

PREDICCIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MEZCLAS DE HIDROGENO Y DIESEL USANDO PENG ROBINSON

Juan Fréitez, Yris González y Elisa Verruschi

Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre”, Vicerrectorado Barquisimeto
Centro de Investigación de Procesos (CENIPRO)
cenipro@unexpo.edu.ve

RESUMEN. Este trabajo tuvo como objetivo desarrollar un módulo termodinámico para la predicción a diversas condiciones de temperatura y presión el equilibrio hidrógeno/diésel, usando la ecuación de estado de Peng-Robinson. El desarrollo del módulo se basó en la selección de las correlaciones para la determinación de las propiedades del diesel, además de la estimación de los parámetros de interacción binaria (BIP) y las reglas de mezclado. La selección se llevó a cabo mediante un análisis comparativo entre los datos arrojados por un simulador comercial y el módulo termodinámico. La solubilidad de hidrógeno en diesel fue evaluado en los rangos de temperatura y presión de 300-550K y 20-140 bar, respectivamente, se consideró fracciones de diesel de C_6 a C_{46} . La desviación en la predicción de la solubilidad del hidrógeno en el diesel es de aproximadamente 9 %, este error es debido a la estimación de la BIP, que introduce errores por encima de 13%. Las estimaciones de las propiedades de diesel a través de las correlaciones seleccionadas mostraron desviaciones inferiores al 2%. BIP están asociado directamente a las reglas de mezclado, pero no a los métodos de caracterización lo que implica que su desviación afecta la predicción del equilibrio líquido-vapor.

Palabras clave: Equilibrio líquido-vapor; Peng-Robinson; Hidrógeno; Diesel.

VAPOR-LIQUID EQUILIBRIA PREDICTIONS OF HYDROGEN-DIESEL MIXTURES USING PENG ROBINSON

ABSTRACT. The aim of this work is to implement a thermodynamic module for prediction of the hydrogen/diesel equilibrium at several conditions of temperature and pressure by using the Peng-Robinson equation of state. The development of the module is based on the selection of the correlations for determining and characterizing the properties of diesel, plus an estimating of the binary interaction parameters (BIP), and mixing rules. The selection was carried out by a comparative analysis of the data produced by a commercial simulator and the thermodynamic module. The hydrogen solubility in diesel was evaluated in the temperature and pressure ranges of 300-550K, and 20-140 bar, respectively, diesel fractions are considered C_6 to C_{46} . The deviation in prediction of the solubility of hydrogen in diesel is about 9 %, this error is due to the estimation of the BIP, which introduced errors above 13%. The estimates of the properties of diesel through the selected correlations showed deviations of less than 2%. BIP are directly associated with the mixing rules, but not to the characterization methods implying that its deviation affects the prediction of the liquid-vapor equilibrium.

Keywords: Vapor-liquid equilibria; Peng-Robinson; Hydrogen; Diesel.

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de hidrotratamiento de diesel es habitualmente utilizado para reducir las concentraciones de azufre en crudos y combustibles, causante de la degradación de la calidad de aire cuando estos son quemados [1]. Durante el proceso de desarrollo y mejora de una planta de hidrotratamiento de diesel, se requiere del conocimiento de un conjunto de condiciones mínimas de operación. Para ello se recurre frecuentemente a la instalación de una planta piloto que permitiría evaluarlas a escala menor, o bien la ejecución de modelos de experimentación a escala de laboratorio que predigan situaciones que pudieran presentarse durante la puesta en marcha de la planta. Sin embargo, ambas posibilidades requieren la adquisición de equipos de alto costo y generalmente los recursos financieros son limitados. Por lo tanto, surge como alternativa para estudiar y mejorar los procesos a bajo costo, específicamente, el proceso de hidrotratamiento de diesel, el llevar a cabo investigaciones orientadas a generar herramientas que permitan modelar y simular estos procesos. No obstante, como todo modelado del comportamiento de la materia, una parte importante se fundamenta en la predicción del equilibrio de estado [2].

La solubilidad del hidrógeno es una magnitud termodinámica en la que la temperatura, presión y composición del petróleo afectan significativamente la solubilidad. A medida que aumenta la temperatura y presión, la solubilidad del gas también se incrementa. La solubilidad de hidrógeno (términos de fracción molar) aumenta con el número de carbonos de hidrocarburos como sean mostrados en mediciones [3]. La mayoría de los métodos de predicción para la estimación de la solubilidad del hidrógeno en mezclas de petróleo son similares a los utilizados para la solubilidad de otros gases como el CO₂ y el metano y se basan en el uso de ecuaciones de estado según lo discutido por Fateen [4] y Prausnitz [5].

La predicción de la solubilidad de un compuesto gaseoso en un compuesto líquido se basa en los principios generales de los equilibrios líquido-vapor (VLE), que se formula a través de la igualdad de fugacidades de cada compuesto entre las dos fases, para todos los componentes i en T y P constantes:

$$\hat{f}_i^V(T, P, y_i) = \hat{f}_i^L(T, P, x_i) \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde \hat{f}_i^V y \hat{f}_i^L son la fugacidad del componente i en las fases líquidas y gaseosas, respectivamente. Estas fugacidades pueden ser estimadas a través de los coeficientes de fugacidad $\hat{\phi}_i^V$ y $\hat{\phi}_i^L$, los cuales conducen a la siguiente relación:

$$y_i \hat{\phi}_i^V(T, P, y_i) = x_i \hat{\phi}_i^L(T, P, x_i) \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde x_i es la fracción molar del componente i en la fase líquida y y_i es la fracción molar del componente i en la fase gaseosa. Si el gas es una solución ideal, puede ser remplazado por $\hat{\phi}_i^V(T, P)$, como la fugacidad del componente i a P y T . La fugacidad de i en fase líquida \hat{f}_i^L puede ser calculada a partir del valor del coeficiente de fugacidad de la ecuación 2, de esta forma se obtiene:

$$y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \gamma_i f_i^L \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde f_i^L es la fugacidad del líquido puro i a T y P de la mezcla. El coeficiente de actividad γ_i es un parámetro que depende de la temperatura, además de la composición x_i .

La diferencia principal entre las ecuaciones 2 y 3 es esencialmente en su aplicabilidad. La ecuación 2 es de particular aplicabilidad cuando $\hat{\phi}_i^V$ y $\hat{\phi}_i^L$, son determinados a partir de una ecuación de estado (Siglas en inglés EOS), que en general funcionan bien para el cálculo VLE de líquidos derivados del petróleo a altas presiones a través del uso de la ecuación 2. En cálculo de $\hat{\phi}_i^V$ y $\hat{\phi}_i^L$ a partir de ecuaciones de estado, se deben usar los parámetros interacción binaria (Siglas en inglés BIP) cuando diferentes moléculas coexisten en una mezcla. Para fracciones de petróleo no definida el BIP para gas disuelto y la mezcla (para cada componente en la mezcla) son mejores aquellos determinados a partir de datos experimentales de la solubilidad. Además, el cálculo de parámetros EOS requieren propiedades críticas y el factor acéntrico de los componentes del petróleo. Como los datos experimentales de las propiedades críticas de los componentes pesados y fracciones de petróleo que no están disponibles, por lo cual, deben determinarse a partir de diversos métodos disponibles de predicción [6]. La estimación de propiedades críticas de

hidrocarburos más pesados que el C₂₀ depende en gran medida de la elección del método para predicción comportamiento y caracterización de la fracción de petróleo. Prausnitz y colabores [5] determinaron los parámetros específicos interacción binaria (BIP) para la solubilidad de metano, etano y dióxido de carbono en diferentes fracciones de petróleo y líquidos del carbón basados en las mediciones de solubilidad y en ecuación de estado. La estimación de las propiedades críticas de las fracciones de petróleo y los BIP, que se requieren para la predicción de la solubilidad, fueron determinados a través de métodos de cálculo de las propiedades de las fracciones del petróleo, muchas de las cuales se explican en la norma ASTM Manual [6].

En esta introducción se describieron algunos tópicos y fundamentos teóricos relevantes, tales con: hidrotratamiento de diésel; alternativas para mejoramientos los procesos; modelado para predecir el equilibrio líquido-vapor, ecuaciones de estado y los parámetros específicos interacción binaria, entre otros. Dichos tópicos son utilizados en el desarrollo del artículo. Seguidamente, se muestran las ecuaciones y correlaciones empleado para determinar los parámetros de equilibrio. Luego se presentan los resultados y se discuten; para finalmente mostrar las principales conclusiones del estudio.

2. MODELADO Y ESQUEMA DE SOLUCIÓN

Equilibrio de fases a partir de ecuaciones de estado: La estimación de los coeficientes de fugacidad es posible a través de una función de distribución o ecuaciones de estado. Las ecuaciones de estado proporcionan una de las técnicas más utilizadas para representar los equilibrios de fases de sistemas multicomponentes en ingeniería química [5]. Para un componente i en la fase f , se puede estimar coeficientes de fugacidad mediante la siguiente ecuación:

$$\ln \phi_i^f = \frac{1}{RT} \int_{V^f}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \left(\frac{PV^f}{n_T RT} \right) \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde n_i y n_T , están referidas a las fase líquido y vapor.

Para utilizar la ecuación 4, se necesita una ecuación de estado adecuada en todo el intervalo de fracciones molares posibles x e y a la temperatura del sistema, T , y para el intervalo de densidades entre 0 y $(n_T/V)^f$. Esta última condición es necesaria, porque la integral de la ecuación va desde los límites, del estado de gas ideal (volumen infinito) hasta la densidad del líquido saturado. Hasta ahora, no existen ecuaciones de estado que cumplan estos requisitos con generalidad. Sin embargo para muchas mezclas, se dispone de ecuaciones de estado aproximadas que proporcionan resultados bastante útiles [5]. En este trabajo se usó la ecuación de estado Peng-Robinson para resolver la ecuación 4.

Tabla 1. Ecuación y parámetros de Peng-Robinson.

Ecuación de estado de Peng-Robinson	Parámetros de la ecuación de Peng-Robinson
$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)} \quad (\text{Ec. 5})$	$a = 0,45723355290 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (\text{Ec. 6})$
	$b = 0,0777960739 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{Ec. 7})$

La aplicación de la ecuación 4, requiere de la ejecución de un procedimiento, que consiste en hacer uso de la teoría de un fluido, es decir, suponer que la ecuación de estado para la mezcla es la misma que para un fluido hipotético, cuyas constantes características a y b , dependen de la composición. La teoría de un fluido supone que se puede generalizar, para la mezcla, la ecuación 4; es decir que se cumplen para mezclas en ambas fases. Queda por especificar la dependencia de a y b (reglas de mezcla). El procedimiento habitual consiste en escribir reglas de mezcla cuadráticas en fracción molar. Para una mezcla binaria, estas reglas se expresan como:

$$a = z_1^2 a_{11} + 2z_1 z_2 a_{12} + z_2^2 a_{22} \quad (\text{Ec. 8})$$

$$b = z_1^2 b_{11} + 2z_1 z_2 b_{12} + z_2^2 b_{22} \quad (\text{Ec. 9})$$

La forma generalizada esta expresada por:

$$b = \frac{P}{RT} \sum_i \sum_j x_i b_i \quad (\text{Ec. 10})$$

$$a = \frac{P}{(RT)^2} \sum_i \sum_j (a_i a_j)^{1/2} [(1 - k_{i,j}) + (k_{i,j} - k_{j,i})x_i] \quad (\text{Ec. 11})$$

Donde z , puede ser x o y .

Las constantes b_{ii} y a_{ii} se refiere a los valores de los componentes puros, mientras a_{12} y b_{12} son los parámetros, que conviene ser expresados de la siguiente forma:

$$a_{12} = [a_{11} a_{22}]^{1/2} (1 - k_{12}) \quad (\text{Ec. 12})$$

$$b_{12} = \frac{1}{2} (b_{11} + b_{22}) (1 - c_{12}) \quad (\text{Ec. 13})$$

Donde los valores absolutos de los parámetros binarios $|c_{12}|$ y $|k_{12}|$ son pequeños comparados con la unidad. Para mezclas simples de componentes no polares, se suele tomar $c_{12} = 0$ y k_{12} , se obtiene por ajuste de los datos de composición del equilibrio líquido- vapor binario. Aunque k_{12} y c_{12} pueden depender de la temperatura, su dependencia con la presión o con la densidad, aumenta considerablemente la complejidad de la ecuación resultante para el coeficiente de fugacidad [5].

Parámetros de interacción binaria: Los parámetros de interacción binaria son comúnmente determinados por el ajuste de los datos de presión de vapor. La mayoría de la base de datos para su estimación, está disponible, sin embargo, está limitada a los componentes mayormente utilizados. Encontrar parámetros de interacción binaria para componentes complejos o raramente utilizados, es difícil y la mayoría de las veces el valor cero resulta como la mejor estimación. Entre los métodos mayormente utilizados se pueden citar los indicados en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de Interacción Binaria.

Método	Ecuación	Parámetros
Peng Robinson [7]	$k_{i,j} = 1 - 64 \left[\left(\frac{v_{ci}}{v_{cj}} \right)^{1/6} + \left(\frac{v_{ci}}{v_{cj}} \right)^{-1/6} \right]^{-6}$	
Moysan [8]	$k_{ij} = 1 + \frac{n(T_{r,i} - 1) - 1}{(1,202e^{-0.30228T_{r,j}})^{0,5}}$	$n = 0,06$
Ollreich [9]	$k_{ij} = 1 - \left(\frac{2v_{ci}^{1/6} v_{cj}^{1/6}}{v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3}} \right)^{1.2}$	
Correlación Generalizada [10]	$k_{ij} = 1 - \left[\frac{2(T_{ci}T_{cj})^{1/2}}{T_{ci} + T_{cj}} \right]^{\frac{z_{ci} + z_{cj}}{2}}$	
Correlación Generalizada [11]	$k_{i,j} = \alpha_k - \frac{\beta_k}{T_{rj}}$	$\alpha_k = 0,3063 + 0,7787\omega_j + 7,3040\omega_j^2$ $\beta_k = 0,1815 - 0,7770\omega_j + 5,9287\omega_j^2$

Cálculo de las propiedades físicas de pseudocomponentes:

El método de pseudocomponentes para el cálculo de base propiedades de las fracciones del petróleo se explica en la norma ASTM Manual [6] y el trabajo de Nedelchev y colaboradores [12]. Para utilizar el principio de los estados correspondientes, se necesita conocer las propiedades pseudocríticas de las fracciones petrolíferas la cuales pueden ser calculadas a través de correlaciones, tales como las reportadas en las siguientes tablas:

Tabla 3. Ecuaciones para la estimación del Peso Molecular [6]

Método	Ecuación	Parámetros
Riazi	$M = 42,965e^{(aT_b - bs + cT_bS)} (T_b^{1,26007}) (S^{4,98308}) T_b \leq 840 K$ $S \leq 0,97$	$a = 0,0002097$ $b = 7,78712$ $c = 0,00208476$
Lee Kessler	$M = a + bS + cT_b + \frac{10^7}{T_b} d \left(e - \frac{222,466}{T_b} \right)$ $+ \frac{10^{12}}{T_b^3} f \left(g - \frac{17,3354}{T_b} \right)$ $T_b > 600 K$	$a = -12272,6$ $b = 9486,4S$ $c = (8,3741 - 5,9917S)$ $d = (1 - 0,77084S - 0,02058S^2)$ $e = 0,7465$ $f = 1 - 0,080882S + 0,02226S^2$ $g = 0,32284$

Tabla 4. Ecuaciones para la estimación de la Temperatura Crítica [6]

Método	Ecuación	Parámetros
Cavett	$T_c = a_0 + a_1 T_b + a_2 T_b^2 + a_3 (API) T_b + a_4 T_b^3 + a_5 (API) T_b^2 + a_6 (API)^2 T_b^2$	$a_0 = 768,07121$ $a_1 = 1,7133693$ $a_2 = -0,0010834003$ $a_3 = -0,0089212579$ $a_4 = 0,38890584 \times 10^{-6}$ $a_5 = 0,53094920 \times 10^{-5}$ $a_6 = 0,327116 \times 10^{-7}$
Lee Kessler	$T_c = 189,8 + 450,6S + T_b(0,4244 + 0,1174S) + \frac{14,410 - 100,6888S}{T_b}$	
Riazi	$T_c = 24,2787 T_b^{0,58848} S^{0,3596}$ Peso molecular rango 70-300	
Riazi y Daubert	$T_c = 9,5233 [e^{(aT_b - bS + cST_b)}] T_b^{0,81067} S^{0,53691}$ Hidrocarburos rango $C_5 - C_{20}$	$a = -9,314 \times 10^{-4}$ $b = 0,544442$ $c = 6,4791 \times 10^{-3}$

Tabla 5. Ecuaciones para la estimación de la Presión Crítica [6]

Método	Ecuación	Parámetros
Cavett	$\log P_c = b_0 + b_1(1,8T_b - 459,67) + b_2(1,8T_b - 459,67)^2 + b_3(API)(1,8T_b - 459,67) + b_4(1,8T_b - 459,67)^3 + b_5(API)(1,8T_b - 459,67)^2 + b_6(API)^2(1,8T_b - 459,67) + b_7(API)^2(1,8T_b - 459,67)^2$	$b_0 = 1,6675956$ $b_1 = 9,412011 \times 10^{-4}$ $b_2 = -3,047475 \times 10^{-6}$ $b_3 = -2,087611 \times 10^{-5}$ $b_4 = 1,5184103 \times 10^{-9}$ $b_5 = 1,1047899 \times 10^{-8}$ $b_6 = -4,8271599 \times 10^{-8}$ $b_7 = 1,3949619 \times 10^{-10}$
Lee-Kessler	$P_c = a - b10^{-3}T_b + c10^{-7}T_b^2 - d10^{-10}T_b^3 \left(2,45055 + \frac{9,901}{S^2}\right)$ Peso molecular rango 70-700	$a = 5,68925 - \frac{0,0566}{S}$ $b = 0,436392 + \frac{4,12164}{S}$ $c = \left(4,75794 + \frac{0,213426}{S} + \frac{11,819}{S^2} + \frac{1,53015}{S^2}\right)$ $d = \left(2,45055 + \frac{9,901}{S^2}\right)$
Riazi	$P_c = 5,53027 \times 10^7 T_b^{-2,3125} S^{2,3201}$ Peso molecular rango 70-300	
Riazi Daubert	$P_c = a[e^{(bT_b - cS + dT_b S)}] T_b^{-0,4844} S^{4,0846}$ Hidrocarburos rango $C_5 - C_{20}$	$a = 3.1958 \times 10^5$ $b = -8.505 \times 10^{-3}$ $c = 4.8014$ $d = 5.749 \times 10^{-3}$

Tabla 6. Ecuaciones para la estimación del factor acéntrico

Método	Ecuación
Correlación Generalizada	$\omega = \frac{3}{7} \frac{T_r}{1 - T_r} \log(P_c - 1,0057)$
Lee-Kessler	$\omega = \frac{-\ln\left(\frac{P_c}{14,696}\right) - 5,92714 + \frac{6,09648}{T_r} + 1,28862 \ln(T_r) - 0,169347(T_r)^6}{15,2518 - \frac{15,5878}{T_r} - 13,4721 \ln(T_r) + 0,43577(T_r)^6}$ $T_R < 0,8$
	$\omega = -7,904 + 0,135K_w - 0,007465k_w^2 + 8,359T_r + \frac{1,408 - 0,01063K_w}{T_r}$ $T_r > 0,8$

Muchas de propiedades críticas se estimaron a partir de otras propiedades características, tales como la temperatura normal de ebullición, gravedad específica, densidad relativa y normal. Estas propiedades pueden ser estimadas usando la norma ASTM Manual [6].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Selección de la corrección para la predicción de las propiedades de diesel: Los resultados del estudio comparativo entre la estimación de las propiedades por un simulador comercial y las realizadas por diferentes correlaciones, se muestran a continuación.

Peso Molecular: Los resultados de la estimación del peso molecular se muestran en la Figura 1(a), existiendo poca divergencia entre los datos obtenidos por el simulador y los observados a partir de los métodos aplicados. Sin embargo, la estimación que más se ajusta, es la correspondiente a Riazi, por presentar un margen de error promedio de 2,83 % en contraste al 3,11 % mostrado por Kessler, de manera tal que la expresión matemática aplicada en este trabajo para evaluar el peso molecular está definida por Riazi.

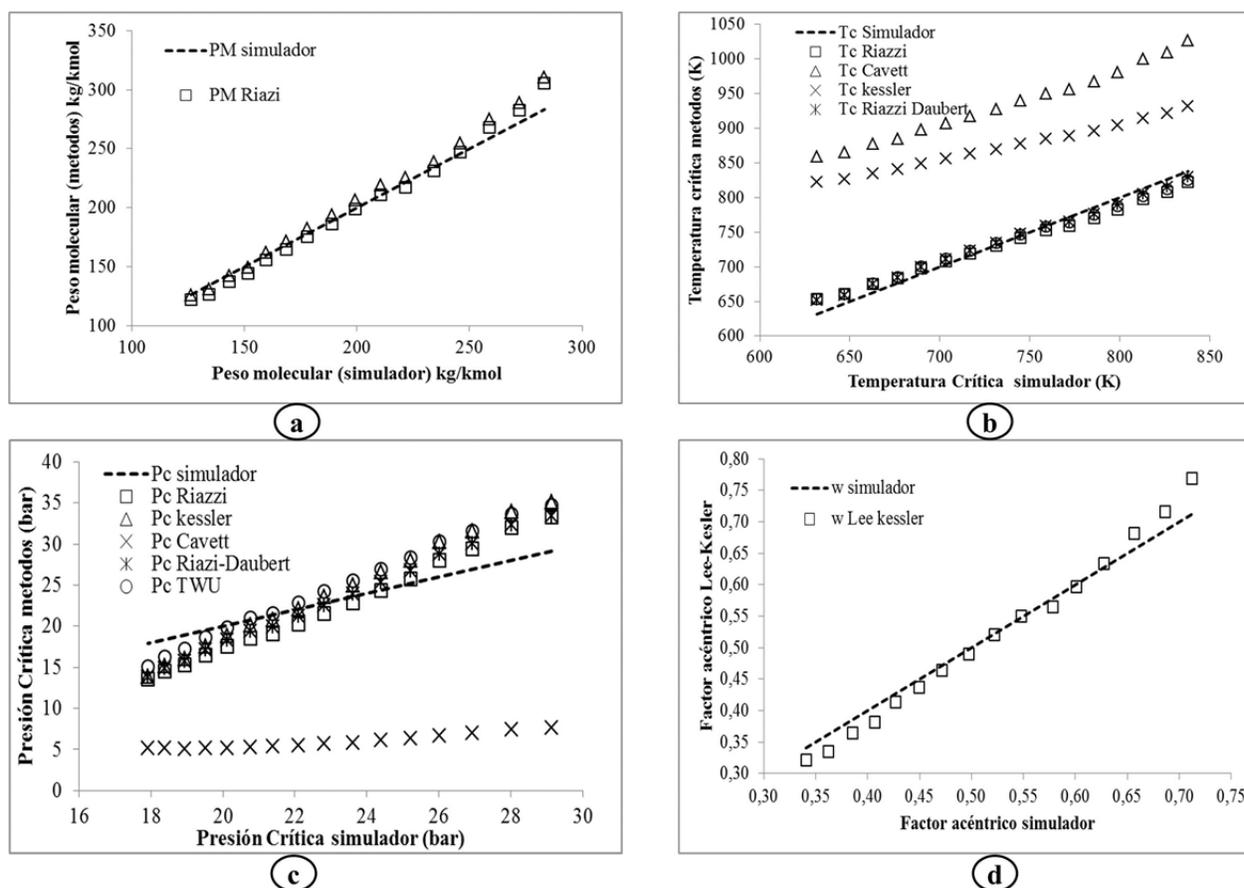


Figura 1. Propiedades evaluado a partir de las correlaciones vs registrado por el simulador comercial.

Temperatura Crítica: Los resultado mostrados a nivel gráfico, Figura 1(b), demuestran que los métodos Riazi y Riazi-Dauert poseen poca divergencia con respecto a los datos arrojados por el simulador. La estimación del error promedio se ubica en 1,38%, 1,50% y 1,17%. El método que presenta menor desviaciones respecto al simulador es el correspondiente al Riazi Daubert, por lo tanto este último fue empleado en la determinación de la temperatura crítica de los cortes

Presión Crítica: Los resultados de la predicción de la presión crítica se muestran en la Figura 1(c) demuestra altos niveles de desviación, con un error promedio de 74,09%, para Cavett y en menor proporción para Riazi y Kessler con 11,17 y 11,39% respectivamente. Riazi Daubert y TWU, son los métodos de estimación, que presentan menor desviación respecto a los resultados obtenidos por el simulador, como se observa en la Figura 1 (c). El grado de divergencia, se

adjudica a las desviaciones en la evaluación de la temperatura normal de ebullición y crítica de los cortes, y a su vez, a la dependencia de la presión crítica a estos parámetros. Finalmente, el método que más se ajusta a la curva del simulador, es el correspondiente a TWU por poseer un error promedio inferior de 9.80% con respecto a Riazi 10.12 %. Por tal razón las ecuaciones del método TWU, fueron empleadas para evaluar la presión crítica de los cortes.

Factor Acéntrico: los resultados de la predicción del factor acéntrico se muestran en la Figura 1 (d) poca divergencia entre los datos arrojados por el modelo frente al simulador. Por su parte la evaluación del factor acéntrico a partir de la correlación generalizada, arrojó un error de 97,80 % a diferencia de Lee-Kessler con 3.44%. Estos argumentos, permiten elegir la ecuación de Lee-Kessler como la más idónea para evaluar el valor del factor acéntrico en la caracterización del diesel. Como resultado de la comparación los métodos seleccionados para evaluar la caracterización del diesel resultaron:

- Peso Molecular: Riazi
- T_c (K): Riazi-Daubert.
- P_c (bar): TWU.
- ω : Lee-Kessler.

Parámetros de interacción binaria: En la Figura 2, se muestra la comparación entre los coeficientes de distribución del hidrógeno estimado por el simulador comercial y el hecho por el modelo utilizando algunas correlaciones de Peng-Robinson, Moysan, Ollreich, y generalizada en función del factor acéntrico y de la temperatura reducida, a 500 K y perfil de presión de 20 a 140 bar. Existe desviación en los valores obtenidos de los coeficientes de distribución de hidrógeno respecto a los datos reportados por el simulador comercial, que se deben esencialmente al error asociado a las correlaciones para el cálculo del parámetro de interacción binaria. Los coeficientes de distribución de hidrógeno estimados a partir de las correlaciones de Ollreich, la generalizada en función del factor acéntrico, y de la temperatura reducida presentaron una desviación promedio superior al 20 %. Sin embargo, para las correlaciones de Peng-Robinson y Moysan los márgenes de divergencia son menores respecto a los casos anteriores, 16% y 13% respectivamente. Esto permite concluir que el parámetro de interacción binaria que más se acerca a línea del simulador

es correspondiente a la correlación de Moysan y fue seleccionada para la evaluación del modelo de cálculos equilibrio líquido-vapor.

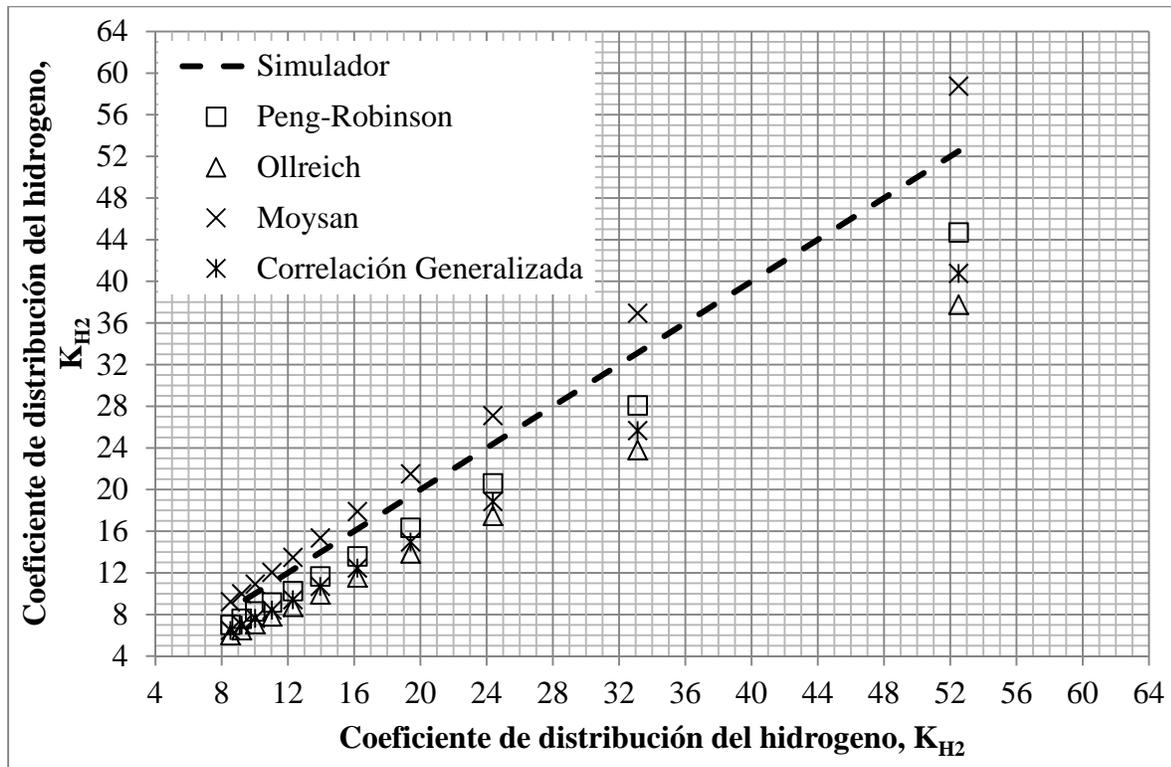


Figura 2. Estimación del coeficiente de distribución del hidrógeno a 500 K para el perfil de presión 20-140 Bar.

Evaluación del módulo termodinámico para el perfil de temperatura 300-550 K: En la Figura 3, se observan altos niveles de divergencia entre los datos obtenidos a partir del simulador y los estimados por el modelo, alrededor de 9 %.

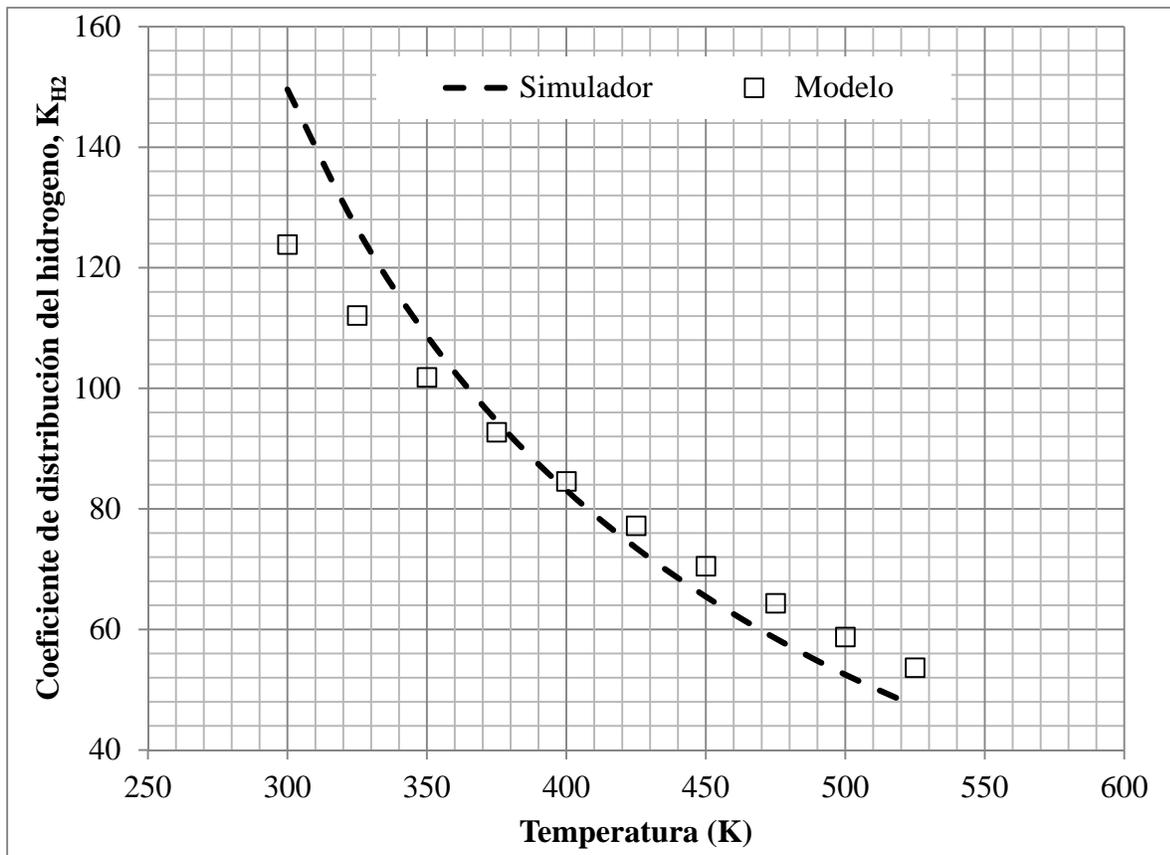


Figura 3. Estimación del coeficiente de distribución del hidrógeno a 20 bar para el perfil de temperatura 300-550 K.

Evaluación del módulo termodinámico para el perfil de presión 20-140 bar: En la figuras 4, se observó bajos niveles de divergencia entre los datos obtenidos a partir del simulador y los estimados por el modelo, con un error promedio de un 5%, siendo más bajos que por la variación de temperatura.

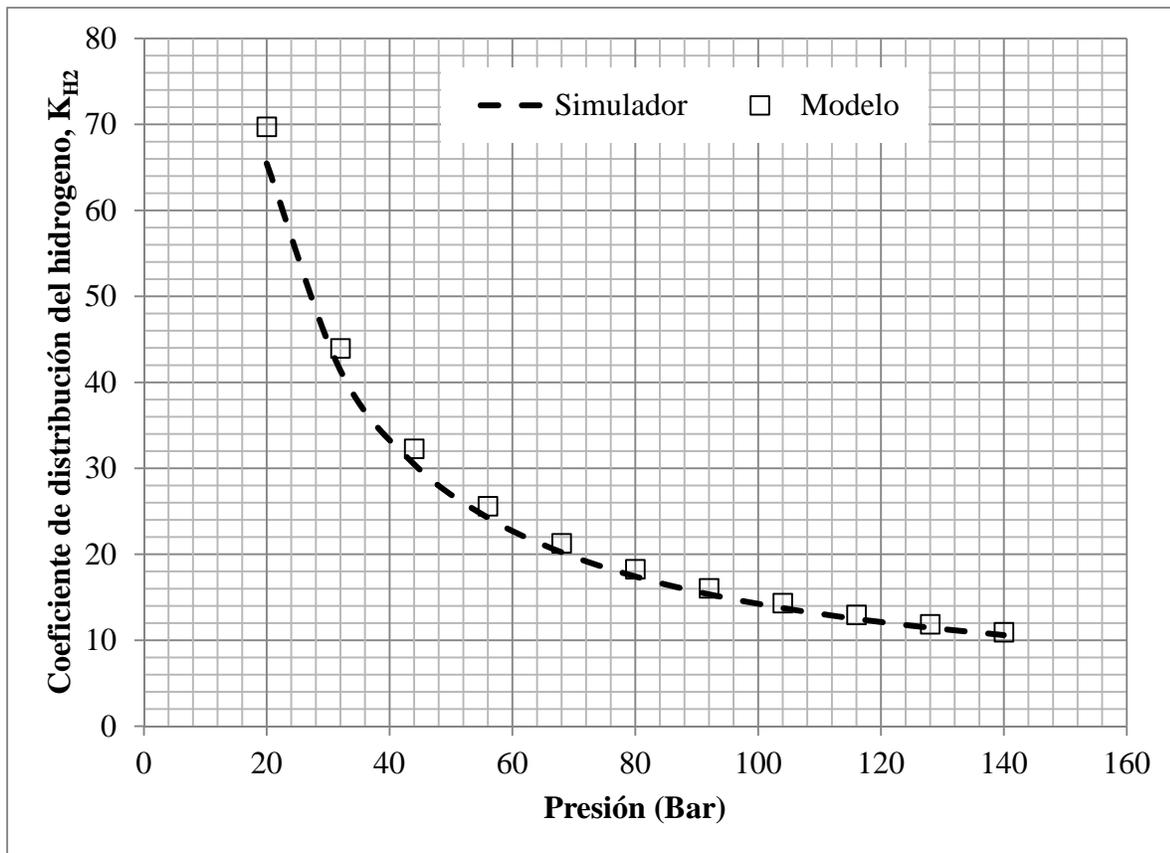


Figura 4. Estimación del coeficiente de distribución del hidrógeno a 450 K para el perfil de presión 20-140 Bar.

4. CONCLUSIONES RECOMENDACIONES

- El cálculo de la temperatura crítica de los pseudocomponentes que constituyen la fracción petrolífera, se realizó a partir de los métodos propuestos por Cavett, Riazi, Lee-Kessler, TWU y Riazi-Daubert, resultando este último seleccionado, por presentar bajos niveles de error al ser comparado con los mostrados por el simulador comercial con un margen de error de 1,17%.
- La determinación de la presión crítica de los pseudocomponentes, se realizó a partir de los métodos definidos por Cavett, Riazi, Lee-Kessler, Riazi-Daubert y TWU. El grado de divergencia obtenido resultó de 9,80 para TWU siendo este el método seleccionado para evaluar el valor de la presión crítica de los cortes por ajustarse más a los datos arrojados por el simulador comercial con respecto a los demás.

- La evaluación del factor acéntrico, se ejecutó empleando las ecuaciones descritas por la correlación generalizada y el método de Lee-Kessler, resultando este último seleccionado por presentar un margen de error bajo con respecto a los datos reportados por el simulador en un 3,44%.
- La correlación de Moysan, fue utilizada para evaluar el valor del coeficiente de interacción binaria, por presentar menor desviación respecto al resto de las correlaciones con un errores promedio 13 %.
- El factor de interacción binaria afecta considerablemente el modelo de predicción del equilibrio termodinámico para el sistema hidrógeno/diesel.

5. NOMENCLATURA

API: Gravedad específica

i, j : Componente i y j respectivamente.

K_w : Factor de caracterización Watson

P_c : Presión crítica

P_r : Presión reducida

T_b : Temperatura de ebullición normal (K)

T_c : Temperatura crítica

T_r : Temperatura reducida

S : Densidad Relativa estándar

v_c : Volumen crítico

ω : Factor acéntrico

z_c : Factor de compresibilidad crítico componente i y j respectivamente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANCHEYTA, J. Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.
2. RIAZI, M.; ROOMI, J. A method to predict solubility of hydrogen in hydrocarbons and their mixtures. Chemical Engineering Science, p. 6649 – 6658, 2007.

3. CAI, H.; SHAW, J.; CHUNG, K. Hydrogen solubility measurements in heavy oil and bitumen cuts. *Fuel*, p. 1055–1063, 2001.
4. FATEEN, S.; KHALIL, M.; ELNABAWY, A. Semi-empirical correlation for binary interaction parameters of the Peng–Robinson equation of state with the van der Waals mixing rules for the prediction of high-pressure vapor–liquid equilibrium. *Journal of Advanced Research*, p. 137–145, 2013.
5. PRAUSNITZ, J.; GOMES, E. *Termodinámica Molecular de los equilibrios de fases*. Hoston: Prentice Hall, 2009.
6. RIAZI, M. *Characterization and properties of petroleum fractions*. First. ed. West Conshohocken: ASTM , v. 50, 2005.
7. TSUTOMU, H. Generalization of the Binary Interaction Parameter of the Peng-Robinson Equation of State by Component Family. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, p. 81-88, 1990.
8. QUINTERO, A. *Desarrollo de un Modelo Dinámico de una Columna de Destilación Reactiva para la Hidrodesulfuración de Gasóleo Ligero*. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Mexico D.F. 2004.
9. COUTINHO, J. Binary interaction parameters for nonpolar systems with equations of state. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam , p. 31-60, 1994.
10. DARIDON, J. A simple correlation to evaluate binary interaction parameters of the Peng-Robinson equation of state binary light hydrocarbon system. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, p. 85-93, 1990.
11. VALDERRAMA, J. Binary Interaction Parameters in Cubic Equations of State for Hydrogen-Hydrocarbon Mixtures. *Chemical Engineering Science*, v. 45, p. 49-54, 1990.
12. NEDELICHEV, A. et al. Boiling point distribution of crude oils based on TBP and ASTM D-86 distillation data. *Petroleum & Coal*, p. 275-290, 2011.