

SRK, después de muchos años - ¿Qué se puede mantener y qué se debe cambiar?

Giorgio Soave y Baudilio Coto

Resumen: Este trabajo proporciona una descripción de la conocida ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK). Se muestran algunas limitaciones de su forma original y se proponen algunas modificaciones importantes para mejorarla.

Palabras clave: Termodinámica, modelos termodinámicos, ecuación de estado, propiedades termodinámicas, equilibrio de fases.

Abstract: The paper gives a description of the well known SRK (Soave-Redlich-Kwong) equation of state. Some drawbacks of its original form are evidenced and some important modifications of it are suggested in order to improve it.

Keywords: Thermodynamics, thermodynamic model, equation of state, thermodynamic properties, phase equilibria.

Introducción

Han pasado 35 años desde la publicación de la ecuación de estado SRK (Soave, 1972).^[1]

SRK está basada en una ecuación de estado anterior debida a Redlich-Kwong (RK).^[2] La elección de la ecuación de estado RK se basó en su simplicidad (únicamente 2 parámetros) y en la mejor descripción que proporcionaba para las propiedades de los compuestos ligeros (por comparación con otras ecuaciones de 2 parámetros).

Pese a su simplicidad, permitió realizar cálculos suficientemente precisos del equilibrio líquido-vapor (ELV) y de las propiedades físicas de las fases líquida y gaseosa. Esto permitió, por un lado, la simulación del ELV a altas presiones, donde los métodos basados en el coeficiente de actividad (γ) eran poco precisos. Por otro lado, permitió el cálculo simultáneo de propiedades físicas consistentes (densidad, entalpía, entropía, capacidad calorífica, etc.), que previamente debían ser estimadas por separado y tenían menor precisión.

La ecuación SRK era lo bastante sencilla para que fuese posible su aplicación en los ordenadores de 1972 (mucho menos potentes y rápidos que los actuales), y fue el primer método de cálculo basado en la utilización de ordenadores que encontró amplia aplicación en el diseño de procesos.

Su campo de aplicación, originalmente restringido a compuestos ligeros no polares, se extendió a sustancias pesadas (incluyendo polímeros) y a compuestos muy polares. Para permitir la ampliación a dichos sistemas, han tenido que ser añadidas muchas modificaciones y mejoras, lo cual en algunos casos ha reducido la simplicidad del método original. En este trabajo se pretenden mostrar, brevemente, algunas modificaciones esenciales que pueden ser introducidas sin recargar excesivamente el método, así como algunas aplicaciones muy específicas del mismo.



G. Soave¹

B. Coto²

¹ I-20097 San Donato Milanese, Italia

C-e: giorgio_soave@virgilio.it

² Dpto. Tecnología Química y Ambiental. ESCET Universidad Rey Juan Carlos. Móstoles. Madrid.

C-e: baudilio.coto@urjc.es

Recibido: 04/10/2006. Aceptado: 03/07/2007.

Dependencia con la temperatura de los parámetros de la ecuación de estado

Para el covolumen, b , normalmente se asume un valor constante que se obtiene imponiendo las condiciones del punto crítico. Se ha demostrado que se requiere un covolumen constante para mantener la estabilidad térmica a alta presión.

Sin embargo, el parámetro atractivo, a , debe ser dependiente de la temperatura para poder ajustar las presiones de vapor de los compuestos puros. Esta dependencia se introduce en términos de la temperatura reducida, T_r , a través de α , $a(T) = a(T_c) \cdot \alpha$.

No existe una relación universal α - T_r válida para todos los compuestos. Inicialmente, la ecuación SRK propuso la linealidad de $\sqrt{\alpha}$ con $\sqrt{T_r}$ (válida para compuestos no polares), tal como se muestra en la Figura 1.

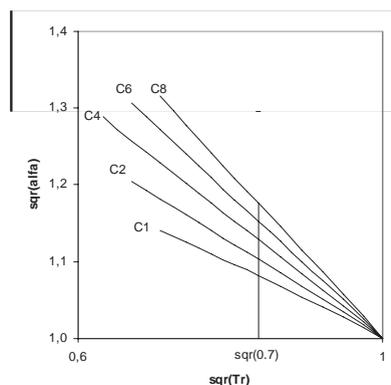


Figura 1. Dependencia de α con la temperatura reducida

La expresión propuesta para α es:

$$\alpha_i = a_i(T) / a_i(T_{ci}) = \left[1 + m(\omega_i)(1 - \sqrt{T_{ri}}) \right]^2$$

$$m_i = 0.48 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2$$

Dichas expresiones son muy simples (solo se utiliza ω para definir cada componente) pero resultan poco precisas para compuestos no polares por debajo de sus temperaturas de ebullición normales y muy imprecisas para compuestos polares en todo el rango de temperaturas (ver Figuras 2 y 3).

La expresión propuesta para α en la ecuación SRK debe ser utilizada solo para compuestos no polares para los que se conoce la temperatura de ebullición pero no se dispone de presiones de vapor experimentales (por ejemplo hidrocar-

SRK, después de muchos años - ¿Qué se puede mantener y qué se debe cambiar?

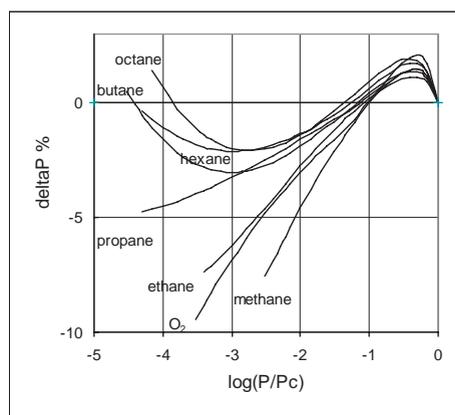


Figura 2. Desviaciones en la presión de vapor para compuestos no polares

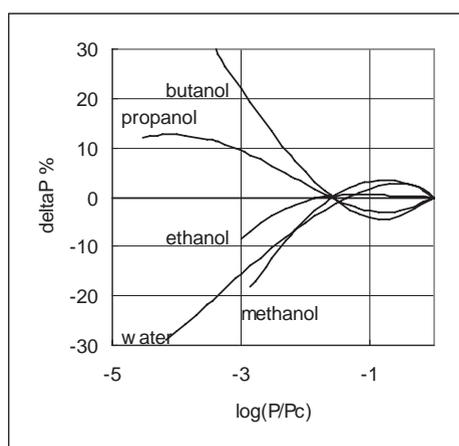


Figura 3. Desviaciones en la presión de vapor para compuestos polares

buros pesados). Cuando dichas presiones de vapor están disponibles, es preferible utilizar ecuaciones más precisas, por ejemplo la debida a Mathias y Copeman (MC):^[3]

$$\sqrt{\alpha(T_r)} = 1 + m_1(1 - \sqrt{T_r}) + m_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + m_3(1 - \sqrt{T_r})^3$$

Los coeficientes m_i se obtienen del ajuste de presiones de vapor de compuestos puros.

Para temperaturas supercríticas, $T > T_c$, dada la no disponibilidad de datos de presión de vapor, α debe ser estimado. Es bastante común extrapolar por encima de la temperatura crítica la ecuación obtenida para $\alpha(T_r)$. Desafortunadamente la ecuación MC diverge cuando $T > T_c$ (debido a los términos potenciales en T_r), y lo usual es truncarla imponiendo $m_2 = m_3 = 0$, aunque esto introduce una discontinuidad de las derivadas de α (i.e. h , S , C_p) en la temperatura crítica.

Un procedimiento más riguroso consiste en sustituir la expresión MC cuando $T_r > 1$ por otra ecuación manteniendo la primera y segunda derivadas de α :

$$\alpha = 1 + m_1(1 - \sqrt{T_r}) + (m_2 / 4)(1 - 1/T_r)^2$$

Ambas ecuaciones (MC truncada y la nueva) reproducen con suficiente precisión los segundos coeficientes de Virial, i.e. las propiedades de los gases, a altas temperaturas como se puede ver en la Figura 4.

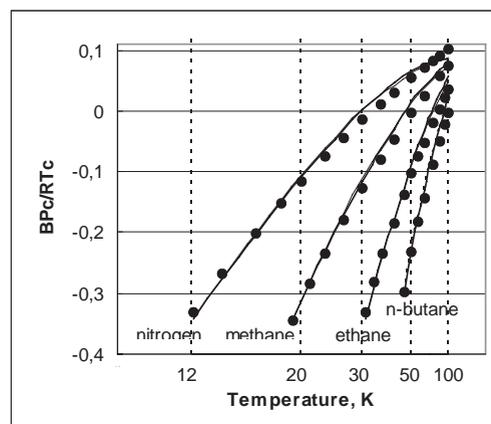


Figura 4. Segundo coeficiente de Virial (línea continua: MC, línea discontinua: ecuación modificada)

Mejora de la descripción de las propiedades volumétricas

Las ecuaciones de estado cúbicas, en general, no son precisas para determinar densidades, especialmente para líquidos y/o cerca del punto crítico. Puede ser verificado matemáticamente que dichas ecuaciones no pueden ser precisas cerca del punto crítico.

Sin embargo, la ecuación RK es la que da mejores resultados, en promedio, para sustancias ligeras, tanto a lo largo de la isoterma crítica (en las Figuras 5 y 6 se comparan resultados obtenidos mediante las ecuaciones SRK y Peng-Robinson, PR) como para densidades de líquidos saturados (Figura 7).

Los resultados obtenidos para compuestos ligeros mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson son peores que me-

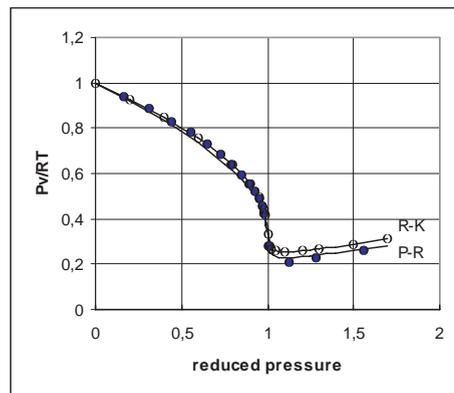


Figura 5. Isotherma crítica del etano puro: rango de presiones bajas

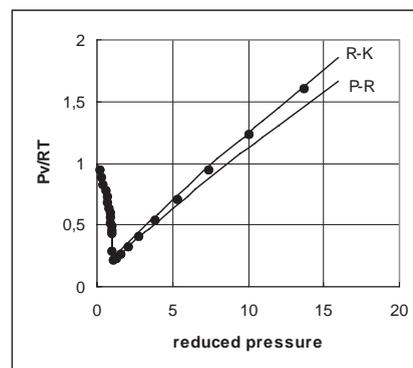


Figura 6. Isotherma crítica del etano puro: rango de presiones altas.

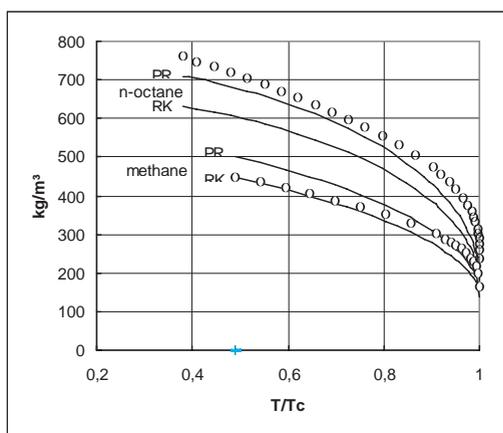


Figura 7. Densidades de la fase líquida para metano y n-octano: valores experimentales (círculos) y calculados (líneas).

dianete la SRK, pero ocurre lo contrario para los pesados. Se puede concluir por tanto que no existe una ecuación de estado de 2 parámetros óptima para todos los compuestos.

Una buena mejora (propuesta para SRK pero que podría ser aplicable con éxito a cualquier ecuación de estado) se consigue utilizando un desplazamiento volumétrico (Peneloux, 1972),^[4] es decir, reemplazando el volumen (v) en la ecuación por ($v+d$):

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

$$d = \sum_i x_i d_i = \sum_i x_i \delta_i RT_{ci} / P_{ci}$$

donde la magnitud adimensional i es una constante específica para cada componente, que se determina a partir de un valor de densidad del líquido (frecuentemente a la temperatura de ebullición o a 20°C). En la ecuación SRK se fija $\delta_i=0$ para compuestos ligeros, ya que la ecuación original SRK suministra valores de densidad correctos para el metano líquido. Por resolución de la ecuación cúbica se obtiene ($v+d$) y basta restar el parámetro d para obtener el volumen molar.

La introducción del desplazamiento del volumen multiplica por el mismo factor los coeficientes de fugacidad en ambas fases. De este modo la descripción del equilibrio de fases no

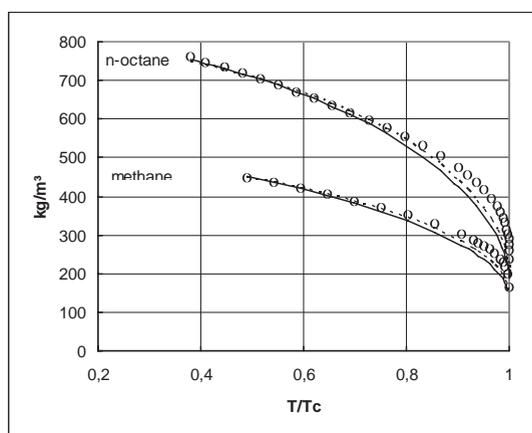


Figura 8. Densidades del líquido saturado para metano y n-octano: valores experimentales (círculos) y calculados con desplazamiento volumétrico mediante la ecuación SRK (línea continua) y PR (línea discontinua).

se ve afectada y cualquier $\alpha(T_p)$ determinado para la ecuación SRK original sigue siendo válida.

La introducción del desplazamiento del volumen mejora mucho los valores de densidad calculados para todos los compuestos y mezclas en condiciones alejadas del punto crítico (donde todas las ecuaciones cúbicas fallan), tal y como se muestra en la Figura 8 para los mismos compuestos de la Figura 7.

Reglas de mezcla

• Reglas de mezcla clásicas (SRK original)

Las reglas de mezcla clásicas se pueden formular mediante las siguientes expresiones:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

Un hecho interesante, que contrasta con mucho de lo dicho en la bibliografía, es que dichas reglas de mezcla cuadráticas clásicas son muy adecuadas para reproducir el equilibrio de fases de la mayoría de los sistemas con compuestos polares y no polares (sin asociación). Para ello es necesario que las presiones de vapor de los compuestos puros se reproduzcan de forma precisa (usando expresiones multiparamétricas para α) y se utilicen valores adecuados para k_{ij} (es una suposición muy común para hidrocarburos tomar $k_{ij}=0$, pero es una aproximación solo válida para pares alcano-alcano). Las figuras 9 a 12 muestran los resultados para la correlación de datos experimentales de ELV utilizando las reglas de mezcla cuadráticas clásicas con solo un parámetro.

Sin embargo, las reglas de mezcla clásicas no funcionan bien para sistemas con compuestos asociados (agua, alcoholes) tal como puede verse en las Figuras 13 y 14.

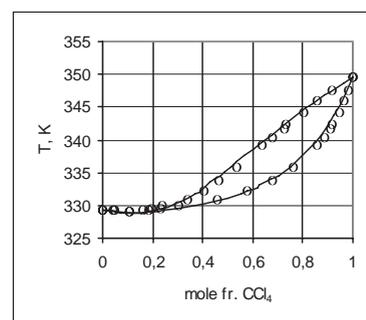


Figura 9. Sistema cloroformo-acetona a 1 atm ($k_{12}=-0,0578$).

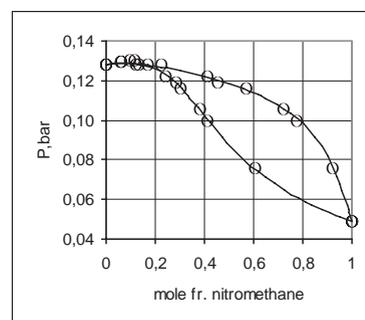
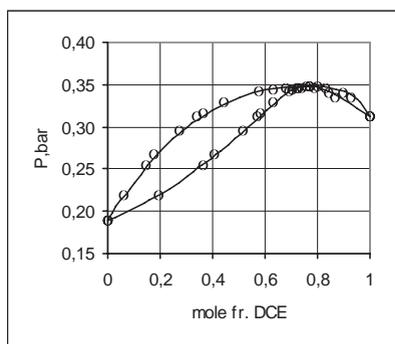
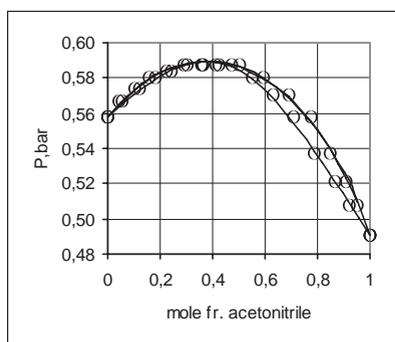
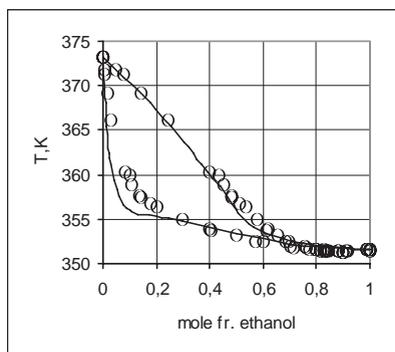
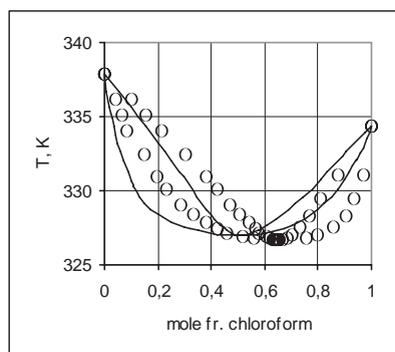


Figura 10. Sistema nitrometano-benceno a 25°C ($k_{12}=0,0542$).

SRK, después de muchos años -  Qu  se puede mantener y qué se debe cambiar?

Figura 11. Sistema 1,2-dicloroetano-heptano a 50°C ($k_{12}=0,035$).Figura 12. Sistema acetonitrilo-acetato de etilo a 60°C ($k_{12}=0,027$).Figura 13. Sistema etanol-agua a 1 atm ($k_{12}= 0,0855$).Figura 14. Sistema cloroformo-metanol a 1atm ($k_{12}=0,070$).

En dichos sistemas se requiere una mayor flexibilidad que puede ser introducida en el modelo de varias formas. Las más utilizadas se presentan a continuación.

1. Regla de mezcla también cuadrática para el covolumen:

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - d_{ij}) \frac{b_i + b_j}{2}$$

Es una modificación efectiva ya que asegura una regla de mezcla cuadrática para el 2  coeficiente de virial: $B = b a/RT$. Sin embargo, la correlación cruzada de k_{12} y d_{12} puede dar lugar a valores anómalos para sistemas no ideales. Por otra parte, se pueden obtener densidades y propiedades de las mezclas líquidas anómalas como consecuencia de la proximidad de v y b y la no linealidad de b .

2. k_{12} dependiente de la composición de:

$$k_{12} = k'_{12} + \frac{x_1}{x_1 + x_2} k''_{12}$$

Tiene la limitación de ser solo válido para sistemas binarios. Además puede dar lugar al denominado síndrome Michelsen-Kistenmacher (suministra resultados diferentes si un componente se divide en dos idénticos).

3. Ecuaciones no publicadas:

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

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

$$c = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - d_{ij}) (b_i + b_j) / 2$$

Suministra densidades líquidas regulares. Al incluir dos parámetros binarios ajustables permite un ajuste de ELV excelente.

4. Reglas de mezcla de Huron-Vidal (HV) (Huron-Vidal, 1976),^[5] con referencia a presión infinita. Se aplicó en primer lugar a SRK pero es aplicable a cualquier ecuación de estado de 2 parámetros, incluso con desplazamiento volumétrico:

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \Lambda g^{E\infty} = \sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i} - RT \Lambda \ln \gamma_i^\infty \right)$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

Donde Λ es una constante que depende de la ecuación de estado (VdW: $\Lambda=1$, SRK: $\Lambda=1/\ln 2$), γ_i^∞ son los coeficientes de actividad de cada componente a presión infinita. Dichos coeficientes NO son los coeficientes de actividad usuales a bajas presiones, pero tienen la misma dependencia con T y x y pueden ser expresados mediante ecuaciones similares. A modo de ejemplo, cuando se utiliza NRTL se obtiene:

$$\frac{\Lambda g^{E\infty}}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_j x_j G_{ji}}$$

$$G_{ij} = \frac{b_i}{b_j} \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$$

Donde se ha añadido b_i/b_j a la ecuación original NRTL para tener $\ln \gamma_{1(2)}^\infty / \ln \gamma_{2(1)}^\infty = b_1 / b_2$ cuando los parámetros τ tien-

den a cero (disoluciones regulares).

En el caso particular de aleatoriedad completa, $\alpha_{ij}=0$:

$$\frac{\Delta g^{E\infty}}{RT} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j (b_j \tau_{ji} + b_i \tau_{ij})}{\sum_i x_i b_i}$$

Que resulta idéntica a la ecuación de Hildebrandt para disoluciones regulares y a la ecuación obtenida a partir de las reglas de mezcla clásicas:

$$\Delta g^{E\infty} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}}{\sum_i x_i b_i} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{a_i}{b_i} b_j + \frac{a_j}{b_j} b_i - 2a_{ij} \right)}{\sum_i x_i b_i}$$

De modo que se puede extraer la conclusión de que ¡Las reglas de mezcla clásicas corresponden a una disolución regular a presión infinita!

Desde el punto de vista de la aplicación todos los sistemas se pueden englobar en dos tipos:

A: Disoluciones regulares (por ejemplo: mezclas de hidrocarburos) y todos los sistemas tratables con reglas de mezcla cuadráticas clásicas: reglas de mezcla HV con $\tau_{ij}=\tau_{ji}$ y $\alpha_{ij}=0$ (es decir, con un parámetro ajustable). Esta simplificación puede ser útil cuando se dispone de pocos datos de ELV.

B: Resto de sistemas (altamente no ideales, sistemas asociados): se han de utilizar las reglas de mezcla HV con 2 parámetros independientes τ_{ij} , τ_{ji} y $\alpha_{ij}=0.3$. En algunos casos puede ser necesario utilizar 3 parámetros τ_{ij} , τ_{ji} y α_{ij} .

Las Figuras 15 a 18 muestran algunos ejemplos de correlación con las reglas de mezcla de HV para sistemas asociados que no pueden ser tratados mediante las reglas de mezcla cuadráticas o mediante las reglas de HV con un parámetro binario ajustable.

• Reglas de mezcla basadas en el UNIFAC

El principal inconveniente de las reglas de mezcla HV es la necesidad de determinar los parámetros binarios mediante correlación de datos de ELV experimentales. Como alternativa, muchos autores han tratado de usar valores de coeficientes de actividad obtenidos mediante el método UNIFAC para determinar los parámetros de las reglas de mezcla de la ecuación de estado cúbica.

1. El primer procedimiento, que puede ser considerado trivial, consiste en generar datos TPxy "sintéticos" mediante UNIFAC para cada pareja de componentes y correlacionar dichos datos mediante SRK+HV para determinar parámetros NRTL a presión infinita.

Este procedimiento tiene la ventaja de que la contribución de grupos interviene solo inicialmente.

2. También es posible generar datos de coeficientes de actividad a dilución infinita mediante UNIFAC para cada pareja de componentes y a partir de ahí determinar sus coeficientes de actividad a presión infinita:

$$\ln \phi_{1(2)} = \ln \phi_{1(SRK)}^0 + \ln \gamma_{1(2)}(\text{UNIFAC})$$

$$\ln \phi_{1(2)} = \frac{b_1}{b_2} \left(\frac{Pv_2}{RT} - 1 \right) - \ln \frac{P(v_2 - b_2)}{RT} - \left(\frac{a_1}{RTb_1} - \Lambda \ln \gamma_{1(2)}^\infty \right) \ln \left(1 + \frac{b_2}{v_2} \right)$$

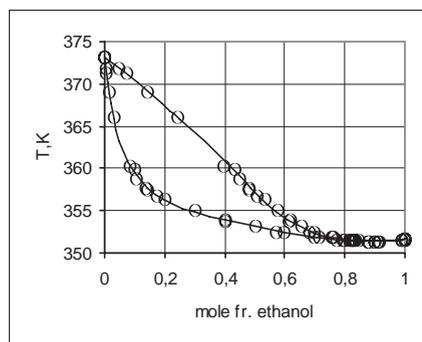


Figura 15. Sistema etanol-agua a 1 atm (Regla HV, 3 param.).

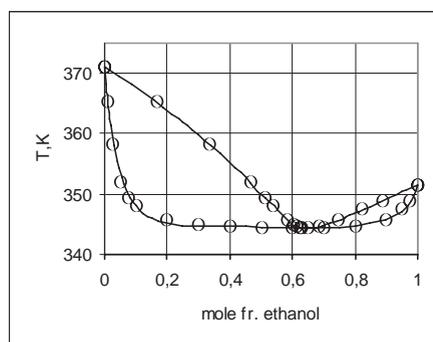


Figura 16. Sistema etanol-n-heptano a 1 atm (Regla HV, 3 param.).

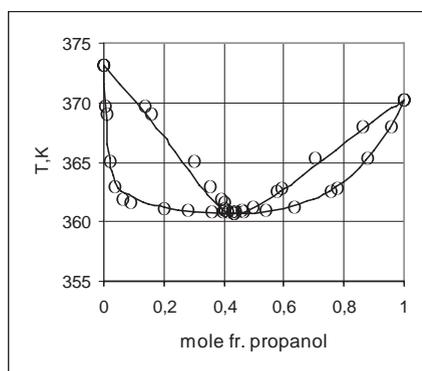


Figura 17. Sistema propanol-agua a 1 atm (Regla HV, 2 param., $\alpha_{12}=0.3$).

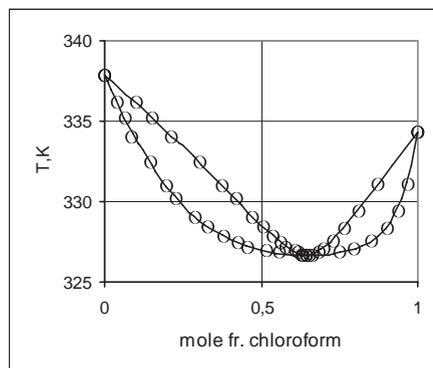


Figura 18. Sistema cloroformo-metanol a 1 atm (Regla HV, 2 param., $\alpha_{12}=0.3$).

donde v_2 se obtiene de la resolución de la ecuación de estado para el componente 2. De ahí se obtiene $\gamma_{1(2)}^\infty$ y el mismo procedimiento se utiliza para $\gamma_{2(1)}^\infty$. A partir de $\gamma_{1(2)}^\infty$ y $\gamma_{2(1)}^\infty$ se determinan los parámetros NRTL a presión infinita.

SRK, después de muchos años - ¿Qué se puede mantener y qué se debe cambiar?

Se tiene la ventaja de utilizar la contribución de grupos solo inicialmente.

3. Otros métodos propuestos aplican UNIFAC en el cálculo de cada valor de K , lo cual requiere tiempos de cálculo mayores, ya que, dada la conocida expresión del modelo UNIFAC,

$$\ln \gamma_i = \sum_k^{ngr} v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{ki}) \quad \text{UNIFAC}$$

se requieren $n_{groups} + n_{comp}$ cálculos de Γ para cada punto en ambas fases.

4. Un método muy utilizado es el de Huron-Vidal modificado (Michelsen, 1990),^[6] con referencia a presión nula:
- a) Huron-Vidal modificado de primer orden, MHV1:

$$\frac{a}{RTb} = \sum_i x_i \frac{a_i}{RTb_i} + \frac{1}{q_1} \left(\frac{g^E}{RT} - \sum_i x_i \ln \frac{b_i}{b} \right)$$

donde $q_1 = -0.593$, y (g^E/RT) se determina mediante UNIFAC. Es un procedimiento simple, pero no demasiado preciso.

- b) Huron-Vidal modificado de segundo orden MHV2:^[7] donde $q(a/RTb)$ es una función cuadrática de (a/RTb) . Es un procedimiento complejo, pero más preciso.

$$q\left(\frac{a_m}{RTb_m}\right) = \sum_i x_i q\left(\frac{a_i}{RTb_i}\right) + \sum_i x_i \ln \frac{b_i}{b} + \frac{g^E}{RT}$$

5. Método PSRK (Holderbaum y Gmehling, 1991):^[8] se utiliza la misma ecuación que en MHV1 (siguiendo una aproximación diferente), con $q_1 = -0.64663$.

Basándose en dicho procedimiento se ha ampliado la tabla de aplicación del modelo UNIFAC a gases ligeros.

6. Reglas de mezcla de Wong y Sandler, WS, (1992).^[9] Se utilizan las reglas de mezcla de HV para (a/RTb) identificando con los valores determinados mediante UNIFAC y una regla cuadrática para el segundo coeficiente de virial, $B = b - a/RT = b(1 - a/RTb)$, donde:

$$b = \frac{B}{1 - a/RTb} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij})(B_i + B_j) / 2}{1 - \sum_i x_i \left(\frac{a_i}{RTb_i} - \Delta \ln \gamma_i \right)}$$

El parámetro adicional k_{ij} se define como aquel que suministra el mismo valor de g^E que el modelo de coeficiente de actividad en el punto $x_1 = x_2 = 0.5$.

Este procedimiento no está libre de inconvenientes. Por un lado, supone un procedimiento de cálculo complicado. Se obtiene un parámetro b que depende de la temperatura, lo cual conduce incluso a valores negativos de C_v a altas temperaturas. Michelsen y Heideman (1996)^[10] han mostrado otras inconsistencias.

Aplicaciones específicas

• Sistemas agua-hidrocarburo

Las interacciones existentes en los sistemas agua-hidrocarburo son tan intensas que la fase líquida se divide en una fase orgánica con trazas de agua y una fase acuosa con trazas de hidrocarburos.

La solubilidad mutua aumenta con la temperatura hasta llegar a una temperatura crítica superior (UCST) en la que las dos fases líquidas son indistinguibles. Esta gran dependencia con la temperatura de la solubilidad del agua en hidrocarburos es la base de un proceso de desalación del agua de mar.

El equilibrio líquido-líquido-vapor (ELLV) que se establece en los sistemas agua-hidrocarburo puede ser simulado mediante la ecuación de estado SRK. Las reglas de mezcla clásicas son adecuadas para la fase de vapor y para la fase orgánica utilizando $k_{hc-w} \approx 0.5$ (alcanos), o $k_{hc-w} \approx 0.4$ (aromáticos), ya que la cantidad de agua en la fase orgánica es muy baja y se puede despreciar la asociación. Sin embargo, en la fase acuosa las concentraciones de hidrocarburos son muy bajas y dado que el agua es un componente que se encuentra altamente asociado, son necesarias unas reglas de mezcla más flexibles.

Algunos programas que utilizan reglas de mezcla clásicas simplifican los cálculos de "flash" de 3 fases suponiendo una separación completa del agua y los hidrocarburos. Dicha suposición suele conducir a resultados aceptables de ELLV.

• Hidratos gaseosos

La ecuación de estado SRK se ha utilizado para el cálculo de la formación de hidratos de gas,^[11] incluso en presencia de inhibidores (normalmente metanol).

• Equilibrio químico

En los cálculos de equilibrio químico en fase líquida o en fase gaseosa a alta presión se deben tener en cuenta las desviaciones de la idealidad:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \prod_i \left(\frac{f_i}{f_i^0}\right)^{v_i} = \prod_i (x_i^{v_i} \phi_i^{v_i}) P^{\sum v_i}$$

Dónde v_i son los coeficientes estequiométricos y ϕ_i los coeficientes de fugacidad.

Los coeficientes de fugacidad en fase gaseosa en condiciones lejanas del punto crítico de cada componente se ven poco afectados por la regla de mezcla utilizada para el parámetro atractivo. De este modo se puede hacer una predicción precisa para la composición en el equilibrio incluso suponiendo $k_{ij} = 0$ (a modo de ejemplo, ver la aplicación para la síntesis de amoníaco a varios miles de bares, Soave et al., 1995).^[12]

Sin embargo, en la zona crítica los coeficientes de fugacidad se encuentran muy alejados de la unidad y son muy sensibles a la temperatura, la presión y la composición. Bertuccio et al. (1995)^[12] encontró resultados interesantes para la síntesis de metanol en condiciones cercanas a su punto crítico, al aumentar la conversión y la concentración de metanol, su coeficiente de fugacidad disminuye y eso fuerza una mayor conversión.

• Extracción supercrítica

La extracción supercrítica es un proceso de extracción muy conveniente para sustancias térmicamente inestables. Se realiza mediante un disolvente (normalmente CO_2) en condiciones de fluido supercrítico, a temperatura por encima de su temperatura crítica (en torno a $50^\circ C$ para el CO_2) y a alta presión. En dichas condiciones la densidad y el poder disolvente del fluido son solo ligeramente inferiores los correspondientes para la fase líquida.

Los procesos de extracción con disolventes líquidos convencionales requieren la separación posterior del soluto a temperaturas que pueden dañarlo. Esta etapa en el proceso de extracción supercrítica es mucho más simple, ya que basta un descenso de la presión para reducir drásticamente la densidad del fluido y su capacidad como disolvente, con ello el extracto se separa de la disolución en una sola etapa a baja temperatura.

La densidad y la capacidad como disolvente para un fluido cerca de su punto crítico es muy sensible a la temperatura y la presión, pero incluso una ecuación de estado cúbica tan simple como la SRK puede ser usada para correlacionar datos experimentales de solubilidad y para predecir dicha solubilidad en otras condiciones.

Para llevar a cabo cálculos de la extracción de un compuesto líquido mediante un fluido supercrítico se han de tener en cuenta los siguientes puntos:

- Ambas fases son mezclas fluidas que han de ser tratadas de la misma forma.
- Las composiciones se pueden calcular mediante los algoritmos usuales de "flash" para líquido-vapor.
- Los parámetros de cada componente (propiedades críticas, presión de vapor) son conocidos.
- Es recomendable utilizar 2 parámetros ajustables: τ_{12} y τ_{21} para γ (reglas de mezcla HV).
- También se puede utilizar la versión simplificada, $\tau_{12}=\tau_{21}$ y $\alpha_{12}=0$ con valores de τ_{12} determinados a partir de datos de solubilidad.

En cambio, en la extracción de un compuesto sólido mediante un fluido supercrítico^[13] hay algunas consideraciones diferentes:

- Las propiedades críticas del soluto sólido normalmente son desconocidas. Las únicas propiedades disponibles suelen ser la densidad y la presión de vapor.
- La ecuación de estado se aplica únicamente a la fase gaseosa (tratamiento asimétrico) y las ecuaciones resultantes son más simples:

$$f_2^S = f_2^{sat} \exp\left(\frac{v_2(P - P_2^{sat})}{RT}\right) \approx P_2^{sat} \exp\left(\frac{v_2 P}{RT}\right)$$

$$f_2^V = \phi_2^V P y_2$$

De donde se obtiene

$$y_2 = (P_2^{sat} / P) \exp(v_2 P / RT) \phi_2^V$$

- Utilización de la ecuación SRK con reglas de mezcla HV. Se puede suponer una fase gaseosa formada por el disolvente puro, $b_v=b_1$, $v_v=v_1$, sabiendo:

$$\ln \phi_2^V = \frac{b_2}{b_1} \left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) - \ln \left(\frac{P(v - b_1)}{RT} \right) - \left(\frac{A_2}{B_2} - \Lambda \ln \gamma_2^\infty \right) \ln \left(1 + \frac{b_1}{v} \right)$$

- Asumiendo $b_2 \approx v_2$, los únicos parámetros ajustables son P_2^{sat} y $(A_2/B_2 - \Lambda \ln \gamma_2^\infty)$, que pueden ser ajustados a partir de datos experimentales de solubilidad. Si se dispone de datos a varias temperaturas, ambos pueden suponerse inversamente proporcionales a T.

Conclusiones

La ecuación SRK es aún una herramienta útil para el cálculo de ELV y otras propiedades. Ha encontrado aplicación en gran variedad de sistemas y condiciones, pero son necesarias algunas mejoras para obtener mejores resultados.

La utilización de la ecuación original para α (parámetro atractivo) limita la precisión de muchos resultados. En el caso de que se disponga de datos de presión de vapor, resulta mucho más conveniente la utilización de una ecuación multiparamétrica para α (por ejemplo la propuesta por Mathias-Copeman).

Se mejora la descripción de densidades y entalpías (entropías y capacidades caloríficas no se ven afectadas) utilizando un desplazamiento de volumen (Peneloux). Los datos de equilibrio de fases tampoco son afectados y por ello las ecuaciones para α determinadas mediante la ecuación de estado "sin desplazamiento" se pueden mantener.

En el caso de componentes asociados (agua, alcoholes) o con interacciones moleculares muy intentas no resulta adecuada la utilización de reglas de mezcla clásicas. Para estos casos se recomiendan las reglas de mezcla de Huron-Vidal, combinadas con una versión modificada del NRTL para la determinación de propiedades de exceso a presión infinita.

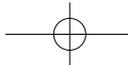
Las reglas de mezcla HV se reducen a las clásicas con un caso particular ($\alpha_{ij}=0$, $\tau_{ij}=\tau_{ji}$). Cuando se permite $\alpha_{ij}>0$, el número de parámetros ajustables se eleva de 1 a 2 (o 4 si se supone una dependencia con la temperatura). De esto modo se asegura una mayor flexibilidad para el modelo (que puede ser aún mayor si se ajusta el parámetro α_{ij}).

Cuando no se dispone de datos experimentales de ELV para la obtención de los parámetros de interacción binaria, se puede utilizar el modelo UNIFAC o cualquier modelo de coeficientes de actividad cuyos parámetros sean conocidos.

La ecuación SRK permite el cálculo no solo de equilibrio de fases sino de todas las propiedades (ρ , h , S , C_p , etc.) de un sistema, lo cual resulta conveniente ya que llevar a cabo dicho cálculo mediante el mismo modelo proporciona conjuntos de propiedades consistentes.

Bibliografía

- [1] G. Soave. "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State". *Chem. Eng. Sci.* **1972**, 27, 1197-1203.
- [2] O. Redlich, J. N. S. Kwong. "On the Thermodynamics of solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions". *Chemical Reviews* **1949**, 44, 233-244.
- [3] P. M. Mathias, T. W. Copeman. "Extension of the Peng-Robinson equation of state". *Fluid Phase Equil.* **1983**, 13, 91-108
- [4] A. Peneloux, E. Rauzy, R. Freze. "A consistent correction for the Redlich-Kwong-Soave volumes". *Fluid phase equil.* **1982**, 8, 7-23.
- [5] M. J. Huron, J. Vidal. "New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly Non-Ideal Mixtures". *Fluid Phase Equil.* **1979**, 3, 255-271.
- [6] M. L. Michelsen. "A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state". *Fluid Phase Equil.* **1990**, 60, 213-219.
- [7] S. Dahl, A. Fredenslund, P. Rasmussen. "The MHV2 model: A UNIFAC-based equation of state model for prediction of gas solubility and vapour-liquid equilibria at low and high pressures". *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 1936-1945.
- [8] T. Holderbaum, J. Gmehling. "PSRK. A group contribution equation of state based on UNIFAC". *Fluid Phase Equil.* **1991**, 70, 251-265.



SRK, después de muchos años - ¿Qué se puede mantener y qué se debe cambiar?

- [9] D. S. H. Wong, S. I. A. Sandler. "A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state". *AIChE J.* **1992**, 38, 671–680.
- [10] M. L. Michelsen, R. A. Heidemann. "Some properties of equation of state mixing rules derived from excess Gibbs energy expressions". *I&EC Research* **1996**, 35, 278–287.
- [11] S. Skjold-Jørgensen, J. Munck, P. Rasmussen. "Computations of the formation of gas hydrates". *DTU*, SEP 8620.
- [12] A. Bertucco, M. Barolo, G. Soave. "Estimation of chemical equilibria in high-pressure gaseous systems by a modified Redlich-Kwong-Soave equation of state". *I&EC Res.* **1995**, 34, 3159–3165.
- [13] G. Soave. "A simple model for the supercritical extraction of solids". *J. Supercr. fluids* **2000**, 19, 19–24.



espectrómetro

USB

Aplicaciones

- Medida de espectro de absorción de medios acuosos
- Estudio de la Ley de Beer en una o mas longitudes de onda simultaneamente
- Estudios de cinetica de absorción en una o mas longitudes de onda simultaneamente frente al tiempo
- Estudios de equilibrio de concentraciones frente al tiempo y/o absorbancia frente a concentración
- Estudios de espectro de emisión con el acoplamiento de fibra óptica

portátil

potente
preciso

Características Técnicas

Physical
Dimensions (mm) 89.1 × 63.3 × 34.4
Weight (g) 190
Detector
Type Linear Silicon CCD Array
Pixels 325 enabled pixels 650 enabled pixels
Pixel Size (µm) 14 × 200
Pixel Well Depth –62,500
Sensitivity (photons/count @ 400 nm) 75
Optical Bench
Design f/4, asymmetrical crossed Czerny-Turner
Focal Length (mm) 42 (input); 68 (output)
Entrance Aperture 25 µm wide slit
Fiber Optic Connector SMA 905
Spectroscopic
Wavelength Range (nm) 350-1000
Signal-to-Noise Ratio 250:1 (at full signal)
A/D Resolution (bit) 12
Dark Noise 3.2 RMS counts
Dynamic Range 2 × 10⁸; 1300:1 for a single acquisition
Integration Time 3 ms to 65 s (15 s typical maximum)
Stray Light <0.05% @ 600 nm; <0.10% @ 435 nm
Corrected Linearity >99.8%

Otros desarrollos experimentales

Teoría cinética
Termoquímica/Calorimetría
Equilibrio Químico
Química Interfacial
Cinética Química
Electroquímica
Fotometría y Fotoquímica

www.sidilab.com
sidilab@sidilab.com
902103425 - 916659203

