe calcular un cambio de volumen de mezcla para cada fase.

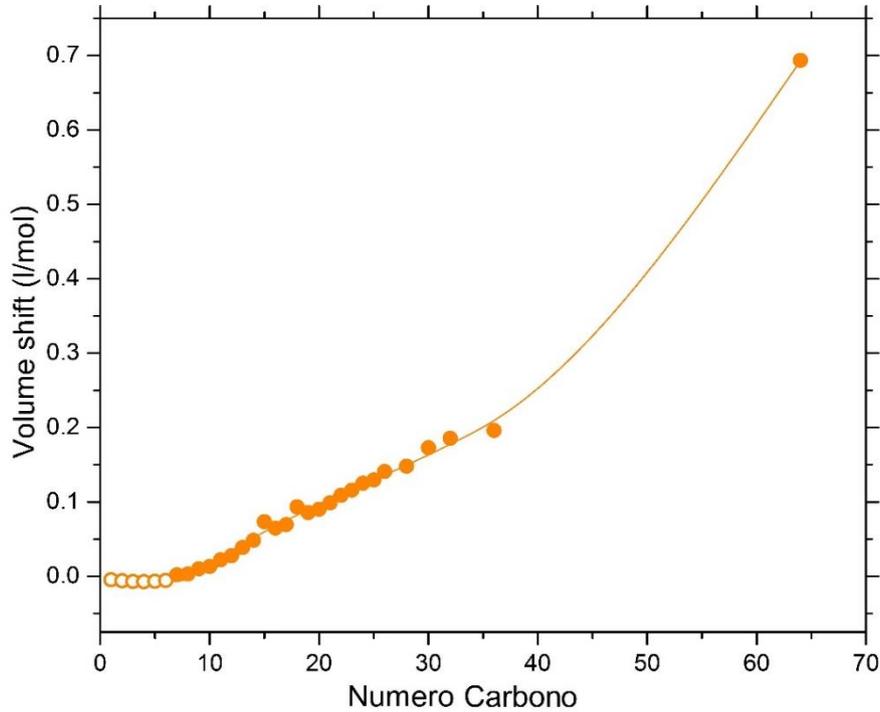


Figura 4.26. Volume Shift versus número de carbono de n-alcanos para la EdE PR. Puntos llenos: diferencias promedio entre los volúmenes obtenidos con la EdE PR y los volúmenes experimentales para n-alcanos seleccionados. Puntos vacíos: para n-alcanos de C1 a C6, los parámetros de traslación de volumen son los propuestos por Pedersen. Para los n-alcanos superiores (n-C8 a n-C64) se propone una regresión (línea continua, véase la Ec. 4.8).

La Fig. 4.27 muestra la curva de volumen versus composición de una mezcla formada por metano y n-decano a 373.15 K y 1000 bar. Los volúmenes correspondientes fueron calculados con la EdE PR (líneas discontinuas) y con la EdE RKPR (líneas continuas) con los parámetros de interacción de la Tabla 4.5. Se aplicaron las traslaciones de volumen según Ecs. 4.6 – 4.8. Los puntos de la Fig. 4.27 corresponden a datos experimentales tomados de la ref. [72] y son los mismos que se muestran en la Fig. 4.1.

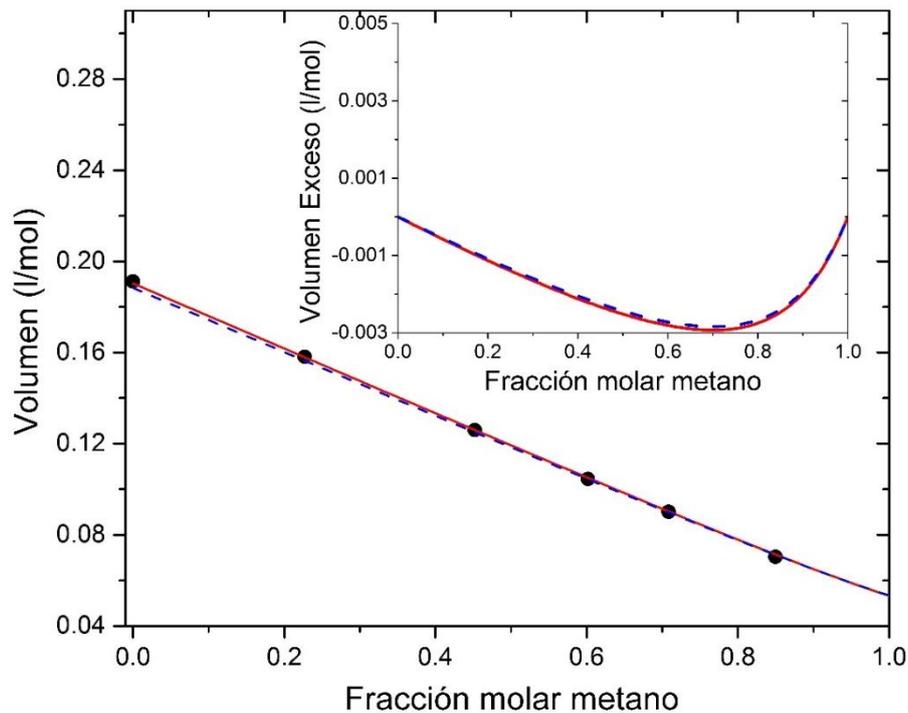


Figura 4.27. Volumen molar de mezcla y volumen de exceso del sistema metano + n-decano a 373.15 K y 1000 bar. Los cálculos con EdE PR (líneas discontinuas) y EdE RKPR (líneas continuas) corresponden a reglas de mezclado cuadráticas con parámetros de la Tabla 4.5 con la aplicación de traslaciones de volumen a partir de las Ecs. 4.6 a 4.8. Puntos: datos experimentales [72].

La Fig. 4.27 evidencia que los volúmenes predichos, por ambos modelos, siguen el comportamiento casi lineal observado en los datos experimentales. Además, en la parte superior de la Fig. 4.27 se observa que tanto la EdE PR como la RKPR predicen pequeños volúmenes de exceso negativos, lo que está de acuerdo con la tendencia expuesta por los datos experimentales cuando se aplica una regresión de segundo orden. Luego, se aprecia que la eliminación del parámetro de interacción l_{ij} en la nueva correlación propuesta para la EdE RKPR parece haber resuelto el inconveniente mencionado anteriormente detectado para las correlaciones *RKPR2015*. Ahora, se observa una predicción precisa de los equilibrios de fase fluida, como se mostró anteriormente, y también de los volúmenes de mezcla de líquidos con estos modelos.

La Fig. 4.28 muestra los volúmenes predichos (con la aplicación del parámetro de traslación de volumen) para una mezcla de metano + n-decano a 373.15 K y cuatro composiciones diferentes. Los volúmenes predichos por la EdE PR (líneas discontinuas) y la EdE RKPR (línea continua) son bastante similares en este caso. Se observa una coincidencia ligeramente mejor con los datos experimentales para el modelo PR en el rango de presión más alto y para el modelo RKPR a presiones más bajas.

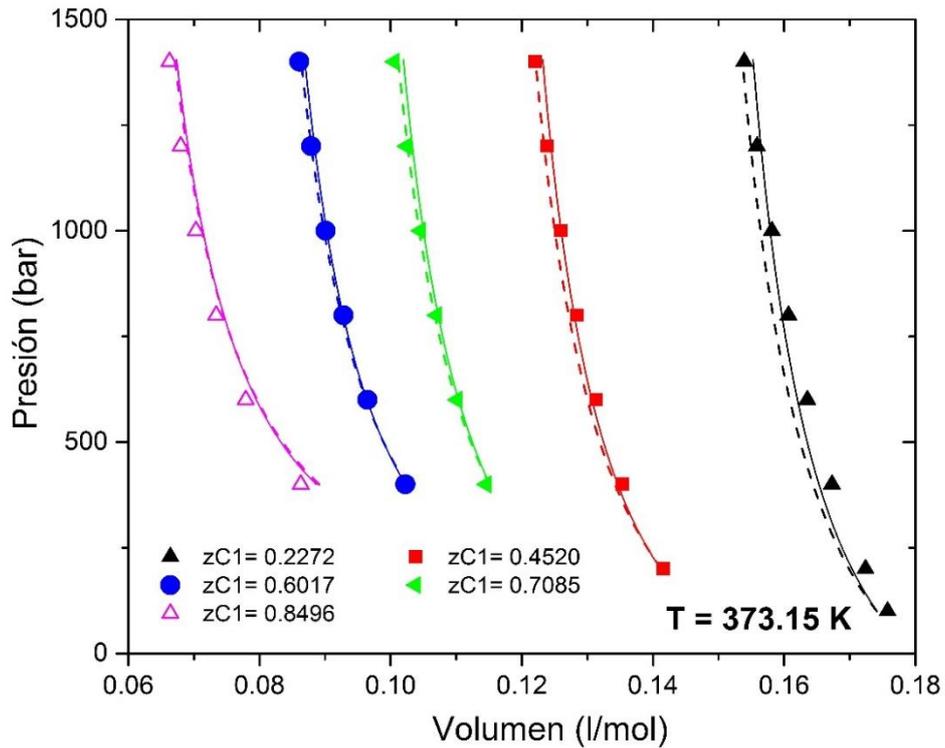


Figura 4.28. Presión versus volumen trasladado para el sistema metano + n-decano a 373.15 K. Los volúmenes predichos por la EdE PR (líneas discontinuas) y RKPR (líneas continuas) fueron calculados considerando los parámetros de la Tabla 4.5 y las traslaciones de volumen de acuerdo con Ecs. 4.6 a 4.8. Símbolos: datos experimentales [72].

La Fig. 4.29 muestra los volúmenes predichos (con la aplicación del parámetro de traslación de volumen) para una mezcla de etano + n-decano con una fracción molar de etano de $z_1 = 0.9$ a cuatro temperaturas diferentes. En este caso, los volúmenes predichos por la EdE RKPR (líneas continuas) están más cerca de los datos experimentales [92] que aquellos volúmenes correspondientes a la EdE PR (líneas discontinuas). Las predicciones de RKPR son superiores en todo el rango de presión considerado de la Fig. 4.29.

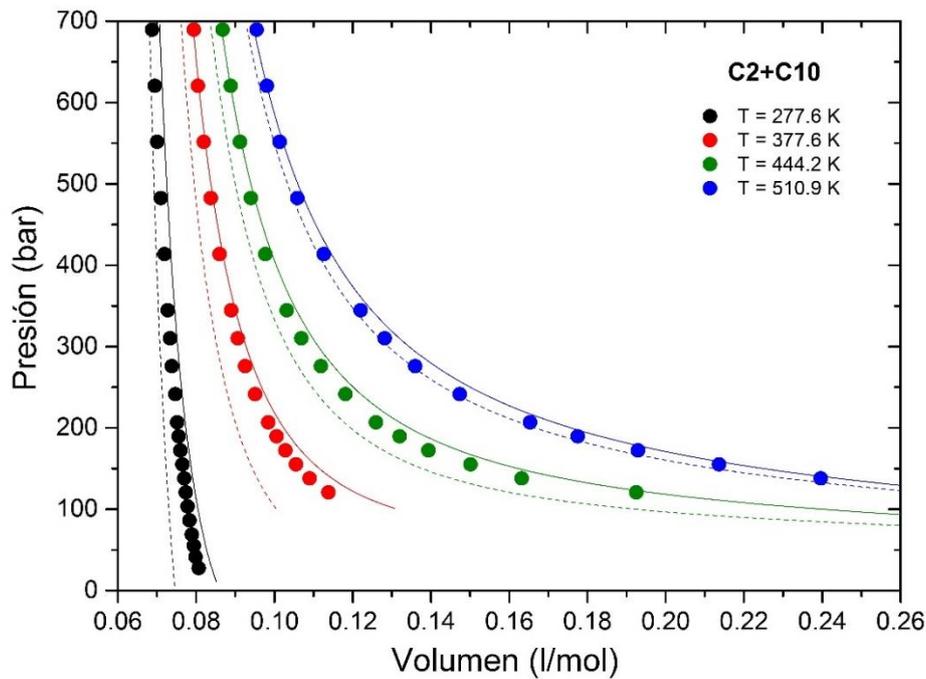


Figura 4.29. Presión versus volumen trasladado para el sistema etano (1) + n-decano (2) con fracción molar de etano $z_1 = 0.9$. Los volúmenes predichos por la EdE PR (líneas discontinuas) y RKPR (líneas continuas) fueron calculados considerando los parámetros de la Tabla 4.5 y las traslaciones de volumen de acuerdo con Ecs. 4.6 a 4.8. Símbolos: datos experimentales [92].

Para ilustrar el desempeño de las correlaciones de traslación de volumen propuestas, se presentan adicionalmente también las Figs. 4.30 a 4.32 que muestran los volúmenes predichos para compuestos puros (metano, propano y n-decano respectivamente) y los volúmenes molares predichos para mezclas binarias compuestas por metano + n-decano (Fig. 4.33) y etano + n-decano (Figs. 4.34-4.35) en diferentes condiciones de concentraciones, presión y temperatura.

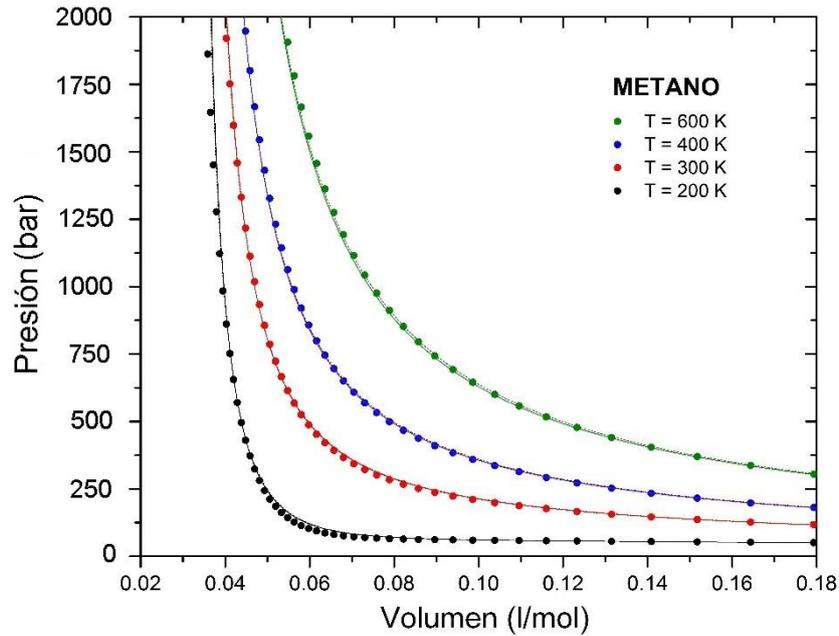


Figura 4.30. Presión versus volumen trasladado para el compuesto puro metano a diferentes temperaturas. Los volúmenes predichos por la EdE PR (líneas discontinuas) y RKPR (líneas continuas) fueron calculados considerando los parámetros de la Tabla 4.5 y las traslaciones de volumen de acuerdo con Ecs. 4.6 a 4.8. Símbolos: datos experimentales [112].

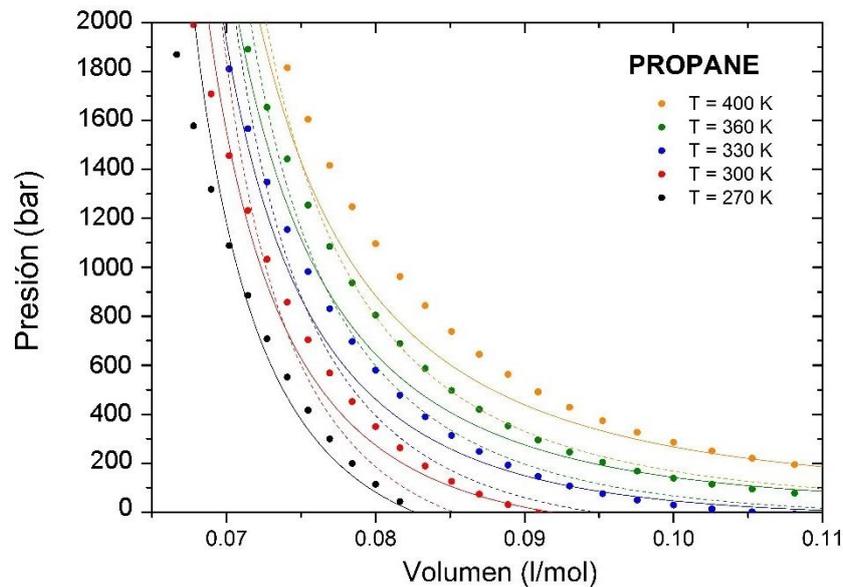


Figura 4.31. Presión versus volumen trasladado para el compuesto puro propano a diferentes temperaturas. Los volúmenes predichos por la EdE PR (líneas discontinuas) y RKPR (líneas continuas) fueron calculados considerando los parámetros de la Tabla 4.5 y las traslaciones de volumen de acuerdo con Ecs. 4.6 a 4.8. Símbolos: datos experimentales [112].

Ambos modelos predicen con éxito el volumen de metano puro en comparación con las ecuaciones multiparamétricas de Span y Wagner tomadas como referencia experimental [112], en todo el rango de presión de la Fig. 4.30. En el caso del propano puro, la

performance de la EdE RKPR es superior a la del modelo de PR. Sin embargo, se observan algunas discrepancias para n-decano puro: para las temperaturas intermedias, el desempeño del modelo RKPR es superior al del modelo PR a presiones más bajas y se observa el efecto contrario en el rango de presiones más altas. Las Figs. 4.31 y 4.32 parecen indicar la necesidad de una traslación de volumen que sea dependiente de la temperatura, que aumenta a medida que la temperatura desciende. Esto es independiente de la ecuación de estado utilizada ya que el comportamiento es similar en ambos casos.

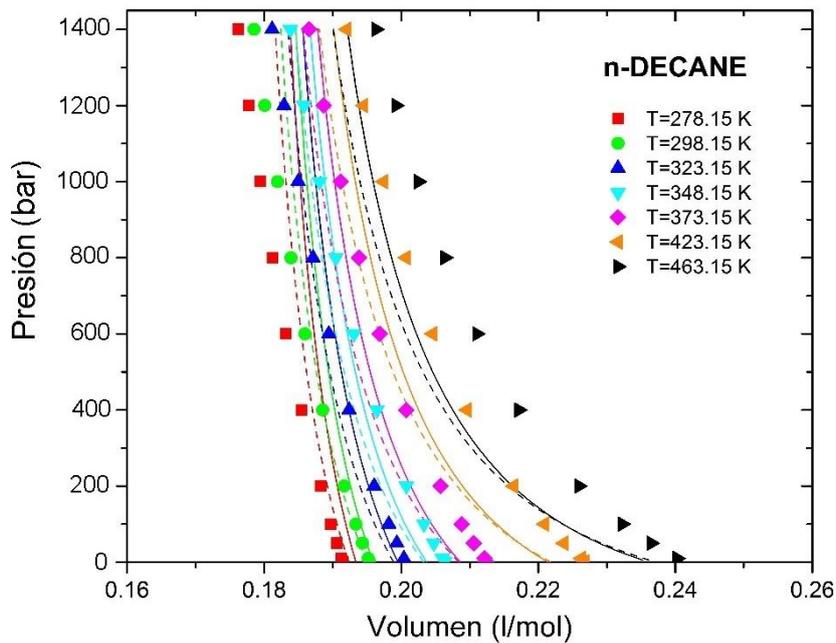


Figura 4.32. Presión versus volumen trasladado para el compuesto puro n-decano a diferentes temperaturas. Los volúmenes predichos por la EdE PR (líneas discontinuas) y RKPR (líneas continuas) fueron calculados considerando los parámetros de la Tabla 4.5 y las traslaciones de volumen de acuerdo con Ecs. 4.6 a 4.8.
Símbolos: datos experimentales [113–115]

La Fig. 4.33 muestra los volúmenes molares predichos para la mezcla de metano (1) + n-decano (2) a 353.15 K. Para este sistema y en las condiciones consideradas, las predicciones de ambos modelos son similares y satisfactorias en comparación con los datos de ref. [121], con una ligera superioridad de la EdE PR EoS para las concentraciones más bajas de metano.

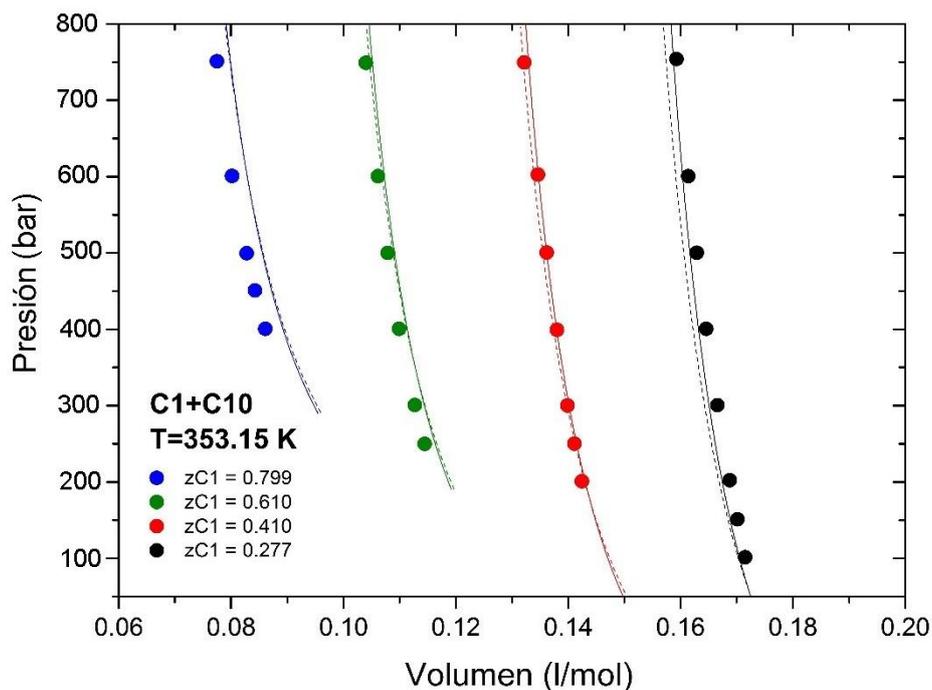


Figura 4.33. Presión versus volumen trasladado para el sistema metano + n-decano a 353.15 K. Los volúmenes predichos por la EdE PR (líneas discontinuas) y RKPR (líneas continuas) fueron calculados considerando los parámetros de la Tabla 4.5 y las traslaciones de volumen de acuerdo con Ecs. 4.6 a 4.8. Símbolos: datos experimentales [121].

Las Figs. 4.34 y 4.35 muestran los volúmenes predichos para el sistema de etano (1) + n-decano (2) en dos composiciones diferentes, con una fracción molar de metano de $z_1 = 0.4$ y $z_1 = 0.6$ respectivamente, y para cuatro isotermas. En ambos casos se encuentra la superioridad de la EdE RKPR para predecir los volúmenes molares de mezcla. Sin embargo, como se anticipó al analizar las predicciones para los n-alcanos puros, también se observa la necesidad de traslaciones de volumen que sean dependientes de la temperatura, de modo que esta traslación sea mayor a medida que disminuye la temperatura. Frey y colaboradores, [122–124] presentan diferentes propuestas en las que se compara el desempeño de traslaciones de volumen que son independientes de la temperatura con otras dependientes de la temperatura y la densidad. La comparación se realiza para n-alcanos volátiles (como n-C8 entre otros compuestos puros), así como para mezclas binarias y multicomponentes. Los resultados muestran la mejora de las predicciones cuando se considera dependencia con la temperatura.

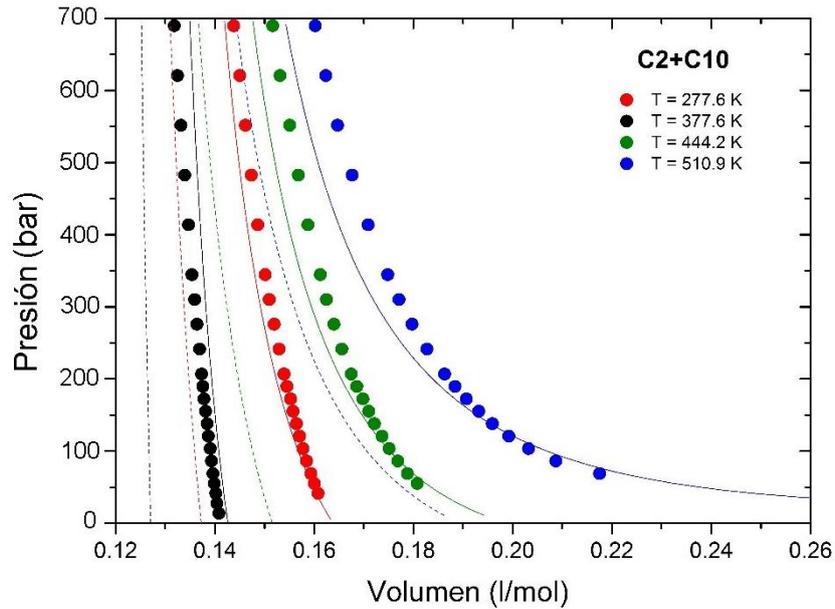


Figura 4.34. Presión versus volumen trasladado para el sistema etano (1) + n-decano (2) con fracción molar de etano $z_1 = 0.4$. Los volúmenes predichos por la EdE PR (líneas discontinuas) y RKPR (líneas continuas) fueron calculados considerando los parámetros de la Tabla 4.5 y las traslaciones de volumen de acuerdo con Ecs. 4.6 a 4.8. Símbolos: datos experimentales [92].

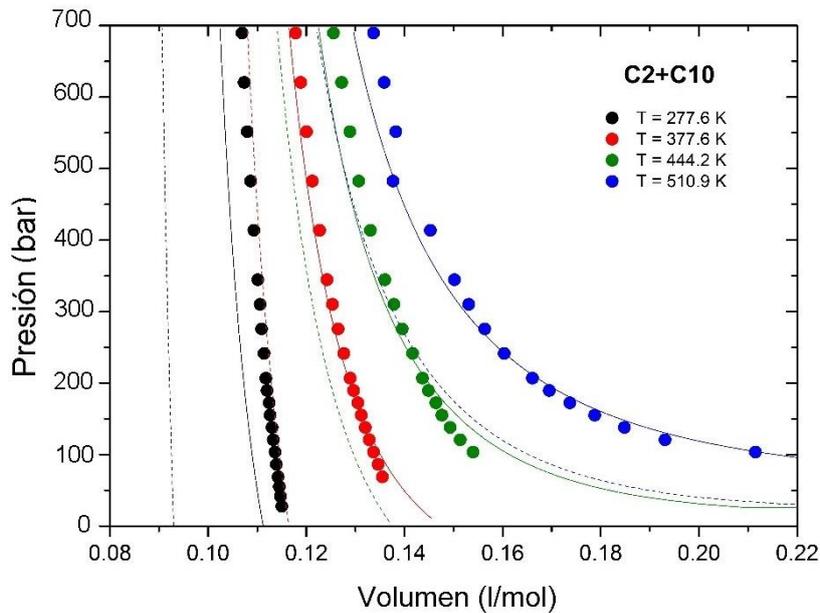


Figura 4.35. Presión versus volumen trasladado para el sistema etano (1) + n-decano (2) con fracción molar de etano $z_1 = 0.6$. Los volúmenes predichos por la EdE PR (líneas discontinuas) y RKPR (líneas continuas) fueron calculados considerando los parámetros de la Tabla 4.5 y las traslaciones de volumen de acuerdo con Ecs. 4.6 a 4.8. Símbolos: datos experimentales [92].

Otro estudio reciente relacionado con este tema es el de Young y colaboradores [125], donde se estimaron los parámetros para diferentes funciones de traslación de volumen aplicadas a la EdE PR, y también identificaron diferentes tendencias con respecto al

formato de las funciones de “volume shift”. En este contexto, el presente trabajo de tesis presenta valores de referencia y tendencias generales para los parámetros de traslación de volumen, proporcionando algunos muy buenos resultados como casos ilustrativos y como prueba de concepto que muestran una evolución cualitativa con respecto a las correlaciones *RKPR2015* para la predicción de propiedades volumétricas. Sin embargo, para cubrir con mayor precisión rangos de temperaturas más amplios para diferentes mezclas, se debe adoptar alguna dependencia con esa variable, como las exploradas en los artículos citados anteriormente.

4.3.4. Predicciones de coeficientes de actividad en mezclas de n-alcenos a partir de ecuaciones de estado y el rol del tercer parámetro δ_i de la EdE RKPR

Las mezclas de interés de esta tesis son mezclas binarias de n-alcenos de bajo peso molecular con n-alcenos de cadena larga (en consecuencia, de mayor peso molecular). Este tipo de mezclas, cuando se encuentran en estado monofásico líquido, exhiben experimentalmente desviaciones negativas de la idealidad, las cuales se vuelven mayores al aumentar la asimetría del sistema (los logaritmos de los coeficientes de actividad γ se tornan progresivamente más negativos y menores a la unidad). Esto puede observarse, como ejemplo, en la Tabla 4.9, donde se informan los valores del logaritmo del coeficiente de actividad a dilución infinita γ^∞ experimental para n-alcenos superiores disueltos en n-hexano.

Es importante poder predecir las no-idealidades de la fase líquida en estas mezclas de n-alcenos con gran asimetría con modelos adecuados para poder representar consistentemente el equilibrio sólido-líquido de estas; por ello, en esta sección se pretende, como primer paso, evaluar el desempeño de las ecuaciones cúbicas de estado (de dos y tres parámetros) que se analizan a lo largo de la presente tesis. Kontogeorgis & Folas [126], analizan los modelos termodinámicos y sus aplicaciones industriales, desde modelos simples como las EdE cúbicas hasta modelos más complejos de teorías de asociación. Particularmente, en el capítulo 3 del libro según ref. [126], se analizan las principales ventajas y desventajas que poseen los modelos de ecuaciones cúbicas de estado con reglas cuadráticas de mezclado. Uno de los tópicos de discusión, es el error sistemático que estas expresiones arrojan en la reproducción de coeficientes de actividad a dilución infinita γ^∞ de n-alcenos de cadena larga en un solvente n-alcano más liviano

(por ejemplo, n-hexano o n-heptano), Estos errores sistemáticos se evidencian en la Fig. 3.9 de la mencionada referencia [126], donde se muestran los coeficientes de actividad a dilución infinita γ^∞ de n-alcenos pesados en n-hexano calculados mediante la EdE PR con reglas de mezclado de van der Waals y con la regla de mezclado a/b ; el modelo UNIFAC original y el modificado también, y se presentan los datos experimentales tomados de literatura [127]. Para detalles de estos modelos y su implementación se invita al lector a consultar la cita correspondiente [126].

La Fig. 4.36, es la figura análoga a la Fig. 3.9 de bibliografía [126], pero aquí se consideran los modelos trabajados en esta tesis: EdE PR y RKPR con reglas de mezclado cuadráticas. Las Figs. 4.37- 4.38, muestran la evolución, a lo largo del rango de composición molar de n-hexano, de los coeficientes de actividad de n-hexadecano y n-hexatriacontano respectivamente con los modelos PR y RKPR. Se puede observar que el valor de $\ln\gamma_{C16}$ y $\ln\gamma_{C36}$ cuando $z_{C6}=1$ es el valor del logaritmo del coeficiente de actividad a dilución infinita, informado en la Tabla 4.9. Se aprecian en todas estas figuras (4.36 a 4.38) las desviaciones negativas de la idealidad predichas por el modelo RKPR tal como ocurre con el comportamiento real de estas mezclas, mientras que el modelo PR no resulta capaz de capturar tal comportamiento.

Para las mezclas estudiadas en esta sección, los parámetros de interacción son considerados nulos para ambos modelos ya que, como se especificó en secciones anteriores, para los sistemas de la serie de n-hexano con n-alcenos superiores, tanto k_{ij} como l_{ij} son nulos. En consecuencia, la diferencia esencial entre ambas EdE es el rol del tercer parámetro que posee la RKPR y que permite captar correctamente el comportamiento cualitativo de la evolución de estos coeficientes de actividad a lo largo de la serie de mezclas binarias n-alcenos + n-hexano. Por lo tanto, las conclusiones arribadas por Kontogeorgis y col., serían acertadas para EdEs de dos parámetros, pero no para las cúbicas en general, ya que una EdE de tres parámetros como la RKPR logra capturar correctamente el comportamiento de los datos experimentales.

Es importante remarcar que los cálculos realizados para esta sección han sido de carácter absolutamente predictivos, realizados con posterioridad a la publicación de las correlaciones recomendadas en esta Tesis [13], lo que significa una confirmación adicional respecto a la consistencia del modelo y del enfoque de parametrizado que se

implementó. En otras palabras, y para finalizar, a diferencia de las correlaciones RKPR 2015, las nuevas correlaciones con co-volumen de mezcla lineal han resuelto el problema de desviaciones sistemáticas en volúmenes de mezcla, permitiendo un modelado consistente de equilibrios sólido-fluido, a la vez que predicen correctamente las desviaciones de la idealidad para mezclas líquidas entre alcanos. Al mismo tiempo, se ha demostrado que ciertas limitaciones o inconsistencias, con frecuencia atribuidas a las ecuaciones de estado cúbicas en general, son en realidad consecuencia de la falta de un tercer parámetro, lo que es resuelto en buena medida por el modelo RKPR, como se ha visto en esta sección para los coeficientes de actividad.

Tabla 4.9. Logaritmo del coeficiente de actividad a dilución infinita γ^∞ para n-alcanos de cadena larga como soluto junto con predicciones de modelos PR y RKPR según parámetros de correlaciones de Cap. 4. Datos tomados de literatura [127].

Soluto + solvente	Ref.	T(K)	Ln γ^∞	Ln γ^∞	Ln γ^∞
		experimental	experimental	EdE PR	EdE RKPR
n-C16 + n-C6	[128]	250.80	-0.0580	0.2808	-0.0046
n-C20 + n-C6	[129]	269.10	-0.1630	0.3804	-0.1054
n-C22 + n-C6	[127]	281.40	-0.2800	0.5598	-0.1092
n-C32 + n-C6	[130]	288.30	-0.7520	1.2566	-0.4270
n-C36 + n-C6	[131]	280.10	-0.6810	1.7733	-0.6804

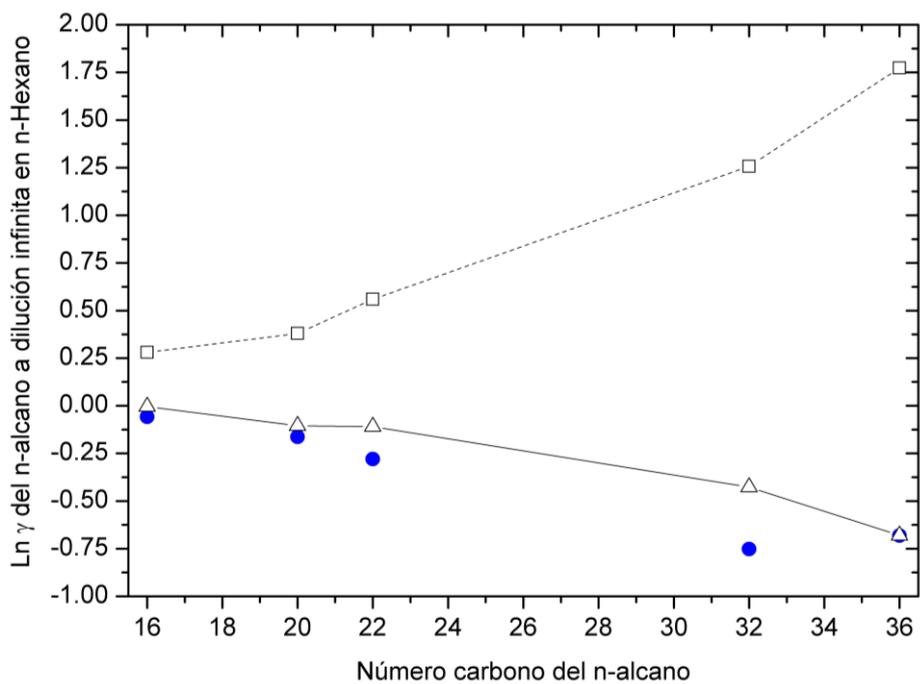


Figura 4.36. Logaritmo de coeficientes de actividad a dilución infinita predichos para n-alcenos superiores en n-hexano. Círculos azules: datos experimentales [127]. Triángulos y cuadrados blancos: predicciones con EdE RKPR y PR respectivamente según correlaciones de Cap. 4.

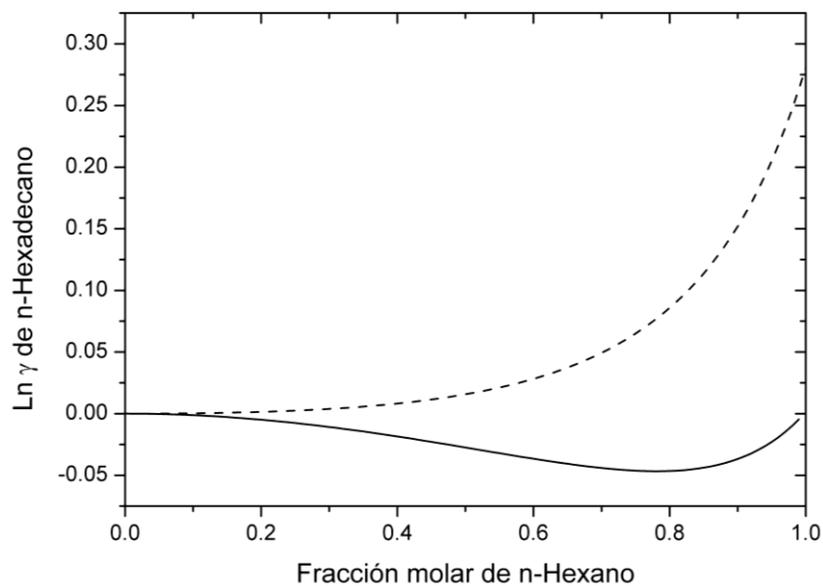


Figura 4.37. Logaritmo de coeficiente de actividad de n-hexadecano predicho versus fracción molar de n-hexano. Línea continua y discontinua negra representan a los modelos RKPR y PR respectivamente con parámetros de correlaciones de Cap. 4.

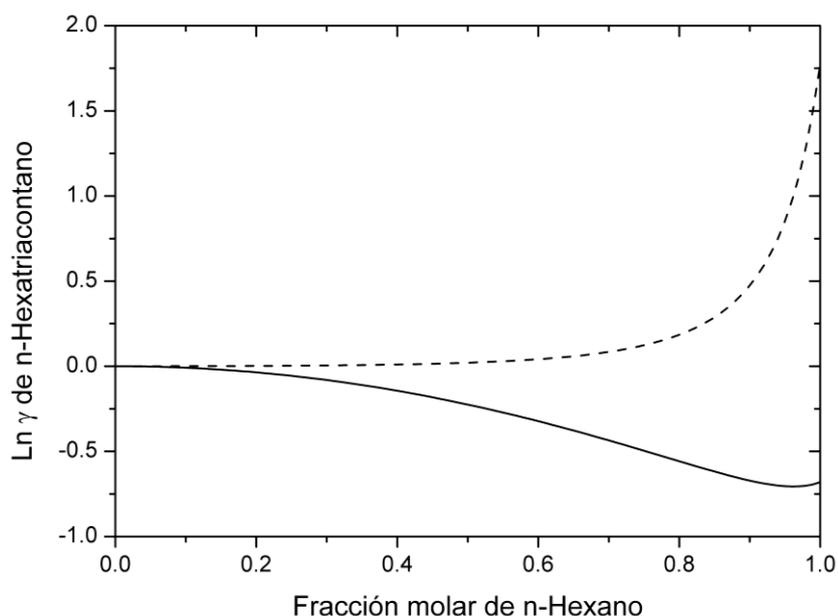


Figura 4.38. Logaritmo de coeficiente de actividad de n-hexatriacontano predicho versus fracción molar de n-hexano. Línea continua y discontinua negra representan a los modelos RKPR y PR respectivamente con parámetros de correlaciones de Cap. 4.

4.4. Conclusiones

En este capítulo se desarrollaron y presentaron nuevas parametrizaciones de las EdE RKPR y PR para mezclas de n-alcenos. Esto incluye el desarrollo de nuevas correlaciones de parámetros atractivos k_{ij} dependientes de la temperatura para todos los pares posibles de alcanos normales junto con parámetros repulsivos l_{ij} nulos o, en otras palabras, una regla de mezcla lineal para el covolumen. Para el caso de la EdE RKPR, también se propuso una nueva correlación para el parámetro estructural δ_1 en función del número de carbonos de los n-alcenos, que se utilizaron junto con los valores tabulados de temperatura y presión críticas, más el factor acéntrico, en la estimación de parámetros de compuestos puros.

Las correlaciones obtenidas para la EdE PR arrojan valores mucho mayores para la función objetivo optimizada en comparación con los obtenidos para el modelo RKPR para las series homólogas de metano, etano, propano y n-butano + n-alcenos. Las predicciones para el primer grupo de sistemas a lo largo de cada serie son en general buenas y bastante similares entre ambos modelos. Sin embargo, en este trabajo se observó una tendencia bastante sistemática a sobreestimar las presiones de burbuja de los sistemas

más asimétricos de cada serie para el modelo PR, comenzando aproximadamente en C20, C16 y C14 para las series de metano, etano y propano, respectivamente. A su vez, después de seguir exactamente la misma metodología en el desarrollo de las correlaciones para ambos modelos, utilizando una combinación de datos experimentales críticos y datos alejados de la zona crítica en la función objetivo, la EdE RKPR logra una descripción más apropiada de ambos tipos de regiones. Además de proporcionar predicciones más precisas para las presiones de burbuja, las nuevas correlaciones de RKPR describen al mismo tiempo la región crítica y las fases más livianas en general mucho mejor que lo que lo hace el modelo PR.

Estas diferencias en los resultados, consistentes también con lo observado para la predicción de coeficientes de actividad, se pueden atribuir al tercer parámetro en el modelo RKPR y a cómo este parámetro evoluciona junto con la familia de compuestos alcanos para representar, desde pequeñas moléculas casi esféricas hasta cadenas muy largas. Aunque el parámetro δ_1 no tiene un significado teórico claro como el parámetro m en los modelos de tipo SAFT, su función es completamente análoga y, en este trabajo, se utilizó de manera práctica ingenieril. Además, y a diferencia de las correlaciones *RKPR2015* [14], los resultados actuales se lograron sin recurrir a una regla de mezclado no lineal para el covolumen, y como ya se discutió previamente, esto también proporciona una base apropiada y consistente para modelar propiedades volumétricas, así como equilibrios sólido-fluido.

Resumiendo, el modelo de EdE RKPR junto con las correlaciones aquí propuestas para el parámetro δ_1 de los n-alcanos y las interacciones binarias k_{ij} , permiten obtener un modelo capaz de describir el comportamiento de fases y los comportamientos volumétricos de las mezclas de hidrocarburos, incluso para las más asimétricas, que no son adecuadamente representadas por las ecuaciones de estado clásicas de dos parámetros (como la EdE SKR o la EdE PR). Para simplificar, interacciones nulas se aplicaron a las series de n-alcanos superiores a partir de C6, con muy buenos resultados confirmados en particular para la serie de n-hexano.

Hacia el final del capítulo, se ha demostrado que ciertas limitaciones o inconsistencias (desviaciones positivas de la idealidad de mezclas de n-alcanos) con frecuencia atribuidas a las ecuaciones de estado cúbicas en general, son en realidad consecuencia de la falta de

un tercer parámetro, lo que es resuelto en buena medida por el modelo RKPR, como se ha visto para los coeficientes de actividad.

Por lo tanto, las correlaciones presentadas en este trabajo y particularmente en este capítulo, proporcionan una base consistente para desarrollar modelos más completos que puedan predecir el comportamiento de fases y propiedades volumétricas de las mezclas de hidrocarburos de composición conocida y correlacionar el mismo tipo de propiedades para los fluidos de yacimientos reales.

Capítulo 5. Evaluación y análisis de la capacidad predictiva de las correlaciones propuestas para las EdEs RKPR y PR para modelar el equilibrio fluido de mezclas multicomponente

5.1. Introducción

Tal como se introdujo previamente en el Capítulo 3, la Ecuación de Estado (EdE) Redlich-Kwong-Peng-Robinson generalizada (RKPR) [12] fue desarrollada en la última década como un modelo de tres parámetros, con la intención de superar algunas de las limitaciones de las ecuaciones de estado cúbicas clásicas que poseen dos parámetros, como la EdE de Soave-Redlich-Kwong (SRK) [50] y la EdE de Peng-Robinson (PR) [11].

El estudio del comportamiento de fases y de las propiedades termodinámicas de los alcanos y sus mezclas son de gran relevancia en muchos campos de aplicación, y especialmente en la industria del petróleo y del gas. Aunque muchos trabajos se abocan al estudio y correlación o predicción de equilibrios de fases de sistemas binarios, y con menor extensión de sistemas ternarios, no es tan frecuente encontrar estudios publicados que evalúen las capacidades predictivas del comportamiento de fases de mezclas multicomponente o fluidos sintéticos de hidrocarburos de los mismos modelos. Entre los pocos trabajos de este estilo cabe mencionar el de Jaubert y colaboradores [132], que presenta y analiza predicciones para fluidos sintéticos de petróleo con el enfoque PPR78; algunos trabajos del grupo de Louli y Voutsas que utilizan el modelo UMR-PR y lo aplican a fluidos sintéticos de tipo gas natural [133,134] y a fluidos de tipo gas y condensado [135].

Como se detalló en el Capítulo 4, Cismondi y col. [49] desarrollaron correlaciones para las EdEs de PR y RKPR que permiten modelar el comportamiento de fases de mezclas binarias de metano o etano con n-alcanos superiores, demostrando claramente la superioridad del modelo RKPR EdE para describir el comportamiento de las mezclas de hidrocarburos más asimétricas, especialmente a altas presiones. Posteriormente [14] ampliaron su estudio para incluir a todos los pares posibles de n-alcanos presentando correlaciones predictivas de los parámetros de interacción y de compuesto puro para EdE

RKPR (denotado como *RKPR2015*) y para la EdE PR (denotado como *PR2015*). Asimismo, mostraron una mejor capacidad predictiva del modelo RKPR frente a la EdE PR para predecir el comportamiento de las mezclas binarias formadas por alcano-alcano. En el presente capítulo inicialmente, se explora el comportamiento de las mezclas multicomponente formadas por hidrocarburos, que contienen principalmente alcanos normales, pero también algunos ramificados, con el fin de evaluar la capacidad predictiva de las correlaciones *RKPR2015*, también en comparación con el modelo *PR2015* [71]. Los resultados y las comparaciones presentadas demuestran que *RKPR2015* puede ser una herramienta útil con muy buena capacidad predictiva para describir los equilibrios de fases fluidas de mezclas de hidrocarburos. Las ventajas sobre la ecuación de estado clásica de Peng-Robinson aparecen más claramente para los fluidos de mayor asimetría, incluidos los fluidos sintéticos tipo gas y condensado.

Posteriormente, se incluyen también en este capítulo la comparación de las predicciones obtenidas con *RKPR2015* y *PR2015*, con aquellas obtenidas utilizando las correlaciones de parámetros desarrolladas y presentadas previamente en el Capítulo 4, para ambos modelos. El objetivo de presentar resultados análogos con las correlaciones *RKPR2018* y *PR2018* es corroborar que el uso de las anteriores correlaciones, aquí denotadas *RKPR2015*, puede ser recomendado sólo para los sistemas binarios más asimétricos de la serie de metano, es decir, con números de carbono alrededor de 16 o más, si las propiedades volumétricas y los equilibrios sólido-fluido no son de interés. De lo contrario, las nuevas correlaciones propuestas en el presente *RKPR2018* representan la mejor solución de compromiso para la descripción de todas las mezclas y propiedades estudiadas.

5.2. Predicciones con *RKPR2015* y *PR2015*

5.2.1. Uso predictivo de la ecuación de estado PR (*PR2015*)

Como en un trabajo anterior centrado en sistemas binarios [14], el modelo EdE PR se utiliza aquí de la manera clásica, es decir, con una regla de mezclado lineal para el co-volumen y una regla de mezclado cuadrática para el parámetro de interacción atractivo k_{ij} . Sobre la base de los valores recomendados por diferentes autores disponibles en la

literatura de Danesh [136], los k_{ij} fueron representados por la siguiente función suavizada (Ec. 5.1) para cada serie de pares binarios definidos por un componente liviano común:

$$k_{ij} = k^{\infty} + k' * e^{-\left(\frac{NC}{N^*}\right)} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Donde NC es el número de carbono del alcano normal que representa el componente más pesado en el par considerado, mientras que k^{∞} , k' y N^* , son constantes específicas para cada serie de sistemas binarios. Todas las interacciones k_{ij} para pares binarios formados con compuestos mayores a propano (como compuesto liviano) fueron establecidas como valores nulos. La Tabla 5.1 muestra los valores optimizados de los parámetros k^{∞} , k' y N^* , para las series binarias compuestas por metano (C1), etano (C2), propano (C3) y nitrógeno (N2) con n-alcenos.

Tabla 5.1. Constantes empleadas en la Ec. (5.1.) que definen valores del parámetro de interacción k_{ij} con la EdE PR para los sistemas binarios formados por metano (C1), etano (C2), propano (C3) y nitrógeno (N2) con n-alcenos más pesados.

Constante	Serie C1	Serie C2	Serie C3	Serie N2
k^{∞}	0.120	0.104	0.099	0.180
k'	-0.120	-0.112	-0.101	-0.200
N^*	20	30	58	4

Para los hidrocarburos distintos de los alcanos normales, se implementó el siguiente enfoque simplificado. Se asigna un número de carbono equivalente (NC_{eq}) al compuesto, igual al factor acéntrico (ω) dividido por el número 0.05 para aplicar las correlaciones k_{ij} definidas anteriormente para los alcanos normales. La Tabla 5.2 muestra los números de carbono equivalentes utilizados para los compuestos isobutano e isopentano, las únicas dos especies químicas para las que se tuvo que aplicar este procedimiento teniendo en cuenta las mezclas consideradas en este trabajo.

Tabla 5.2. Número de carbono equivalente (NC_{eq}) utilizado para alcanos ramificados, con el fin de aplicar las correlaciones definidas para los alcanos normales según Ec. 5.1 y Tabla 5.1

Compuesto	Factor acéntrico ω^*	NC_{eq}
Isobutano	0.1808	3.616
Isopentano	0.2275	4.550

*Valores extraídos de base de datos DIPPR [77]

Con el fin de mejorar las predicciones de volumen molar (véase más adelante la sección sobre las curvas de condensación o vaporización isotérmica retrógrada), se implementó

una estrategia de traslación de volumen (o “volume shift” por su nombre en inglés) como se propone en la forma clásica de Peneloux y colaboradores [109,111] con ambos modelos *RKPR2015* y *PR2015*.

En el caso de los valores de los parámetros de “volume shift” para la EdE PR para metano (C1) a n-hexano (C6) se obtuvieron con el método propuesto en bibliografía de Pedersen [1] mientras que para n-alcenos con número de carbono más altos se aplicaron las siguientes correlaciones dadas por las Ecs. 5.2 y 5.3:

$$V_{shift-PR EOS} = 5.00E^{-05} * NC^2 + 0.006 * NC - 0.0461; NC = 7 .. 28 \quad (Ec. 5.2)$$

$$V_{shift-PR EOS} = 0.1521 * \ln(NC) - 0.3461; NC = 29 .. 64 \quad (Ec. 5.3)$$

5.2.2. *Uso predictivo de la ecuación de estado RKPR (RKPR2015)*

Para los alcanos normales, todos los parámetros de compuesto puro y de interacción binaria se tomaron de las correlaciones predictivas propuestas en un trabajo anterior [14]. También se aplicaron las mismas correlaciones para obtener tanto el parámetro δ_I como las interacciones para los alcanos ramificados, pero utilizando los números de carbono efectivos de la Tabla 5.2. En el caso del nitrógeno, presente en una pequeña cantidad en una de las mezclas (véase la Tabla 5.4), se asignó el mismo valor del parámetro δ_I del compuesto etano, es decir, 0.80.

Las interacciones l_{ij} para los diferentes pares de nitrógeno – alcano lineal también mantuvieron los mismos valores que para los correspondientes pares etano (C2) -alcano lineal, mientras que todos los k_{ij}^0 se establecieron en cero, excepto el de nitrógeno-metano (C1), tomando también el valor definido para el par C1-C2.

Se utiliza el parámetro de traslación de volumen nulo para los compuestos desde metano (C1) a n-octano (C8). Desde n-nonano (C9) en adelante, el valor de este parámetro se calcula a través de la correlación definida en la Ec. 5.4.:

$$V_{shift-RKPR EOS} = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & CN = 1..8 \\ 0.0093 * CN - 0.0667 & CN > 8 \end{array} \right\} \quad (Ec. 5.4.)$$

A continuación, y sobre la base de los datos disponibles en la literatura, organizamos este estudio en tres secciones separadas: sistemas ternarios con sets de datos para temperatura

y presión constantes, envolventes de fases y finalmente series de *flashes* que constituyen curvas isotérmicas de condensación retrógrada.

5.2.3. Predicciones para sistemas ternarios a temperatura y presión constantes

Sobre la base de nuestra revisión de la literatura, existen pocas publicaciones que informen sets completos de datos a temperatura y presión constantes para sistemas ternarios formados por tres alcanos. Sin embargo, algunos estudios experimentales importantes fueron publicados principalmente entre 1959 y 1972 [137–141], y más tarde [142]. Tales estudios, abarcan seis sistemas ternarios: metano (C1) + etano (C2) + propano (C3), metano (C1) + etano (C2) + n-heptano (C7), metano (C1) + propano (C3) + n-butano (C4), metano (C1) + propano (C3) + n-heptano (C7), metano (C1) + propano (C3) + n-decano (C10) y por último el sistema formado por etano (C2) + n-pentano (C5) + n-heptano (C7).

La Fig. 5.1 muestra líneas de unión (comúnmente conocidas como *tie lines* por su nombre en inglés) experimentales y predichas para tres condiciones diferentes de temperatura y presión para el sistema ternario C1+C2+C3, una para el sistema C1+C2+C7 y dos para el sistema ternario C1+C3+C7. Analizando las predicciones de la Fig. 5.1, se puede observar que ambos modelos *PR2015* y *RKPR2015*, predicen correctamente la pendiente de estas líneas de unión en las diferentes condiciones y sistemas. Después de confirmar la performance de ambas EdE en este tipo de líneas, sólo se incluirán líneas de unión experimentales en las figuras que contengan triángulos de Gibbs para una temperatura y presión constantes, con la intención de no generar “ruido” innecesario en la lectura y el análisis de las figuras que se presentan en este capítulo.

Diagramas de presión-temperatura (P-T) para los sistemas ternarios C1+C2+C3 y C1+C3+C10, se muestran en las Figs. 5.2 y 5.4 respectivamente. Cada diagrama muestra en forma de círculos grandes las diferentes condiciones P-T con datos experimentales disponibles para el sistema correspondiente, y su relación con las curvas de presión de vapor y líneas críticas binarias involucradas, predichas con el modelo *RKPR2015*.

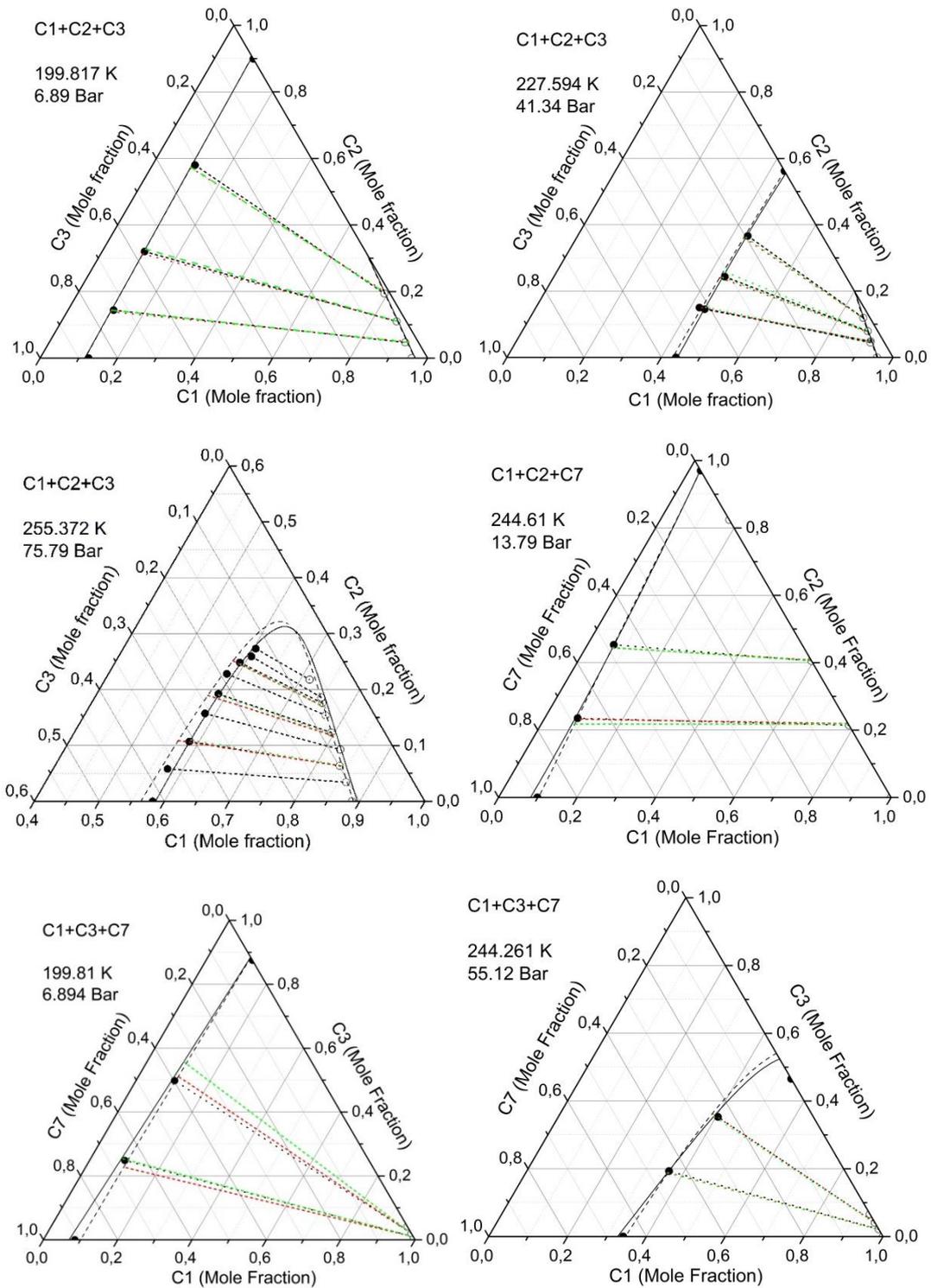


Figura 5.1. Líneas de unión del equilibrio vapor-líquido predichas para los sistemas ternarios C1+C2+C3, C1+C2+C7 y C1+C3+C7 en condiciones seleccionadas de temperatura y presión. Las líneas de puntos negros son experimentales, mientras que el rojo y el verde corresponden a las líneas de unión predichas con *PR2015* y *RKPR2015* respectivamente.

Para algunas condiciones representativas (indicadas por líneas de conexión discontinuas en el diagrama P-T) seleccionadas de los sistemas ternarios C1+C2+C3 y para el que posee mayor grado de asimetría: C1+C3+C10, los diagramas de triángulos de Gibbs correspondientes se presentan en Figs. 5.3 y 5.5 respectivamente.

Todos los límites de fase previstos en los diagramas ternarios a temperatura y presión constantes se calcularon siguiendo el procedimiento algorítmico descrito en trabajos previos [143].

En el Apéndice C, se podrán encontrar resultados similares para los sistemas ternarios que aquí no se visualizan, es decir los diagramas P-T junto con los triángulos de Gibbs correspondientes para los sistemas: C1+C3+C4 (Figs. C.3 y C.4 en Apéndice C), C1+C3+C7 (Figs. C.5 y C.6 en Apéndice C) y C2+C5+C7 (Figs. C.7 y C.8 en Apéndice C). Asimismo, para el sistema ternario C1+C2+C3 y teniendo en cuenta los triángulos de Gibbs para las condiciones resaltadas en color azul de la Fig. 5.2, se presenta también en este Apéndice las Figs. C.1 y C.2 correspondientes.

Observe cómo la ubicación de un punto en el diagrama P-T preconditiona el tipo cualitativo del diagrama que se verá en el triángulo Gibbs correspondiente. Considere, por ejemplo, la Fig. 5.2. En un sistema ternario como este, vemos que la región de separación de fase para cada subsistema binario está contenida en el espacio rodeado por las dos curvas de presión de vapor y la línea crítica. Aquellos puntos situados entre las dos líneas críticas visibles (por ejemplo: punto de ref. A de la Fig. 5.2) presentarán separación de fase en sólo uno de los tres lados del triángulo (del lado metano – propano) mientras que los puntos que caen por debajo de las dos líneas críticas presentan separación en dos de los tres lados, con una región de separación de fase continua que se extiende entre ellos (por ejemplo: punto de ref. B de la Fig. 5.2). Ambos tipos de diagramas pueden observarse en la Fig. 5.3 para los puntos seleccionados conectados por líneas discontinuas en la Fig. 5.2. Además, cuando se cruza la curva de saturación del compuesto intermedio (por ejemplo, la de etano en el punto de ref. C de la Fig. 5.2), significa que el estado puro de dicho compuesto cambia de líquido a vapor, y en el diagrama ternario correspondiente la separación VLE superior cambiará de una binario a otro. Esto se puede observar en la tercera y cuarta fila de la Fig. 5.3.

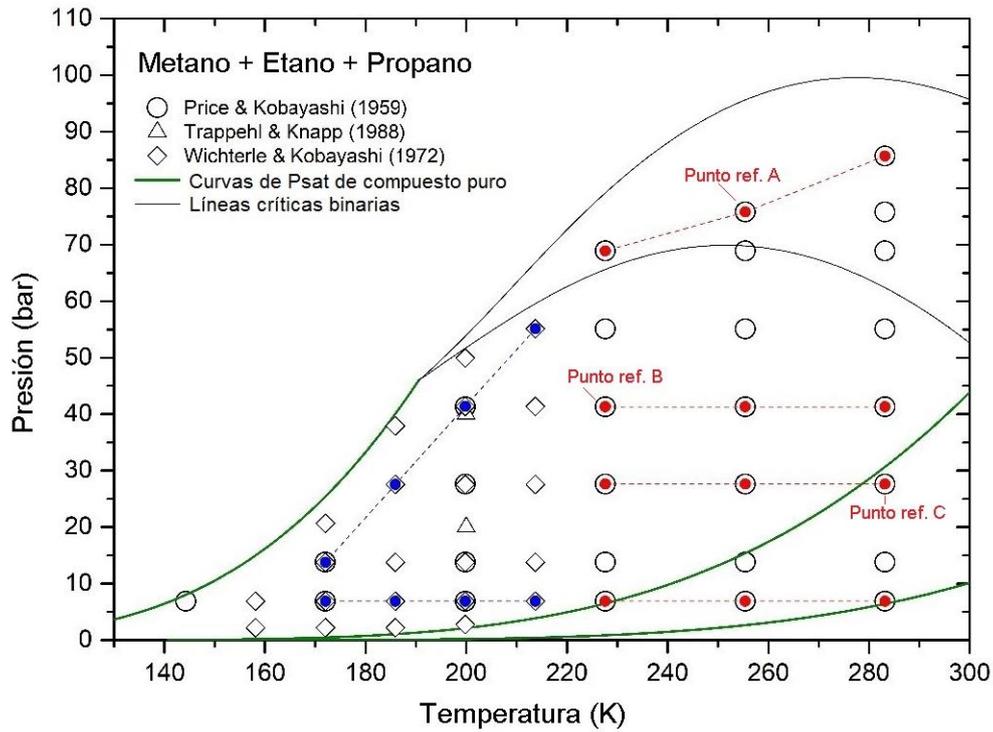


Figura 5.2. Condiciones de presión y temperatura de los datos del equilibrio líquido-vapor para el sistema C1+C2+C3 en comparación con las curvas de presión de saturación de los compuestos puros y las líneas críticas binarias predichas con *RKPR2015*. Las condiciones resaltadas en rojo corresponden a los diagramas presentados en las Figs. 5.3. Los diagramas correspondientes a las condiciones azules se pueden consultar en la Fig. C.2 del Apéndice C.

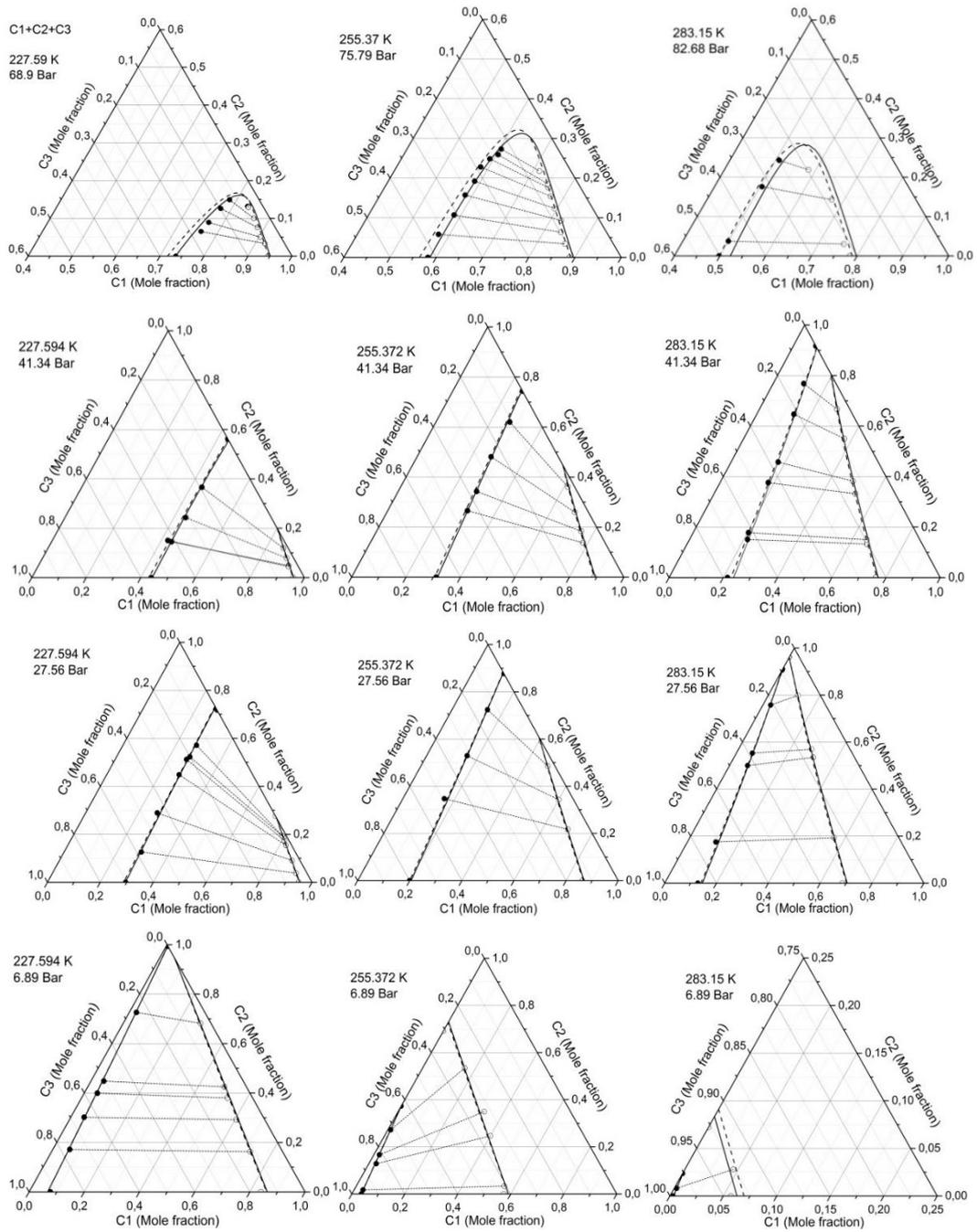


Figura 5.3. Equilibrio líquido-vapor del sistema ternario C1+C2+C3 en las condiciones de presión y temperatura seleccionadas que aparecen en rojo en la Fig.5.2. Puntos negros indican fase líquida, puntos negros vacíos indican fase vapor, datos experimentales de [138]. Líneas continuas corresponden a predicciones de *RKPR2015* y líneas discontinuas representan a *PR2015*.

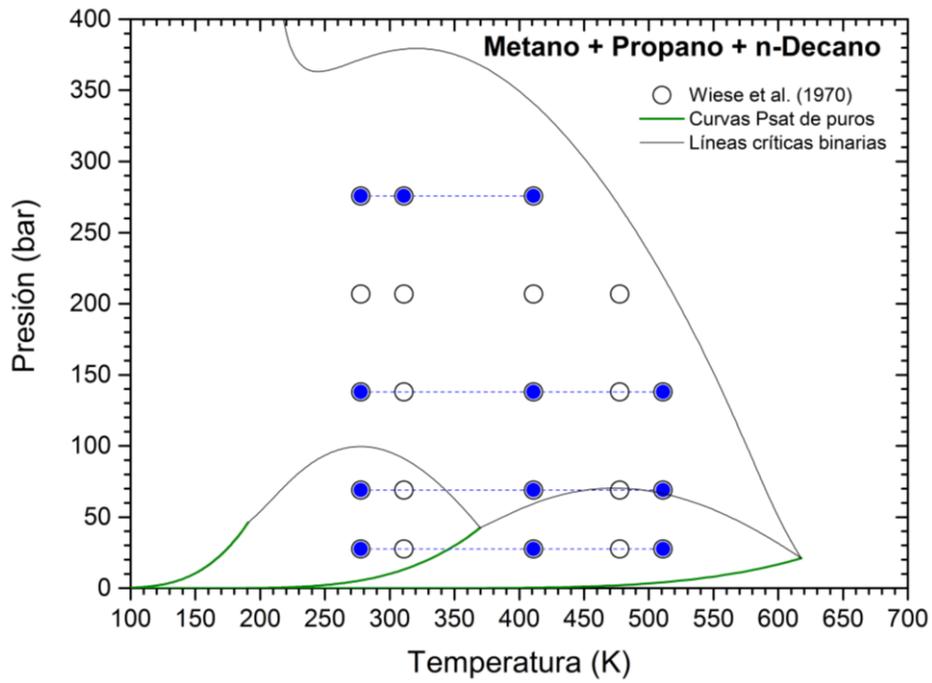


Figura 5.4. Condiciones de presión y temperatura de los datos del equilibrio líquido-vapor para el sistema C1+C3+C10 en comparación con las curvas de presión de saturación de los compuestos puros y las líneas críticas binarias predichas con *RKPR2015*. Las condiciones resaltadas en azul corresponden a los diagramas presentados en la Fig. 5.5.

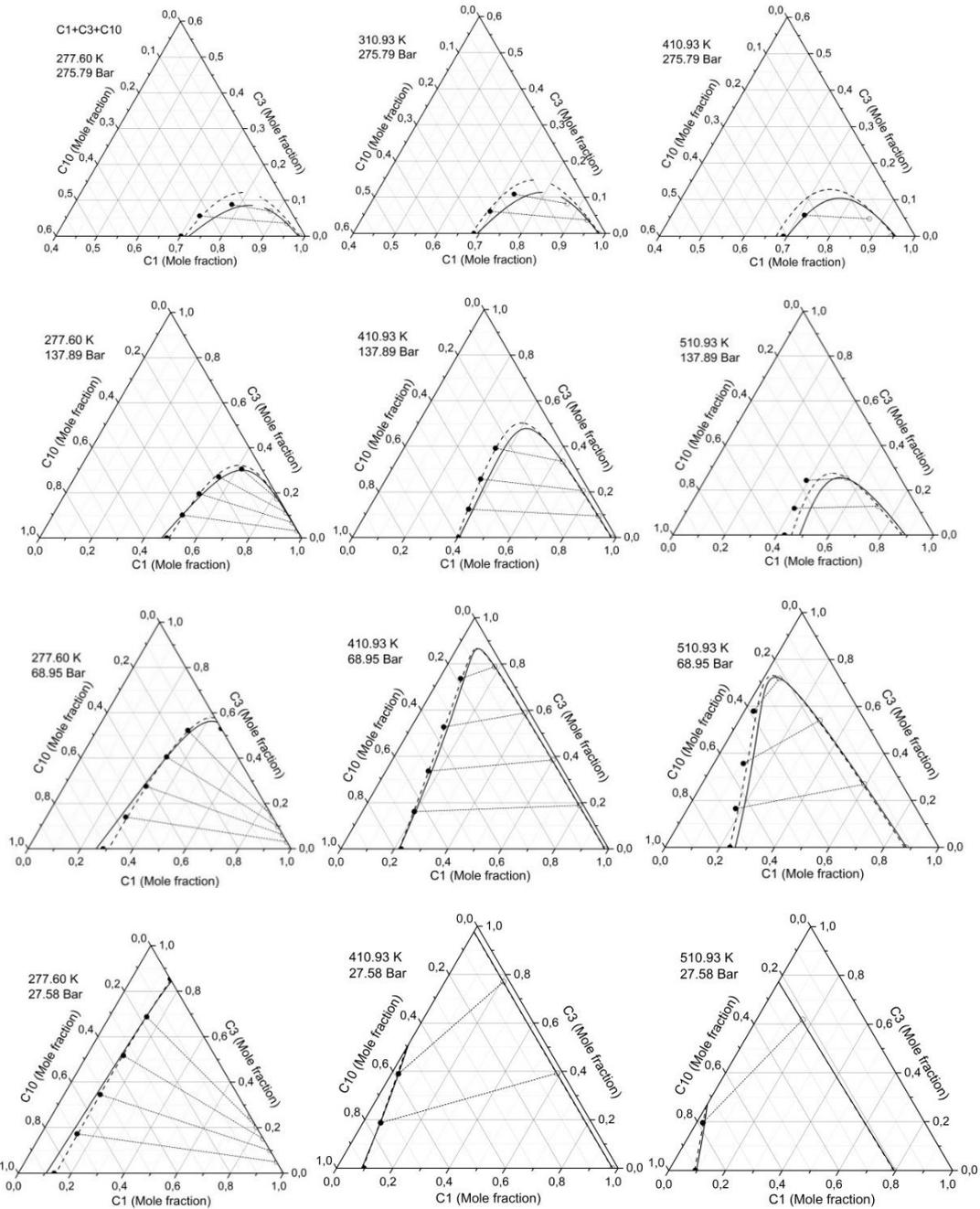


Figura 5.5. Equilibrio líquido-vapor del sistema ternario C1+C3+C10 en las condiciones de presión y temperatura seleccionadas que aparecen en azul en la Fig.5.4. Puntos negros indican fase líquida, puntos negros vacíos indican fase vapor, datos experimental de [141]. Líneas continuas corresponden a predicciones de *RKPR2015* y líneas discontinuas representan a *PR2015*.

Luego de analizar los resultados de las figuras mostradas anteriormente (junto con las Figs. C.1 a C.8 del Apéndice C) y en términos de comparación entre los dos modelos utilizados, se puede observar que tanto *RKPR2015* como *PR2015* proporcionan excelentes predicciones del equilibrio líquido-vapor en la región de bajas presiones, especialmente cuando no hay puntos críticos. Las diferencias comienzan a aparecer

frecuentemente cuando las condiciones de presión y temperatura se acercan a las líneas críticas binarias correspondientes. Por ejemplo, las predicciones de *RKPR2015* son ligeramente mejores en estas situaciones para el sistema ternario C1+C2+C3, sin embargo, la Fig. C.8 del Apéndice C muestra que para el sistema C2+C5+C7, *PR2015* parece predecir mejor la composición de las fases líquidas, mientras que la comparación del desempeño de ambos modelos varía dependiendo las condiciones para el sistema C1+C3+C4 (Figs. C.3 y C.4 del Apéndice C) y C1+C3+C10 (Fig. 5.5).

Entonces, según los sistemas analizados en esta sección y de los cuales se posee información experimental, no existe una tendencia clara y general de superioridad de ningún modelo por sobre el otro. Este rendimiento equivalente, en general, es algo que, en vista de los resultados para los sistemas binarios [14], se podría esperar razonablemente para estos sistemas ternarios dado el bajo grado de asimetría que poseen. Si se contara con datos equivalentes para los sistemas ternarios que contienen tanto metano como parafinas de carbono número 16, 20 o superior, indudablemente surgirían diferencias más importantes en las predicciones de los modelos, de acuerdo con las limitaciones encontradas con la EdE PR para representar el comportamiento de fases de los sistemas binarios más asimétricos [14,49]. Tal grado de asimetría estará presente en varios fluidos multicomponente considerados en secciones posteriores del presente capítulo.

5.2.4. Predicciones de envolventes de fases de sistemas ternarios y de fluidos multicomponente

5.2.4.1. Sistemas ternarios

La Tabla 5.3 contiene las composiciones de 50 fluidos ternarios seleccionados de 8 publicaciones diferentes que proporcionan sets de datos de saturación medidos. Para simplificar la identificación de estos fluidos, se ha asignado un código a cada uno de ellos, basado en el apellido del primer autor de cada publicación. Tanto los rangos de temperatura y presión considerados, como el grado de asimetría de los fluidos en la Tabla 5.3, son más amplios que aquellos considerados para los sistemas ternarios analizados en la sección anterior.

Las Figs. 5.6-5.13 y también las Figs. C.9- C.16 expuestas en el Apéndice C, presentan las predicciones de los modelos *PR2015* y *RKPR2015*, en comparación con los datos experimentales disponibles, para todos los fluidos presentados en la Tabla 5.3. Se puede ver que, en general, *RKPR2015* tiende a predecir valores más altos para la máxima temperatura alcanzada a lo largo de toda la envolvente de fase, (punto denominado *cricondentherm* en inglés) y, para los fluidos más asimétricos, también predice presiones de saturación más bajas (de burbuja o puntos de rocío retrógrados) en el rango de menores temperaturas.

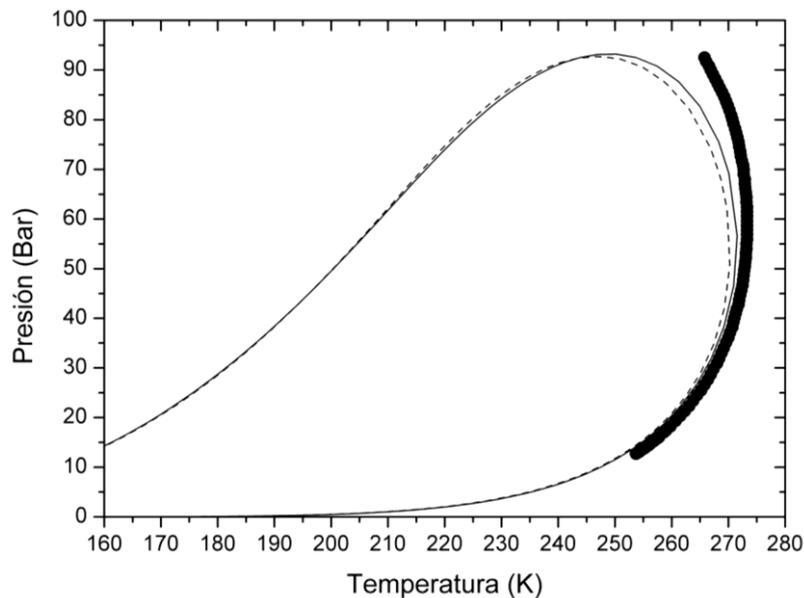


Figura 5.6. Equilibrio líquido-vapor para el fluido denominado “Blanco” (ternario compuesto por C1+C2+C4) según composición de Tabla 5.3. Puntos negros: datos experimentales de Blanco y col. [144]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente.

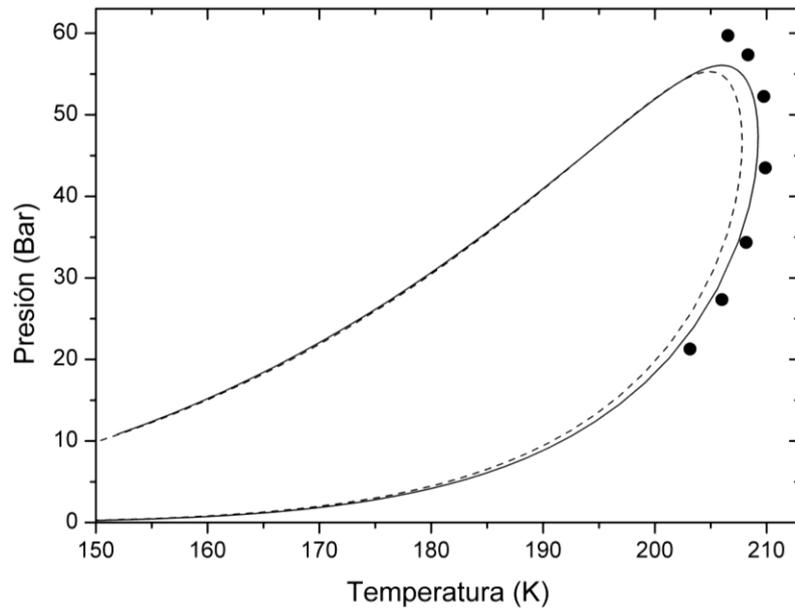


Figura 5.7. Equilibrio líquido-vapor para el fluido denominado “Cristancho” (ternario compuesto por C1+C2+C3) según composición de Tabla 5.3. Puntos negros: datos experimentales de Cristancho y col. [145]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente.

Tabla 5.3. Composiciones (en fracciones molares) de los fluidos ternarios considerados para predecir sus envolventes de fase.

N°	Referencia	Código	ZC1	ZC2	ZC3	ZC4	ZC6	ZC7	ZC8	ZC10	ZC16	ZC22	ZC24	ZC30
1	[144]	Blanco	0.8900	0.0700		0.0400								
2	[145]	Cristancho	0.9504	0.0396	0.0100									
3	[146]	Feng.A1				0.0904		0.7358			0.1738			
4	[146]	Feng.A2				0.1564		0.6825			0.1611			
5	[146]	Feng.A3				0.1856		0.6588			0.1556			
6	[147]	May.1	0.9150		0.0790		0.006							
7	[147]	May.2	0.9397		0.0525		0.0078							
8	[148]	Reamer.1	0.1799		0.4099					0.4102				
9	[148]	Reamer.2	0.6920		0.1539					0.1541				
10	[149]	Yang	0.7498			0.2005		0.0497						
11	[150]	Flot.A1	0.8224		0.0859								0.0917	
12	[150]	Flot.A2	0.7647		0.1501								0.0852	
13	[150]	Flot.A3	0.8860		0.0865								0.0275	
14	[150]	Flot.A4	0.8246		0.1499								0.0255	
15	[150]	Flot.B1	0.9037								0.0139		0.0824	
16	[150]	Flot.B2	0.9033								0.0248		0.0719	
17	[150]	Flot.B3	0.9023								0.0371		0.0606	
18	[150]	Flot.B4	0.9013								0.0506		0.0481	
19	[150]	Flot.B5	0.9004								0.0613		0.0383	
20	[150]	Flot.B6	0.8994								0.0768		0.0238	
21	[150]	Flot.B7	0.8987								0.087		0.0143	
22	[150]	Flot.B8	0.9727								0.0009		0.0264	
23	[150]	Flot.B9	0.9693								0.0077		0.0230	
24	[150]	Flot.B10	0.9691								0.0116		0.0193	
25	[150]	Flot.B11	0.9687								0.016		0.0153	
26	[150]	Flot.B12	0.9685								0.0193		0.0122	
27	[150]	Flot.B13	0.9682								0.0238		0.0080	

N°	Referencia	Código	ZC1	ZC2	ZC3	ZC4	ZC6	ZC7	ZC8	ZC10	ZC16	ZC22	ZC24	ZC30
28	[150]	Flot.B14	0.9679									0.0273	0.0048	
29	[150]	Flot.B15	0.9697									0.0298	0.0005	
30	[87]	Mach.A1	0.9000										0.0951	0.0049
31	[87]	Mach.A2	0.9000										0.0899	0.0101
32	[87]	Mach.A3	0.9000										0.0808	0.0192
33	[87]	Mach.A4	0.9000										0.0708	0.0292
34	[87]	Mach.A5	0.9000										0.0611	0.0389
35	[87]	Mach.A6	0.9000										0.0517	0.0483
36	[87]	Mach.A7	0.9000										0.0398	0.0602
37	[87]	Mach.A8	0.9000										0.0296	0.0704
38	[87]	Mach.A9	0.9000										0.0213	0.0787
39	[87]	Mach.A10	0.9000										0.0106	0.0894
40	[87]	Mach.A11	0.9000										0.0055	0.0945
41	[87]	Mach.B1	0.9750										0.0238	0.0013
42	[87]	Mach.B2	0.9750										0.0226	0.0025
43	[87]	Mach.B3	0.9750										0.0200	0.0050
44	[87]	Mach.B4	0.9750										0.0174	0.0076
45	[87]	Mach.B5	0.9750										0.0154	0.0096
46	[87]	Mach.B6	0.9750										0.0126	0.0124
47	[87]	Mach.B7	0.9750										0.0098	0.0153
48	[87]	Mach.B8	0.9750										0.0076	0.0174
49	[87]	Mach.B9	0.9750										0.0048	0.0202
50	[87]	Mach.B10	0.9750										0.0025	0.0225

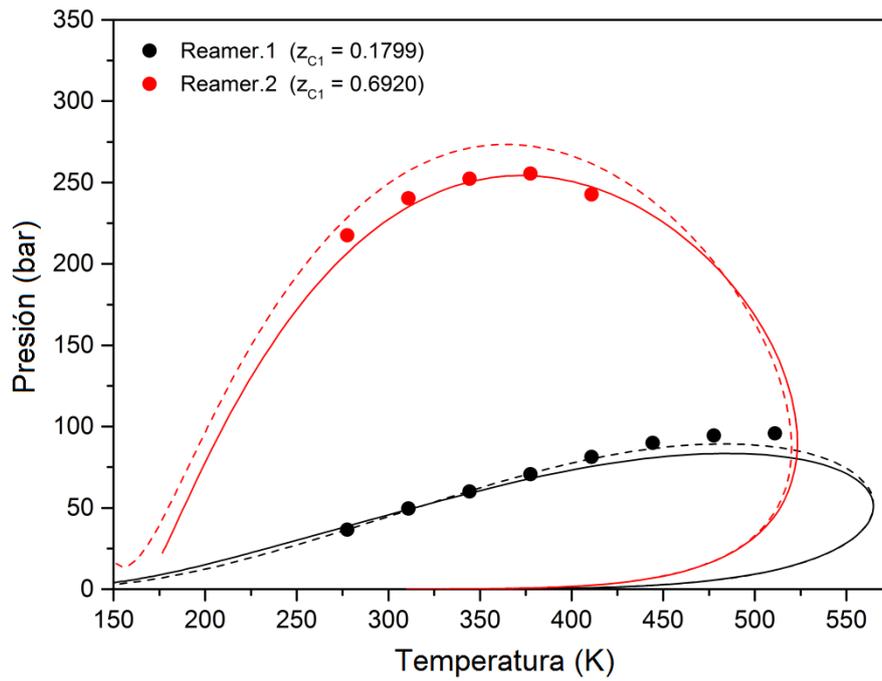


Figura 5.8. Equilibrio líquido-vapor para los fluidos denominados Reamer.1 y Reamer.2 que contienen C1+C3+C10 con composiciones detalladas en la Tabla 5.3. Puntos: datos experimentales extraídos de Reamer y col. [148]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente.

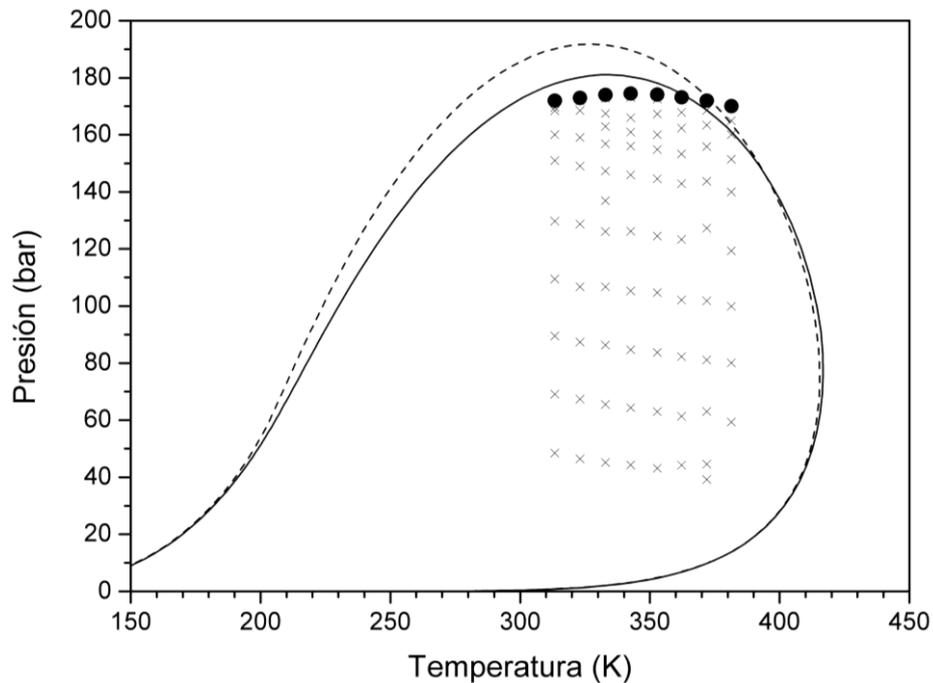


Figura 5.9. Equilibrio líquido-vapor para el fluido denominado Yang que contiene C1+C4+C8 con composiciones detalladas en la Tabla 5.3. Puntos: datos experimentales extraídos de Yang y col. [149]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente. Cruces representan condiciones de presión y temperatura incluidas en la Fig. 5.19.

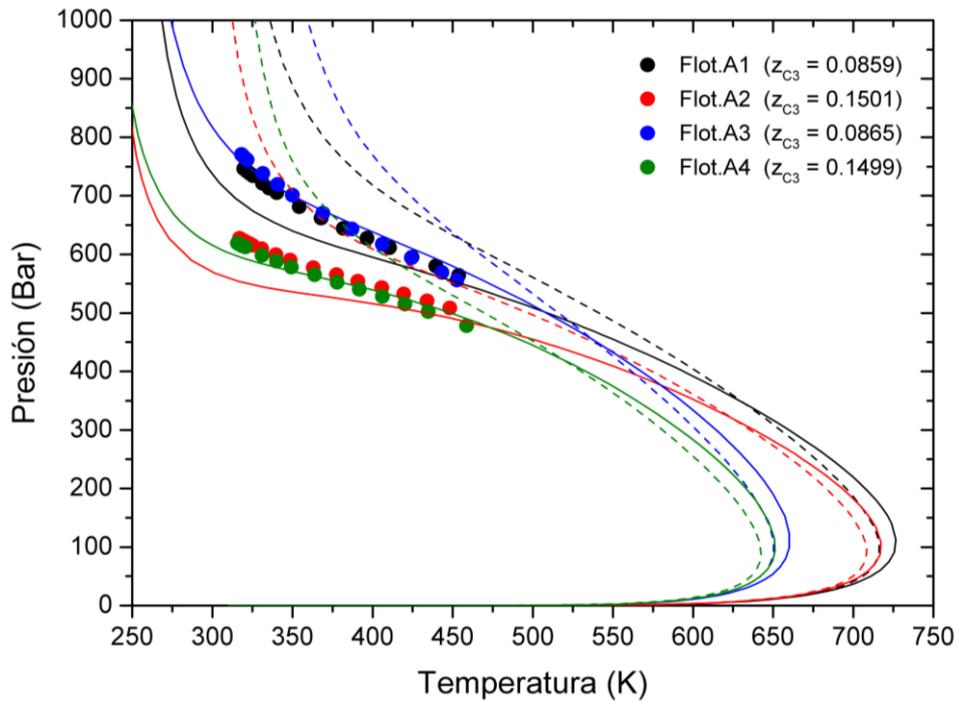


Figura 5.10. Equilibrio líquido-vapor para los fluidos denominados Flot.A1, Flot.A2, Flot.A3 y Flot.A4 que contienen C1+C3+C24 con composiciones detalladas en la Tabla 5.3. Puntos: datos experimentales extraídos de Floter y col. [150]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente.

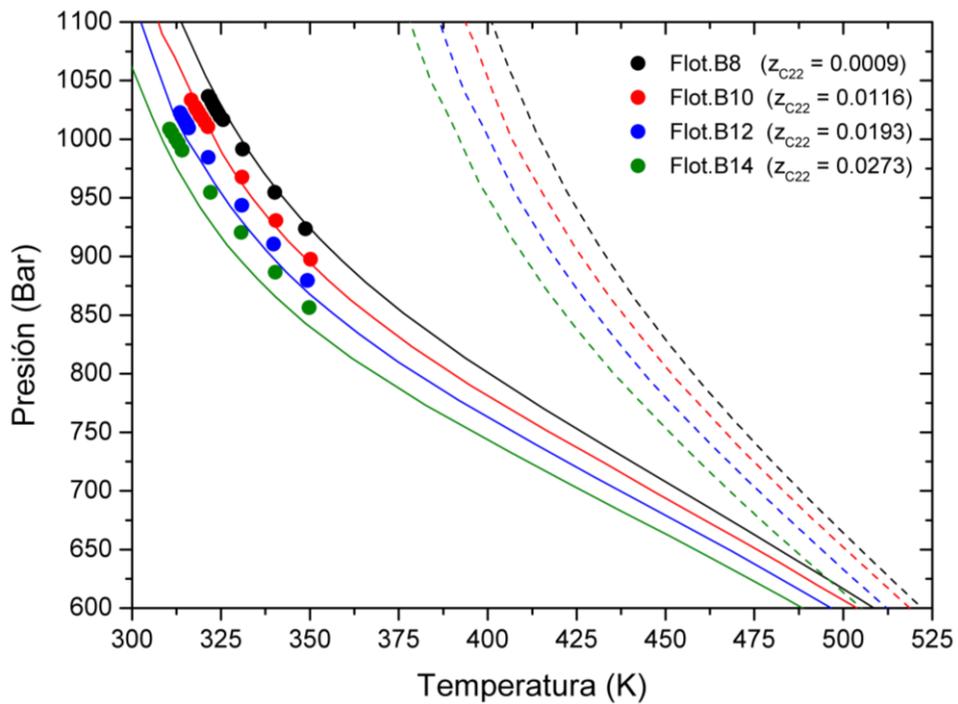


Figura 5.11. Equilibrio líquido-vapor para los fluidos denominados Flot.B8, Flot.B10, Flot.B12 y Flot.B14 que contienen C1+C22+C24 con composiciones detalladas en la Tabla 5.3. Puntos: datos experimentales extraídos de Floter y col. [150]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente.

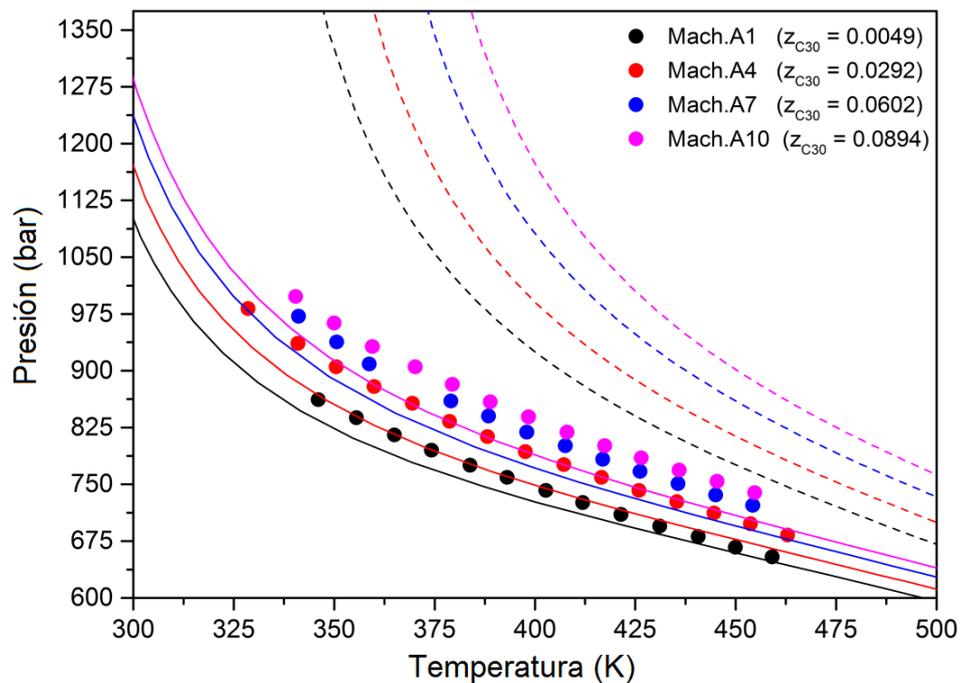


Figura 5.12. Equilibrio líquido-vapor para los fluidos denominados Mach.A1, Mach.A4, Mach.A7 y Mach.A10 que contienen C1+C24+C30 con composiciones detalladas en la Tabla 5.3. Puntos: datos experimentales extraídos de Machado y col. [87]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente.

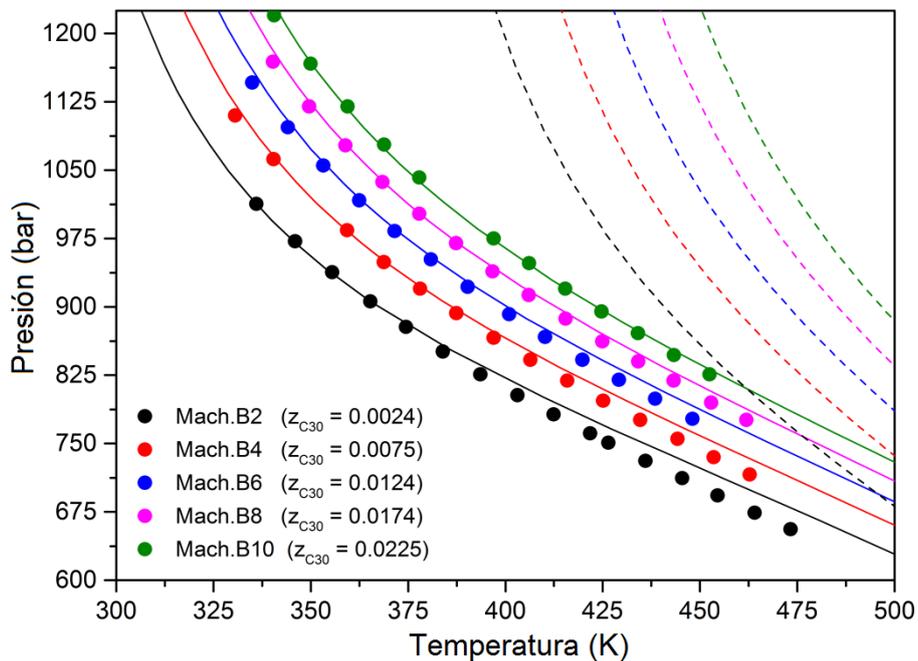


Figura 5.13. Equilibrio líquido-vapor para los fluidos denominados Mach.B2, Mach.B4, Mach.B6, Mach.B8 y Mach.B10 que contienen C1+C24+C30 con composiciones detalladas en la Tabla 5.3. Puntos: datos experimentales extraídos de Machado y col. [87]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente.

Claramente, en la mayoría de los casos, las predicciones *RKPR2015* describen mejor el comportamiento observado experimentalmente en comparación con las predicciones del modelo *PR2015*. Se observa una excepción para los fluidos May.1 y May.2 (Fig. C.10 en Apéndice C) con solo un punto experimental cada uno cerca del cricondentherm, mientras que no se puede apreciar diferencias para los fluidos Feng.A1-3 (Fig. C.9 de Apéndice C) que tienen solo un punto de burbuja disponible cada uno. Se observan dos situaciones diferentes en la Fig. 5.8 para fluidos que contienen metano, propano y n-decano denominados Reamer.1 y Reamer.2: *RKPR2015* proporciona una predicción más satisfactoria para el fluido con un mayor contenido de metano y una región de separación de fases más grande, mientras que *PR2015* predice más apropiadamente las presiones de saturación de los fluidos con mayores contenidos de C3 y C10.

Datos a muy altas presiones para series de fluidos ternarios bastante asimétricos se midieron en la Universidad Técnica de Delft y fueron publicados por De Loos y colaboradores en 1998 y 2004 [87,150]. Las Figs. 5.10-5.13 muestran las predicciones del equilibrio líquido-vapor para esos fluidos, junto con las Figs. C.11- C.16 del Apéndice C y es allí donde se observan sobreestimaciones altas de las presiones de saturación con *PR2015* (en algunos casos de varios cientos de bares) y la superioridad de las predicciones de *RKPR2015* se hace evidente. En algunos casos, como para la serie de fluidos Mach.B descrito en la Fig. 5.13 y en la Fig. C.16 del Apéndice C, la calidad de las predicciones *RKPR2015* es muy superior. Cabe hacer notar aquí que estas envolventes de fase, como todos los cálculos mostrados en este capítulo, son predicciones puras basadas en las correlaciones de interacciones binarias publicadas previamente [14].

Todos los análisis de tipo cualitativos expuestos anteriormente se encuentran respaldados por los valores de AAD% que se encuentran detalladas en la Tabla 5.4. Esta tabla considera las desviaciones en temperaturas de saturación para todos estos fluidos, fijando la presión experimental de cada punto, porque en algunos casos las curvas predichas por la EdE PR se alejan tanto de los datos experimentales que la temperatura mínima fue más alta que el rango de los datos, por lo que no se pudieron evaluar las desviaciones en presión de saturación, fijando la temperatura experimental.

Tabla 5.4. Comparación de valores de Desviaciones Absolutas Promedio Porcentuales (AAD% por sus siglas en inglés) con *PR2015* y *RKPR2015* para los fluidos de la Tabla 5.3.

Código de fluido	Desviaciones en P(bar) para una T(K) fija			Desviaciones en T(K) para una P(bar) fija		
	Nºdatos	AAD% _{PR}	AAD% _{RKPR}	Nºdatos	AAD% _{PR}	AAD% _{RKPR}
Blanco	13	21.50	13.61	87	1.12	0.77
Cristancho	1	9.25	6.25	5	1.06	0.45
Feng.A1	1	1.60	1.45			
Feng.A2	1	1.59	3.01			
Feng.A3	1	1.83	3.52			
May.1				1	0.02	1.00
May.2				1	0.75	1.39
Reamer.1	8	2.94	6.98			
Reamer.2	5	6.78	2.08			
Yang	8	6.97	3.16			
Flot.A1				15	17.03	7.46
Flot.A2				16	17.65	15.20
Flot.A3				14	19.11	1.79
Flot.A4				15	17.92	3.62
Flot.B1				11	20.91	2.55
Flot.B2				11	20.76	2.56
Flot.B3				9	20.40	2.68
Flot.B4				11	19.69	3.11
Flot.B5				11	19.65	2.97
Flot.B6				10	18.86	3.43
Flot.B7				14	18.55	3.56
Flot.B8				11	26.22	0.56
Flot.B9				9	25.80	0.14
Flot.B10				11	25.77	0.15
Flot.B11				9	25.28	0.45
Flot.B12				11	25.15	0.67
Flot.B13				9	20.92	4.49
Flot.B14				9	23.93	1.53
Flot.B15				9	21.96	3.07
Mach.A1				13	15.62	2.52
Mach.A2				15	14.95	4.01
Mach.A3				15	15.51	4.04
Mach.A4				15	15.40	4.74
Mach.A5				15	15.72	4.78
Mach.A6				15	15.75	5.03
Mach.A7				12	16.64	5.03
Mach.A8				15	17.22	4.56
Mach.A9				15	17.34	4.45
Mach.A10				13	18.31	5.05
Mach.A11				13	19.56	4.48
Mach.B1				14	15.13	1.27
Mach.B2				16	15.23	1.35
Mach.B3				16	16.59	1.16
Mach.B4				14	17.48	0.91
Mach.B5				13	18.96	0.77
Mach.B6				13	20.31	0.71
Mach.B7				15	19.43	0.62
Mach.B8				14	20.18	0.54
Mach.B9				13	21.54	0.41
Mach.B10				12	21.96	0.26
Total	38	10.71	7.44	605	16.16	2.72

5.2.4.2. Fluidos multicomponente

La Tabla 5.5 presenta las composiciones de 13 fluidos formados con más de tres componentes cada uno, provenientes de 6 publicaciones seleccionadas que proporcionan conjuntos de puntos de saturación medidos. En los casos en que se haya asignado un nombre o código específico al fluido en la publicación original, esos nombres se repiten y se usan aquí (ver la Tabla 5.5), mientras que para el resto se usa el mismo tipo de código que para la Tabla 5.3, basado en el apellido del primer autor de cada publicación. Las Figs. 5.14 – 5.17 y las correspondientes del Apéndice C (Figs. C.17 – C.20) presentan las predicciones de los modelos *RKPR2015* y *PR2015* en comparación con los datos experimentales de todos los fluidos multicomponente presentados en la Tabla 5.5. Se observa la misma tendencia general observada previamente en las envolventes de los sistemas ternarios, es decir, *RKPR2015* predice mayores temperaturas de cricondentherm que *PR2015*, y para los fluidos más asimétricos, nuevamente se predicen menores presiones de saturación en los rangos de menores temperaturas con *RKPR2015*. Una ilustración muy clara de esta tendencia se expone en la Fig. 5.15 para el fluido denominado Gozalpour.

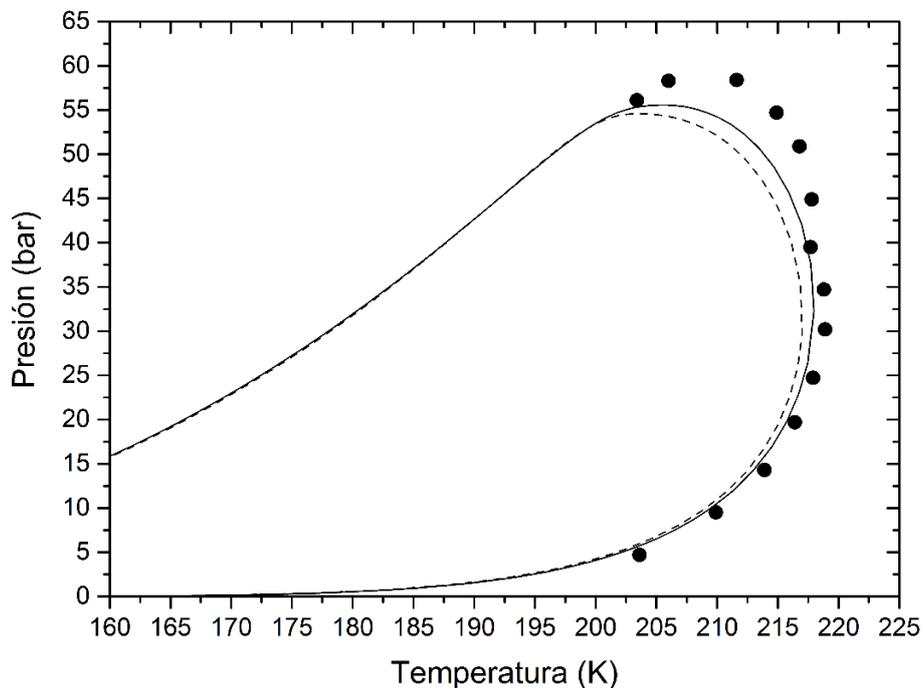


Figura 5.14. Equilibrio líquido-vapor para el fluido multicomponente denominado SNG4 según composición de Tabla 5.5. Puntos negros: datos experimentales de Avila y col. [151]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente.

Tabla 5.5. Composiciones (en fracciones molares) de los fluidos multicomponente considerados para predecir sus envolventes de fase.

N°	Referencia	Código	z _{N2}	z _{C1}	z _{C2}	z _{C3}	z _{Iso-C4}	z _{C4}	z _{Iso-C5}	z _{C5}	z _{C6}	z _{C7}	z _{C10}	z _{C14}	z _{C16}
1	[151]	SNG4	0.0041	0.9647	0.0251	0.0021	0.0018	0.0020	9.6E-05	0.0001	1.0E-05				
2	[152]	Feng.B1		0.1210				0.1632				0.5791			0.1367
3	[152]	Feng.B2		0.1717				0.1537				0.5457			0.1289
4	[152]	Feng.B3		0.2186				0.1537				0.5457			0.0820
5	[153]	Gozalpour		0.8220		0.0880				0.050			0.020		0.0200
6	[134]	SNG15		0.9318	0.0306	0.0101	0.0103	0.0152				1.98E-03			
7	[134]	SNG18		0.8411	0.0996	0.0411	0.0058	0.0103	2.8E-05	7.8E-05	5.0E-05	1.95E-03			
8	[154]	SNG1		0.9351	0.0297	0.0101	0.0105	0.0147							
9	[154]	SNG2		0.8428	0.1007	0.0403	0.0060	0.0103							
10	[154]	SNG3		0.9661			0.0153	0.0148		0.0039					
11	[154]	SNG4		0.9409	0.0447					0.0145					
12	[154]	SNG5		0.9360	0.0263		0.0149	0.0149		0.0080					
13	[155]	Shariati		0.8000				0.1400				0.040	0.014	0.006	

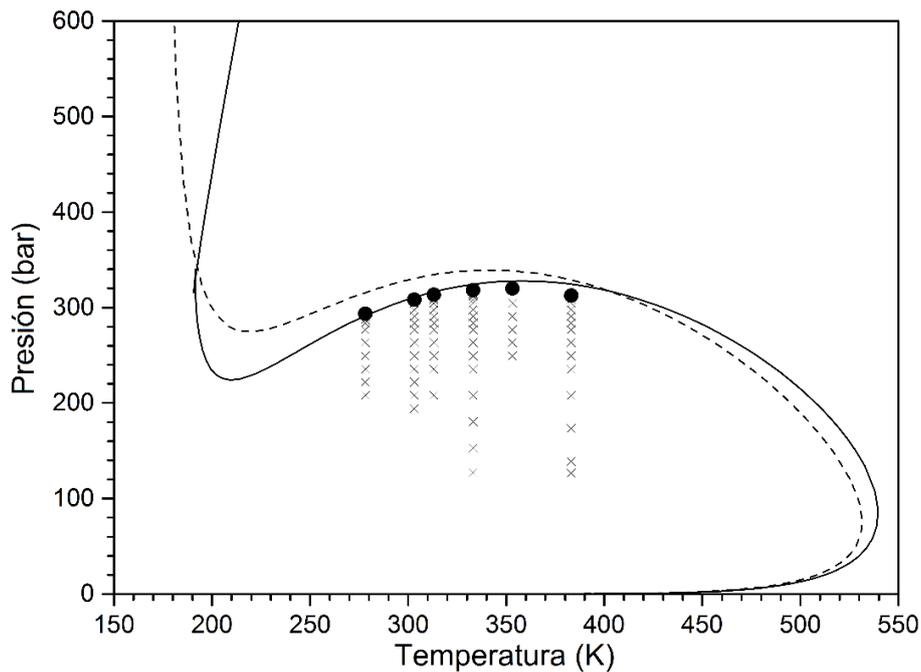


Figura 5.15. Equilibrio líquido-vapor del fluido denominado Gozalpour según composición de Tabla 5.5. Puntos: datos experimentales de Gozalpour y col. [153]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente. Cruces representan condiciones presión y temperatura incluidas en la Fig. 5.18.

Tabla 5.6. Desviaciones Absolutas Promedio Porcentuales (AAD%) con *PR2015* y *RKPR2015* para los fluidos de la Tabla 5.5.

Código de fluido	Desviaciones en P(bar) para una T(K)			Desviaciones en T(K) para una P(bar)		
	Nºdatos	AAD% _{PR}	AAD% _{RKPR}	Nºdatos	AAD% _{PR}	AAD% _{RKPR}
SNG4	4	10.61	6.89	10	1.03	0.60
Feng.B1	1	0.98	1.13			
Feng.B2	1	0.63	0.53			
Feng.B3	1	2.79	3.25			
Gozalpour	6	6.94	2.06			
SNG15	4	4.11	2.08	14	0.33	0.73
SNG18	6	6.10	4.07	20	0.62	0.68
SNG1	4	19.27	12.30	14	1.14	0.60
SNG2	2	22.34	14.01	16	1.17	0.68
SNG3				16	1.00	0.49
SNG4	5	21.53	14.64	18	1.14	0.72
SNG5				20	1.19	0.70
Shariati	35	10.93	4.09	40	0.75	0.83
Total	69	10.92	5.38	168	0.91	0.70

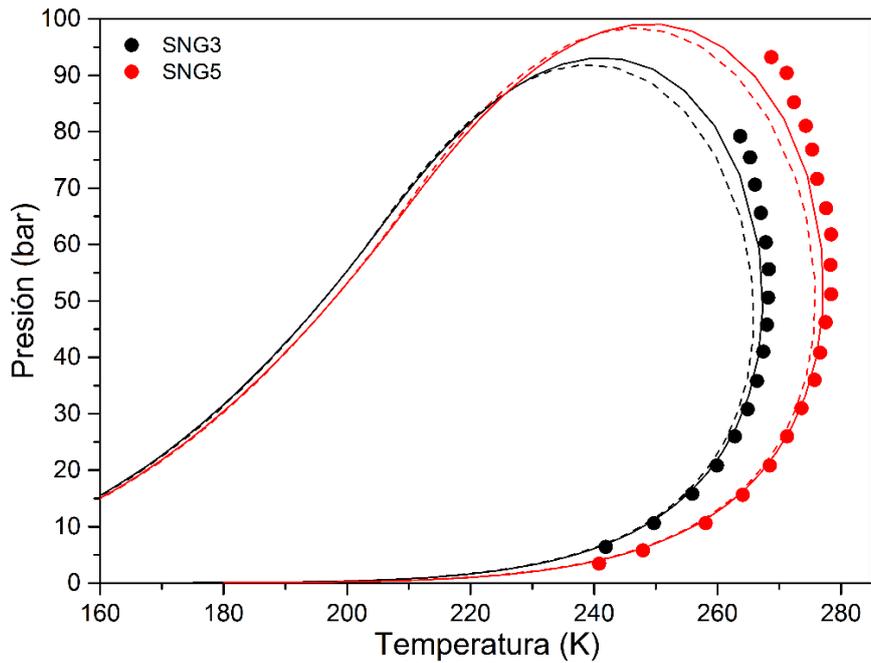


Figura 5.16. Equilibrio líquido-vapor para los fluidos denominados SNG3 y SNG5 según composición de Tabla 5.5. Puntos: datos experimentales tomados de Morch et al. [154]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente.

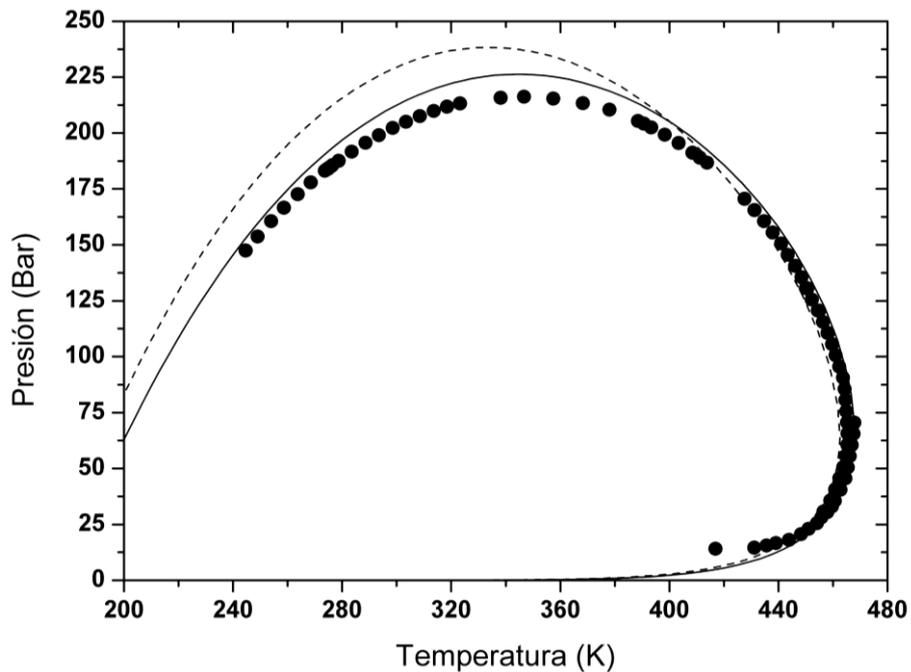


Figura 5.17. Equilibrio líquido-vapor para el fluido denominado Shariati según composición de Tabla 5.5. Puntos: datos experimentales tomados de Shariati y col. [155]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente.

Cuantitativamente, la diferencia entre las envolventes predichas con ambos modelos considerados no es tan importante para las mezclas de gas natural sintético (fluidos

denominados SNG según Tabla 5.5). Por otro lado, los fluidos del tipo gas y condensado, como Gozalpour (Fig. 5.15) y Shariati (Fig. 5.17), muestran más claramente la ventaja de usar el modelo de EdE RKPR con las correlaciones que se evalúan en esta sección del capítulo (*RKPR2015*), sobre la elección del modelo de EdE PR.

Estas apreciaciones de tipo cualitativas que se observan en las distintas figuras presentadas (Figs. 5.14 – 5.17 y las Figs. C.17 – C.20 del Apéndice C) son respaldadas adicionalmente por los valores numéricos de las desviaciones absolutas promedios porcentuales (valores de AAD% de Tabla 5.6) de los fluidos multicomponente que están detallados en la Tabla 5.5.

Algo similar puede observarse en comparación con los diferentes enfoques de modelado de otros autores en la literatura: el desempeño en la descripción de mezclas sintéticas de gas natural es, en promedio, bastante similar a los resultados presentados por Louli y col. [133,134]. Sin embargo, la situación cambia cuando se considera el líquido Gozalpour, y el valor de AAD para el cálculo de presiones de saturación del 2.06% obtenido con *RKPR2015*, aparece como un excelente resultado en comparación con el 3.0% por PPR78 [132], 8.3% por UMR-PR y 14.0% por PC-SAFT [135]. Las desviaciones para UMR-PR y PC-SAFT se obtuvieron como valores promedio entre los reportados por [135] para los dos lotes originales en el trabajo de Gozalpour y col.[153].

5.2.5. Resultados de curvas de condensación retrógrada

El estudio del comportamiento bifásico isotérmico de un fluido de reservorio por debajo de su presión de saturación es importante para comprender y estimar qué sucedería si la presión del yacimiento cae y llega a ese rango de presión durante la producción. Por esa razón, los fluidos sintéticos utilizados para emular a los fluidos de reservorio y estudiar su comportamiento y propiedades, a veces también están sujetos a este tipo de estudio, basado en una serie de *flashes* a diferentes presiones mientras se mantiene la temperatura constante. De especial interés son las curvas de condensación retrógrada, denominadas en inglés *liquid drop-out curves*, para los fluidos tipo gas y condensado. Generalmente, estas curvas se obtienen experimentalmente como fracción de volumen de líquido condensado versus la presión. Según las predicciones de un modelo de EdE, la fracción molar de fase resultante de un cálculo *flash* debe combinarse con los volúmenes molares de las fases, para obtener la misma magnitud medida en el laboratorio.

Las Figs. 5.18 y 5.19 muestran las curvas predichas, por los modelos *RKPR2015* y *PR2015* evaluados en este trabajo, en comparación con los correspondientes datos experimentales a diferentes temperaturas, para dos de los fluidos considerados previamente en sus envolventes de fases: Gozalpour y Yang. Como se puede observar, ambos modelos permiten una apropiada predicción cualitativa de las curvas. Sin embargo, se observa una sobreestimación sistemática de la fracción en volumen máxima (condensación máxima), que es más pronunciada para *RKPR2015*. En la Fig. 5.18, para el fluido Gozalpour, las predicciones con *RKPR2015* son muy buenas y superiores a las basadas en el modelo *PR2015* para las temperaturas más bajas. Sin embargo, esto cambia a medida que avanzamos a temperaturas más altas, probablemente debido a algunas desviaciones en la predicción de las propiedades volumétricas.

Asimismo, se observa que las curvas correspondientes a las temperaturas más bajas disponibles para el fluido Yang (ver la parte superior de la Fig. 5.19), continúan subiendo en la fracción líquida en lugar de alcanzar un máximo local y luego decrecer. Esto indica que el punto de saturación a esas temperaturas corresponde a un punto de burbuja y que, dado el cambio de comportamiento, las temperaturas seleccionadas están cerca del punto crítico. La presencia de un máximo en la isoterma predicha para 332.9 K con el modelo *PR2015*, cuando el comportamiento experimental corresponde a un punto de burbuja - como es predicho por *RKPR2015*-, es una indicación indirecta de una mejor predicción de la temperatura crítica por el modelo *RKPR2015*.

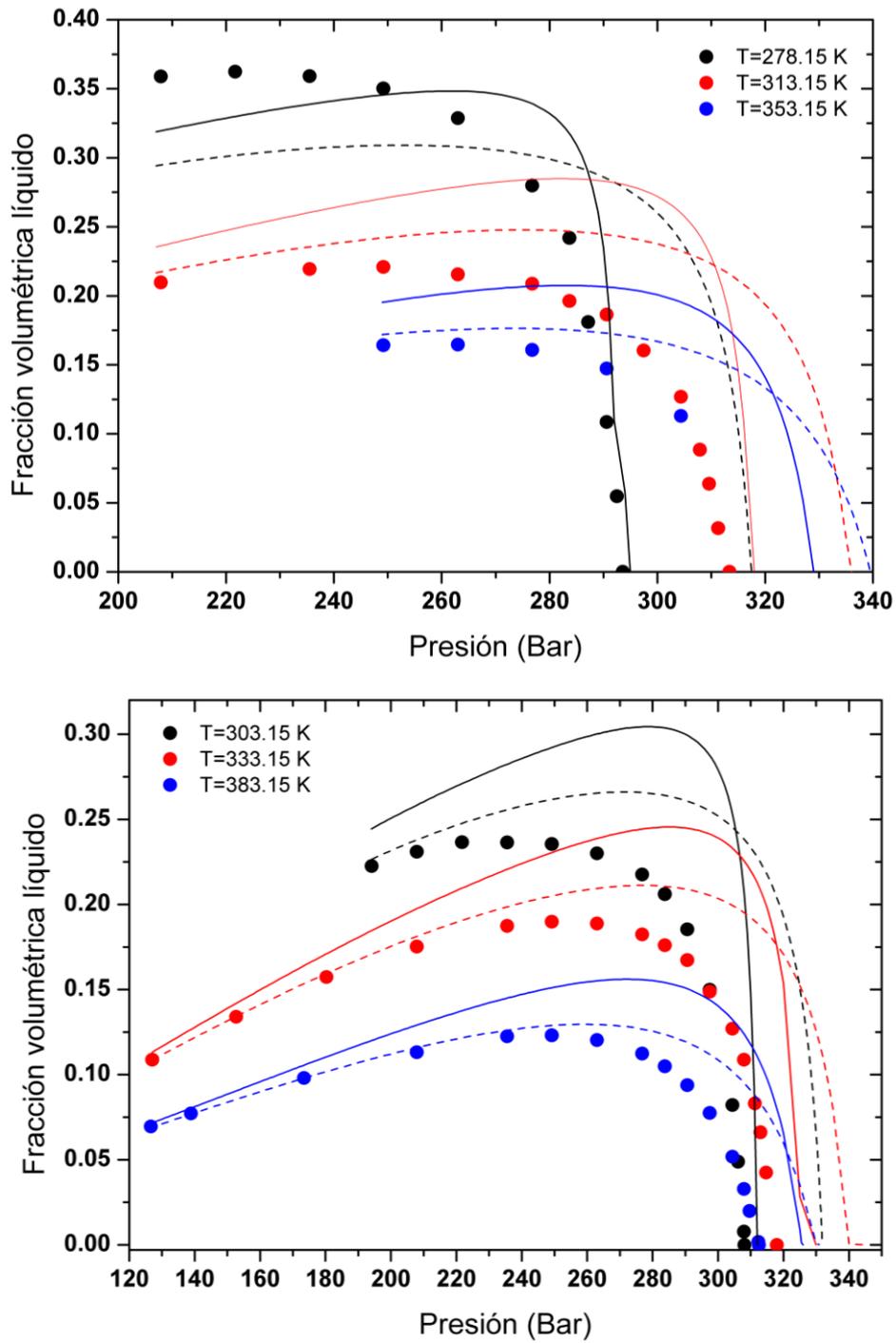


Figura 5.18. Predicción de curvas de condensación retrógrada isotérmica para el fluido Gozalpour, según composición de Tabla 5.5. Puntos: datos experimentales extraídos de Gozalpour y col. [153]. Las condiciones de presión y temperatura fueron señaladas con cruces en la Fig. 5.15. Líneas continuas y discontinuas representan los modelos *RKPR2015* y *PR2015*.

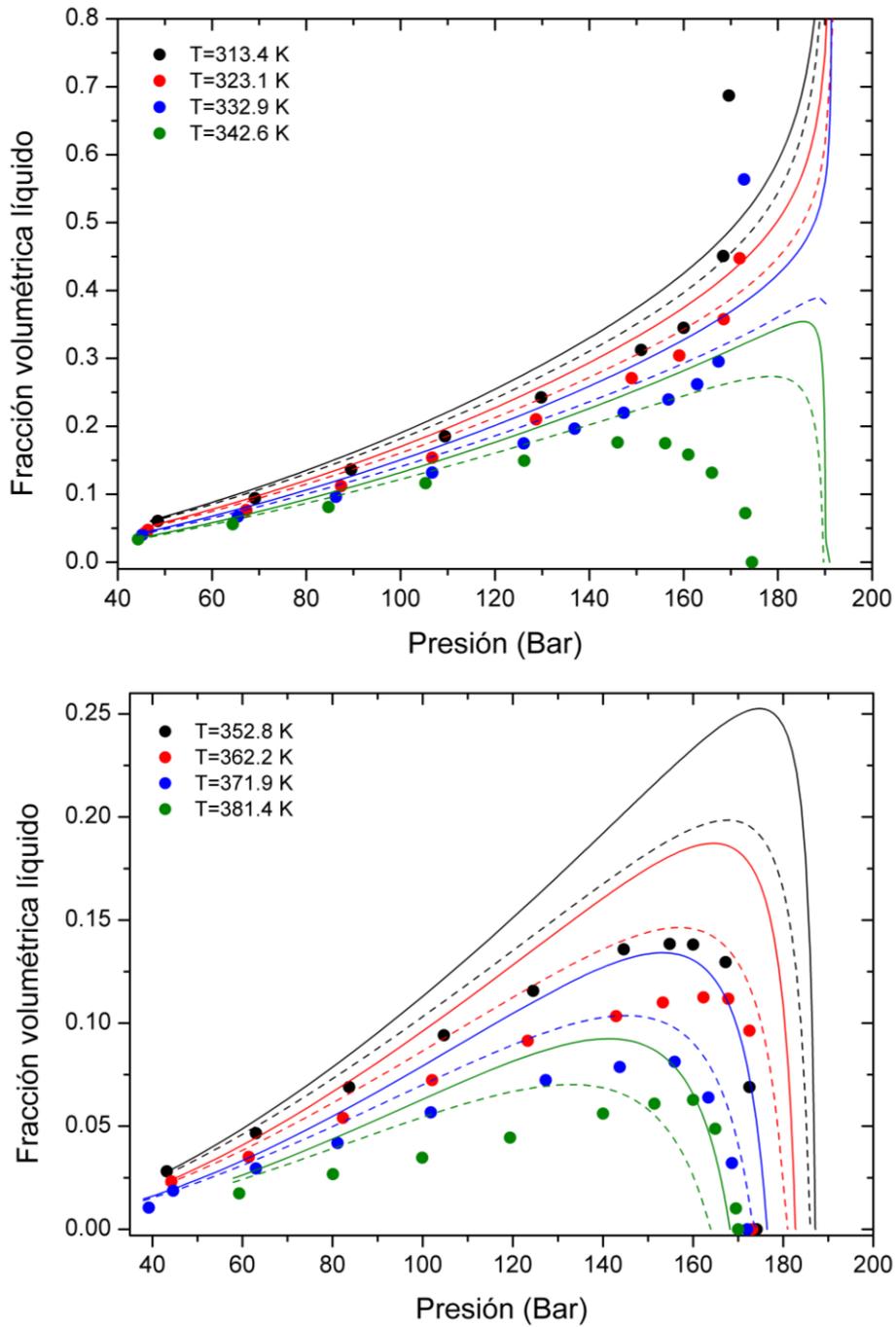


Figura 5.19. Predicción de curvas de condensación retrógrada isotérmica para el fluido Yang, según composición de Tabla 5.3. Puntos: datos experimentales extraídos de Yang y col. [149]. Las condiciones de presión y temperatura fueron señaladas con cruces en la Fig. 5.9. Líneas continuas y discontinuas representan los modelos *RKPR2015* y *PR2015*.

5.2.6. Conclusiones acerca del uso de las correlaciones *PR2015* y *RKPR2015*

Las predicciones de los modelos *RKPR2015* y *PR2015* se han presentado, comparado y analizado para diferentes tipos de equilibrios de fase fluida para mezclas de alcanos multicomponentes, según los datos disponibles en la literatura.

Para sistemas ternarios, se observó que ambos modelos predicen apropiadamente los datos en los rangos de presión más bajos. Se pueden ver diferentes desempeños en diagramas que incluyen regiones críticas, pero, en base a los sistemas con conjuntos de datos disponibles para T y P constantes, que no son muy asimétricos, no se puede extraer una tendencia clara de superioridad. Se puede analizar una variedad más amplia de sistemas cuando se consideran conjuntos de datos de envolventes de fases, y en este caso se observa una mejor predicción en general para *RKPR2015*. Como era de esperar, sobre la base de resultados anteriores para sistemas binarios [14], la superioridad de *RKPR2015* se hace evidente especialmente para las mezclas más asimétricas, como las que contienen metano como el componente más ligero y C22 o C24 como el más pesado.

La tendencia con las envolventes de fase se confirma para los fluidos con mayor número de componentes, siendo los fluidos del tipo de condensado de gas aquellos para los cuales la EdE PR presenta más limitaciones y las ventajas de emplear *RKPR2015* se vuelven más claras.

Aunque las curvas de tipo *liquid dropout* no se predijeron tan ajustadamente a nivel cuantitativo, y desafortunadamente con este tipo de datos no se puede discriminar la cantidad de desviaciones relacionadas con el equilibrio de fases o con las propiedades volumétricas, *RKPR2015* predijo correctamente el comportamiento cualitativo en todos los casos. Especialmente para el fluido Yang, para el que también se consideraron algunas temperaturas con un punto de burbuja, esto implicaba una predicción muy precisa del punto crítico, que no se pudo lograr con la EdE PR.

En resumen, se ha demostrado que el modelo de EdE *RKPR* junto con las correlaciones desarrolladas en un trabajo previo [14], aquí denominado *RKPR2015*, proporciona una herramienta predictiva con muy buenos resultados para el equilibrio de las fases fluidas de mezclas de hidrocarburos, en amplios rangos de temperatura y presión, superando al

menos algunas de las limitaciones encontradas para los modelos clásicos de dos parámetros, como la EdE PR.

5.3. Predicciones con *RKPR2018* y *PR2018*

En esta sección se presentan comparaciones de los desempeños de las correlaciones denominadas en este trabajo como *RKPR2015* con aquellas desarrolladas en el marco de esta tesis y presentadas en el Capítulo 4 denominadas *RKPR2018*, siempre comparando con una EdE de dos parámetros, en este caso el modelo PR.

Una aclaración importante es que todas las figuras mostradas a lo largo de este capítulo (tanto las correlaciones 2015 como las actuales 2018) se tratan de desempeños de los modelos puramente predictivos, ya que en ninguno de los casos se ajustaron datos multicomponente para el desarrollo de las correlaciones de los parámetros correspondientes a las EdE [13].

Sobre la base de los datos disponibles en la literatura, nuevamente organizamos este estudio en tres secciones separadas: sistemas ternarios con sets de datos para temperatura y presión constantes, envolventes de fases y finalmente series de *flashes* que constituyen curvas isotérmicas de condensación retrógrada.

5.3.1. Resultados de diagramas de sistemas ternarios a temperatura y presión constantes

Como se mencionó previamente, en función de los sets de datos disponibles de temperatura y presión constantes para los sistemas ternarios relevados, y al no observarse una tendencia clara de superioridad de un modelo por sobre otro en la sección 5.2.3, aquí se presentan únicamente dos sistemas ternarios C1+C3+C4 (Figs. 5.20 y 5.21) y nuevamente el sistema más asimétrico C1+C3+C10 (Figs. 5.22 y 5.23), para poder analizar posibles diferencias en los desempeños de las correlaciones *RKPR2015* versus las correlaciones desarrolladas aquí *RKPR2018*, utilizando los mismos datos experimentales y condiciones de presión y temperatura seleccionadas en secciones anteriores de este capítulo.

La Fig. 5.20 muestra el diagrama presión-temperatura (P-T) para el sistema ternarios C1+C2+C4. En este diagrama aparecen en forma de círculos grandes las diferentes condiciones P-T con datos experimentales disponibles, y su ubicación relativa con las curvas de presión de vapor y líneas críticas binarias involucradas, predichas con el modelo *RKPR2018*. Su análisis es similar al desarrollado para la Fig. 5.2 (ver sección 5.3.2).

En la Fig. 5.21, se puede observar que utilizando las correlaciones *RKPR2018* las predicciones del equilibrio líquido-vapor para el sistema C1+C3+C4 en las mismas condiciones seleccionadas para analizar la performance de las correlaciones anteriores, son superiores a las mostradas para *RKPR2015* (ver Figs. C.3 y C.4, figuras análogas en Apéndice C con correlaciones 2015) en todos los casos de presión y temperatura. Se puede observar que la fase líquida es bien representada por el modelo *RKPR2018*, una falla que se observó sistemáticamente con *RKPR2015*. Así mismo, se observa que se mantiene el mismo desempeño para *PR2018* que el observado previamente (ver Figs. C.3 y C.4 en Apéndice C).

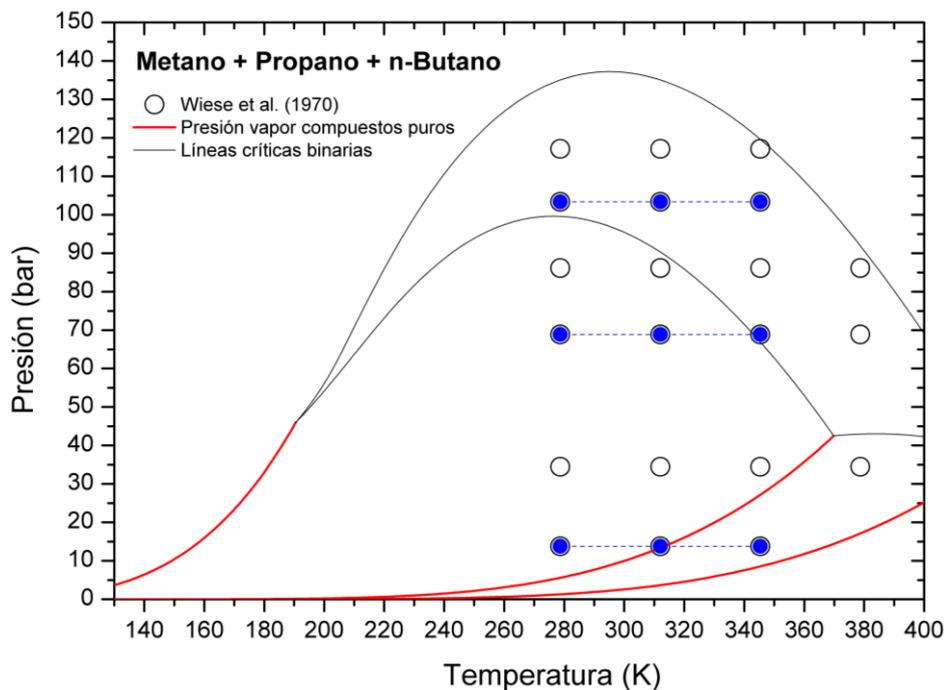


Figura 5.20. Condiciones de presión y temperatura de los datos del equilibrio líquido-vapor para el sistema C1+C3+C4 en comparación con las curvas de presión de saturación de los compuestos puros y las líneas críticas binarias predichas con *RKPR2018*. Las condiciones resaltadas en azul corresponden a los diagramas presentados en la Fig. 5.21.

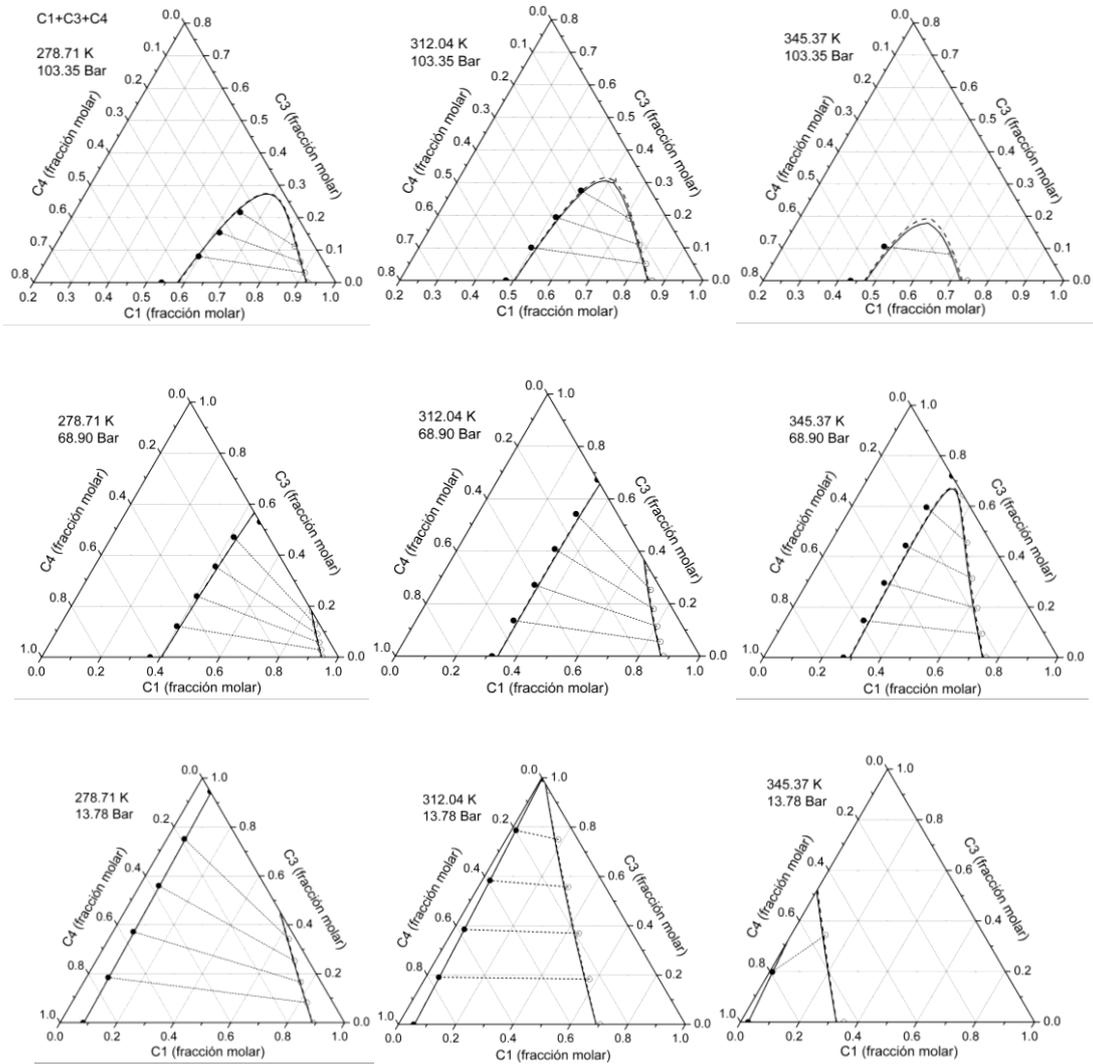


Figura 5.21. Equilibrio líquido-vapor del sistema ternario C1+C3+C4 en las condiciones de presión y temperatura seleccionadas que aparecen en azul en la Fig.5.20. Puntos negros indican fase líquida, puntos negros vacíos indican fase vapor, datos experimentales de [141]. Líneas continuas corresponden a predicciones de *RKPR2018* y líneas discontinuas representan a *PR2018*.

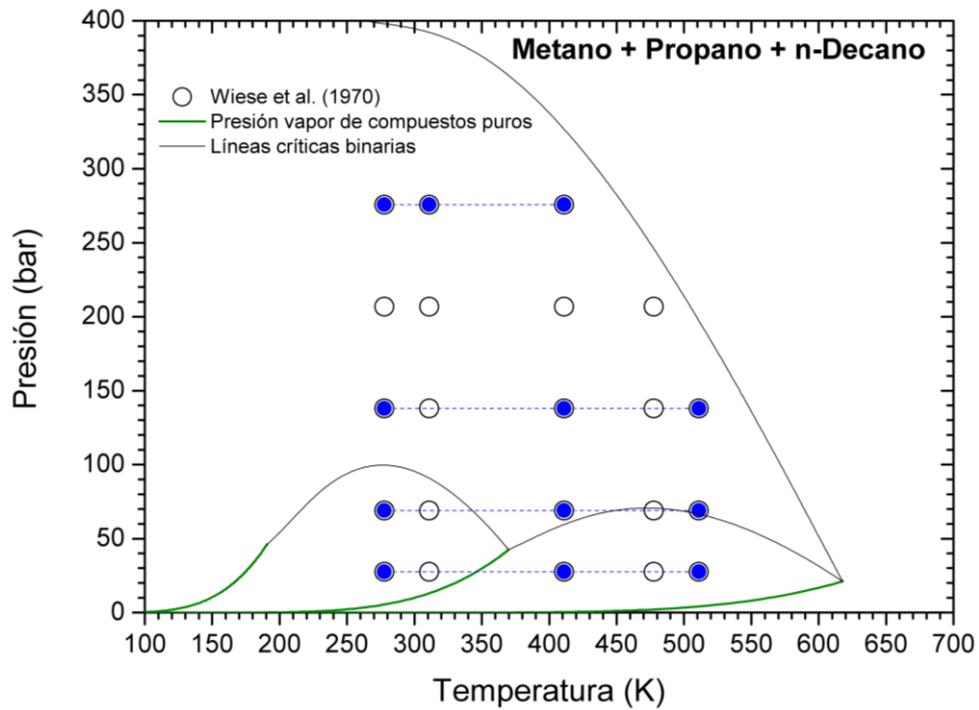


Figura 5.22. Condiciones de presión y temperatura de los datos del equilibrio líquido-vapor para el sistema C1+C3+C10 en comparación con las curvas de presión de saturación de los compuestos puros y las líneas críticas binarias predichas con *RKPR2018*. Las condiciones resaltadas en azul corresponden a los diagramas presentados en la Fig. 5.23.

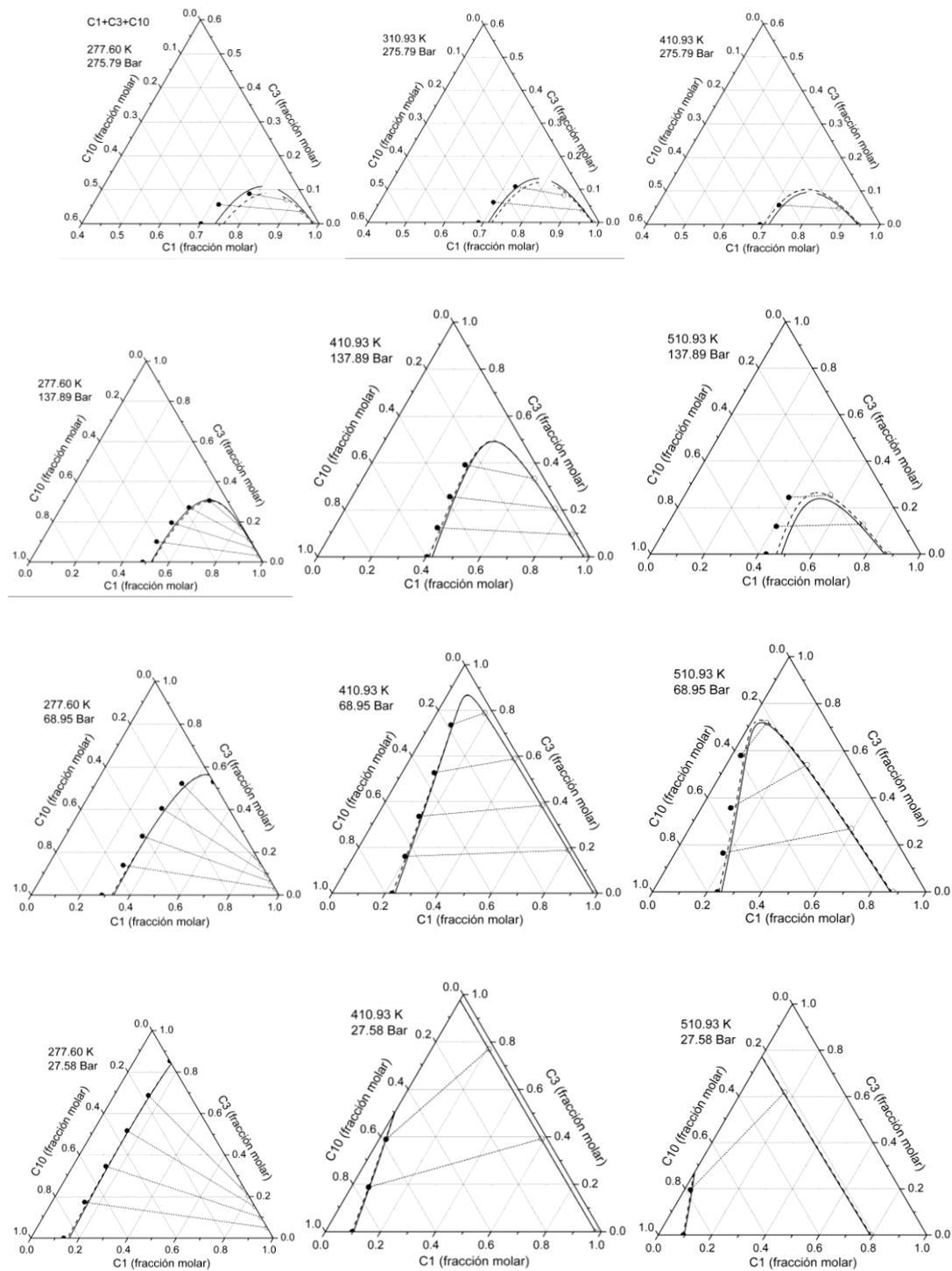


Figura 5.23. Equilibrio líquido-vapor del sistema ternario C1+C3+C10 en las condiciones de presión y temperatura seleccionadas que aparecen en azul en la Fig.5.22. Puntos negros indican fase líquida, puntos negros vacíos indican fase vapor, datos experimentales de [141]. Líneas continuas corresponden a predicciones de *RKPR2018* y líneas discontinuas representan a *PR2018*.

Las Figs. 5.22 y 5.23 muestran las condiciones seleccionadas de presión y temperatura para las que se observa el equilibrio líquido-vapor del sistema C1+C3+C10, el sistema ternario de mayor asimetría del cual se encontró información experimental. Tal como ocurrió con el sistema C1+C3+C4 mostrado previamente, se aprecia que el desempeño de las correlaciones *RKPR2018* es superior al de las correlaciones *RKPR2015* sobretodo en la reproducción de la fase líquida, donde se observan mejores predicciones en todos los casos de presión y temperatura seleccionados (comparar con desempeño ilustrado en Figs. 5.4 y 5.5, figuras análogas con correlaciones 2015). De acuerdo a los resultados obtenidos en esta tesis, se puede extender esta conclusión al resto de los sistemas ternarios (de menor asimetría y en consecuencia más sencillos de modelar con ambas EdE) considerados en secciones anteriores de este capítulo.

5.3.2. Resultados de envolventes de fases de sistemas ternarios y de fluidos multicomponente

5.3.2.1. Sistemas ternarios

De los 50 fluidos ternarios mostrados anteriormente con las correlaciones 2015 y de acuerdo a las composiciones de la Tabla 5.3, en esta sección concentramos la atención en aquellos sistemas más asimétricos, donde se exponen las diferencias en las predicciones de los modelos de EdE de dos y tres parámetros, y se busca realizar las comparaciones correspondientes con las correlaciones desarrolladas en este trabajo y expuestas en el Capítulo 4.

La Fig. 5.24, muestra la envolvente de fases del equilibrio líquido-vapor para el fluido ternario denominado Blanco con la composición detallada en la Tabla 5.3. En la Fig. 5.24 se observa que, si bien las predicciones de *RKPR2015* son mejores a las de *RKPR2018*, se mantiene una buena calidad de reproducción de los datos a nivel general para ambos modelos. El desempeño de la EdE PR se mantiene prácticamente invariante para *PR2015* y *PR2018*.

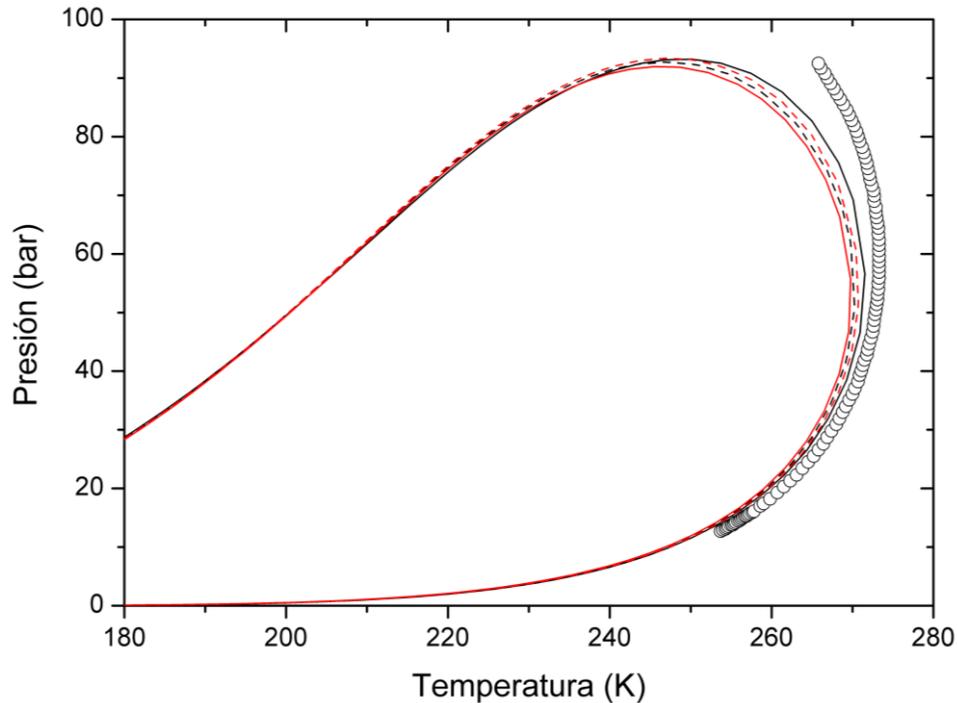


Figura 5.24. Equilibrio líquido-vapor para el fluido denominado Blanco (ternario compuesto por C1+C2+C4) según composición de Tabla 5.3. Puntos: datos experimentales de [144]. Líneas continuas y discontinuas en color negro corresponden a los modelos *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente. Líneas continuas y discontinuas en color rojo corresponden a los modelos *RKPR2018* y *PR2018* respectivamente.

Se puede ver también en la Fig. 5.24 que el *cricondentherm* predicho con el modelo *RKPR2018* es levemente menor al obtenido con *PR2018*, mientras que la tendencia inversa se observa con las correlaciones 2015. Nuevamente como se observó en secciones anteriores, para los fluidos más asimétricos, *RKPR2018* predice también presiones de saturación más bajas (de burbuja o puntos de rocío retrógrados) en el rango de temperaturas más bajas.

Otros sistemas importantes que se seleccionaron por su alto grado de asimetría son los sistemas ternarios compuestos por C1+C3+C24 (fluidos denominados como Flot.A1-Flot.A4) y por C1+C22+C24 (fluidos denominados como Flot.B1-Flot.B14), que poseen las composiciones detalladas en la Tabla 5.3, y cuyas envolventes de fases se muestran en las Figs. 5.25-5.28.

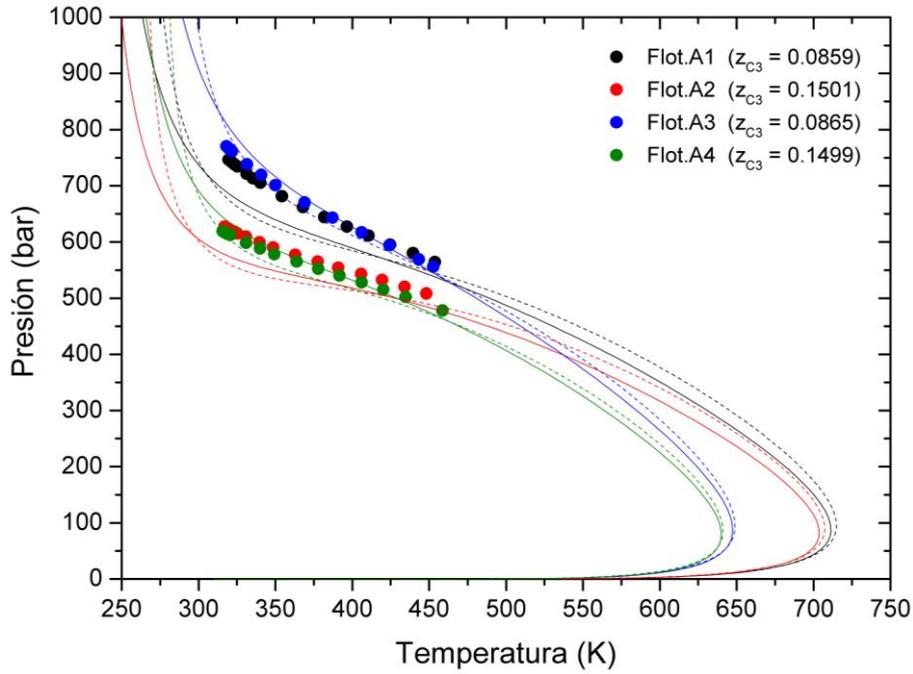


Figura 5.25. Equilibrio líquido-vapor para los fluidos denominados Flot.A1, Flot.A2, Flot.A3 y Flot.A4 que contienen C1+C3+C24 con composiciones detalladas en la Tabla 5.3. Puntos: datos experimentales de [150]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2018* y *PR2018* respectivamente.

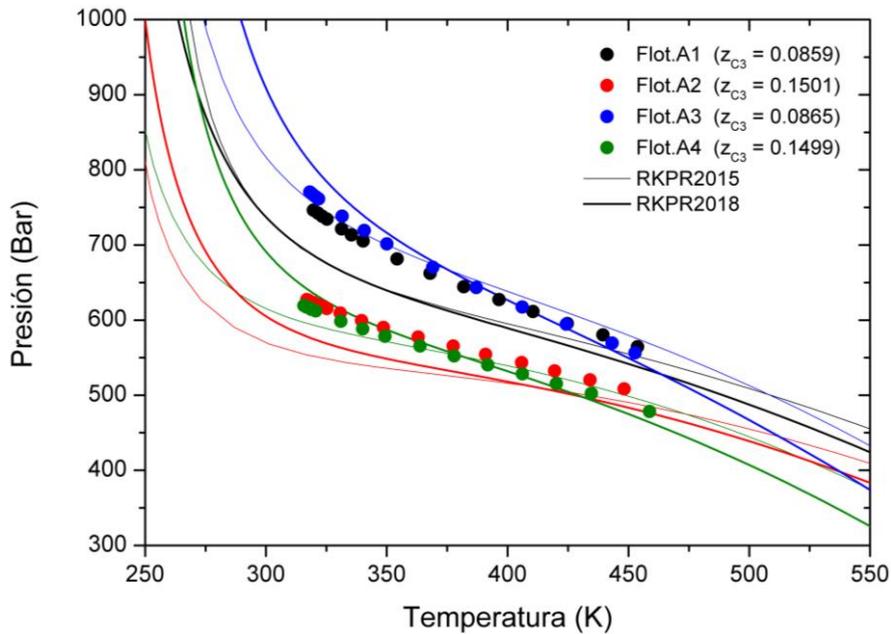


Figura 5.26. Equilibrio líquido-vapor para los fluidos denominados Flot.A1, Flot.A2, Flot.A3 y Flot.A4 que contienen C1+C3+C24 con composiciones detalladas en la Tabla 5.3. Puntos: datos experimentales de [150]. Líneas continuas de menor grosor corresponden a los modelos *RKPR2015*. Líneas continuas de mayor grosor corresponden a los modelos *RKPR2018*.

En la Fig. 5.25 se muestran las predicciones de las envolventes de fase para los fluidos ternarios denominados Flot.A1 – Flot.A4, con los modelos *PR2018* y *RKPR2018*. Se

observa, en comparación con la figura análoga (Fig. 5.10), que el desempeño con la EdE PR mejora sustancialmente en comparación con las correlaciones *PR2015*, al incorporar una correlación de parámetros de interacción *kij* dependiente con la temperatura.

Para analizar las diferencias encontradas con la EdE RKPR entre ambas correlaciones, se incluye la Fig. 5.26 en donde sólo se muestran las predicciones de esta ecuación de estado. En general se observa que el buen desempeño se mantiene con las correlaciones 2018 para las diferentes composiciones en donde se disponen de datos experimentales, e incluso se obtienen ligeras mejorías con *RKPR2018* en la performance en el caso de los fluidos Flot.A2 y Flot.A4 (ambos con composiciones globales de propano de alrededor de 0.15).

La Tabla 5.7 muestra los valores de desviaciones absolutas promedio porcentuales para los fluidos seleccionados, en tanto que las predicciones de sus comportamientos de fases se pueden visualizar en las Figs. 5.25 – 5.28. Respecto al otro conjunto de sistemas ternarios asimétricos compuestos por metano, n-docosano y n-tetracosano (fluidos denominados aquí Flot.B1 – Flot.B14), se presentan las predicciones del comportamiento de fases de ocho de éstos, en las Figs. 5.27 y 5.28.

A fin de poder obtener los cálculos AAD% para todos los datos experimentales de los fluidos informados en la Tabla 5.7, excepto para el fluido denominado Blanco, se calcularon los valores de AAD% tanto en temperaturas como para presiones de saturación para el mismo set de datos experimentales disponibles. Sin embargo teniendo en cuenta la información experimental disponible para el fluido Blanco y la forma cualitativa de su envolvente de fases (ver Fig. 5.24) se dividió el set en dos: para las primeras 89 mediciones (partiendo desde aquellas con valores bajos en presión) se calcularon desviaciones en temperatura (fijando la presión de saturación experimental); mientras que para las últimas 11 mediciones (las de mayor presión) se calcularon desviaciones en presión fijando en este caso la temperatura de saturación experimental.

Tabla 5.7. Comparación de valores de Desviaciones Absolutas Promedio Porcentuales (AAD%) con PR2018 y RKPR2018 para algunos fluidos seleccionados de la Tabla 5.3.

Código de fluido	Desviaciones en P(bar) para una T(K) fija			Desviaciones en T(K) para una P(bar) fija		
	N°datos	AAD% _{PR}	AAD% _{RKPR}	N°datos	AAD% _{PR}	AAD% _{RKPR}
Blanco	11	17.32	23.20	89	0.99	1.33
Flot.A1	15	7.72	6.64	15	8.79	7.92
Flot.A2	16	8.18	6.62	16	11.45	10.01
Flot.A3	14	2.30	2.79	14	1.75	2.12
Flot.A4	15	2.47	2.23	15	3.25	2.36
Flot.B1	11	9.33	8.28	11	5.64	6.04
Flot.B3	9	9.50	8.52	9	5.75	6.16
Flot.B5	11	9.97	9.06	11	5.98	6.46
Flot.B7	14	10.64	9.83	14	6.39	6.95
Flot.B9	9	7.21	5.42	9	2.50	2.71
Flot.B11	9	7.11	5.18	9	2.31	2.49
Flot.B13	9	2.16	2.02	9	1.05	1.11
Flot.B15	9	2.77	1.93	9	1.19	0.97

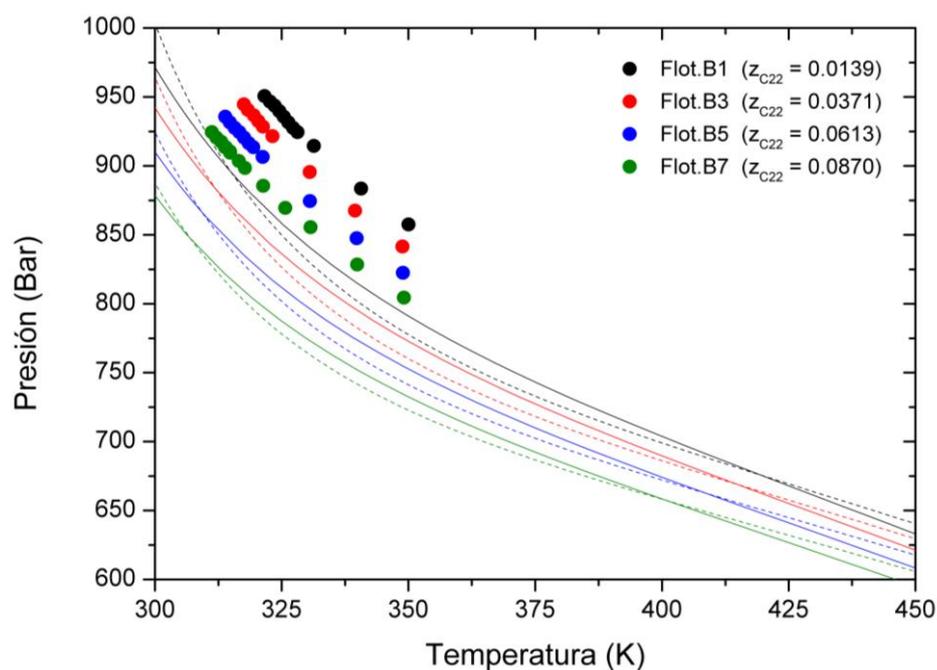


Figura 5.27. Equilibrio líquido-vapor para los fluidos denominados Flot.B1, Flot.B3, Flot.B5 y Flot.B7 que contienen C1+C22+C24 con composiciones detalladas en la Tabla 5.3. Puntos: datos experimentales de [150].

Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2018* y *PR2018* respectivamente.

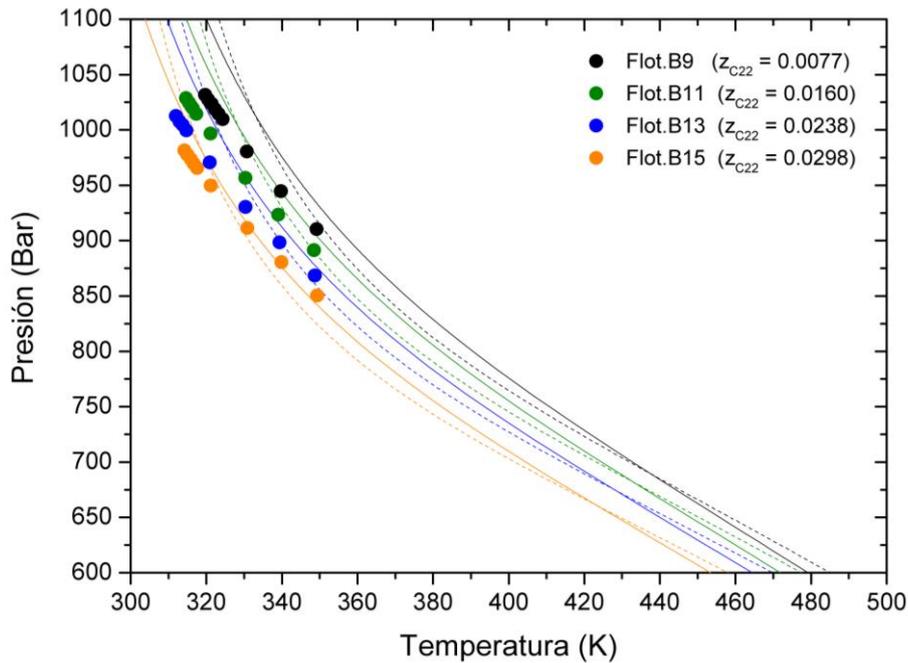


Figura 5.28. Equilibrio líquido-vapor para los fluidos denominados Flot.B9, Flot.B11, Flot.B13 y Flot.B15 que contienen C1+C22+C24 con composiciones detalladas en la Tabla 5.3. Puntos: datos experimentales de [150]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2018* y *PR2018* respectivamente.

Al analizar las predicciones de las Figs. 5.27 y 5.28, se puede observar nuevamente que el modelo *PR2018* mejora sustancialmente su desempeño al incorporarle la dependencia con la temperatura al parámetro de interacción k_{ij} (ver Figs. C.11 y C.13 respectivamente en el Apéndice C para comparar con correlaciones 2015). En cuanto a las predicciones de *RKPR2018*, se encuentra que siguen siendo buenas pero ahora la concordancia con los datos experimentales no es la misma que la obtenida con *RKPR2015*. Estos resultados eran esperables al no contar la nueva correlación con el parámetro de interacción l_{ij} , pero igualmente el desempeño se puede considerar como bueno, y en general con menos desviaciones en presión que *PR2018*.

5.3.2.2. Fluidos multicomponente

En cuanto a los fluidos que poseían más de tres componentes según el detalle mostrado en la Tabla 5.5, se incluyen (al igual que en el caso de los fluidos con tres componentes) algunos casos particulares, en donde se analizan y se comparan las predicciones de las correlaciones 2018 frente a las de 2015. En forma análoga a la sección anterior, para el caso de los fluidos multicomponente (según composiciones de Tabla 5.5), se trabajará

únicamente con aquellos fluidos de particular interés para los propósitos de análisis y discusión de este capítulo.

La Tabla 5.8 es análoga a la Tabla 5.6 ya que informa los valores de desviaciones absolutas promedio porcentuales para los fluidos sintéticos multicomponente con composiciones detalladas en la Tabla 5.5 según las predicciones obtenidas con *RKPR2018* y *PR2018*.

Así como se detalló previamente para el caso del fluido Blanco de la Tabla 5.7, en la Tabla 5.8 se repite el mismo análisis. A los fines de poder calcular las AAD% para todos los datos experimentales de los fluidos sintéticos, y debido a los diferentes comportamientos cualitativos de los diversos fluidos sintéticos con los que se trabajó en esta tesis: tipo gas natural (como los denominados SNG) o aquellos tipo gas y condensado (caso de fluido Gozalpour), al momento de calcular las AAD%, se dividieron los sets experimentales considerando el hecho de que para algunas condiciones experimentales los modelos permiten obtener valores de presión o temperatura calculada (a la temperatura o presión experimental correspondiente), pero no ambos. Así, para las condiciones experimentales donde es posible obtener sólo un valor de presión o de temperatura predicha por el modelo, se calculó sólo AAD% en presión o en temperatura respectivamente. El caso más notorio para visualizar lo anterior es el fluido Shariati (Fig. 5.31), para el cual se dividió el set de datos experimentales en dos: los datos cercanos en la zona del *cricondentherm* en los cuales se calculó AAD% en temperatura y aquellos en la zona del *cricondenbar* donde se calcularon AAD% en presión.

Para las predicciones obtenidas con *RKPR2018*, en la mayoría de los fluidos de la Tabla 5.8 se observa una disminución en la performance respecto a la alcanzada con las correlaciones previas, sin embargo, el comportamiento cualitativo se mantiene correctamente tal como se puede observar en las Figs. 5.29 – 5.31. Asimismo, de la Tabla 5.8. se observa una mejora en las desviaciones calculadas para *PR2018* respecto de las obtenidas para las correlaciones previas (ver Tabla 5.6). A modo de ilustrar lo mencionado anteriormente, en la Fig. 5.31, se pueden observar las diferencias en las predicciones de las correlaciones 2015 y 2018 para el fluido Shariati.

Tabla 5.8. Valores de Desviaciones Absolutas Promedio Porcentuales (AAD%) con *PR2018* y *RKPR2018* para los fluidos de la Tabla 5.5.

Código de fluido	Desviaciones en P(bar) para una T(K) fija			Desviaciones en T(K) para una P(bar) fija		
	N°datos	AAD% _{PR}	AAD% _{RKPR}	N°datos	AAD% _{PR}	AAD% _{RKPR}
SNG4	4	7.11	9.86	10	0.78	1.17
Feng.B1	1	4.87	7.34			
Feng.B2	1	5.55	7.53			
Feng.B3	1	8.47	9.77			
Gozalpour	6	3.77	3.46			
SNG15	4	6.48	7.09	14	0.28	0.31
SNG18	6	5.76	8.37	20	0.59	0.77
SNG1	4	16.82	20.43	14	0.97	1.24
SNG2	2	17.28	24.64	16	0.79	1.30
SNG3				16	1.15	1.19
SNG4	5	21.20	24.88	18	1.11	1.30
SNG5				20	1.33	1.48
Shariati	35	1.65	5.35	40	1.20	1.11
SHF4	10	18.91	1.22			
Total	69	5.74	8.78	168	0.97	1.10

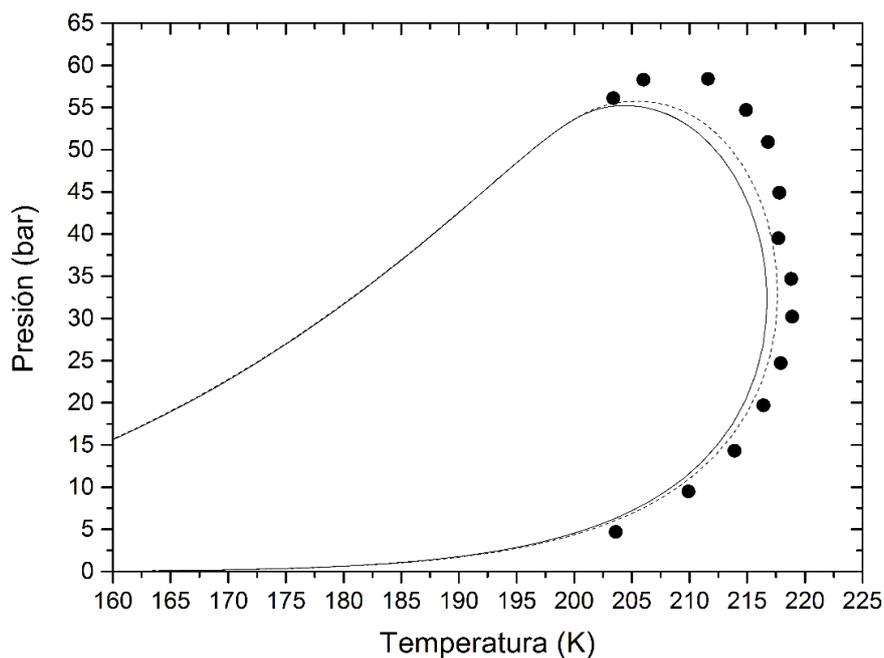


Figura 5.29. Equilibrio líquido-vapor para el fluido multicomponente denominado SNG4 con composición detallada en la Tabla 5.4. Puntos negros: datos experimentales [151]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2018* y *PR2018* respectivamente.

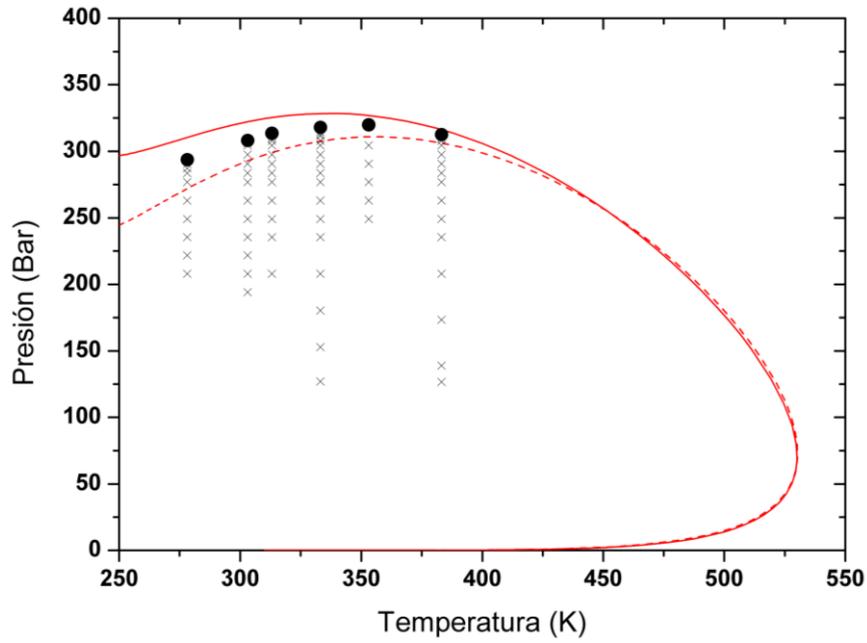


Figura 5.30. Equilibrio líquido-vapor del fluido denominado Gozlpour con composición detallada en la Tabla 5.4. Puntos: datos experimentales de [153]. Líneas continuas y discontinuas rojas corresponden a los modelos RKPR2018 y PR2018 respectivamente. Cruces representan condiciones presión y temperatura incluidas en la Fig. 5.35.

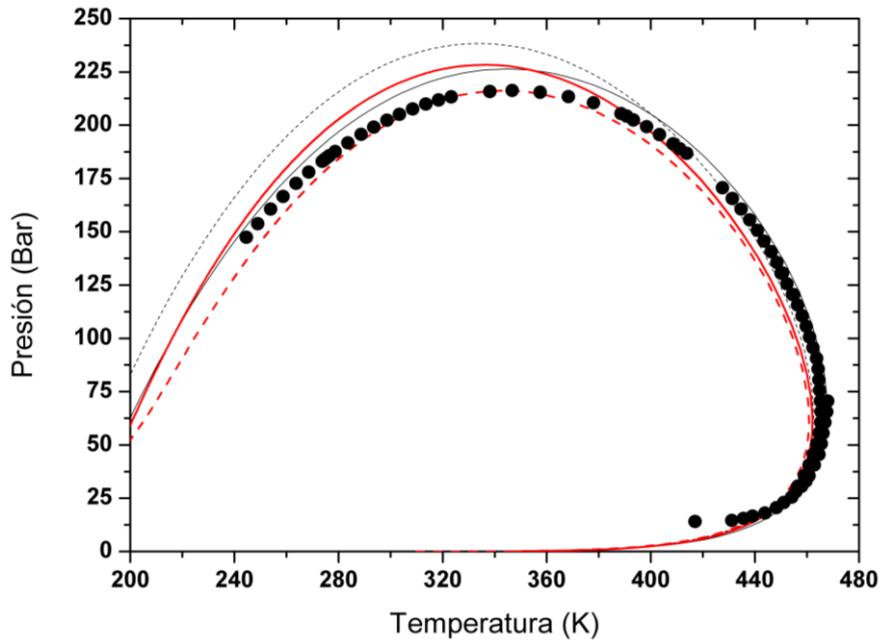


Figura 5.31. Equilibrio líquido-vapor para el fluido denominado Shariati con composición detallada en la Tabla 5.4. Puntos: datos experimentales de [155]. Líneas continuas y discontinuas de color negro corresponden a RKPR2015 y PR2015 respectivamente. Líneas continuas y discontinuas de color rojo corresponden a los modelos RKPR2018 y PR2018 respectivamente.

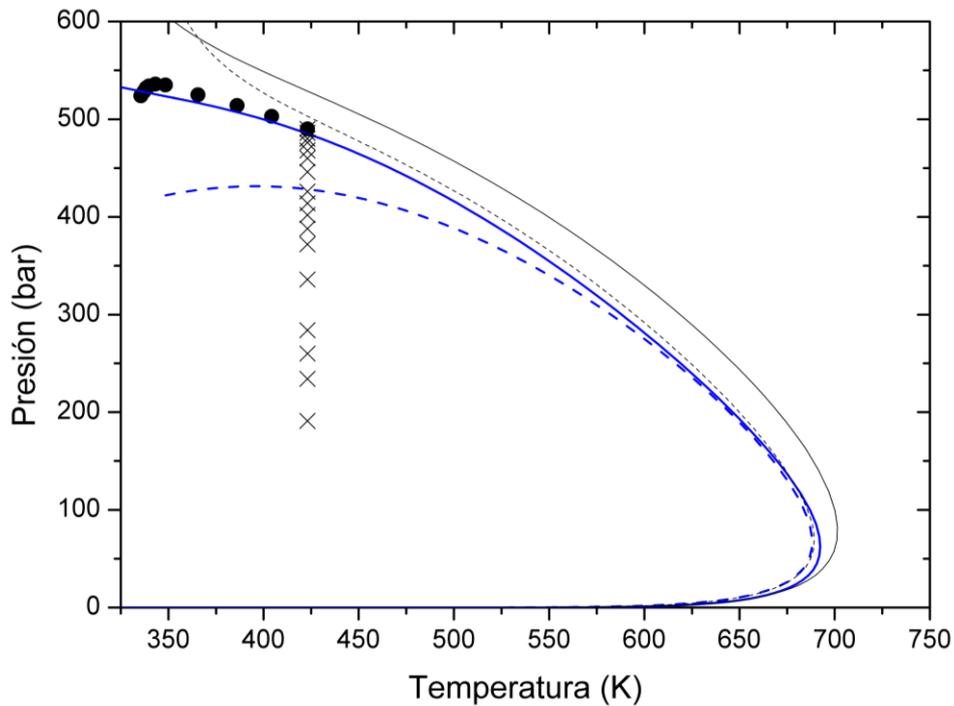


Figura 5.32. Equilibrio líquido-vapor para el fluido denominado SHF4 según composición de Tabla 5.7. Puntos: datos experimentales tomados de Ungerer y col. [156]. Cruces representan condiciones presión y temperatura incluidas en la Fig. 5.37. Líneas continuas y discontinuas de color negro corresponden a *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente. Líneas continuas y discontinuas de color azul corresponden a *RKPR2018* y *PR2018* respectivamente.

En la Fig. 5.32 se muestran las predicciones del equilibrio líquido-vapor con las correlaciones *RKPR2018* y *PR2018* para el fluido multicomponente asimétrico denominado SHF4 estudiado por Ungerer y col. [156]. Este fluido sintético de tipo gas y condensado deja en evidencia por su composición (Tabla 5.9) el mejor desempeño de las correlaciones *RKPR2018* frente a las de *PR2018*. Es un resultado novedoso que no aparece en el trabajo donde se muestran la mayoría de los resultados con las correlaciones 2015 [71], completamente predictivo como el resto de los fluidos y atractivo por su composición. Incluso se encuentran mejores predicciones con las correlaciones *RKPR2018* frente a las *RKPR2015*. Tal como se mencionó, el fluido sintético SHF4 de tipo gas y condensado con la presencia de componentes pesados tales como C16 y sobretodo de C36 [157]. En este tipo de sistemas multicomponente es donde se aprecia la ventaja de utilizar un modelo de EdE tres parámetros como *RKPR2018* frente a un modelo de EdE de dos parámetros *PR2018*. Voutsas y col. sólo presentan las predicciones para el fluido SHF2 (ver composición en Tabla 5.9) que no posee el compuesto más pesado n-hexatriacontano. Las predicciones para el fluido SHF2 con *PR2018* y

RKPR2018 (junto con las correspondientes predicciones con las correlaciones 2015 a modo de comparación) se pueden visualizar en la Fig. 5.33, mientras que los valores de AAD% correspondientes aparecen en la Tabla 5.8, y resultan comparables con las reportadas en la literatura con otros modelos tales como PC-SAFT o UMR-PRU (consultar Fig. 3.6 del trabajo de [157]).

Tabla 5.9. Composición en fracción molar de gases condensados sintéticos denominados SHF4 y SHF2 investigados por [156].

Componente	Fracción molar SHF4	Fracción molar SHF2
Metano (C1)	0.7560	0.7472
Etano (C2)	0.1130	0.1097
n-Butano (C4)	0.0490	0.0442
Tolueno	0.0200	0.0272
n-Octano (C8)	0.0270	0.0387
n-Hexadecano (C16)	0.0230	0.0330
n-Hexatriacontano (C36)	0.0120	**

Es necesario mencionar que el tolueno fue tratado de manera similar a los compuestos ramificados mencionados anteriormente. Por lo tanto, se calculó un número de carbono equivalente con el valor del factor acéntrico ($\omega = 0.2621$) y se tomó un valor de k_{ij} igual a 0.05 para las interacciones de tolueno + n-alcanos, un valor de referencia clásico para ese parámetro en compuestos aromáticos según ref. [156].

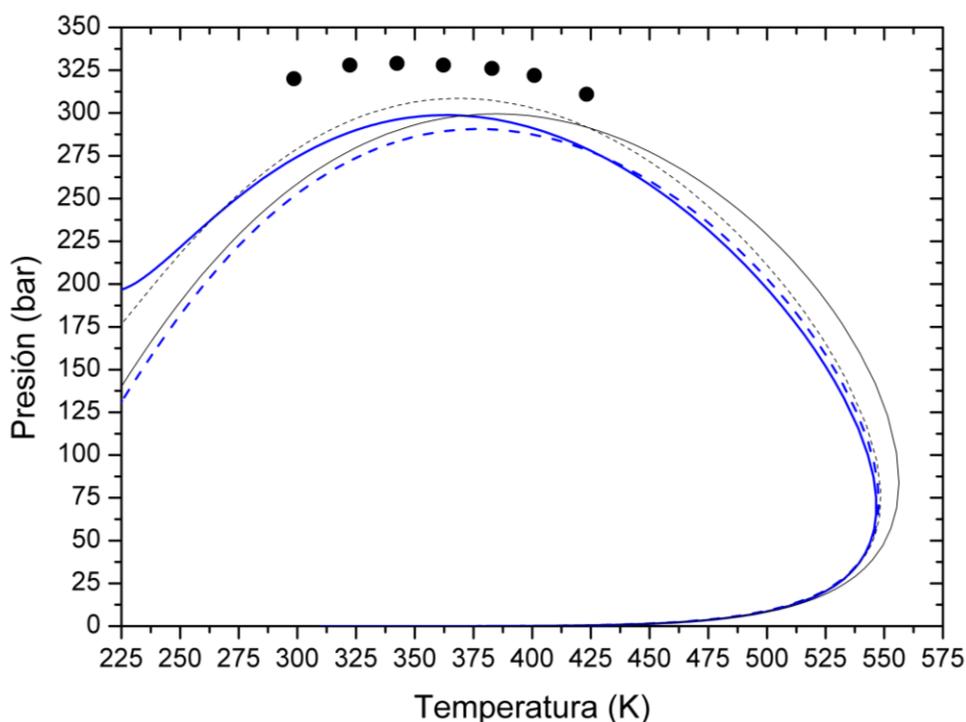


Figura 5.33. Equilibrio líquido-vapor para el fluido denominado SHF2 con composición detallada en la Tabla 5.7. Puntos: datos experimentales de Ungerer y col. [156]. Líneas continuas y discontinuas de color negro corresponden a *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente. Líneas continuas y discontinuas de color azul corresponden a *RKPR2018* y *PR2018* respectivamente.

5.3.3 Resultados de curvas de condensación retrógrada

Al igual que en la sección 5.2.5, aquí se presentan las curvas de condensación retrógrada para los fluidos Yang (Fig. 5.34) y Gozalpour (Figs. 5.35-5.36), ambos denominados según nomenclatura declarada en Tablas 5.3 y 5.5 respectivamente; y por último para el fluido SHF4 (Fig. 5.57) estudiado por Ungerer y col. [156].

En la Fig. 5.34, ahora se observa la presencia de un máximo en la isoterma predicha para 332.9 K con ambos modelos *RKPR2018* y *PR2018*, cuando el comportamiento experimental corresponde a un punto de burbuja -como fue predicho por *RKPR2015* según Fig. 5.19-, lo cual es una indicación indirecta de una mejor predicción de la temperatura crítica por el modelo *RKPR2015* frente a las correlaciones 2018 para este caso.

La Fig. 5.36, muestra la comparación en las predicciones de fracciones volumétricas de líquido versus presiones para la temperatura 383.15 K del fluido Gozalpour. Se puede observar una notable mejora en el desempeño de ambas EdE con las correlaciones

RKPR2018 y *PR2018*, confirmando la necesidad de reparametrizar la EdE RKPR sin el uso del parámetro repulsivo l_{ij} para obtener mejores predicciones de este tipo de curvas, así como la conveniencia del parámetro k_{ij} con dependencia de la temperatura para la EdE PR.

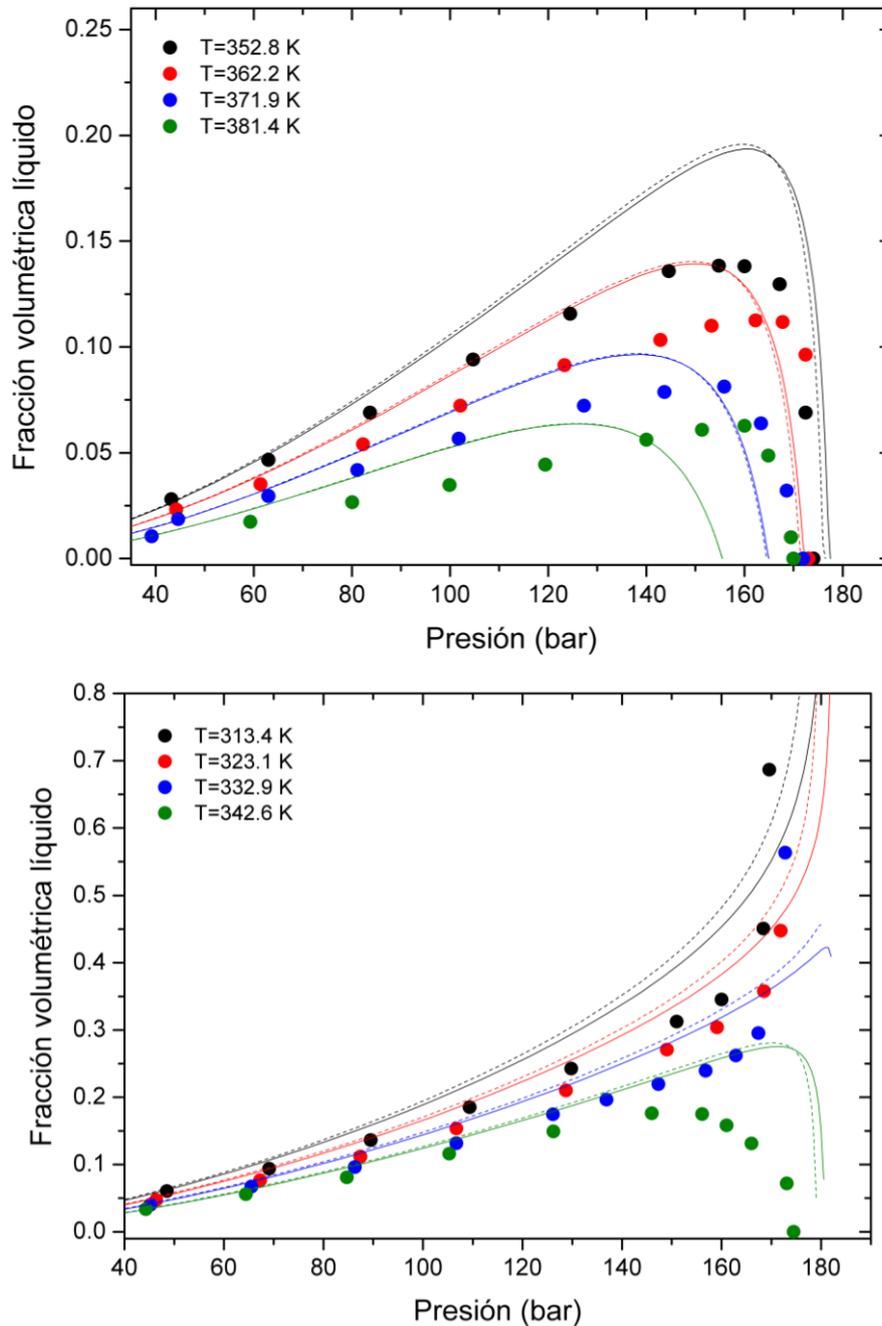


Figura 5.34. Predicción de curvas de condensación retrógrada isotérmica para el fluido Yang, con composición detallada en la Tabla 5.3. Puntos: datos experimentales de [149]. Líneas continuas y discontinuas representan los modelos *RKPR2018* y *PR2018*.

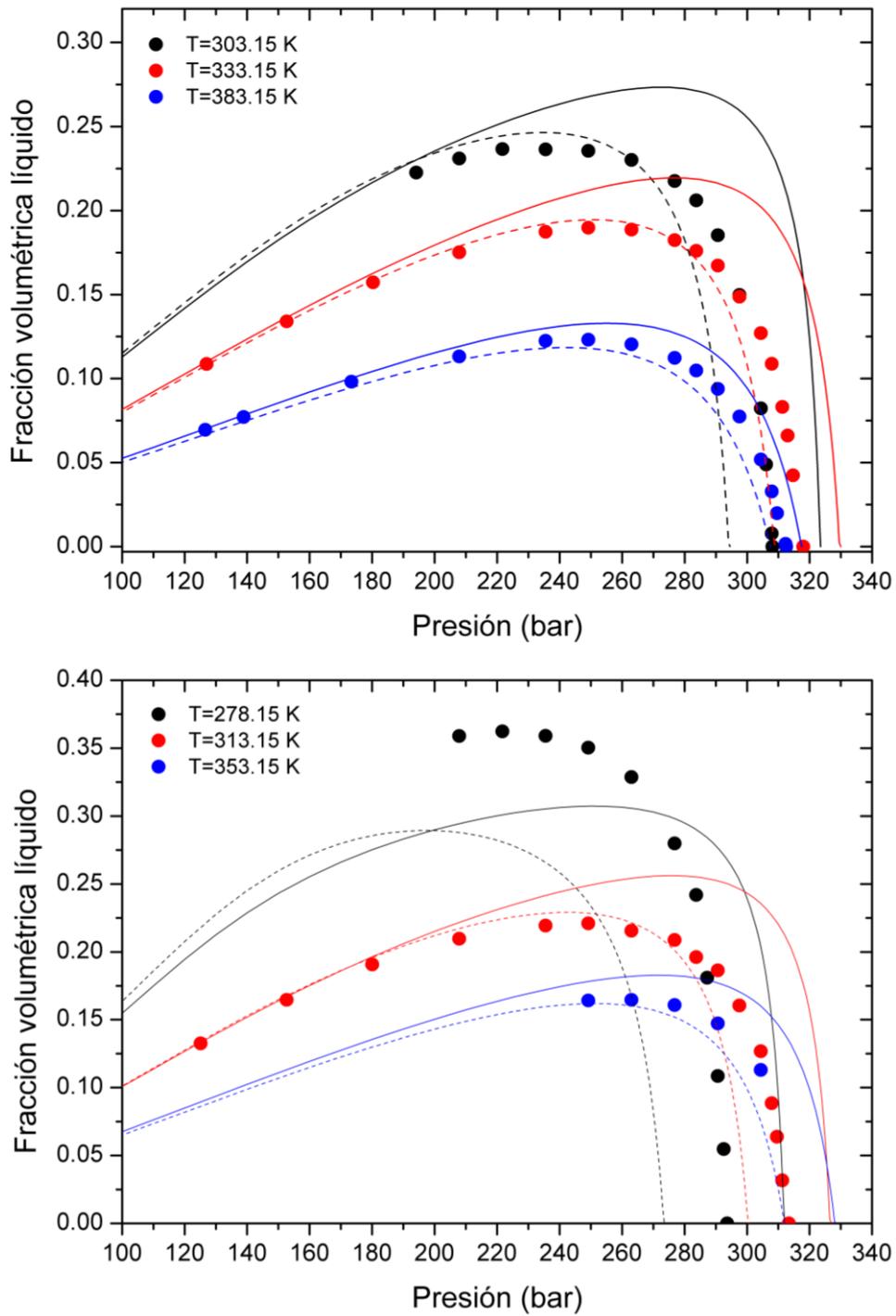


Figura 5.35. Predicción de curvas de condensación retrógrada isotérmica para el fluido Gozalpour, con composición detallada en la Tabla 5.5. Puntos: datos experimentales de [153]. Las condiciones de presión y temperatura fueron señaladas con cruces en la Fig. 5.30. Líneas continuas y discontinuas representan los modelos *RKPR2018* y *PR2018*.

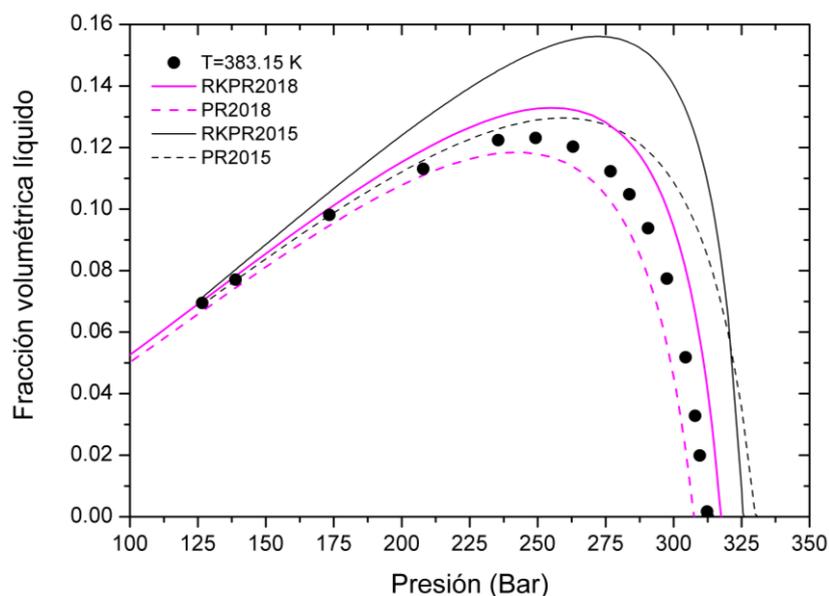


Figura 5.36. Predicción de curvas de condensación retrógrada isotérmica para el fluido Gozalpour a temperatura 383.15 K, con composición detallada en Tabla 5.5. Puntos: datos experimentales de [153]. Líneas continuas y discontinuas de color negro corresponden a *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente. Líneas continuas y discontinuas de color fucsia representan *RKPR2018* y *PR2018* respectivamente.

En la Fig. 5.37, se muestra la predicción de la curva de condensación retrógrada para el fluido sintético tipo gas y condensando denominado SHF4 con la composición detallada en la Tabla 5.9. En la Fig. 5.37 se observa que el modelo *RKPR2018* puede reproducir satisfactoriamente el comportamiento característico de los gases condensados sintéticos.

A partir de estas últimas figuras analizadas, y considerando también lo observado anteriormente para las correlaciones *RKPR2015* (sobreestimaciones sistemáticas del volumen de líquido condensado a pesar de proveer excelentes predicciones del comportamiento de fases) podemos confirmar que las limitaciones de *RKPR2015* se debían fundamentalmente a los problemas con el volumen de mezcla ya analizados en el Capítulo 4, y originados en el uso generalizado de parámetros de interacción volumétrica l_{ij} . Así como se vio para sistemas binarios, hemos comprobado ahora también para fluidos multicomponente, que estos problemas quedan en gran medida resueltos con las correlaciones *RKPR2018*.

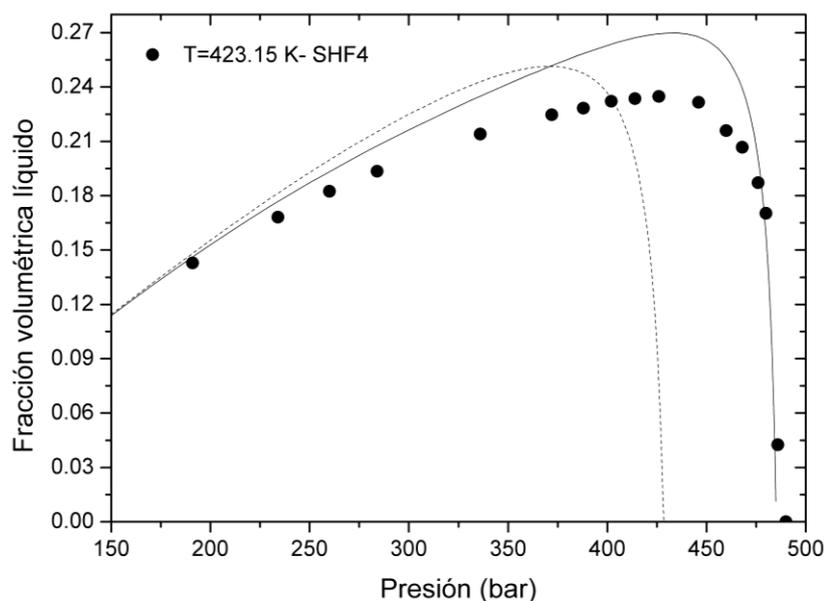


Figura 5.37. Predicción de curvas de condensación retrógrada isotérmica para el fluido SHF4 a temperatura 423.15 K, con composición detallada en la Tabla 5.5. Puntos: datos experimentales de Ungerer y col. [156]. Líneas continuas y discontinuas de color negro corresponden a *RKPR2018* y *PR2018* respectivamente.

5.4. Conclusiones

A lo largo de este capítulo se han mostrado predicciones del equilibrio líquido-vapor tanto con diagramas de Gibbs para sistemas ternarios a una determinada presión y temperatura, así como también con envolventes de fases para fluidos multicomponente a una composición global constante de la mezcla. También se incluyeron las curvas características empleadas en el estudio de fluidos tipo gas y condensado, en donde se muestra la variación de la fracción volumétrica de líquido en función de la presión, a temperatura constante. En las primeras secciones (5.1 y 5.2) se presentaron las predicciones realizadas en este trabajo de tesis [71], que se basan en las correlaciones desarrolladas previamente [14]. En la sección 5.3, se realizó de manera análoga, el análisis del comportamiento de los mismos fluidos pero esta vez con las correlaciones desarrolladas en el marco de esta tesis y presentadas en el Capítulo 4 [13]. Se pudo comprobar que las nuevas correlaciones propuestas *RKPR2018* y *PR2018* representan la mejor solución de compromiso para la descripción de todas las mezclas y propiedades estudiadas, en vista de solucionar los problemas detectados con las correlaciones previas, analizados previamente en el Capítulo 4.

**ARTE III: MODELADO TERMODINÁMICO DE
EQUILIBRIOS SÓLIDO-FLUIDO EN COMPUESTOS
PUROS Y SISTEMAS BINARIOS**

Capítulo 6. Modelado de equilibrios sólido-fluido para n-alcanos puros

6.1. Introducción

En el Capítulo 3 se introdujeron los modelos de ecuaciones de estado que serán considerados para el modelado de las fases fluidas en esta tesis: Peng-Robinson (PR) [11] y Redlich-Kwong-Peng-Robinson generalizada (RKPR) [12], en tanto que en el Capítulo 4 se desarrollaron las correlaciones de los parámetros necesarios para ambas EdEs (parámetros de interacción k_{ij} dependientes de la temperatura y parámetro δ_i asociado a la EdE RKPR). Para la representación del comportamiento de las fases sólidas puras, desarrollamos el modelo a emplear en el Capítulo 3 (Ecs. 3.35 y 3.36), y en el presente capítulo estableceremos los parámetros que el mismo requiere.

Con el fin de obtener los parámetros del modelo para fases sólidas se realizó una exhaustiva búsqueda bibliográfica de datos experimentales de equilibrio sólido-fluido para n-alcanos puros y para las mezclas binarias de metano, etano y propano con n-alcanos superiores. Los datos experimentales relevados se recopilan y analizan en el presente capítulo. Asimismo, se describen las estrategias utilizadas para el ajuste de los parámetros del modelo del sólido.

6.2. Metodología

6.2.1. Estrategia de parametrización adoptada para compuestos sólidos puros

En el Capítulo 3 se detalló la expresión matemática a emplear para representar el comportamiento de las fases sólidas puras (Ecs. 3.35 y 3.36). Asimismo, en el Capítulo 3 se explicó que al imponer la igualdad de fugacidades para el sólido puro y el líquido puro ($f_2^S(P, T, v_o) = [f_2(P, T, v_o)]_{pure,liquid}$), es posible obtener una expresión dada por la Ec. 3.40 para la presión de saturación sólido-líquido P_{sat} en función de la temperatura T , de T_{tp} , C_1 , C_2 y C_3 (curva de fusión), que volvemos a incorporar en esta sección:

$$P_{sat} = P_{tp} + C_1 \left(1 - \frac{T}{T_{tp}}\right) + C_2 \left(\frac{T}{T_{tp}} - 1 + \frac{T}{T_{tp}} \ln\left(\frac{T_{tp}}{T}\right)\right) + C_3 \left(\frac{T}{T_{tp}} - \frac{T^2}{2T_{tp}^2} - \frac{1}{2}\right) \quad (\text{Ec. 3.40})$$

En la Ec. 3.40, la única información experimental que se considera para determinar el punto triple es la temperatura (T_{tp}) y se establece la presión de ese punto P_{tp} igual a la presión del equilibrio vapor-líquido del compuesto puro, a la temperatura experimental del punto triple, calculada con el modelo PR. Este valor tiene una magnitud tan pequeña y su variación entre los modelos PR y RKPR es tan insignificante, que a los fines prácticos se consideró que el valor de P_{tp} es independiente del modelo adoptado. Una vez establecidos los valores de T_{tp} y P_{tp} , en la expresión de la Ec. 3.40, restan por establecer los parámetros C_1 , C_2 y C_3 (con unidades de presión) para finalmente obtener una expresión de la presión de saturación SF del compuesto sólido puro (P_{sat}) como función de T .

Cabe mencionar que el enfoque de modelado seleccionado en esta tesis para representar fases sólidas puras presta especial atención a la calidad de la reproducción de las curvas de fusión de los n-alcanos [15]. Este problema no ha sido ampliamente considerado en la literatura, pero puede afectar directamente a los equilibrios calculados para las mezclas de n-alcanos [15]. Las constantes C_1 , C_2 y C_3 son las que determinarán la pendiente y la curvatura de la curva de fusión (ver Ec. 3.40).

Con el fin de definir una correlación para el cálculo de las curvas de fusión para toda la serie de n-alcanos puros, ajustando los parámetros C_1 , C_2 y C_3 ; se llevó a cabo una revisión de la información experimental publicada de la curva de fusión de n-alcanos puros, recopilando información para un total de veintisiete n-alcanos diferentes, desde n-octano (C8) a n-hexacontano (C60).

La Tabla 6.1 resume los datos recopilados y muestra la temperatura experimental del punto triple T_{tp} para cada n-alcano. El valor de T_{tp} se extrajo de la base de datos DIPPR [77] para los n-alcanos más ligeros hasta n-hexatriacontano (C36) y del libro Propiedades críticas y Factor acéntrico para compuestos orgánicos [45] para los n-alcanos más pesados.

Para ajustar los parámetros C_1 , C_2 y C_3 , se analizaron diferentes estrategias y se observó que la pendiente de la curva de fusión está definida por el parámetro C_1 , mientras que su

curvatura puede estar dada por C_2, C_3 o por una combinación de ambos. Después de estudiar las diferentes alternativas, se decidió correlacionar sólo dos parámetros (C_1 y C_3) ya que el uso de la tercera constante no mejora significativamente la reproducción de los datos [158]. Se analizó además que ambas combinaciones de parámetros (C_1 y C_3) o (C_1 y C_2), permiten una buena reproducción de la curva de fusión de los n-alcenos, pero se seleccionó la opción de utilizar (C_1 y C_3) ya que se comprobó que funciona ligeramente mejor que la otra opción de combinatoria de parámetros. Las Ecs. 6.1 y 6.2 son las correlaciones de las constantes C_1 y C_3 respectivamente para la serie completa de n-alcenos:

$$C_1 = A_1 + K_1 e^{-\left(\frac{NC}{H_1}\right)} \quad (\text{Ec.6.1}) \quad C_3 = A_3 + K_3 e^{-\left(\frac{NC}{H_3}\right)} \quad (\text{Ec. 6.2})$$

Donde NC es el número de átomos de carbono en la molécula n-alceno pesado, mientras que A_1, K_1, H_1, A_3, K_3 y H_3 son los parámetros finalmente ajustados. Como se mencionó previamente, las unidades de los parámetros C_1 y C_3 son unidades de presión, en este caso, bares. La Ec. 6.3 es la función objetivo (FO) utilizada para el ajuste de los parámetros mencionados:

$$FO = \sum_{i=1}^{nParaf} \sum_{j=1}^{nData,i} \left(\frac{P_{calc\ i,j} - P_{exp\ i,j}}{P_{exp\ i,j}} \right)^2 \quad (\text{Ec. 6.3})$$

Los valores ajustados de los parámetros de la Ec. 6.1 son: $A_1=-1.3908E+04$, $K_1=5.5804E+03$, $H_1=2.0540E+01$; mientras que los correspondientes a la Ec. 6.2 son: $A_3= -4.3736E+04$, $K_3=1.0025E+05$, $H_3=5.2733E+00$. Cabe hacer notar que, dado que para la Ec. 3.40 se consideró que el valor de P_{tp} es independiente de la EdE adoptada, los valores ajustados de los parámetros de la Ecs. 6.1 y 6.2 resultan iguales para ambos modelos. Las Figs. 6.1 y 6.2 muestran los valores de los parámetros C_1 y C_3 en función del número de carbono del n-alceno según las correlaciones correspondientes a las Ecs. 6.1 y 6.2.

La Tabla 6.2 resume el número de datos de equilibrio sólido-líquido seleccionados para la optimización y el término de función objetivo correspondiente a cada n-alceno seleccionado, junto con los rangos cubiertos de temperatura y presión. La información específica se puede encontrar en la Tabla D1 del Apéndice D.

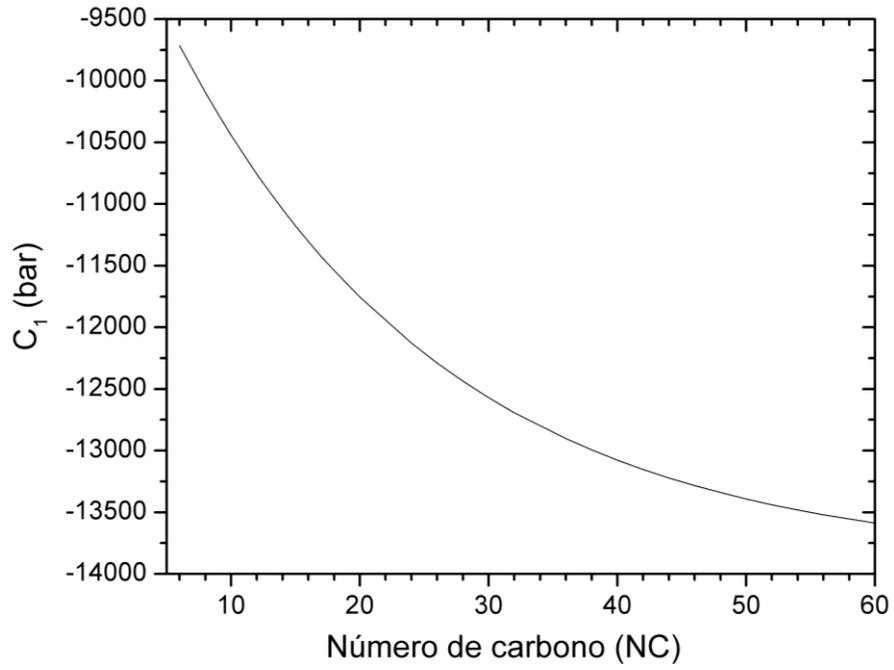


Figura 6.1. Valores del parámetro C_1 en función del número de carbono del n-alcano, según correlación definida en Ec.6.1.

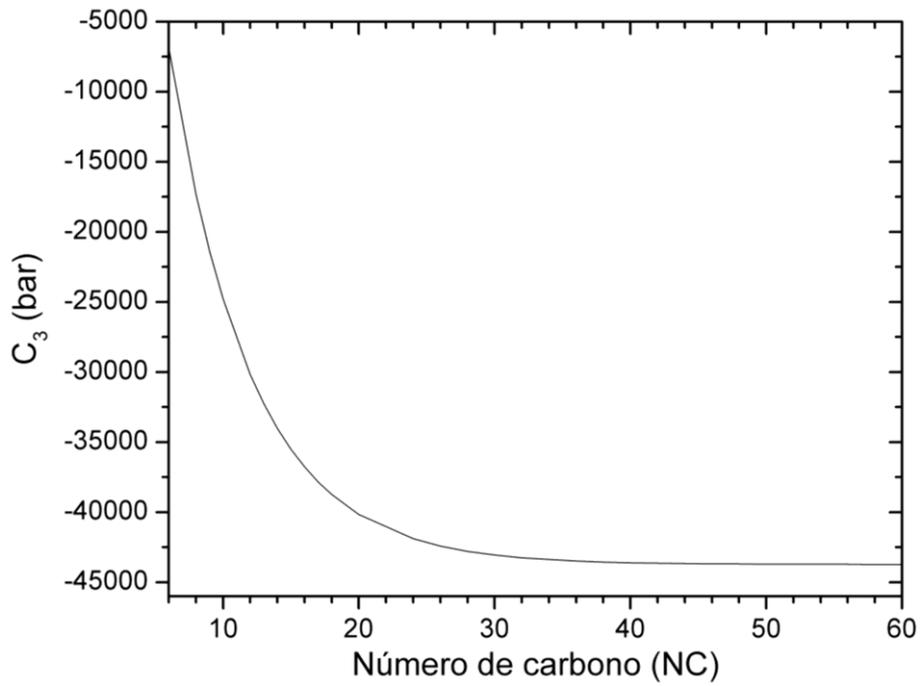


Figura 6.2. Valores del parámetro C_3 en función del número de carbono del n-alcano, según correlación definida en Ec.6.2.

Tabla 6. 1. Resumen de información del equilibrio sólido-líquido (ESL) recopilada para n-alcanos puros: temperatura experimental del punto triple (T_p) y rangos de temperatura y presión cubiertos.

Componente	Ndat*	Ttp** (K)	Rango de T (K)	Rango de P (Bar)	Referencia
C6	7	177.83	177.15 – 225.15	1.00 – 3000.00	[159]
C7	7	182.57	182.65 – 225.15	1.00 – 3000.00	[159]
C8	7	216.38	216.20 – 269.20	1.00 – 3000.00	[159]
C9	13	219.63	219.65 – 333.15	1.00 – 9030.00	[159,160]
C10	7	243.51	243.15 – 294.15	1.00 – 3000.00	[159]
C11	11	247.57	247.65 – 292.15	1.01 – 2750.00	[161]
C12	26	263.59	263.65 – 388.15	1.00 – 8192.00	[160–162]
C13	21	267.76	267.65 – 368.65	1.00 – 7000.00	[160,161,163]
C14	8	279.01	278.60 – 318.20	1.00 – 1831.00	[164]
C15	20	283.07	282.65 – 408.15	1.01 – 9115.00	[160,161]
C16	15	291.31	291.10 – 343.15	1.00 – 2600.00	[164,165]
C17	25	295.13	293.35 – 349.15	1.00 – 3000.00	[99,161,165]
C18	22	301.31	300.95 – 416.75	1.00 – 7000.00	[160,161]
C19	12	305.04	304.65 – 356.65	1.01 – 2750.00	[161]
C20	18	309.58	310.01 – 344.91	13.60 – 1500.00	[73,166]
C21	12	313.35	312.65 – 365.15	1.01 – 2750.00	[161]
C24	32	323.75	323.15 – 439.65	1.00 – 7000.00	[160,161,166,167]
C25	9	326.65	326.15 – 376.15	1.01 – 2500.00	[161]
C26	6	329.55	329.50 – 397.20	1.00 – 3500.00	[167]
C27	12	332.15	332.15 – 386.15	1.01 – 2750.00	[161]
C28	6	334.35	334.40 – 402.80	1.00 – 3500.00	[167]
C30	13	338.65	338.60 – 408.90	1.00 – 3500.00	[166,167]
C31	10	341.05	339.65 – 391.15	1.01 – 2500.00	[161]
C32	7	342.35	342.50 – 436.20	1.00 – 5000.00	[167]
C38	6	352.15	352.20 – 421.90	1.00 – 3500.00	[167]
C40	7	354.65	357.34 – 385.22	100.00 – 1300.00	[166]
C44	7	359.15	359.60 – 436.00	1.00 – 4000.00	[167]
C60	6	372.10	372.40 – 467.50	1.00 – 5000.00	[167]
TOTAL	352				

*Número de datos recopilados para compuestos puros. ** Fuente: [45,77]

Tabla 6.2. Información experimental del equilibrio sólido-líquido de n-alcenos seleccionada, junto con los rangos de temperatura y presión correspondientes, para la optimización de los parámetros C1 y C3.

Componente	Ndat*	Valor FO	Rango de T (K)	Rango de P (Bar)	Referencia
C8	6	8.399E-03	226.70 – 269.20	500.00 – 3000.00	[159]
C9	5	4.888E-02	235.65 – 333.15	1000.00 – 9030.00	[160]
C12	6	2.443E-02	288.71 – 388.15	1175.00 – 8192.00	[160]
C13	7	1.979E-02	272.50 – 368.65	196.00 – 7000.00	[160,163]
C14	7	1.373E-02	283.20 – 318.20	160.00 – 1831.00	[164]
C15	6	1.714E-02	310.93 – 408.15	1400.00 – 9115.00	[160]
C16	6	9.224E-03	298.15 – 343.15	300.00 – 2600.00	[165]
C17	6	5.281E-02	299.75 – 343.15	208.00 – 2676.00	[99,165]
C18	4	1.728E-02	325.85 – 416.75	1000.00 – 7000.00	[160]
C20	11	5.736E-02	310.01 – 344.91	13.60 – 1500.00	[73,166]
C24	9	8.355E-03	330.40 – 439.65	250.00 – 7000.00	[160,166,167]
C26	5	1.538E-02	340.80 – 397.20	500.00 – 3500.00	[167]
C28	5	6.908E-04	346.70 – 402.80	500.00 – 3500.00	[167]
C30	9	2.449E-02	341.68 – 408.90	100.00 – 3500.00	[166,167]
C32	6	8.681E-03	354.10 – 436.20	500.00 – 5000.00	[167]
C38	5	6.298E-03	365.80 – 421.90	500.00 – 3500.00	[167]
C40	7	9.425E-03	357.34 – 385.22	100.00 – 1300.00	[166]
C44	6	5.769E-03	371.50 – 436.00	500.00 – 4000.00	[167]
C60	5	1.356E-02	386.20 – 467.50	500.00 – 5000.00	[167]
TOTAL	121	3.617E-01			

*Número de datos experimentales seleccionados para el ajuste.

6.2.2. Estrategias de parametrización adoptadas para establecer el parámetro Δv^{SL}

Como se ha mencionado previamente en el Capítulo 3, dados valores para los parámetros C_1 , C_2 y C_3 , el valor del parámetro Δv^{SL} en la Ec. 3.36 no afecta la curva de fusión del compuesto pesado puro (Ec 3.40). Entonces, es posible utilizar este parámetro como un grado de libertad adicional para obtener la mejor reproducción posible de los datos de equilibrio sólido-fluido de mezclas. Tal estrategia, que ha demostrado que permite una descripción satisfactoria del equilibrio entre fases en mezclas asimétricas binarias con presencia de fases sólidas puras en amplios rangos de composición, presión y temperatura [10,15,16] fue la adoptada en esta tesis.

Así, para desarrollar la correlación del parámetro Δv^{SL} para las series de n-alcenos, se tuvieron en cuenta datos del equilibrio experimental del tipo sólido-fluido y sólido-líquido-vapor de sistemas binarios compuestos por metano, etano o propano y un n-alceno más pesado, desde n-hexano (C6) a n-hexacontano (C60). En la literatura se relevó

información para veinticinco sistemas binarios que involucran diecinueve parafinas diferentes. La Tabla 6.3 resume la información recopilada de la literatura para cada uno de los sistemas binarios de los cuales se encontraron mediciones experimentales. La búsqueda bibliográfica se centró en los equilibrios que implican fases sólidas, a saber, equilibrio sólido-fluido (SF) y equilibrio sólido-fluido-fluido (SFF), donde “fluido” significa fase líquida o la fase vapor.

Tabla 6.3. Resumen de los datos de equilibrio SF y SFF recopilados para los sistemas binarios.

Sistema	Ref.	Datos	N _{dat} *	Rango T (K)	Rango P (Bar)	Rango de X ₂ **
C1 + C6	[80]	SL	3	164.35 – 165.55	19.15 – 66.37	0.3150
	[80]	SLV	9	162.88 – 176.55	2.53 – 18.24	0.1950 – 0.9440
	[168]	SLV	14	138.00 – 164.00	5.88 – 17.24	0.0040 – 0.3400
C1+C7	[169]	SLV	27	131.00 – 181.00	3.70 – 22.16	0.0007 – 0.9030
C1 + C8	[170]	SLV	19	156.00 – 191.15	13.58 – 46.51	0.0002 – 0.0006
	[171]	SLV	15	165.55 – 216.42	1.01 – 71.43	0.4400 – 1.0000
C1+C9	[172]	SLV	15	177.05 – 218.47	5.07 – 273.58	0.4300 – 0.9540
C1+C10	[173]	SLV	14	236.77 – 243.48	1.01 – 70.93	0.5950 – 1.0000
C1+C12	[97]	SLV	7	258.12 – 261.71	9.72 – 69.84	
C3+C10	[174]	SLV	13	180.00 – 240.00	0.33 – 0.70	0.0067 – 0.8280
C3+C12	[174]	SLV	11	205.00 – 250.00	0.35 -1.31	0.0075 – 0.4108
C1+C16	[84]	SLV	13	284.71 – 289.98	20.63 – 711.66	0.0230 – 0.8890
	[84]	SV	23	285.74 – 286.83	701.00 – 868.00	0.0230 – 0.0730
	[84]	SL	50	285.26 – 293.38	31.89 – 833.00	0.1130 – 0.8890
C2+C16	[98]	SLV	13	263.96 – 290.24	1.82 – 17.89	
	[98]	SL	52	262.27 – 291.32	17.00 – 144.00	0.0540 – 0.8010
C1+C17	[99]	SLV	22	286.15 – 293.35	18.20 – 568.30	
	[99]	SL	26	286.95 – 308.25	100.10 – 950.50	0.0684 – 0.7979
	[99]	SV	10	283.85 – 288.25	575.00 – 956.20	0.0088 – 0.0487
C1+C20	[175]	SLV	11	307.15 – 309.15	6.84 – 53.52	0.7550 – 0.9652
	[73]	SV	28	303.75 – 307.96	717.00 – 981.00	0.0080 – 0.0460
	[73]	SL	73	304.60 – 328.11	45.20 – 976.80	0.0492 – 0.9220

C2+C20	[175]	SLV	18	277.15 – 307.15	1.01 – 30.78	0.0950 – 1.0000
	[176]	SL	133	261.39 – 311.20	5.50 – 110.50	0.0020 – 0.9170
C3+C20	[10]	SL	24	287.05 – 307.15	11.40 – 22.50	0.1131 – 0.7477
C2+C22	[177]	SLV	7	295.27 – 316.85	1.01 -37.98	0.0867 – 0.6545
	[102]	SL	60	293.20 – 318.35	10.60 – 100.30	0.0485 – 0.9459
	[102]	SLV	10	293.87 – 316.49	1.67 – 37.73	0.0485 – 0.9459
	[102]	SLV	59	285.00 – 315.07	5.55 – 37.78	
C2+C23	[177]	SLV	13	295.58 – 320.76	1.01 – 39.42	0.0175 – 1.0000
C1+C24	[178]	SLV	18	319.95 – 323.45	1.01 – 670.00	0.0027 – 1.0000
	[86]	SV	48	313.91 – 330.67	678.90 – 1939.60	0.0030 – 0.0330
	[86]	SL	137	318.58 – 379.74	1.00 – 2736.10	0.0430 – 1.0000
C2+C24	[177]	SLV	8	301.71 – 324.58	1.01 – 44.75	0.1978 – 0.7391
	[179]	SL	65	298.96 – 323.52	7.70 – 136.60	0.0328 – 0.8803
	[179]	SL1V	12	284.40 – 300.77	31.30 – 44.20	
	[179]	SL2V	28	301.55 – 322.96	1.90 – 44.70	
	[179]	SL1L2	8	301.31 – 301.55	44.50 – 51.90	
C2+C25	[180]	SL1V	8	299.48 - 303.32	42.78 – 46.30	
	[180]	SL2V	8	304.13 – 323.35	7.60 – 46.40	
	[180]	SL1L2	5	302.78 – 303.58	47.98 – 61.11	
C2+C28	[181]	SLV	18	293.38 – 333.20	1.01 – 77.61	0.1600 – 0.8650
	[182]	SLV	7	312.05 – 336.65	1.01 – 87.54	
C1+C30	[87]	SV	15	340.39 – 346.85	1251.00 – 1931.00	0.0200 – 0.0250
	[87]	SL	116	335.25 – 382.29	181.00 – 1931.00	0.0300 – 1.0000
	[87]	SLV	12	333.67 – 341.08	39.70 – 1236.80	0.0200 – 0.7939
C3+C34	[183]	SL	50	314.57 – 338.96	16.52 – 110.52	0.0112 – 0.3969
	[183]	SLV	6	314.99 – 336.37	10.36 – 14.18	0.0112 – 0.3969
	[183]	SLV	44	308.52 – 338.50	8.21 – 15.99	
C1+C36	[184]	SLV	9	346.27 – 348.47	13.55 – 77.70	0.6152 – 0.9036
C3+C40	[185]	SL	67	322.15 – 344.23	24.60 – 1061.30	0.0050 – 0.0390
C3+C60	[186]	SL	54	351.00 – 369.45	38.50 – 112.50	0.0248 – 0.3902

[186]	SLV	7	351.84 – 367.00	13.05 – 29.89	0.0504 – 0.3902
TOTAL		1535			

*Número de puntos de datos. ** Fracción molar del compuesto pesado en la fase fluida.

Para el procedimiento de optimización consideramos los datos relacionados con 13 (de los 25) sistemas, incluidos 7 sistemas con metano, 4 sistemas con etano y 2 sistemas con propano, que representan un total de 283 puntos de datos experimentales (Tabla 6.4). El detalle de los datos experimentales utilizados para la optimización se encuentra en la Tabla D2 del Apéndice D.

En la optimización, el parámetro Δv^{SL} (con unidades m^3/kmol) se estableció como una función del número de carbono de la parafina (NC en Ec. 6.4), siendo las variables de optimización los parámetros E y D de la Ec.6.4. La función objetivo (FO) utilizada se estableció en términos de la diferencia relativa ponderada en la temperatura calculada para el equilibrio SF o SFF, para la presión experimental de cada punto, según lo indicado por la Ec. 6.5:

$$\Delta v^{SL} = E * NC + D \quad (\text{Ec. 6.4})$$

$$OF = \sum_{i=1}^{Nsist} \sum_{j=1}^{Ndat_i} \left(\frac{T_{calc\ i,j} - T_{exp\ i,j}}{T_{exp\ i,j}} \right)^2 \frac{1}{Ndat_i} \quad (\text{Ec. 6.5})$$

En la Ec. 6.5, el subíndice "*exp*" significa "valor experimental", mientras que el subíndice "*calc*" significa "valor calculado". $Nsist$ se refiere al número total de sistemas binarios considerado y $Ndat_i$ se refiere al número total de datos considerados para cada sistema binario en particular.

Para calcular los equilibrios de fases sólido-fluido y sólido-fluido-fluido se impusieron las condiciones de equilibrio clásicas: la igualdad de las fugacidades de los componentes en todas las fases, así como de la uniformidad de la temperatura y la presión en todo el sistema heterogéneo [15].

Los valores finales de los parámetros de la Ec. 6.4 para la EdE PR son: $E=-1.9162$ y $D=-11.9410$; mientras que para el modelo RKPR los valores óptimos son: $E=-2.7026$ y $D=-4.4226$. Las Figs. 6.3 y 6.4 muestran los valores que adquiere el parámetro Δv^{SL} según el número de carbono de la parafina considerada para las EdE PR y RKPR respectivamente.

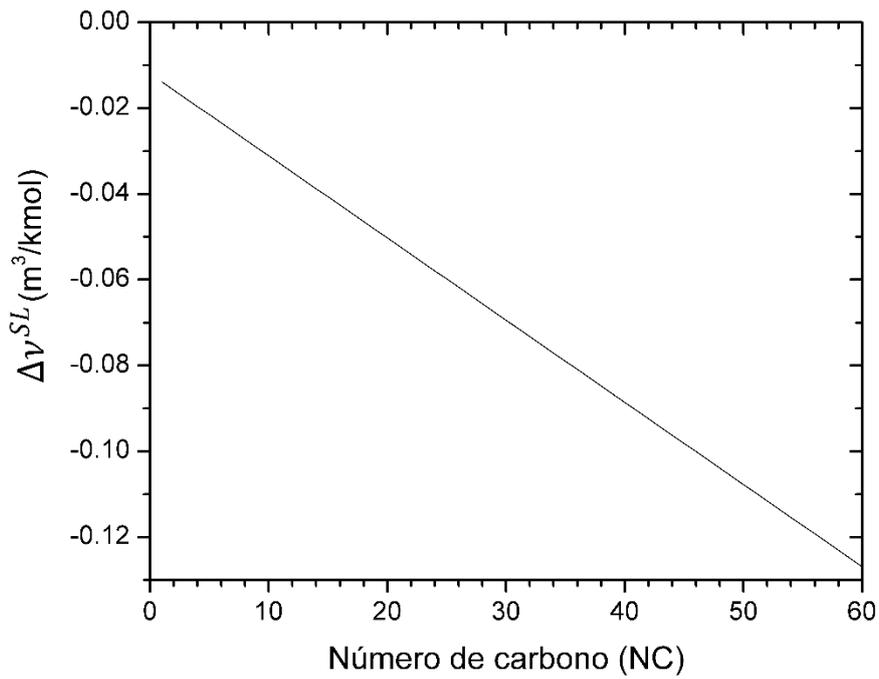


Figura 6.3. Valores del parámetro Δv^{SL} en función del número de carbono del n-alcano para la EdE PR, según correlación definida en Ec.6.4.

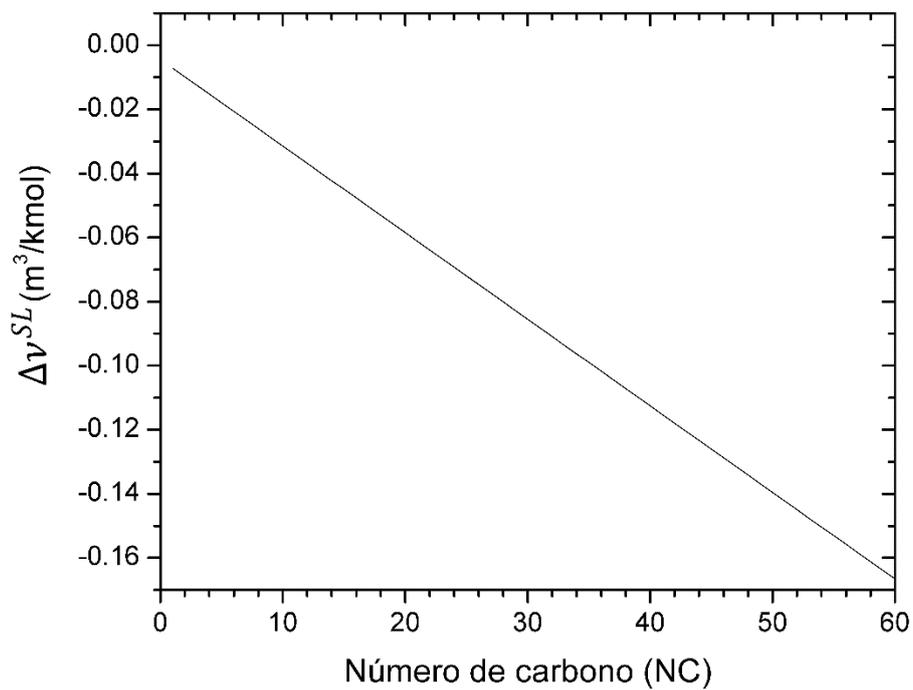


Figura 6.4. Valores del parámetro Δv^{SL} en función del número de carbono del n-alcano para la EdE RKPR, según correlación definida en Ec.6.4.

Para minimizar nuestra función objetivo (Ec. 6.5) se desarrollaron rutinas en FORTRAN y se utilizó la función Praxis, que permite resolver problemas de optimización sin restricciones [187,188].

Tabla 6.4. Resumen de los datos del equilibrio SF y SFF seleccionados para los sistemas binarios considerados en la optimización del parámetro Δv^{SL} junto con los rangos de temperatura y de presión que abarcan esos datos.

Sistema	Rango T (K)	Rango P (bar)	z_2 Rango*	Ndat**	Ref.	Valor de FO	
						EdE PR	EdE RKPR
C1+C6	138.00 – 176.55	2.53 – 66.37	0.004 – 0.944	16	[80,168]	2.140E-04	1.193E-04
C1+C8	205.50 – 215.38	5.27 – 71.43	0.440 – 0.950	7	[171]	6.568E-05	3.531E-05
C1+C16	284.71 – 293.38	20.63 – 868.00	0.023 – 0.889	27	[84]	9.177E-06	7.890E-06
C2+C16	262.26 – 291.32	17.00 – 144.00	0.054 – 0.801	18	[98]	1.298E-04	1.965E-05
C1+C20	304.33 – 324.30	13.30 – 981.00	0.008 – 0.922	41	[73,175]	3.536E-05	3.076E-05
C2+C20	275.90 – 311.20	6.23 – 110.50	0.010 – 0.917	30	[175,176]	4.524E-04	2.030E-04
C3+C20	287.05 – 307.25	10.30 – 22.50	0.113 – 0.748	24	[10]	1.467E-05	3.615E-05
C1+C24	319.04 – 366.72	101.10 – 2064.70	0.019 – 0.901	33	[86]	2.618E-04	2.270E-04
C2+C24	299.41 – 323.52	8.44 – 105.00	0.033 – 0.880	24	[177,179]	3.644E-06	1.772E-05
C2+C28	312.75 – 331.65	5.07 – 55.73	0.160 – 0.865	6	[181]	1.019E-04	4.768E-05
C1+C30	335.25 – 379.17	181.00 – 1931.00	0.025 – 0.850	30	[87]	4.195E-04	3.325E-04
C1+C36	346.27 – 348.47	13.55 – 77.70	0.615 – 0.904	9	[184]	2.178E-07	2.380E-07
C3+C60	351.97 – 369.45	28.50 – 111.50	0.050 – 0.390	18	[186]	2.356E-04	1.206E-05
TOTAL				283		0.001944	0.001089

* Fracción molar de compuesto pesado en la fase fluida. ** Número de puntos de datos considerados en el ajuste.

6.3. Resultados y discusión

En esta sección sólo se muestran los resultados asociados a la predicción del equilibrio sólido-fluido para los n-alcános puros. En los Caps. 7 y 8, se exhiben los resultados obtenidos para los comportamientos de fases de las mezclas binarias de metano, etano y propano con n-alcános de mayor peso molecular.

Las Figs. 6.5 – 6.7 muestran las curvas de fusión predichas para n-alcanos con las correlaciones desarrolladas en este trabajo para los parámetros C_1 y C_3 según las Ecs. 6.3 – 6.5. Es importante señalar que, a pesar de que las correlaciones se realizaron teniendo en cuenta algunos datos experimentales del equilibrio sólido-líquido de los n-alcanos (de acuerdo con lo expuesto en la Tabla 6.2), en las Figs. 6.5 – 6.7, se muestran todos los datos experimentales relevados de la literatura para n-alcanos y sus correspondientes predicciones con el modelo de sólido planteado en esta tesis.

En general, las predicciones del modelo se ajustan de manera satisfactoria a los datos experimentales disponibles, incluso para aquellos n-alcanos que no fueron tenidos en cuenta en el ajuste de los parámetros C_1 y C_3 , como es el caso de los n-alcanos: n-hexano (C6), n-heptano (C7), n-decano (C10), n-undecano (C11), n-nonadecano (C19), n-heneicosano (C21), n-pentacosano (C25) y n-heptacosano (C27).

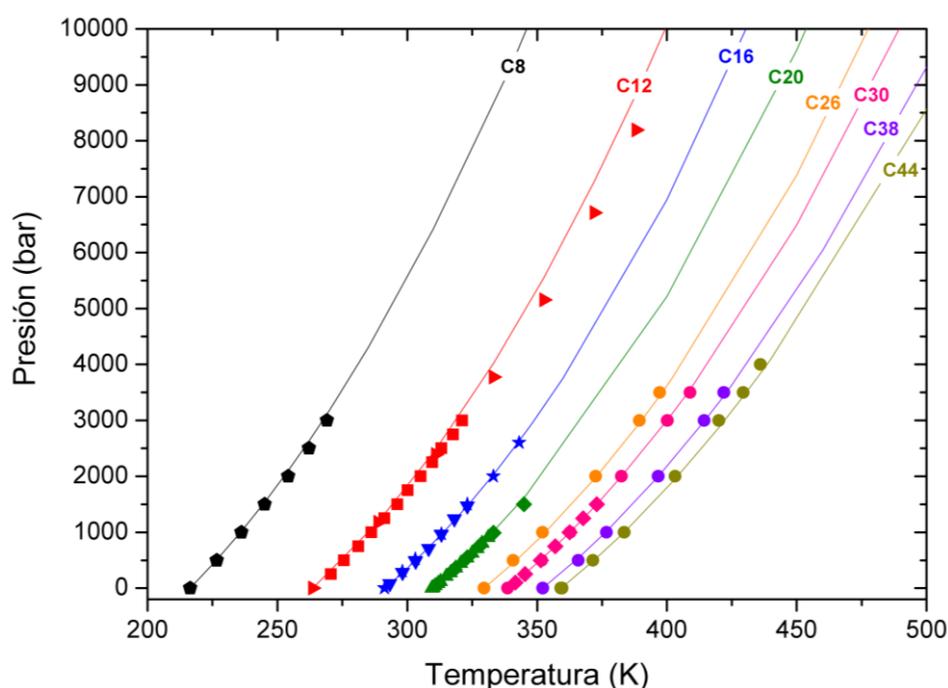


Figura 6.5. Curvas de fusión de n-alcanos predichas con parámetros C_1 y C_3 correlacionados en Capítulo 6. Símbolos de datos experimentales: pentágonos negros para C8 [159]; triángulos rojos hacia la derecha para C12 [160] y cuadrados rojos para C12 [161]; triángulos azules hacia abajo para C16 [164] y estrellas azules para C16 [165]; triángulos verdes hacia arriba para C20 [73]; diamantes [166] para C20 (verdes) y para C30 (rosa); círculos [167] para C26 (naranja), C30 (rosa), C38 (violeta) y C44 (oliva).

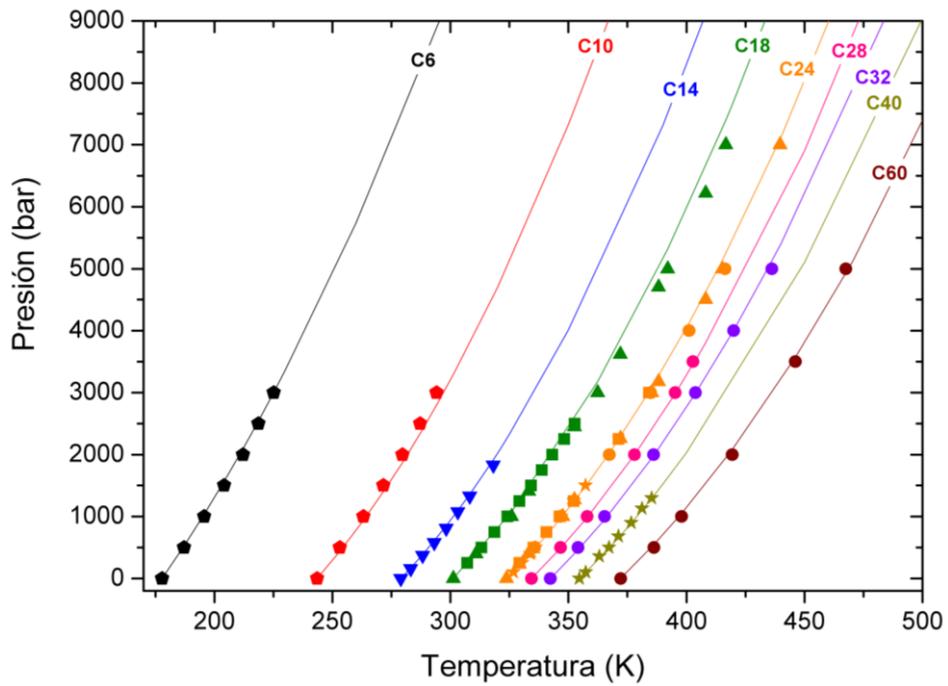


Figura 6.6. Curvas de fusión de n-alcenos predichas con parámetros C_1 y C_3 correlacionados en Capítulo 6. Símbolos de datos experimentales: pentágonos [159] para C6 (negro) y C10 (rojo); triángulos hacia abajo [164] para C14; triángulos hacia arriba [160] y cuadrados [161] para C18 (verde) y C24 (naranja); estrellas [166] para C24 (naranja) y C40 (oliva); círculos [167] para C24 (naranja), C28 (rosa), C32 (violeta) y C60 (rojo oscuro).

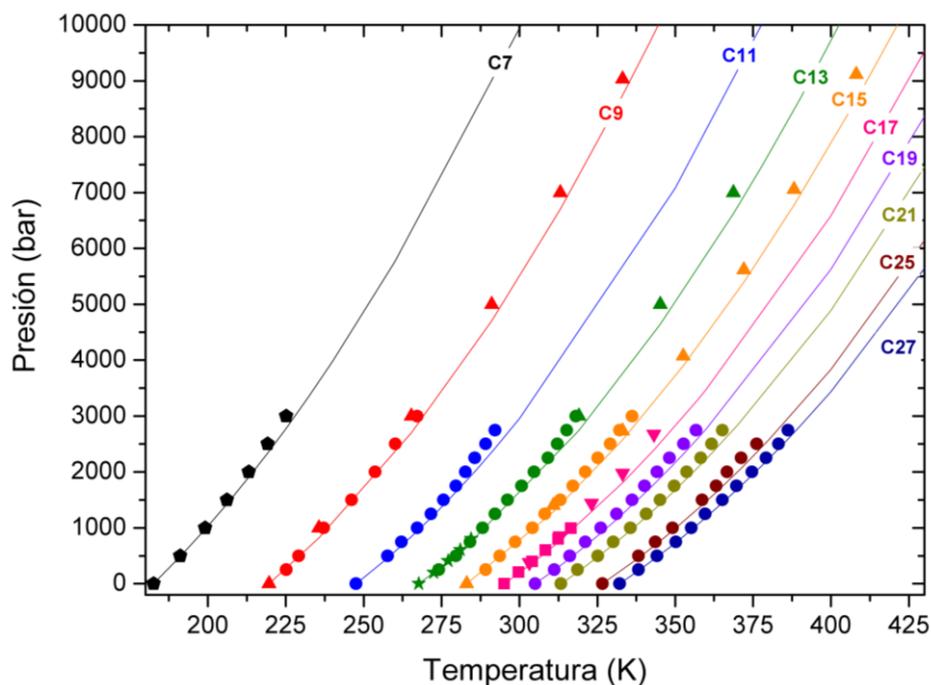


Figura 6.7. Curvas de fusión de n-alcenos predichas con parámetros C_1 y C_3 correlacionados en Capítulo 6. Símbolos de datos experimentales: pentágonos [159] para C7; triángulos hacia arriba [160] para C9 (rojo) y C13 (verde); estrellas [163] para C1; triángulos hacia abajo [165] para C17; cuadrados [99] para C17; círculos [161] para C9 (rojo), C11 (azul), C13 (verde), C15 (naranja), C19 (violeta), C21 (oliva), C25 (rojo oscuro) y C27 (azul marino).

6.4. Conclusiones

En este capítulo se realizó el ajuste de los parámetros asociados al modelo de sólido seleccionado en esta tesis: C_1 , C_3 y Δv^{SL} . Se desarrollaron correlaciones en función del número de carbono del n-alceno.

El modelo de sólido aquí utilizado, acoplado a la EdE PR o RKPR, permite una reproducción de alta calidad de las curvas de fusión de n-alcenos puros (problema no considerado previamente en la literatura), incluso para aquellos n-alcenos que no fueron tenidos en cuenta en el ajuste de los parámetros C_1 y C_3 , como es el caso de los n-alcenos: n-hexano (C6), n-heptano (C7), n-decano (C10), n-undecano (C11), n-nonadecano (C19), n-heneicosano (C21), n-pentacosano (C25) y n-heptacosano (C27).

Capítulo 7. Modelado termodinámico del equilibrio fluido-sólido de mezclas binarias formadas por metano + n-alcenos

7.1. Introducción

La mayoría de los fluidos de reservorio contienen n-alcenos de cadena larga que, a bajas temperaturas pueden precipitar y separarse en una fase sólida diferente. Los compuestos parafínicos en este tipo de fluidos están dominados por el rango de n-alcenos lineales con 20 a 50 átomos de carbono [1]; sin embargo en el presente estudio también se analizan los equilibrios sólido-fluidos de parafinas que poseen menor y mayor número de carbonos de ese rango característico. Dado que las condiciones en las que se produce este fenómeno de precipitación están dentro del rango de condiciones encontradas en la producción o transporte de estos fluidos, los problemas relacionados con la formación de parafinas adquieren una importancia relevante. La deposición de estos compuestos en las paredes de las instalaciones de producción, así como a lo largo de las líneas de flujo promueven una reducción del caudal, lo cual aumenta la caída de presión y puede obstruir estas líneas completamente si la precipitación no se detiene y el depósito no se elimina [1].

Como la precipitación de parafinas es inducida principalmente por un enfriamiento del fluido, la mayoría de las investigaciones relacionadas con la formación de éstas en fluidos de reservorio se ha limitado principalmente a la medición de la temperatura de aparición de la parafina a presión atmosférica (*Wax Appearance Temperature*, WAT por sus siglas en inglés). Sin embargo, estudios previos han demostrado que la temperatura no es la única variable que determina las condiciones de precipitación de parafinas y que los efectos de la presión también son importantes [162]. Aunque las curvas de fusión de parafinas pesadas puras se han medido experimentalmente [159–161,164,167], la dependencia de la presión de los equilibrios de fases sólido-líquido de mezclas complejas de n-alcenos de cadena larga no ha sido ampliamente estudiada.

Como ya lo hemos señalado en capítulos previos, para diseñar estrategias eficientes para la prevención de este fenómeno de precipitación es necesario conocer el equilibrio termodinámico de fases, entre la fase sólida que contiene las parafinas, n-alcenos típicamente en el rango C20-C50 [1], y la fase fluida/s (líquido o gas). Un modelo

apropiado para representar los diferentes equilibrios sólido-fluido de un sistema multicomponente (como lo son los fluidos de reservorio) debe ser capaz de reproducir el comportamiento experimental de los subsistemas binarios que lo componen como condición necesaria.

Un gran número de estudios experimentales del equilibrio de fases de mezclas binarias asimétricas compuestas por un n-alcano de cadena larga y un compuesto liviano volátil han sido llevados a cabo [4–8] evidenciando el comportamiento de fases complejo de estas mezclas [10]. Entonces, el modelado del comportamiento de fases fluido-fluido y sólido-fluido en mezclas parafínicas, en amplios rangos de condiciones, resulta una tarea desafiante [10,39,40,189]

La representación precisa del comportamiento de fase de las mezclas binarias de n-alcanos livianos (metano, etano y propano) con n-alcanos superiores es fundamental como paso previo para obtener un modelo capaz de reproducir el comportamiento de fase de las mezclas multicomponente compuestas por n-alcanos. Sin embargo, intentos para correlacionar los equilibrios de fase de una serie homóloga en lugar de los de sistemas binarios individuales no se encuentran con frecuencia en la literatura. Una excepción que encontramos es el trabajo reciente de Campestrini y Stringari [190]. Estos autores estudiaron los límites de solubilidad de varios n-alcanos (de n-butano a n-triacontano) en metano, y los equilibrios sólido-fluido y sólido-fluido-fluido que ocurren a altas temperaturas. Otros trabajos importantes a destacar como marco de referencia son los realizados por García y Luks [39] y Labadie y colaboradores [40] donde estudian el comportamiento de fases sólido-fluido de un sistema modelo compuesto por etano como solvente gaseoso con la serie homóloga de n-alcanos como solutos. Estos autores analizan con particular interés la evolución del locus sólido-líquido-vapor (SLV) y los puntos cuádruples sólido-líquido-líquido-vapor a medida que aumenta la asimetría del sistema en estudio. En esos trabajos [39,40] se utiliza la EdE de van der Waals para describir las fases fluidas presentes y una expresión matemática adicional para calcular la fugacidad de la fase sólida pura. Tal expresión es similar a la empleada en este estudio, pero su parametrización es diferente, tal como se comentó en la sección 3.4.2 del Capítulo 3.

Se ha observado experimentalmente que el comportamiento de fases a lo largo de la serie homóloga de metano + n-alcanos cambia sistemáticamente al ir aumentando la longitud

de la cadena del compuesto n-alcano más pesado [178,190]. En este capítulo, se estudia sistemáticamente el comportamiento de fases de la serie binaria homóloga de metano con n- alcanos más pesados y se analizan los patrones del comportamiento predichos por los modelos propuestos. Se considera la posibilidad de la aparición de fases fluidas y de una fase sólida pura, utilizando el enfoque detallado en el Capítulo 3 para el modelado de equilibrios sólido-fluido y los parámetros correlacionados en los Capítulos 4 y 6.

7.2. Metodología

Tal como se ha mencionado previamente, una vez que se establece una expresión matemática para calcular la fugacidad del sólido puro en función de la temperatura y la presión (Ecs. 3.35 y 3.36), y se adopta un modelo adecuado para representar las fases fluidas (EdEs PR y RKPR en esta tesis), se pueden computar los equilibrios que involucran fases sólidas y fluidas (sólido-fluido, sólido-fluido-fluido, etc). Los sistemas de ecuaciones para calcular esos equilibrios de fases surgen de la imposición de la igualdad de las fugacidades de los componentes en todas las fases, así como de la uniformidad de la temperatura y la presión en todo el sistema heterogéneo [15].

En particular, en esta tesis, para describir el equilibrio termodinámico entre las fases fluidas, se utilizan EdE cúbicas con parámetros atractivos k_{ij} dependientes de la temperatura para todos los pares posibles de alcanos normales junto con una regla de mezcla lineal para el co-volumen, los cuales fueron correlacionados para las ecuaciones de estado PR y RKPR, mediante el procedimiento detallado en el Capítulo 4. En tanto que para describir las fases sólidas puras se emplea el modelo desarrollado en el Capítulo 3 (Ecs. 3.35 y 3.36) cuyos parámetros se correlacionaron en el Capítulo 6 (Ecs. 6.1, 6.2 y 6.4).

Para calcular los diferentes tipos de equilibrio de fases en las mezclas binarias estudiadas, en esta tesis se utilizaron algoritmos previamente desarrollados [10,15–17,46] basados en métodos de continuación numérica que permiten computar equilibrios bifásicos (sólido-fluido, fluido-fluido) y equilibrios trifásicos (sólido-fluido-fluido, líquido-líquido-vapor) y críticas altamente no lineales, así como también la obtención de puntos de coexistencia de cuatro fases (puntos cuádruples - Q); y de puntos críticos terminales (CEP) donde un fase crítica fluida puede estar en equilibrio con una fase sólida o con otra fase fluida. Una

descripción más detallada de los sistemas de ecuaciones y de los procedimientos de cálculo se puede encontrar en literatura [10,15,16].

En este trabajo se propone una prueba local para evaluar la estabilidad de los puntos críticos (L=L) calculados y los correspondientes al equilibrio líquido-líquido-vapor de los sistemas binarios estudiados, con relación a la presencia de una fase sólida del componente pesado puro. Se formula un criterio de estabilidad basado en la función de distancia del plano tangente TPD [46], o de manera equivalente, en la función de distancia del plano tangente reducida ($tpd = TPD/RT$), donde R es la constante universal de los gases.

Para el caso particular de un sistema binario donde sólo el compuesto pesado (compuesto 2) puede estar presente en la fase sólida, el tpd , a una presión (P) y temperatura (T) del sistema, para [a] una fase de prueba conformada por el componente pesado puro en estado sólido, y [b] una fase fluida testeada con composición z_2 ; es el siguiente:

$$tpd^* = \ln(f_2^S(P, T) / \hat{f}_2(P, T, z_2)) \quad (\text{Ec. 7.1})$$

En la Ec. 7.1, $\hat{f}_2(P, T, z_2)$ es la fugacidad del componente "2" en la fase fluida testeada, evaluada con el correspondiente modelo (EdE PR o RKPR en esta tesis), mientras que z_2 es la fracción molar del componente 2 en dicha fase. $f_2^S(P, T)$ es la fugacidad del componente pesado puro en estado sólido a la presión (P) y temperatura (T) del sistema.

La notación tpd^* en la Ec. 7.1 en lugar de tpd se debe al hecho de que tpd^* corresponde a una única composición y estado de fase para la fase de prueba (sólido puro formado por el componente pesado), mientras que tpd se usa en términos generales para denotar una función de la composición de la fase de prueba y el estado de fase.

La fase testeada puede ser en este trabajo una fase (fluida) de un equilibrio ya calculado que involucra dos o más fases fluidas, por ejemplo, un equilibrio binario líquido-líquido-vapor. También puede ser, por ejemplo, la única fase de un punto crítico binario ya calculado. Los puntos críticos binarios y los puntos líquido-líquido-vapor (LLV) se calculan en este trabajo de acuerdo con la ref. [17] por medio de la EdE seleccionada.

El cálculo de tpd^* a través de la Ec. 7.1 procede de la siguiente manera: (1) la fugacidad del componente 2 en el equilibrio crítico o trifásico ($\hat{f}_2(P, T, z_2)$) se obtiene a través de las condiciones de equilibrio clásicas (es decir, igual temperatura, presión y fugacidad de cada componente en cada fase) mediante de la utilización de la EdE deseada. (2) A la temperatura y a la presión de dicho equilibrio (P y T), se obtiene la fugacidad del componente pesado puro en estado sólido ($f_2^S(P, T)$). (3) se calcula la tpd^* a través de Ec. 7.1. Si la tpd^* calculada es tal que $tpd^* > 0$, entonces la fase fluida testeada (el punto de equilibrio crítico o trifásico correspondiente), es estable. Para valores de $tpd^* < 0$, la fase testeada (y el punto de equilibrio crítico o de trifásico correspondiente) es inestable con respecto a la fase sólida formada por el compuesto pesado puro. Vale la pena destacar que en la prueba de estabilidad de la Ec. 7.1, está involucrada una fase de prueba única, y está formada por el componente pesado puro en estado sólido. Por esta razón, la prueba es una prueba de estabilidad local.

En resumen, para poder determinar el comportamiento de fases de las mezclas binarias estudiadas cuando se da la posibilidad de la precipitación del compuesto pesado puro se procede de la siguiente manera: (1) se calculan las líneas univariantes correspondientes al comportamiento de fase fluida según [78] con la EdE seleccionada (y con los parámetros correspondientes detallados en el Capítulo 4 [13]), mientras se comprueba el criterio de estabilidad de la Ec. 7.1 para cada punto de equilibrio calculado (punto LLV o punto crítico). Así, se obtienen los segmentos estables de las líneas univariantes del comportamiento de fases fluidas y los puntos invariantes que involucran una fase sólida (puntos cuádruples SLLV y puntos críticos terminales de tipo sólido + (fluido = fluido)). (2) Calculamos las líneas univariantes que involucran una fase sólida mediante el modelo propuesto y los parámetros obtenidos en el Capítulo 6, planteando las condiciones clásicas de equilibrio.

7.3. Resultados y discusión

7.3.1. Serie metano + n-alcanos

A continuación se presentan y analizan las predicciones del comportamiento global de los sistemas pertenecientes a la serie homóloga de metano con n-alcanos superiores de los

cuales se dispone información experimental (ver Tabla 6.3), pudiendo esta ser del equilibrio sólido-líquido-vapor (SLV), del equilibrio sólido-líquido-líquido (SLL) y/o de isopletas de tipo sólido-líquido (SL).

Sistema C1+C6

Al considerar los parámetros ajustados en los Capítulos 4 y 6, y estudiando el comportamiento global de fases fluidas del sistema metano (C1) + n-hexano (C6) se encuentra que tanto la EdE RKPR como la EdE PR, predicen un diagrama de *tipo IV* según clasificación de referencia adoptada en esta tesis [18] (Ver Fig. 2.5 en el Capítulo 2). Cuando se tiene en cuenta la presencia de n-hexano sólido puro, y se realiza el análisis de *tpd* detallado en la metodología de este capítulo, se encuentra un comportamiento de *tipo B* en la clasificación de Yamamoto y colaboradores [19] (ver Fig. 2.9 en Capítulo 2). Según este análisis de estabilidad, el locus trifásico de tipo líquido-líquido-vapor (LLV) a bajas temperaturas y el locus crítico líquido-líquido (LL) son inestables frente a la aparición del n-hexano sólido puro, mientras que las líneas críticas y el locus LLV a altas temperaturas que se extiende desde el punto crítico terminal superior (UCEP) hasta el punto crítico terminal inferior (LCEP) característicos del *tipo IV*, permanecen estables.

En el comportamiento de fases de *tipo B*, un locus trifásico de tipo sólido-líquido-vapor (SLV) se origina en el punto triple del compuesto pesado (es decir, C6 en este caso), y desciende a bajas temperaturas después de pasar a través de un máximo de presión, como se muestra en las Figs. 7.1-7.2. La Fig. 7.1 muestra el comportamiento global predicho para el sistema C1+C6 con el modelo RKPR donde, además del locus SLV, aparecen las líneas de presión de vapor de los compuestos puros, las líneas críticas y la línea trifásica LLV, junto con los puntos críticos terminales (UCEP y LCEP). Un diagrama análogo al de la Fig. 7.1 se obtuvo para PR y en consecuencia no se muestra aquí.

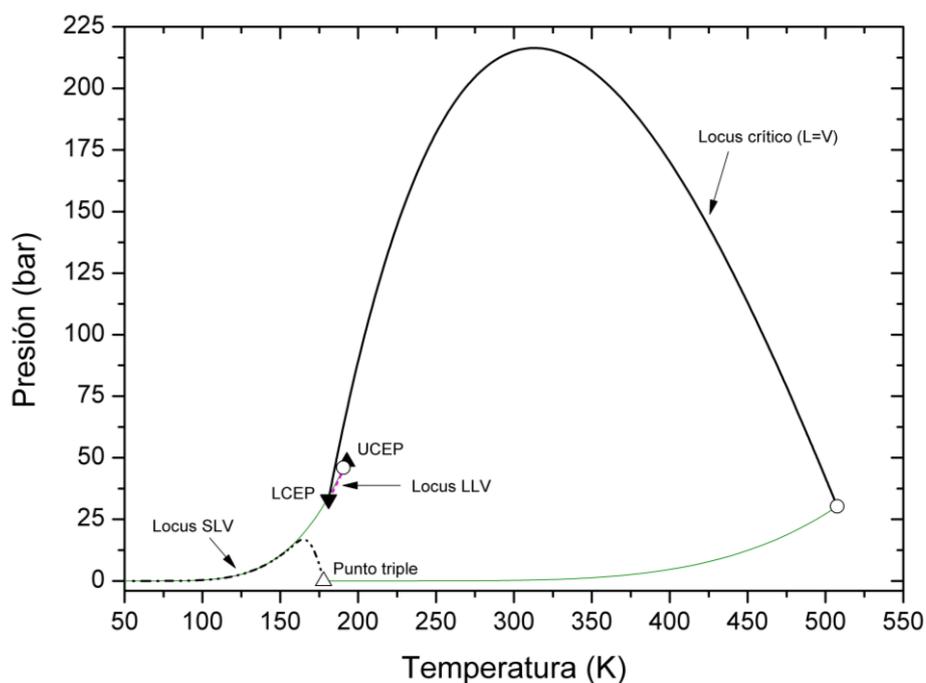


Figura 7.1. Predicción del comportamiento de fases global del sistema C1+C6 con EdE RKPR según correlaciones de Caps. 4 y 6. Líneas continuas verdes: curvas de presión de vapor de compuestos puros; línea continua negra: locus crítico; línea discontinua magenta: locus LLV; línea negra de trazo línea-punto-línea: locus SLV; triángulo vacío negro: punto triple del n-hexano; círculos vacíos negros: puntos críticos de compuestos puros; triángulo negro hacia arriba: UCEP; triángulo negro hacia abajo: LCEP.

Para el mismo sistema C1+C6, la Fig. 7.2 sólo muestra el locus del equilibrio sólido-líquido-vapor (SLV) incluyendo los datos experimentales disponibles [80,168], y las predicciones obtenidas con ambos modelos RKPR y PR (para simplificar la interpretación, las curvas de presión de vapor de compuestos puros, las líneas críticas y el locus LLV no están incluidos en esta figura). Adicionalmente se muestra una curva isoplética de equilibrio sólido-líquido (SL) predicha para una fracción molar de 0.315 de n-hexano y los datos de literatura correspondientes [80]. Ambos modelos predicen correctamente el equilibrio SLV, presentando desviaciones absolutas promedio porcentuales similares: 0.3125 AAD% para la EdE PR y 0.3205 AAD% para RKPR (véanse valores en Tabla 7.1). La Tabla 7.1 muestra las Desviaciones Absolutas Promedio Porcentuales (AAD%) calculadas para las temperaturas de saturación del equilibrio sólido-líquido-vapor de sistemas binarios compuestos por metano + n-alcenos considerando las predicciones de los modelos RKPR y PR (con los parámetros correlacionados en los Caps. 4 y 6) y los valores experimentales correspondientes, mientras que la Tabla 7.2 informa las desviaciones AAD calculadas de forma análoga a los valores anteriores pero esta vez, para temperaturas de saturación del equilibrio sólido-

líquido de sistemas binarios compuestos por metano + n-alcenos. En cuanto a la isopleta sólido-líquido, se puede observar en la Fig. 7.2 que la EdE RKPR ajusta mejor los datos experimentales y se confirma además con los valores de AAD% globales (que consideran las desviaciones respecto de todos los datos experimentales disponibles) de 1.2534 para la EdE RKPR frente a 1.8705 para la EdE PR, ambos valores reportados en la Tabla 7.2.

Cabe aclarar que, según los valores reportados en la Tabla 7.1, para los sistemas C1+C6, C1+C9, C1+C16 y C1+C17, el número de datos experimentales (Ndata) tenido en cuenta para el cálculo de AAD% con las EdE analizadas difiere entre sí debido a que, para ciertos valores de presiones experimentales, no existe una predicción de temperatura de saturación porque el valor máximo de presión calculado por el modelo resulta ser inferior al valor experimental.

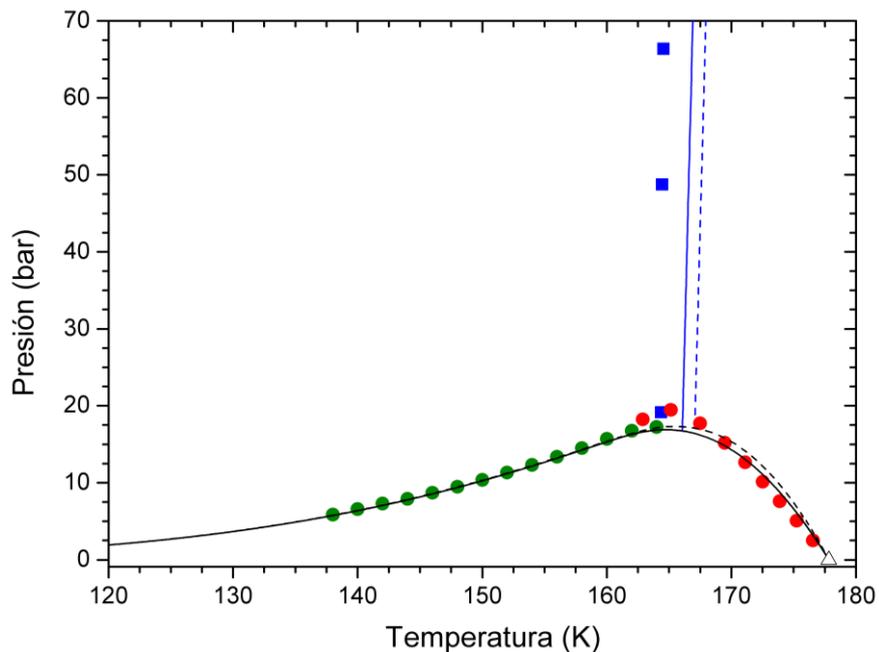


Figura 7.2. Predicciones del equilibrio SLV para el sistema C1+C6 y del equilibrio SL con fracción 0.315 de n-hexano con las EdEs RKPR (líneas continuas) y PR (líneas discontinuas) según correlaciones de Caps. 4 y 6. Datos experimentales SLV: círculos rojos [80] y círculos verdes [168]. Datos experimentales SL: cuadrados azules [80]. Triángulo vacío negro: punto triple del n-hexano.

Tabla 7.1. Desviaciones Absolutas Promedio Porcentuales (AAD%) calculadas para las temperaturas de saturación del equilibrio sólido-líquido-vapor de sistemas binarios compuestos por metano + n-alcanos considerando las predicciones de los modelos RKPR y PR (con los parámetros correlacionados en los Caps. 4 y 6) y los valores experimentales correspondientes.

Sistema	Rango T (K)	Rango P (bar)	Ref.	Ndata (PR)	AAD% PR	Ndata (RKPR)	AAD% RKPR
C1+C6	138.00 – 176.55	2.53 – 19.45	[80,168]	20	0.3125	19	0.3205
C1+C8	156.00 – 216.42	1.01 – 71.43	[170,171]	32	0.1837	32	0.1518
C1+C9	177.05 – 219.35	1.01 – 273.58	[172]	13	0.4150	14	0.4911
C1+C16	284.71 – 289.98	20.63 – 711.66	[84]	9	0.1095	13	0.1209
C1+C17	286.15 – 293.35	18.20 – 783.30	[99]	20	0.8541	22	0.8213
C1+C20	304.55 – 309.41	3.70 – 889.30	[73,175]	46	0.1211	46	0.1731
C1+C24	318.30 – 322.70	17.30 – 1046.00	[86,178]	40	0.7828	40	0.5760
C1+C30	333.67 – 341.08	39.70 – 1286.20	[87]	12	1.1365	12	0.4981
C1+C36	346.27 – 348.47	13.55 – 77.70	[184]	9	0.2828	9	0.0486

Ndata (PR) and Ndata (RKPR): número de datos experimentales considerados en el cálculo de AAD% con la EdE PR y RKPR respectivamente.

Tabla 7.2. Desviaciones Absolutas Promedio Porcentuales (AAD%) calculadas para las temperaturas de saturación del equilibrio sólido-líquido (isopletras) de sistemas binarios compuestos por metano + n-alcenos considerando las predicciones de los modelos RKPR y PR (con los parámetros correlacionados en los Caps. 4 y 6) y los valores experimentales correspondientes.

Sistema	Niso	Rango T (K)	Rango P (bar)	Rango z_2^*	Ref.	N data	AAD % PR	AAD % RKPR
C1+C6	1	164.35 – 164.55	19.15 – 66.37	0.315	[80]	3	1.8705	1.2534
C1+C16	9	285.26 – 292.22	31.89 – 833.00	0.113 – 0.889	[84]	48	0.1448	0.2151
C1+C17	7	286.95 – 308.25	100.10 – 950.50	0.088 – 0.798	[99]	26	1.5010	1.5634
C1+C20	12	304.60 – 328.11	45.20 – 976.80	0.922 – 0.177	[73]	70	0.3742	0.3835
C1+C24	13	318.58 – 375.98	101.10 -2575.00	0.901 – 0.068	[86]	121	1.2480	1.2212
C1+C30	9	335.25 – 379.17	181.00 – 1931.00	0.850 – 0.050	[87]	106	1.2338	1.1519

Ndata: número de datos experimentales considerados en el cálculo de AAD% con la EdE PR y RKPR. * Fracción molar del compuesto pesado en fase líquida.

Sistema C1+C7

Considerando el sistema binario compuesto por metano (C1) y n-heptano (C7), la ecuación de estado RKPR predice un comportamiento global de fases fluidas de *tipo IV* según clasificación de Van Konynenburg & Scott [18](ver Fig. 2.5 del Capítulo 2), y cuando se considera la presencia del compuesto pesado n-heptano puro en estado sólido, el comportamiento de fase predicho es de *tipo E* según la clasificación de Yamamoto y col. [19](véase la Fig. 2.12 en Capítulo 2). Como se muestra en la Fig. 7.3, en el comportamiento de fases de *tipo E*, el locus del equilibrio SLV que nace en el punto triple del compuesto pesado (es decir, C7 en este caso), llega a un punto cuádruple de tipo líquido-líquido-vapor-sólido (Q). Adicionalmente, a partir de este punto Q, otras tres curvas trifásicas salen de él: un locus LLV que termina en un punto crítico terminal superior (UCEP), un locus del equilibrio sólido-líquido-líquido (SLL) que termina en un punto crítico terminal de tipo fase sólida-crítica (llamado 3rd CEP), y un locus SLV que se extiende hacia bajas temperaturas. Vale la pena señalar que el punto Q detectado intercepta al locus LLV de altas temperaturas del diagrama global de fases de *tipo IV*, mientras que el equilibrio LLV de bajas temperaturas y la línea crítica de tipo líquido-

líquido (LL) resultan completamente inestables frente a la aparición de fase sólida n-heptano puro.

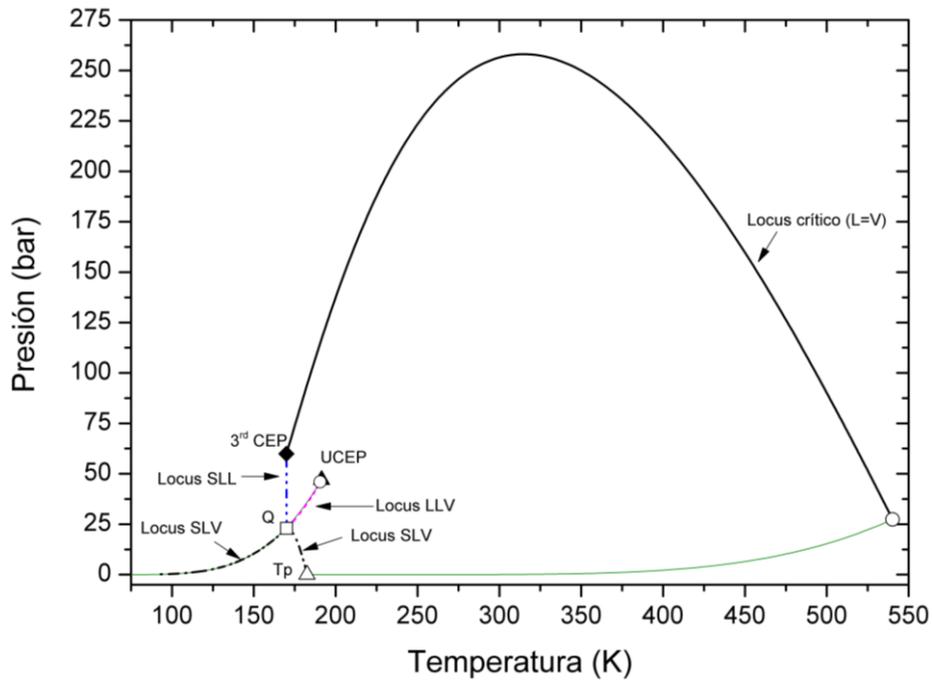


Figura 7.3. Predicción del comportamiento de fases global del sistema C1+C7 con la EdE RKPR según correlaciones de Caps. 4 y 6. Líneas continuas verdes: curvas de presión de vapor de compuestos puros; líneas continuas negras: locus crítico; líneas discontinuas magenta: locus LLV; línea punteada azul: locus SLL; líneas negras de trazo línea-punto-línea: locus SLV; triángulo vacío negro: punto triple del n-heptano (T_p); círculos vacíos negros: puntos críticos de compuestos puros; triángulo negro hacia arriba: UCEP; cuadrado negro vacío: punto cuádruple (Q); rombo negro: 3^{er} CEP.

El modelo PR también predice el comportamiento global de fases fluidas *tipo IV* para el sistema C1 +C7, pero cuando se considera la presencia de sólido puro C7 y se realiza el análisis de *tpd* correspondiente, el comportamiento de fases predicho es de *tipo B* (Fig. 7.4) según clasificación de referencia en esta tesis [19] tal como se explicó previamente para el sistema C1+C6.

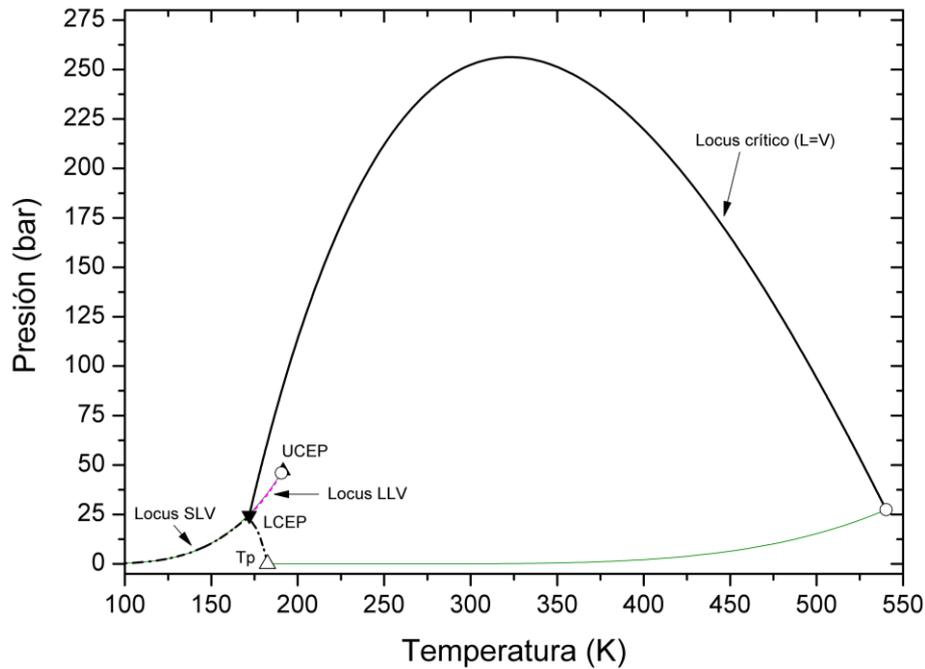
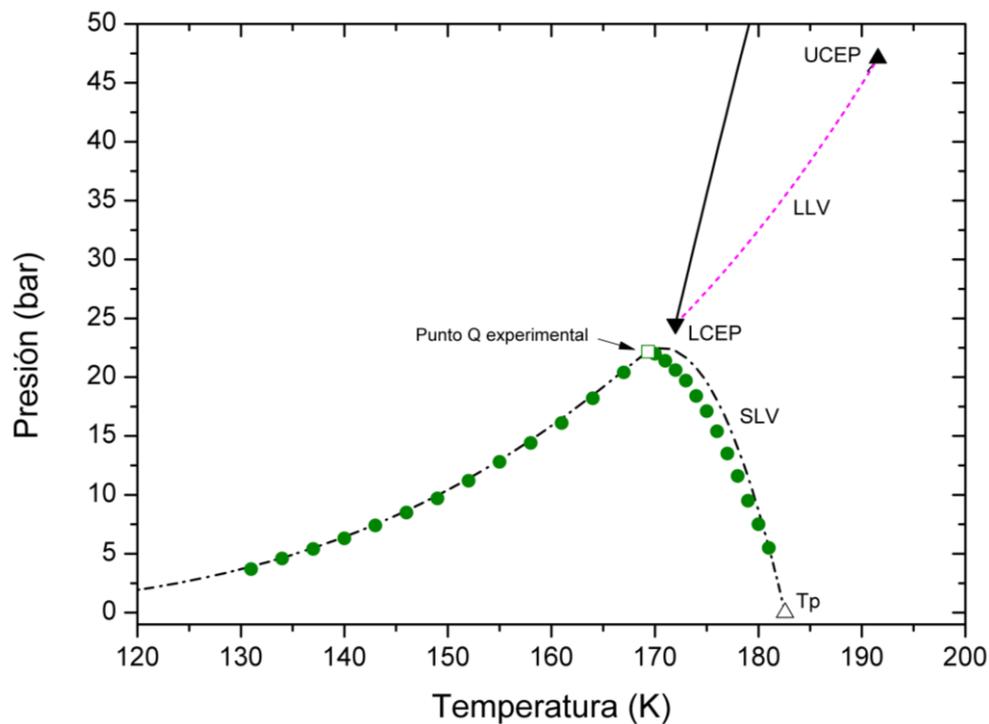
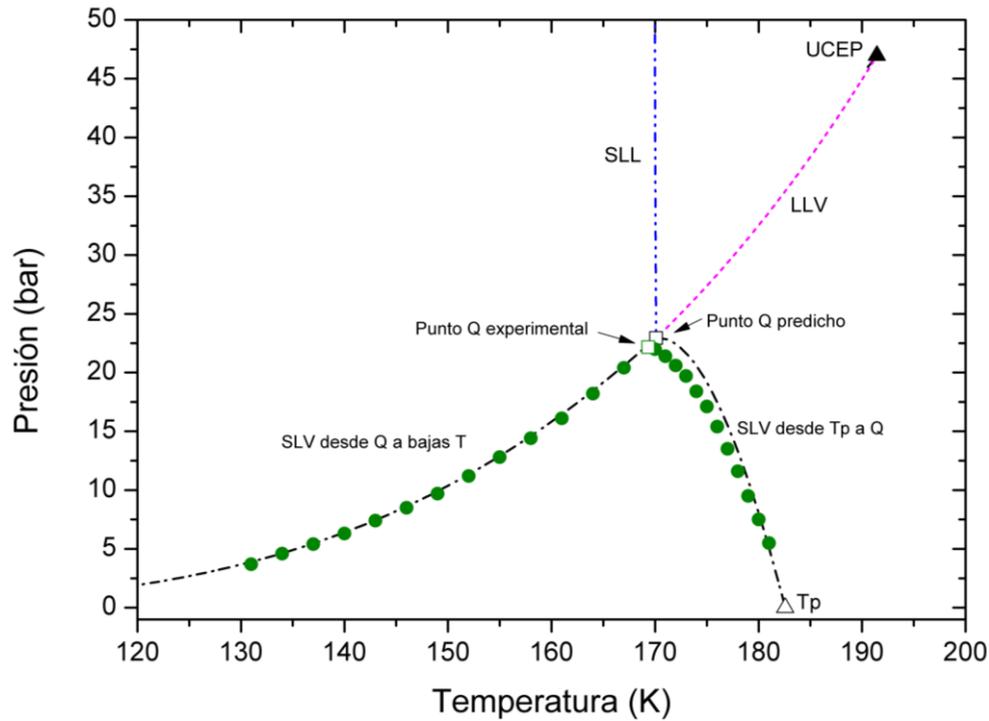


Figura 7.4. Predicción del comportamiento de fases global del sistema C1+C7 con la EdE PR según correlaciones de Caps. 4 y 6. Líneas continuas verdes: curvas de presión de vapor de compuestos puros; línea continua negra: locus crítico; línea discontinua magenta: locus LLV; línea negra de trazo línea-punto-línea: locus SLV; triángulo vacío negro: punto triple del n-heptano (Tp); círculos vacíos negros: puntos críticos de compuestos puros; triángulo negro hacia arriba: UCEP; triángulo negro hacia abajo: LCEP.

El modelo RKPR predice correctamente el comportamiento cualitativo del equilibrio SLV, así como el punto cuádruple experimentales del sistema C1+C7, tal como se observa en la Fig. 7.5.a). En la Fig. 7.5.b se observa la predicción del diagrama de fases para el mismo sistema con la EdE PR. Allí es posible observar que el equilibrio SLV predicho por PR se extiende desde el punto triple del n-heptano y desciende hacia bajas temperaturas pasando por un máximo local en presión, sin detectar el punto Q observado experimentalmente. Además, es necesario remarcar que los resultados obtenidos para el sistema C1+C7 son puramente predictivos ya que no se tuvieron en cuenta datos de este sistema para el ajuste del parámetro de sólido asociado a mezclas Δv^{SL} (véase Tabla 6.4 del Capítulo 6 donde se resume la información considerada en ese ajuste).



Figuras 7.5.a – 7.5.b. Predicción del equilibrio SLV y SLL para el sistema C1+C7. **a)** (arriba) predicción de EdE RKPR (zoom de Fig. 7.3); **b)** (abajo) predicción de EdE PR (zoom de Fig. 7.4). Cuadrado y círculos verdes vacíos: punto Q experimental y datos SLV respectivamente [169]; líneas continuas negras: locus crítico; líneas discontinuas magenta: locus LLV; línea punteada azul: locus SLL; líneas negras de trazo línea-punto-línea: locus SLV; triángulo vacío negro: punto triple del n-heptano (Tp); triángulo negro hacia arriba: UCEP; triángulo negro hacia abajo: LCEP; cuadrado negro vacío: punto cuádruple (Q).

Sistema C1+C8

Se obtiene un diagrama de comportamiento de fases *tipo F* según clasificación de Yamamoto y colaboradores [19] para mezclas binarias de metano con n-octano u otros n-alcenos más pesados que n-octano (Figs. 7.6 – 7.8), tal como se ha observado experimentalmente [170,171]. En el diagrama *tipo F*, existen dos ramas de la curva trifásica SLV. Cada rama termina en un CEP donde una fase fluida crítica está en equilibrio con una fase sólida pura, esos puntos se llaman 1st CEP y 2nd CEP (véase Fig. 2.13 de Capítulo 2). Recordemos que el 1st CEP aparece cuando una línea trifásica sólido-líquido-vapor intercepta el locus crítico que comienza en el punto crítico del compuesto liviano. En tanto que, el 2nd CEP aparece por la intersección del locus crítico que proviene del punto crítico del compuesto pesado con la línea SLV que comienza en el punto triple del compuesto pesado.

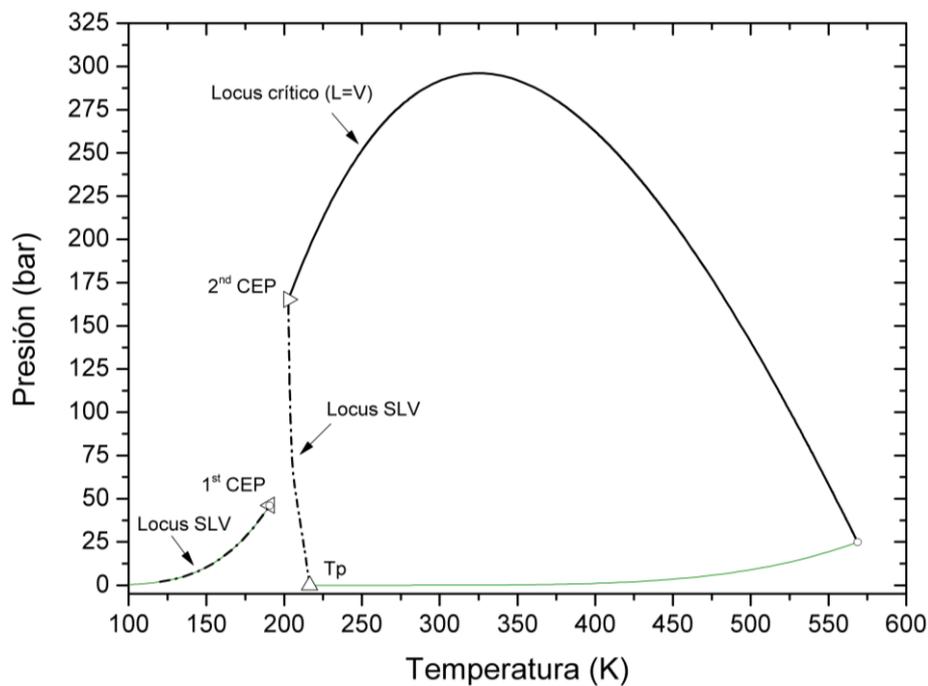


Figura 7.6. Predicción del comportamiento de fases global para el sistema C1+C8 con la EdE PR según correlaciones de Caps. 4 y 6. Líneas continuas verdes: curvas de presión de vapor de compuestos puros; líneas continuas negras: locus crítico; líneas negras de trazo línea-punto-línea: locus SLV; triángulo vacío negro: punto triple del n-eicosano (Tp); círculos vacíos negros: puntos críticos de compuestos puros; triángulo vacío hacia derecha: 2nd CEP; triángulo vacío hacia izquierda: 1st CEP.

A medida que aumenta el número de carbono del n-alceno pesado, el 1st CEP se acerca, en el plano presión-temperatura (PT), al punto crítico del metano y el locus SLV se acerca a la curva de presión de vapor del metano. Esto ocurre porque la solubilidad del n-alceno

en metano disminuye a medida que aumenta el número de carbono del n-alcano pesado en la mezcla binaria. Se puede observar que en la Fig. 7.6, la curva de presión de vapor del metano se superpone al locus SLV de menor temperatura para el sistema C1+C8 en el plano PT.

La Fig. 7.7 muestra los locus de equilibrio SLV predichos para el sistema de metano (C1) con n-octano (C8) con los modelos PR y RKPR y los datos experimentales disponibles en la literatura [170,171].

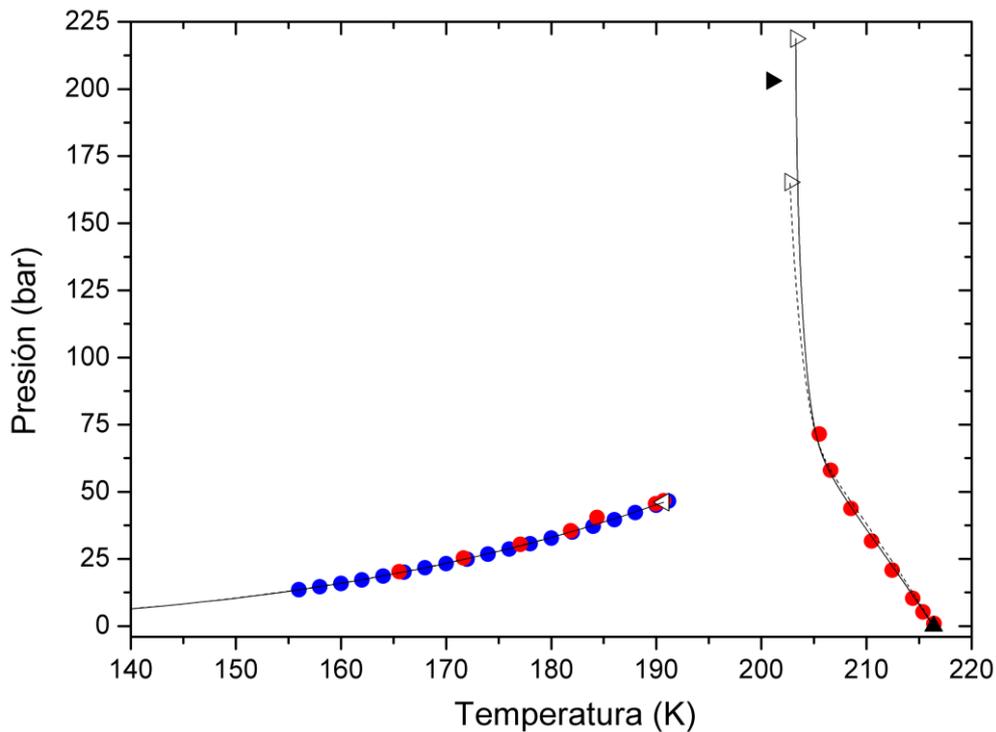


Figura 7.7. Predicción del equilibrio SLV para el sistema C1+C8. Círculos rojos: [171]; círculos azules: [170]; triángulo negro hacia la derecha: 2nd CEP experimental [178]; triángulo negro: punto triple del n-octano (Tp); triángulos negros vacíos hacia la derecha y hacia la izquierda: 2nd CEP y 1st CEP respectivamente predichos; líneas continuas negras: predicciones con EdE RKPR; líneas discontinuas negras: predicciones con EdE PR.

En la Fig. 7.7 se puede observar que ambas EdEs capturan adecuadamente el comportamiento cualitativo experimental prediciendo un diagrama *tipo F* para esta mezcla, existiendo un buen acuerdo con los datos experimentales SLV para ambos modelos, presentando valores globales de AAD% iguales a 0.1837 para PR y 0.1518 para RKPR (ver Tabla 7.1). Sin embargo, ambos modelos poseen limitaciones en la predicción cuantitativa de las coordenadas del 2nd CEP: la EdE RKPR sobre-predice la presión en

alrededor de 15 bar y la EdE PR sub-predice esta presión en alrededor 38 bar, observándose entonces una mayor desviación para la EdE con dos parámetros (PR)[13].

Sistema C1+C9

Se puede realizar un análisis similar a partir de las predicciones de los modelos PR y RKPR para el sistema binario metano (C1) + n-nonano (C9) expuestas en la Fig. 7.8. El comportamiento predicho también es de *tipo F* según Yamamoto y col.[19] y se observa un buen desempeño de ambos modelos comparando con la información experimental relevada [172]. Los resultados obtenidos para este sistema también son puramente predictivos, ya que al igual que el sistema C1+C7, no fue tenido en cuenta en el ajuste del parámetro de sólido Δv^{SL} (para más detalles consultar Tabla 6.4 de Capítulo 6). Los valores de desviaciones absolutas promedio porcentual (AAD%) global para los datos trifásicos son 0.4150 para PR versus 0.4911 para el modelo RKPR (ver Tabla 7.1).

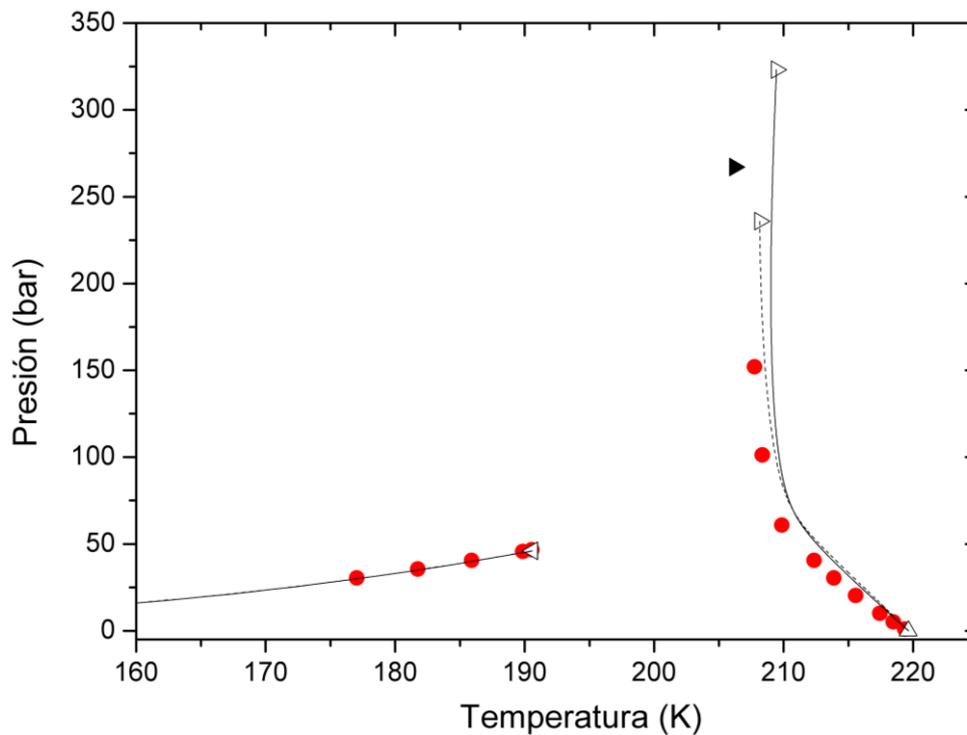


Figura 7.8. Predicción del equilibrio SLV para el sistema C1+C9. Círculos rojos: [172]; triángulo vacío negro: punto triple del n-nonano (Tp); triángulo negro hacia la derecha: 2nd CEP experimental [178]; triángulos negros vacíos hacia la derecha y hacia la izquierda: 2nd CEP y 1st CEP predichos respectivamente; líneas continuas negras: predicciones con EdE RKPR; líneas discontinuas negras: predicciones con EdE PR.

Evolución de serie C1+ n-alcános

Como se ha mencionado en la Sección 2.6.1 del Capítulo 2, a partir de las mezclas binarias compuestas por metano (C1) con n-octano (C8) en adelante y hasta el compuesto n-pentacontano (C50), el comportamiento global de fases observado experimentalmente es de *tipo F* [19]. Los modelos estudiados en esta tesis, las EdEs RKPR y PR asociadas a la expresión de la Ecs 3.35 y 3.36 del Capítulo 3, para la fugacidad del sólido, (con los parámetros especificados en los Caps. 4 y 6), predicen el comportamiento global de fases *tipo F* para estas mezclas binarias.

La Fig. 7.9 muestra la evolución del locus trifásico SLV que se extiende desde el punto triple del compuesto pesado hasta el 2nd CEP (denominado aquí como “locus SLV de alta temperatura”). Cabe mencionar que esta curva, que se inicia en el punto triple del compuesto pesado como de naturaleza SLV, se convierte gradual y continuamente en una rama de naturaleza SLL al elevarse marcadamente la presión, para finalizar en el 2nd CEP. A medida que evoluciona la serie de metano + n-alcános y debido a que el trazado de esta curva trifásica se va extendiendo hasta presiones cada vez mayores, la sección de tipo SLL de esta curva trifásica se hace relativamente más importante para los sistemas más asimétricos de la serie.

Para simplicidad en la lectura y comprensión de la Fig. 7.9, la rama SLV que se extiende desde el 1st CEP hacia bajas temperaturas para cada sistema no se incluye. Asimismo, cabe recordar que, como ya se mencionó previamente, a medida que aumenta el número de carbono del n-alcáno pesado en la mezcla binaria, el 1st CEP se aproxima al punto crítico del metano y el locus SLV se acerca a la curva de presión de vapor del metano, haciéndose indistinguibles ambas curvas en el plano presión-temperatura (PT).

Se puede observar en la Fig. 7.9 que ambos modelos pueden predecir el mínimo de temperatura observado experimentalmente para las curvas de equilibrio SLV de todos los binarios allí incluidos. Sin embargo, en los sistemas con mayor asimetría molecular, las EdEs PR y RKPR sub-predicen la presión del 2nd CEP y sobre-predicen la temperatura del 2nd CEP. En el caso de los sistemas C1 + C40 y C1 + C50, solo se encontró en la literatura información experimental del 2nd CEP. En el caso particular de C1 + C50, el modelo PR no predice la existencia del 2nd CEP al menos hasta presiones de 3000 bar. Cabe mencionar que la reproducción del 2nd CEP (así como del 1st CEP y del 3rd CEP) no

sólo va a depender de los parámetros del modelo del sólido, sino también dependerá del trazado del locus crítico dado por la respectiva EdE que describe las fases fluidas (asociada a los parámetros correspondientes).

Mientras que la Fig. 7.9 muestra las diferencias cualitativas en el desempeño de ambas EdEs para representar los equilibrios trifásicos SLV; la Tabla 7.1 presenta las diferencias cuantitativas en estas predicciones con ambos modelos, calculadas como desviaciones absolutas promedio porcentuales (AAD%) para la temperatura de saturación del equilibrio sólido-líquido-vapor. En general, ambos modelos representan correctamente el comportamiento experimental, sin embargo, cuando aumenta la asimetría del sistema binario, como el caso de C1+C24 en adelante, las desviaciones de la EdE RKPR resultan considerablemente menores con respecto a las reportadas para EdE PR.

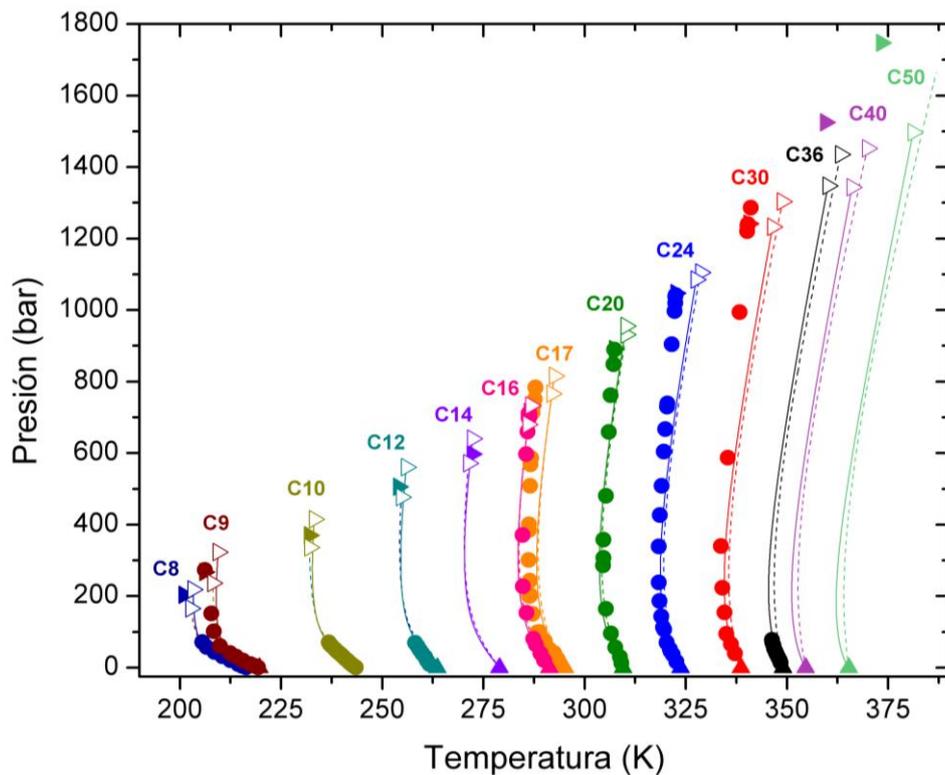


Figura 7.9. Evolución del equilibrio SLV de los sistemas binarios de la serie homóloga de metano con n-alcenos desde n-octano (C8) hasta n-pentacontano (C50). Datos experimentales: círculos negros [184] para C1+C36; círculos rojos [87] para C1+C30; círculos azules [86] para C1+C24; círculos verdes [73] para C1+ C20; círculos naranjas [99] para C1+C17; círculos fucsia [84] para C1+C16; círculos cian [97] para C1+C12; círculos amarillos oscuros [173] para C1+C10; círculos bordó [172] para C1+C9 y círculos azules oscuros [171] para C1+C8. Triángulos: temperaturas del punto triple del n-alceno pesado [45]. Triángulos hacia la derecha: 2nd CEP experimentales [178]. Triángulos vacíos hacia la derecha: 2nd CEP predichos con modelos PR y RKPR. Líneas continuas y discontinuas: ESLV predicho por EdE RKPR y PR respectivamente.

Si se analizan las columnas N_{data} de la Tabla 7.1, que corresponden al número de datos experimentales considerados en el cálculo de las AAD%, se puede observar que para algunos sistemas (C1+C6; C1+C9; C1+C16 y C1+C17) no coinciden para ambos modelos. Esto se debe al hecho de que, para las presiones experimentales más altas, no se predice un equilibrio SLV cuando la presión está por encima de la presión del 2nd CEP predicho por el modelo y, en consecuencia, no se puede calcular la desviación con respecto a la temperatura experimental de esos datos experimentales.

Las Tablas 7.2 y 7.3 muestran las desviaciones absolutas promedio porcentuales (AAD%) para la temperatura de saturación de los equilibrios sólido-líquido (SLE) y de los equilibrios sólido-vapor (SVE) respectivamente para los sistemas asimétricos binarios de los cuales se pudo relevar información experimental en la literatura. La Tabla 7.2 muestra que la AAD% en los cálculos de las temperaturas de saturación de los datos isopléticos del tipo SL para ambos modelos está entre 0.15 – 1.9% aproximadamente. La tendencia en ambos modelos es similar, mostrando resultados ligeramente mejores la EdE RKPR para los sistemas más asimétricos. La Tabla 7.3 muestra desviaciones ligeramente mayores cuando se consideran los datos isopléticos del tipo SV, obteniéndose desviaciones AAD entre 0.2 – 3% en temperatura de saturación. La tendencia similar se mantiene en ambos modelos, con la excepción de los sistemas C1 + C24 y C1 + C30 donde el modelo RKPR muestra valores de AAD% más bajos en comparación con la EdE PR.

Tabla 7.3. Desviaciones Absolutas Promedio Porcentuales (AAD%) calculadas para las temperaturas de saturación del equilibrio sólido-vapor de sistemas binarios compuestos por metano + n-alcanos considerando las predicciones de los modelos RKPR y PR (con los parámetros correlacionados en los Caps. 4 y 6) y los valores experimentales correspondientes.

Sistema	N_{iso}	Rango T (K)	Rango P (bar)	Ref.	N_{data}	AAD%	N_{data}	AAD%
					(PR)	PR	(RKPR)	RKPR
C1+C16	3	285.74 – 286.61	701.00 – 868.00	[84]	13	0.3565	11	0.2208
C1+C17	4	283.85 – 288.25	575.00 – 956.20	[99]	10	1.0926	10	1.7244
C1+C20	6	303.75 – 307.96	717.00 – 981.00	[73]	28	0.4393	28	0.7042
C1+C24	5	313.91 – 330.67	678.90 – 1939.60	[86]	48	2.1452	48	2.0354
C1+C30	2	340.39 – 346.85	1251.00 – 1931.00	[87]	15	3.0417	15	2.6263

$N_{data (PR)}$ and $N_{data (RKPR)}$: número de datos experimentales considerados en el cálculo de AAD% con la EdE PR y RKPR respectivamente.

Sistema C1+C16

La Fig. 7.10 muestra las predicciones del equilibrio SLV y también de los equilibrios SL y SV para el sistema binario metano (C1) + n-hexadecano (C16), junto a los datos experimentales correspondientes. En general, se observa que las isopletas sólido-líquido están bien representadas por ambos modelos PR y RKPR. Cuando la concentración del compuesto pesado disminuye (y pasa de un tipo de equilibrio sólido-líquido a uno de tipo sólido-vapor), se observan las mayores desviaciones en ambos modelos. Sin embargo, la EdE PR predice mejor el comportamiento experimental para el sistema C1 + C16 en comparación con el modelo RKPR (como se puede observar a partir de los valores AAD% de la Tabla 7.2 iguales a 0.1448 para la EdE PR versus 0.2151 para la EdE RKPR).

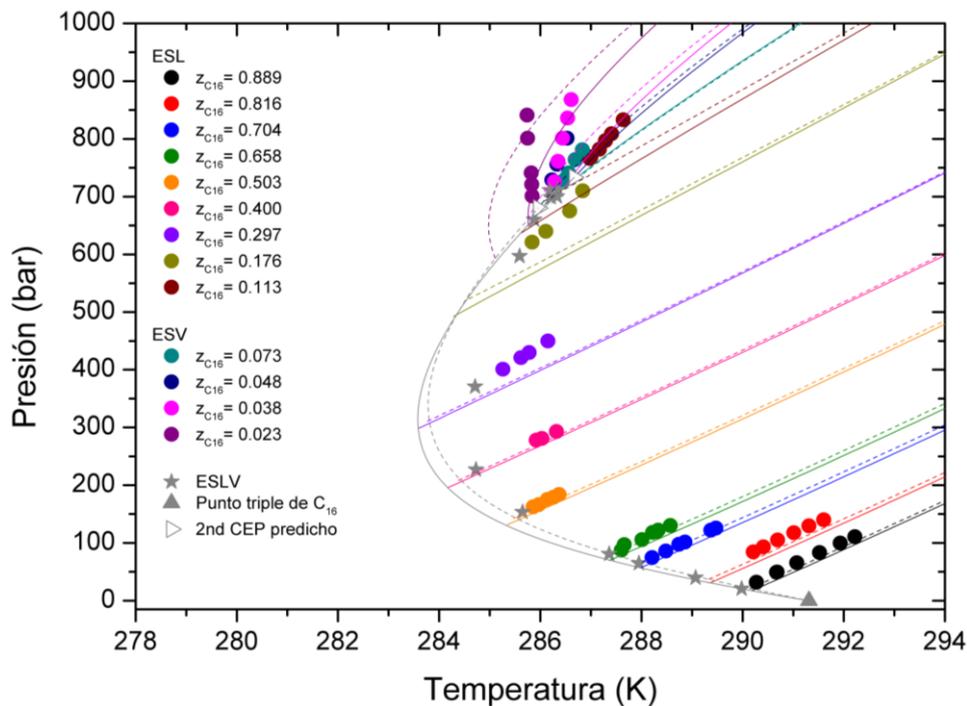


Figura 7.10. Predicciones del equilibrio SLV y de isopletas de equilibrio sólido-líquido (ESL) y sólido-vapor (ESV) para el sistema C1+C16 con las EdEs RKPR (líneas continuas) y PR (líneas discontinuas) según correlaciones de Caps. 4 y 6. Datos experimentales: círculos y estrellas grises [84]; triángulo gris: punto triple del n-hexadecano (Tp); triángulos grises vacíos hacia la derecha: 2nd CEP predichos por los modelos PR y RKPR.

La Fig. 7.11 es una ampliación de la figura anterior para permitir una mejor visualización de las predicciones de los equilibrios de tipo sólido-vapor. En esta figura se puede ver claramente que el modelo RKPR puede capturar la curvatura de las isopletas SV (aunque con algunas desviaciones) mientras que el modelo PR no puede reproducir estos patrones de comportamiento experimental correctamente. Esto se puede confirmar numéricamente

con los valores AAD% globales correspondientes de la Tabla 7.3 (0.3565 obtenido para el modelo PR versus 0.2208 para RKPR).

La Fig. 7.12 muestra la proyección temperatura versus composición del locus SLV de alta temperatura predicho por ambas EdEs para el sistema C1 + C16. Allí se puede observar para el caso particular de la isopleta con fracción molar de n-hexadecano de 0.073, que ambos modelos predicen condiciones de equilibrio sólido-líquido mientras que los datos experimentales son del tipo de equilibrio sólido-vapor (observar que la línea rosada de trazo continuo intercepta las curvas azules en la Fig. 7.12, mayores detalles en el epígrafe correspondiente). Por esta razón, estos datos isopléticos no se tuvieron en cuenta en los cálculos de la Tabla 7.3.

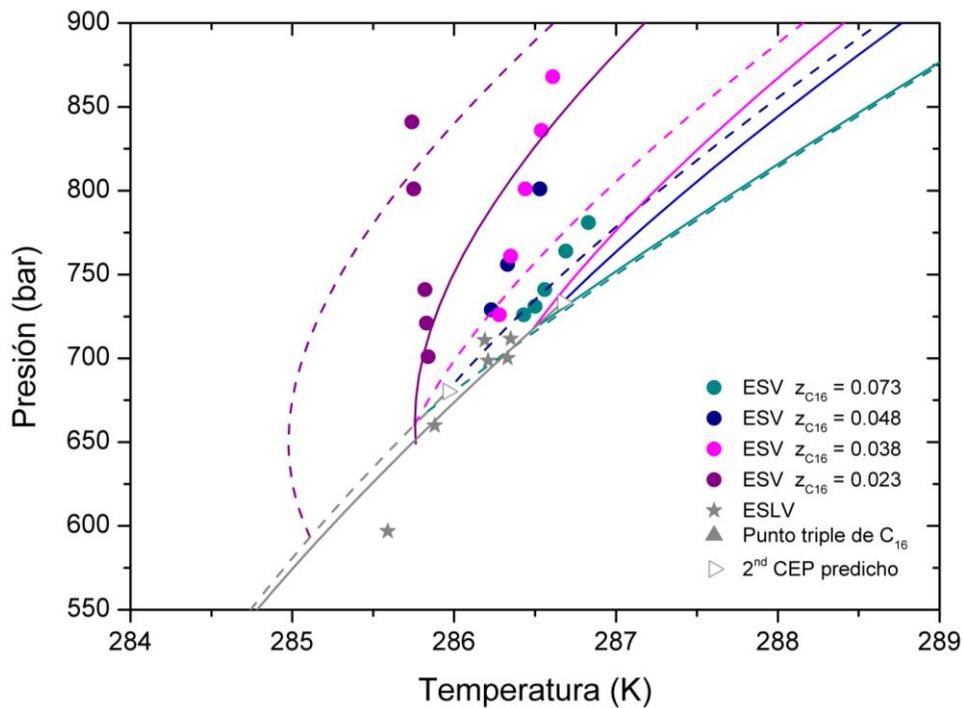


Figura 7.11. Ampliación de la Fig.7.10 donde es posible observar las isopletas de equilibrio sólido-vapor (SV) y las predicciones asociadas para el sistema binario C1 + C16 con las EdEs RKPR (líneas continuas) y PR (líneas discontinuas) según correlaciones de Caps. 4 y 6. Datos experimentales: círculos y estrellas grises [84]; triángulos grises vacíos hacia la derecha: 2nd CEP predichos por los modelos PR y RKPR.

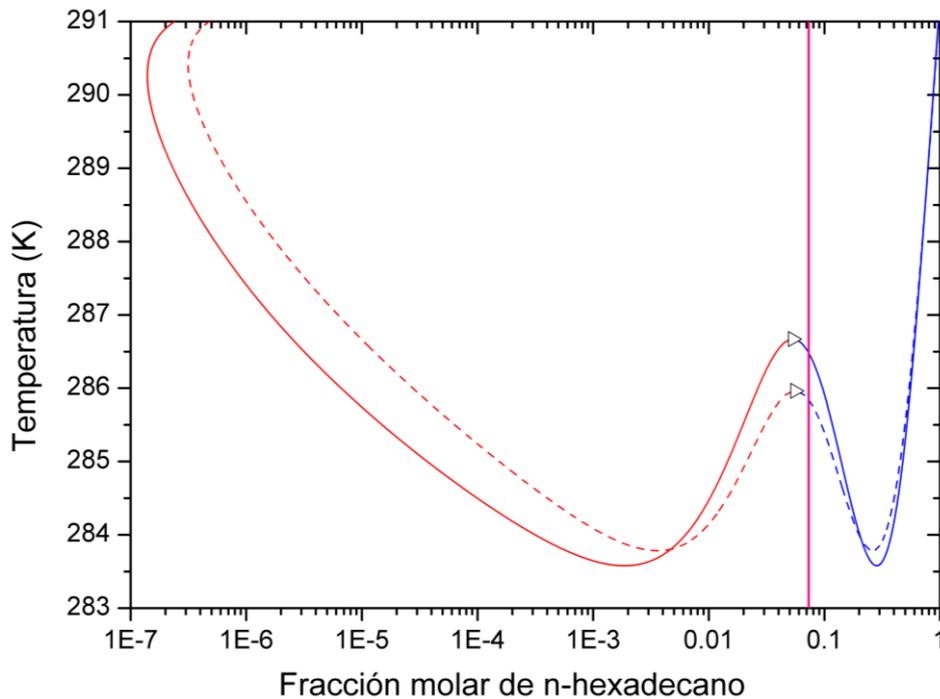


Figura 7.12. Proyección temperatura versus composición del locus SLV de alta temperatura para el sistema C1 + C16. Las líneas continuas azules y rojas representan las fases líquidas y vapor, respectivamente, predichas con EdE RKPR. Las líneas discontinuas azules y rojas representan fases líquidas y vapor, respectivamente, predichas con EdE PR. Los triángulos vacíos negros hacia la derecha representan los 2nd CEP predichos por ambos modelos. La línea de trazo continuo rosada representa la composición de isopleta con una fracción molar de 0.073 de n-hexadecano en fase fluida.

Sistema C1+C17

Otro sistema estudiado perteneciente a la serie homóloga de metano es la mezcla binaria compuesta por metano (C1) y n-heptadecano (C17). Los resultados de este sistema son puramente predictivos (Fig. 7.13) ya que no se tuvo en cuenta ningún dato experimental del equilibrio sólido-líquido-vapor ni de los equilibrios sólido-líquido en el ajuste del parámetro del modelo de sólido asociado a las mezclas (ver Tabla 6.4 de Capítulo 6). Los valores de AAD% para los datos SLV son 0.8541 con la EdE PR y 0.8213 con RKPR (según datos de Tabla 7.1) mientras que, tal como se ha observado para el sistema C1+C16, las desviaciones en los datos isopléticos SL son mayores en ambas EdEs, en este caso 1.5010 para PR y 1.5634 con EdE RKPR (véanse valores de Tabla 7.2).

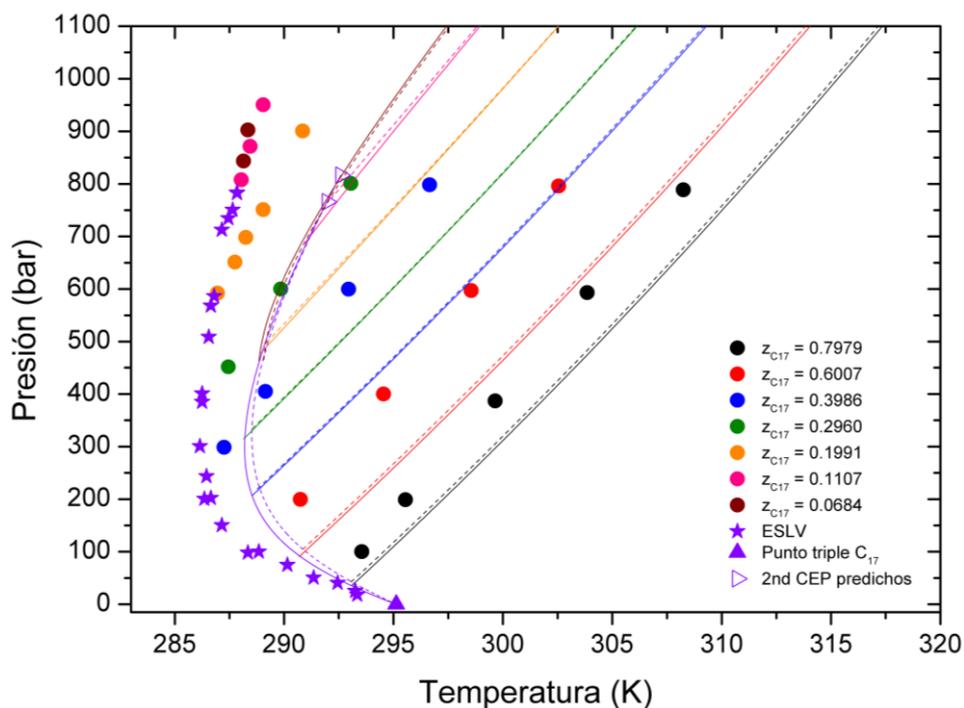


Figura 7.13. Predicciones del equilibrio SLV y de equilibrios isopléticos sólido-líquido (ESLV) para el sistema C1+C17 con las EdEs RKPR (líneas continuas) y PR (líneas discontinuas) según correlaciones de Caps. 4 y 6. Datos experimentales: círculos y estrellas violetas [99]; triángulo violeta: punto triple del n-heptadecano (Tp); triángulos violetas vacíos hacia la derecha: 2nd CEP predichos por los modelos PR y RKPR.

Sistema C1+C20

La Fig. 7.14 muestra las predicciones del equilibrio SLV y también de equilibrios isopléticos SL para el sistema binario metano (C1) + n-eicosano (C20). En general, se observa que las isoplejas sólido-líquido están bien representadas por ambos modelos PR y RKPR reportando un valor de AAD% igual a 0.3742 para PR y de 0.3835 para RKPR según Tabla 7.2. Cuando la concentración del compuesto pesado disminuye se observan las mayores desviaciones en ambos modelos. En tanto que el equilibrio sólido-líquido-vapor se encuentra mejor representado por la EdE PR obteniéndose un valor de AAD% de 0.1211 versus 0.1731 para RKPR (consultar valores en Tabla 7.1).

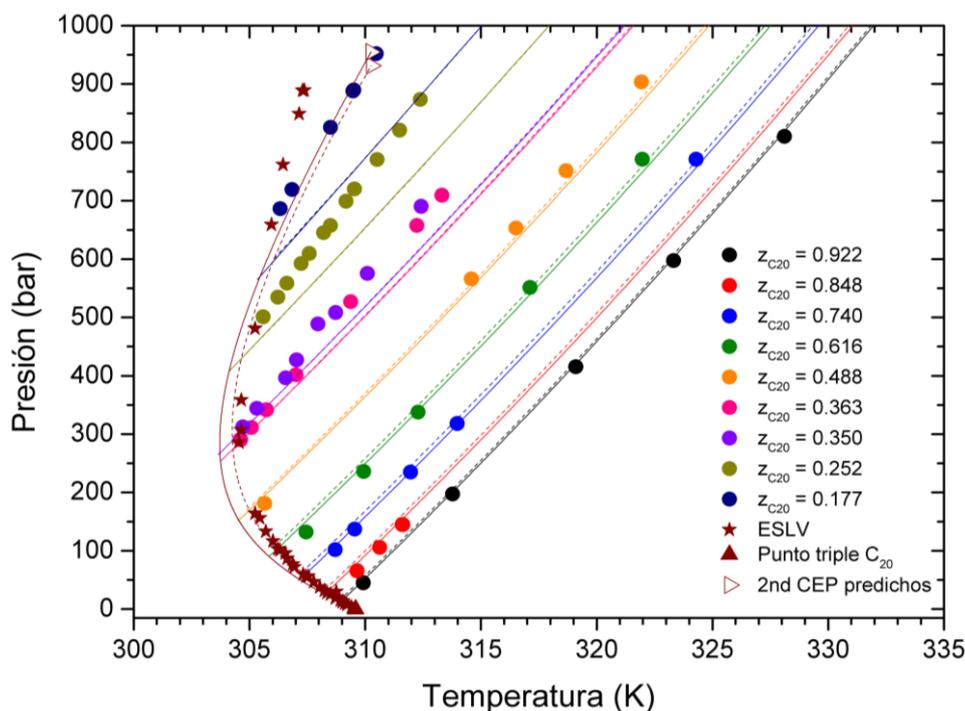


Figura 7.14. Predicciones del equilibrio SLV y de equilibrios isopléticos sólido-líquido (ESLV) para el sistema C1+C20 con las EdEs RKPR (líneas continuas) y PR (líneas discontinuas) según correlaciones de Caps. 4 y 6. Datos experimentales: círculos y estrellas bordó [73]; triángulo bordó: punto triple del n-heptadecano (Tp); triángulos bordó vacíos hacia la derecha: 2nd CEP predichos por los modelos PR y RKPR.

Sistema C1+C24

La Fig. 7.15 muestra las predicciones de los equilibrios SLV y SL para el sistema binario compuesto por metano (C1) y n-tetracosano (C24). Se puede observar en la Fig. 7.15, que el locus SLV de alta temperatura es claramente mejor predicho por la EdE RKPR que por la EdE PR. Esto también se confirma en la Tabla 7.1 con los valores AAD% (0.7828 para PR frente 0.5760 para RKPR). Con respecto a las predicciones de los equilibrios isopléticos sólido-líquido, también se observa que cuando la composición del compuesto pesado disminuye por debajo de $z_2 = 0.5$, ambos modelos muestran dificultades para representar adecuadamente esos equilibrios. Aunque se observan importantes desviaciones cuantitativas en la predicción de los equilibrios isopléticos para ambos modelos (1.2480 AAD% para PR y 1.2212 AAD% para RKPR EoS), el comportamiento cualitativo general se captura correctamente.

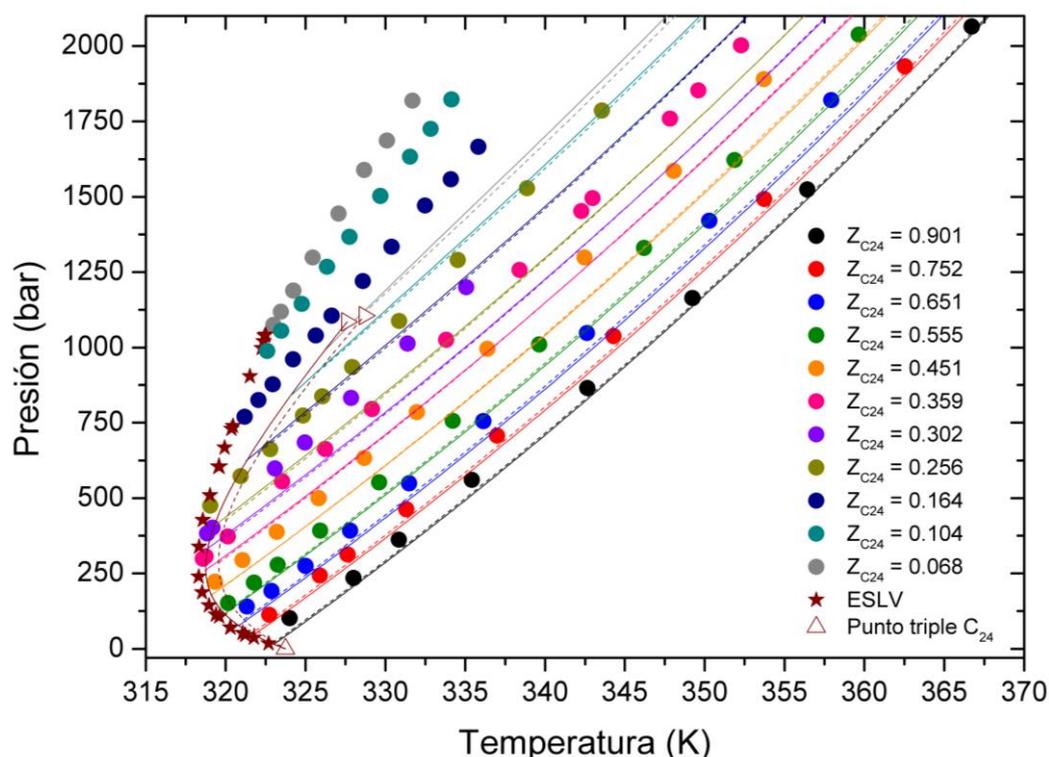


Figura 7.15. Predicciones del equilibrio SLV y de equilibrios isopléticos sólido-líquido (ESL) para el sistema C1+C24 con las EdEs RKPR (líneas continuas) y PR (líneas discontinuas) según correlaciones de Caps. 4 y 6. Datos experimentales: círculos [86] y estrellas bordó [178]; triángulo vacío bordó: punto triple del n-tetracosano (Tp); triángulos bordó vacíos hacia la derecha: 2nd CEP predichos por los modelos PR y RKPR.

Sistema C1+C30

Las Figs. 7.16 – 7.17 muestran las predicciones de los equilibrios SLV y SL para el sistema binario metano (C1) + n-triacontano (C30). En particular, la Fig. 7.16 muestra las predicciones de PR y RKPR con los parámetros correlacionados en el Capítulo 6 (C1, C3 y Δv^{SL}), mientras que la Fig. 7.17 presenta las predicciones de ambas EdEs cuando el parámetro Δv^{SL} se ajusta individualmente para el sistema C1+C30 considerando los datos los de equilibrio SL disponibles para el sistema (ver Tabla 6.3). De la Fig. 7.17 se puede notar que, cuando el parámetro Δv^{SL} se ajusta para este sistema individual, se logra mejorar las predicciones del equilibrio SL (especialmente de aquellas isopletas con baja concentración de n-triacontano), pero las predicciones del equilibrio SLV se ven afectadas. Cabe mencionar, que para desarrollar la correlación general mostrada en la sección 6.2.2 del Capítulo 6, sólo se consideraron 30 datos correspondientes al sistema C1+C30 (ver Tabla 6.4) de un total de 283 datos utilizados en ese ajuste. Esto revela, por una parte, el hecho de que cuando se desarrolla una correlación de parámetros aplicable

a un gran número de casos, en general no es posible obtener el mismo rendimiento que cuando se ajustan los parámetros para un sistema y tipo de datos en particular. Pero también, a partir de los resultados obtenidos para este caso particular, observamos que otras estrategias podrían emplearse al momento de formular la función objetivo, por ejemplo, considerando la reproducción del mínimo de la SLV. Aunque tales estrategias están más allá del interés de nuestro análisis en la presente tesis (ya que pretendemos correlacionar series completas), las mismas podrían mejorar aún más las predicciones cuando se ajusta un sistema individual como en este caso.

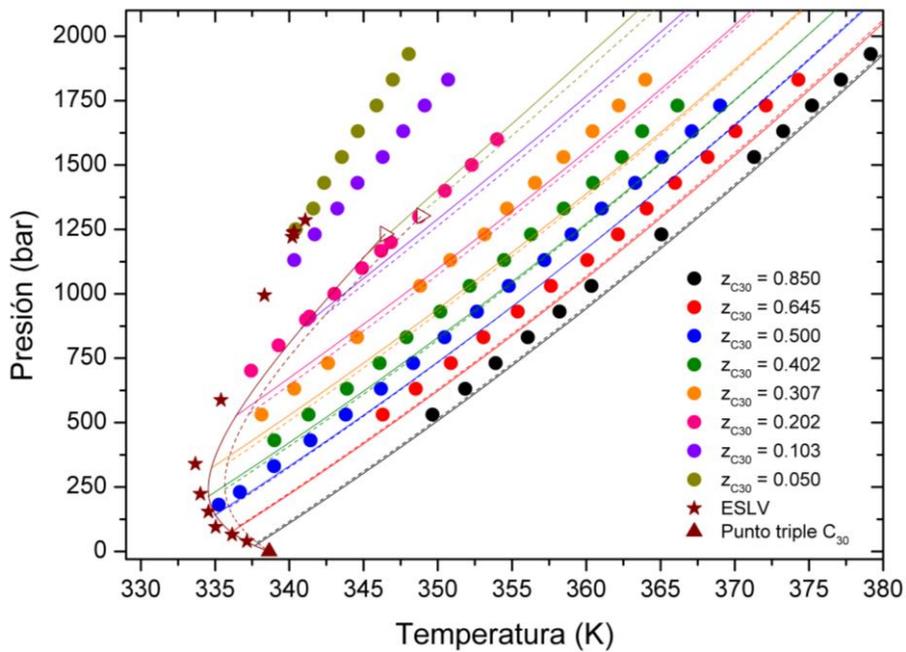


Figura 7.16. Predicciones del equilibrio SLV y de equilibrios isopléticos sólido-líquido (ESL) para el sistema C1+C30 con las EdEs RKPR (líneas continuas) y PR (líneas discontinuas) según correlaciones de Caps. 4 y 6. Datos experimentales: círculos y estrellas bordó [87]; triángulo vacío bordó: punto triple del n-triacontano (T_p); triángulos bordó vacíos hacia la derecha: 2nd CEP predichos por los modelos PR y RKPR.

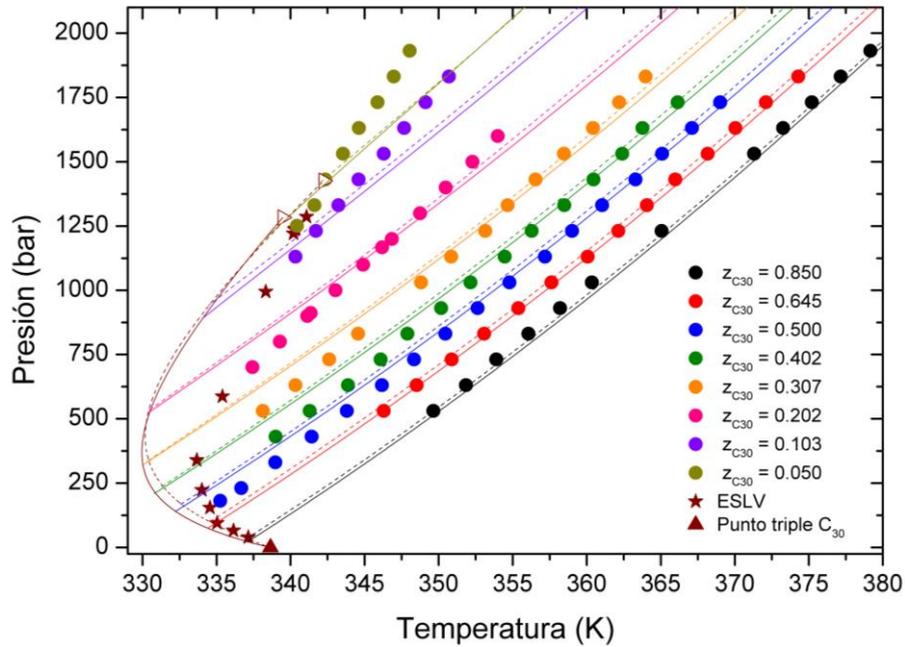


Figura 7.17. Predicciones del equilibrio SLV y de equilibrios isopléticos sólido-líquido (ESLV) para el sistema C1+C30 con las EdEs RKPR (líneas continuas) y PR (líneas discontinuas) ajustadas individualmente. Datos experimentales: círculos y estrellas bordó [87]; triángulo vacío bordó: punto triple del n-triacontano; triángulos bordó vacíos hacia la derecha: 2nd CEP predichos por los modelos PR y RKPR. Valores ajustados para el sistema: PR $\Delta v^{SL} = -0.0480$. RKPR $\Delta v^{SL} = -0.0630$.

Sistema C1+C36

El último sistema perteneciente a la serie del cual se encontró información experimental SLV en la literatura es el formado por metano (C1) y n-hexatriacontano (C36). Se observa un excelente desempeño del modelo RKPR presentando tanto cualitativamente como cuantitativamente mejores predicciones respecto de las obtenidas con la EdE PR (Fig. 7.18). El valor de AAD% de los datos trifásicos es 0.2828 para EdE PR versus 0.0486 para la EdE RKPR (según Tabla 7.1)

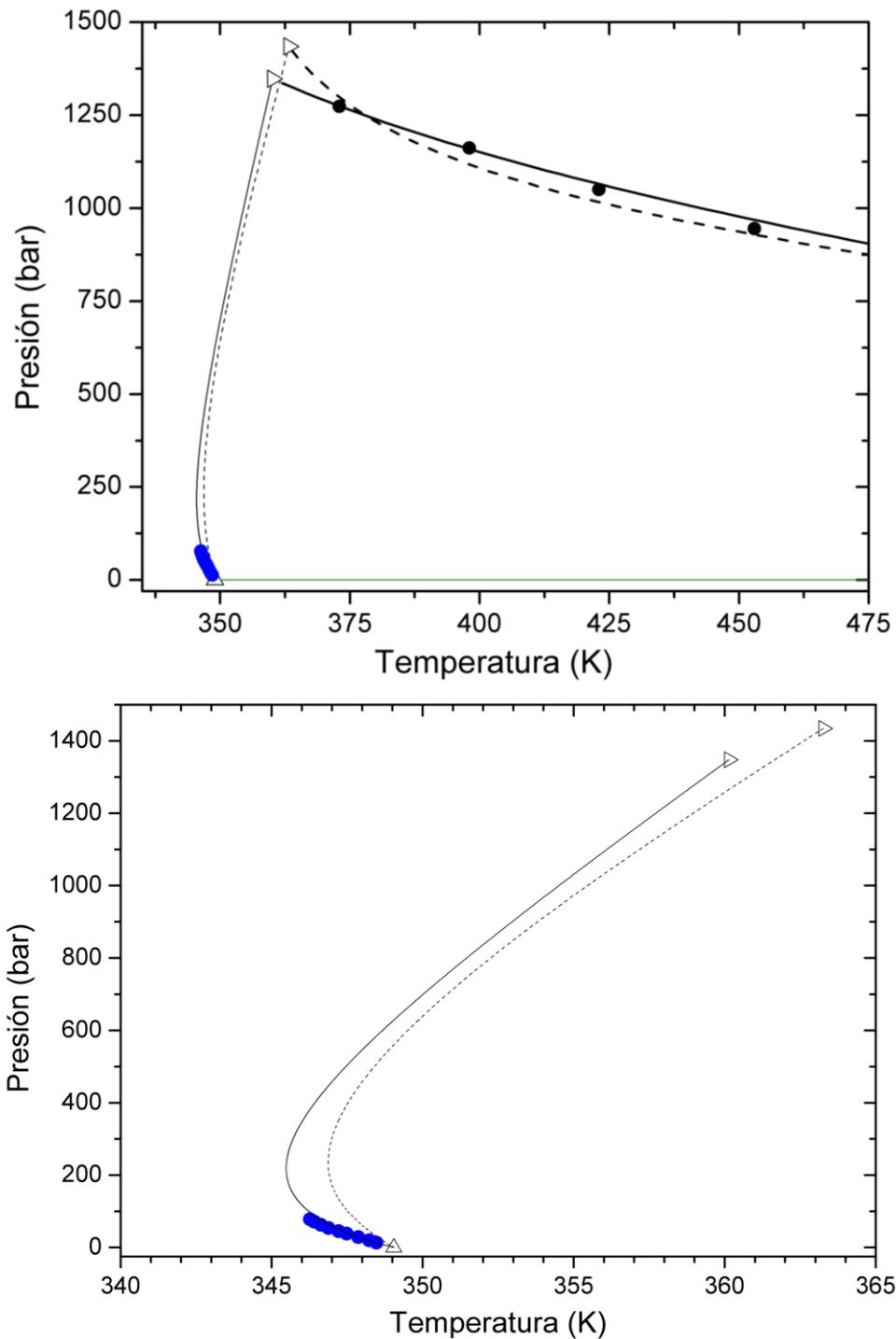


Figura 7.18. Predicciones del equilibrio SLV para el sistema C1+C36 con las EdEs RKPR (líneas continuas) y PR (líneas discontinuas). Datos experimentales: círculos azules [184]; círculos negros puntos críticos experimentales extraídos de Marteau et al., 1998; triángulo vacío negro: punto triple del n-hexatriacontano (T_p); triángulos negros vacíos hacia la derecha: 2nd CEP predichos por los modelos PR y RKPR.

7.4. Conclusiones

En este capítulo se presentaron los resultados de las predicciones de los equilibrios que implican la formación de fases sólidas puras en mezclas binarias de metano y n-alcenos más pesados. Para modelar las fases fluidas, se consideraron las EdEs PR y RKPR, y se utilizó una expresión adicional para el cálculo de la fugacidad del compuesto pesado sólido puro.

Las predicciones realizadas en este trabajo para la serie homóloga metano + n-alceno no son el resultado de ajustes de sistemas binarios individuales. Para PR y RKPR utilizamos los parámetros de interacción binaria correlacionados en esta tesis [13](Capítulo 4) para todos los pares posibles de alcanos normales. Los parámetros del modelo de la fugacidad de la fase sólida se ajustaron a datos experimentales de n-alcenos puros (considerando la información de 27 n-alcenos, de C8 a C60, según sección 6.2.1 de Cap. 6), y a datos experimentales binarios de las series homólogas de metano, etano y propano con n-alcenos más pesados (considerando datos de 13 sistemas binarios, Ver Capítulo 6).

En general, se observó un buen desempeño cualitativo de ambas EdEs para reproducir el comportamiento global de fases de las mezclas binarias de esta serie homóloga, pero el modelo PR presenta un cambio en el tipo de comportamiento predicho para C1 + C7 difiriendo con el observado experimentalmente. Las predicciones de ambos modelos tienden a mostrar desviaciones cuantitativas más altas a presiones elevadas cuando aumenta la asimetría del sistema binario (es decir, desde C1+C24 en adelante), pero las desviaciones obtenidas con la EdE RKPR resultan considerablemente más bajas con respecto a las observadas para PR.

Capítulo 8. Modelado termodinámico del equilibrio fluido-sólido de mezclas binarias formadas por etano o propano + n-alcanos

8.1. Introducción

De manera análoga a los resultados presentados en el capítulo 7 para la serie homóloga de metano con n-alcanos, aquí se estudia sistemáticamente el comportamiento de fases de las series binarias homólogas de etano y propano con n- alcanos más pesados y se analizan los patrones del comportamiento predichos por los modelos propuestos, comparándolos con los experimentales disponibles de la literatura.

8.2. Metodología

Las predicciones del comportamiento de fases de las mezclas consideradas en el presente capítulo emplean, para el modelado de fases fluidas, las EdEs PR o RKPR asociadas a los parámetros ajustados en el Capítulo 4; en tanto que para las fases sólidas se considera la expresión matemática desarrollada en el Capítulo 3 (Ecs. 3.35 y 3.36) asociada a los parámetros determinados en el Capítulo 6. Cabe recordar que los mencionados parámetros (asociados a los modelos para fases fluidas y para fases sólidas) no surgen del ajuste de datos de equilibrio para sistemas individuales, sino de correlacionar información experimental para series homólogas completas, tal como se detalla en los Capítulos 4 y 6. Para el cálculo de los diagramas de fases de sistemas binarios mostrados en este capítulo, se emplearon los procedimientos detallados en el Capítulo 7.

8.3. Resultados y discusión

8.3.1. Serie etano + n-alcenos

A continuación se presentan y analizan las predicciones de los comportamientos de fases de los sistemas pertenecientes a la serie homóloga de etano con n-alcenos superiores de los cuales se dispone información experimental, pudiendo esta ser del equilibrio sólido-líquido-vapor (SLV), del equilibrio sólido-líquido-líquido (SLL) y/o de isopletras de tipo sólido-líquido (SL).

Sistema C2+C20

La Fig. 8.1, muestra la predicción del comportamiento de fases del sistema etano (C2) + n-eicosano (C20) con la EdE RKPR y la Fig. 8.3 la predicción equivalente pero con la EdE PR según correlaciones presentadas en Capítulos 4, 6 y 7. Se encuentra que según el modelo PR, el sistema tiene un comportamiento de tipo *B* (ver Fig. 2.9 de Capítulo 2) de acuerdo a la clasificación de Yamamoto y col. [19]; sin embargo con el modelo RKPR se observa un comportamiento de tipo *B modificado* ya que se pudo detectar la presencia de un punto cuádruple (Q) del tipo sólido-líquido-líquido-vapor a una temperatura de 139.96 K y 0.041 bar (con la fase sólida formada por C20 puro). De acuerdo a la evidencia experimental, este sistema presenta un comportamiento de tipo *B* (consultar Tabla 2.2 de Capítulo 2) según la clasificación adoptada como referencia en esta tesis. El comportamiento de *tipo B* posee un punto Q a bajas temperaturas y presiones, pero las fases presentes en ese punto son sólido1-sólido2-líquido-vapor, indicando que tanto el compuesto liviano (1) como el compuesto pesado (2) forman una fase sólida pura (Fig. 2.9 de Capítulo 2). En esta tesis, no se ha considerado la aparición del sólido liviano puro (sólido1) con lo cual no resulta posible la aparición de este último tipo de punto Q.

Este sistema binario presenta un locus crítico que comienza con el punto crítico del n-eicosano y termina en un punto crítico terminal inferior (LCEP); un locus crítico que comienza en el punto crítico del etano (a 305.32 K y 48.72 bar) y termina en el punto crítico terminal superior (UCEP), con coordenadas de 306.22 K y 49.48 bar, donde también termina un locus líquido-líquido-vapor (LLV).

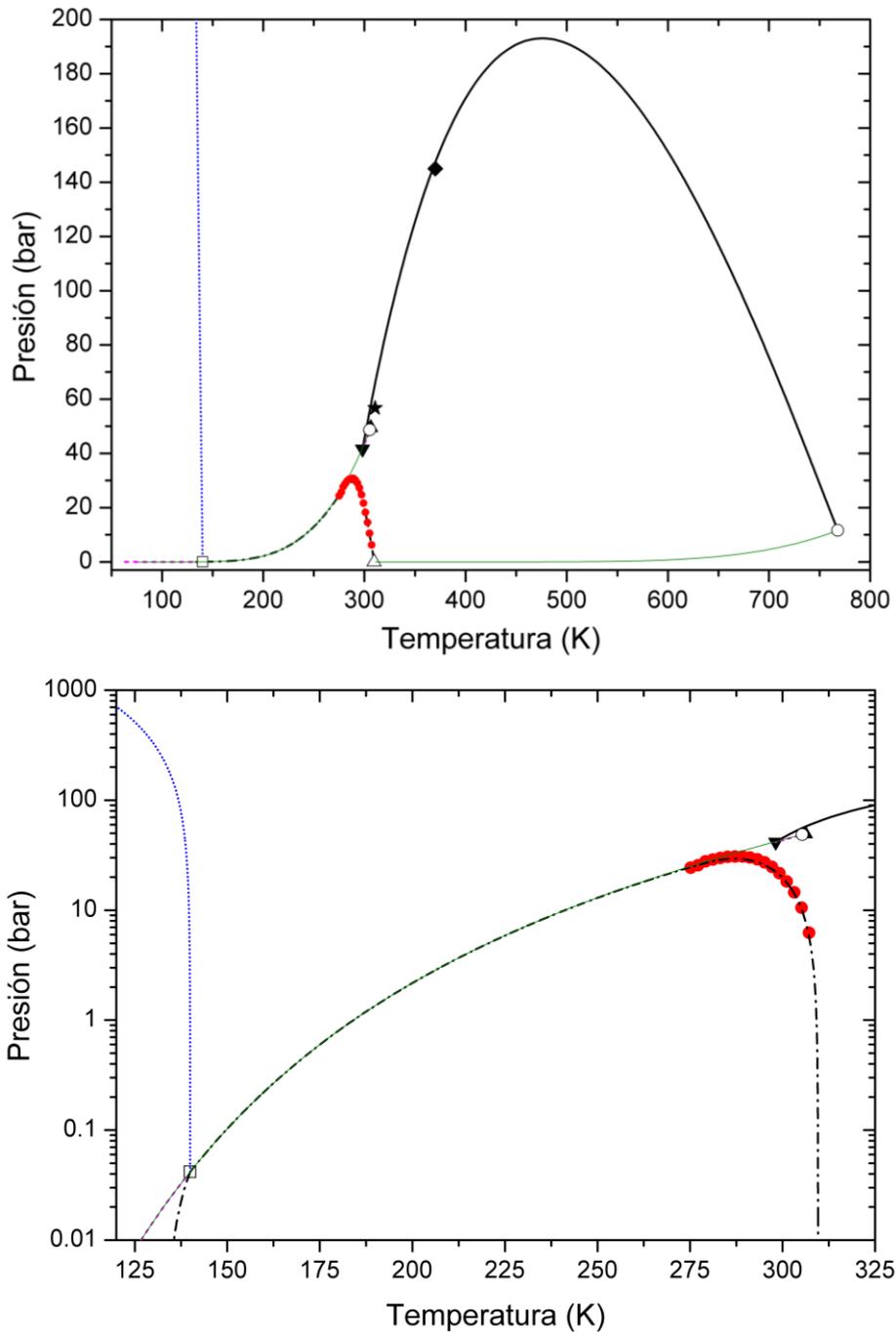


Figura 8.1. Predicción del comportamiento de fases global del sistema C2+C20 con EdE RKPR según correlaciones de Caps. 4 y 6. Círculos rojos: datos experimentales SLV[175]. Puntos críticos experimentales: Rombo negro: Peters et al., 1987; Estrella negra: Kohn 1966; Líneas continuas verdes: curvas de presión de vapor de compuestos puros; líneas continuas negras: locus crítico; líneas discontinuas magenta: locus LLV; línea punteada azul: locus SLL; líneas negras de trazo línea-punto-línea: locus SLV; triángulo vacío negro: punto triple del n-eicosano; círculos vacíos negros: puntos críticos de compuestos puros; triángulo negro hacia arriba: UCEP; triángulo negro hacia abajo: LCEP; cuadrado negro vacío: punto cuádruple.

Desde el punto triple del n-eicosano (a 309.58 K) se predice un equilibrio de tipo sólido-líquido-vapor (SLV) que termina en el punto cuádruple (Q) a bajas temperaturas

mencionado anteriormente (ver Fig. 8.1). Desde este punto Q (con coordenadas 139.96 K y 0.041 bar), salen otras 3 líneas trifásicas (además de la SLV antes mencionada): una de ellas de tipo sólido-líquido-líquido (SLL), que va hacia altas presiones, otra curva trifásica de tipo SLV y por último un locus LLV, ambas líneas descienden hacia bajas temperaturas y presiones.

Si consideráramos únicamente el comportamiento fluido-fluido, la EdE RKPR predice un comportamiento de *tipo IV* (Fig. 2.5 en el Capítulo 2) según van Konynenburg & Scott clasificación adoptada en esta tesis [18]; sin embargo la aparición del sólido inestabiliza completamente la línea crítica de tipo líquido-líquido (LL), de acuerdo a lo obtenido mediante el análisis de la *tpd* (comentarios al respecto se pueden consultar en Sección 7.2 del Capítulo 7). Asimismo, se estableció que la línea trifásica LLV, que en el comportamiento *tipo IV* existe desde el UCEP y desciende a bajas temperaturas, permanece estable sólo en el rango de temperatura que se extiende desde el punto cuádruple detectado (139.96 K) hacia bajas temperaturas. Es decir, el tramo de la LLV a temperaturas superiores a la del punto Q resulta inestable por la aparición del equilibrio trifásico (SLV) que involucra a la fase sólida pura de n-eicosano. Esto puede visualizarse con más detalle en la Fig. 8.2, donde se muestra el comportamiento global de fases predicho con la EdE RKPR y en color rojo se destacan únicamente los tramos predichos por el modelo RKPR que son inestables frente a la aparición del sólido puro.

Asimismo, las Figs. 8.3 y 8.4 muestran los valores de logaritmo de fugacidad versus temperatura para todos los puntos del locus LLV (que va desde el LCEP hasta el UCEP) obtenido para el sistema C2+C20. Se encuentran graficados el logaritmo de la fugacidad de n-eicosano en la fase fluida en el equilibrio LLV y el logaritmo de la fugacidad del n-eicosano como sólido puro (a la misma temperatura y presión que el la calculada para el equilibrio LLV). Allí se puede observar cómo, luego del análisis de la *tpd*, se determina que la fase estable (la de menor valor de fugacidad) es la fase fluida respecto de la fugacidad del sólido puro (2) en el rango de la temperatura del locus LLV que va desde el LCEP (298.16 K) hasta el UCEP (306.22 K) (Ver Fig. 8.3).

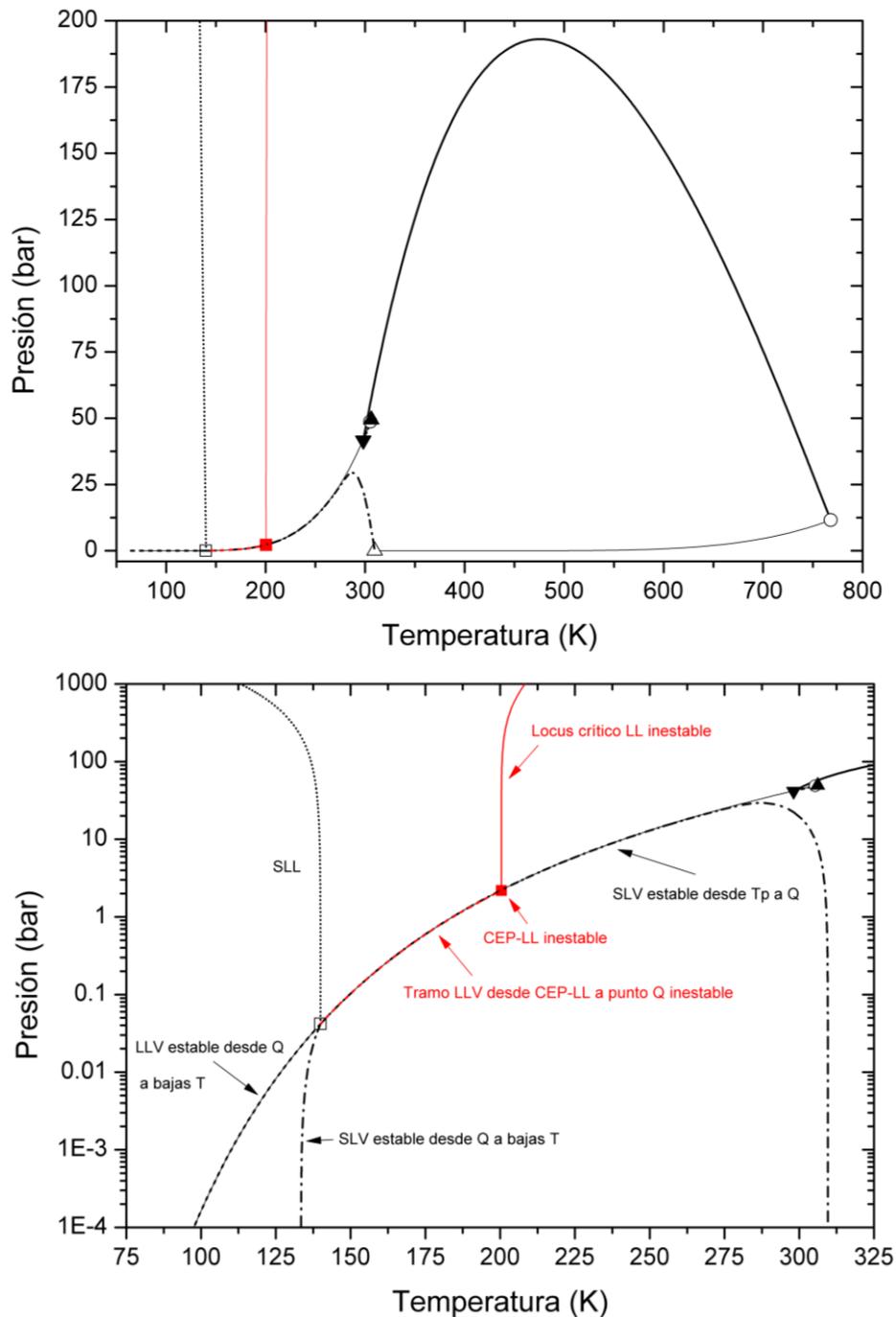


Figura 8.2. Comparación de tramos estables e inestables en la predicción del comportamiento de fases global del sistema C2+C20 con EdE RKPR según correlaciones de Caps. 4 y 6. Líneas de color rojo: tramos inestables frente a la aparición de la fase sólida pura de n-eicosano; Líneas negras: locus estables. Líneas continuas negras de trazo fino: curvas de presión de vapor de compuestos puros; líneas continuas negras de trazo grueso: locus crítico; líneas discontinuas negras: locus LLV; línea punteada negra: locus SLL; líneas negras de trazo línea-punto-línea: locus SLV; triángulo vacío negro: punto triple del n-eicosano; círculos vacíos negros: puntos críticos de compuestos puros; triángulo negro hacia arriba: UCEP; triángulo negro hacia abajo: LCEP; cuadrado rojo: CEP-LL inestable; cuadrado negro vacío: punto cuádruple.

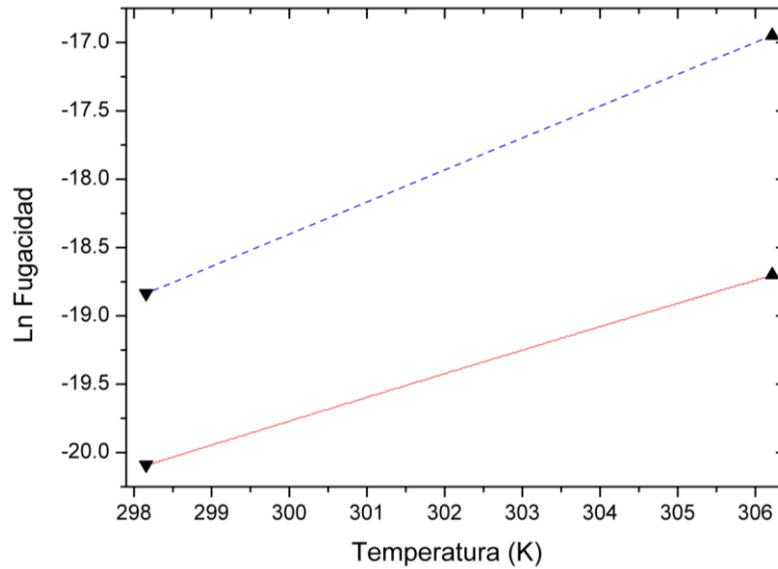


Figura 8.3. Valores de logaritmo de fugacidad versus temperatura para todos los puntos del locus LLV que va desde el LCEP (triángulo negro hacia abajo) hasta el UCEP (triángulo negro hacia arriba) obtenido para el sistema C2+C20. Línea roja continua: logaritmo de fugacidad de n-eicosano en fase fluida (en el equilibrio LLV), estable en todo el rango de análisis; Línea azul punteada: logaritmo de fugacidad del n-eicosano como sólido puro (a la misma temperatura y presión que la calculada para el equilibrio LLV) que es inestable frente a la fugacidad de la fase fluida. Cálculos realizados con EdE RKPR según correlaciones de Caps. 4 y 6.

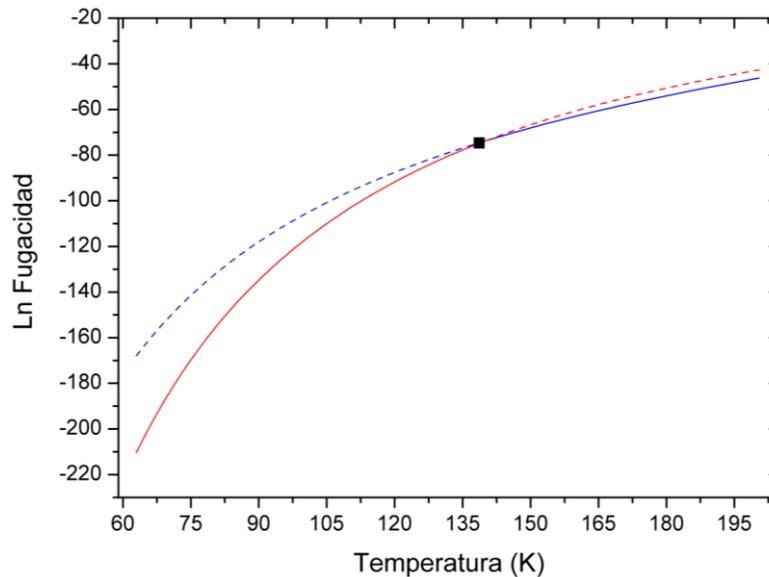


Figura 8.4. Valores de logaritmo de fugacidad versus temperatura para todos los puntos del locus LLV (que va desde UCEP hacia bajas temperaturas, ver Fig 8.2) obtenido para el sistema C2+C20. Línea roja: logaritmo de fugacidad de n-eicosano en fase fluida (en el equilibrio LLV); Línea azul: logaritmo de fugacidad del n-eicosano como sólido puro (a la misma temperatura y presión que el la calculada para el equilibrio LLV); Líneas de trazo punteado: tramos inestables; Cuadrado negro: punto cuádruple. Cálculos de fugacidades con EdE RKPR según correlaciones de Caps. 4 y 6.

En la Fig. 8.2 se puede corroborar que el tramo inestable del segundo locus líquido-líquido-vapor (línea de color rojo en la Fig. 8.2) se extiende desde el punto cuádruple detectado a 139.96 K hasta el CEP predicho (donde comenzaría la línea crítica LL, pero que es completamente inestable luego del análisis *tpd*) a 200.45 K. Mientras que el tramo estable del locus LLV se extiende desde el punto Q hacia bajas temperaturas. Este análisis se confirma con la Fig. 8.4, en donde se muestran los valores de las fugacidades y cómo desde bajas temperaturas hasta el punto cuádruple, la fugacidad del compuesto pesado en fase fluida (línea roja de trazo continuo) es menor que la del sólido (siendo entonces estable la fase fluida) y desde este punto Q hacia el punto CEP-LL, la fugacidad del sólido (línea azul de trazo continuo) posee menores valores al compararse con la fugacidad del n-eicosano en fase fluida.

La Tabla 8.1 muestra los puntos invariantes del sistema (calculados con los modelos PR y RKPR según correlaciones y procedimientos detallados en los Caps. 4, 6 y 7) y la estabilidad relativa de los locus trifásicos o críticos LL frente a la formación de una fase sólida pura del compuesto pesado para la serie homóloga de etano (C2) + n-alcanos. Cabe aclarar que esta tabla (junto con las Figs. 8.2 – 8.4 correspondientes al sistema C2+C20 con la EdE RKPR) resume el análisis de estabilidad que fue realizado para todos los sistemas de las series homólogas estudiadas en esta tesis: metano, etano y propano con n-alcanos.

Tabla 8.1. Coordenadas en temperatura (K) y presión (bar) de puntos invariantes (estables e inestables) calculados para la serie C2 + n-alcanos predichos con la EdE RKPR y PR según tipo de comportamiento global de fases considerando la aparición de una fase sólida pura del compuesto pesado.

Puntos especiales predichos	EdE RKPR		EdE PR	
	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)
Sistema C2+C20				
Punto UCEP	306.22	49.48	307.51	50.61
Punto LCEP	298.16	41.60	305.06	47.95
Punto CEP-LL	200.45*	2.19*	158.93*	0.20*
Punto cuádruple (Q)	139.96	0.04	No se detecta	No se detecta
Sistema C2 + C22				
Punto UCEP	305.84	49.16	306.90	50.07
Punto LCEP	294.89	38.86	302.78	45.76
Punto CEP-LL	207.92*	3.02*	179.33*	0.75*
Punto cuádruple (Q)	143.77	0.06	144.23	0.06
Sistema C2+C23				
Punto UCEP	305.65	49.00	306.50	49.73
Punto LCEP	290.99*	35.72	300.15	43.32
Punto 3 rd CEP	293.90	42.12	-	-
Punto CEP-LL	212.61*	3.66*	185.81*	1.08*
Punto cuádruple (Q1)	294.48	38.64	-	-
Punto cuádruple (Q2)	145.03	0.07	145.19	0.06
Sistema C2 + C24				
Punto UCEP	305.54	48.91	306.26	49.53
Punto LCEP	287.89*	33.37*	298.03*	41.43*
Punto 3 rd CEP	297.67	54.65	300.94	47.72
Punto CEP-LL	217.21*	4.37*	193.15*	1.56*
Punto cuádruple (Q1)	299.48	43.12	301.51	44.75
Punto cuádruple (Q2)	146.30	0.07	144.44	0.06
Sistema C2+C28				
Punto UCEP	305.37*	48.76*	305.75*	49.09*
Punto LCEP	270.59*	22.26*	288.19*	33.46*
Punto CEP-LL	240.75*	9.77*	218.70*	4.63*
Punto 1 st CEP	305.34	48.74	305.49	48.87
Punto 2 nd CEP	310.56	99.39	315.10	91.84
Punto cuádruple (Q1)	No se detecta	No se detecta	146.29	0.07

*Inestable frente a la aparición de la fase sólida pura del compuesto pesado luego de realizar el análisis de la *tpd*

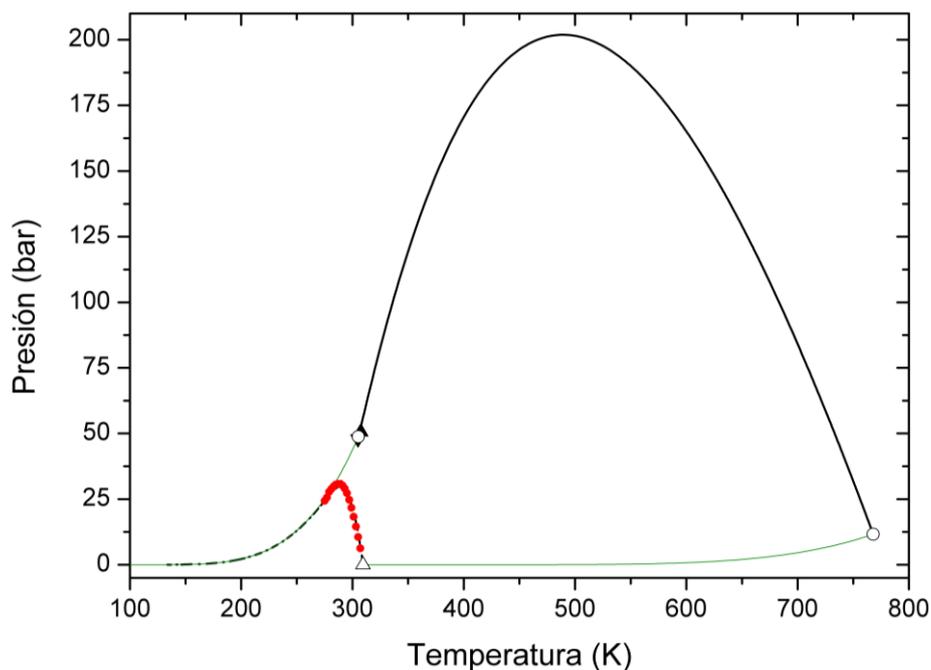


Figura 8.5. Predicción del comportamiento de fases global del sistema C2+C20 con modelo PR según correlaciones Caps. 4 y 6. Círculos rojos: datos experimentales SLV[102]. Líneas continuas verdes: curvas de presión de vapor de compuestos puros; líneas continuas negras: locus crítico; líneas discontinuas magenta: locus LLV; líneas negras de trazo línea-punto-línea: locus SLV; triángulo vacío negro: punto triple del n-eicosano; puntos vacíos negros: puntos críticos de compuestos puros; triángulo negro hacia arriba: UCEP; triángulo negro hacia abajo: LCEP.

Un análisis similar pudo realizarse con la predicción del comportamiento fluido-fluido predicho por de la EdE PR para el sistema C2 + C20 (Fig. 8.5), donde también se obtuvo un diagrama de *tipo IV* con una línea crítica LL completamente inestable, sin embargo a diferencia de lo analizado con el modelo RKPR, en este caso, la línea trifásica LLV de baja temperatura resulta completamente inestable con el modelo PR por la aparición de n-eicosano sólido puro, lo cual se corresponde con un comportamiento de fases de *tipo B* (Ver Fig. 2.9 en Capítulo 2).

La Fig. 8.6, es una ampliación en la zona cercana al punto triple del n-eicosano con las predicciones del equilibrio sólido-líquido-vapor (SLV) para el sistema C2+C20 en donde se comparan los modelos RKPR y PR con los datos experimentales disponibles. Ambos capturan correctamente el comportamiento cualitativo, sin embargo con la EdE RKPR se obtienen mejores resultados a nivel cuantitativo. Para la EdE RKPR se obtiene una AAD% en presión de 3.749 frente a un valor de 5.068 para la EdE PR para todos los datos

de tipo sólido-líquido-vapor disponibles correspondientes al sistema C2+C20 (ver Tabla 8.2).

La Tabla 8.2, informa los valores de AAD% (con los dos modelos comparados a lo largo de esta tesis) para todos los datos de tipo SLV de la serie homóloga de etano + n-alcenos. Es importante mencionar que, debido a la forma cualitativa de estos valores experimentales, estos porcentajes de desviaciones absolutas promedio se calcularon para las presiones de saturación experimentales fijando la temperatura.

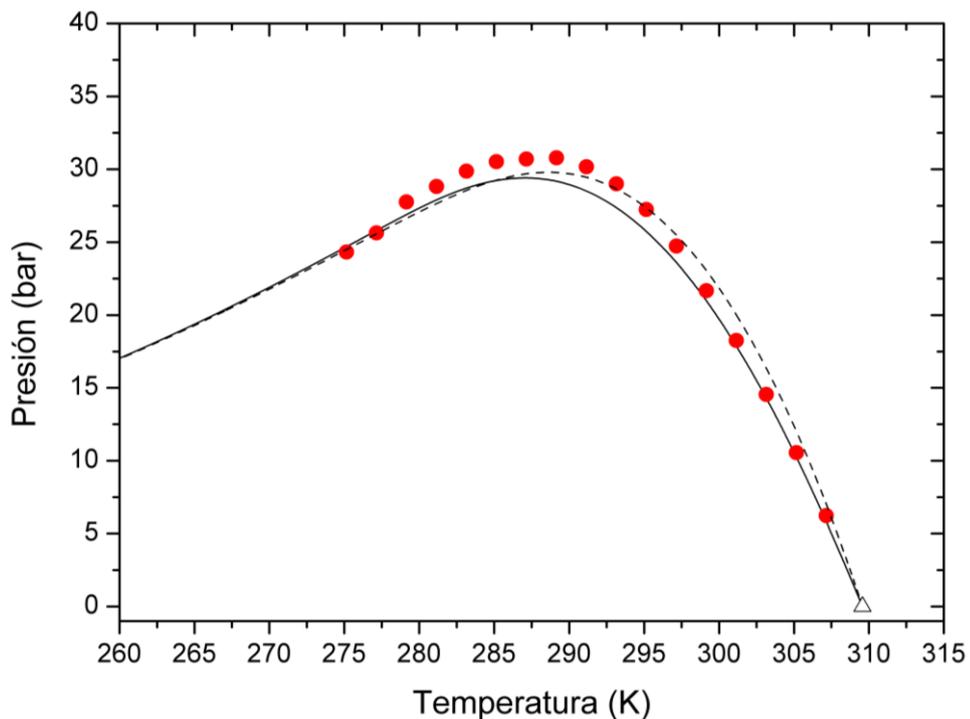


Figura 8.6. Predicciones del equilibrio SLV del sistema C2+C20 con las EdEs RKPR (líneas negras continuas) y PR (líneas negras discontinuas) según correlaciones de Caps. 4 y 6. Círculos rojos : datos experimentales SLV[177].

Triángulo negro vacío: punto triple del n-icosano.

Tabla 8.2. Desviaciones Absolutas Promedio Porcentuales (AAD%) calculadas para las presiones de saturación del equilibrio sólido-líquido-vapor de sistemas binarios compuestos por etano + n-alcenos considerando las predicciones de los modelos RKPR y PR (con los parámetros correlacionados en los Caps. 4 y 6) y los valores experimentales correspondientes.

Sistema	Rango T (K)	Rango P (bar)	Ref.	N _{data} (PR)	AAD% PR	N _{data} (RKPR)	AAD% RKPR
C ₂ +C ₂₀	275.15– 307.15	6.23– 30.78	[176]	17	5.068	17	3.749
C ₂ +C ₂₂	285.00– 315.07	5.55– 37.78	[177]	59	10.378	59	4.290
C ₂ +C ₂₃	295.58– 317.27	7.40– 39.42	[177]	12	21.926	12	10.577
C ₂ +C ₂₄	301.71– 321.00	8.44– 44.75	[179]	7	30.645	12	5.427
C ₂ +C ₂₄	301.55– 322.96	1.90– 44.70	[179]	28	27.960	28	9.717
C ₂ +C ₂₄	284.40– 300.77	31.30– 44.20	[179]	12	0.598	12	0.563

N_{data} (PR) and N_{data} (RKPR): número de puntos experimentales considerados para el cálculo de (AAD%).

La Tabla 8.3 expone desviaciones absolutas promedio porcentuales calculadas para los datos experimentales de tipo SLL disponibles para el sistema C₂+C₂₄ y los datos SLV correspondientes al sistema C₂+C₂₈, en donde el locus sólido-líquido-vapor parte desde el punto triple del n-octacosano y se extiende al 2nd CEP sin pasar por un máximo local en presión, por lo tanto resulta más conveniente realizar los cálculos AAD% en temperaturas de saturación.

Tabla 8.3. Desviaciones Absolutas Promedio Porcentuales (AAD%) calculadas para las temperaturas de saturación del equilibrio sólido-líquido-líquido del sistema C₂+C₂₄ y del equilibrio sólido-líquido-vapor del sistema C₂+C₂₈ considerando las predicciones de los modelos RKPR y PR (con los parámetros correlacionados en los Caps. 4 y 6) y los valores experimentales correspondientes.

Sistema	Rango T (K)	Rango P (bar)	Ref.	N _{data} (PR)	AAD% PR	N _{data} (RKPR)	AAD% RKPR
C ₂ +C ₂₄	301.31– 301.55	44.50– 51.90	[179]	3	0.107	8	0.935
C ₂ +C ₂₈	311.85– 333.20	1.01– 77.61	[181]	13	1.555	13	0.840
C ₂ +C ₂₈	312.05– 318.95	38.60– 87.54	[182]	6	1.345	6	0.320

N_{data} (PR) and N_{data} (RKPR): número de puntos experimentales considerados para el cálculo de (AAD%).

La Fig. 8.7 muestra las predicciones del equilibrio sólido-líquido (SL) del sistema C₂+C₂₀ con los modelos RKPR y PR junto con el equilibrio sólido-líquido-vapor (SLV) expuesto anteriormente. Se observa que a medida que disminuye la concentración del compuesto pesado n-eicosano en la mezcla binaria, las predicciones de las isopletras SL

se van alejando de los datos experimentales. Esto puede ser corroborado también por los valores de porcentajes de desviaciones absolutas promedio en temperaturas de saturación informados en la Tabla 8.4. Ambos modelos representan con una desviación menor al 1% las temperaturas de saturación de los datos experimentales hasta llegar a la isopleta con composición molar de n-eicosano en fase líquida igual a 0.036, en donde se comienzan a observar mayores diferencias entre la EdE RKPR con PR, manteniendo menores desviaciones el modelo RKPR. La AAD% global para los 122 datos isopléticos de tipo sólido-líquido disponibles es 0.9347 para PR y 0.6947 para el modelo RKPR.

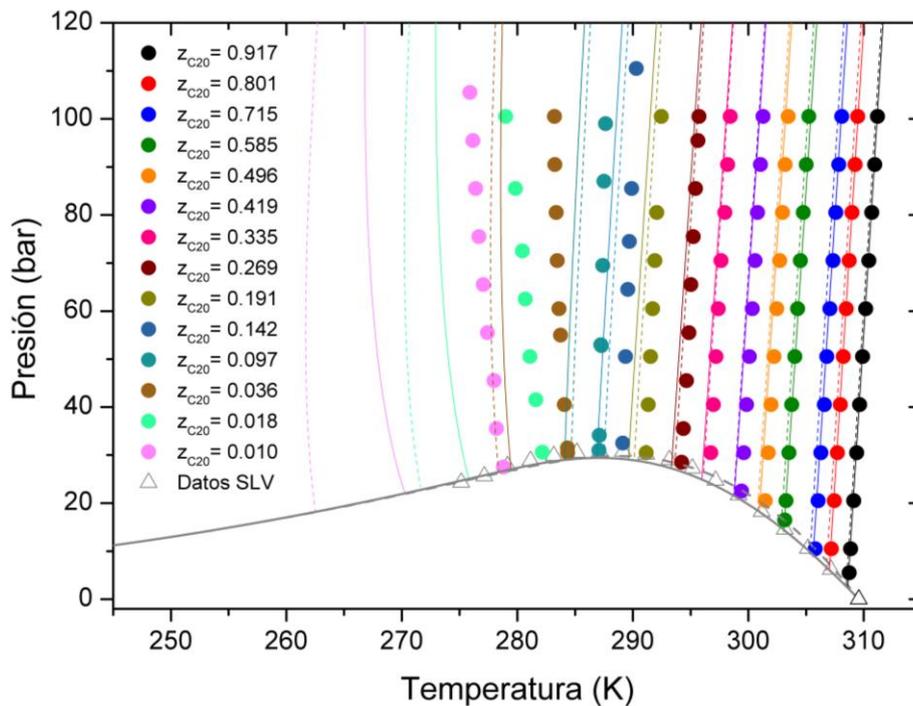


Figura 8.7. Predicción del equilibrio SLV e isopletas SL para el sistema binario C2+C20. Círculos corresponden a datos experimentales de Peters y col [176]. Triángulo negro vacío: punto triple del n-eicosano. Triángulos vacíos grises: datos experimentales SLV [175]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos RKPR y PR respectivamente con parámetros según correlaciones de Caps. 4 y 6.

Tabla 8.4. Desviaciones Absolutas Promedio Porcentuales (AAD%) calculadas para las temperaturas de saturación del equilibrio sólido-líquido del sistema C2+C20 considerando las predicciones de los modelos RKPR y PR (con los parámetros correlacionados en los Caps. 4 y 6) y los valores experimentales correspondientes [176].

Z_{C20} en fase líquida (fracción molar)	N° datos considerados	AAD% (PR)	AAD% (RKPR)
0.9170	11	0.0562	0.0128
0.8010	10	0.0905	0.0109
0.7150	10	0.1233	0.0292
0.5850	10	0.0647	0.0229
0.4960	9	0.1733	0.1145
0.4190	9	0.1765	0.1540
0.3350	8	0.1241	0.1557
0.2690	9	0.1233	0.2092
0.1910	7	0.2706	0.4294
0.1420	6	0.4358	0.6284
0.0970	7	0.7484	0.9319
0.0360	10	2.0672	1.7271
0.0180	7	3.6351	2.4493
0.0100	9	5.5015	3.4135
N° datos totales- AAD% global	122	0.9347	0.6947

Sistema C2+C22

La Fig. 8.8 muestra la predicción del comportamiento de fases global para el sistema binario compuesto por etano (C2) y n-docosano (C22) con el modelo PR. Debido a que con la EdE RKPR se predice el mismo tipo comportamiento, no se presentan aquí las figuras correspondientes a este modelo. Ambos modelos predicen un comportamiento fluido de *tipo IV* según clasificación de van Konynenburg & Scott, aunque la línea crítica LL resulta completamente inestable frente a la aparición de sólido. En cuanto a la clasificación de Yamamoto y colaboradores, para este sistema también se encuentra un tipo de comportamiento *B modificado* (análogo al obtenido para el sistema C2+C20) por la detección de un punto cuádruple (Q) de tipo sólido-líquido-líquido-vapor (SLLV) a bajas temperaturas. Para el modelo PR las coordenadas de este punto Q son 144.24 K y 0.06 bar; mientras que la RKPR detecta este punto a una temperatura de 143.77 K y una presión de 0.06 bar. El comportamiento observado experimentalmente para este sistema es de *tipo B*, tal como se describe en la Tabla 2.2 presentada en el Capítulo 2, y se confirma con las mediciones de Peters y col.[102] y Estrera & Luks [177].

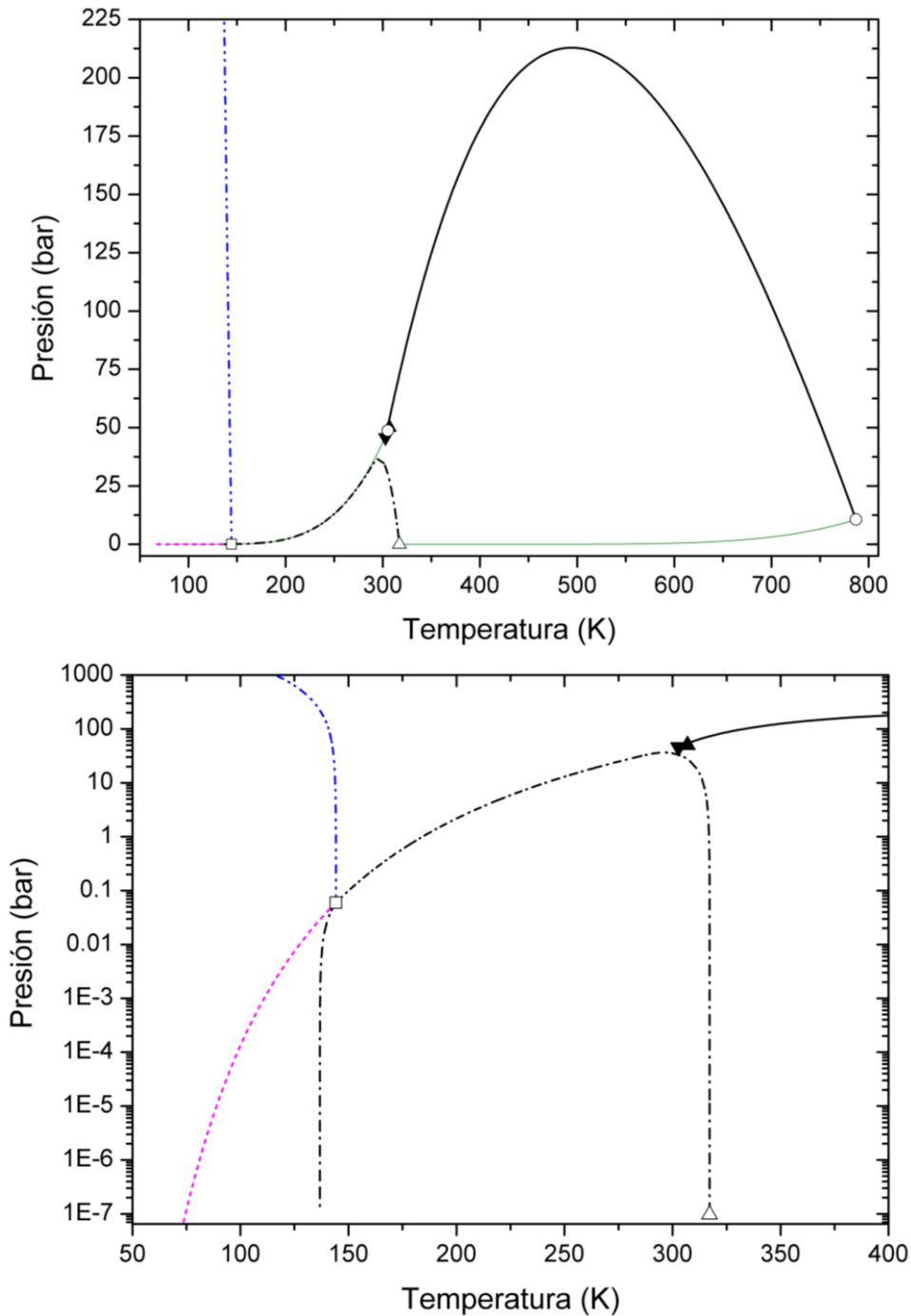


Figura 8.8. Predicción del comportamiento de fases global del sistema C2+C22 con la EdE PR según correlaciones de Caps. 4 y 6. Líneas continuas verdes: curvas de presión de vapor de compuestos puros; líneas continuas negras: locus crítico; líneas discontinuas magenta: locus LLV; línea punteada azul: locus SLL; líneas negras de trazo línea-punto-línea: locus SLV; triángulo vacío negro: punto triple del n-docosano; círculos vacíos negros: puntos críticos de compuestos puros; triángulo negro hacia arriba: UCEP; triángulo negro hacia abajo: LCEP; cuadrado negro vacío: punto cuádruple.

La Fig. 8.9 es una ampliación de la Fig. 8.8 en la zona cercana al punto triple del n-docosano donde se encuentran los datos experimentales SLV disponibles para esta mezcla

binaria con las predicciones de PR y RKPR. Ambas ecuaciones de estado reproducen correctamente el comportamiento cualitativo de la información experimental y las desviaciones en la presión de saturación para los datos experimentales de Peters y col. [102] es 10.378 AAD% para PR y 4.290 AAD% para RKPR (valores informados en Tabla 8.2).

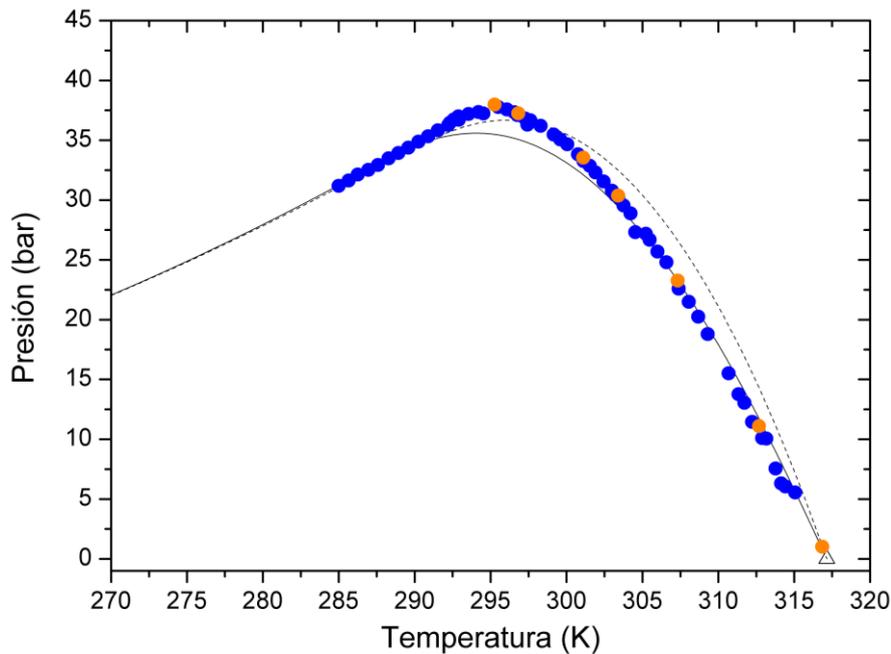


Figura 8.9. Predicciones del equilibrio SLV del sistema C2+C22 con las EdEs RKPR (líneas negras continuas) y PR (líneas negras discontinuas) con correlaciones según Caps. 4 y 6. Círculos azules: datos experimentales SLV [102] Círculos naranjas: datos experimentales SLV [177]. Triángulo negro vacío: punto triple del n-docosano.

La Fig. 8.10 muestra las predicciones del equilibrio sólido-líquido (SL) para el sistema C2+C22 con los modelos RKPR y PR junto con el equilibrio sólido-líquido-vapor (SLV) y los datos experimentales correspondientes disponibles en la literatura [102,177]. Se observa aquí también, como en el caso del sistema C2+C20 que, a medida que disminuye la concentración del compuesto pesado n-docosano, las predicciones de las isopletas SL se van alejando de los datos experimentales, análisis que se respalda por los valores de desviaciones absolutas promedio porcentuales en temperaturas de saturación informados en la Tabla 8.5.

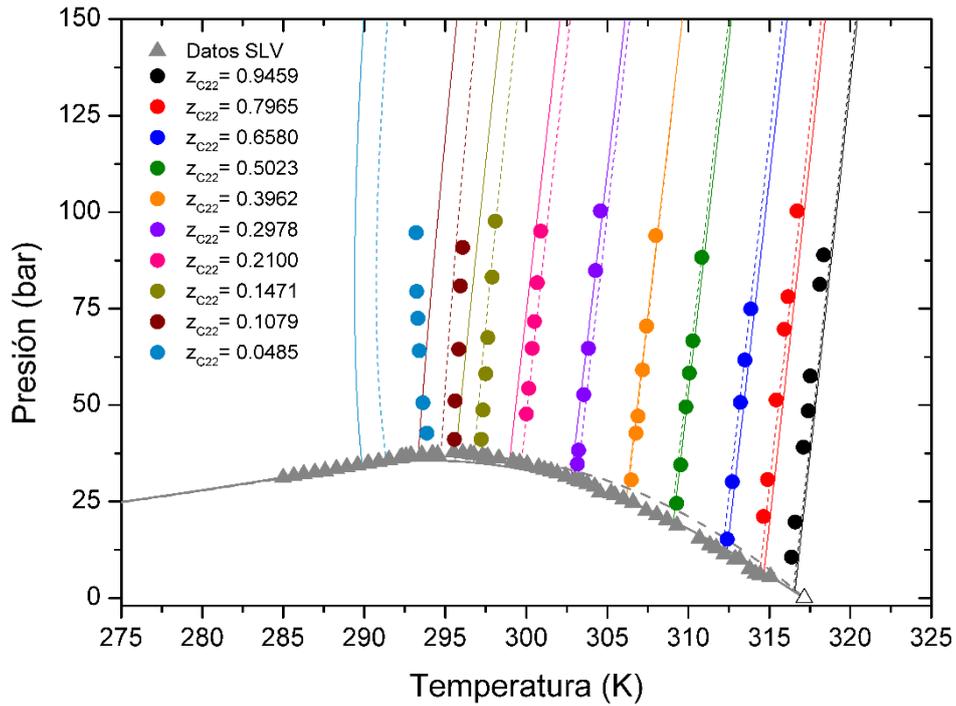


Figura 8.10. Predicción del equilibrio SLV e isopletas SL para el sistema C2+C22. Círculos corresponden a datos experimentales SL y triángulos grises a datos experimentales SLV[102]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos RKPR y PR respectivamente con parámetros según correlaciones de Caps. 4 y 6.

Ambos modelos representan con una desviación menor al 1% las temperaturas de los datos experimentales hasta llegar a la isopleta con composición molar de n-docosano en fase líquida igual a 0.0485, en donde se comienzan a distinguir mayores diferencias entre la EdE RKPR con la EdE PR, ya que la AAD% con la RKPR alcanza el máximo valor de 1.3440 para esa isopleta de tipo sólido-líquido. La desviación absoluta promedio porcentual global en el cálculo de temperaturas de saturación para los 59 datos isopléticos disponibles es 0.1539 % para PR y un valor superior de 0.3029 % para la EdE RKPR. Sin embargo, es necesario aclarar que todos los resultados presentados para el sistema C2+C22 (Figs. 8.8 – 8.10) provienen de cálculos *puramente predictivos*, ya que este sistema binario no fue considerado en la selección de datos de equilibrios sólido-fluido (SF) o sólido-fluido-fluido (SFF) para la optimización del parámetro asociado a la mezcla Δv^{SL} (consultar sección 6.2.2 y Tabla 6.4 en Capítulo 6).

Tabla 8.5. Desviaciones Absolutas Promedio Porcentuales (AAD%) calculadas para las temperaturas de saturación del equilibrio sólido-líquido del sistema C2+C22 considerando las predicciones de los modelos RKPR y PR (con los parámetros correlacionados en los Caps. 4 y 6) y los valores experimentales correspondientes [102].

Z_{C22} en fase líquida (fracción molar)	N° datos considerados	AAD% (PR)	AAD% (RKPR)
0.9459	7	0.1200	0.1503
0.7965	6	0.0520	0.1349
0.6580	5	0.0284	0.0619
0.5023	6	0.0331	0.0270
0.3962	6	0.0234	0.0319
0.2978	6	0.0746	0.0526
0.2100	6	0.0479	0.1868
0.1471	6	0.0732	0.4296
0.1079	5	0.2019	0.6536
0.0485	6	0.8774	1.3440
N° datos totales- AAD% global	59	0.1539	0.3029

Sistema C2+C23

La Fig. 8.11 muestra el comportamiento de fases predicho por el modelo RKPR para el sistema etano (C2) + n-tricosano (C23). Este sistema tiene un comportamiento de *tipo E modificado* ya que exhibe las características del comportamiento *tipo E* (ver Fig 2.12 de Cap. 2) según clasificación de Yamamoto y col. [19]; pero presenta un segundo punto cuádruple de tipo sólido-líquido-líquido-vapor (SLLV) a 145.03 K y 0.067 bar, donde el sólido es n-tricosano puro. Cabe recordar nuevamente que en este trabajo no se ha permitido al compuesto liviano (etano en este caso) precipitar puro a partir de la mezcla binaria, con lo cual no aparece el punto S₁S₂LV que se puede observar en la Fig. 2.12 esquemática del *tipo E* que se explicó en el Capítulo 2.

El sistema binario C2+C23 presenta un locus crítico que comienza con el punto crítico del n-tricosano y termina en un punto crítico terminal llamado 3rd CEP (a 293.89 K y 42.12 bar); un pequeño tramo de locus crítico que comienza en el punto crítico del etano y termina en el punto crítico terminal superior (UCEP), donde también termina un locus LLV. Este tramo LLV se extiende desde el UCEP hasta el primer punto cuádruple (Q1) detectado a 294.48 K y 38.637 bar. Desde este punto específico (Q1), salen otras 3 líneas trifásicas: un tramo de tipo SLL que termina en el 3rd CEP mencionado anteriormente; una línea SLV que termina en el punto triple del n-tricosano; y otra línea trifásica de tipo

SLV que desciende hacia bajas temperaturas y presiones hasta encontrarse con el segundo punto cuádruple (Q2) detectado a 145.03 K y 0.067 bar.

Es importante remarcar que al realizar el análisis de estabilidad correspondiente se pudo identificar que, a pesar de que ambos modelos predicen un comportamiento fluido *tipo IV* (consultar Fig. 2.5 en Capítulo 2), la línea crítica de tipo LL no es estable cuando se considera la aparición del compuesto pesado puro en estado sólido y que sólo un pequeño tramo de la línea trifásica LLV a bajas temperaturas es estable hasta la aparición del segundo punto cuádruple mencionado. Sin embargo, la detección de este punto Q2 a bajas temperaturas y los tramos trifásicos correspondientes salientes desde este punto especial, a fines prácticos no se incluyen en las figuras ya que no abarcan el rango de condiciones de presión y temperaturas de interés para el análisis en este trabajo.

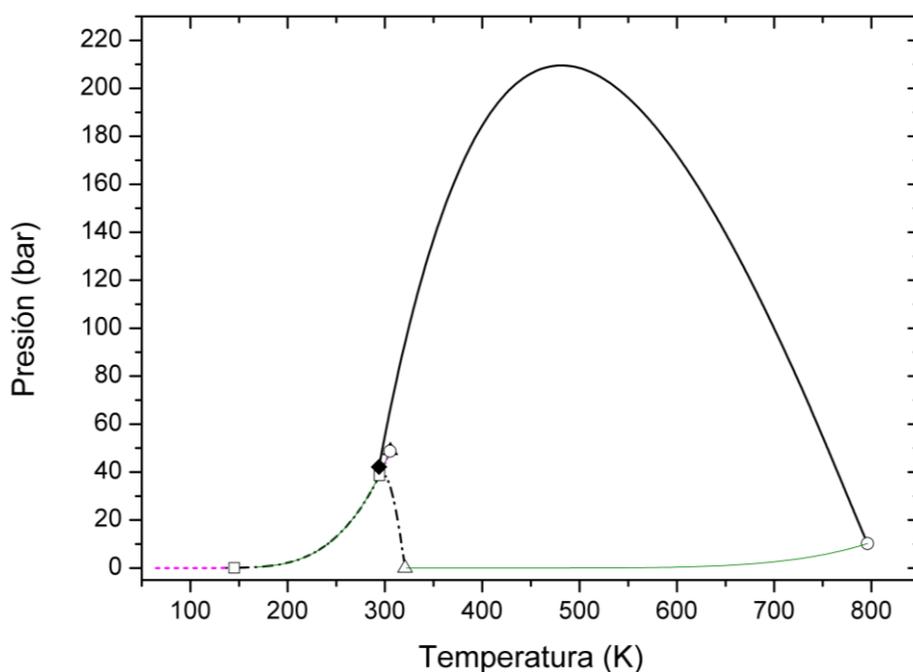


Figura 8.11. Predicción del comportamiento de fases global del sistema C2+C23 con la EdE RKPR según correlaciones de Caps. 4 y 6. Líneas continuas verdes: curvas de presión de vapor de compuestos puros; líneas continuas negras: locus crítico; líneas discontinuas magenta: locus LLV; línea punteada azul: locus SLL; líneas negras de trazo línea-punto-línea: locus SLV; triángulo vacío negro: punto triple del n-eicosano; círculos vacíos negros: puntos críticos de compuestos puros; triángulo negro hacia arriba: UCEP; rombo negro: 3^{er} CEP; cuadrado negro vacío: punto cuádruple.

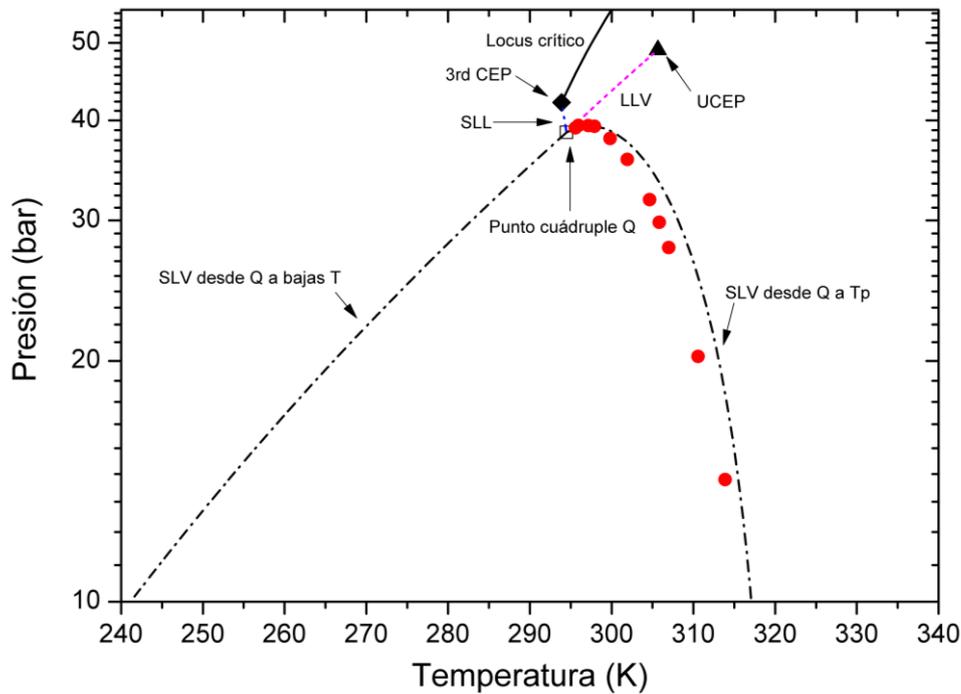


Figura 8.12. Predicciones del equilibrio SLV del sistema C2+C23 con modelo RKPR según correlaciones de Caps. 4 y 6. Círculos rojos: datos experimentales SLV[177]. Líneas continuas negras: locus crítico; líneas discontinuas magenta: locus LLV; línea punteada azul: locus SLL; líneas negras de trazo línea-punto-línea: locus SLV; triángulo negro hacia arriba: UCEP; rombo negro: 3rd CEP; cuadrado negro vacío: punto cuádruple.

Las Figs. 8.12 - 8.13, presentan las predicciones de los modelos RKPR y PR respectivamente en los rangos de temperaturas y presiones de los datos experimentales SLV disponibles para el sistema C2 + C23. Ambas EdEs reproducen correctamente el comportamiento cualitativo, pero la EdE PR predice un comportamiento de fases de *tipo B modificado* (explicado anteriormente para el sistema C2+C22), sin hallar el primer punto Q identificado por la EdE RKPR, pero detectando un punto cuádruple a bajas temperaturas y presiones (con coordenadas 144.55 K y 0.06 bar para PR). Este resultado, a nivel cualitativo, se encuentra más cercano al comportamiento experimental (ver Tabla 2.2 en Capítulo 2) para el sistema C2+C23, que es de *tipo B* (Fig. 2.9 en Capítulo 2) según clasificación de Yamamoto y colaboradores [19]. Sin embargo, si tomamos en cuenta el desempeño cuantitativo de ambos modelos, la desviación AAD% global en presiones de saturación calculadas según datos de Tabla 8.3, son 21.926 para el modelo PR y menos de la mitad, un valor de 10.577 para el modelo RKPR.

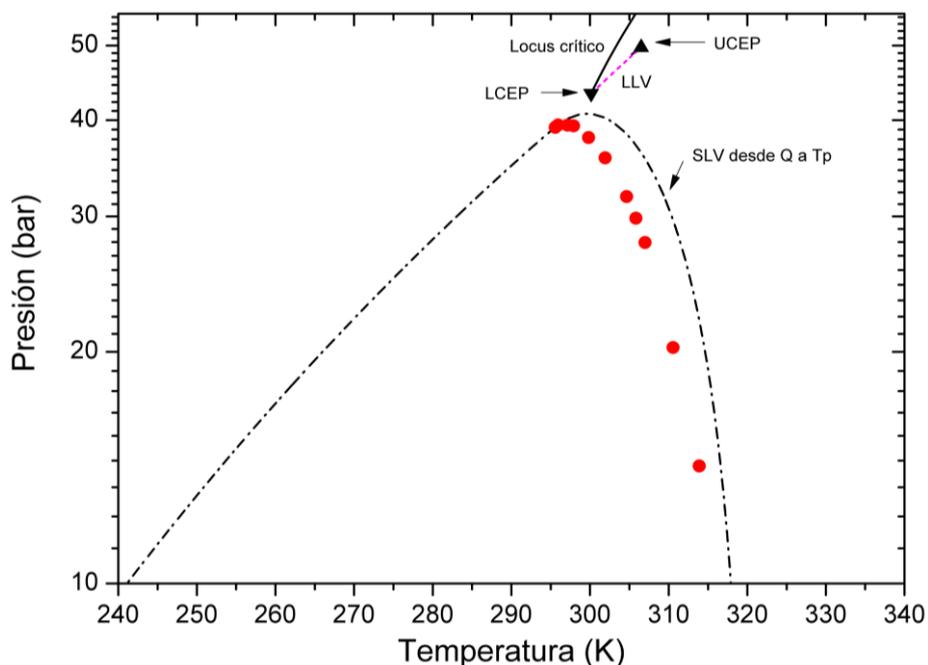


Figura 8.13. Predicciones del equilibrio SLV del sistema C2+C23 con modelo PR según correlaciones de Caps. 4 y 6. Círculos rojos: datos experimentales SLV [177]. Líneas continuas negras: locus crítico; líneas discontinuas magenta: locus LLV; líneas negras de trazo línea-punto-línea: locus SLV; triángulo negro hacia arriba: UCEP; triángulo negro hacia abajo: LCEP.

Nuevamente, para el caso de la mezcla binaria C2+C23 (Figs. 8.11 – 8.13) los resultados mostrados son *puramente predictivos*, ya que este sistema binario no fue considerado en la selección de datos de equilibrios sólido-fluido (SF) o sólido-fluido-fluido (SFF) para la optimización del parámetro asociado a la mezcla Δv^{SL} (consultar Tabla 6.4 en Capítulo 6).

Sistema C2+C24

A nivel experimental, el sistema conformado por etano (C2) y n-tetracosano (C24) es el primero de la serie homóloga que exhibe el comportamiento *tipo E* (Fig. 2.12 en Cap. 2) según la clasificación de referencia de Yamamoto y col. [19]; con un punto cuádruple sólido-líquido-líquido-vapor (SLLV) detectado experimentalmente a 301.50 K y 44.60 bar [179]. La Fig. 8.14 muestra el comportamiento de fases predicho para el sistema binario C2+C24 con el modelo PR. Así mismo, se encontró que la EdE RKPR predice un comportamiento análogo, por lo tanto sólo se muestra aquí el diagrama global predicho por la EdE PR. La Tabla 8.6 presenta las desviaciones en los valores calculados para el punto Q con las EdE PR y RKPR, respecto al experimental.

Tabla 8.6. Desviaciones Absolutas Porcentuales (AD%) calculadas para la temperatura y presión del punto cuádruple del sistema C2+C24 considerando las predicciones de los modelos RKPR y PR (con los parámetros correlacionados en los Caps. 4 y 6) y el valor experimental correspondiente[179].

Punto Q experimental		AAD% - EdE PR		AAD% - EdE RKPR	
T(K)	P(bar)	T	P	T	P
301.55	4.45	0.0046	0.3386	0.6703	3.3139

En la Fig 8.14 se puede observar que desde el punto Q predicho salen: dos líneas trifásicas de tipo SLV, una de ellas va hacia el punto triple del n-tetracosano y la otra desciende hacia bajas temperaturas; un línea trifásica de tipo SLL que termina en un 3rd CEP (ver coordenadas en Tabla 8.1) al llegar al locus crítico que sale desde el punto crítico del n-alcano pesado; y finalmente una línea trifásica de tipo LLV que se extiende desde el punto Q hasta el UCEP (donde también termina el locus crítico que sale del punto crítico del etano). Ambos modelos predicen un comportamiento de tipo *E modificado* para este sistema, ya que además de detectar la presencia del punto cuádruple antes mencionado (en la zona de los datos experimentales disponibles), se detectó un segundo punto Q2 a 144.44 K y 0.061 bar para el modelo PR y en una temperatura de 146.30 K y una presión de 0.075 bar para la EdE RKPR. Desde ese segundo punto cuádruple (Q2), y luego de realizar el análisis de estabilidad correspondiente, se encuentra un tramo estable de línea trifásica LLV que desciende hacia bajas temperaturas, un tramo SLV que nace en el primer cuádruple (Q1), un tramo SLL que va hacia altas presiones y un tramo SLV que desciende también hacia temperaturas y presiones aún más bajas.

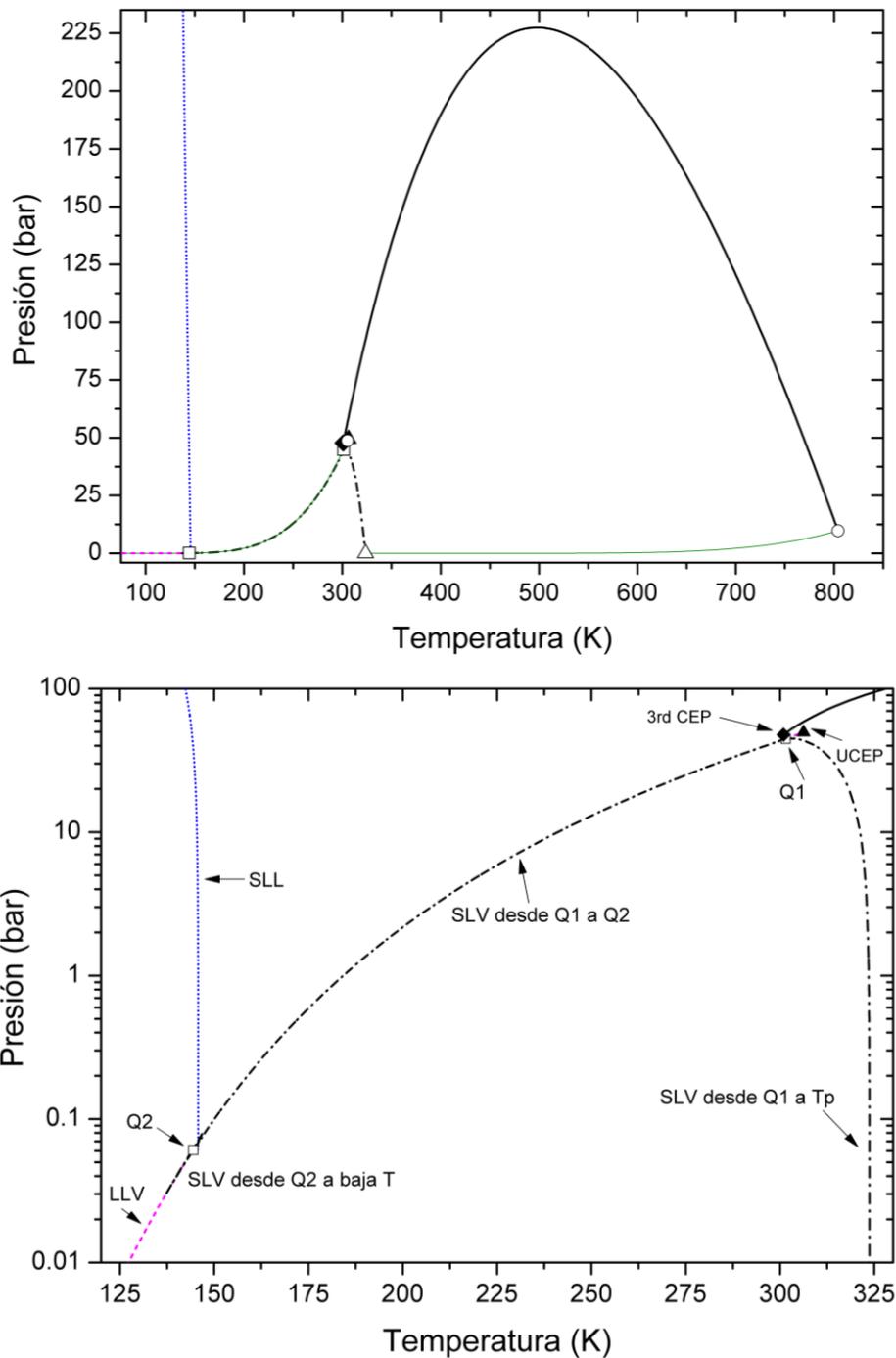


Figura 8.14. Predicción del comportamiento de fases global del sistema C₂+C₂₄ con la EdE PR según correlaciones de Caps. 4 y 6. Líneas continuas verdes: curvas de presión de vapor de compuestos puros; líneas continuas negras: locus crítico; líneas discontinuas magenta: locus LLV; línea punteada azul: locus SLL; líneas negras de trazo línea-punto-línea: locus SLV; triángulo vacío negro: punto triple del n-eicosano; círculos vacíos negros: puntos críticos de compuestos puros; triángulo negro hacia arriba: UCEP; rombo negro: 3rd CEP; cuadrado negro vacío: punto cuádruple.

Las Figs. 8.15 - 8.16, muestran las predicciones de los equilibrios SLV y SLL para el sistema C₂+C₂₄ con los modelos PR y RKPR respectivamente. Si bien el modelo PR

puede captar apropiadamente el punto cuádruple experimental y en consecuencia el equilibrio SLL (con valor de AAD% global para estos datos de 0.107 frente a 0.935 con RKPR), PR predice el 3rd CEP en condiciones de presión y temperatura en donde aún hay mediciones experimentales del equilibrio SLL, por lo tanto sólo hay valores calculados para tres temperaturas de saturación de un total de ocho mediciones para las cuales se calculan con la EdE PR (consultar valores Tabla 8.3 y Fig. 8.15).

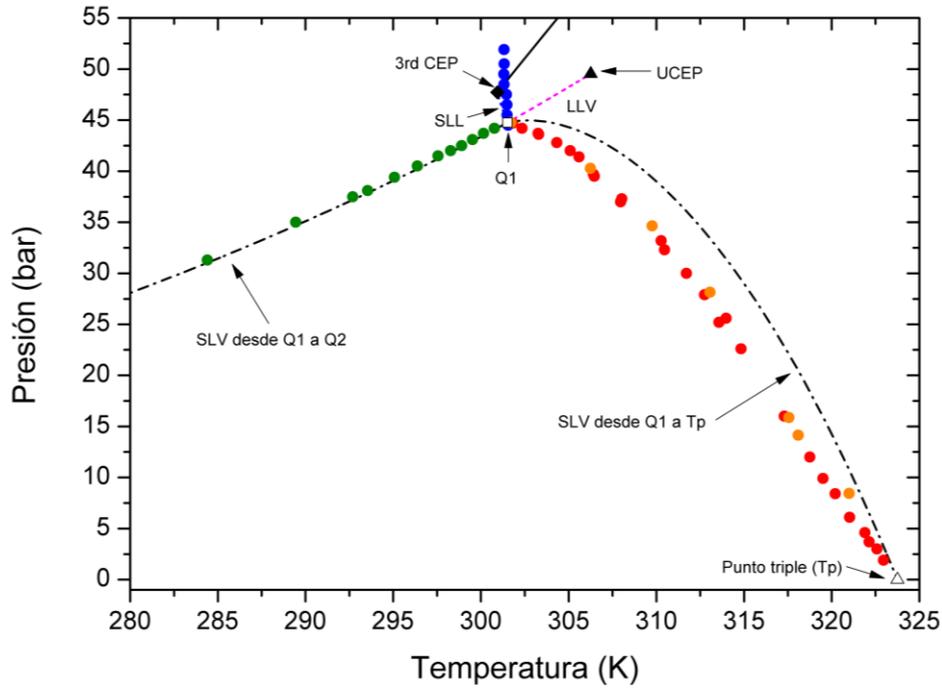


Figura 8.15. Predicciones del equilibrio SLV y SLL del sistema C2+C24 con la EdE PR según correlaciones de Caps. 4 y 6. Círculos rojos y verdes: datos SLV[179]; Círculos naranjas: datos SLV[177]; Círculos azules: datos SLL [179]. Líneas continuas negras: locus crítico; líneas discontinuas magenta: locus LLV; línea punteada azul: locus SLL; líneas negras de trazo línea-punto-línea: locus SLV; triángulo negro hacia arriba: UCEP; rombo negro: 3rd CEP; cuadrado negro vacío: punto cuádruple; triángulo negro vacío: punto triple del n-tetracosano.

En la zona de mediciones experimentales del equilibrio SLV que va desde el punto Q1 hacia el punto triple del n-tetracosano se observan las mayores diferencias entre los modelos RKPR y PR, obteniendo la EdE RKPR menores desviaciones en los cálculos de presiones de saturación respecto a la PR, según valores informados en Tabla 8.2 (5.427 frente a 30.645 respectivamente teniendo en cuenta los datos de Estrera y col.; y una AAD% de 9.717 para RKPR versus 27.960 con PR para las mediciones de Peters y col.). Si se observa la rama SLV que va desde Q1 a Q2, allí ambos modelos predicen correctamente el comportamiento experimental presentando un porcentaje menor a 0.6%

de desviación respecto a los datos experimentales; aunque la EdE RKPR predice el punto Q1 con mayor desviación que la EdE de PR 0.0046 frente a 0.6703 en temperatura y un AAD% en presión de 0.3386 para PR frente a 3.3139 para el modelo RKPR (según valores de Tabla 8.6).

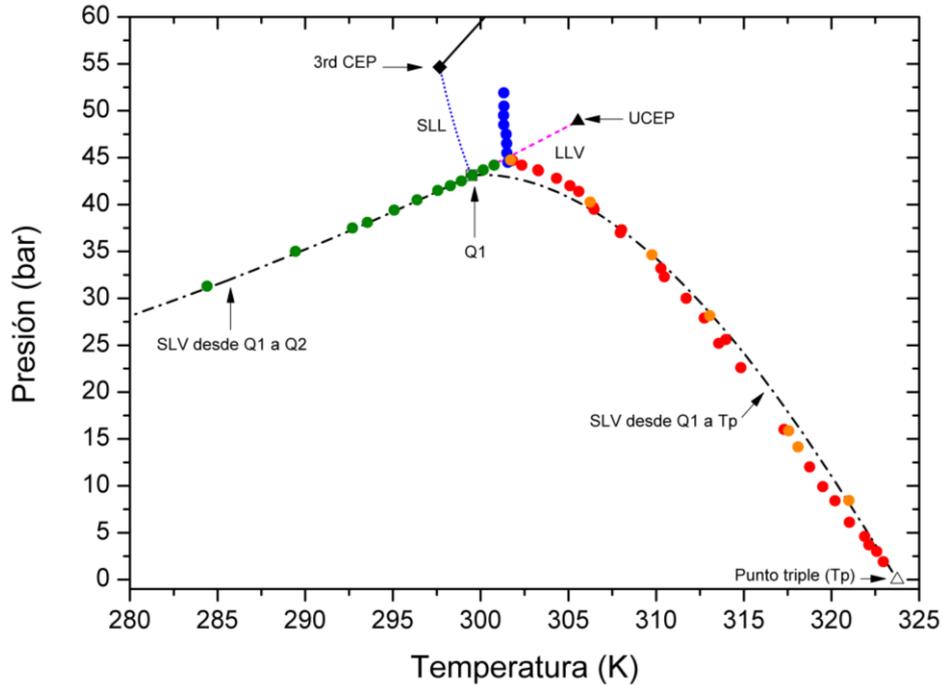


Figura 8.16. Predicciones del equilibrio SLV y SLL del sistema C2+C24 con la EdE RKPR según correlaciones de Caps. 4 y 6. Círculos rojos y verdes: datos SLV[179]; Círculos naranjas: datos SLV[177]; Círculos azules: datos SLL [179]. Líneas continuas negras: locus crítico; líneas discontinuas magenta: locus LLV; línea punteada azul: locus SLL; líneas negras de trazo línea-punto-línea: locus SLV; triángulo negro hacia arriba: UCEP; rombo negro: 3rd CEP; cuadrado negro vacío: punto cuádruple; triángulo negro vacío: punto triple del n-tetracosano.

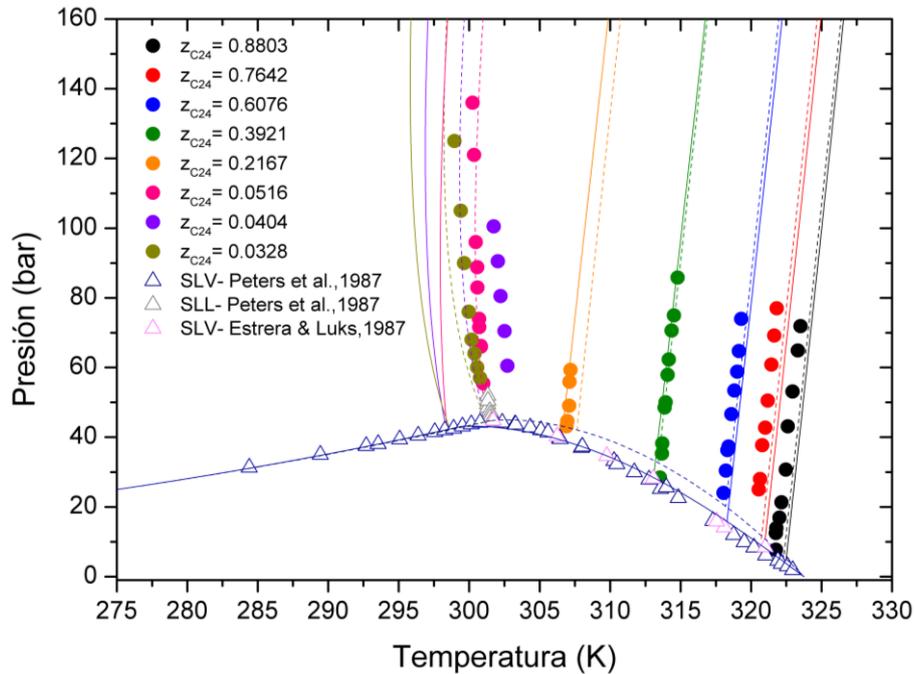


Figura 8.17. Predicción del equilibrio SLV, SLL e isopletas de tipo SL para el sistema binario C₂+C₂₄. Círculos corresponden a datos experimentales SL y triángulos vacíos grises y azules a datos experimentales [179]; triángulos vacíos rosa datos [177]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a las EdEs RKPR y PR respectivamente con parámetros según correlaciones de Caps. 4 y 6.

La Fig. 8.17 muestra las predicciones del equilibrio sólido-líquido del sistema C₂+C₂₄ con los modelos RKPR y PR junto con las predicciones de los equilibrios sólido-líquido-vapor y sólido-líquido-líquido expuestos anteriormente. Se mantiene la misma tendencia observada para sistemas previos, ya que a medida que disminuye la concentración del compuesto pesado n-tetracosano, las predicciones de las isopletas SL se van alejando de los datos experimentales. A esto se suma la influencia de la correcta predicción del equilibrio SLL, tal como lo hace el modelo PR. Por esta razón, para las isopletas cercanas a la curva SLL (las tres de menor contenido del compuesto pesado) la desviación es significativamente menor para la EdE PR al comparar con los respectivos valores de AAD% para la EdE RKPR (ver Tabla 8.7). Sin embargo, la AAD% obtenida en el cálculo de temperaturas de saturación para los 65 datos isopléticos disponibles es 0.1991 para PR y 0.5038 para la EdE RKPR; ambos valores aceptables y menores al 1% para los dos modelos.

Tabla 8.7. Desviaciones Absolutas Promedio Porcentuales (AAD%) calculadas para las temperaturas de saturación del equilibrio sólido-líquido del sistema C2+C24 considerando las predicciones de los modelos RKPR y PR (con los parámetros correlacionados en los Caps. 4 y 6) y los correspondientes valores experimentales [179].

Z_{C24} en fase líquida (fracción molar)	N° datos considerados	AAD% (PR)	AAD% (RKPR)
0.8803	10	0.1988	0.2573
0.7642	8	0.1946	0.2786
0.6076	9	0.0894	0.1576
0.3921	10	0.0307	0.0719
0.2167	5	0.2601	0.0687
0.0516	10	0.0531	0.8617
0.0404	5	0.8311	1.6548
0.0328	8	0.2869	1.0715
N° datos totales- AAD% global	65	0.1991	0.5038

Sistema C2+C28

El comportamiento observado experimentalmente para el sistema binario formado por etano (C2) + n-octacosano (C28) es de *tipo F* (Fig 2.13 y Tabla 2.2 en Cap. 2) según la clasificación de referencia adoptada [19]. La Fig. 8.18 muestra la predicción del comportamiento de fases para el sistema C2+C28 con la EdE PR. Este sistema exhibe un comportamiento de *tipo F modificado* para la EdE PR debido a la detección de un punto cuádruple sólido-líquido-líquido-vapor (SLLV) a bajas temperaturas. Con fines prácticos no se muestran las curvas trifásicas que salen desde este punto cuádruple en la Fig. 8.18 (únicamente se puede visualizar la zona de locus LLV que saldría de este punto Q) ya que, como se mencionó anteriormente, por las bajas condiciones de temperatura y presión donde se detectan, no abarcan el rango de condiciones de interés para el análisis en este trabajo.

En este comportamiento de *tipo F modificado*, se pueden identificar dos ramas de tipo sólido-líquido-vapor que terminan en dos puntos terminales diferentes según lo que se muestra en la Fig. 8.18: una de ellas comienza en el punto triple del n-octacosano y termina en un punto crítico terminal donde están en equilibrio una fase crítica y una sólida pura a 315.10 K y 91.84 bar (2nd CEP), donde también termina el locus crítico que comienza en el punto crítico del n-octacosano. La otra rama de tipo SLV comienza un punto crítico terminal a 305.49 K y 48.87 bar (1st CEP), donde también termina el locus

crítico que comienza en el punto crítico del etano (muy cercano al 1st CEP), y desciende hacia bajas temperaturas.

Si sólo se considera el comportamiento fluido del sistema, ambos modelos predicen un comportamiento *tipo IV* según la clasificación de van Konynenburg & Scott [18]. Al realizar el análisis de estabilidad considerando la posibilidad de la precipitación del compuesto pesado sólido puro, la línea crítica de tipo líquido-líquido completa y parte de la línea trifásica de tipo líquido-líquido-vapor a altas temperaturas resultan completamente inestables frente a la aparición del sólido. Sólo un pequeño tramo de la línea LLV que comienza en el punto cuádruple detectado por el modelo PR (a 146.29 K y 0.072 bar) y desciende a bajas temperaturas, es estable. Cabe mencionar que para la EdE RKPR no se logró detectar el punto Q antes mencionado (al menos para el segmento LLV que se calculó desde el UCEP hacia bajas temperaturas), por lo tanto para este modelo el comportamiento resulta de *tipo F*.

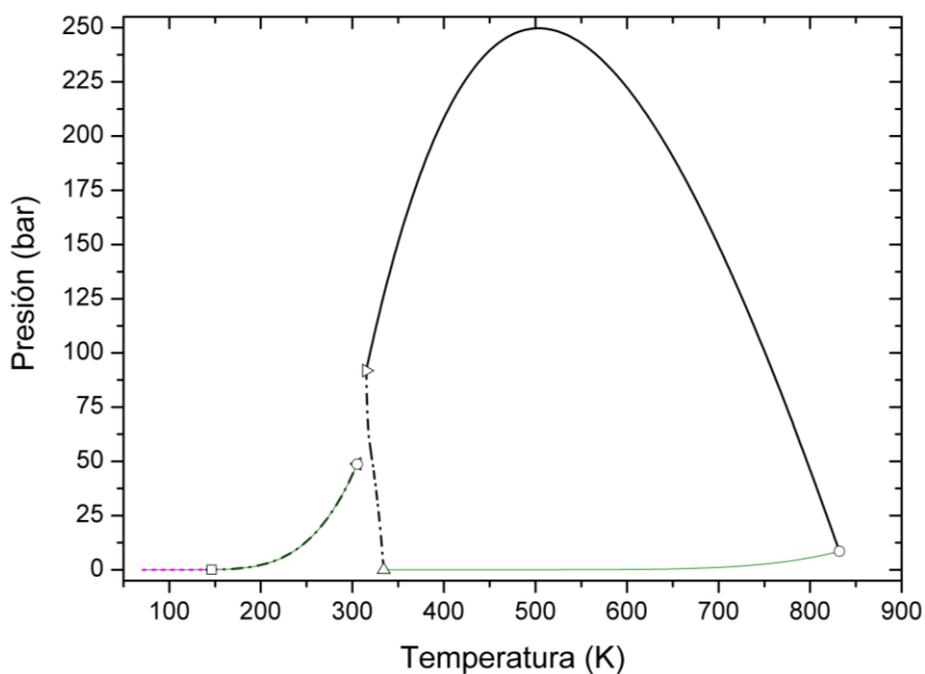


Figura 8.18. Predicción del comportamiento de fases global del sistema C2+C28 con la EdE PR según correlaciones de Caps. 4 y 6. Líneas continuas verdes: curvas de presión de vapor de compuestos puros; líneas continuas negras: locus crítico; líneas discontinuas magenta: locus LLV; líneas negras de trazo línea-punto-línea: locus SLV; triángulo vacío negro: punto triple del n-eicosano; círculos vacíos negros: puntos críticos de compuestos puros; triángulo vacío hacia derecha: 2nd CEP; triángulo vacío hacia izquierda: 1st CEP; cuadrado vacío: punto cuádruple (Q).

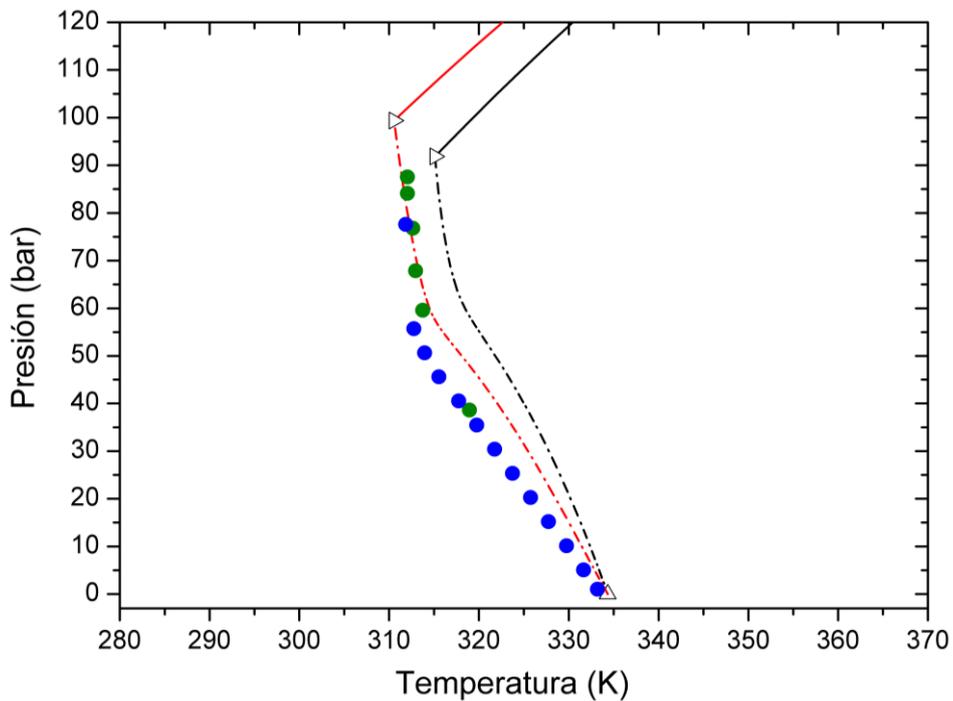


Figura 8.19. Predicción del equilibrio SLV para el sistema binario C2+C28. Círculos azules corresponden a datos SLV [181] y círculos verdes a datos SLV[182]; triángulo negro vacío es punto triple del n-octacosano; triángulos vacíos negros a la derecha corresponden a 2nd CEP predichos. Líneas rojas y negras de trazo punto-línea-punto corresponden al locus SLV predicho por RKPR y PR respectivamente. Líneas continuas rojas y negra representan el locus crítico según RKPR y PR respectivamente.

La Fig. 8.19, muestra las predicciones del equilibrio SLV que nace en el punto triple del compuesto pesado con los modelos PR y RKPR para los datos experimentales disponibles. Las desviaciones absolutas promedio porcentuales en los cálculos de temperaturas de saturación según valores informados en Tabla 8.3 para los datos experimentales de Rodrigues & Kohn [181] es 0.840 para la EdE RKPR versus 1.555 para el modelo PR; mientras que para los datos de McHugh & Yogan [182] es 0.320 para RKPR y 1.345 para PR. Todos estos valores de desviaciones AAD% son menores al 2% para PR y menores al 1% para la EdE RKPR.

8.3.2. Serie propano + n-alcános

A continuación se presentan y analizan las predicciones del comportamiento de fases global de los sistemas pertenecientes a la serie homóloga de propano con n-alcános superiores de los cuales se dispone información experimental, pudiendo esta ser del equilibrio sólido-líquido-vapor (SLV), del equilibrio sólido-líquido-líquido (SLL) y/o de isopletras de tipo sólido-líquido (SL).

Sistema C3+C10

La Fig. 8.20 presenta la predicción del comportamiento de fases global del sistema binario formado por propano (C3) + n-decano (C10) con el modelo PR. La predicción obtenida con la EdE RKPR fue análoga y con el mismo tipo de comportamiento por lo tanto sólo se muestran aquí las predicciones para la EdE PR. El comportamiento predicho es de *tipo A* (Fig. 2.8 en Cap. 2) según clasificación de Yamamoto y col.[19]. El locus crítico LV conecta de modo continuo los puntos críticos de propano (C3) y n-decano (C10). Existe un único locus SLV que nace en el punto triple del n-decano (C10) y se extiende hacia bajas temperaturas.

Si se considerara únicamente el comportamiento fluido, ambas EdE (PR y RKPR) predicen un comportamiento de *tipo II* según clasificación de referencia de esta tesis (Fig. 2.3 en Cap. 2)[18]. Sin embargo, tal como se ha detallado en secciones previas, realizando el análisis de estabilidad correspondiente, se encontró que la línea crítica de tipo LL es completamente inestable cuando se considera la posibilidad de la formación de la fase sólida pura; tal como sucede con el locus trifásico de tipo LLV.

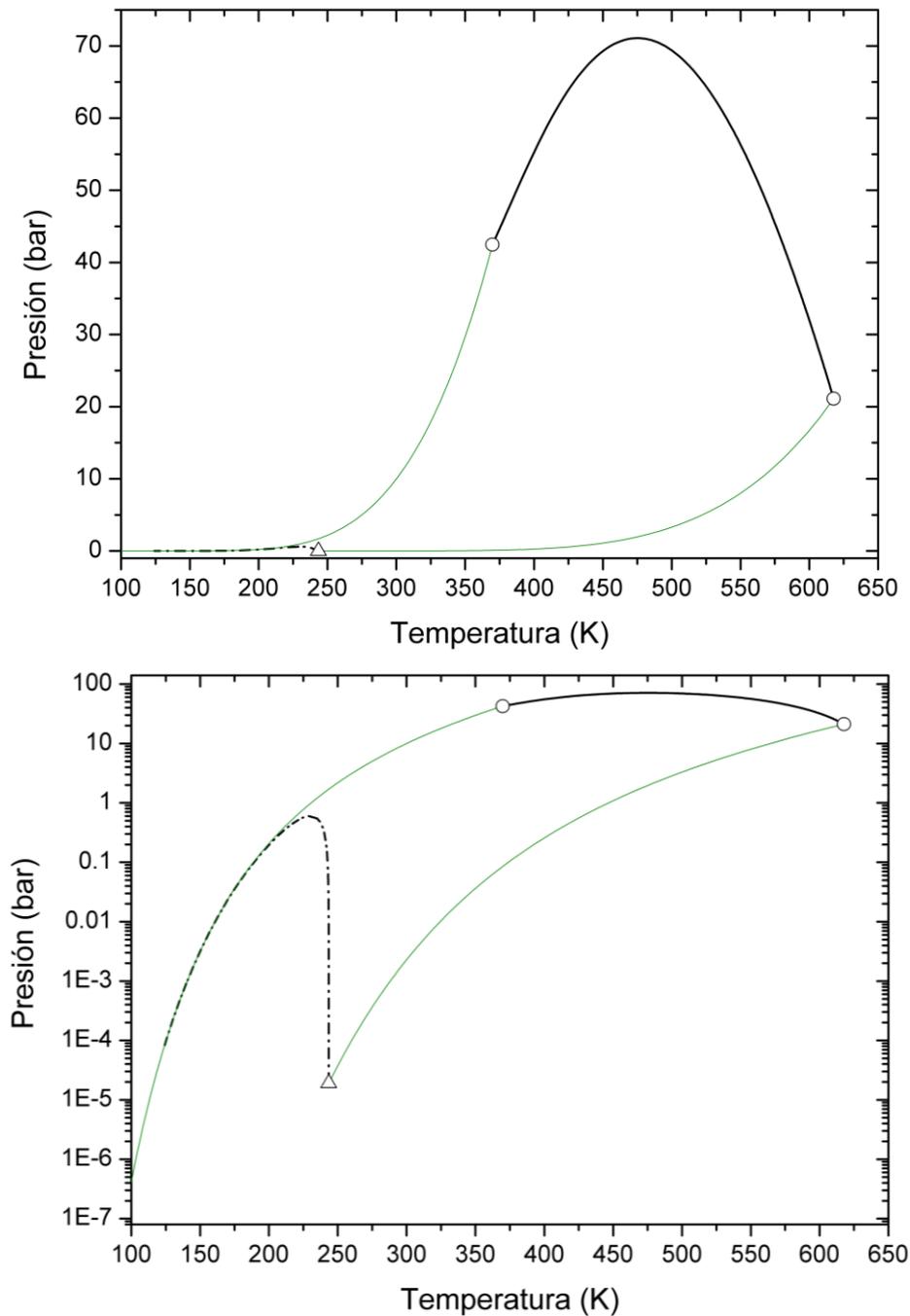


Figura 8.20. Predicción del comportamiento de fases global del sistema C3+C10 con la EdE PR según correlaciones de Caps. 4 y 6. Líneas continuas verdes: curvas de presión de vapor de compuestos puros; líneas continuas negras: locus crítico; líneas negras de trazo línea-punto-línea: locus SLV; triángulo vacío negro: punto triple del n-eicosano; círculos vacíos negros: puntos críticos de compuestos puros.

La Fig. 8.21, sólo muestra las predicciones del equilibrio SLV para el sistema C3+C10 comparando los desempeños de los modelos PR y RKPR frente a los datos experimentales disponibles en la literatura de Tiffin y col. [174]. Ambos modelos pueden captar correctamente el comportamiento cualitativo de las mediciones experimentales, sin embargo se observa que la EdE RKPR además, muestra un mejor desempeño a nivel

cuantitativo (el valor de AAD% es 6.277 frente a 12.310 para el modelo PR, según Tabla 8.9).

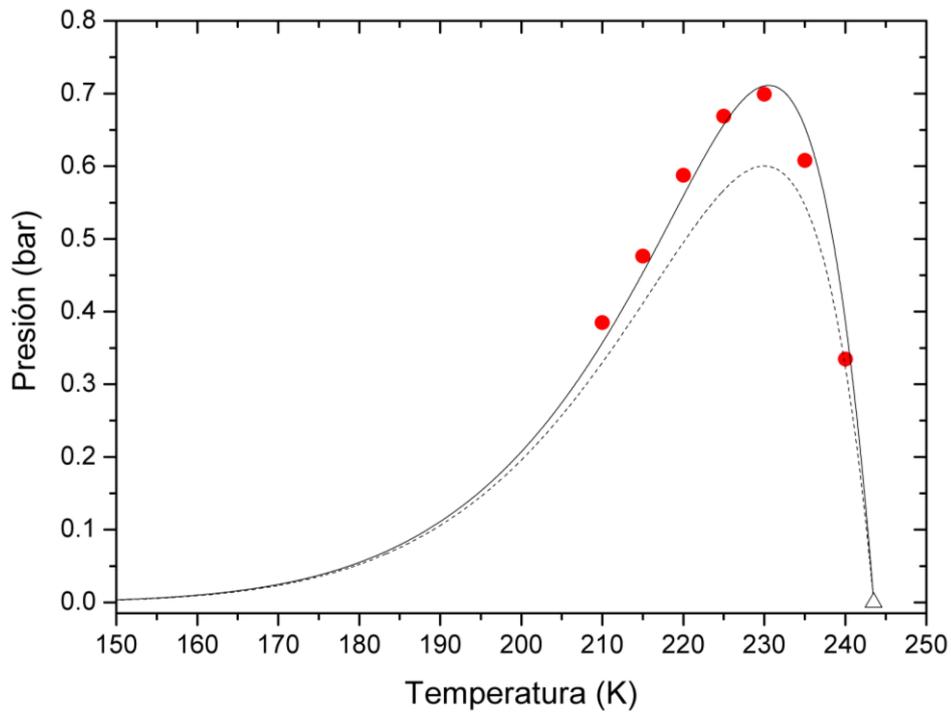


Figura 8.21. Predicción del equilibrio SLV del sistema binario C3+C10. Círculos rojos corresponden a datos experimentales [174]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a las EdEs RKPR y PR respectivamente con parámetros de correlaciones según Caps. 4 y 6. Triángulo negro vacío: punto triple del n-decano.

La Tabla 8.9, muestra las desviaciones absolutas promedio porcentuales (AAD%) para las presiones de saturación calculadas con ambos modelos respecto a las presiones de saturación del equilibrio sólido-líquido-vapor experimentales para la serie homóloga de propano con n-alcanos.

Tabla 8.9. Desviaciones Absolutas Promedio Porcentuales (AAD%) calculadas para las presiones de saturación del equilibrio sólido-líquido-vapor de sistemas binarios formados por propano + n-alcenos considerando las predicciones de los modelos RKPR y PR (con los parámetros correlacionados en los Caps. 4 y 6) y los valores experimentales correspondientes.

Sistema	Rango T (K)	Rango P (bar)	Ref.	N_{data} (PR)	AAD% PR	N_{data} (RKPR)	AAD% RKPR
C ₃ +C ₁₀	210.00– 240.00	0.33– 0.70	[174]	7	12.310	7	6.277
C ₃ +C ₁₂	205.00– 250.00	0.35– 1.31	[174]	10	7.050	10	9.311
C ₃ +C ₃₄	308.52– 338.50	8.21– 15.99	[183]	44	9.814	44	7.745
C ₃ +C ₆₀	351.84– 367.00	13.05– 31.21	[186]	7	28.958	7	5.920

N_{data} (PR) y N_{data} (RKPR): número de puntos experimentales considerados para el cálculo de (AAD%).

Sistema C3+C12

El comportamiento predicho para el sistema binario formado por propano (C3) y n-dodecano (C12) por ambos modelos considerados en esta tesis es también de *tipo A* (Fig. 2.8 en Cap. 2) según la clasificación de Yamamoto [19] y de *tipo II* (Fig. 2.3 en Cap. 2) cuando no se considera la presencia de fases sólidas[18]. Al encontrarse un comportamiento de fases análogo al del sistema C3+C10, sólo se muestra en la Fig. 8.22, las predicciones del equilibrio sólido-líquido-vapor y los datos experimentales [174] correspondientes al sistema C3+C12. En este caso, el modelo PR presenta menores valores de AAD% en los cálculos de presiones de saturación que el modelo de RKPR (según valores de Tabla 8.8, posee un valor de 7.050 para PR frente a 9.311 para RKPR).

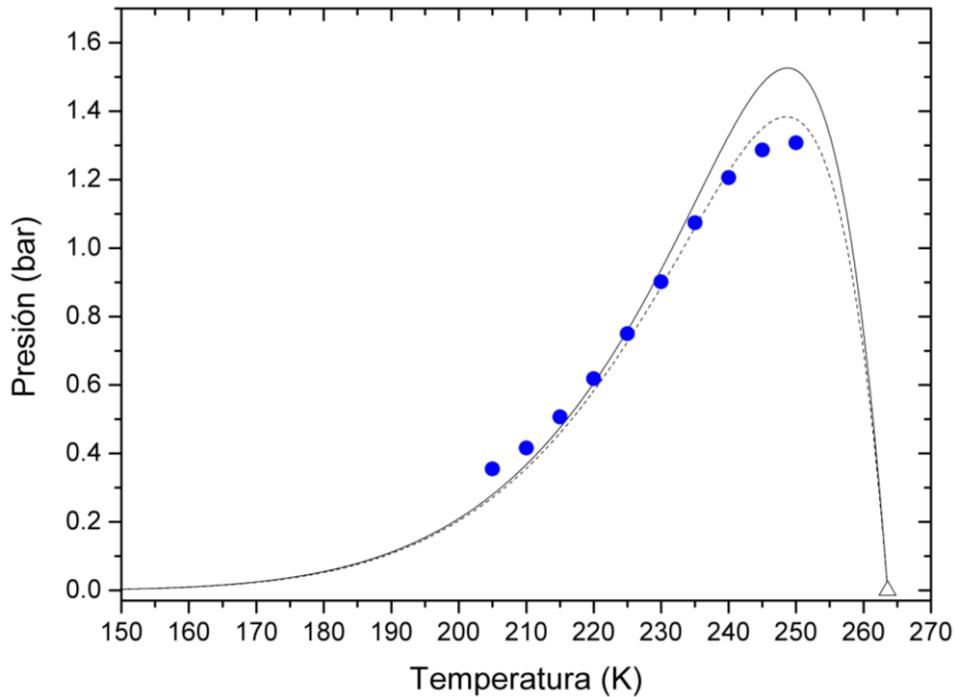


Figura 8.22. Predicción del equilibrio SLV para el sistema binario C3+C12. Círculos azules corresponden a datos experimentales [174]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a las EdEs RKPR y PR respectivamente con parámetros de correlaciones según Caps. 4 y 6. Triángulo negro vacío: punto triple del n-dodecano.

Sistema C3+C20

El siguiente sistema binario del que se dispone de información experimental es propano (C3) + n-eicosano (C20). El comportamiento de fases predicho por ambos modelos es de *tipo A modificado* ya que, tal como se analizó para algunos binarios anteriores de la serie homóloga de etano + n-alcenos, se detectó la presencia de un punto cuádruple sólido-líquido-líquido-vapor a bajas temperaturas y presiones (no mostrado aquí).

El modelo RKPR predice este punto Q en una temperatura de 137.36 K y una presión de 7.39E-4 bar. Mientras que la EdE PR lo predice para las coordenadas de 136.37 K y 5.63E-4 bar. Si se toma en cuenta sólo el comportamiento fluido, al igual que para los sistemas C3+C10 y C3+C12, también se predice un comportamiento de *tipo II* según clasificación de referencia en esta tesis. Al considerar la posibilidad de la solidificación de n-eicosano puro, sólo permanece estable un tramo del locus LLV que nace en el punto Q mencionado anteriormente y va hacia aún más bajas temperaturas. La línea crítica de tipo LL y el locus LLV a mayores temperaturas del punto Q detectado, resultan inestables frente al equilibrio SLV.

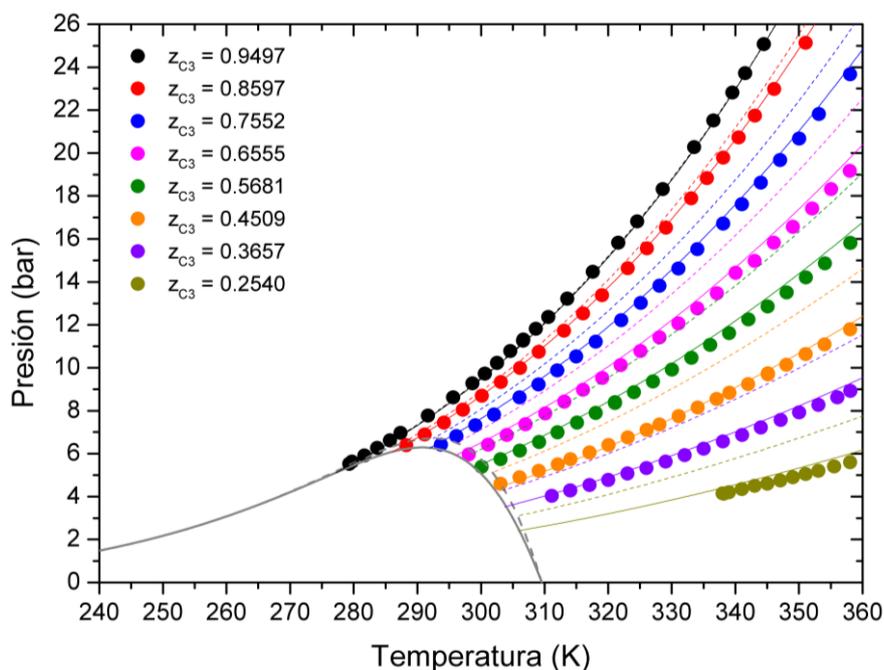


Figura 8.23. Predicción del equilibrio SLV e isopletras LV para el sistema binario C3+C20. Círculos corresponden a datos experimentales[101]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos RKPR y PR con parámetros del modelo de sólido según correlaciones de Capítulos 4 y 6.

La Fig. 8.23, muestra predicciones del equilibrio SLV y de equilibrio LV; junto a datos isopléticos experimentales de tipo LV tomados de literatura [101]. Se pueden observar, las excelentes predicciones a nivel cuantitativo del modelo RKPR frente a PR en todo el rango de composición experimental disponible para el equilibrio LV. En el trabajo de Gregorowicz y col. [101], se menciona que las isopletras LV han sido medidas hasta el límite de la aparición de la fase sólida en el sistema, por lo tanto, se puede inferir a partir de los mismos la frontera del equilibrio SLV del sistema. Se observa entonces que ambos modelos predicen correctamente cualitativa y cuantitativamente el equilibrio SLV del sistema C3+C20.

Sistema C3+C34

La predicción del comportamiento de fases para el sistema binario propano (C3) + n-tetratriacontano (C34) según el modelo PR se puede observar en la Fig. 8.24. Se obtiene un tipo de comportamiento *B modificado* según clasificación de Yamamoto y col. [19] por la aparición de un punto cuádruple sólido-líquido-líquido-vapor a bajas temperaturas y presiones. Si se consideran únicamente fases fluidas según clasificación de van Konynenburg and Scott [18] el comportamiento de fases es de *tipo IV* según ambos

modelos (Fig. 2.5 en Cap. 2). Luego de realizar el correspondiente análisis de estabilidad, se detectó que existe un tramo LLV estable a bajas temperaturas que llega a este punto Q (a 142.96 K y 0.00137 bar), y desde ese punto también nacen dos líneas trifásicas de tipo SLV (una de ellas termina en el punto triple del n-tetratriacontano y la otra SLV comprende un pequeño tramo que desciende hacia bajas presiones y temperaturas) y una línea de tipo SLL que se extiende hacia altas presiones. El otro tramo LLV a mayores temperaturas comienza en el LCEP y termina en el UCEP. Existe también un tramo de la línea crítica líquido-líquido que es estable frente a la formación del sólido y que comienza en un punto crítico terminal a 340.94 K y 569.46 bar (estrella negra en Fig. 8.21) y se extiende hacia altas presiones. Este tramo de locus crítico LL sólo se encuentra en la predicción con la EdE PR, con el modelo RKPR no se detecta esta línea como estable. Es necesario aclarar que desde ese punto especial terminal, saldría además un tramo trifásico sólido-líquido-líquido (no mostrado aquí).

Tabla 8.9. Desviaciones Absolutas Promedio Porcentuales (AAD%) calculadas para las temperaturas de saturación del equilibrio sólido-líquido del sistema C3+C34 considerando las predicciones de los modelos RKPR y PR (con los parámetros correlacionados en los Caps. 4 y 6) y los valores experimentales correspondientes [183].

Z_{C34} en fase líquida (fracción molar)	N° datos considerados	AAD% (PR)	AAD% (RKPR)
0.0112	8	1.8738	1.6344
0.0202	8	1.8097	1.3638
0.0301	8	1.7074	1.1431
0.0995	6	0.7459	0.7141
0.1498	7	0.2556	0.7323
0.2002	6	0.0391	0.6601
0.3969	7	0.4673	0.6556
N° datos totales- AAD% global	50	1.0580	1.0218

La Fig. 8.22 muestra las predicciones del equilibrio SLV y del equilibrio SL con los modelos PR y RKPR, junto a información experimental reportada en la literatura [183]. Se puede observar que ambos modelos representan correctamente el comportamiento cualitativo de los datos experimentales (tanto los de tipo SLV como los isopléticos SL). En cuanto al desempeño cuantitativo en la reproducción de los datos isopléticos SL, según datos de Tabla 8.9, la desviación absoluta promedio porcentual global para las temperaturas de saturación calculadas es de 1.0580 para la EdE PR y un valor ligeramente menor 1.0218 para el modelo RKPR. Cabe mencionar que el modelo RKPR predice mejor que PR en isopletras con concentraciones más bajas de la parafina (desde una

concentración de 0.095 hacia valores aún menores), lo cual es un indicador de que este modelo posee una mayor sensibilidad a la composición en la detección de la temperatura de saturación del equilibrio sólido-líquido. El valor de AAD% calculado para las presiones de saturación correspondientes a los datos trifásicos SLV es de 9.814 para PR y 7.745 para RKPR, nuevamente un valor menor respecto al modelo PR (consultar valores correspondientes en Tabla 8.8).

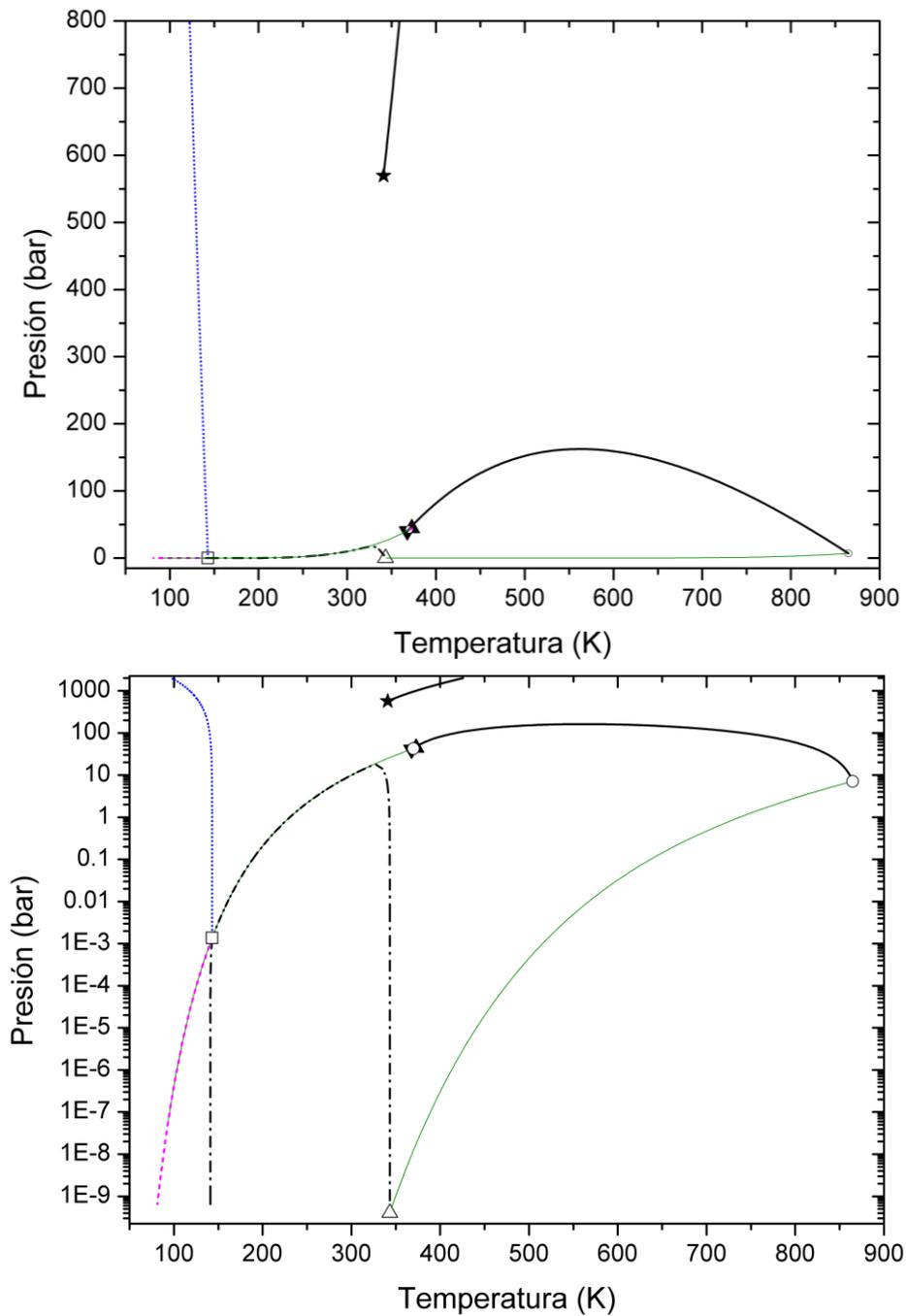


Figura 8.21. Predicción del comportamiento de fases global del sistema C3+C34 con modelo PR según correlaciones de Caps. 4 y 6. Líneas continuas verdes: curvas de presión de vapor de compuestos puros; líneas continuas negras: locus crítico; líneas discontinuas magenta: locus LLV; línea punteada azul: locus SLL; líneas negras de trazo línea-punto-línea: locus SLV; triángulo vacío negro: punto triple del n-tetratriacontano; círculos vacíos negros: puntos críticos de compuestos puros; triángulo negro hacia arriba: UCEP; triángulo negro hacia abajo: LCEP; estrella negra: CEP sólido-fluido; cuadrado negro vacío: punto cuádruple.

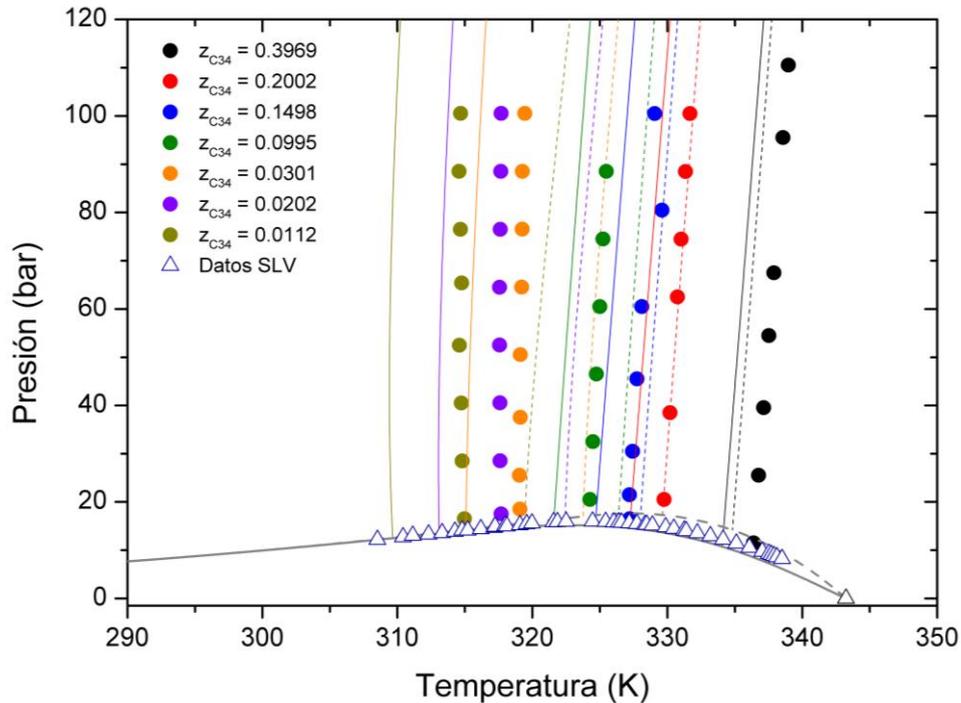


Figura 8.22. Predicción del equilibrio SLV e isopletas SL para el sistema binario C3+C34. Círculos y triángulos corresponden a datos experimentales de Peters y col.[183]. Triángulo negro vacío corresponde al punto triple del n-tetracontano. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos RKPR y PR respectivamente con parámetros del modelo de sólido según correlaciones de Caps. 4 y 6.

Sistema C3+C40

El comportamiento predicho para el sistema binario compuesto por propano (C3) y n-tetracontano (C40) es análogo al obtenido para el sistema C3+C34 con el modelo RKPR y por lo tanto no se ilustra nuevamente para evitar la repetitividad de figuras; se obtiene un comportamiento *tipo B modificado* según clasificación de referencia [19] con ambas ecuaciones de estado. La Fig. 8.23, muestra el desempeño de ambos modelos frente a los datos experimentales isopléticos SL disponibles en la literatura [185]. Se aprecian mejores predicciones con la EdE RKPR tanto a nivel cuantitativo como cualitativo frente al modelo PR, aunque ambas presentan deficiencias. La Tabla 8.10, expone los valores de desviaciones absolutas promedio porcentuales en los cálculos de temperaturas de saturación para los datos isopléticos sólido-líquido. Se observa que la desviación global obtenida para RKPR es 1.1260 AAD%, un valor menor al obtenido con el modelo PR (5.4163 AAD%).

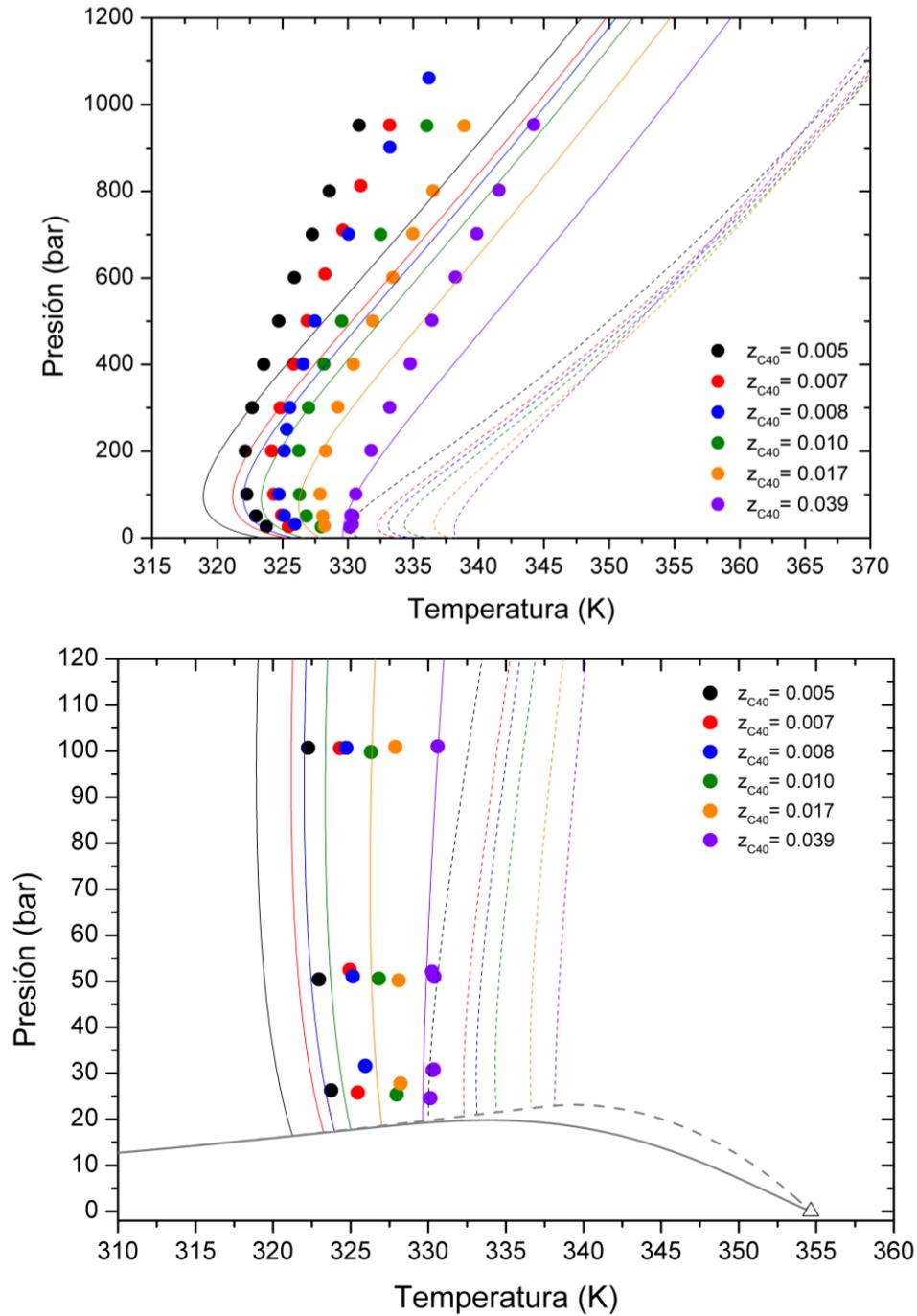


Figura 8.23. Predicción del equilibrio SLV e isopletas SL (global y zoom en zona SLV) para el sistema binario C3+C40. Círculos y triángulos corresponden a datos experimentales de Gregorowicz [185]. Triángulo negro vacío corresponde al punto triple del n-tetracontano. Líneas continuas y discontinuas corresponden a las EdEs RKPR y PR respectivamente con parámetros según correlaciones de Caps. 4 y 6.

Tabla 8.10. Desviaciones Absolutas Promedio Porcentuales (AAD%) calculadas para las temperaturas de saturación del equilibrio sólido-líquido del sistema C3+C40 considerando las predicciones de los modelos RKPR y PR (con los parámetros correlacionados en los Caps. 4 y 6) y los valores experimentales correspondientes [185].

Z_{C40} en fase líquida (fracción molar)	N° datos considerados	AAD% (PR)	AAD% (RKPR)
0.005	11	6.4161	1.3286
0.007	11	6.1813	1.2748
0.008	11	5.8945	1.1879
0.010	9	5.2234	1.0158
0.017	11	5.3822	1.1131
0.039	14	3.8046	0.8824
N° datos totales- AAD% global	67	5.4163	1.1260

Sistema C3+C60

El sistema conformado por propano (C3) y n-hexacontano (C60) fue el sistema de mayor asimetría del que se encontró información experimental en la bibliografía. Las Figs. 8.24 y 8.25 muestran los comportamientos de fases globales obtenidos para este sistema binario con los modelos RKPR y PR respectivamente.

El modelo RKPR (Fig. 8.24) predice un comportamiento de fases de *tipo E* (Ver Fig. 2.12 en Cap. 2) según clasificación de referencia [19] y de *tipo III* (Ver Fig. 2.6 en Cap. 2) si sólo se consideraran fases fluidas según clasificación de van Konynenburg & Scott [18]. En la Fig. 8.24 se observa que el locus crítico que parte del punto crítico del compuesto n-hexacontano termina en el punto crítico terminal (3rd CEP), a 350.46 K y 67.27 bar. Se detecta un punto cuádruple a 352.46 K y 31.08 bar y desde allí salen cuatro líneas trifásicas: dos líneas SLV (una de ellas desciende a bajas temperaturas y la restante se extiende hasta llegar al punto triple del n-hexacontano), una línea LLV que termina en el UCEP (donde también confluye el pequeño tramo de línea crítica que comienza en el punto crítico del propano) y una última línea trifásica de tipo SLL que termina en el 3rd CEP.

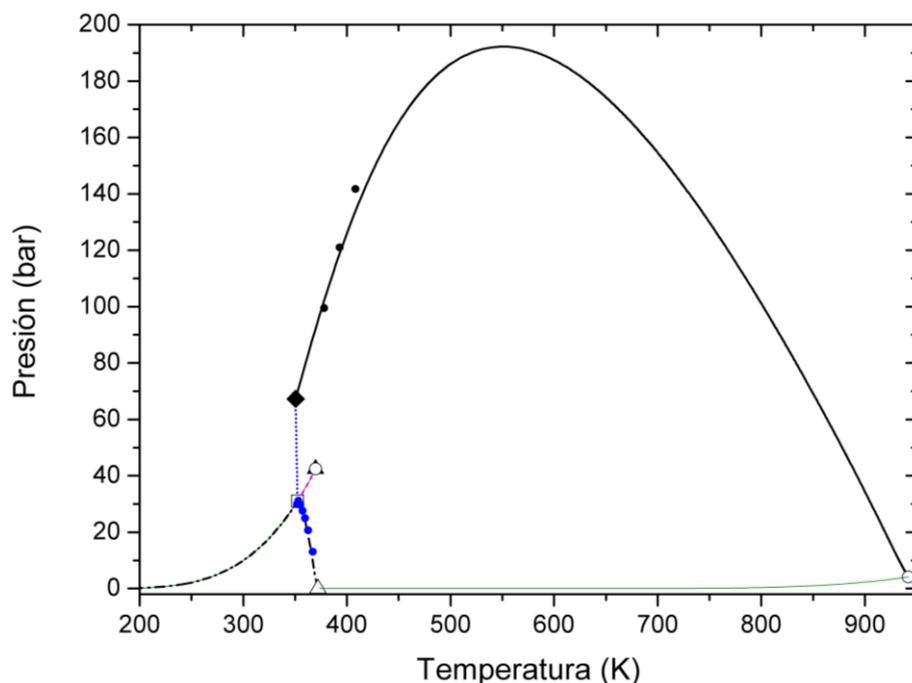


Figura 8.24. Predicción del comportamiento de fases global del sistema C3+C60 con modelo RKPR según correlaciones de Caps. 4 y 6. Líneas continuas verdes: curvas de presión de vapor de compuestos puros; líneas continuas negras: locus crítico; líneas discontinuas magenta: locus LLV; línea punteada azul: locus SLL; líneas negras de trazo línea-punto: locus SLV; triángulo vacío negro: punto triple del n-hexacontano; puntos vacíos negros: puntos críticos de compuestos puros; triángulo negro hacia arriba: UCEP; rombo negro: 3^{er} CEP; cuadrado negro vacío: punto cuádruple. Datos experimentales: círculos negros extraídos de Schwarz et al., 2008; círculos azules extraídos de Peters et al., 1993.

En el caso de la EdE PR (Fig. 8.25), también se predice el mismo tipo de comportamiento, sin embargo, no se detecta el 3^{er} CEP en el rango de presiones explorado ya que, como se puede observar en la Fig. 8.25, la línea crítica LV que nace en el punto crítico de C60 y el locus trifásico SLL divergen en el plano PT.

Las Figs. 8.26 y 8.27, muestran las predicciones del equilibrio SLV para las EdEs RKPR y PR respectivamente frente a los datos experimentales reportados en la literatura. La Tabla 8.8 muestra a nivel cuantitativo el desempeño de estas EdEs, obteniéndose una desviación global (AAD%) en los cálculos de presiones de saturación de 28.958 para PR y 5.920 para RKPR, resultados que también son confirmados a nivel cualitativo si se analizan las Figs. 8.26 y 8.27.

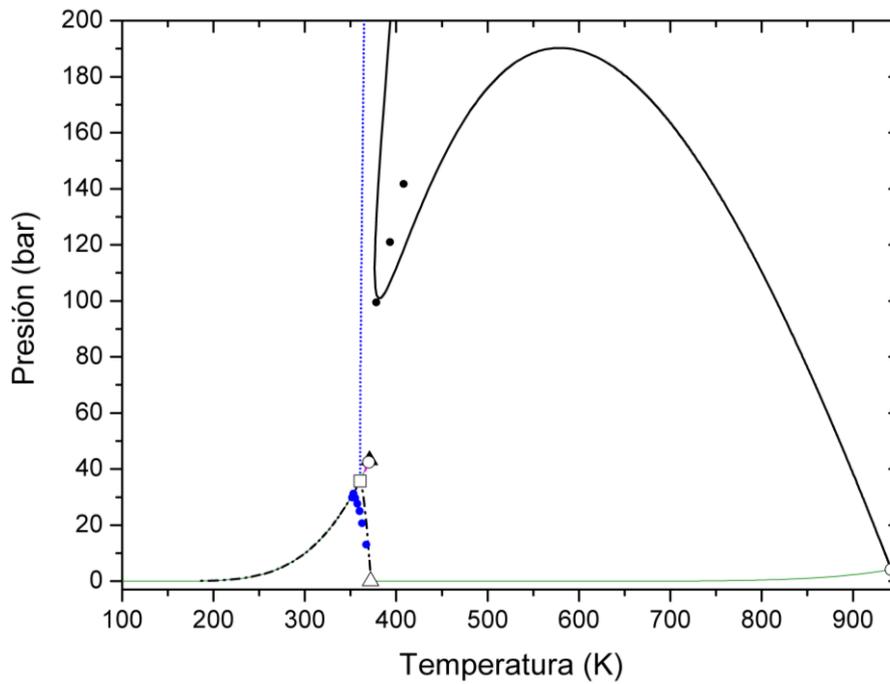


Figura 8.25. Predicción del comportamiento de fases global del sistema C3+C60 con modelo PR según correlaciones de Caps. 4 y 6. Líneas continuas verdes: curvas de presión de vapor de compuestos puros; líneas continuas negras: locus crítico; líneas discontinuas magenta: locus LLV; línea punteada azul: locus SLL; líneas negras de trazo línea-punto: locus SLV; triángulo vacío negro: punto triple del n-hexacontano; puntos vacíos negros: puntos críticos de compuestos puros; triángulo negro hacia arriba: UCEP; cuadrado negro vacío: punto cuádruple. Datos experimentales: círculos negros extraídos de Schwarz et al., 2008; círculos azules extraídos de Peters et al., 1993.

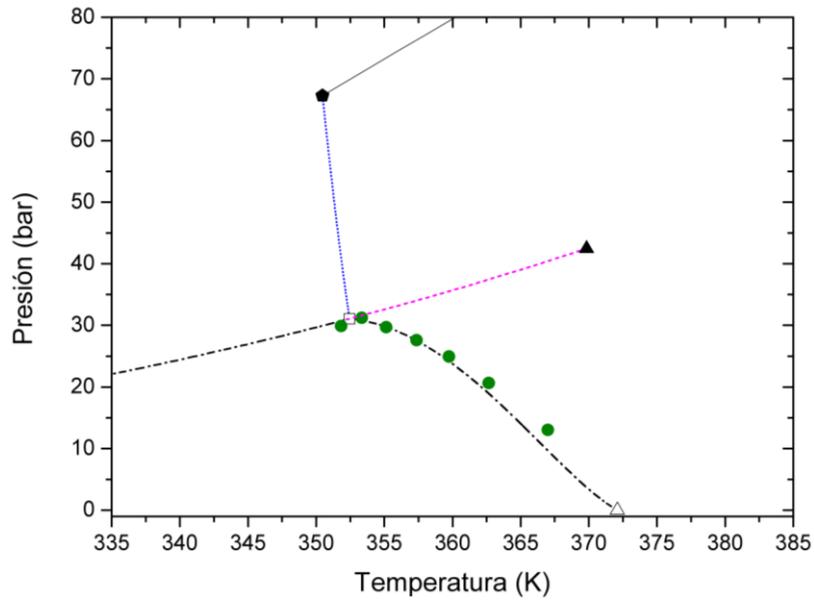


Figura 8.26. Predicción del equilibrio SLV del sistema C3+C60 con la EdE RKPR con parámetros según correlaciones de Caps. 4 y 6. Círculos verdes: datos SLV [186]. Línea continua negra: locus crítico; línea discontinua magenta: locus LLV; línea punteada azul: locus SLL; líneas negras de trazo línea-punto: locus SLV; triángulo vacío negro: punto triple del n-hexacontano; triángulo negro hacia arriba: UCEP; rombo negro: 3rd CEP; cuadrado negro vacío: punto cuádruple.

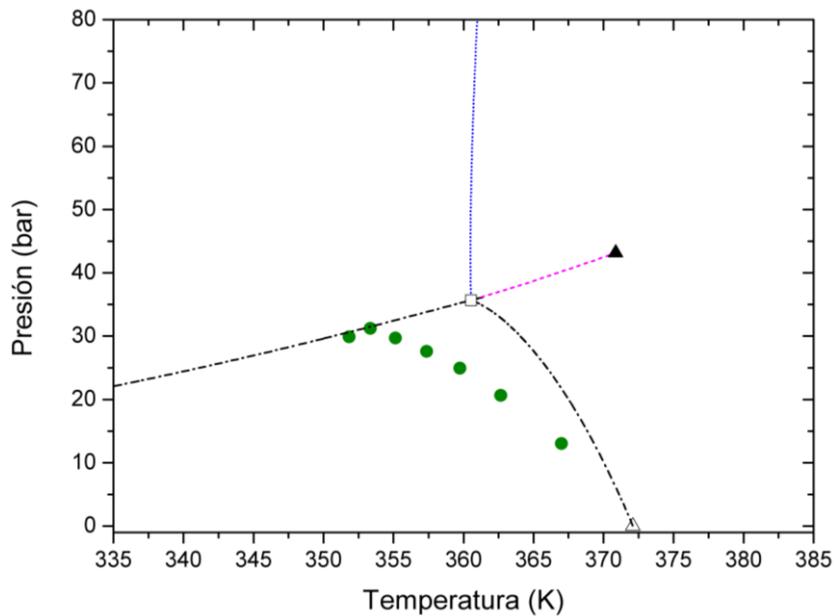


Figura 8.27. Predicción del equilibrio SLV del sistema C3+C60 con la EdE PR con parámetros según correlaciones de Caps. 4 y 6. Círculos verdes: datos SLV [186]. Línea discontinua magenta: locus LLV; línea punteada azul: locus SLL; líneas negras de trazo línea-punto: locus SLV; triángulo vacío negro: punto triple del n-hexacontano; triángulo negro hacia arriba: UCEP; cuadrado negro vacío: punto cuádruple.

La Fig. 8.28, muestra las predicciones del equilibrio SLV y del equilibrio SL con los modelos PR y RKPR; y la información experimental correspondiente reportada en la

literatura [186]. Se puede observar que a nivel cualitativo, el modelo PR no consigue capturar el comportamiento experimental, mientras que RKPR (aunque con desviaciones) sí lo logra. En cuanto al desempeño cuantitativo en la reproducción de los datos isopléticos SL, según datos de Tabla 8.11, las desviaciones obtenidas al considerar todas las temperaturas de saturación calculadas es de 1.1755 AAD% para la EdE PR y un valor menor, 0.3306 AAD%, para el modelo RKPR. Para el sistema C3 + C60, al igual que para el sistema C3 + C34, se evidencia una mayor sensibilidad de la EdE RKPR para reproducir la solubilidad de la parafina en las mezclas más diluídas, evidenciándose una vez más la mejor performance de esta EdE cuando estamos en presencia de las mezclas más asimétricas de una serie.

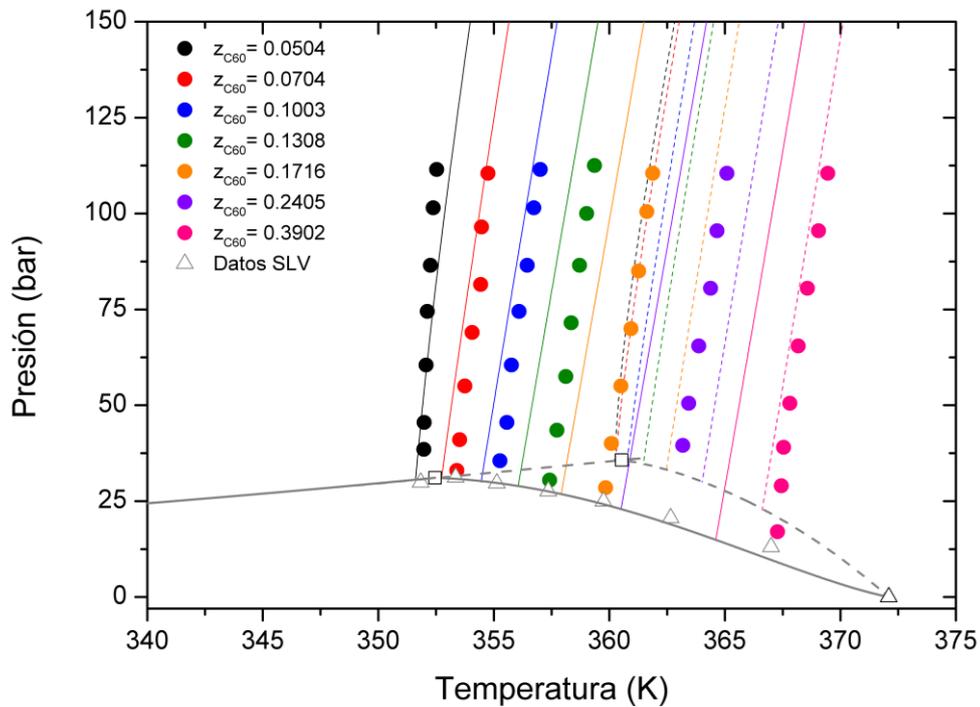


Figura 8.28. Predicción del equilibrio SLV e isopletas SL para el sistema binario C3+C60. Círculos y triángulos grises corresponden a datos experimentales [186]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a las EdEs RKPR y PR respectivamente con parámetros según correlaciones de Caps. 4 y 6. Triángulo negro corresponde al punto triple del n-hexacontano. Cuadrados negros: puntos cuádruples.

Tabla 8.11. Desviaciones Absolutas Promedio Porcentuales (AAD%) calculadas para las temperaturas de saturación del equilibrio sólido-líquido del sistema C3+C60 considerando las predicciones de las EdEs RKPR y PR (con los parámetros correlacionados en los Caps. 4, 6 y 7) y los valores experimentales correspondientes [186].

Z_{C60} en fase líquida (fracción molar)	N° datos considerados	AAD% (PR)	AAD% (RKPR)
0.0504	7	2.4699	0.0848
0.0704	7	1.9527	0.1169
0.1003	7	1.5574	0.1386
0.1308	7	1.1233	0.3108
0.1716	7	0.7111	0.4717
0.2405	6	0.3034	0.5797
0.3902	8	0.1349	0.6076
N°datos totales- AAD% global	49	1.1755	0.3306

Los sistemas pertenecientes a la serie homóloga de propano con n-alcanos que fueron totalmente predictivos fueron: C3+C10 (Figs. 8.17 y 8.18), C3+C12 (Fig. 8.19); C3+C34 (Figs. 8.21 y 8.22) y el sistema C3+C40 (Fig. 8.23); esto significa que no se tuvieron en cuenta ningún dato experimental de tipo equilibrio SF o SFF para el ajuste del parámetro del modelo de sólido asociado a mezclas Δv^{SL} (consultar detalles en Tabla 6.4 de Cap. 6).

8.4. Conclusiones

En este capítulo se presentaron los resultados de las predicciones de los equilibrios que implican la formación de fases sólidas puras en mezclas binarias de etano o propano con n-alcanos más pesados. Para modelar las fases fluidas, se consideraron los modelos PR y RKPR (con los parámetros correlacionados en el Capítulo 4), y se utilizó una expresión adicional para el cálculo de la fugacidad del compuesto pesado sólido puro (empelando los parámetros correlacionados en el Capítulo 6).

Se mostraron aquí resultados para los sistemas C2+C20, C2+C22, C2+C23, C2+C24, C2+C28, C3+C10, C3+C12, C3+C34, C3+C40 y C3+C60. En particular, los resultados obtenidos para los siguientes sistemas pertenecientes a la serie homóloga de etano: C2+C22, C2+C23; y otros que forman parte de la serie de propano: C3+C10, C3+C12, C3+C34 y C3+C40 son puramente predictivos ya que no se utilizó ningún tipo de información experimental de estos sistemas para el ajuste del parámetro de mezcla del modelo de sólido Δv^{SL} . En estos casos se pudo observar la buena capacidad predictiva de ambos.

En general, ambos modelos permitieron captar cualitativamente el comportamiento experimental de los sistemas modelados para ambas series, pero para algunos sistemas se detectó un punto cuádruple a bajas temperaturas y presiones de naturaleza sólido-líquido-líquido-vapor (C2+C20, C2+C22, C2+C23, C2+C24, C2+C28, C3+C34 y C3+C40), que en principio no aparece en la clasificación que fue tomada como referencia en esta tesis, ni existe evidencia experimental. De momento, no estamos en condiciones de afirmar si este punto Q de baja temperatura debiera hallarse experimentalmente (algo además muy difícil de corroborar, dadas las condiciones estimadas y las implicancias de los equilibrios predichos) o si pudiera tratarse de un comportamiento artificial, tal vez derivado del esquema de parametrización adoptado en el Capítulo 6 (anulando la constante C2), el que dio excelentes resultados en los rangos de interés y con datos disponibles, pero sin contar con elementos para validar su efectividad en condiciones criogénicas extremas.

En base al análisis cuantitativo de los resultados obtenidos en este capítulo, se observó en general una mejor performance de la EdE RKPR frente a la EdE PR, salvo en algunas condiciones y sistemas particulares, (por ejemplo, para los equilibrios SL predichos para el sistema C2+C24). Asimismo, se observó que la EdE RKPR puede captar correctamente el efecto de la dilución de la parafina en la detección de la temperatura de aparición de parafina (WAT). Esto implica que permite una reproducción más precisa de los equilibrios sólido-líquido cuando las mezclas son menos concentradas en el componente pesado, lo que de hecho resulta de interés práctico en el modelado de fluidos de reservorio.

PARTE IV: CONCLUSIONES

Capítulo 9. Conclusiones generales y trabajo a futuro

9.1. Conclusiones

El conocimiento del equilibrio entre fases considerando la precipitación de fases sólidas para sistemas de gran asimetría en tamaño (pequeñas moléculas de solvente frente a largas cadenas de soluto), o en interacciones moleculares, es fundamental para determinar condiciones factibles u óptimas para el procesamiento de estas mezclas complejas.

En esta tesis se estudió el comportamiento de fases en sistemas parafínicos desde dos perspectivas fundamentales: la primera, desde el modelado del equilibrio entre fases fluidas únicamente y luego incorporando al mismo la posibilidad de la presencia de fases sólidas.

En la primera parte de la tesis se realizó una revisión de los comportamientos de fases asociados a las mezclas binarias asimétricas con precipitación de fases sólidas y se adoptó como referencia la clasificación de Yamamoto y col. [19]; asimismo se tomó como referencia la clasificación de van Konynenburg & Scott [18] cuando sólo se consideran comportamientos fluidos. Se analizaron las proyecciones globales PT de sistemas binarios en los cuales se incluyen las líneas de equilibrio univariantes (líneas críticas, líneas trifásicas y también líneas de saturación para los compuestos puros: líquido-vapor, sólido-líquido y sólido-vapor); y los puntos invariantes del sistema binario (puntos críticos de compuestos puros, puntos triples de compuestos puros, puntos críticos terminales y puntos cuádruples). Estos diagramas pueden contener las líneas azeotrópicas, pero éstas no se han considerado en la clasificación empleada en esta tesis. Posteriormente, se recopilaron de la literatura los comportamientos globales de fases esperados en las tres series homólogas de interés de esta tesis: metano, etano y propano con n-alcanos superiores.

En cuanto al modelado de las fases fluidas, se definieron a las ecuaciones cúbicas de estado (EdE) de la familia de van der Waals, como una relación entre la presión, la temperatura, el volumen molar y la composición del sistema, resaltando sus ventajas relacionadas a su simpleza matemática y conceptual; además de su capacidad de aplicación para describir apropiadamente el comportamiento de líquidos, fluidos

supercríticos y vapores de manera continua y consistente. Además se hizo una breve reseña de las estrategias de modelado encontradas en la literatura para la descripción en conjunto de las fases fluidas y sólidas en mezclas asimétricas, justificando también el enfoque clásico adoptado para representar a la fugacidad del compuesto pesado puro en fase sólida.

En la segunda parte de la tesis, correspondiente al modelado del equilibrio entre fases fluidas, se desarrollaron correlaciones predictivas para los parámetros de las ecuaciones de estado PR y RKPR [13]. Se desarrollaron y presentaron nuevas parametrizaciones de las EdE RKPR y PR para mezclas de n-alcenos. Esto incluyó el desarrollo de nuevas correlaciones de parámetros atractivos k_{ij} dependientes de la temperatura para todos los pares posibles de alcanos normales junto con parámetros repulsivos l_{ij} nulos o, en otras palabras, una regla de mezcla lineal para el covolumen. Para el caso de la EdE RKPR, también se propuso una nueva correlación para el parámetro estructural δ_1 en función del número de carbonos de los n-alcenos, que se utilizaron junto con los valores tabulados de temperatura y presión críticas, más el factor acéntrico, en la estimación de parámetros de compuestos puros. Las correlaciones obtenidas para la EdE PR arrojan valores mucho mayores para la función objetivo optimizada en comparación con los obtenidos para el modelo RKPR para las series homólogas de metano, etano, propano y n-butano + n-alcenos. Las predicciones para el primer grupo de sistemas a lo largo de cada serie son en general buenas y bastante similares entre ambos modelos. Sin embargo, en este trabajo se observó una tendencia bastante sistemática a sobreestimar las presiones de burbuja de los sistemas más asimétricos de cada serie para el modelo PR, comenzando aproximadamente en C20, C16 y C14 para las series de metano, etano y propano, respectivamente. Además de proporcionar predicciones más precisas para las presiones de burbuja, las nuevas correlaciones de RKPR describen al mismo tiempo la región crítica y las fases más livianas en general mucho mejor que lo que lo hace el modelo PR.

En esta tesis, también se demostró que ciertas limitaciones o inconsistencias (desviaciones positivas de la idealidad de mezclas de n-alcenos) con frecuencia atribuidas a las ecuaciones de estado cúbicas en general, son en realidad consecuencia de la falta de un tercer parámetro, lo que es resuelto en buena medida por el modelo RKPR, como se ha visto para los coeficientes de actividad. Estas diferencias en los resultados, consistentes también con lo observado para la predicción de coeficientes de actividad, se pueden

atribuir al tercer parámetro en el modelo RKPR y a cómo este parámetro evoluciona junto con la familia de n-alcanos para representar desde pequeñas moléculas casi esféricas hasta cadenas muy largas. Aunque el parámetro δ_1 no tiene un significado teórico claro como el parámetro m en los modelos de tipo SAFT, su función es completamente análoga y, en este trabajo, se utilizó de manera práctica ingenieril. Además, y a diferencia de las correlaciones *RKPR2015* [14], los resultados actuales se lograron sin recurrir a una regla de mezclado no lineal para el covolumen, y como ya se discutió previamente, esto también proporciona una base apropiada y consistente para modelar propiedades volumétricas, así como equilibrios sólido-fluido.

Con estas correlaciones para los parámetros de interacción k_{ij} (y el parámetro adicional δ_1 para el modelo RKPR) se estudió la capacidad predictiva de estos modelos termodinámicos para reproducir equilibrios de tipo fluido-fluido en sistemas multicomponente. Se mostraron predicciones del equilibrio líquido-vapor tanto con diagramas de Gibbs para sistemas ternarios a una determinada presión y temperatura, así como también con envolventes de fases para fluidos multicomponente a una composición global constante de la mezcla. También se incluyeron las curvas características empleadas en el estudio de fluidos tipo gas y condensado, en donde se muestra la variación de la fracción volumétrica de líquido en función de la presión, a temperatura constante. Se pudo comprobar que las nuevas correlaciones propuestas *RKPR2018* y *PR2018* representan la mejor solución de compromiso para la descripción de todas las mezclas y propiedades estudiadas.

En la tercera parte de la tesis, relacionada al modelado del equilibrio entre fases fluidas y sólidas puras, en primer lugar, se realizó un relevamiento de la información disponible en la literatura relacionada al estudio experimental del equilibrio entre fases fluidas y sólidas en n-alcanos puros y mezclas binarias de n-alcanos (metano, etano y propano con n-alcanos superiores). Esta base de datos sirvió para realizar los ajustes necesarios para desarrollar correlaciones de los parámetros del enfoque seleccionado para modelar los equilibrios sólido-fluido. Así, se realizó el ajuste de los parámetros C_1 , C_3 y Δv^{SL} como funciones del número de carbono del n-alcano.

En base a los resultados obtenidos se concluyó que el modelo de sólido aquí utilizado, acoplado a la EdE PR o RKPR, permite una reproducción de alta calidad de las curvas de

fusión de n-alcenos puros (problema no considerado previamente en la literatura), incluso para aquellos n-alcenos que no fueron tenidos en cuenta en el ajuste de los parámetros C_1 y C_3 .

En esta tesis, también se estableció la estabilidad termodinámica de los equilibrios sólido-fluido calculados y se estudió la capacidad del modelo para predecir los equilibrios sólido-fluido de sistemas binarios asimétricos formados por n-alcenos. Se estudiaron las predicciones de los equilibrios que implican la formación de fases sólidas puras en mezclas binarias de metano y n-alcenos más pesados. En general, se observó un buen desempeño cualitativo de ambas EdEs para reproducir el comportamiento global de fases de las mezclas binarias de la serie homóloga de metano + n-alcenos, pero el modelo PR presenta un cambio en el tipo de comportamiento predicho para $C_1 + C_7$ difiriendo con el observado experimentalmente. Las predicciones de ambos modelos tienden a mostrar desviaciones cuantitativas más altas a presiones elevadas cuando aumenta la asimetría del sistema binario (es decir, desde C_1+C_{24} en adelante), pero las desviaciones obtenidas con la EdE RKPR resultan considerablemente más bajas con respecto a las observadas para PR.

Hacia el final, se presentaron los resultados de las predicciones de los equilibrios que implican la formación de fases sólidas puras en mezclas binarias de etano y propano con n-alcenos más pesados. Algunos de estos sistemas analizados no fueron considerados en el ajuste del parámetro de mezcla del modelo de sólido Δv^{SL} , por lo cual son resultados puramente predictivos. En general, ambos modelos permitieron captar cualitativamente el comportamiento experimental de los sistemas modelados para ambas series, pero para algunos sistemas se detectó un punto cuádruple a bajas temperaturas y presiones de naturaleza sólido-líquido-líquido-vapor (C_2+C_{20} , C_2+C_{22} , C_2+C_{23} , C_2+C_{24} , C_2+C_{28} , C_3+C_{34} y C_3+C_{40}), que en principio no aparece en la clasificación que fue tomada como referencia en esta tesis, ni existe evidencia experimental. De momento, no estamos en condiciones de afirmar si este punto Q de baja temperatura podría hallarse experimentalmente (lo cual podría resultar muy complejo dadas las condiciones estimadas y las implicancias de los equilibrios predichos) o si pudiera tratarse de un comportamiento artificial, tal vez derivado del esquema de parametrización adoptado en esta tesis, el cual arrojó excelentes resultados en los rangos de interés y con datos

disponibles, pero sin contar con elementos para validar su efectividad en condiciones criogénicas extremas.

En base al análisis cuantitativo de los resultados obtenidos para las series de etano y propano con n-alcenos superiores, se observó en general una mejor performance de la EdE RKPR frente a la EdE PR, salvo en algunas condiciones y sistemas particulares, (por ejemplo, para los equilibrios SL predichos para el sistema C₂+C₂₄). Asimismo, se observó que la EdE RKPR puede captar correctamente el efecto de la dilución de la parafina en la detección de la temperatura de aparición de parafina (WAT), esto implica que permite una reproducción más precisa de los equilibrios sólido-líquido cuando las mezclas son menos concentradas en el componente pesado.

Por último, cabe mencionar que los resultados de modelado obtenidos en esta tesis pueden proporcionar una guía para diseñar nuevos experimentos en mezclas de n-alcenos, tanto en sistemas no estudiados aún en el laboratorio, así como en sistemas para los cuales se dispone de información experimental en rangos de condiciones acotados. Los parámetros correlacionados para las EdEs y para el modelo del sólido considerados en este trabajo permiten realizar predicciones para un gran número de mezclas de n-alcenos, aún para aquellas que no fueron empleadas en los ajustes, y su calidad ha sido satisfactoria.

9.2. Trabajo a futuro

Para la continuación del estudio que hemos recapitulado en la sección anterior, proponemos las siguientes líneas potenciales de trabajo futuro:

- Extender el uso de los modelos aquí estudiados al caso de mezclas multicomponente con precipitación de sólidos puros, en particular a fluidos sintéticos. Note que para esta aplicación no sería necesario modificar las ecuaciones de los modelos presentados en esta tesis, es decir, serían de aplicación directa.
- Extender asimismo el modelado a fluidos sintéticos con múltiples parafinas, lo que requerirá implementar y comparar el desempeño de los enfoques de tipo múltiples sólidos y solución sólida.

- Según los resultados del punto anterior, modelar la precipitación de parafinas a partir de fluidos de reservorio reales, integrando los modelos desarrollados con metodologías de caracterización para las fracciones pesadas de los crudos a estudiar.
- Estudiar en mayor profundidad cuales son los factores que llevan a la predicción de un punto cuádruple Q de muy bajas temperaturas (en el orden de $T_r = 0.5$, el que no había sido reportado hasta ahora en las clasificaciones de estos tipos de comportamientos). En particular, comparando distintos esquemas de parametrización en base a las constantes C_1 , C_2 y C_3 , podría develarse si el origen se encuentra exclusivamente en el comportamiento de la curva de fugacidad del sólido puro hacia bajas temperaturas.
- Desarrollar algoritmos generalizados, análogos a GPEC para los comportamientos de fases fluidas, que en base a una clasificación de comportamientos permitan generar, en una única sucesión de cálculos, todo el set de líneas SLV y SLL, además de puntos cuádruples, de los que junto a las porciones estables de los diagramas de fases fluidas se compone un diagrama global binario de comportamientos sólido-fluido.

REFERENCIAS

- [1] K.S. Pedersen, P.L. Christensen, J.A. Shaikh, Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids, Taylor & Francis Group, LLC., 2015.
- [2] P. Juyal, A.M. McKenna, T. Fan, T. Cao, R.I. Rueda-Velásquez, J.E. Fitzsimmons, A. Yen, R.P. Rodgers, J. Wang, J.S. Buckley, M.R. Gray, S.J. Allenson, J. Creek, Joint industrial case study for asphaltene deposition, *Energy and Fuels*. 27 (2013) 1899–1908. doi:10.1021/ef301956x.
- [3] Z. Li, A. Firoozabadi, Modeling asphaltene precipitation by n-alkanes from heavy oils and bitumens using cubic-plus-association equation of state, *Energy and Fuels*. 24 (2010) 1106–1113. doi:10.1021/ef9009857.
- [4] R. Dohrn, G. Brunner, High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1988-1993), *Fluid Phase Equilib.* 106 (1995) 213–282.
- [5] M. Christov, R. Dohrn, High-Pressure Fluid Phase Equilibria. Experimental methods and systems investigated (1994-1999), *Fluid Phase Equilib.* 202 (2002) 153–218.
- [6] R. Dohrn, S. Peper, J.M.S. Fonseca, High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000-2004), *Fluid Phase Equilib.* 288 (2010) 1–54. doi:10.1016/j.fluid.2009.08.008.
- [7] J.M.S. Fonseca, R. Dohrn, S. Peper, High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005–2008), *Fluid Phase Equilib.* 300 (2011) 1–69. doi:10.1016/j.fluid.2010.09.017.
- [8] S. Peper, J.M.S. Fonseca, R. Dohrn, High-pressure fluid-phase equilibria: Trends, recent developments, and systems investigated (2009–2012), *Fluid Phase Equilib.* (2018). doi:10.1016/j.fluid.2018.10.007.
- [9] J.R. Elliott, C.T. Lira, *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*, Prentice Hall, 2012.

- [10] S.B. Rodriguez-Reartes, M. Cismondi, E. Franceschi, M.L. Corazza, J. Vladimir Oliveira, M.S. Zabaloy, High-pressure phase equilibria of systems carbon dioxide + n-eicosane and propane + n-eicosane, *J. Supercrit. Fluids.* 50 (2009) 193–202. doi:10.1016/j.supflu.2009.06.017.
- [11] D.-Y. Peng, D.B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59–64. doi:10.1021/i160057a011.
- [12] M. Cismondi, J. Mollerup, Development and application of a three-parameter RK-PR equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 232 (2005) 74–89. doi:10.1016/j.fluid.2005.03.020.
- [13] N. Tassin, S.B. Rodriguez-Reartes, M. Cismondi, New Correlations for Prediction of High-Pressure Phase Equilibria of n-Alkane Mixtures with the RKPR EoS: Back from the Use of *lij* (Repulsive) Interaction Parameters, *J. Chem. Eng. Data.* 64 (2019) 2093–2109. doi:10.1021/acs.jced.8b01050.
- [14] M. Cismondi, J. Cruz Doblas, M. Gomez, G. Montoya, Modelling the phase behavior of alkane mixtures in wide ranges of conditions: New parameterization and predictive correlations of binary interactions for the RKPR EOS, *Fluid Phase Equilib.* 403 (2015) 49–59. doi:10.1016/j.fluid.2015.06.005.
- [15] S.B. Rodriguez-Reartes, M. Cismondi, M.S. Zabaloy, Computation of solid-fluid-fluid equilibria for binary asymmetric mixtures in wide ranges of conditions, *J. Supercrit. Fluids.* 57 (2011) 9–24. doi:10.1016/j.supflu.2011.02.004.
- [16] S.B. Rodriguez-Reartes, M. Cismondi, M.S. Zabaloy, Modeling Approach for the High Pressure Solid - Fluid Equilibrium of Asymmetric Systems, *Ind.Eng.Chem. Res.* 50 (2011) 3049–3059. doi:10.1021/ie101620p.
- [17] M. Cismondi, M.L. Michelsen, Global phase equilibrium calculations: Critical lines, critical end points and liquid-liquid-vapour equilibrium in binary mixtures, *J. Supercrit. Fluids.* 39 (2007) 287–295. doi:10.1016/j.supflu.2006.03.011.
- [18] P.H. van Konynenburg, R.L. Scott, Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 298

- (1980) 495–540. doi:10.1098/rsta.1980.0266.
- [19] S. Yamamoto, K. Ohgaki, T. Katayama, Phase behavior of binary mixtures of indole or quinoxaline with CO₂, C₂H₄, C₂H₆, and CHF₃ in the critical region, *J. Supercrit. Fluids*. 2 (1989) 63–72. doi:10.1016/0896-8446(89)90012-0.
- [20] R.J. Sadus, *High pressure phase behaviour of multicomponent fluid mixtures*, Elsevier Science B.V, 1992.
- [21] J.P.O. O'Connell, Haile, *Thermodynamics. Fundamentals for Applications*, 2005.
- [22] A. Bolz, U.K. Deiters, C.J. Peters, T.W. De Loos, Nomenclature for phase diagrams with particular reference to vapour-liquid and liquid-liquid equilibria (Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 70 (1998) 2233–2258. doi:10.1351/pac199870112233.
- [23] K. Luks, The occurrence and measurement of multiphase equilibria behavior, *Fluid Phase Equilib.* 29 (1986) 209–224.
- [24] V.A. Mazur, L.Z. Boshkov, V.. Fedorov, Phase equilibria in two-component Lennard-Jones systems, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 282 (1985) 137–140.
- [25] L.Z. Boshkov, V.A. Mazur, Phase equilibria and critical lines of binary mixtures of Lennard-Jones molecules, *Russ. J. Phys. Chem.* 60 (1986) 16–19.
- [26] L.Z. Boshkov, Description of the phase diagrams of two-component solutions with a closed loop region of phase separation on the basis of a one-fluid model of the equation of state, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 294 (1987) 901–905.
- [27] U.K. Deiters, I.L. Pegg, Systematic investigation of the phase behaviour in binary fluid mixtures. I. Calculations based on the Redlich-Kwong equation of state, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 6632–6641.
- [28] T. Kraska, U.K. Deiters, Systematic investigation of the phase behaviour in binary fluid mixtures. II. Calculations based on the Carnahan-Starling-Redlich-Kwong equation of state, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 539–547.

- [29] A. van Pelt, Critical phenomena in binary fluid mixtures: Classification of phase equilibria with the simplified-perturbed-hard-chain theory, 1992.
- [30] S.B. Rodriguez Reartes, Equilibrio entre Fases Sólidas y Fluidas en Mezclas Asimétricas, Universidad Nacional del Sur, 2010.
- [31] C.J. Peters, Multiphase equilibria in near-critical solvents, in: E. Kiran, J.M.H.L. Sengers (Eds.), Supercrit. Fluids. Fundam. Appl., Kluwer Academic Publishers, 1994: pp. 117–145.
- [32] M. Cismondi, M.L. Michelsen, M.S. Zabaloy, Automated generation of phase diagrams for binary systems with azeotropic behavior, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 9728–9743. doi:10.1021/ie8002914.
- [33] E.A. Brignole, S. Pereda, *Supercritical Fluid Science and Technology. Volume 3. Phase Equilibrium Engineering*, Elsevier B.V., 2013. doi:10.1016/B978-0-444-56364-4.00005-4.
- [34] A. Van Pelt, C.J. Peters, J. De Swaan Arons, U.K. Deiters, Global phase behavior based on the simplified-perturbed hard-chain equation of state, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 3361–3375. doi:10.1063/1.469210.
- [35] A.J. Davenport, J.S. Rowlinson, The solubility of hydrocarbons in liquid methane, *Trans. Faraday Soc.* 59 (1963) 78–84. doi:10.1039/tf9635900078.
- [36] J. Specovius, M.A. Leiva, R.L. Scott, C.M. Knobler, Tricritical phenomena in “Quasy-binary” mixtures of hydrocarbons. 2. Binary ethane systems, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 2313–2316. <http://weekly.cnbnews.com/news/article.html?no=124000>.
- [37] C.J. Peters, H.J. Van Der Kooi, J.L. De Roo, J. De Swaan Arons, J.S. Gallagher, J.M.H.L. Sengers, The search for tricriticality in binary mixtures of near-critical propane and normal paraffins, *Fluid Phase Equilib.* 51 (1989) 339–351. doi:10.1016/0378-3812(89)80375-9.
- [38] M.M. Miller, K.D. Luks, Observations on the multiphase equilibria behavior of CO₂-rich and ethane-rich mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 44 (1989) 295–304.

doi:10.1016/0378-3812(89)80059-7.

- [39] D.C. Garcia, K.D. Luks, Patterns of solid-fluid phase equilibria: New possibilities?, *Fluid Phase Equilib.* 161 (1999) 91–106. doi:10.1016/S0378-3812(99)00163-6.
- [40] J.A. Labadie, D.C. Garcia, K.D. Luks, Patterns of solid-fluid phase equilibria. II. Interplay with fluid phase criticality and stability, *Fluid Phase Equilib.* 171 (2000) 11–26. doi:10.1016/S0378-3812(00)00355-1.
- [41] V.M. Valyashko, Derivation of complete phase diagrams for ternary systems with immiscibility phenomena and solid-fluid equilibria, *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 1871–1884. doi:10.1351/pac200274101871.
- [42] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E. Gomes de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Third Edit, Prentice Hall, 1999.
- [43] H.. J. Van der Kooi, E. Flöter, T.W. De Loos, High-pressure phase equilibria of $(1-x)\text{CH}_4 + x\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$, *J. Chem. Thermodyn.* 27 (1995) 847–861. doi:10.1006/jcht.1995.0089.
- [44] J. Gregorowicz, Solubility of tetracosane in supercritical ethane and ethylene, *J. Supercrit. Fluids.* 27 (2003) 13–23.
- [45] C.L. Yaws, P.K. Narasimhan, Chapter 1. Critical Properties and Acentric Factor-Organic Compounds, in: *Thermophys. Prop. Chem. Hydrocarb.*, 2006: pp. 1–95.
- [46] M. Michelsen, J. Mollerup, *Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects*, Tie-Line Publications, 2007.
- [47] J.D. van der Waals, *Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistofoestand (On the Continuity of the Gas and Liquid State)*, 1873.
- [48] O. Redlich, J.N.S. Kwong, On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions, *Chem. Eng. Sci.* 44 (1949) 233–244.
- [49] M. Cismondi, M. V. Galdo, M.J. Gomez, N.G. Tassin, M. Yanes, High pressure

- phase behavior modeling of asymmetric alkane+alkane binary systems with the RKPR EOS, *Fluid Phase Equilib.* 362 (2014) 125–135. doi:10.1016/j.fluid.2013.09.039.
- [50] G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972) 1197–1203. doi:10.1016/0009-2509(72)80096-4.
- [51] F. Yang, Q. Liu, Y. Duan, Z. Yang, On the temperature dependence of the alpha function in the cubic equation of state, *Chem. Eng. Sci.* 192 (2018) 565–575. doi:10.1016/j.ces.2018.08.014.
- [52] S.A. Martinez, K.R. Hall, Thermodynamic properties of light synthetic natural gas mixtures using the RK-PR cubic equation of state, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 3684–3692. doi:10.1021/ie051241o.
- [53] A.R.J. Arendsen, G.F. Versteeg, Dynamic thermodynamics with internal energy, volume, and amount of moles as states: Application to liquefied gas tank, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 3167–3176.
- [54] S.K. Kim, H.S. Choi, Y. Kim, Thermodynamic modeling based on a generalized cubic equation of state for kerosene/LOx rocket combustion, *Combust. Flame.* 159 (2012) 1351–1365.
- [55] M. Cismondi, J.M. Mollerup, M.S. Zabaloy, Equation of state modeling of the phase equilibria of asymmetric CO₂ + n-alkane binary systems using mixing rules cubic with respect to mole fraction, *J. Supercrit. Fluids.* 55 (2010) 671–681. doi:10.1016/j.supflu.2010.10.007.
- [56] M. Cismondi, S.B. Rodríguez-Reartes, J.M. Milanesio, M.S. Zabaloy, Phase equilibria of CO₂ + n-alkane binary systems in wide ranges of conditions: Development of predictive correlations based on cubic mixing rules, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 6232–6250. doi:10.1021/ie2018806.
- [57] J.M. Milanesio, M. Cismondi, L. Cardozo-Filho, L.M. Quinzani, M.S. Zabaloy, Phase behavior of linear mixtures in the context of equation of state models, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 2943–2956. doi:10.1021/ie900927f.

- [58] M. Campestrini, Thermodynamic study of solid-liquid-vapor equilibrium: application to cryogenics and air separation unit, 1^o École Nationale Supérieure des Mines de Paris Spécialité “ Energétique et Procédés ,” 2015.
- [59] W.M. Giufrida, S.B. Rodriguez-Reartes, C.G. Alonso, M.S. Zabaloy, V.F. Cabral, F.W. Tavares, L. Cardozo-Filho, High-pressure experimental data of CO₂ + mitotane and CO₂ + ethanol + mitotane mixtures, *J. Chem. Eng. Data.* 56 (2011) 4333–4341. doi:10.1021/je101233k.
- [60] L.F. Pinto, S.B. Rodriguez-Reartes, M.L. Corazza, V.F. Cabral, P.H.H. de Araújo, E.H. Madureira, M.S. Zabaloy, L. Cardozo-Filho, Phase behavior of carbon dioxide+medroxyprogesterone acetate system at high pressures, *Fluid Phase Equilib.* 349 (2013) 1–11. doi:10.1016/j.fluid.2013.03.019.
- [61] T.S. Bastos, S.B. Rodriguez Reartes, M.S. Zabaloy, R.F. Cassaro, R.C. Bazito, G.R. Borges, C. Dariva, E. Franceschi, Phase Behavior for the System Carbon Dioxide + p-Nitrobenzaldehyde: Experimental and Modeling, *J. Chem. Eng. Data.* 64 (2019) 2116–2125. doi:10.1021/acs.jced.8b01067.
- [62] A. Firoozabadi, *Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs*, (1999).
- [63] K.W. Won, Thermodynamics for solid solution - liquid - vapor equilibria: Wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 30 (1986) 265–279.
- [64] K.W. Won, Thermodynamic calculation of cloud point temperatures and wax phase compositions of refined hydrocarbon mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 53 (1989) 377–396. doi:10.1016/0378-3812(89)80104-9.
- [65] J.H. Hansen, A. Fredenslund, K.S. Pedersen, H.P. Ronningsen, A thermodynamic model for predicting wax formation in crude oils, *AIChE J.* 34 (1988) 1937–1942.
- [66] K.S. Pedersen, P. Skovborg, H.P. Ronningsen, Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 4. Thermodynamic Modeling, *Energy & Fuels.* 5 (1991) 924–932.
- [67] D.D.. Erickson, V.G.. Niesen, T.S. Brown, Thermodynamic Measurement and Prediction of Paraffin Precipitation in Crude Oil, in: 68th Annu. Tech. Conf. Exhib.

- Soc. Pet. Eng., Houston, Texas, 1993: pp. 933–948.
- [68] A. Yokozeki, Analytical Equation of State for Solid-Liquid-Vapor Phases, *Int. J. Thermophys.* 24 (2003) 589–620. doi:10.1023/A:1024015729095.
- [69] C.. Lira-Galeana, A.. Firoozabadi, J.M. Prausnitz, Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures, *AIChE J.* 42 (1996) 239–248.
- [70] H. Pan, A. Firoozabadi, P. Fotiand, Pressure and Composition Effect on Wax Precipitation: Experimental Data and Model Results, *SPE Prod. Facil.* (1997) 250–258.
- [71] N. Tassin, V. Mascietti, M. Cismondi, Phase behavior of multicomponent alkane mixtures and evaluation of predictive capacity for the PR and RKPR EoS ' s, *Fluid Phase Equilib.* 480 (2019) 53–65. doi:10.1016/j.fluid.2018.10.005.
- [72] T. Regueira, G. Pantelide, W. Yan, E.H. Stenby, Density and phase equilibrium of the binary system methane + n-decane under high temperatures and pressures, *Fluid Phase Equilib.* 428 (2016) 48–61. doi:10.1016/j.fluid.2016.08.004.
- [73] H.. J. van der Kooi, E. Flöter, T.W. de Loos, High-pressure phase equilibria of (1-x)CH₄ + xCH₃(CH₂)₁₈CH₃, *J. Chem. Thermodyn.* 27 (1995) 847–861. doi:10.1006/jcht.1995.0089.
- [74] C.E. Schwarz, I. Nieuwoudt, Phase equilibrium of propane and alkanes part II : hexatriacontane through hexacontane, *J. Supercrit. Fluids.* 27 (2003) 145–156. doi:10.1016/S0896-8446(02)00268-1.
- [75] C. Tsonopoulos, Z. Tan, The Critical Constants of Normal Alkanes From Methane to Polyethylene. II. Application of the Flory Theory, *Fluid Phase Equilib.* 83 (1993) 127–138. doi:10.1016/0378-3812(93)87015-S.
- [76] K. Magoulas, D. Tassios, Thermophysical properties of n-Alkanes from C₁ to C₂₀ and their prediction for higher ones, *Fluid Phase Equilib.* 56 (1990) 119–140. doi:10.1016/0378-3812(90)85098-U.
- [77] A.I. of C. Engineers, DIPPR 801 Database, Des. Inst. Phys. Prop. Data. (2003).

- [78] M. Cismondi, M. Michelsen, Automated calculation of complete Pxy and Txy diagrams for binary systems, *Fluid Phase Equilib.* 259 (2007) 228–234. doi:10.1016/j.fluid.2007.07.019.
- [79] R.J.J. Chen, P.S. Chappellear, R. Kobayashi, Dew-Point Loci for Methane-n-Hexane and Methane-n-Heptane Binary Systems, *J. Chem. Eng. Data.* 21 (1976) 213–219. doi:10.1021/jc60069a025.
- [80] J. Shim, J.P. Kohn, Multiphase and Volumetric Equilibria of Methane-n-Hexane Binary System at Temperatures between -110°C and 150°C, *J. Chem. Eng. Data.* 7 (1962) 3–8.
- [81] H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the Methane-n-Heptane System, *Ind. Eng. Chem.* 1 (1956) 29–42.
- [82] H.H. Reamer, R.H. Olds, B.H. Sage, W.N. Lacey, Phase Equilibria in Hydrocarbons Systems. Methane-Decane System, *Ind. Eng. Chem.* 34 (1942) 1526–1531.
- [83] V. V. de Leeuw, T.W. de Loos, H.A. Kooijman, J. de Swaan Arons, The experimental determination and modelling of VLE for binary subsystems of the quaternary system $N_2 + CH_4 + C_4H_{10} + C_{14}H_{30}$ up to 1000 bar and 440 K, *Fluid Phase Equilib.* 73 (1992) 285–321. doi:10.1016/0378-3812(92)80015-2.
- [84] M. Glaser, C.J. Peters, H.J. Van Der Kooi, R.N. Lichtenthaler, Phase equilibria of (methane + n-hexadecane) and (p, Vm, T) of n-hexadecane, *J. Chem. Thermodyn.* 17 (1985) 803–815. doi:10.1016/0021-9614(85)90072-2.
- [85] M.P.W.M. Rijkers, C.J. Peters, J. de Swaan Arons, Measurements on the phase behavior of binary mixtures for modeling the condensation behavior of natural gas. Part III. The system methane + hexadecane, *Fluid Phase Equilib.* 85 (1993) 335–345.
- [86] E. Floter, T.W. de Loos, J. de Swaan Arons, High pressure solid-fluid and vapour-liquid equilibria in the system (methane + tetracosane), *Fluid Phase Equilib.* 127

(1997) 129–146.

- [87] J.J.B. Machado, T.W. De Loos, High pressure solid-fluid and vapour-liquid equilibria in model hyperbaric fluids: the system methane + tetracosane + triacontane, *Fluid Phase Equilib.* 226 (2004) 83–90. doi:10.1016/j.fluid.2004.09.007.
- [88] P. Marteau, P. Tobaly, V. Ruffier-Meray, J.C. De Hemptinne, High-pressure phase diagrams of methane + squalane and methane + hexatriacontane mixtures, *J. Chem. Eng. Data.* 43 (1998) 362–366. doi:10.1021/je970247k.
- [89] S. Horstmann, K. Fischer, J. Gmehling, Experimental determination of critical data of mixtures and their relevance for the development of thermodynamic models, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 6905–6913. doi:10.1016/S0009-2509(01)00332-3.
- [90] O. Ekiner, G. Thodos, Critical Temperatures and Critical Pressures of the Ethane-n-Pentane System, *J. Chem. Eng. Data.* 11 (1966) 154–155.
- [91] V.S. Mehra, G. Thodos, Vapor-Liquid Equilibrium in the Ethane-n-Heptane System, *J. Chem. Eng. Data.* 10 (1965) 211–214. doi:10.1021/je60026a001.
- [92] H.H. Reamer, B.H. Sage, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the Ethane-n-Decane System, *J. Chem. Eng. Data.* 7 (1962) 161–168. doi:10.1021/je60013a001.
- [93] M. du Rand, I. Nieuwoudt, Measurement of phase equilibria of supercritical ethane and paraffins, *J. Supercrit. Fluids.* 21 (2001) 181–193. doi:10.1016/S0896-8446(01)00122-X.
- [94] C.J. Peters, J.L. De Roo, R.N. Lichtenthaler, Measurements and calculations of phase equilibria of binary mixtures of ethane + eicosane. Part I: vapour + liquid equilibria, *Fluid Phase Equilib.* 34 (1987) 287–308. doi:10.1016/0378-3812(87)80037-7.
- [95] C.E. Schwarz, I. Nieuwoudt, J.H. Knoetze, Phase equilibria of long chain n-alkanes in supercritical ethane: Review, measurements and prediction, *J. Supercrit. Fluids.* 46 (2008) 226–232. doi:10.1016/j.supflu.2008.05.007.

- [96] C.E. Schwarz, I. Nieuwoudt, Phase equilibrium of propane and alkanes. Part I. Experimental procedures, dotriacontane equilibrium and EOS modelling, *J. Supercrit. Fluids*. 27 (2003) 133–144.
- [97] M.P.W.M. Rijkers, M. Malais, C.J. Peters, J. de Swaan Arons, Measurements on the phase behavior of binary hydrocarbon mixtures for modelling the condensation behavior of natural gas. Part I. The system methane + decane, *Fluid Phase Equilib.* 71 (1992) 143–168. doi:10.1016/0378-3812(92)85010-6.
- [98] R. De Goede, C.J. Peters, H. J. van der Kooi, R.N. Lichtenthaler, Phase equilibria in binary mixtures of ethane and hexadecane, *Fluid Phase Equilib.* 50 (1989) 305–314.
- [99] J. Pauly, J.A.P. Coutinho, J.-L. Daridon, High pressure phase equilibria in methane + waxy systems. 1. Methane + heptadecane, *Fluid Phase Equilib.* 255 (2007) 193–199. doi:10.1016/j.fluid.2007.04.014.
- [100] M. Zamudio, C.E. Schwarz, J.H. Knoetze, Phase equilibria of branched isomers of C10 -alcohols and C10 -alkanes in supercritical ethane, *J. Supercrit. Fluids*. 58 (2011) 330–342. doi:10.1016/j.supflu.2011.07.004.
- [101] J. Gregorowicz, T.W. De Loos, J. De Swaan Arons, The system propane + eicosane: P, T, and x measurements in the temperature range 288–358 K, *J. Chem. Eng. Data*. 37 (1992) 356–358. doi:10.1021/je00007a022.
- [102] C.J. Peters, J. Spiegelaar, J. De Swaan Arons, Phase equilibria in binary mixtures of ethane + docosane and molar volumes of liquid docosane, *Fluid Phase Equilib.* 41 (1988) 245–256. doi:10.1016/0378-3812(88)80009-8.
- [103] K.A.M. Gasem, B.A. Bufkin, A.M. Raff, R.L. Robinson, Solubilities of Ethane in Heavy Normal Paraffins at Pressures to 7.8 MPa and Temperatures from 348 to 423 K, *J. Chem. Eng. Data*. 34 (1989) 187–191. doi:10.1021/je00056a012.
- [104] W.B. Kay, J. Genco, D.A. Fichtner, Vapor-Liquid Equilibrium Relationships of Binary Systems Propane-n-Octane and n-Butane-n-Octane, *J. Chem. Eng. Data*. 19 (1974) 275–280. doi:10.1021/je60066a021.

- [105] I. Nieuwoudt, Vapor - Liquid Equilibria and Densities for the System Butane + Hexacontane, *J. Chem. Eng. Data.* 41 (1996) 1024–1027.
- [106] C.P. Hicks, C.L. Young, The Gas-Liquid Critical Properties of Binary Mixtures, *Chem. Rev.* 75 (1975) 119–175. doi:10.1021/cr60294a001.
- [107] P.C. Joyce, M.C. Thies, Vapor-Liquid Equilibria for the Hexane + Hexadecane and Hexane + 1-Hexadecanol Systems at Elevated Temperatures and Pressures, *J. Chem. Eng. Data.* 43 (1998) 819–822. doi:10.1021/je980037n.
- [108] P.C. Joyce, J. Gordon, M.C. Thies, Vapor-Liquid Equilibria for the Hexane+ Tetracosane and Hexane+Hexatriacontane Systems at Elevated Temperatures and Pressures, *J. Chem. Eng. Data.* 45 (2000) 424–427.
- [109] A. Péneloux, E. Rauzy, R. Fréze, A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes, *Fluid Phase Equilib.* 8 (1982) 7–23. doi:10.1016/0378-3812(82)80002-2.
- [110] M.S. Zabaloy, E.A. Brignole, On volume translations in equations of state, *Fluid Phase Equilib.* 140 (1997) 87–95.
- [111] J.N. Jaubert, R. Privat, Y. Le Guennec, L. Coniglio, Note on the properties altered by application of a Péneloux-type volume translation to an equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 419 (2016) 88–95. doi:10.1016/j.fluid.2016.03.012.
- [112] R. Span, W. Wagner, A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 25 (1996) 1509–1596. doi:10.1063/1.555991.
- [113] K. Liu, Y. Wu, M.A. McHugh, H. Baled, R.M. Enick, B.D. Morreale, Equation of state modeling of high-pressure, high-temperature hydrocarbon density data, *J. Supercrit. Fluids.* 55 (2010) 701–711. doi:10.1016/j.supflu.2010.10.004.
- [114] J.J. Segovia, O. Fandiño, E.R. López, L. Lugo, M. Carmen Martín, J. Fernández, Automated densimetric system: Measurements and uncertainties for compressed fluids, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 632–638. doi:10.1016/j.jct.2008.12.020.

- [115] J. Troncoso, D. Bessieres, C.A. Cerdeiriña, E. Carballo, L. Romani, ppTx Data for the Dimethyl Carbonate + Decane System, *J. Chem. Eng. Data.* 49 (2004) 923–927.
- [116] W.G. Cutler, R.H. McMickle, W. Webb, R.W. Schiessler, Study of the compressions of several high molecular weight hydrocarbons, *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 727–740. doi:10.1063/1.1744583.
- [117] S. Dutour, B. Lagourette, J.L. Daridon, High-pressure speed of sound and compressibilities in heavy normal hydrocarbons: n-C₂₃H₄₈ and n-C₂₄H₅₀, *J. Chem. Thermodyn.* 33 (2001) 765–774. doi:10.1006/jcht.2000.0793.
- [118] A.K. Doolittle, R.H. Peterson, Preparation and Physical Properties of a Series of n-Alkanes, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 2145–2151. doi:10.1021/ja01149a069.
- [119] J.B. Rodden, C. Erkey, A. Akgerman, Mutual Diffusion Coefficients for Several Dilute Solutes in n-Octacosane and the Solvent Density at 371–534 K, *J. Chem. Eng. Data.* 33 (1988) 450–453. doi:10.1021/je00054a018.
- [120] DIPPR 801 Database, Evaluated Process Design Data, Public Release in, American Institute of Chemical Engineers, Design Institute for Physical Property Data, BYU-DIPPR, Thermophysical Properties Laboratory, Provo, Utah, 2003, (n.d.).
- [121] F. Audonnet, A.A.H. Pádua, Viscosity and density of mixtures of methane and n-decane from 298 to 393 K and up to 75 MPa, *Fluid Phase Equilib.* 216 (2004) 235–244. doi:10.1016/j.fluid.2003.10.017.
- [122] K. Frey, C. Augustine, R.P. Ciccolini, S. Paap, M. Modell, J. Tester, Volume translation in equations of state as a means of accurate property estimation, *Fluid Phase Equilib.* 260 (2007) 316–325. doi:10.1016/j.fluid.2007.07.061.
- [123] K. Frey, M. Modell, J.W. Tester, Density and temperature dependent volume translation for the SRK EOS: 2. Mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 343 (2013) 13–23. doi:10.1016/j.fluid.2013.01.006.
- [124] K. Frey, M. Modell, J.W. Tester, Density and temperature dependent volume

- translation for the SRK EOS: 1. Pure fluids, *Fluid Phase Equilib.* 279 (2009) 56–63. doi:10.1016/j.fluid.2013.01.006.
- [125] A.F. Young, F.L.P. Pessoa, V.R.R. Ahón, Comparison of volume translation and co-volume functions applied in the Peng-Robinson EoS for volumetric corrections, *Fluid Phase Equilib.* 435 (2017) 73–87. doi:10.1016/j.fluid.2016.12.016.
- [126] G.M. Kontogeorgis, G.K. Folas, *Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories*, 2010. doi:10.1002/9780470747537.
- [127] K. Kniź, Influence of size and shape effects on the solubility of hydrocarbons: the role of the combinatorial entropy, *Fluid Phase Equilib.* 68 (1991) 35–46. doi:10.1016/0378-3812(91)85009-J.
- [128] S. Dernini, R. De Santis, Solubility of solid hexadecane and tetracosane in hexane, *Can. J. Chem. Eng.* 54 (1976) 369–370. doi:10.1002/cjce.5450540421.
- [129] U. Domańska, K. Kniź, Solid-Liquid Equilibria of Normal Alkanes (C 16, C 18, C 20)+ Hexane,+ 3-Methylpentane,+ 2, 2-Dimethylbutane, or+ Cyclohexane, *Int. Data Ser., Sel. Data Mix. Ser. A.* (1990).
- [130] W.F. Seyer, Mutual Solubilities of Hydrocarbons. II. The Freezing Point Curves of Dotriacontane (Dicetyl) in Dodecane, Decane, Octane, Hexane, Cyclohexane and Benzene, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 827–830. doi:10.1021/ja01271a019.
- [131] H.E. Lundager Madsen, R. Boistelle, Solubility of long-chain n-paraffins in pentane and heptane, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 72 (1976) 1078–1081. doi:10.1039/F19767201078.
- [132] J. Jaubert, R. Privat, F. Mutelet, Predicting the phase equilibria of synthetic petroleum fluids with the PPR78 approach, *AIChE J.* 56 (2010) 3225–3235.
- [133] V. Louli, C. Boukouvalas, E. Voutsas, K. Magoulas, D. Tassios, Application of the UMR-PRU model to multicomponent systems: Prediction of the phase behavior of synthetic natural gas and oil systems, *Fluid Phase Equilib.* 261 (2007) 351–358. doi:10.1016/j.fluid.2007.07.025.

- [134] V. Louli, G. Pappa, C. Boukouvalas, S. Skouras, E. Solbraa, K.O. Christensen, E. Voutsas, Measurement and prediction of dew point curves of natural gas mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 334 (2012) 1–9. doi:10.1016/j.fluid.2012.07.028.
- [135] N. Novak, V. Louli, S. Skouras, E. Voutsas, Prediction of dew points and liquid dropouts of gas condensate mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 457 (2018) 62–73. doi:10.1016/j.fluid.2017.10.024.
- [136] A. Danesh, *PVT and phase behaviour of petroleum reservoir fluids*, 1998. doi:10.1016/s0264-8172(99)00062-8.
- [137] S.P. Dastur, G. Thodos, Vapour-liquid equilibrium studies for the ethane-n-pentane-n-heptane system at 150, 200, 250, 300 and 350°F, *Chem. Eng. Sci.* 19 (1964) 935–952. doi:10.1016/0009-2509(64)85101-0.
- [138] A.R. Price, R. Kobayashi, Low Temperature Vapor-Liquid Equilibrium in Light Hydrocarbon Mixtures: Methane-Ethane-Propane System, *J. Chem. Eng. Data.* 4 (1959) 40–52. doi:10.1021/je60001a007.
- [139] L.D. Van Horn, R. Kobayashi, Vapor-Liquid Equilibria of Light Hydrocarbons at Low Temperatures and Elevated Pressures in Hydrocarbon Solvents. Methane-Propane-n-Heptane, Methane-Ethane-n-Heptane, and Methane-Propane-Toluene Systems, *J. Chem. Eng. Data.* 12 (1967) 294–303.
- [140] V. Wichterle, R. Kobayashi, Vapor-Liquid Equilibrium of Methane-Ethane System at Low Temperatures and High Pressures, *J. Chem. Eng. Data.* 17 (1972) 9–12. doi:10.1021/je60052a022.
- [141] H.C. Wiese, H.H. Reamer, B.H. Sage, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Phase Behavior in the Methane-Propane-n-Decane System, *J. Chem. Eng. Data.* 15 (1970) 75–82. doi:10.1021/ie50365a034.
- [142] G. Trappehl, H. Knapp, Vapour-liquid equilibria in the ternary mixture N₂-CH₄-CO₂ and the quaternary mixture N₂-CH₄-C₂H₆-C₃H₈, *Cryogenics (Guildf).* 29 (1989) 42–50.
- [143] M.P. Fernández-Ronco, M. Cismondi, I. Gracia, A. De Lucas, J.F. Rodríguez,

- High-pressure phase equilibria of binary and ternary mixtures of carbon dioxide, triglycerides and free fatty acids: Measurement and modeling with the GC-EOS, *Fluid Phase Equilib.* 295 (2010) 1–8.
- [144] S.T. Blanco, S. Avila, I. Velasco, E. Rauzy, S. Otin, Dew points of ternary methane + ethane + butane and quaternary methane + ethane + butane + water mixtures: measurement and correlation, *Fluid Phase Equilib.* 171 (2000) 233–242. doi:10.1016/S0378-3812(00)00368-X.
- [145] D.E. Cristancho, I.D. Mantilla, L.A. Coy, A. Tibaduiza, D.O. Ortiz-Vega, K.R. Hall, G.A. Iglesias-Silva, Accurate P-p-T data and phase boundary determination for a synthetic residual natural gas mixture, *J. Chem. Eng. Data.* 56 (2011) 826–832. doi:10.1021/jc100500t.
- [146] A. Fenghour, J.P.M. Trusler, W.A. Wakeham, Densities and bubble points of binary mixtures of carbon dioxide and n-heptane and ternary mixtures of n-butane, n-heptane and n-hexadecane, *Fluid Phase Equilib.* 185 (2001) 349–358. doi:/10.1016/S0378-3812(01)00483-6.
- [147] E.F. May, R.C. Miller, Z. Shan, Densities and dew points of vapor mixtures of methane + propane and methane + propane + hexane using a dual-sinker densimeter, *J. Chem. Eng. Data.* 46 (2001) 1160–1166.
- [148] H.H. Reamer, V.M. Berry, B.H. Sage, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric Behavior in the Methane-Propane-n-Decane System, *J. Chem. Eng. Data.* 14 (1969) 447–454.
- [149] T. Yang, W.-D. Chen, T.-M. Guo, Phase behavior of an asymmetric ternary mixture in the near-critical region, *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) 259–267. doi:10.1016/S0009-2509(97)86702-4.
- [150] E. Floter, B. Hollanders, T.W. de Loos, J. de Swaan Arons, The effect of the addition of water, propane, or docosane on the vapour-liquid and solid-fluid equilibria in asymmetric binary n-alkane mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 143 (1998) 185–203.

- [151] S. Avila, S.T. Blanco, I. Velasco, E. Rauzy, S. Otín, Thermodynamic Properties of Synthetic Natural Gases. 2. Dew Point Curves of Synthetic Natural Gases and Their Mixtures with Water and Methanol. Measurement and Correlation, Energy & Fuels. 16 (2002) 928–934. doi:10.1021/ef0102824.
- [152] A. Fenghour, J.P.M. Trusler, W.A. Wakeham, Densities and bubble points of ternary mixtures of methane, n-butane and n-hexadecane and quaternary mixtures of methane, n-butane, n-heptane and n-hexadecane, Fluid Phase Equilib. 182 (2001) 111–119.
- [153] F. Gozalpour, A. Danesh, A.C. Todd, D.H. Tehrani, B. Tohidi, Vapour-liquid equilibrium volume and density measurements of a five-component gas condensate at 278.15–383.15 K, Fluid Phase Equilib. 206 (2003) 95–104. doi:10.1016/S0378-3812(02)00305-9.
- [154] O. Morch, K. Nasrifar, O. Bolland, E. Solbraa, A.O. Fredheim, L.H. Gjertsen, Measurement and modeling of hydrocarbon dew points for five synthetic natural gas mixtures, Fluid Phase Equilib. 239 (2006) 138–145. doi:10.1016/j.fluid.2005.11.010.
- [155] A. Shariati, E.J.M. Straver, L.J. Florusse, C.J. Peters, Experimental phase behavior study of a five-component model gas condensate, Fluid Phase Equilib. 362 (2014) 147–150. doi:10.1016/j.fluid.2013.09.041.
- [156] P.. Ungerer, B.. Faissat, C.. Leibovici, H.. Zhou, E.. Behar, G.. Moracchini, J.P. Courcy, High Pressure-High Temperature Reservoir Fluids: Investigation of Synthetic Condensate Gases containing a Solid Hydrocarbon, Fluid Phase Equilib. 111 (1995) 287–311.
- [157] E. Voutsas, N. Novak, V. Louli, G. Pappa, E. Petropoulou, C. Boukouvalas, E. Panteli, S. Skouras, Chapter 3. Thermodynamic Modeling of Natural Gas and Gas Condensate Mixtures, in: N.O. Elbashir, M.M. El-Halwagi, I.G. Economou, K.R. Hall (Eds.), Nat. Gas Process. from Midstream to Downstream, 2019: pp. 57–87.
- [158] N.G. Tassin, M.S. Rodríguez Reartes, S. B. Zabaloy, M. Cismondi Duarte, Parafinas en Fluidos de Reservorio: Modelado de Equilibrios Sólido-Fluido en

- Mezclas de n-Alcanos, in: I Encontro Sobre Equilíbrio Fases Em Petróleo, Salvador, Bahía- Brazil, 2017. doi:ISSN-2526-4273.
- [159] A. Würflinger, Differential thermal analysis under high pressure IV: Low-temperature DTA of solid-solid and solid-liquid transitions of several hydrocarbons up to 3 kbar, *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Phys. Chemie.* 79 (1975) 1195–1201. doi:10.1002/bbpc.19750791206.
- [160] R.R. Nelson, W. Webb, J.A. Dixon, First-Order Phase Transitions of Six Normal Paraffins at Elevated Pressures, *J. Chem. Phys.* 33 (1960) 1756–1764. doi:10.1063/1.1731498.
- [161] A. Würflinger, G.M. Schneider, Differential Thermal Analysis under High Pressures II: Investigation of the Rotational Transition of Several n-Alkanes, *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Phys. Chemie.* 77 (1973) 121–128. <http://dx.doi.org/10.1002/bbpc.19730770213>.
- [162] M. Yang, T. Narita, Y. Tanaka, T. Sotani, S. Matsuo, Solid-liquid phase equilibria in binary (1-octanol + n-alkane) mixtures under high-pressure. Part 2. (1-octanol + n-octane, n-dodecane) systems, *Fluid Phase Equilib.* 204 (2003) 55–64.
- [163] J.L. Daridon, J. Pauly, M. Milhet, High pressure solid-liquid phase equilibria in synthetic waxes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 4458–4461. doi:10.1039/b205017j.
- [164] Y. Tanaka, M. Kawakami, Solid-liquid phase equilibria in binary (benzene, cyclohexane + n-tetradecane, n-hexadecane) systems at temperatures 230–323 K and pressures up to 120 MPa, *Fluid Phase Equilib.* 125 (1996) 103–114.
- [165] A. Würflinger, M. Sandmann, Thermodynamic Measurements on n-Hexadecane (C₁₆H₃₄) and n-Heptadecane (C₁₇H₃₆) at Elevated Pressures, *Z. Naturforsch.* (2000) 533–538.
- [166] J.J.B. Machado, T.W. de Loos, E.C. Ihmels, K. Fischer, J. Gmehling, High Pressure Solid-Solid and Solid-Liquid Transition Data for Long Chain Alkanes, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 1632–1637. doi:10.1016/j.jct.2008.07.017.

- [167] G.W.H. Hohne, K. Blankenhorn, High pressure DSC investigations on n-alkanes, n-alkane mixtures and polyethylene, *Thermochim. Acta.* 238 (1994) 351–370. doi:10.1016/S0040-6031(94)85219-7.
- [168] K.D. Luks, J.D. Hottovy, J.P. Kohn, Three-Phase Solid-Liquid-Vapor Equilibria in the Binary Hydrocarbon Systems Methane-n-Hexane and Methane-Benzene, *J. Chem. Eng. Data.* 26 (1981) 402–403. doi:10.1021/je00026a016.
- [169] D.L. Tiffin, K.D. Luks, J.P. Kohn, Solubility Enhancement of Solid Hydrocarbons in Liquid Methane due to the Presence of Ethane, in: *Adv. Cryog. Eng.*, 1978: pp. 538–543. doi:10.1007/978-1-4613-4039-3_66.
- [170] J.P. Kohn, K.D. Luks, P.H. Liu, D.L. Tiffin, Three-phase solid-liquid-vapor equilibria of the binary hydrocarbon systems methane-n-octane and methane-cyclohexane, *J. Chem. Eng. Data.* 22 (1977) 419–421. doi:10.1021/je60075a011.
- [171] J.P. Kohn, W.F. Bradish, Multiphase and Volumetric Equilibria of the Methane-n-Octane System at Temperatures between -110° and 150°C, *J. Chem. Eng. Data.* 9 (1964) 5–8. doi:10.1021/je60020a003.
- [172] L.M. Shipman, J.P. Kohn, Heterogeneous Phase and Volumetric Equilibrium in the Methane-n-Nonane System, *J. Chem. Eng. Data.* 11 (1966) 176–180.
- [173] J.M. Beaudoin, J.P. Kohn, Multiphase and Volumetric Equilibria of the Methane-n-Decane Binary System at Temperatures between -36° and 150°C, *J. Chem. Eng. Data.* 12 (1967) 189–191.
- [174] D.L. Tiffin, J.P. Kohn, K.D. Luks, Three-phase solid-liquid-vapor equilibria of the binary hydrocarbon systems ethane-2-methylnaphthalene, ethane-naphthalene, propane-n-decane, and propane-n-dodecane, *J. Chem. Eng. Data.* 24 (1979) 98–100. doi:10.1021/je60081a020.
- [175] S. Puri, J.P. Kohn, Solid-Liquid-Vapor Equilibrium in the Methane-n-Eicosane and Ethane-n-Eicosane Binary Systems, *J. Chem. Eng. Data.* 15 (1970) 372–374. doi:10.1021/je60046a024.
- [176] C.J. Peters, J.L. de Roo, R.N. Lichtenthaler, Measurements and calculations of

- phase equilibria in binary mixtures of ethane + eicosane. Part II: solid+liquid equilibria, *Fluid Phase Equilib.* 65 (1991) 135–143. doi:10.1016/0378-3812(92)85029-8.
- [177] S.S. Estrera, K.D. Luks, Liquid-Liquid-Vapor Equilibria Behavior of Certain Ethane + n-Paraffin Mixtures, *J. Chem. Eng. Data.* 32 (1987) 201–204. doi:10.1021/je00048a022.
- [178] E. Floter, T.W. de Loos, J. de Swaan Arons, Hyperbaric Reservoir Fluids: High-Pressure Phase Behavior of Asymmetric Methane + n-Alkane Systems, *Int. J. Thermophys.* 16 (1995) 185–194.
- [179] C.J. Peters, H.J. Van Der Kooi, J. De Swaan Arons, Measurements and calculations of phase equilibria for (ethane + tetracosane) and (p, V_m^* , T) of liquid tetracosane, *J. Chem. Thermodyn.* 19 (1987) 395–405. doi:10.1016/0021-9614(87)90125-X.
- [180] C.J. Peters, J.L. de Roo, J. de Swaan Arons, Three-phase equilibria in (ethane+pentacosane), *J. Chem. Thermodyn.* 19 (1987) 265–272.
- [181] A.B. Rodrigues, J.P. Kohn, Three Phase Equilibria in the Binary Systems Ethane-n-Docosane and Ethane-n-Octacosane, *J. Chem. Eng. Data.* 12 (1967) 191–193.
- [182] M. a. McHugh, T.J. Yogan, Three-phase solid-liquid-gas equilibria for three carbon dioxide-hydrocarbon solid systems, two ethane-hydrocarbon solid systems, and two ethylene-hydrocarbon solid systems, *J. Chem. Eng. Data.* 29 (1984) 112–115. doi:10.1021/je00036a001.
- [183] C.J. Peters, J.L. de Roo, J. de Swaan Arons, Measurements and calculations of phase equilibria in binary mixtures of propane + tetratriacontane, *Fluid Phase Equilib.* 72 (1992) 251–266.
- [184] S.P. Hong, K.A. Green, K.D. Luks, Phase equilibria of the mixtures methane + n-hexane + n-hexatriacontane, methane + toluene + naphthalene, and methane + n-hexane + naphthalene, *Fluid Phase Equilib.* 87 (1993) 255–272. doi:10.1016/0378-3812(93)85030-P.
- [185] J. Gregorowicz, Phase behaviour in the vicinity of the three-phase solid-liquid-

- vapour line in asymmetric nonpolar systems at high pressures, *Fluid Phase Equilib.* 240 (2006) 29–39. doi:10.1016/j.fluid.2005.11.031.
- [186] C.J. Peters, J.L. de Roo, J. de Swaan Arons, Phase equilibria in binary mixtures of propane and hexacontane, *Fluid Phase Equilib.* 85 (1993) 301–312.
- [187] PRAXIS Scalar Function Optimization, (n.d.).
http://people.sc.fsu.edu/jburkardt/f77_src/praxis/praxis.html.
- [188] R.P. Brent, *Algorithms for Minimization without Derivatives*, Mineola, NY, 2002.
- [189] K.S. Patel, A.K. Sunol, Automatic generation of global phase equilibrium diagrams for binary systems from equations of state, *Comput. Chem. Eng.* 33 (2009) 1793–1804. doi:10.1016/j.compchemeng.2009.03.004.
- [190] M. Campestrini, P. Stringari, Solubilities of solid n-alkanes in methane: Data analysis and models assessment, *AIChE J.* 64 (2018) 2219–2239. doi:10.1002/aic.16071.

ANEXOS

Anexo A.

Este anexo contiene 15 tablas (Tablas A1 – A15) que contienen la información experimental utilizada para las optimizaciones y ajustes correspondientes al Capítulo 4 de la presente tesis. Corresponde al material suplementario de ref. [13].

Tabla A1. Presiones críticas experimentales (Pc) y composiciones molares críticas experimentales de metano [zc (CH4)] del ELV a determinadas temperaturas de sistemas binarios compuestos por metano (1) + n-alcanos (2) seleccionadas para la FO. El compuesto 2 está indicado por el número de carbono (NC).				
NC	Temperatura (K)	Pc (bar)	[zc (CH4)]	Referencia
2	230.0	65.0	0.765	Wei et al. (1995) [1]
	270.0	66.5	0.438	Raabe et al. (2001) [2]
3	241.5	94.4	0.835	Akers et al. (1954) [3]
	319.5	89.1	0.5	Sage et al. (1934) [4]
4	233.18	93.495	0.9097	Elliot et al. (1974) [5]
	377.6	104.8	0.4722	Sage et al. (1940) [6]
5	273.16	151.19	0.9086	Chu et al. (1976) [7]
	310.9	169.3	0.8236	Sage et al. (1942) [8]
6	273.16	184.3075	0.929	Chen et al. (1976) [9]
	323	201.6	0.81	Marteau et al. (1997) [10]
10	277.6	361.3	0.905	Wiese et al. (1970) [11]
	444.3	287.0	0.833	Reamer et al. (1969) [12]
14	320.74	540	0.89	de Leeuw et al. (1992) [13]
	431	430	0.89	
16	293.15	695.5	0.94	Rijkers et al. (1993) [14]
	350.0	593.2	0.93	Glaser et al. (1985) [15]
20	307.37	890.0	0.951	van der Kooi et al. (1995) [16]
	353.15	754.0	0.951	
24	322.6	1047	0.9590	Floter et al. (1997) [17]
	442.62	710.2	0.957	
30	359.46	1142	0.97	Machado & de Loos (2004) [18]
	470.68	799.0	0.97	
36	373.0	1274.0	0.972	Marteau et al. (1998) [19]
	453.0	945.0	0.965	

Tabla A2. Presiones críticas experimentales (P_c) y composiciones molares críticas experimentales de etano [z_c (C_2H_6)] del ELV a determinadas temperaturas de sistemas binarios compuestos por etano (1) + n-alcenos (2) seleccionadas para la FO. El compuesto 2 está indicado por el número de carbono (NC).

NC	Temperatura (K)	P_c (bar)	$[z_c (C_2H_6)]$	Referencia
4	324.39	54.13	0.9095	Horstmann et al. (2001) [20]
	352.55	58.13	0.7407	
5	324.50	58.50	0.9480	Singh et al. (2000) [21]
	377.59	68.26	0.7189	Reamer et al. (1960) [22]
10	344.26	81.64	0.964	Reamer & Sage (1962) [23]
	444.26	118.25	0.835	
16	322.90	66.80	0.980	du Rand & Nieuwoudt (2001) [24]
	352.70	105.40	0.960	
20	310.66	56.701	0.977	Kohn et al. (1966) [25]
	370.00	145.00	0.960	Peters et al. (1987) [26]
24	332.80	113.40	0.970	du Rand & Nieuwoudt (2001) [24]
	352.70	144.00	0.960	
28	337.80	142.20	0.965	du Rand & Nieuwoudt (2001) [24]
	352.60	164.80	0.955	
36	350.00	200.00	0.975	Schwarz et al. (2008) [27]
	366.00	224.00	0.975	

Tabla A3. Presiones críticas experimentales (P_c) y composiciones molares críticas experimentales de propano [zc (C_3H_8)] del ELV a determinadas temperaturas de sistemas binarios compuestos por propano (1) + n-alcanos (2) seleccionadas para la FO. El compuesto 2 está indicado por el número de carbono (NC).

NC	Temperatura (K)	P_c (bar)	[zc (C_3H_8)]	Referencia
4	390.65	43.96	0.695	Nysewander et al. (1940) [28]
	410.85	40.70	0.309	Kay (1970) [29]
6	411.45	49.50	0.813	Kay (1971) [30]
	422.15	49.90	0.76	
8	455.75	59.60	0.775	Kay et al. (1974) [31]
	499.25	53.60	0.573	
10	426.76	64.256	0.90	Reamer & Sage (1966) [32]
	477.32	70.878	0.80	
14	378	50.0	0.99	(pseudocritical)
	408	65.0	0.94	Schwarz et al. (2008)
32	378.2	57.7	0.978	(pseudocritical)
	408.2	92.3	0.978	Schwarz & Nieuwoudt (2003) [33]
34	388.76	67.0	0.984	(pseudocritical)
	427.85	110.0	0.984	Peters et al. (1992) [34]
36	378.15	61.8	0.9865	(pseudocritical)
	408.15	100.5	0.9805	Schwarz & Nieuwoudt (2003) [35]
40	378.15	69.5	0.979	(pseudocritical)
	408.15	109.35	0.985	Schwarz & Nieuwoudt (2003) [35]
46	378.15	76.15	0.981	(pseudocritical)
	408.15	115.75	0.981	Schwarz & Nieuwoudt (2003) [35]
54	378.15	93.15	0.985	(pseudocritical)
	408.15	134.65	0.990	Schwarz & Nieuwoudt (2003) [35]
60	378.15	99.45	0.982	(pseudocritical)
	408.15	141.75	0.984	Schwarz & Nieuwoudt (2003) [35]

Tabla A4. Presiones críticas experimentales (P_c) y composiciones molares críticas experimentales de etano [zc (C_4H_{10})] del ELV a determinadas temperaturas de sistemas binarios compuestos por n-butano (1) + n-alcanos (2) seleccionadas para la FO. El compuesto 2 está indicado por el número de carbono (NC).

NC	Temperatura (K)	P_c (bar)	[zc (C_4H_{10})]	Referencia
10	465.65	46.4707	0.90	Reamer & Sage (1964) [36]
	518.87	49.00793	0.70	
60	433.15	66.0	0.98414	(pseudocritical)
	453.15	87.2	0.98689	Nieuwoudt (1996) [37]

Tabla A5. Composiciones molares experimentales de metano en fase líquida (x_1) y vapor (y_1) del ELV a temperatura y presión especificadas para sistemas binarios compuestos por CH_4 (1) + n-alcano (2) consideradas en la FO. El compuesto 2 está indicado por el número de carbono (NC).

NC	T (K)	P (bar)	x_1	y_1	Referencia
2	210.000	16.100	0.2263	0.7782	Wei et al. (1995) [1]
	230.000	27.560	0.2573	0.7100	
	240.001	44.221	0.3684	0.7248	Raabe et al. (2001) [2]
	250.000	55.930	0.4260	0.6730	Davalos et al. (1976) [38]
	269.835	60.136	0.3276	0.4917	Raabe et al. (2001) [2]
3	187.54	6.90	0.1506	0.9839	Wichterle & Kobayashi (1972) [39]
	230.00	39.71	0.4126	0.9556	Webster et al. (2001) [40]
	270.00	84.13	0.5642	0.8356	
	294.26	41.40	0.1987	0.7038	Reamer et al. (1950) [41]
	255.37	82.80	0.6370	0.8730	Roy Price & Kobayashi (1959) [42]
	327.59	75.90	0.3361	0.5546	Reamer et al. (1950) [41]
	344.26	65.50	0.2375	0.3678	
	344.26	34.50	0.0433	0.1550	
4	277.59	103.5	0.539	0.92621	Wiese et al. (1970) [43]
	310.95	126.2	0.6111	0.8232	Gozalpour et al. (2005) [44]
	377.59	69.0	0.2361	0.563	Wiese et al. (1970) [43]
	410.93	46.161	0.087	0.202	Roberts et al. (1962) [45]
6	273.15	61.1	0.315	0.9958	Kandil et al. (2011) [46]
	273.15	142.3	0.61	0.973	
	373.15	59.8	0.2199	0.9158	Marteau et al. (1997) [10]
	373.15	177.0	0.6178	0.8176	
	423.0	30.0	0.0826	0.6695	Shim et al. (1962) [47]
	423.0	90.0	0.304	0.76	
10	423.15	70.7	0.2309	0.9819	Lin et al. (1979) [48]
	510.95	120.291	0.3855	0.8911	
	563.25	75.6288	0.2744	0.7118	
20	573.2	20.089	0.0869	0.9772	Huang et al. (1988) [49]
	573.2	50.237	0.2030	0.9876	
36	373.0	906.0	0.89956	0.99699	Marteau et al. (1998) [19]
	423.0	803.0	0.90334	0.9973	
	453.0	399.0	0.77685	0.99977	

Tabla A6. Composiciones molares experimentales de etano en fase líquida (x_1) y vapor (y_1) del ELV a temperatura y presión especificadas para sistemas binarios compuestos por C_2H_6 (1) + n-alcano (2) consideradas en la FO. El compuesto 2 está indicado por el número de carbono (NC).

NC	T (K)	P(bar)	x_1	y_1	Referencia
4	338.7	48.33	0.653	0.833	Mehra & Thodos (1965) [50]
	366.48	47.64	0.437	0.650	
	394.26	43.02	0.230	0.377	
	303.15	33.13	0.791	0.944	Lhotak & Wichterle (1981) [51]
	323.15	28.31	0.486	0.830	
	343.17	36.54	0.477	0.747	
	363.40	30.78	0.261	0.529	
5	277.6	10.34	0.4316	0.9659	Reamer et al. (1960) [22]
	310.93	20.69	0.4474	0.9389	
	344.26	27.58	0.3991	0.8722	
	377.6	34.48	0.3430	0.7661	
	410.93	48.27	0.3426	0.6107	
	444.26	41.37	0.1606	0.3299	
10	410.93	6.9	0.0675	0.945	Reamer & Sage (1962) [23]
	444.26	13.79	0.1107	0.9306	
	477.6	20.69	0.1383	0.8845	
	510.93	27.58	0.1588	0.784	
	444.26	103.43	0.6849	0.939	
	510.93	89.64	0.5448	0.8139	
28	337.8	117.7	0.9041	0.9955	du Rand & Nieuwoudt (2001) [24]

Tabla A7. Composiciones molares experimentales de propano en fase líquida (x_1) y vapor (y_1) del ELV a temperatura y presión especificadas para sistemas binarios compuestos por C_3H_8 (1) + n-alcano (2) consideradas en la FO. El compuesto 2 está indicado por el número de carbono (NC).

NC	T (K)	P(bar)	x_1	y_1	Referencia
4	273.15	1.44	0.113	0.3	Seong et al (2008) [52]
	313	9.88	0.64	0.819	
	323	16.02	0.922	0.964	
	280	1.979	0.1734	0.4585	Kayukawa et al (2005) [53]
	300	5.328	0.3878	0.6703	
10	376.95	32.41	0.796	0.9931	Jennings & Schucker (1966) [54]
	344.26	13.8	0.5899	0.9969	Reamer and Sage (1966) [32]
	410.93	20.7	0.4057	0.9737	
	477.59	6.9	0.3178	0.9948	

Tabla A8. Composiciones molares experimentales de n-butano en fase líquida (x_1) y vapor (y_1) del ELV a temperatura y presión especificadas para sistemas binarios compuestos por C_4H_{10} (1) + n-alcano (2) consideradas en la FO. El compuesto 2 está indicado por el número de carbono (NC).

NC	T (K)	P(bar)	x_1	y_1	Referencia
10	410.93	13.78951	0.5553	0.9749	Reamer & Sage (1964) [36]
	444.26	31.02641	0.7630	0.9677	
	477.59	24.13165	0.4658	0.8899	
	510.93	31.02641	0.4552	0.8209	
60	453.15	74.00	0.9476	0.9981	Nieuwoudt (1996) [37]
	453.15	81.90	0.9631	0.9954	
	433.15	58.00	0.9558	0.9985	
	433.15	59.80	0.9615	0.9981	

Tabla A9. Presiones de burbuja experimentales a una determinada temperatura y fracción molar de metano en fase líquida para sistemas binarios compuestos por CH₄ (1) + n-alcanos (2) consideradas en la FO. Compuesto 2 indicado por el número de carbono (NC).

NC	T (K)	P (Bar)	x ₁	Referencia
3	144.26	5.106	0.5258	Wichterle & Kobayashi (1972) [39]
	158.15	12.903	0.8738	
	310.93	34.500	0.1235	Wiese et al. (1970) [43]
4	244.26	89.355	0.58	Roberts et al. (1962) [45]
5	273.16	96.516	0.4480	Chu et al. (1976) [7]
	248.34	82.727	0.4965	
	223.92	55.152	0.4737	
	194.17	41.364	0.6226	
	176.21	20.696	0.4819	
6	198.05	27.579	0.3412	Lin et al. (1977) [55]
	198.05	72.739	0.8932	Kandil et al. (2011) [46]
	273.15	61.1	0.315	
10	326.30	84.65	0.3050	Rijkers et al. (1992) [56]
	336.13	319.05	0.7493	
	583.05	30.5424	0.0857	Lin et al. (1979) [48]
14	294.0	65.0	0.282	Nourozieh et al. (2012) [57]
	324.0	20.7	0.100	
	447.6	94.7	0.303	
	377.1	455	0.817	de Leeuw et al. (1992) [13]
	348.7	135	0.396	
	400.02	265	0.593	
	429.6	349.1	0.771	
16	361.36	515.6	0.824	Glaser et al. (1985) [15]
	292.72	369.4	0.703	
	361.44	361.8	0.703	
	293.22	156.9	0.497	
	347.37	179.4	0.497	
	323.12	45.33	0.184	
20	305.8	659.4	0.823	van der Kooi et al. (1995) [16]
	323.2	466.0	0.748	
	423.2	38.5	0.1560	Darwish et al. (1993) [58]
	423.2	106.9	0.3500	

Tabla A9 (Continuación). Presiones de burbuja experimentales a una determinada temperatura y fracción molar de metano en fase líquida para sistemas binarios compuestos por CH₄ (1) + n-alcenos (2) consideradas en la FO. Compuesto 2 indicado por el número de carbono (NC).

NC	T (K)	P (Bar)	x ₁	Referencia
24	346.26	239.1	0.598	Floter et al. (1997) [17]
	365.33	748.9	0.873	
	398.2	119.2	0.402	
	428.13	512.8	0.802	
	445.92	632.9	0.873	
	453.19	122.8	0.402	
30	341.22	224	0.598	Machado & de Loos (2004) [18]
	349.65	955.0	0.897	
	352.01	66.0	0.299	
	384.51	537	0.798	
	425.97	232	0.598	
	440.78	502	0.798	
	452.38	737.0	0.897	
	472.5	74.8	0.299	
36	373.0	40.06	0.230	Tsai et al. (1987) [59]
	473.0	20.02	0.118	
	573.0	20.12	0.114	
	573.0	50.05	0.250	
	373.0	906.0	0.89956	Marteau et al. (1998) [19]
	398.0	146.0	0.51294	
	423.0	803.0	0.90334	
	453.0	399.0	0.77685	
	423.2	48.9	0.2478	Darwish et al. (1993) [58]

Tabla A10. Presiones de burbuja experimentales a una determinada temperatura y fracción molar de etano en fase líquida para sistemas binarios compuestos por C₂H₆ (1) + n-alcanos (2) consideradas en la FO. Compuesto 2 indicado por el número de carbono (NC).

NC	T (K)	P(bar)	x ₁	Referencia
4	303.15	21.09	0.512	Lhotak & Wichterle (1981) [51]
	363.40	37.04	0.346	
5	344.26	20.69	0.2982	Reamer et al. (1960) [22]
	410.93	24.13	0.1172	
10	277.60	20.69	0.7769	Reamer & Sage (1962) [23]
	310.93	34.48	0.7035	
	344.26	48.27	0.6432	
	477.60	96.53	0.604	
	510.93	82.74	0.5043	
16	452.97	132.73	0.718	de Goede et al. (1989) [60]
	412.73	138.01	0.792	
	361.84	33.92	0.439	
	302.65	24.85	0.606	
	342.8	84.9	0.877	du Rand & Nieuwoudt (2001) [24]
20	297.21	34.25	0.8092	Peters et al. (1987) [26]
	314.00	16.50	0.4150	
	444.72	160.48	0.7945	
	451.54	48.62	0.3980	
22	320	13.48	0.342	Peters et al. (1988) [61]
	340	17.19	0.342	
	360	21.05	0.342	
	320	31.35	0.6038	
	340	41.06	0.6038	
	360	51.42	0.6038	
	320	51.56	0.790	
	340	71.43	0.790	
	360	92.76	0.790	
	300	41.64	0.8921	
	320	69.21	0.8921	
24	310.0	42.3	0.78	Peters et al. (1987) [62]
	330.0	33.2	0.61	
	340.0	68.7	0.78	
	350.0	11.5	0.24	
	360.0	47.3	0.61	

Tabla A10. (Continuación). Presiones de burbuja experimentales a una determinada temperatura y fracción molar de etano en fase líquida para sistemas binarios compuestos por C₂H₆ (1) + n-alcanos (2) consideradas en la FO. Compuesto 2 indicado por el número de carbono (NC).

NC	T (K)	P(bar)	x ₁	Referencia
28	352.6	141.7	0.9041	du Rand & Nieuwoudt (2001) [24]
	348.2	31.3	0.52	Gasem et al. (1989) [63]
	373.2	17.55	0.30	
	423.2	51.82	0.5	
36	358.0	147.0	0.9087	Schwarz et al. (2008) [27]
	423.2	13.57	0.207	Gasem et. al. (1989) [63]
	373.15	29.608	0.466	Tsai et al. (1987) [59]
	473.15	39.437	0.39	
	573.15	29.608	0.263	

Tabla A11. Presiones de burbuja experimentales a una determinada temperatura y fracción molar de propano en fase líquida para sistemas binarios compuestos por C₃H₈ (1) + n-alcenos (2) consideradas en la FO. Compuesto 2 indicado por el número de carbono (NC).

NC	T (K)	P (bar)	x1	Referencia
4	378.25	31	0.5211	Kay (1970) [29]
6	383.45	10.3	0.2198	Kay (1971) [30]
	390.35	31	0.6487	
	414.05	48.2	0.7599	
8	359.85	27.6	0.864	Kay et al. (1974) [31]
	402.65	37.9	0.7175	
10	323.35	14.69	0.891	Jennings & Schucker (1996) [54]
	344.15	19.99	0.794	
	377.95	23.3	0.603	
14	378.0	33.6	0.7888	Schwarz et al. (2008) [27]
	393.0	45.0	0.8495	
20	358.06	5.6	0.254	Gregorowicz et al. (1992) [64]
	309.11	5.2	0.4509	
	315.12	7.44	0.5681	
	328.09	11.42	0.6555	
	338.08	16.72	0.7552	
	346.09	22.98	0.8597	
32	378.2	48.8	0.90727	Schwarz & Nieuwoudt (2003) [33]
	393.2	70.6	0.94322	
	408.2	90.7	0.95677	
34	336.67	10.49	0.6031	Peters et al. (1992) [34]
	427.93	33.91	0.6031	
	379.0	35.06	0.7998	
	408.37	52.13	0.7998	
	388.7	46.95	0.8502	
	418.03	69.91	0.8502	
	398.77	65.14	0.9005	
	428.17	95.19	0.9005	

Tabla A11. (Continuación). Presiones de burbuja experimentales a una determinada temperatura y fracción molar de propano en fase líquida para sistemas binarios compuestos por C₃H₈ (1) + n-alcenos (2) consideradas en la FO. Compuesto 2 indicado por el número de carbono (NC).

NC	T (K)	P (bar)	x ₁	Referencia
36	378.15	50.7	0.9278	Schwarz & Nieuwoudt (2003) [35]
	393.15	67.5	0.9278	
	408.15	96	0.9498	
40	378.15	51.8	0.91232	Schwarz & Nieuwoudt (2003) [35]
	393.15	82.5	0.95493	
46	378.15	64.1	0.9484	Schwarz & Nieuwoudt (2003) [35]
54	408.15*	117.8	0.95412	Schwarz & Nieuwoudt (2003) [35]
60	393.99	18.35	0.6098	Peters et al. (1993) [65]
	419.15	42.01	0.7595	
	421.29	57.91	0.8284	
	428.97	78.81	0.8682	
	402.51	91	0.9296	
*Este punto experimental solo pudo ser ajustado con la EdE RKPR, ya que no existe solución para la EdE PR.				

Tabla A12. Presiones de burbuja experimentales a una determinada temperatura y fracción molar de n-butano en fase líquida para sistemas binarios compuestos por C₄H₁₀ (1) + n-alcenos (2) consideradas en la FO. Compuesto 2 indicado por el número de carbono (NC).

NC	T (K)	P (bar)	x ₁	Referencia
10	377.59	10.34214	0.68	Reamer & Sage (1964) [36]
14	453	44.03	0.9074	De Leeuw et al. (1992) [13]
	453	30.72	0.7073	
	453	14.70	0.3964	
	403	22.78	0.9074	
	403	16.72	0.7073	
	403	8.40	0.3964	
60	453.15	74.00	0.9476	Nieuwoudt (1996) [37]
	453.15	81.90	0.9631	Nieuwoudt (1996) [37]
	433.15	58.00	0.9558	
	433.15	59.80	0.9615	

Tabla A13. Presiones de rocío experimentales a una determinada temperatura y fracción molar de metano en fase vapor para sistemas binarios compuestos por CH₄ (1) + n-alcanos (2) consideradas en la FO. Compuesto 2 indicado por el número de carbono (NC).

NC	T (K)	P (bar)	y ₁	Referencia
3	277.59	38.0	0.7966	Reamer et al. (1950) [41]
	344.26	48.3	0.2983	
	195.2	2.1045	0.9244	Wichterle & Kobavashi (1972) [66]
4	222.07	6.9138	0.9840	Chen et al. (1974) [67]
	277.59	20.7276	0.9176	
	344.26	34.5	0.6769	Wiese et al. (1970) [43]
5	273.16	137.88	0.945	Chu et al. (1976) [7]
10	350.33	267.45	0.9753	Riikers et al. (1992) [56]
	510.95	27.2	0.8029	Lin et al. (1979) [48]
14	367.81	464.8	0.961	de Leeuw et al. (1992) [13]
16	313.15	150.0	0.9999	Riikers et al. (1993) [14]
	326.95	582.0	0.9770	Glaser et al. (1985) [15]
20	324.37	659.0	0.992	van der Kooi et al. (1995) [16]
24	328.78	848.0	0.992	Floter et al. (1997) [17]
	450.45	554.8	0.992	

Tabla A14. Presiones de rocío experimentales a una determinada temperatura y fracción molar de etano en fase vapor para sistemas binarios compuestos por C₂H₆ (1) + n-alcános (2) consideradas en la FO. Compuesto 2 indicado por el número de carbono (NC).

NC	T (K)	P (bar)	y ₁	Referencia
4	323.15	17.30	0.670	Lhotak & Wichterle (1981) [51]
	343.17	27.50	0.681	
5	344.26	34.48	0.8909	Reamer et al. (1960) [22]
	410.93	41.37	0.5874	
16	332.80	75.60	0.99521	du Rand & Nieuwoudt (2001) [24]
	352.70	92.00	0.99521	
20	330.15	69.59	0.99959	Gregorowicz (2003) [68]
	350.15	55.82	0.99997	
	370.15	105.21	0.99845	
	370.15	45.95	0.99998	
24	310.15	58.77	0.999411	Gregorowicz (2003) [69]
	350.15	112.37	0.997590	
28	330.00	94.30	0.99807	Schwarz et al. (2008) [27]
	360.00	130.90	0.99807	
36	358.00	184.20	0.99470	Schwarz et al. (2008) [27]

Tabla A15. Presiones de rocío experimentales a una determinada temperatura y fracción molar de propano en fase vapor para sistemas binarios compuestos por C₃H₈ (1) + n-alcanos (2) consideradas en la FO. Compuesto 2 indicado por el número de carbono (NC).

NC	T (K)	P(bar)	y ₁	Referencia
6	383.15	17.085	0.8201	Chun et al. (1993) [70]
	496.7	33.196	0.1435	
8	524.15	24.10	0.3306	Kay et al. (1974) [31]
	505.15	31.00	0.5729	
32	393.2	67.10	0.99713	Schwarz & Nieuwoudt (2003) [33]
	408.2	84.70	0.99565	
36	378.15	57.40	0.9941	Schwarz & Nieuwoudt (2003) [35]
	393.15	69.10	0.9977	
	408.15	81.90	0.9987	
40	431.05	116.70	0.9936	Luszczuk and Radosz (2003) [71]
	408.15	96.20	0.99515	Schwarz & Nieuwoudt (2003) [35]
	363.00	37.80	0.9974	Aalto and Liukkonen (1996) [72]
46	378.15*	63.1	0.9972	Schwarz & Nieuwoudt (2003) [35]
60	408.15	121.3	0.99778	Schwarz & Nieuwoudt (2003) [35]

*Este punto experimental solo pudo ser ajustado con la EdE RKPR, ya que no existe solución para la EdE PR.

Referencias de Anexo A

- [1] M.S.W. Wei, T.S. Brown, A.J. Kidnay, E.D. Sloan, Vapor + Liquid Equilibria for the Ternary System Methane + Ethane + Carbon Dioxide at 230 K and Its Constituent Binaries at Temperatures from 207 to 270 K, *J. Chem. Eng. Data.* 40 (1995) 726–731. doi:10.1021/je00020a002.
- [2] G. Raabe, J. Janisch, J. Koehler, Experimental studies of phase equilibria in mixtures relevant for the description of natural gases, *Fluid Phase Equilib.* 185 (2001) 199–208. doi:10.1016/S0378-3812(01)00470-8.
- [3] W.W. Akers, J.F. Burns, W.R. Fairchild, Low-Temperature Phase Equilibria: Methane-Propane System, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 2531–2534. doi:10.1021/ie50540a038.
- [4] B.H. Sage, H.H. Reamer, J.G. Schaafsma, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. II Methane-Propane System, *Ind. Eng. Chem.* 26 (1934) 214–217. doi:10.1021/ie50393a021.
- [5] D.G. Elliot, R.J.J. Chen, P.S. Chappellear, R. Kobayashi, Vapor-Liquid Equilibrium of Methane-n-Butane System at Low Temperatures and High Pressures, *J. Chem. Eng. Data.* 19 (1974) 71–77. doi:10.1021/je60060a015.
- [6] B.H. Sage, R.A. Budenholzer, W.N. Lacey, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems: Methane-n-Butane System in the Gaseous and Liquid Regions, *Ind. Eng. Chem.* 32 (1940) 1262–1277. doi:10.1021/ie50369a047.
- [7] T.-C. Chu, R.J.J. Chen, P.S. Chappellear, R. Kobayashi, Vapor-liquid equilibrium of methane-n-pentane system at low temperatures and high pressures, *J. Chem. Eng. Data.* 21 (1976) 41–44. doi:10.1021/je60052a022.
- [8] B.H. Sage, H.H. Reamer, R.H. Olds, W.N. Lacey, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of Methane-n-Pentane System, *Ind. Eng. Chem.* 34 (1942) 1108–1117. doi:10.1021/ie50393a021.

- [9] R.J.J. Chen, P.S. Chappellear, R. Kobayashi, Dew-Point Loci for Methane-n-Hexane and Methane-n-Heptane Binary Systems, *J. Chem. Eng. Data.* 21 (1976) 213–219. doi:10.1021/je60069a025.
- [10] P. Marteau, J. Obriot, A. Barreau, V. Ruffier-Meray, E. Behar, Experimental determination of the phase behavior of binary mixtures : methane - hexane and methane - benzene, *Fluid Phase Equilib.* 129 (1997) 285–305.
- [11] H.C. Wiese, H.H. Reamer, B.H. Sage, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Phase Behavior in the Methane-Propane-n-Decane System, *J. Chem. Eng. Data.* 15 (1970) 75–82.
- [12] H.H. Reamer, V.M. Berry, B.H. Sage, Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric behavior in the methane + propane + n-decane system, *J. Chem. Eng. Data.* 14 (1969) 447–454.
- [13] V. V. de Leeuw, T.W. de Loos, H.A. Kooijman, J. de Swaan Arons, The experimental determination and modelling of VLE for binary subsystems of the quaternary system N₂+ CH₄+ C₄H₁₀+ C₁₄H₃₀ up to 1000 bar and 440 K, *Fluid Phase Equilib.* 73 (1992) 285–321. doi:10.1016/0378-3812(92)80015-2.
- [14] M.P.W.M. Rijkers, C.J. Peters, J. de Swaan Arons, Measurements on the phase behavior of binary mixtures for modeling the condensation behavior of natural gas. Part III. The system methane + hexadecane, *Fluid Phase Equilib.* 85 (1993) 335–345. doi:10.1016/0378-3812(93)80023-G.
- [15] M. Glaser, C.J. Peters, H.J. Van Der Kooi, R.N. Lichtenthaler, Phase equilibria of (methane +n-hexadecane) and (p,Vm,T) of n-hexadecane, *J. Chem. Thermodyn.* 17 (1985) 803–815. doi:10.1016/0021-9614(85)90072-2.
- [16] H.. J. van der Kooi, E. Flöter, T.W. de Loos, High-pressure phase equilibria of (1-x)CH₄ + xCH₃(CH₂)₁₈CH₃, *J. Chem. Thermodyn.* 27 (1995) 847–861. doi:10.1006/jcht.1995.0089.

- [17] E. Flöter, T.W. de Loos, J. de Swaan Arons, High pressure solid-fluid and vapour-liquid equilibria in the system (methane + tetracosane), *Fluid Phase Equilib.* 127 (1997) 129–146.
- [18] J.J.B. Machado, T.W. de Loos, Liquid-Vapour and Solid-Fluid Equilibria for the System Methane + Triacontane at High Temperature and High Pressure, *Fluid Phase Equilib.* 222–223 (2004) 261–267. doi:10.1016/j.fluid.2004.06.003.
- [19] P. Marteau, P. Tobaly, V. Ruffier-Meray, J.C. de Hemptinne, High-Pressure Phase Diagrams of Methane + Squalane and Methane + Hexatriacontane Mixtures, *J. Chem. Eng. Data.* 43 (1998) 362–366. doi:10.1021/je970247k.
- [20] S. Horstmann, K. Fischer, J. Gmehling, Experimental determination of critical data of mixtures and their relevance for the development of thermodynamic models, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 6905–6913. doi:10.1016/S0009-2509(01)00332-3.
- [21] H. Singh, F.P. Lucien, N.R. Foster, Critical Properties for Binary Mixtures of Ethane Containing Low Concentrations of n-Alkane, *J. Chem. Eng. Data.* 45 (2000) 131–135. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je990220w>.
- [22] H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems Volumetric and Phase Behavior of Ethane-n-Pentane System, *J. Chem. Eng. Data.* 5 (1960) 44–50. doi:10.1021/je60005a012.
- [23] N.H. Reamer, N.H. Sage, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the Ethane-n-Decane System, *J. Chem. Eng. Data.* 7 (1962) 161–168. doi:10.1021/je60013a001.
- [24] M. du Rand, I. Nieuwoudt, Measurement of phase equilibria of supercritical carbon dioxide and paraffins, *J. Supercrit. Fluids.* 21 (2001) 181–193. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0896-8446\(01\)00122-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0896-8446(01)00122-X).
- [25] J.P. Kohn, Y.J. Kim, Y.C. Pan, Partial Miscibility Phenomena in Binary Hydrocarbon Systems Involving Ethane, *J. Chem. Eng. Data.* 11 (1966) 333–335.

- [26] C.J. Peters, J.L. De Roo, R.N. Lichtenthaler, Measurements and calculations of phase equilibria of binary mixtures of ethane + eicosane. Part I: vapour + liquid equilibria, *Fluid Phase Equilib.* 34 (1987) 287–308. doi:10.1016/0378-3812(87)80037-7.
- [27] C.E. Schwarz, I. Nieuwoudt, J.H. Knoetze, Phase equilibria of long chain n-alkanes in supercritical ethane: Review, measurements and prediction, *J. Supercrit. Fluids.* 46 (2008) 226–232. doi:10.1016/j.supflu.2008.05.007.
- [28] C.N. Nysewander, B.H. Sage, W.N. Lacey, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems: The Propane-n-Butane System in the Critical Region, *Ind. Eng. Chem.* 32 (1940) 118–123. doi:10.1021/ie50361a026.
- [29] W.B. Kay, Vapor-Liquid Equilibrium Relations of Binary Systems. The Propane-n-Alkane Systems. n-Butane and n-Pentane, *J. Chem. Eng. Data.* 15 (1970) 46–52. doi:10.1021/je60044a026.
- [30] W.B. Kay, Vapor-liquid Equilibrium Relationships of Binary Systems. Propane-n-Alkane Systems, n-Hexane and n-Heptane, *J. Chem. Eng. Data.* 16 (1971) 137–140.
- [31] W.B. Kay, J. Genco, D.A. Fichtner, Vapor-liquid equilibrium relations of binary systems propane-n-octane and butane-n-octane, *J. Chem. Eng. Data.* 19 (1974) 275–280. doi:10.1021/je60062a017.
- [32] H.H. Reamer, B.H. Sage, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems Volumetric and Phase Behavior of the Propane—n-Decane System, *J. Chem. Eng. Data.* 11 (1966) 17–24. doi:10.1021/je60028a004.
- [33] C.E. Schwarz, I. Nieuwoudt, Phase equilibrium of propane and alkanes. Part I. Experimental procedures , dotriacontane equilibrium and EOS modelling, *J. Supercrit. Fluids.* 27 (2003) 133–144.
- [34] C.J. Peters, J.L. de Roo, J. de Swaan Arons, Measurements and calculations of phase equilibria in binary mixtures of propane + tetratriacontane, *Fluid Phase Equilib.* 72 (1992) 251–266.

- [35] C.E. Schwarz, I. Nieuwoudt, Phase equilibrium of propane and alkanes part II : hexatriacontane through hexacontane, *J. Supercrit. Fluids.* 27 (2003) 145–156. doi:10.1016/S0896-8446(02)00268-1.
- [36] H.H. Reamer, B.H. Sage, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Phase Behavior in the n-Butane-n-Decane System, *J. Chem. Eng. Data.* 9 (1964) 24–28. doi:10.1021/ie50393a021.
- [37] I. Nieuwoudt, Vapor - Liquid Equilibria and Densities for the System Butane + Hexacontane, *J. Chem. Eng. Data.* 41 (1996) 1024–1027.
- [38] J. Davalos, W.R. Anderson, R.E. Phelps, A.J. Kidnay, Liquid-vapor equilibria at 250 K for systems containing methane, ethane, and carbon dioxide, *J. Chem. Eng. Data.* 21 (1976) 81–84. doi:10.1021/je60068a030.
- [39] I. Wichterle, R. Kobayashi, Vapor-Liquid Equilibrium of Methane-Propane System at Low Temperatures and High Pressures, *J. Chem. Eng. Data.* 17 (1972) 4–9. doi:10.1021/je60052a019.
- [40] L.A. Webster, A.J. Kidnay, Vapor-Liquid Equilibria for the Methane-Propane-Carbon Dioxide Systems at 230 K and 270 K, *J. Chem. Eng. Data.* 46 (2001) 759–764. doi:10.1021/je000307d.
- [41] H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the Methane-Propane System., *Ind. Eng. Chem.* 42 (1950) 534–539. doi:10.1021/ie50483a037.
- [42] A.R. Price, R. Kobayashi, Low Temperature Vapor-Liquid Equilibrium in Light Hydrocarbon Mixtures: Methane-Ethane-Propane System, *J. Chem. Eng. Data.* 4 (1959) 40–52. doi:10.1021/je60001a007.
- [43] H.C. Wiese, J. Jacobs, B.H. Sage, Phase equilibriums in the hydrocarbon systems. Phase behavior in the methane-propane-n-butane system, *J. Chem. Eng. Data.* 15 (1970) 82–91. doi:10.1021/je60044a021.
- [44] F. Gozalpour, A. Danesh, A.C. Todd, B. Tohidi, Viscosity, density, interfacial tension and compositional data for near critical mixtures of methane + butane and

methane + decane systems at 310.95 K, *Fluid Phase Equilib.* 233 (2005) 144–150. doi:10.1016/j.fluid.2005.03.032.

[45] L.R. Roberts, R.H. Wang, A. Azarnoosh, J.J. Mcketta, Methane-n-Butane System in the Two-Phase Region, *J. Chem. Eng. Data.* 7 (1962) 484–485.

[46] M.E. Kandil, M.J. Thoma, T. Syed, J. Guo, B.F. Graham, K.N. Marsh, S.H. Huang, E.F. May, Vapor-Liquid Equilibria Measurements of the Methane + Pentane and Methane + Hexane Systems at Temperatures from (173 to 330) K and Pressures to 14 MPa, *J. Chem. Eng. Data.* 56 (2011) 4301–4309. doi:10.1021/je200101x.

[47] J. Shim, J.P. Kohn, Multiphase and Volumetric Equilibria of Methane n-Hexane Binary System at Temperatures between -110°C and 150°C., *J. Chem. Eng. Data.* 7 (1962) 3–8.

[48] H.M. Lin, H.M. Sebastian, J.J. Simnick, K.C. Chao, Gas-liquid equilibrium in binary mixtures of methane with n-decane, benzene, and toluene, *J. Chem. Eng. Data.* 24 (1979) 146–149. doi:10.1021/je60081a004.

[49] S.H. Huang, H.-M. Lin, K.-C. Chao, Solubility of Carbon Dioxide, Methane and Ethane in n-Eicosane, *J. Chem. Eng. Data.* 33 (1988) 145–147.

[50] V.S. Mehra, G. Thodos, Vapor-Liquid Equilibrium in Ethane n-Butane System, *J. Chem. Eng. Data.* 10 (1965) 307–309. doi:10.1021/je60027a001.

[51] V. Lhotak, I. Wichterle, Vapor-Liquid Equilibria in the Ethane n-Butane System at High Pressures, *Fluid Phase Equilib.* 6 (1981) 229–235. doi:10.1016/0378-3812(81)85006-6.

[52] G. Seong, K. Yoo, J.S. Lim, Vapor-Liquid Equilibria for Propane (R290) + n-Butane (R600) at Various Temperatures, *J. Chem. Eng. Data.* 53 (2008) 2783–2786.

[53] Y. Kayukawa, M. Hasumoto, Y. Kano, K. Watanabe, Liquid-phase thermodynamic properties for propane (1), n-butane (2), and isobutane (3), *J. Chem. Eng. Data.* 50 (2005) 556–564. doi:10.1021/je049672l.

- [54] D.W. Jennings, R.C. Schucker, Comparison of High-Pressure Vapor - Liquid Equilibria of Mixtures of CO₂ or Propane with Nonane and C₉ Alkylbenzenes, *J. Chem. Eng. Data.* 41 (1996) 831–838.
- [55] Y.N. Lin, R.J.J. Chen, P.S. Chappellear, R. Kobayashi, Vapor-Liquid Equilibrium of the Methane-n-Hexane System at Low Temperature, *J. Chem. Eng. Data.* 22 (1977) 402–408. doi:10.1021/je60075a007.
- [56] M.P.W.M. Rijkers, M. Malais, C.J. Peters, J. de Swaan Arons, Measurements on the phase behavior of binary hydrocarbon mixtures for modelling the condensation behavior of natural gas. Part I. The system methane + decane, *Fluid Phase Equilib.* 71 (1992) 143–168. doi:10.1016/0378-3812(92)85010-6.
- [57] H. Nourozieh, M. Kariznovi, J. Abedi, Vapor-liquid equilibrium measurement and thermodynamic modeling of binary systems (methane+n-tetradecane), *Fluid Phase Equilib.* 318 (2012) 96–101. doi:10.1016/j.fluid.2012.01.023.
- [58] N.A. Darwish, J. Fathikalajahi, K.A.M. Gasem, R.L. Robinson, Solubility of Methane in Heavy Normal Paraffins at Temperatures from 323 to 423 K and Pressures to 10.7 MPa, *J. Chem. Eng. Data.* 38 (1993) 44–48.
- [59] F. Tsai, S.H. Huang, H.-M. Lin, K.-C. Chao, Solubility of Methane, Ethane and Carbon Dioxide in n-Hexatriacontane, *J. Chem. Eng. Data.* 32 (1987) 467–469.
- [60] R. De Goede, C.J. Peters, H.. J. van der Kooi, R.N. Lichtenthaler, Phase equilibria in binary mixtures of ethane and hexadecane, *Fluid Phase Equilib.* 50 (1989) 305–314.
- [61] C.J. Peters, J. Spiegelaar, J. De Swaan Arons, Phase equilibria in binary mixtures of ethane + docosane and molar volumes of liquid docosane, *Fluid Phase Equilib.* 41 (1988) 245–256. doi:10.1016/0378-3812(88)80009-8.
- [62] C.J. Peters, H.J. Van Der Kooi, J. De Swaan Arons, Measurements and calculations of phase equilibria for (ethane + tetracosane) and (p, V_m^{*}, T) of liquid tetracosane, *J. Chem. Thermodyn.* 19 (1987) 395–405. doi:10.1016/0021-9614(87)90125-X.

- [63] K.A.M. Gasem, B.A. Bufkin, A.M. Raff, R.L. Robinson Jr., Solubilities of Ethane in Heavy Normal Paraffins at Pressures to 7.8 MPa and Temperatures from 348 to 423 K, *J. Chem. Eng. Data.* 34 (1989) 187–191.
- [64] J. Gregorowicz, T.W. De Loos, J. De Swaan Arons, The system propane + eicosane: P, T, and x measurements in the temperature range 288–358 K, *J. Chem. Eng. Data.* 37 (1992) 356–358. doi:10.1021/je00007a022.
- [65] C.J. Peters, J.L. de Roo, J. de Swaan Arons, Phase equilibria hexacontane in binary mixtures of propane and hexacontane, *Fluid Phase Equilib.* 85 (1993) 301–312.
- [66] I. Wichterle, R. Kobayashi, Vapor-Liquid Equilibrium of Methane-Ethane System at Low Temperatures and High Pressures, *J. Chem. Eng. Data.* 17 (1972) 9–12.
- [67] R.J.J. Chen, P.S. Chappellear, R. Kobayashi, Dew-Point Loci for Methane-n-Butane Binary System, *J. Chem. Eng. Data.* 19 (1974) 53–58. doi:10.1021/je60060a009.
- [68] J. Gregorowicz, Solubility of eicosane in supercritical ethane and ethylene, *J. Supercrit. Fluids.* 26 (2003) 95–113.
- [69] J. Gregorowicz, Solubility of tetracosane in supercritical ethane and ethylene, *J. Supercrit. Fluids.* 27 (2003) 13–23.
- [70] S.W. Chun, W.B. Kay, J.C. Rainwater, Vapor-Equilibria of Mixtures of Propane and Isomeric Hexanes, *J. Chem. Eng. Data.* 38 (1993) 494–501.
- [71] M. Luszczuk, M. Radosz, Temperature and Pressure Induced Crystallization and Melting of Tetracontane in Propane: Evidence of Retrograde Crystallization, *J. Chem. Eng. Data.* 48 (2003) 226–230.
- [72] M. Aalto, S. Liukkonen, Bubble Point Pressures and Densities for the Binary Systems of Propane with Triacontane, Hexatriacontane, Tetracontane, Pentacontane, and Squalane at 353–373 K and 4.00–7.00 MPa, *J. Chem. Eng. Data.* 41 (1996) 79–83.

Anexo B.

Este anexo contiene predicciones adicionales (Figs. B1 – B21) a las mostradas en el Capítulo 4 de la presente tesis. Corresponden al Material Suplementario de ref. [13].

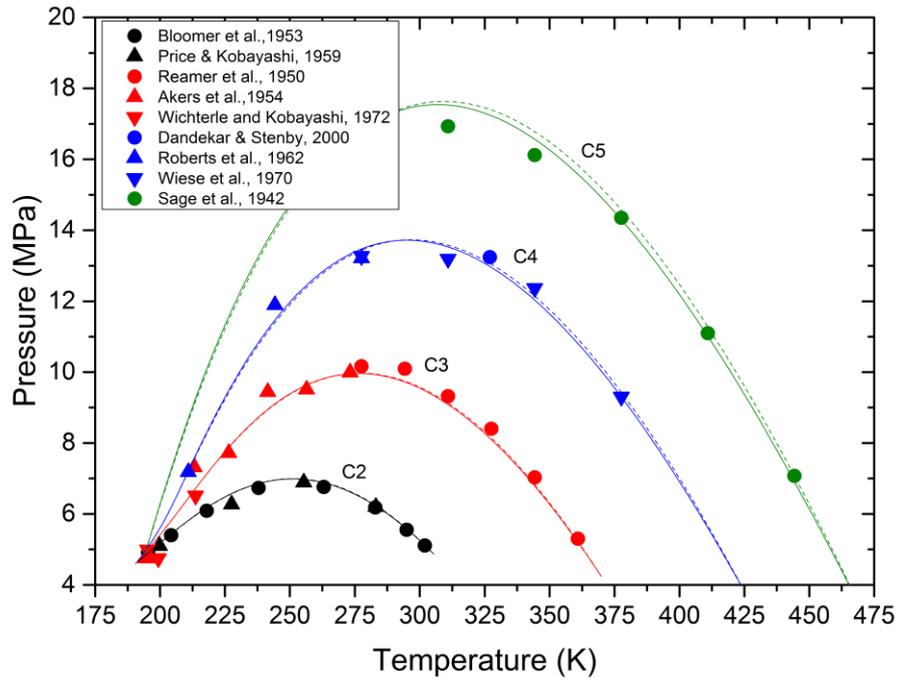


Figure B1. Critical lines for some methane + n-alkane binary systems. Calculations with the PR EoS (dashed lines) and RKPR EoS (solid line) correspond to quadratic mixing rules with parameters from Table 5. The sources of experimental critical information can be found in Tables A1 in Appendix A.

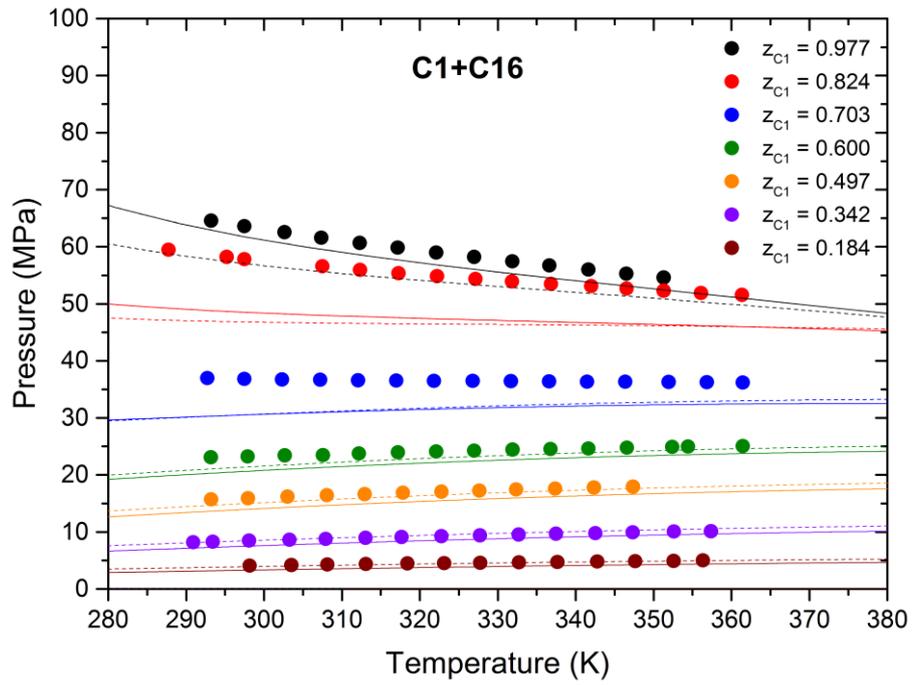


Figure B2. Prediction of isopleths for different $C_1 + C_{16}$ mixtures with the RKPR EoS (solid line) and PR EoS (dashed line) and correlations developed in this work. The experimental data are from Glaser et al. [1].

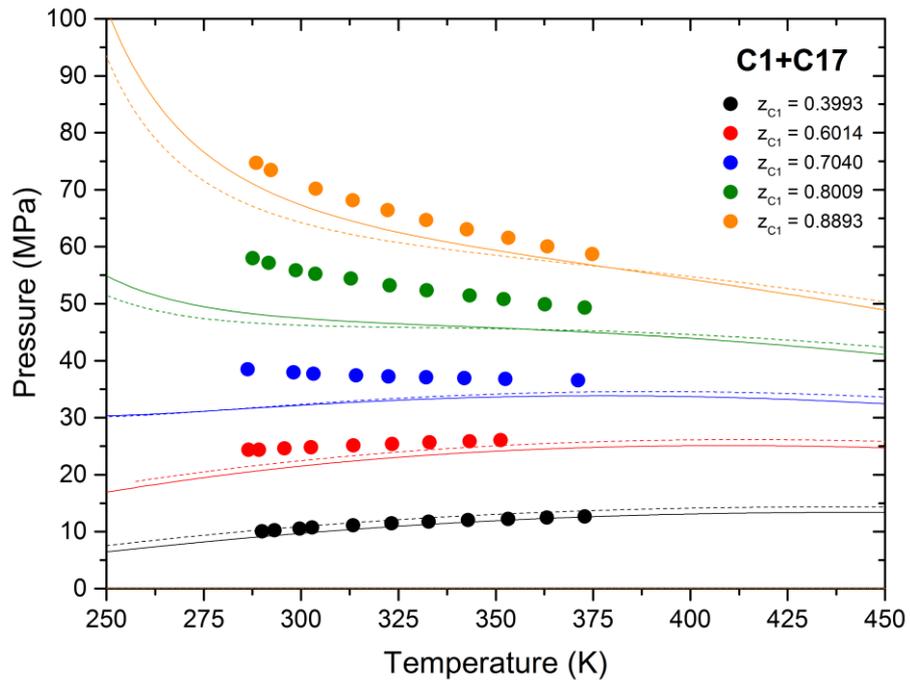


Figure B3. Prediction of isopleths for different $C_1 + C_{17}$ mixtures with the RKPR EoS (solid line) and PR EoS (dashed line) and correlations developed in this work. The experimental data are from Pauly et al. [2].

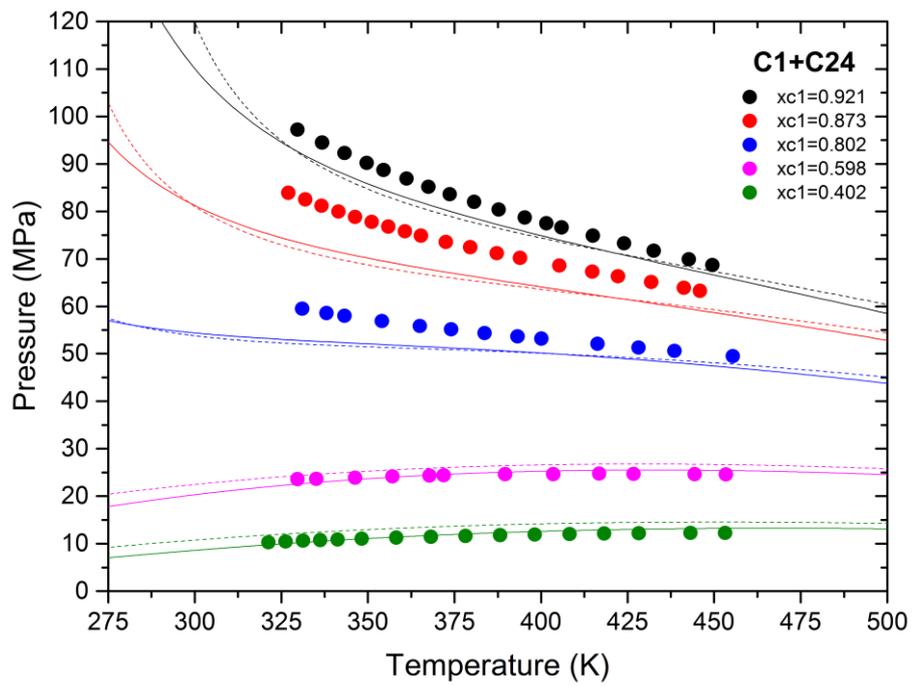


Figure B4. Prediction of isopleths for different $C_1 + C_{24}$ mixtures with the RKPR EoS (solid line) and PR EoS (dashed line) and correlations developed in this work. The experimental data are from Floter et al.

[3].

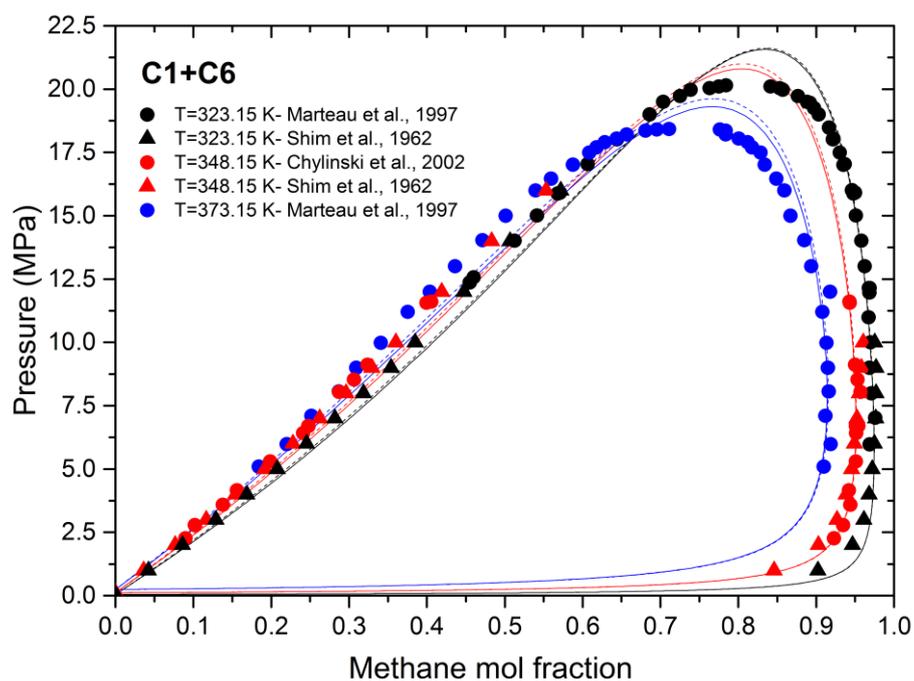


Figure B5. Prediction of isothermal Pxy diagrams for the system $C_1 + C_6$ with the RKPR EoS (solid line) and PR EoS (dashed line) and correlations developed in this work. The experimental data are from Marteau et al. [4]; Shim et al. [5] and Chylinski et al. [6].

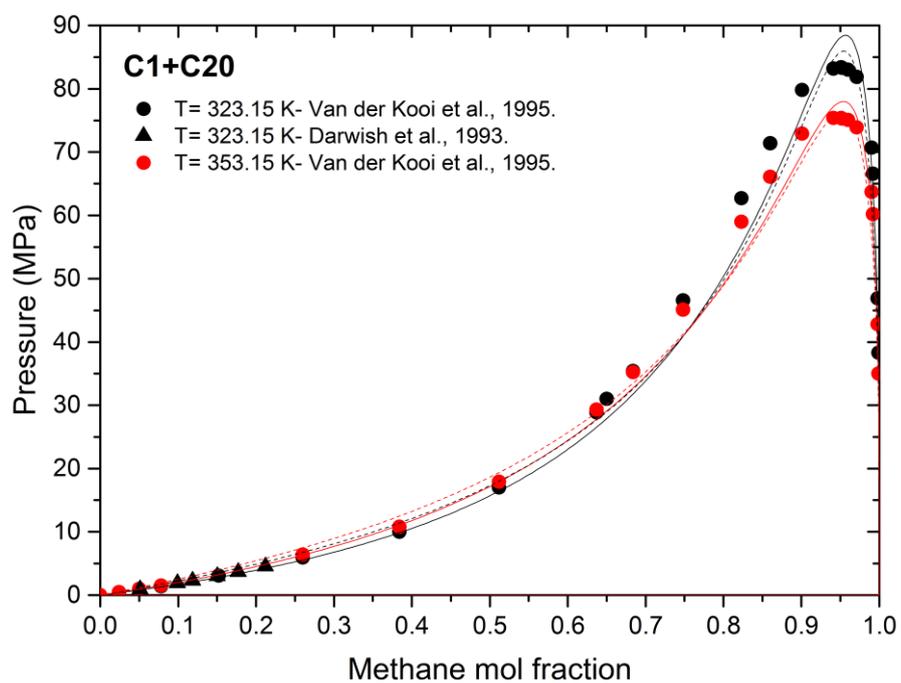


Figure B6. Prediction of isothermal Pxy diagrams for the system $C_1 + C_{20}$ with the RKPR EoS (solid line) and PR EoS (dashed line) and correlations developed in this work. The experimental data are from van der Kooi et al. [7] and Darwish et al. [8].

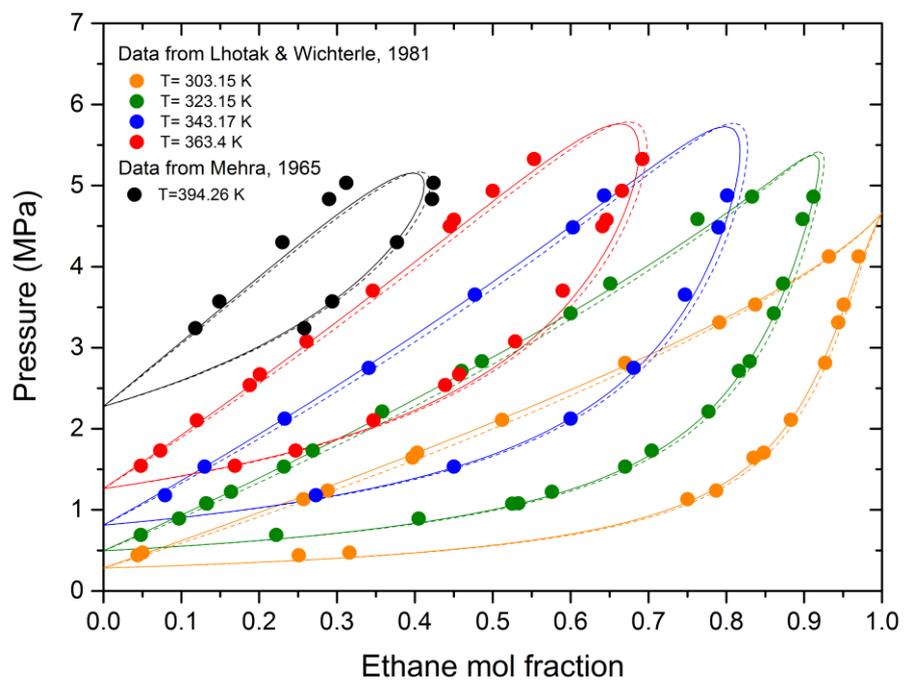


Figure B7. Prediction of isothermal Pxy diagrams for the system $C_2 + C_4$ with the RKPR EoS (solid line) and PR EoS (dashed line) and correlations developed in this work. The experimental data are from Lhotak & Wichterle [9] and Mehra & Thodos [10].

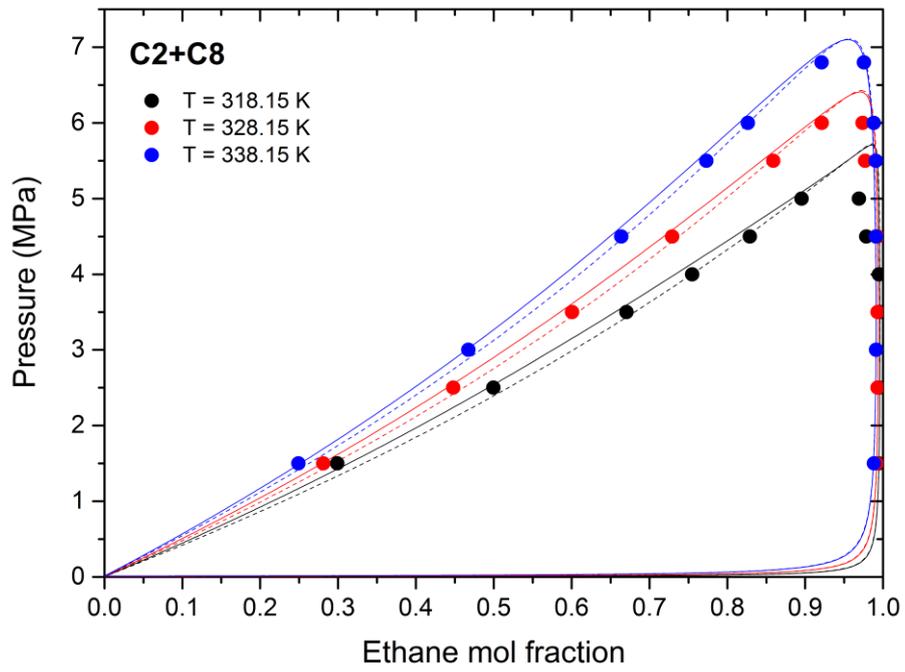


Figure B8. Prediction of isothermal Pxy diagrams for the system $C_2 + C_8$ with the RKPR EoS (solid line) and PR EoS (dashed line) and correlations developed in this work. The experimental data is from Weng & Lee [11].

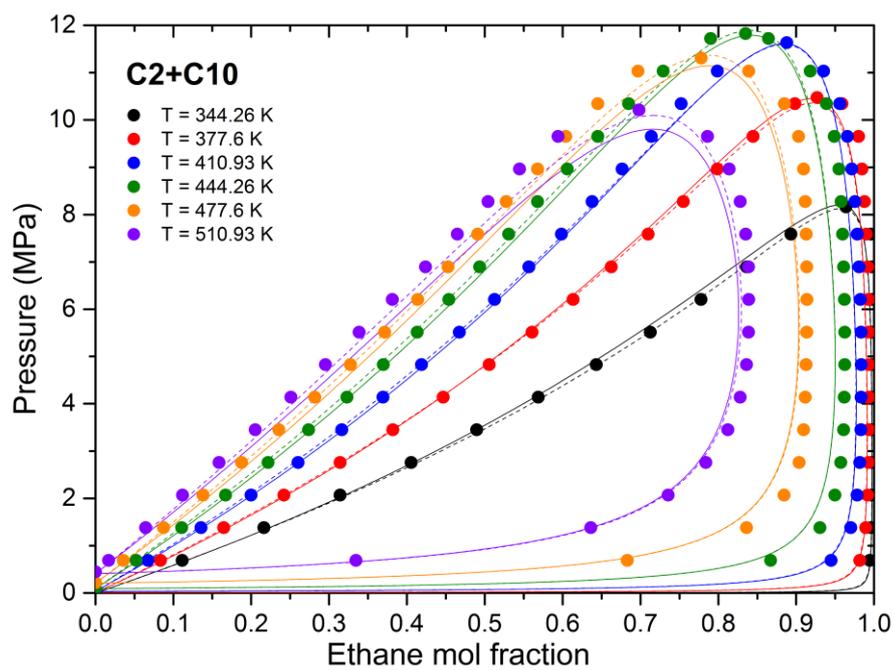


Figure B9. Prediction of isothermal Pxy diagrams for the system $C_2 + C_{10}$ with the RKPR EoS (solid line) and PR EoS (dashed line) and correlations developed in this work. The experimental data is from Reamer et al. [12].

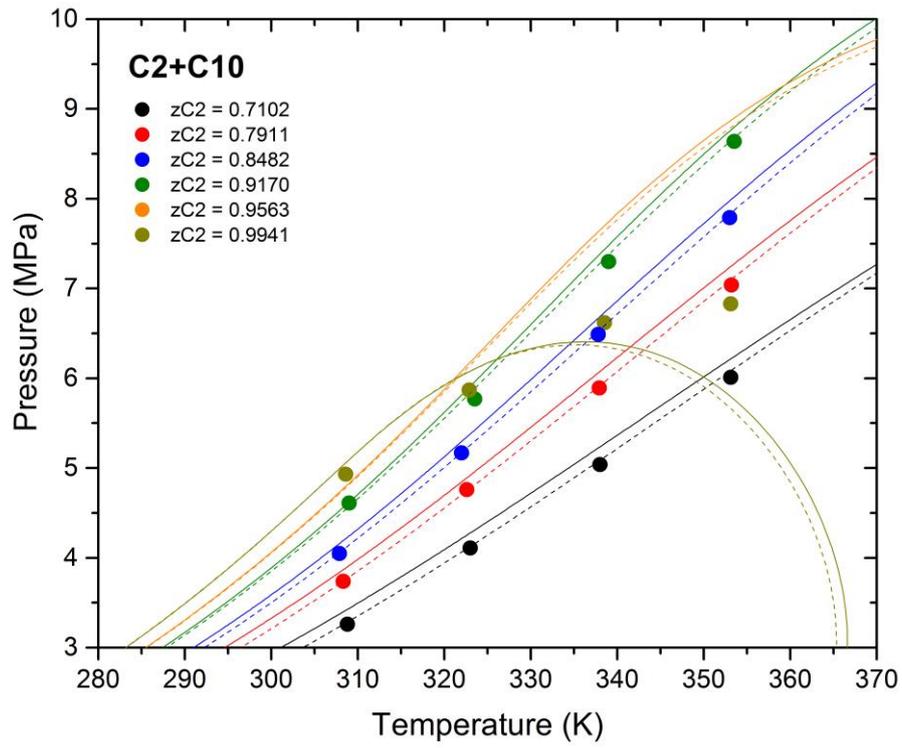


Figure B10. Prediction of isopleths for different $C_2 + C_{10}$ mixtures with the RKPR EoS (solid line) and PR EoS (dashed line) and correlations developed in this work. The experimental data is from Zamudio et al. [13].

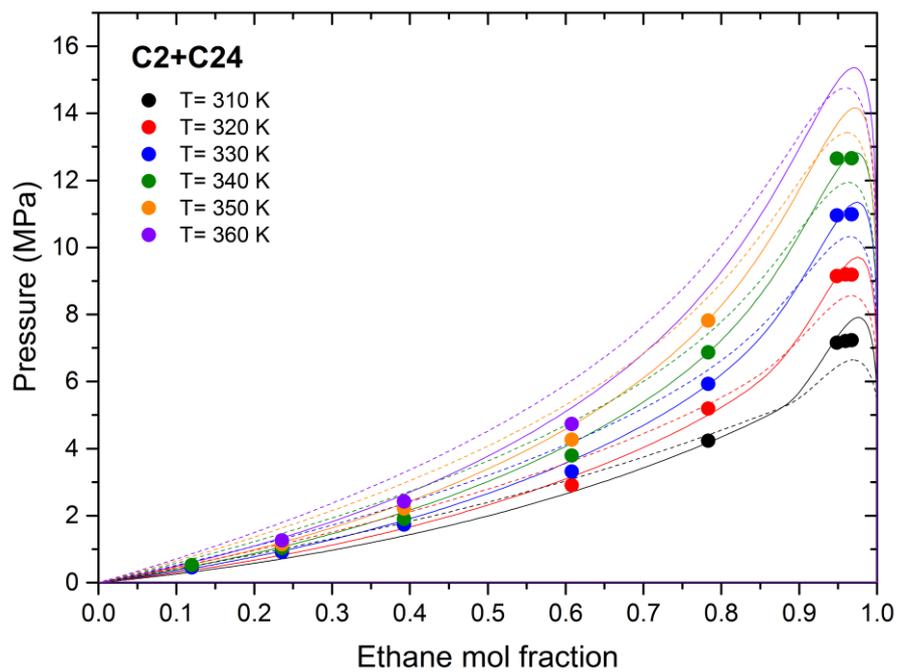


Figure B11. Prediction of isothermal Pxy diagrams for the system $C_2 + C_{24}$ with the RKPR EoS (solid line) and PR EoS (dashed line) and correlations developed in this work. The experimental data is from Peters et al. [14].

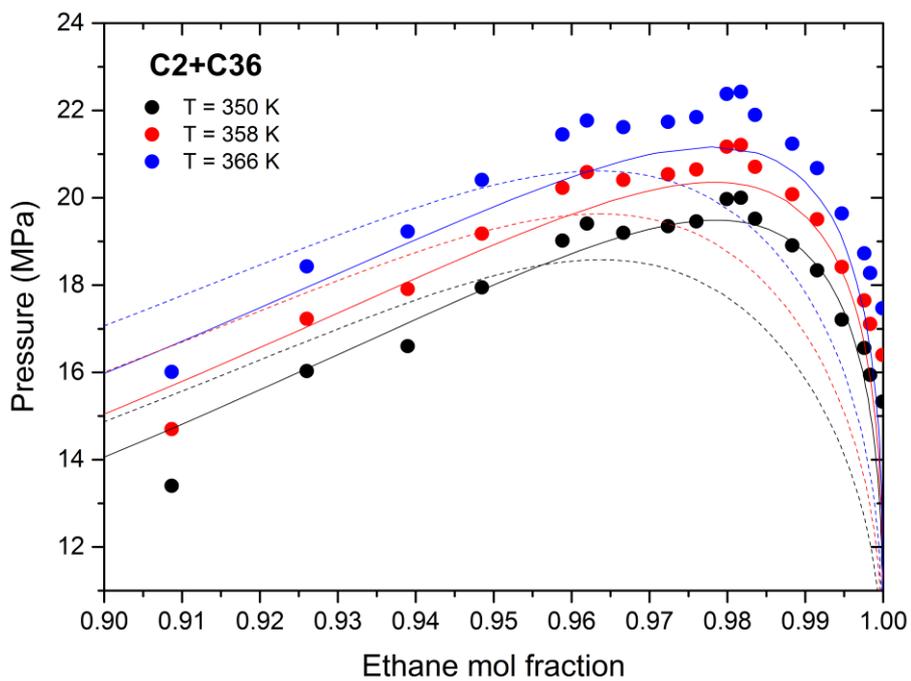


Figure B12. Prediction of isothermal Pxy diagrams for the system $C_2 + C_{36}$ with the RKPR EoS (solid line) and PR EoS (dashed line) and correlations developed in this work. The experimental data is from [15].

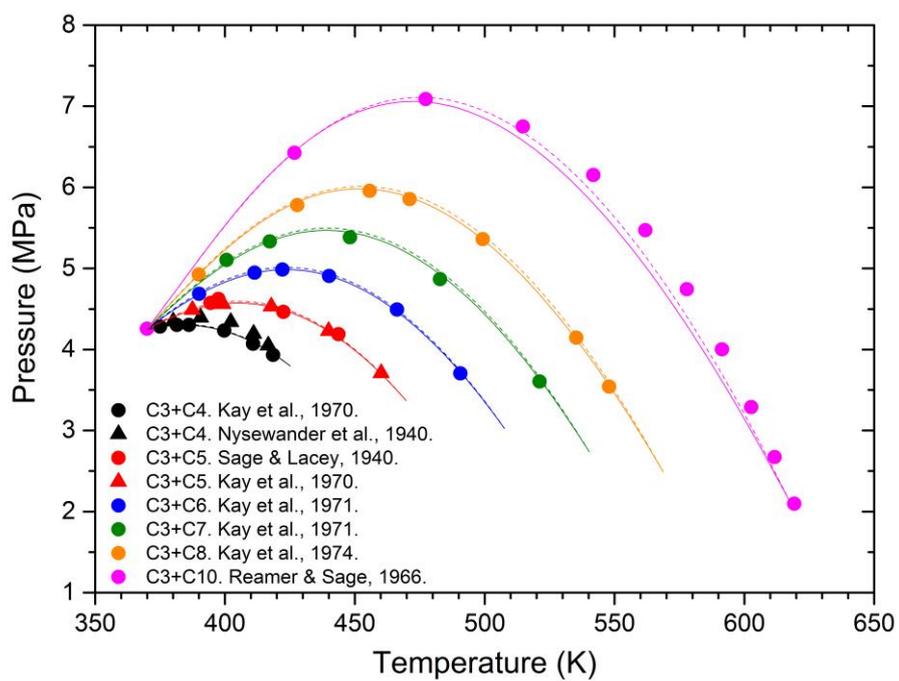


Figure B13. Critical lines for some propane + n-alkane binary systems. Calculations with the PR EoS (dashed lines) and RKPR EoS (solid line) correspond to quadratic mixing rules with parameters from Table 5. The sources of experimental critical information can be found in Tables A3 of this Section.

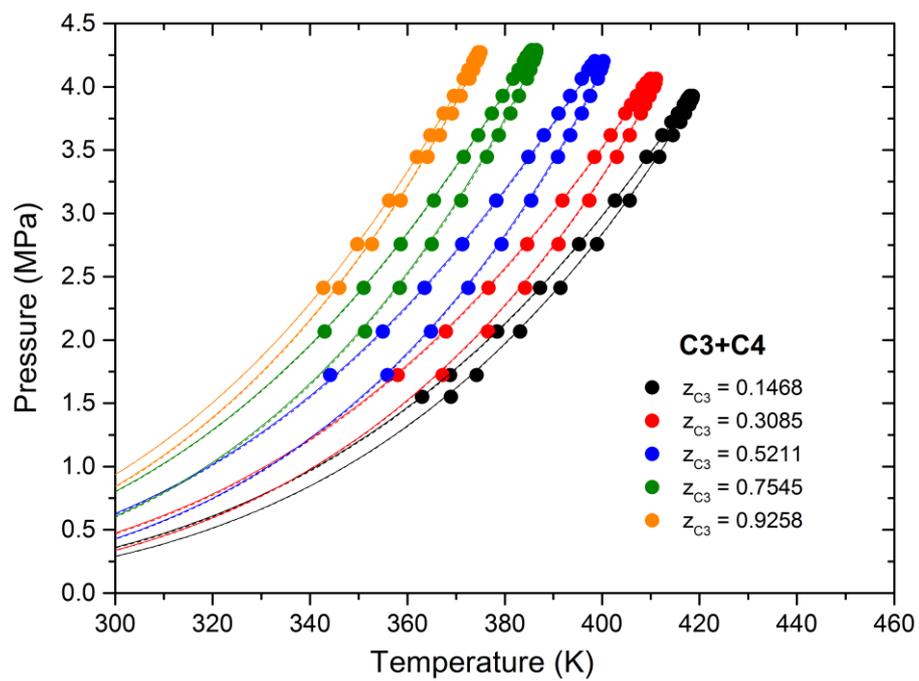


Figure B14. Prediction of isopleths for different $C_3 + C_4$ mixtures with the RKPR EoS (solid line) and PR EoS (dashed line) and correlations developed in this work. The experimental data is from Kay et al. [16].

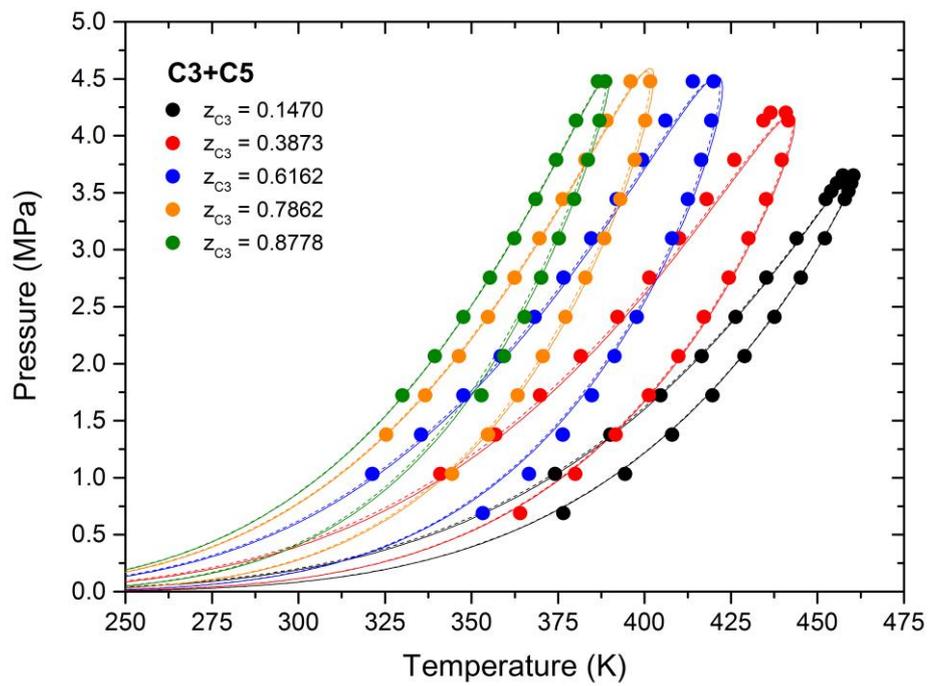


Figure B15. Prediction of isopleths for different $C_3 + C_5$ mixtures with the RKPR EoS (solid line) and PR EoS (dashed line) and correlations developed in this work. The experimental data is from Kay et al. [16].

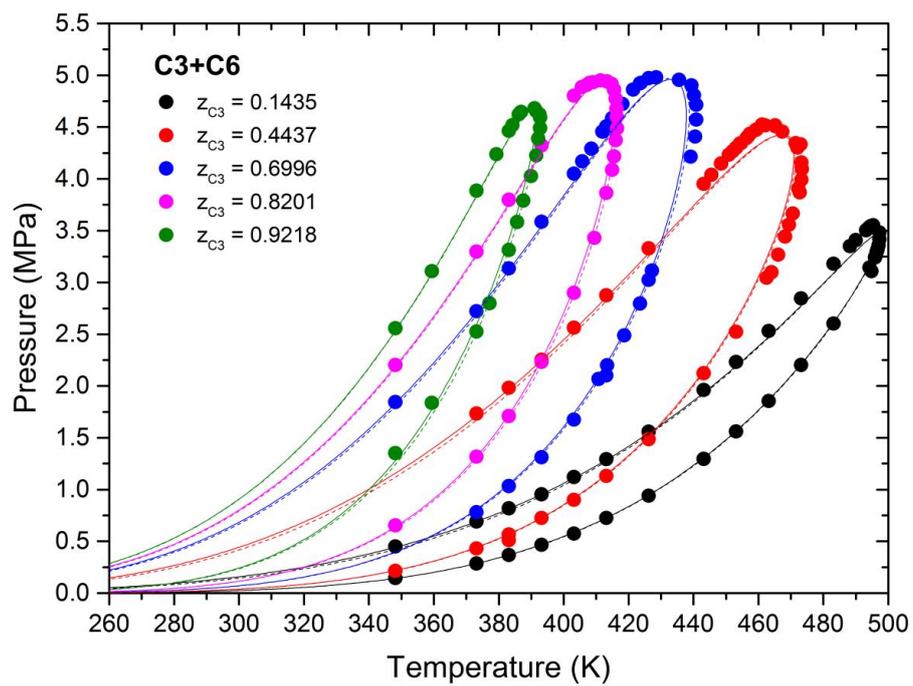


Figure B16. Prediction of isopleths for different $C_3 + C_6$ mixtures with the RKPR EoS (solid line) and PR EoS (dashed line) and correlations developed in this work. The experimental data is from Chun et al. [17].

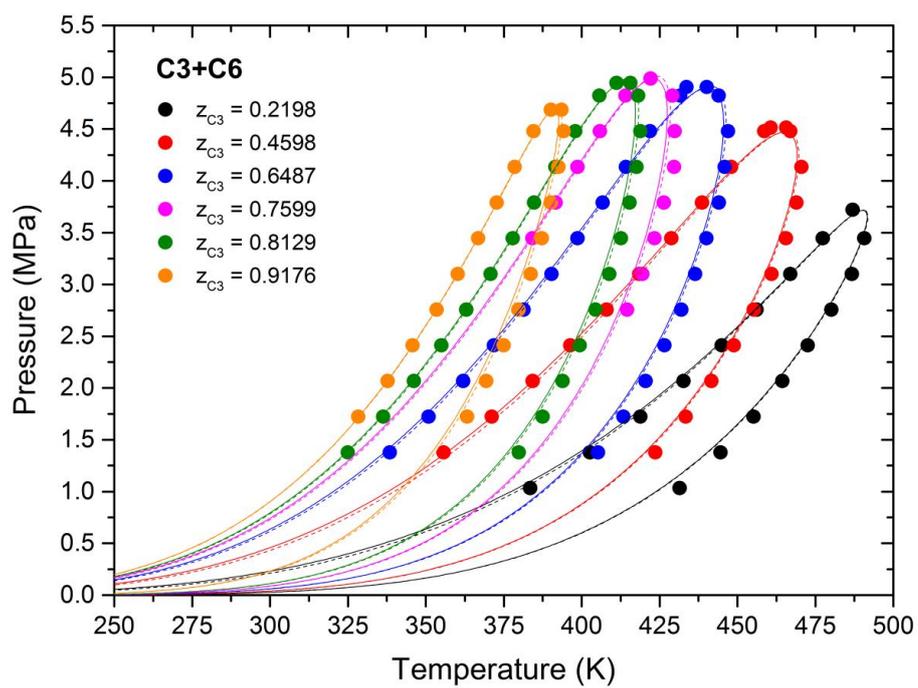


Figure B17. Prediction of isopleths for different $C_3 + C_6$ mixtures with the RKPR EoS (solid line) and PR EoS (dashed line) and correlations developed in this work. The experimental data is from Kay et al. [18]

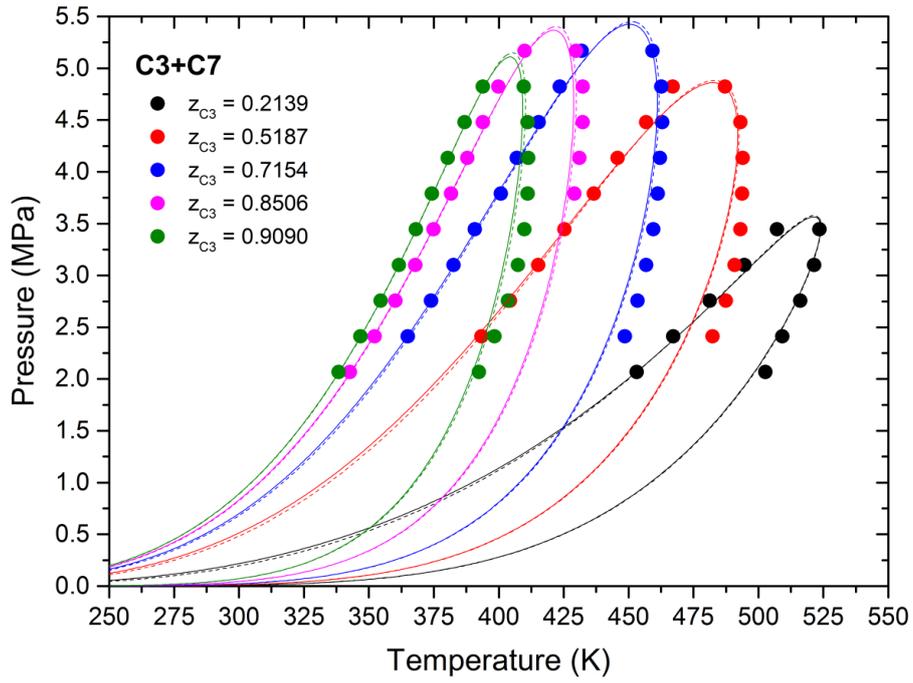


Figure B18. Prediction of isopleths for different $C_3 + C_7$ mixtures with the RKPR EoS (solid line) and PR EoS (dashed line) and correlations developed in this work. The experimental data is from Kay et al. [18].

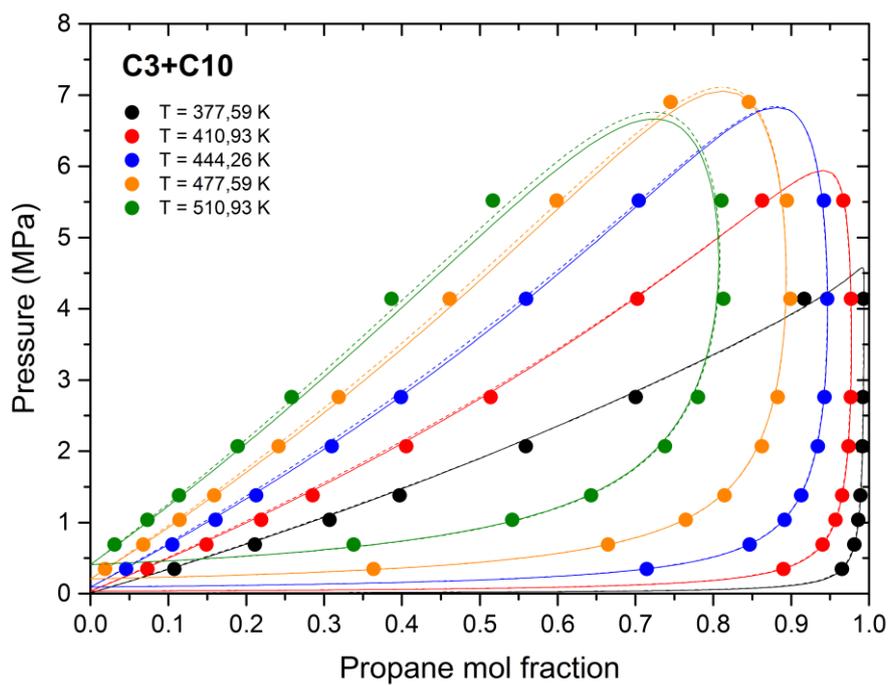


Figure B19. Prediction of isothermal Pxy diagrams for the system $C_3 + C_{10}$ with the RKPR EoS (solid line) and PR EoS (dashed line) and correlations developed in this work. The experimental data is from Reamer & Sage [19].

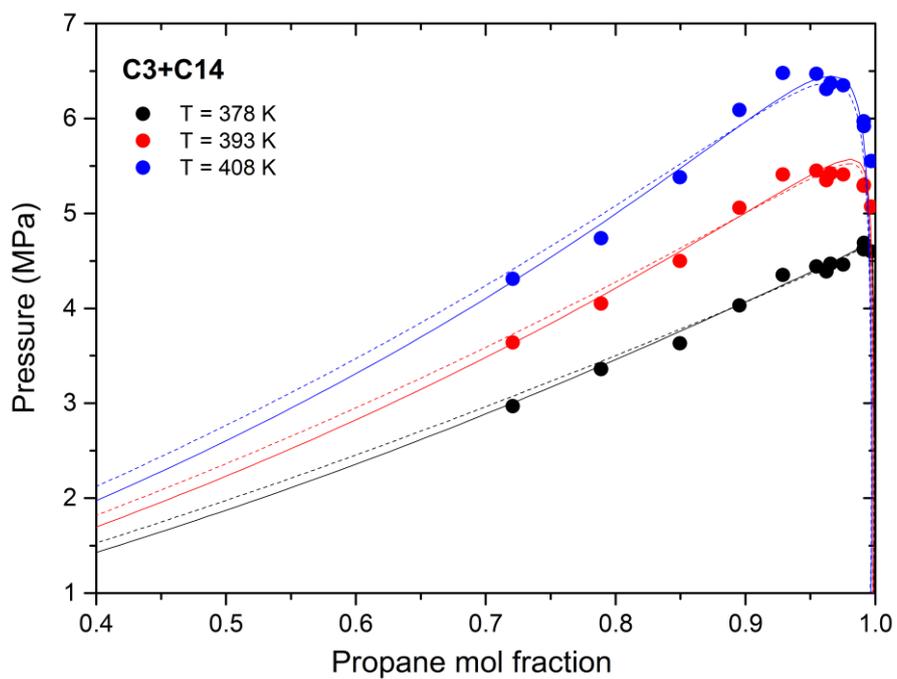


Figure B20. Prediction of isothermal Pxy diagrams for the system $C_3 + C_{14}$ with the RKPR EoS (solid line) and PR EoS (dashed line) and correlations developed in this work. The experimental data is from Schwarz et al. [20].

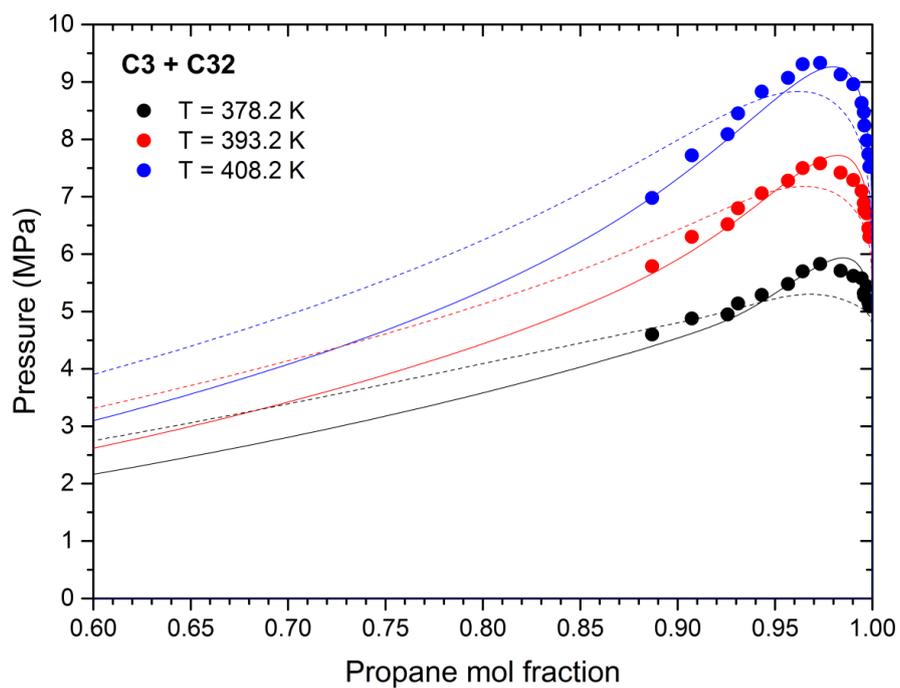


Figure B21. Prediction of isothermal Pxy diagrams for the system $C_3 + C_{32}$ with the RKPR EoS (solid line) and PR EoS (dashed line) and correlations developed in this work. The experimental data is from Schwarz & Nieuwoudt [21].

Referencias de Anexo B

- [1] M. Glaser, C.J. Peters, H.J. Van Der Kooi, R.N. Lichtenthaler, Phase equilibria of (methane + n-hexadecane) and (p, Vm, T) of n-hexadecane, *J. Chem. Thermodyn.* 17 (1985) 803–815. doi:10.1016/0021-9614(85)90072-2.
- [2] J. Pauly, J.A.P. Coutinho, J.-L. Daridon, High pressure phase equilibria in methane + waxy systems. 1. Methane + heptadecane, *Fluid Phase Equilib.* 255 (2007) 193–199. doi:10.1016/j.fluid.2007.04.014.
- [3] E. Flöter, T.W. de Loos, J. de Swaan Arons, High pressure solid-fluid and vapour-liquid equilibria in the system (methane + tetracosane), *Fluid Phase Equilib.* 127 (1997) 129–146.
- [4] P. Marteau, J. Obriot, A. Barreau, V. Ruffier-Meray, E. Behar, Experimental determination of the phase behavior of binary mixtures : methane - hexane and methane - benzene, *Fluid Phase Equilib.* 129 (1997) 285–305.
- [5] J. Shim, J.P. Kohn, Multiphase and Volumetric Equilibria of Methane-n-Hexane Binary System at Temperatures between -110oC and 150oC, *J. Chem. Eng. Data.* 7 (1962) 3–8.
- [6] K. Chylinski, M.J. Cebola, A. Meredith, G. Saville, W.A. Wakeham, Apparatus for phase equilibrium measurements at high temperatures and pressures, *J. Chem. Thermodyn.* 34 (2002) 1703–1728. doi:10.1016/S0021-9614(02)00233-1.
- [7] H.. J. van der Kooi, E. Flöter, T.W. de Loos, High-pressure phase equilibria of (1-x)CH₄ + xCH₃(CH₂)₁₈CH₃, *J. Chem. Thermodyn.* 27 (1995) 847–861. doi:10.1006/jcht.1995.0089.
- [8] N.A. Darwish, J. Fathikalajahi, K.A.M. Gasem, R.L. Robinson, Solubility of Methane in Heavy Normal Paraffins at Temperatures from 323 to 423 K and Pressures to 10.7 MPa, *J. Chem. Eng. Data.* 38 (1993) 44–48.

- [9] V. Lhotak, I. Wichterle, Vapor-Liquid Equilibria in the Ethane n-Butane System at High Pressures, *Fluid Phase Equilib.* 6 (1981) 229–235. doi:10.1016/0378-3812(81)85006-6.
- [10] V.S. Mehra, G. Thodos, Vapor-Liquid Equilibrium in Ethane n-Butane System, *J. Chem. Eng. Data.* 10 (1965) 307–309. doi:10.1021/je60027a001.
- [11] W.L. Weng, M.J. Lee, Vapor-Liquid Equilibrium of the Octane/Carbon Dioxide, Octane/Ethane, and Octane/Ethylene Systems, *J. Chem. Eng. Data.* 37 (1992) 213–215.
- [12] N.H. Reamer, N.H. Sage, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the Ethane-n-Decane System, *J. Chem. Eng. Data.* 7 (1962) 161–168. doi:10.1021/je60013a001.
- [13] M. Zamudio, C.E. Schwarz, J.H. Knoetze, Phase equilibria of branched isomers of C10-alcohols and C10 -alkanes in supercritical ethane, *J. Supercrit. Fluids.* 58 (2011) 330–342. doi:10.1016/j.supflu.2011.07.004.
- [14] C.J. Peters, H.J. Van Der Kooi, J. De Swaan Arons, Measurements and calculations of phase equilibria for (ethane + tetracosane) and (p, V_m^* , T) of liquid tetracosane, *J. Chem. Thermodyn.* 19 (1987) 395–405. doi:10.1016/0021-9614(87)90125-X.
- [15] F. Tsai, S.H. Huang, H.-M. Lin, K.-C. Chao, Solubility of Methane, Ethane and Carbon Dioxide in n-Hexatriacontane, *J. Chem. Eng. Data.* 32 (1987) 467–469.
- [16] W.B. Kay, Vapor-Liquid Equilibrium Relations of Binary Systems. The Propane-n-Alkane Systems. n-Butane and n-Pentane, *J. Chem. Eng. Data.* 15 (1970) 46–52. doi:10.1021/je60044a026.
- [17] S.W. Chun, W.B. Kay, J.C. Rainwater, Vapor-liquid equilibria of mixtures of Propane and isomeric Hexanes, *J. Chem. Eng. Data.* 38 (1993) 494–501.
- [18] W.B. Kay, Vapor-liquid Equilibrium Relationships of Binary Systems. Propane-n-Alkane Systems, n-Hexane and n-Heptane, *J. Chem. Eng. Data.* 16 (1971) 137–140.

- [19] H.H. Reamer, B.H. Sage, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems Volumetric and Phase Behavior of the Propane—n-Decane System, *J. Chem. Eng. Data.* 11 (1966) 17–24. doi:10.1021/je60028a004.
- [20] C.E. Schwarz, G.J.K. Bonthuys, J.H. Knoetze, A.J. Burger, The influence of functional end groups on the high-pressure phase equilibria of long chain molecules in supercritical propane, *J. Supercrit. Fluids.* 46 (2008) 233–237. doi:10.1016/j.supflu.2008.03.008.
- [21] C.E. Schwarz, I. Nieuwoudt, Phase equilibrium of propane and alkanes. Part I. Experimental procedures , dotriacontane equilibrium and EOS modelling, *J. Supercrit. Fluids.* 27 (2003) 133–144.

Anexo C

A continuación se presentan figuras complementarias (Figs. C.1 – C.20) a las contenidas en el Capítulo 5 de la presente tesis.

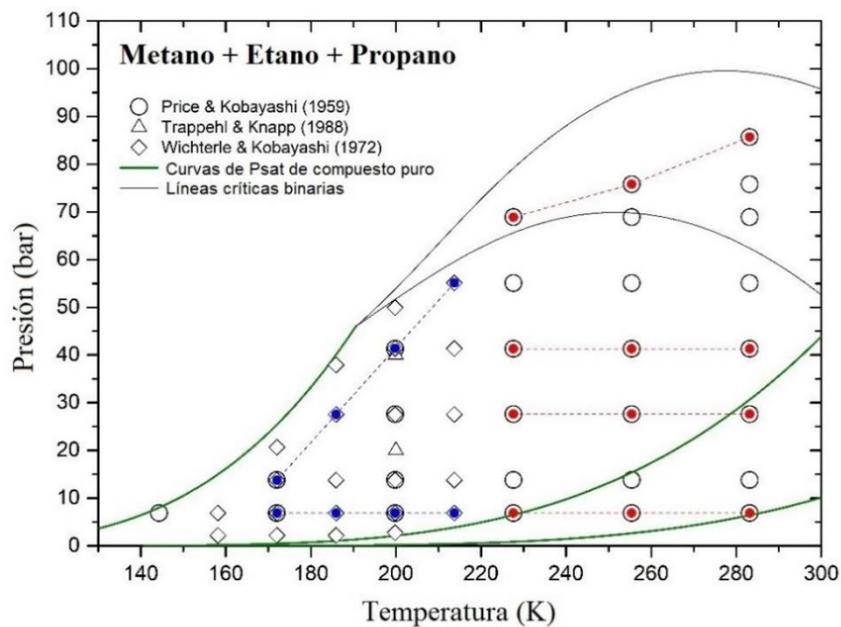


Figura C.1. Condiciones de presión y temperatura de los datos del equilibrio líquido-vapor para el sistema C1+C2+C3 en comparación con las curvas de presión de saturación de los compuestos puros y las líneas críticas binarias predichas con *RKPR2015*. Las condiciones resaltadas en azul corresponden a los diagramas presentados en las Fig. C.2.

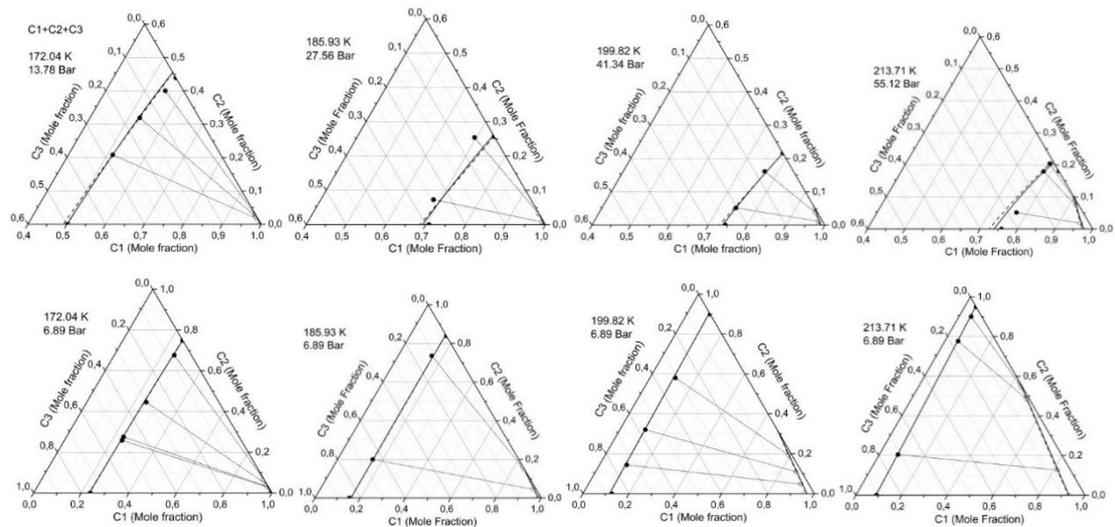


Figura C.2. Equilibrio líquido-vapor del sistema ternario C1+C2+C3 en las condiciones de presión y temperatura seleccionadas que aparecen en azul en la Fig.C.1. Puntos negros indican fase líquida, puntos negros vacíos indican fase vapor, datos experimentales de [1]y [2]. Líneas continuas corresponden a predicciones de *RKPR2015* y líneas discontinuas representan a *PR2015*.

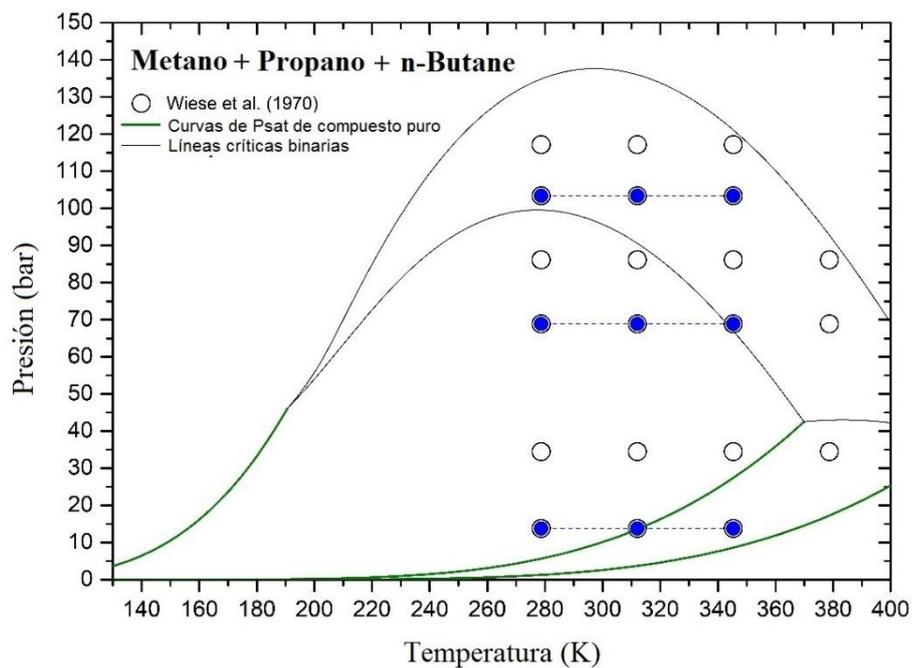


Figura C.3. Condiciones de presión y temperatura de los datos del equilibrio líquido-vapor para el sistema C1+C3+C4 en comparación con las curvas de presión de saturación de los compuestos puros y las líneas críticas binarias predichas con *RKPR2015*. Las condiciones resaltadas en azul corresponden a los diagramas presentados en la Fig. C.4.

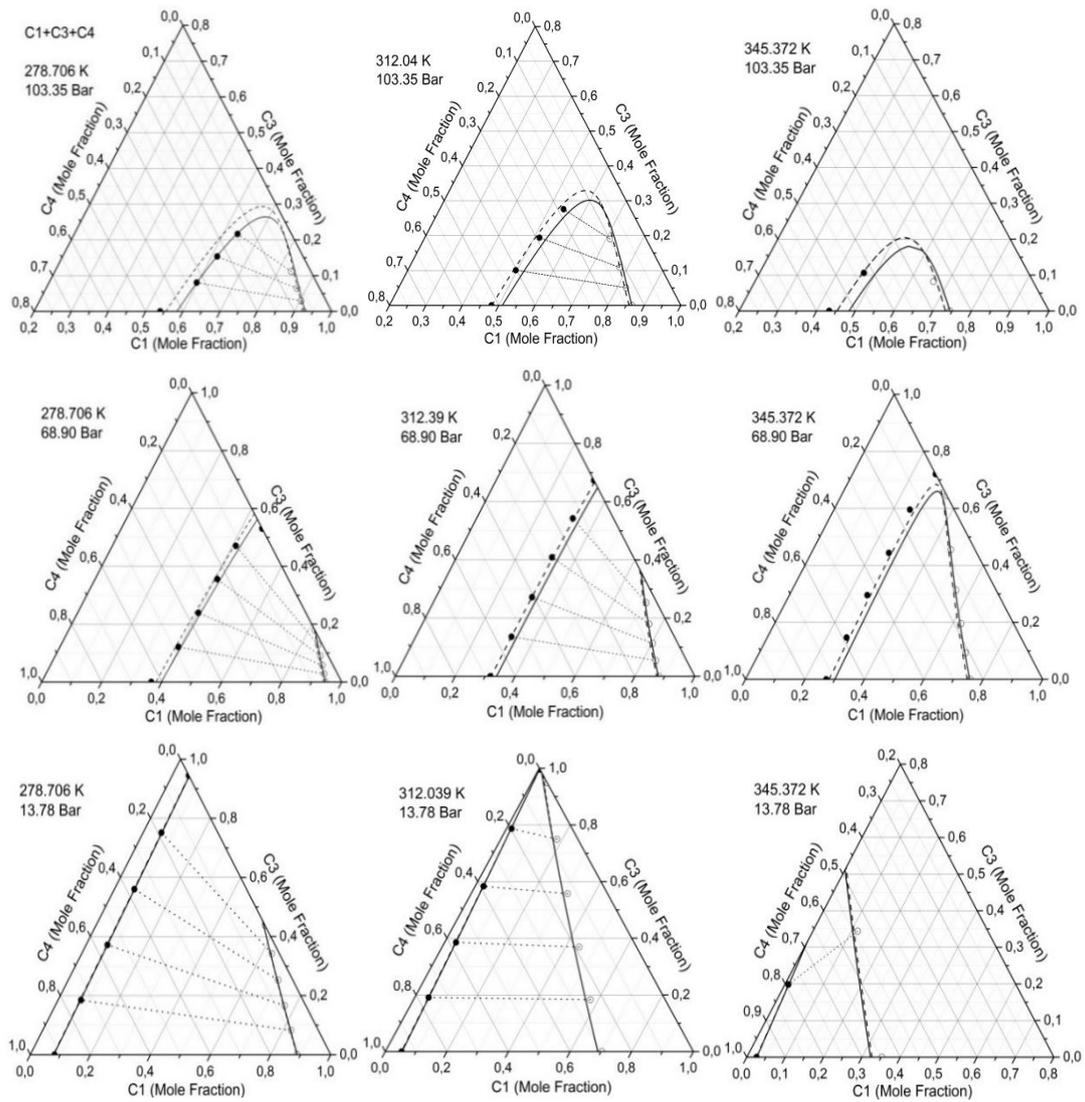


Figura C.4. Equilibrio líquido-vapor del sistema ternario C1+C3+C4 en las condiciones de presión y temperatura seleccionadas que aparecen en azul en la Fig.C.3. Puntos negros indican fase líquida, puntos negros vacíos indican fase vapor, datos experimentales de [3]. Líneas continuas corresponden a predicciones de *RKPR2015* y líneas discontinuas representan a *PR2015*.

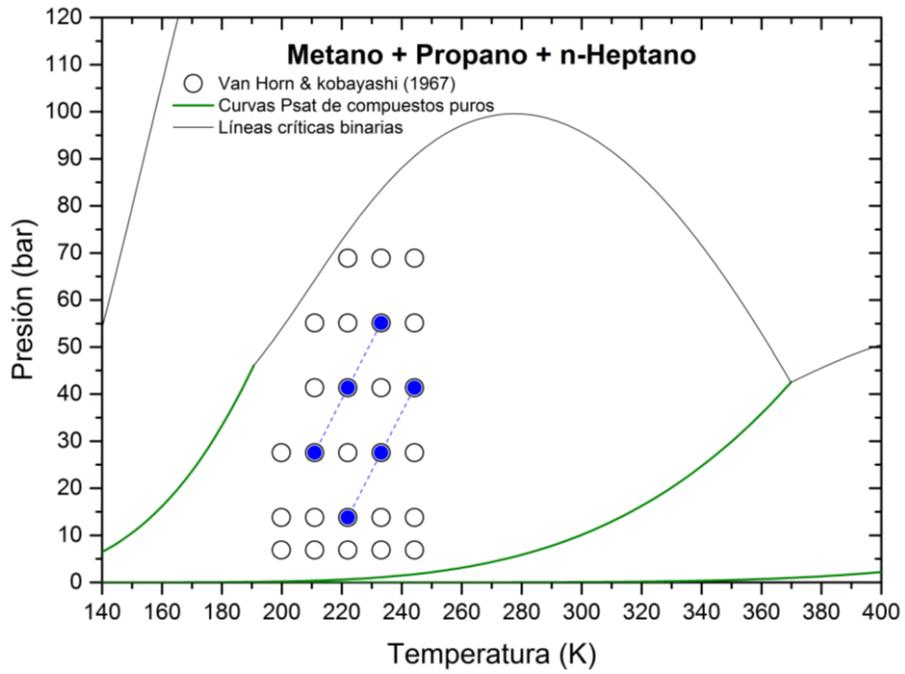


Figura C.5. Condiciones de presión y temperatura de los datos del equilibrio líquido-vapor para el sistema C1+C3+C7 en comparación con las curvas de presión de saturación de los compuestos puros y las líneas críticas binarias predichas con *RKPR2015*. Las condiciones resaltadas en azul corresponden a los diagramas presentados en la Fig. C.6.

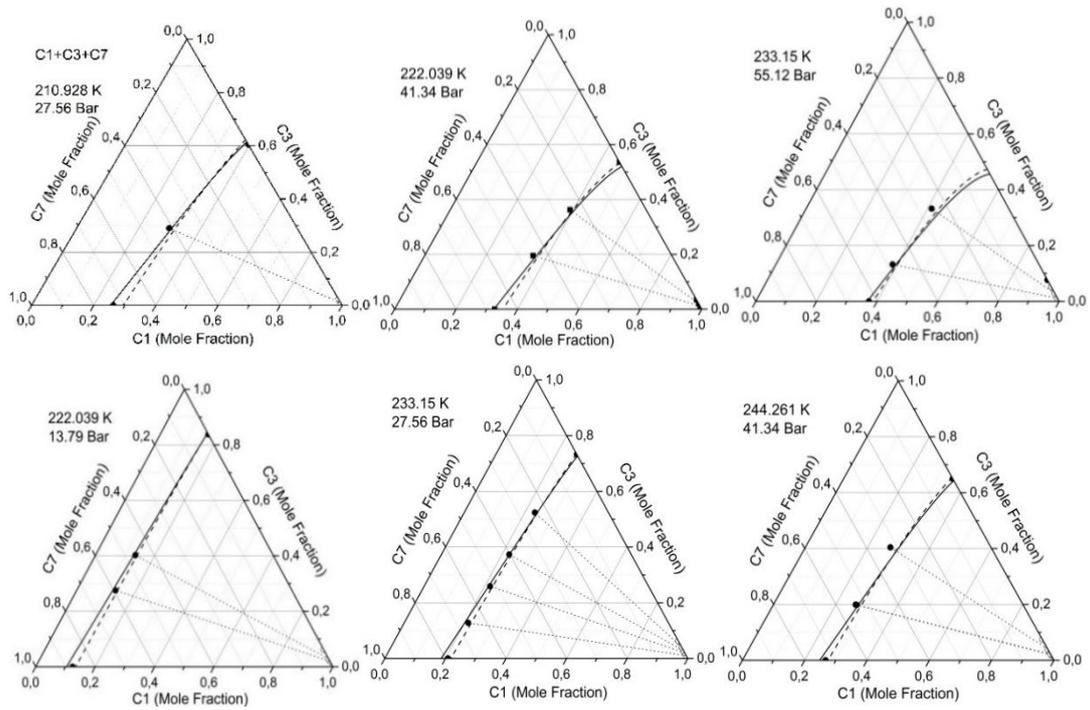


Figura C.6. Equilibrio líquido-vapor del sistema ternario C1+C3+C7 en las condiciones de presión y temperatura seleccionadas que aparecen en azul en la Fig.C.5. Puntos negros indican fase líquida, puntos negros vacíos indican fase vapor, datos experimentales de [4]. Líneas continuas corresponden a predicciones de *RKPR2015* y líneas discontinuas representan a *PR2015*.

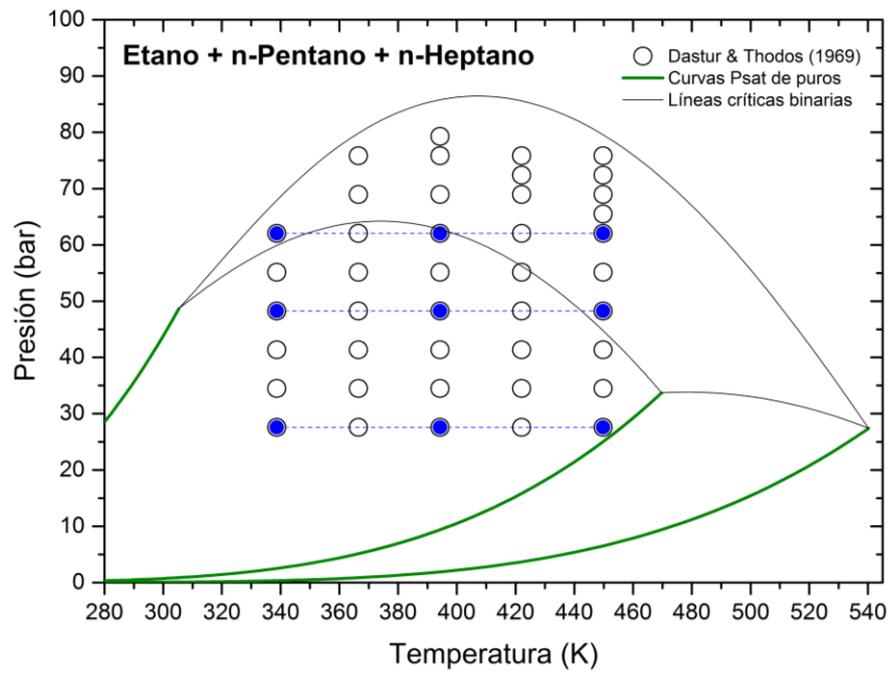


Figura C.7. Condiciones de presión y temperatura de los datos del equilibrio líquido-vapor para el sistema C2+C5+C7 en comparación con las curvas de presión de saturación de los compuestos puros y las líneas críticas binarias predichas con *RKPR2015*. Las condiciones resaltadas en azul corresponden a los diagramas presentados en la Fig. C.8.

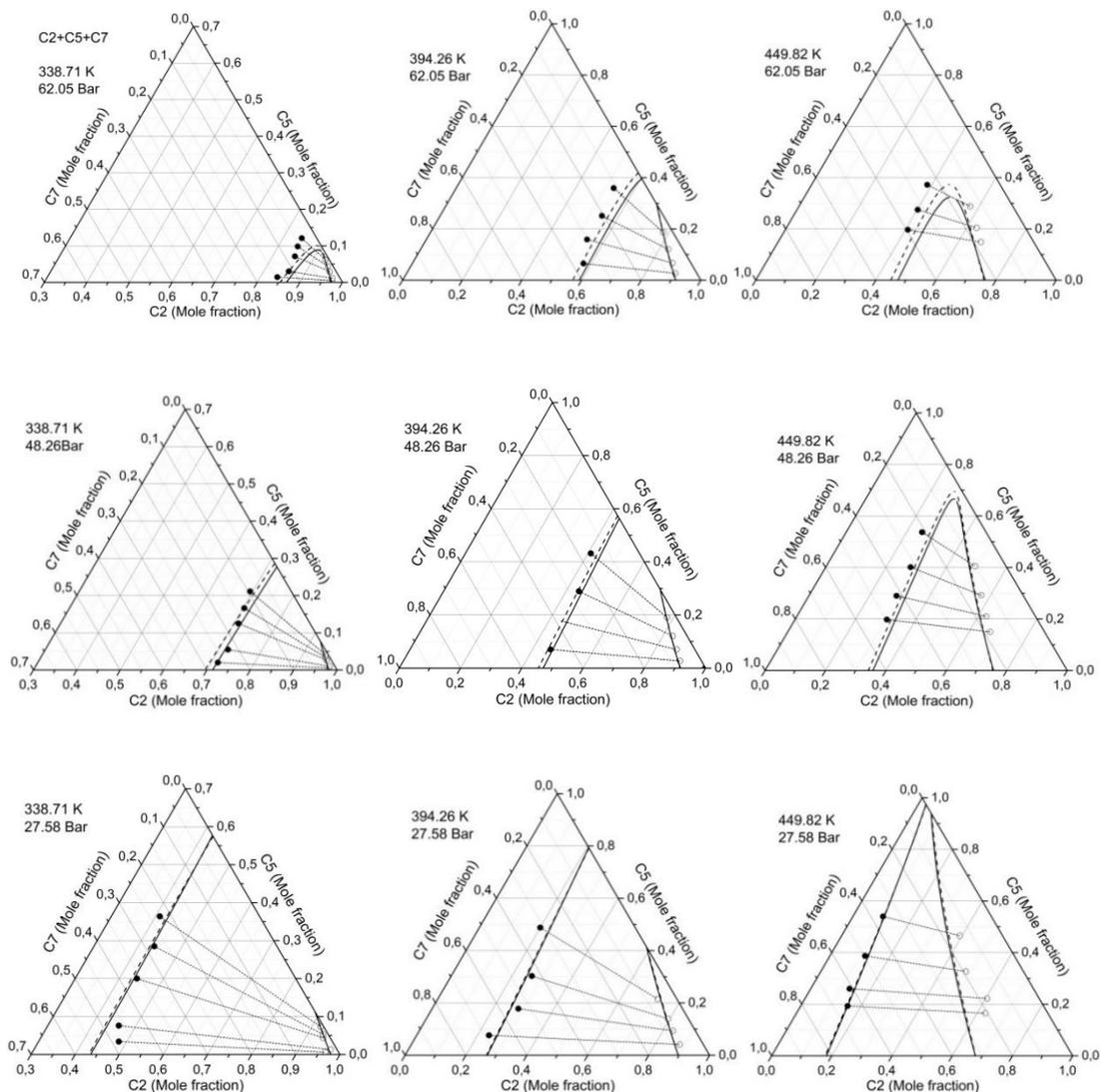


Figura C.8. Equilibrio líquido-vapor del sistema ternario C2+C5+C7 en las condiciones de presión y temperatura seleccionadas que aparecen en azul en la Fig.C.7. Puntos negros indican fase líquida, puntos negros vacíos indican fase vapor, datos experimentales de [5]. Líneas continuas corresponden a predicciones de *RKPR2015* y líneas discontinuas representan a *PR2015*.

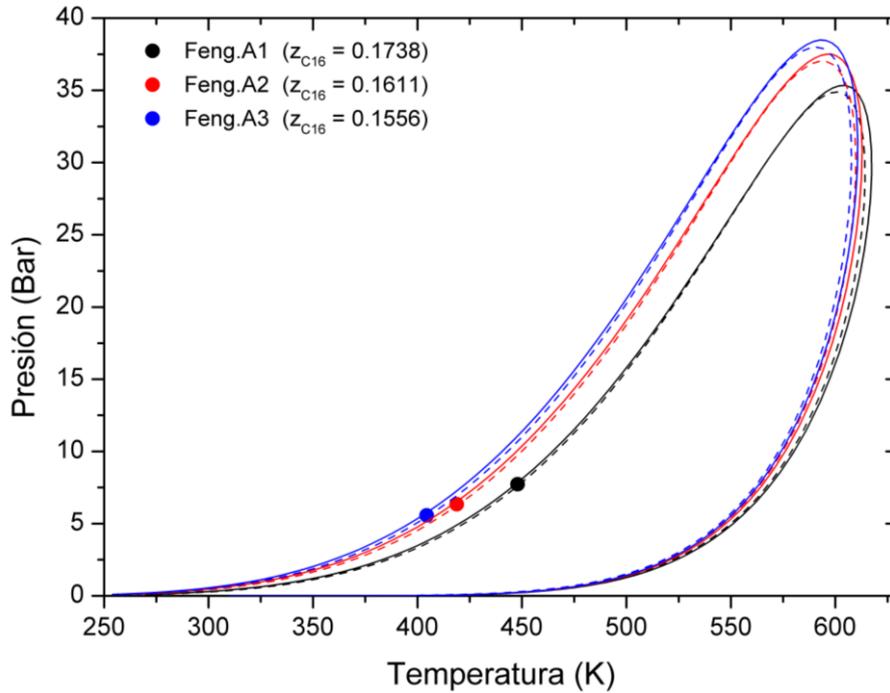


Figura C.9. Equilibrio líquido-vapor para los fluidos denominados Feng.A1, Feng.A2 y Feng.A3 que contienen n-C4+C7+C16 con composiciones detalladas en la Tabla 5.3. Puntos: datos experimentales extraídos de [6]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente.

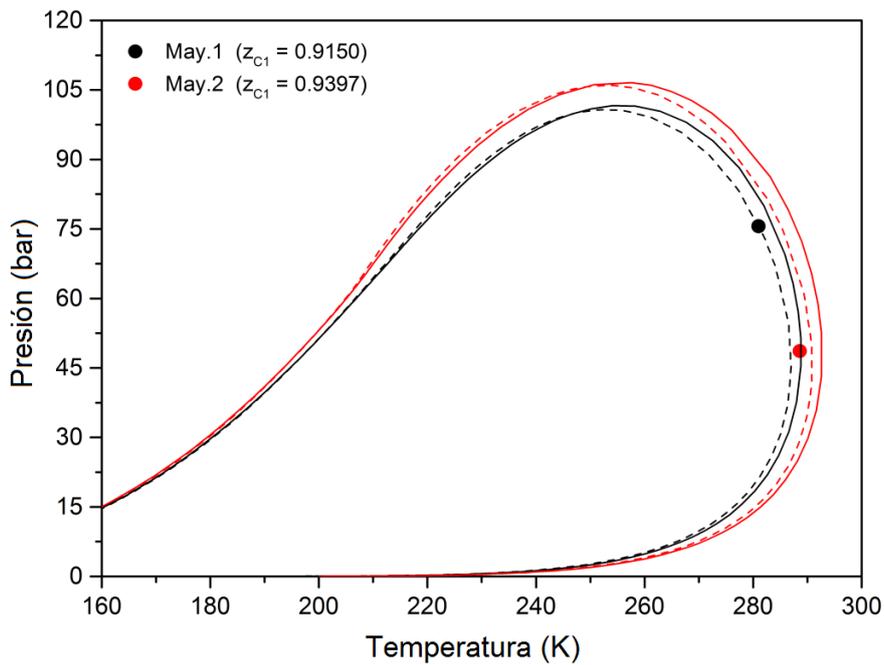


Figura C.10. Equilibrio líquido-vapor para los fluidos denominados May.1 y May.2 que contienen C1+C3+C6 con composiciones detalladas en la Tabla 5.3. Puntos: datos experimentales extraídos de [7]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente.

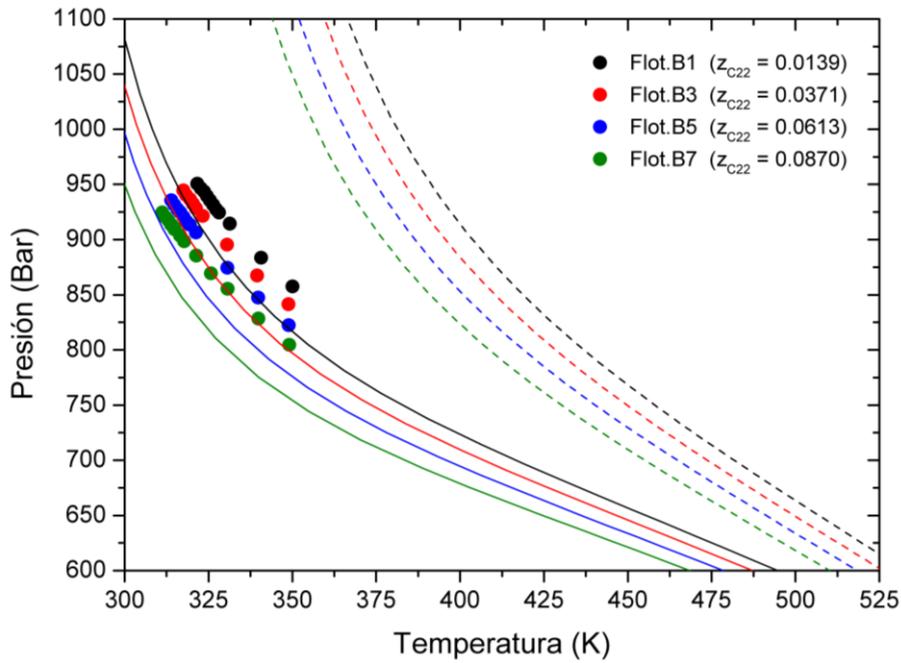


Figura C.11. Equilibrio líquido-vapor para los fluidos denominados Flot.B1, Flot.B3, Flot.B5 y Flot.B7 que contienen C1+C22+C24 con composiciones detalladas en la Tabla 5.3. Puntos: datos experimentales extraídos de [8]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente.

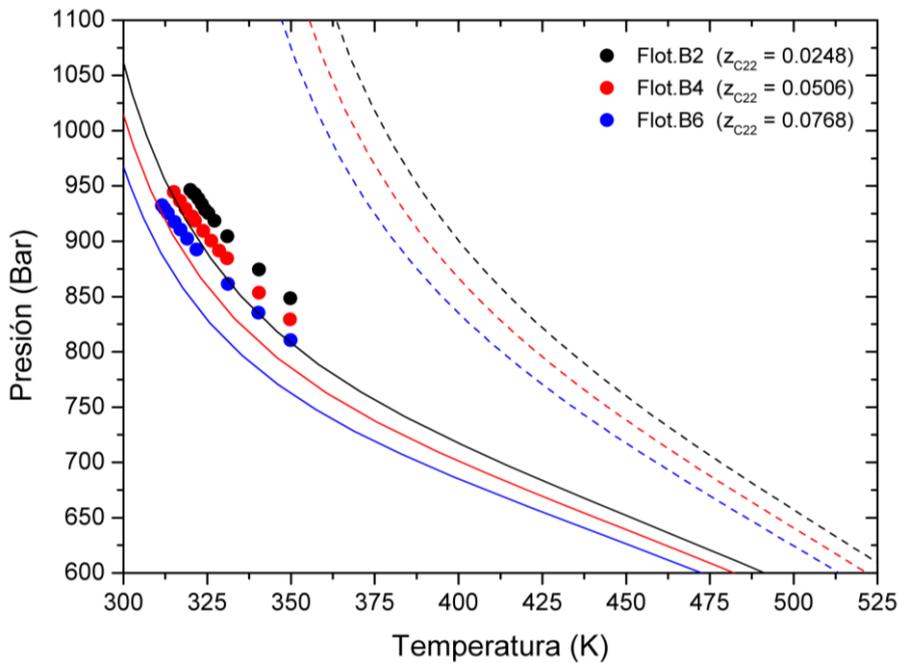


Figura C.12. Equilibrio líquido-vapor para los fluidos denominados Flot.B2, Flot.B4 y Flot.B6 que contienen C1+n-C22+n-C24 con composiciones detalladas en la Tabla 5.3. Puntos: datos experimentales extraídos de [8]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente.

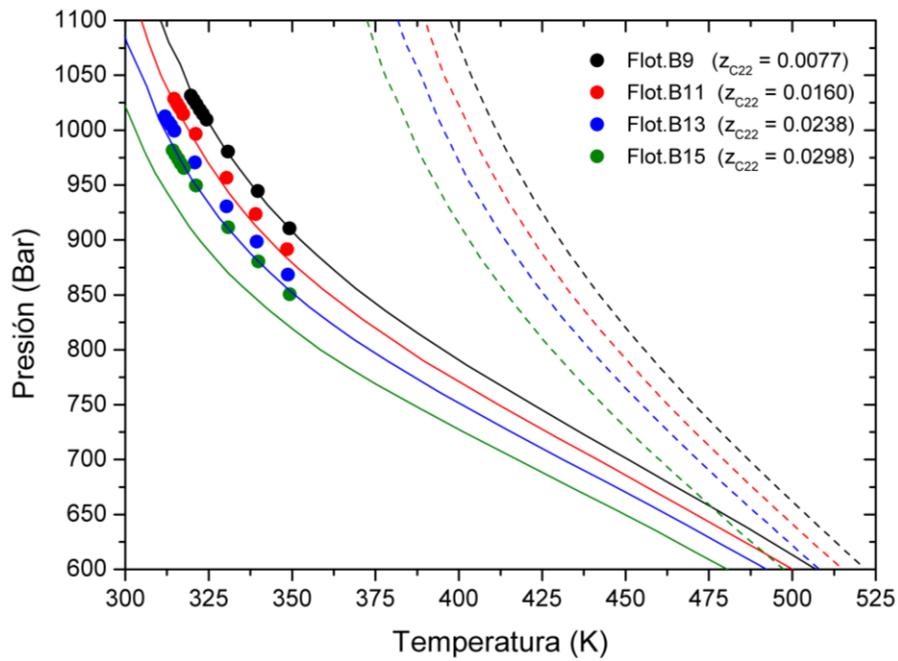


Figura C.13. Equilibrio líquido-vapor para los fluidos denominados Flot.B9, Flot.B11, Flot.B13 y Flot.B15 que contienen C1+C22+C24 con composiciones detalladas en la Tabla 5.3. Puntos: datos experimentales extraídos de [8]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente.

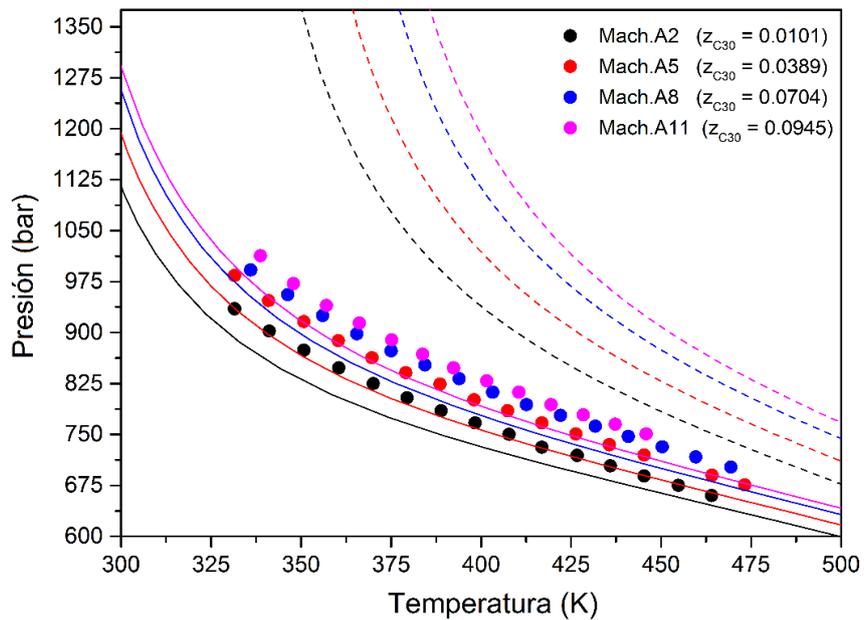


Figura C.14. Equilibrio líquido-vapor para los fluidos denominados Mach.A2, Mach.A5, Mach.A8 y Mach.A11 que contienen C1+C24+C30 con composiciones detalladas en la Tabla 5.3. Puntos: datos experimentales extraídos de [9]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente.

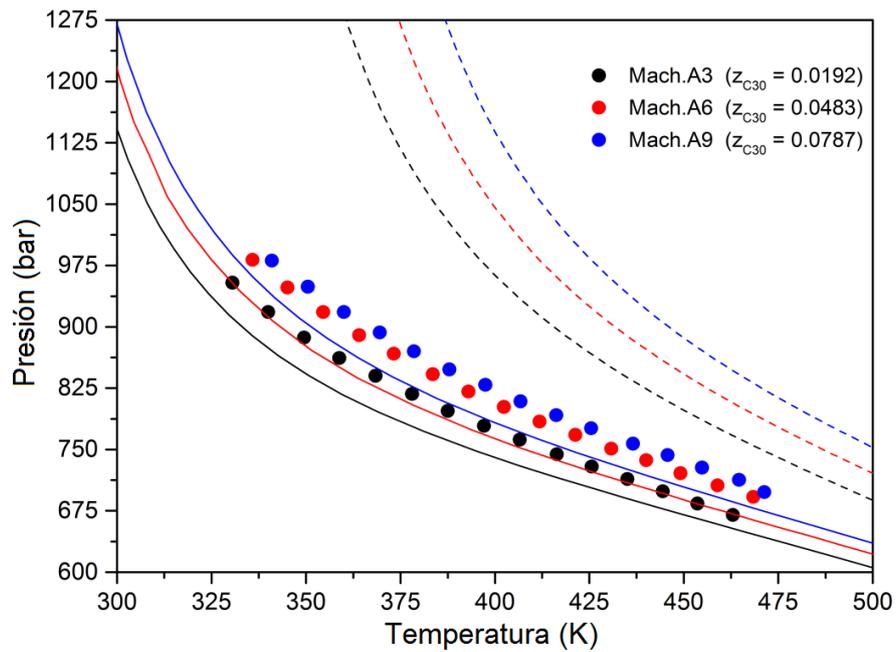


Figura C.15. Equilibrio líquido-vapor para los fluidos denominados Mach.A3, Mach.A6 y Mach.A9 que contienen C1+C24+C30 con composiciones detalladas en la Tabla 5.3. Puntos: datos experimentales extraídos de [9]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente.

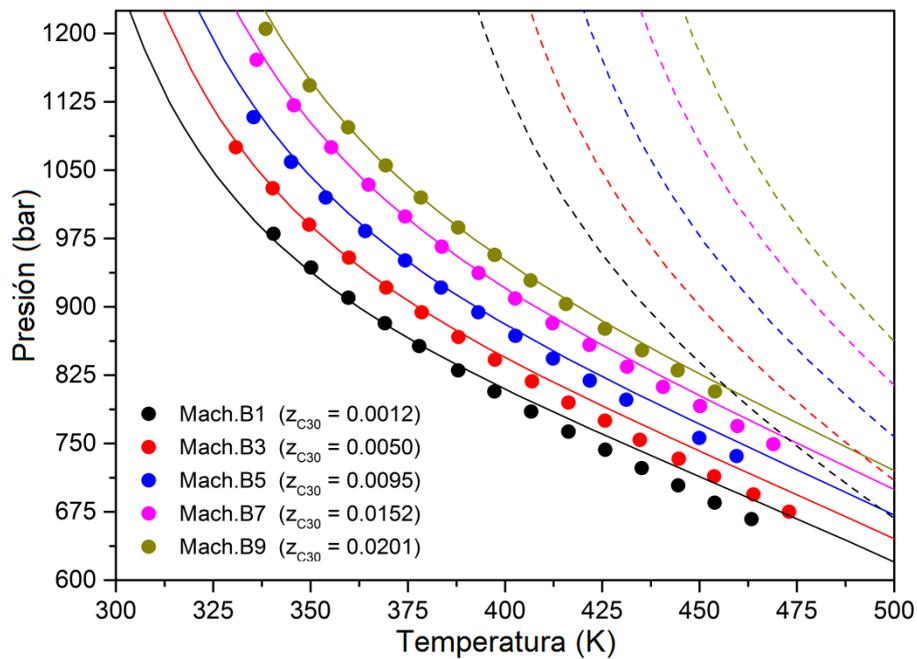


Figura C.16. Equilibrio líquido-vapor para los fluidos denominados Mach.B1, Mach.B3, Mach.B5, Mach.B7 y Mach.B9 que contienen C1+C24+C30 con composiciones detalladas en la Tabla 5.3. Puntos: datos experimentales extraídos de [9]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente.

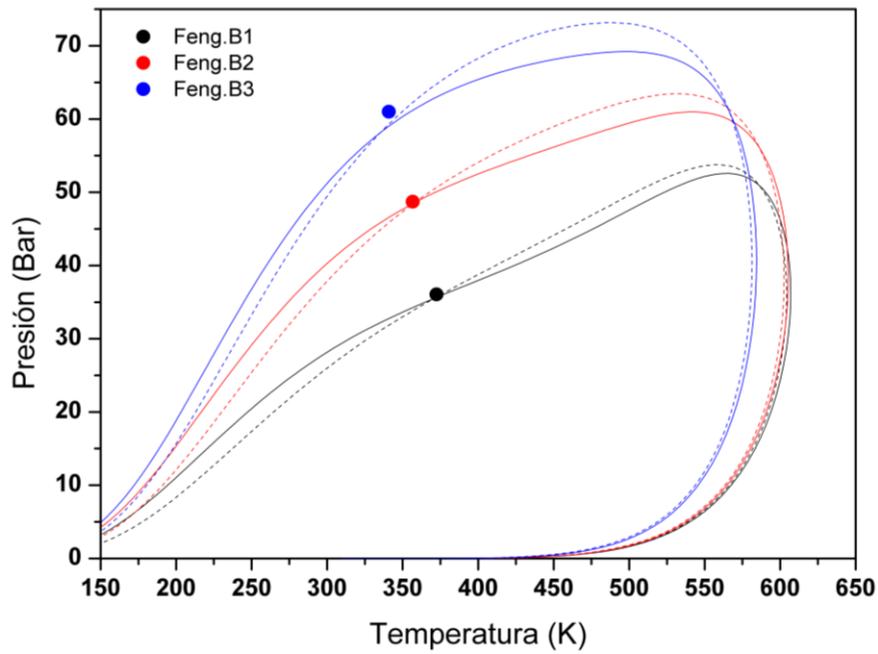


Figura C.17. Equilibrio líquido-vapor para los fluidos Feng.B1, Feng.B2 y Feng.B3 según composición de Tabla 5.5. Puntos: datos experimentales de [6]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a los modelos *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente.

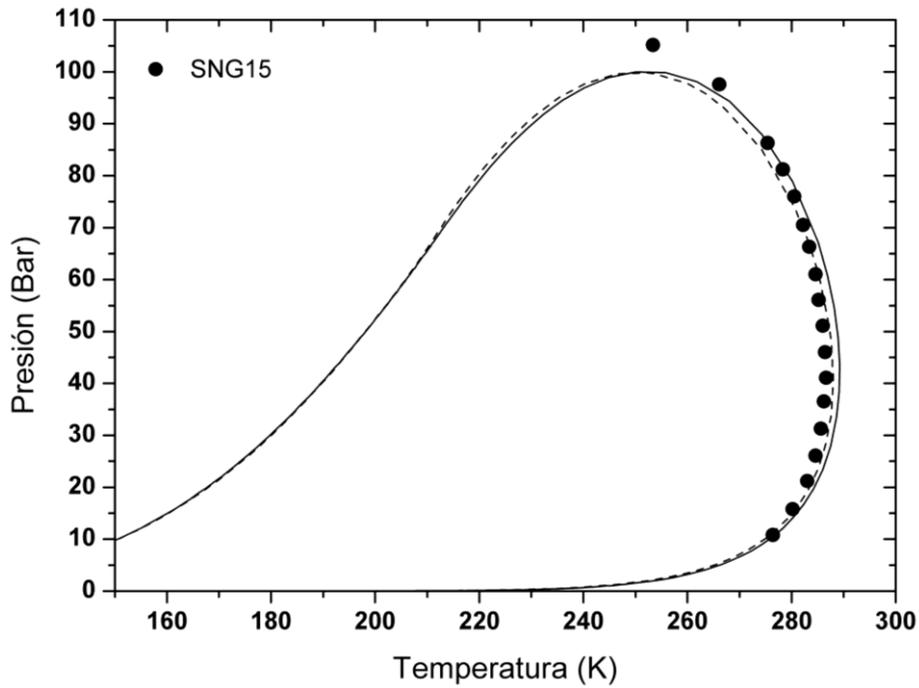


Figura C.18. Equilibrio líquido-vapor del fluido SNG15 según composición de Tabla 5.5. Puntos: datos tomados de [10]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente.

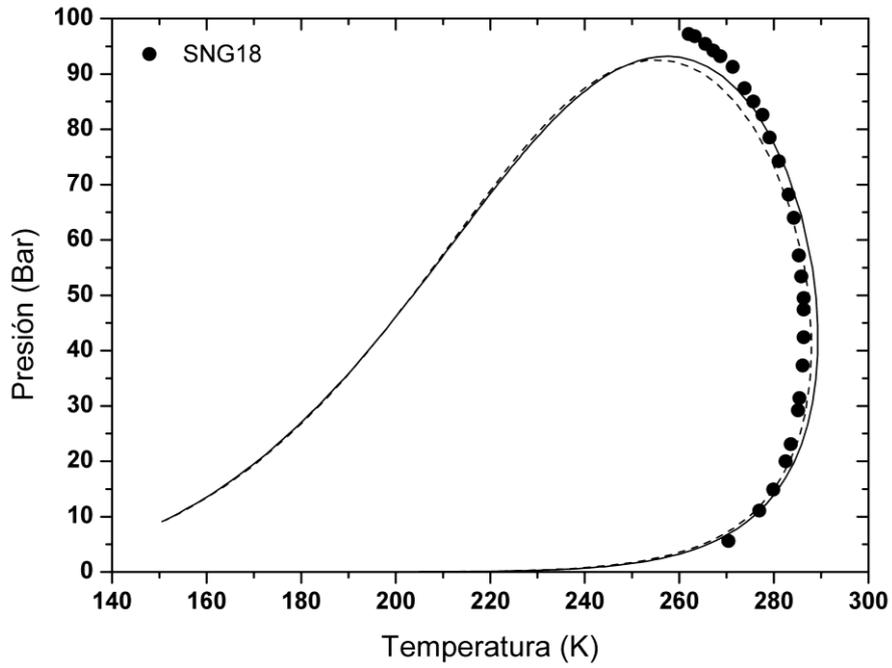


Figura C.19. Equilibrio líquido-vapor del fluido SNG18 según composición de Tabla 5.5. Puntos: datos tomados de [10]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente.

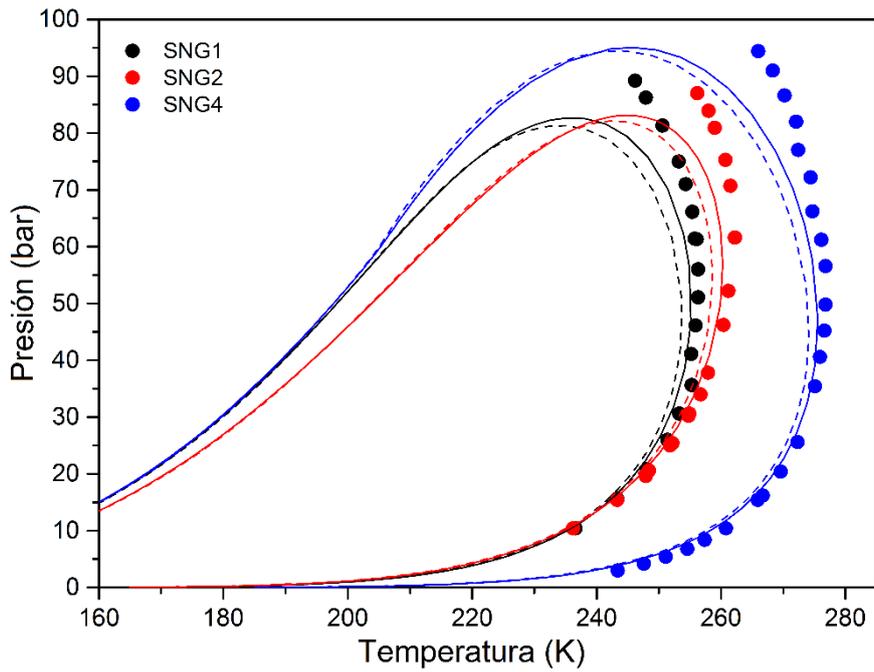


Figure C.20. Equilibrio líquido-vapor para los fluidos denominados SNG1, SNG2 y SNG4 según composición de Tabla 5.5. Puntos: datos experimentales tomados de [11]. Líneas continuas y discontinuas corresponden a *RKPR2015* y *PR2015* respectivamente.

Referencias de Anexo C

- [1] A.R. Price, R. Kobayashi, Low Temperature Vapor-Liquid Equilibrium in Light Hydrocarbon Mixtures: Methane-Ethane-Propane System, *J. Chem. Eng. Data.* 4 (1959) 40–52. doi:10.1021/je60001a007.
- [2] V. Wichterle, R. Kobayashi, Vapor-Liquid Equilibrium of Methane-Ethane System at Low Temperatures and High Pressures, *J. Chem. Eng. Data.* 17 (1972) 9–12. doi:10.1021/je60052a022.
- [3] H.C. Wiese, H.H. Reamer, B.H. Sage, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Phase Behavior in the Methane-Propane-n-Decane System, *J. Chem. Eng. Data.* 15 (1970) 75–82. doi:10.1021/ie50365a034.
- [4] L.D. Van Horn, R. Kobayashi, Vapor-Liquid Equilibria of Light Hydrocarbons at Low Temperatures and Elevated Pressures in Hydrocarbon Solvents. Methane-Propane-n-Heptane, Methane-Ethane-n-Heptane, and Methane-Propane-Toluene Systems, *J. Chem. Eng. Data.* 12 (1967) 294–303.
- [5] S.P. Dastur, G. Thodos, Vapour-liquid equilibrium studies for the ethane-n-pentane-n-heptane system at 150, 200, 250, 300 and 350°F, *Chem. Eng. Sci.* 19 (1964) 935–952. doi:10.1016/0009-2509(64)85101-0.
- [6] A. Fenghour, J.P.M. Trusler, W.A. Wakeham, Densities and bubble points of binary mixtures of carbon dioxide and n-heptane and ternary mixtures of n-butane, n-heptane and n-hexadecane, *Fluid Phase Equilib.* 185 (2001) 349–358. doi:10.1016/S0378-3812(01)00483-6.
- [7] E.F. May, R.C. Miller, Z. Shan, Densities and dew points of vapor mixtures of methane + propane and methane + propane + hexane using a dual-sinker densimeter, *J. Chem. Eng. Data.* 46 (2001) 1160–1166.
- [8] E. Floter, B. Hollanders, T.W. de Loos, J. de Swaan Arons, The effect of the addition of water, propane, or docosane on the vapour-liquid and solid-fluid equilibria in asymmetric binary n-alkane mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 143 (1998) 185–203.

- [9] J.J.B. Machado, T.W. De Loos, High pressure solid-fluid and vapour-liquid equilibria in model hyperbaric fluids: the system methane + tetracosane + triacontane, *Fluid Phase Equilib.* 226 (2004) 83–90. doi:10.1016/j.fluid.2004.09.007.
- [10] V. Louli, G. Pappa, C. Boukouvalas, S. Skouras, E. Solbraa, K.O. Christensen, E. Voutsas, Measurement and prediction of dew point curves of natural gas mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 334 (2012) 1–9. doi:10.1016/j.fluid.2012.07.028.
- [11] O. Morch, K. Nasrifar, O. Bolland, E. Solbraa, A.O. Fredheim, L.H. Gjertsen, Measurement and modeling of hydrocarbon dew points for five synthetic natural gas mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 239 (2006) 138–145. doi:10.1016/j.fluid.2005.11.010.

Anexo D

Este anexo contiene 2 tablas (Tablas D1 y D2) que contienen la información experimental utilizada para las optimizaciones y ajustes correspondientes al Capítulo 6 de la presente tesis.

Tabla D1. Datos del equilibrio sólido-líquido (SL) del n-alcano puro seleccionados para la correlación de los parámetros C_1 y C_3 correspondientes a la Ec. 6.2.

Componente	Temperatura (K)	Presión (bar)	Referencia
n-Octano (C8)	226.70	500	[1]
	236.20	1000	
	245.20	1500	
	254.20	2000	
	262.20	2500	
	269.20	3000	
n-Nonano (C9)	235.65	1000	[2]
	265.35	3000	
	291.05	5000	
	313.15	7000	
	333.15	9030	
n-Dodecano (C12)	288.71	1175	[2]
	310.93	2390	
	333.15	3775	
	352.59	5155	
	372.04	6712	
	388.15	8192	
n-Tridecano (C13)	272.50	196	[3]
	277.15	407	
	281.05	606	
	284.55	800	[2]
	319.05	3000	
	345.25	5000	
	368.65	7000	
n-Tetradecano (C14)	283.20	160	[4]
	288.20	373	
	293.20	582	
	298.20	809	
	303.20	1075	
	308.20	1331	
	318.20	1831	
n-Pentadecano (C15)	310.93	1400	[2]
	333.15	2735	
	352.59	4075	
	372.04	5615	
	388.15	7055	
n-Hexadecano (C16)	408.15	9115	[5]
	298.15	300	
	303.15	520	
	313.15	970	
	323.15	1500	

	333.15	2000	
	343.15	2600	
n-Heptadecano (C17)	299.75	208	[6]
	304.05	401	
	308.30	601	
	312.40	801	
	333.15	1977	[5]
	343.15	2676	
n-Octadecano (C18)	325.85	1000	[2]
	362.45	3000	
	392.05	5000	
	416.75	7000	
n-Eicosano (C20)	310.01	13.60	[7]
	310.81	44.50	
	311.85	84.60	
	312.79	121.10	
	315.11	213.50	
	316.72	278.60	
	318.73	361	
	323.15	550.80	[8]
	328.15	768.00	
	333.15	990.90	
	344.91	1500.00	
n-Tetracosano (C24)	330.4	250	[8]
	357.28	1500	
	335.6	500	[9]
	346.4	1000	
	367.3	2000	
	384.8	3000	
	401.1	4000	
	415.15	5000	[2]
	439.65	7000	
n-Hexacosano (C26)	340.8	500	[9]
	352.1	1000	
	372.6	2000	
	389.4	3000	
	397.2	3500	
n-Octacosano (C28)	346.7	500	[9]
	357.9	1000	
	378	2000	
	395.2	3000	
	402.8	3500	
n-Triacontano (C30)	341.68	100	[8]
	345.34	250	
	357	750	
	372.97	1500	
	351.8	500	[9]
	362.7	1000	
	382.5	2000	
	400.2	3000	
	408.9	3500	
n-Dotriacontano (C32)	354.1	500.0	[9]
	365.3	1000.0	
	386.1	2000.0	
	403.8	3000.0	
	420.0	4000.0	
	436.2	5000.0	
n-Octatriacontano (C38)	365.8	500	[9]
	376.7	1000	
	396.7	2000	

	414.4	3000	
	421.9	3500	
n-Tetracontano (C40)	357.34	100.00	[8]
	363.15	357.58	
	367.26	500.00	
	371.15	681.14	
	376.58	900.00	
	381.15	1127.40	
	385.22	1300.00	
n-Tetratetracontano (C44)	371.5	500	[9]
	383.5	1000	
	403.2	2000	
	420	3000	
	429.4	3500	
	436	4000	
n-Hexacontano (C60)	386.2	500	[9]
	397.9	1000	
	419.4	2000	
	446.1	3500	
	467.5	5000	

Tabla D2. Datos del equilibrio sólido-fluido (SF) o sólido-fluido-fluido (SFF) de los sistemas binarios seleccionados para optimizar el parámetro Δv^{SL} de la Ec. 6.2.

Sistema	T(K)	P(Bar)	z_2 (fracción molar)	Tipo dato	Referencia
C1+C6	164.45	48.737	0.31500	SL	[10]
	164.55	66.368	0.31500		
C1+C6	176.55	2.533	0.94400	SLV	[10]
	175.25	5.066	0.88600		
	173.88	7.599	0.82600		
	172.51	10.133	0.76400		
	171.12	12.666	0.70000		
	169.47	15.199	0.62700		
	167.48	17.732	0.53500		
	165.15	19.454	0.40000		
C1+C6	160.00	15.70	0.04206	SLV	[11]
	156.00	13.375	0.02266		
	152.00	11.328	0.01487		
	148.00	9.484	0.01013		
	144.00	7.903	0.00714		
	138.00	5.877	0.00422		
C1+C8	215.38	5.269	0.95000	SLV	[12]
	214.40	10.38	0.90000		
	212.44	20.873	0.80000		
	210.48	31.664	0.70000		
	208.53	43.772	0.60000		
	206.59	58.059	0.50000		
	205.50	71.434	0.44000		
	C1+C16	291.52	83.390		
293.38		119.200	0.88900		
290.41		93.170	0.81600		
291.60		139.840	0.81600		
289.47		125.600	0.70400		
288.57		130.000	0.65800		
286.37		183.900	0.50300		
285.26		401.000	0.29700		
286.15		450.000	0.29700		

	285.84	621.000	0.17600		
	286.84	710.000	0.17600		
	287.00	769.000	0.11300		
	287.64	833.000	0.11300		
C1+C16	286.56	741.000	0.07300	SV	[13]
	286.83	781.000	0.07300		
	286.61	868.000	0.03800		
	285.74	841.000	0.02300		
C1+C16	285.88	659.910	0.02300	SLV	[13]
	286.21	698.610	0.03800		
	285.59	596.830	0.17600		
	284.71	370.610	0.29700		
	284.73	226.830	0.40000		
	285.65	153.340	0.50300		
	287.36	80.780	0.65800		
	287.95	64.600	0.70500		
	289.07	39.510	0.81600		
	289.98	20.630	0.88900		
C2+C16	288.66	18.200	0.80100	SL	[14]
	289.73	62.000	0.80100		
	291.32	126.000	0.80100		
	283.67	17.000	0.56100		
	284.91	69.000	0.56100		
	286.39	134.000	0.56100		
	279.31	25.000	0.39400		
	280.54	81.000	0.39400		
	281.99	144.000	0.39400		
	275.17	38.000	0.28200		
	276.00	76.000	0.28200		
	276.89	115.000	0.28200		
	267.77	32.500	0.12500		
	268.19	76.500	0.12500		
	268.50	97.500	0.12500		
	262.27	20.000	0.05400		
	262.26	100.000	0.05400		
	262.26	140.000	0.05400		
C1+C20	309.05	13.300	0.92200	SL	[7]
	313.77	197.100	0.92200		
	319.10	415.500	0.92200		
	323.33	597.200	0.92200		
	309.55	137.000	0.74000		
	313.97	318.200	0.74000		
	324.30	771.300	0.74000		
	309.93	236.000	0.61600		
	317.12	551.200	0.61600		
	316.51	653.200	0.48800		
	321.93	903.800	0.48800		
	307.01	401.700	0.36300		
	312.23	657.500	0.36300		
	313.32	709.500	0.36300		
	306.23	534.600	0.25200		
	307.59	609.600	0.25200		
	309.54	720.000	0.25200		
	312.38	874.000	0.25200		
	306.84	719.300	0.17700		
	309.51	890.100	0.17700		
	310.48	952.000	0.17700		
	307.46	909.000	0.05900		
	307.88	962.800	0.05900		
C1+C20	304.33	885.000	0.00800	SV	[7]

	304.71	833.000	0.00800		
	305.66	735.000	0.00800		
	307.29	935.000	0.02900		
	307.51	981.000	0.02900		
	305.73	893.000	0.02000		
	306.05	833.000	0.02000		
	306.20	793.000	0.02000		
C1+C20	307.37	889.300	0.04920	SLV	[7]
	307.16	849.000	0.09900		
	306.45	762.000	0.14000		
	305.95	659.000	0.17700		
	305.25	481.000	0.25200		
	304.65	358.000	0.31600		
	304.55	286.000	0.36300		
	305.25	164.000	0.48800		
	306.55	96.100	0.61600		
	307.55	56.400	0.74000		
C2+C20	308.87	10.500	0.91700	SL	[15]
	309.91	50.500	0.91700		
	311.20	100.500	0.91700		
	306.06	20.500	0.71500		
	307.07	60.500	0.71500		
	308.10	100.500	0.71500		
	301.73	30.500	0.49600		
	302.46	60.500	0.49600		
	303.45	100.500	0.49600		
	294.38	35.500	0.26900		
	295.02	65.500	0.26900		
	295.72	100.500	0.26900		
	289.36	50.500	0.14200		
	289.70	74.500	0.14200		
	290.30	110.500	0.14200		
	285.23	35.500	0.05300		
	285.12	50.500	0.05300		
	284.90	100.500	0.05300		
	281.61	41.500	0.01800		
	280.69	62.500	0.01800		
	279.00	100.500	0.01800		
	278.20	35.500	0.01000		
	277.05	65.500	0.01000		
	275.90	105.500	0.01000		
C2+C20	287.15	30.701	0.09500	SLV	[16]
	291.15	30.175	0.18600		
	295.15	27.246	0.29300		
	299.15	21.673	0.43300		
	303.15	14.540	0.60000		
	307.15	6.231	0.79700		
C3+C20	287.35	12.200	0.11313	SL	[17]
	287.25	15.300	0.11313		
	287.05	20.400	0.11313		
	287.95	12.400	0.13436		
	288.35	15.600	0.13436		
	288.25	19.200	0.13436		
	289.45	12.100	0.15917		
	289.55	15.200	0.15917		
	289.75	20.300	0.15917		
	293.25	12.700	0.22212		
	293.25	15.200	0.22212		
	293.35	20.300	0.22212		
	298.35	15.400	0.35491		

	298.35	18.400	0.35491		
	298.45	22.500	0.35491		
	301.75	10.300	0.49942		
	301.95	15.300	0.49942		
	301.85	20.400	0.49942		
	304.55	10.400	0.59541		
	304.45	15.100	0.59541		
	304.45	20.400	0.59541		
	307.25	11.400	0.74767		
	307.15	14.900	0.74767		
	307.15	20.100	0.74767		
C1+C24	324.00	101.100	0.90100	SL	[18]
	342.64	865.000	0.90100		
	366.72	2064.700	0.90100		
	325.91	243.000	0.75200		
	344.28	1037.500	0.75200		
	362.53	1932.500	0.75200		
	321.33	140.100	0.65100		
	336.15	754.900	0.65100		
	357.92	1820.600	0.65100		
	320.16	152.100	0.55500		
	334.22	756.400	0.55500		
	359.65	2038.700	0.55500		
	319.33	222.100	0.45100		
	336.39	995.100	0.45100		
	353.71	1890.600	0.45100		
	320.14	372.200	0.35900		
	333.81	1025.100	0.35900		
	352.27	2002.200	0.35900		
	319.04	474.800	0.25600		
	330.86	1087.600	0.25600		
	343.57	1785.600	0.25600		
	321.19	770.000	0.16400		
	326.65	1105.200	0.16400		
	335.83	1665.500	0.16400		
	322.60	988.600	0.10400		
	327.75	1367.300	0.10400		
	334.14	1822.600	0.10400		
	323.72	1158.700	0.05200		
	325.74	1368.800	0.05200		
	330.64	1791.600	0.05200		
C1+C24	323.37	1194.200	0.01900	SV	[18]
	328.06	1831.100	0.01900		
	324.70	1415.300	0.01900		
C2+C24	322.01	16.900	0.88030	SL	[19]
	322.61	43.100	0.88030		
	323.52	71.900	0.88030		
	320.54	25.000	0.76420		
	321.17	50.500	0.76420		
	321.81	77.000	0.76420		
	318.04	24.000	0.60760		
	318.60	46.600	0.60760		
	319.30	74.000	0.60760		
	313.68	35.300	0.39210		
	314.08	57.900	0.39210		
	314.78	85.800	0.39210		
	306.97	44.600	0.21670		
	307.10	49.000	0.21670		
	307.19	59.300	0.21670		
	299.41	105.000	0.03280		

	299.97	76.000	0.03280		
	300.78	57.000	0.03280		
C2+C24	321.00	8.440	0.73910	SLV	[20]
	318.09	14.140	0.58980		
	317.55	15.870	0.56160		
	313.06	28.150	0.37210		
	309.76	34.640	0.27810		
	306.24	40.270	0.19780		
C2+C28	331.65	5.066	0.86500	SLV	[21]
	327.75	15.199	0.61800		
	323.75	25.331	0.43800		
	319.75	35.464	0.30800		
	315.55	45.596	0.21200		
	312.75	55.729	0.16000		
C1+C30	349.65	531.000	0.85000	SL	[22]
	360.35	1031.000	0.85000		
	379.17	1931.000	0.85000		
	346.30	531.000	0.64500		
	360.06	1131.000	0.64500		
	374.29	1831.000	0.64500		
	335.25	181.000	0.50000		
	352.64	931.000	0.50000		
	369.01	1731.000	0.50000		
	339.00	431.000	0.40200		
	354.47	1131.000	0.40200		
	366.14	1731.000	0.40200		
	338.14	531.000	0.30700		
	353.15	1231.000	0.30700		
	363.98	1831.000	0.30700		
	337.43	701.000	0.20200		
	344.90	1100.000	0.20200		
	354.00	1600.000	0.20200		
	340.34	1131.000	0.10300		
	346.30	1531.000	0.10300		
	350.70	1831.000	0.10300		
	340.44	1251.000	0.05000		
	343.55	1531.000	0.05000		
	348.05	1931.000	0.05000		
	340.62	1281.000	0.03000		
	342.79	1531.000	0.03000		
	346.69	1931.000	0.03000		
C1+C30	341.51	1331.000	0.02500	SV	[22]
	344.36	1631.000	0.02500		
	346.85	1931.000	0.02500		
C1+C36	348.47	13.550	0.90360	SLV	[23]
	348.23	19.490	0.86140		
	347.87	28.340	0.81590		
	347.49	37.890	0.76320		
	347.22	45.140	0.73240		
	346.88	53.630	0.69680		
	346.63	62.450	0.66570		
	346.41	71.110	0.63310		
	346.27	77.700	0.61520		
C3+C60	367.44	29.010	0.39020	SL	[24]
	368.17	65.510	0.39020		
	369.45	110.510	0.39020		
	363.18	39.510	0.24050		
	364.38	80.510	0.24050		
	365.09	110.510	0.24050		
	359.84	28.500	0.17160		

360.94	70.000	0.17160
361.88	110.510	0.17160
355.27	35.500	0.10030
356.09	74.500	0.10030
357.01	111.500	0.10030
353.40	33.000	0.07040
354.43	81.500	0.07040
354.75	110.510	0.07040
352.53	111.500	0.05040
352.12	74.500	0.05040
351.97	38.500	0.05040

Referencias de Anexo D

- [1] A. Würflinger, Differential thermal analysis under high pressure IV: Low-temperature DTA of solid-solid and solid-liquid transitions of several hydrocarbons up to 3 kbar, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 79 (1975) 1195–1201. doi:10.1002/bbpc.19750791206.
- [2] R.R. Nelson, W. Webb, J.A. Dixon, First-Order Phase Transitions of Six Normal Paraffins at Elevated Pressures, *J. Chem. Phys.* 33 (1960) 1756. doi:10.1063/1.1731498.
- [3] J.L. Daridon, J. Pauly, M. Milhet, High pressure solid-liquid phase equilibria in synthetic waxes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 4458–4461. doi:10.1039/b205017j.
- [4] Y. Tanaka, M. Kawakami, Solid-liquid phase equilibria in binary (benzene, cyclohexane + n-tetradecane, n-hexadecane) systems at temperatures 230–323 K and pressures up to 120 MPa, *Fluid Phase Equilib.* 125 (1996) 103–114.
- [5] A. Würflinger, M. Sandmann, Thermodynamic Measurements on n-Hexadecane (C₁₆H₃₄) and n-Heptadecane (C₁₇H₃₆) at Elevated Pressures, *Z. Naturforsch.* (2000) 533–538.
- [6] J. Pauly, J.A.P. Coutinho, J.-L. Daridon, High Pressure Phase Equilibria in Methane + Waxy Systems. 1. Methane + Heptadecane, *Fluid Phase Equilib.* 255 (2007) 193–199. doi:10.1016/j.fluid.2007.04.014.
- [7] H. J. Van der Kooi, E. Flöter, T.W. De Loos, High-pressure phase equilibria of (1-x)CH₄ + xCH₃(CH₂)₁₈CH₃, *J. Chem. Thermodyn.* 27 (1995) 847–861. doi:10.1006/jcht.1995.0089.
- [8] J.J.B. Machado, T.W. de Loos, E. Christian Ihmels, K. Fischer, J. Gmehling, High pressure solid-solid and solid-liquid transition data for long chain alkanes, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 1632–1637. doi:10.1016/j.jct.2008.07.017.
- [9] G.W.H. Hohne, K. Blankenhorn, High pressure DSC investigations on n-alkanes, n-alkane mixtures and polyethylene, *Thermochim. Acta.* 238 (1994) 351–370. doi:10.1016/S0040-6031(94)85219-7.

- [10] J. Shim, J.P. Kohn, Multiphase and Volumetric Equilibria of Methane n-Hexane Binary System at Temperatures between -110°C and 150°C., *J. Chem. Eng. Data.* 7 (1962) 3–8.
- [11] K.D. Luks, J.D. Hottovy, J.P. Kohn, Three-Phase Solid-Liquid-Vapor Equilibria in the Binary Hydrocarbon Systems Methane-n-Hexane and Methane-Benzene, *J. Chem. Eng. Data.* 26 (1981) 402–403. doi:10.1021/je00026a016.
- [12] J.P. Kohn, W.F. Bradish, Multiphase and Volumetric Equilibria of the Methane-n-Octane System at Temperatures between -110° and 150°C, *J. Chem. Eng. Data.* 9 (1964) 5–8. doi:10.1021/je60020a003.
- [13] M. Glaser, C.J. Peters, H.J. Van Der Kooi, R.N. Lichtenthaler, Phase equilibria of (methane +n-hexadecane) and (p,Vm,T) of n-hexadecane, *J. Chem. Thermodyn.* 17 (1985) 803–815. doi:10.1016/0021-9614(85)90072-2.
- [14] R. De Goede, C.J. Peters, H.J. Van der Kooi, R.N. Lichtenthaler, Phase equilibria in binary mixtures of ethane and hexadecane, *Fluid Phase Equilib.* 50 (1989) 305–314.
- [15] C.J. Peters, J.L. de Roo, J. de Swaan Arons, Measurements and calculations of phase equilibria in binary mixtures of ethane + eicosane. Part II. solid+liquid equilibria, *Fluid Phase Equilib.* 65 (1991) 135–143. doi:10.1016/0378-3812(92)85029-8.
- [16] S. Puri, J.P. Kohn, Solid-liquid-vapor equilibrium in the methane-n-eicosane and ethane-n-eicosane binary systems, *J. Chem. Eng. Data.* 15 (1970) 372–374. doi:10.1021/je60046a024.
- [17] S.B. Rodriguez-Reartes, M. Cismondi, E. Franceschi, M.L. Corazza, J.V. Oliveira, M.S. Zabaloy, High-pressure phase equilibria of systems carbon dioxide + n-eicosane and propane + n-eicosane, *J. Supercrit. Fluids.* 50 (2009) 193–202. doi:10.1016/j.supflu.2009.06.017.
- [18] E. Floter, T.W. de Loos, J. de Swaan Arons, High pressure solid-fluid and vapour-liquid equilibria in the system (methane + tetracosane), *Fluid Phase Equilib.* 127 (1997) 129–146.

- [19] C.J. Peters, H.J. Van Der Kooi, J. De Swaan Arons, Measurements and calculations of phase equilibria for (ethane + tetracosane) and (p, V_m^* , T) of liquid tetracosane, *J. Chem. Thermodyn.* 19 (1987) 395–405. doi:10.1016/0021-9614(87)90125-X.
- [20] S.S. Estrera, K.D. Luks, Liquid-liquid-vapor equilibria behavior of certain ethane + n-paraffin mixtures, *J. Chem. Eng. Data.* 32 (1987) 201–204. doi:10.1021/je00048a022.
- [21] A.B. Rodrigues, J.P. Kohn, Three Phase Equilibria in the Binary Systems Ethane-n-Docosane and Ethane-n-Octacosane, *J. Chem. Eng. Data.* 12 (1967) 191–193.
- [22] J.J.B. Machado, T.W. De Loos, High pressure solid-fluid and vapour-liquid equilibria in model hyperbaric fluids: the system methane + tetracosane + triacontane, *Fluid Phase Equilib.* 226 (2004) 83–90. doi:10.1016/j.fluid.2004.09.007.
- [23] S.P. Hong, K.A. Green, K.D. Luks, Phase equilibria of the mixtures methane + n-hexane + n-hexatriacontane, methane + toluene + naphthalene, and methane + n-hexane + naphthalene, *Fluid Phase Equilib.* 87 (1993) 255–272. doi:10.1016/0378-3812(93)85030-P.
- [24] C.J. Peters, J.L. de Roo, J. de Swaan Arons, Phase equilibria hexacontane in binary mixtures of propane and hexacontane, *Fluid Phase Equilib.* 85 (1993) 301–312.

