

## DANAE: simulador de propiedades fisicoquímicas

Como una combinación entre la racionalización más pura y profunda y la medición experimental más tactual y empírica.

---

Este artículo pretende ilustrar una combinación entre la razón y la experiencia para estimar propiedades fisicoquímicas, útiles para el cálculo de balances de materia y energía, de uso frecuente en ingeniería química. Igualmente, presenta el sistema DANAE, desarrollado para calcular interactivamente por microcomputador seis propiedades de compuestos puros y cinco de mezclas (hasta de quince componentes), basado en un banco de datos (de tamaño 250 KB) y dos programas principales (de tamaño 80 KB).

---

**DANIEL BOGOYA M., I.Q., M.I.S.**  
Profesor Asociado

**ANGELA QUINTERO T., I.Q.**  
Instructor Asistente

**OMAR MUTIS G., I.Q.**

### PROLOGO

Casi con total certeza puede asegurarse que cada campo del conocimiento, si este pudiera fracturarse por conveniencia analítica, ha sufrido en esta mitad del presente siglo un cambio de enfoque particularmente interesante: primero, aparecieron y vienen evolucionando vertiginosamente las máquinas computadoras que realizan operaciones de cálculo a velocidades fantásticas; segundo, el criterio de optimalidad se abrió camino como técnica especial que guía la concepción, análisis y definición de nuevos procesos alternativos; y tercero, se torna más necesario conocer mejor el comportamiento de la materia, micro y macroscópicamente, así como inferir generalizaciones, a manera de articulado del estatuto último, con las cuales pueda subyugarse con mayor precisión -al menos en un proceso posible meramente en alguna mente humana- toda la rigurosa sencillez de la naturaleza.

### INTRODUCCION

El cálculo de propiedades fisicoquímicas constituye una fase importante en la simulación de un proceso químico. Durante dicha simulación, la solución de cada modelo representativo, de lo que sucede en cada unidad de proceso, requiere conocer las propiedades de los componentes involucrados, con rapidez y exactitud, a diferentes condiciones de operación.

En este contexto, aquí se presenta el sistema DANAE, que estima o simula los valores de diferentes propiedades fisicoquímicas, de compuestos puros y de mezclas de uso frecuente en el estudio de procesos químicos, bien para su evaluación, optimización o diseño.

El sistema DANAE se estructura de tal manera que pueden evaluarse once propiedades fisicoquímicas diferentes, seis para compuestos puros y cinco para mezclas, tanto en fase líquida como en fase vapor, especialmente para compuestos de tipo no polar. DANAE también con-

templa la conformación de un banco de constantes de componentes puros, donde se tienen almacenados los valores de veintiocho constantes para seiscientos dieciocho compuestos. Cada una de las rutinas y subrutinas de DANAЕ invoca al banco, para buscar internamente los valores de las constantes que necesita para efectuar los cálculos; así mismo, DANAЕ puede recibir dichas constantes mediante provisión externa, en aquellos casos donde no estén almacenados en el banco.

### BANCO DE CONSTANTES

El cálculo de propiedades requiere como información primaria los valores de las constantes de componentes puros, tales como: presión crítica, temperatura crítica, factor acéntrico de Pitzer y otras. Estas constantes, en forma permanente y mediante correlaciones teórico-empíricas ajustadas estadísticamente, se vienen modificando con nuevos datos, cada vez más exactos y para un número mayor de compuestos.

Dentro de las recopilaciones de constantes más recientes y completas se encuentran la de Reid, Prausnitz y Poling, la de Daubert & Danner y la de Dechema. DANAЕ emplea como fuente la primera recopilación mencionada, la cual está disponible en su totalidad con el nombre de *Banco*, con las siguientes características:

- i Los compuestos se encuentran ordenados por grupos, de acuerdo con el número total de carbonos; dentro de cada grupo de número de carbonos se ordenan por subgrupos, de acuerdo con el número de hidrógenos; y dentro de cada subgrupo se presentan de acuerdo con los átomos adicionales, en orden alfabético,
- ii Todos los datos tabulados son resultados de ajustes estadísticos de mediciones experimentales; no se incluye ningún valor estimado mediante modelos teóricos.
- iii Los estados de referencia que se emplean son:

Presión =	1 atmósfera.
Temperatura =	298.2 grados Kelvin.
Gas ideal, para:	Ar, Cl <sub>2</sub> , D <sub>2</sub> , F <sub>2</sub> , He, H <sub>2</sub> , Kr, Ne, O <sub>2</sub> , Rn, T <sub>2</sub> Y Xe.
Líquido, para:	Br <sub>2</sub> y Hg.
Cristal, para:	A1, As, B, I <sub>2</sub> , Se, Si y V.
Cristal alfa, para:	Ti.

Cristal rojo, para: P.

Cristal rómbico, para: S.

Las constantes que se encuentran en BANCO, en este orden, son:

- i Peso molecular, en [gramos/gramo-mol].
- ii Punto de congelación normal, en [grados Kelvin].
- iii Punto de ebullición normal, en [grados Kelvin].
- iv Temperatura crítica, en [grados Kelvin].
- v Presión crítica, en [bares].
- vi Volumen crítico, en [centímetros cúbicos/gramo-mol].
- vii Factor de compresibilidad crítico, adimensional.
- viii Factor acéntrico de Pitzer, adimensional.
- ix Momento dipolar, en [debyes].
- x Constantes A, B, C y D para calcular la capacidad calorífica a presión constante,  $C_p$ , para el estado de gas ideal;  $C_p$  en [julios/(gramo-mol \* Kelvin)].
- xi Entalpía estándar de formación, para el estado de gas ideal a temperatura de 298.2 grados kelvin, en [julios/gramo-mol].
- xii Energía libre de Gibbs estándar de formación, para el estado de gas ideal a temperatura de 298.2 grados Kelvin y presión de 1 atmósfera, en [julios/gramo-mol].
- xiii Constantes A, B, C, D para calcular, para componente puro, la presión de vapor,  $P^o$ , en [atmósferas]; y la temperatura de ebullición,  $T_{ob}$ , en [grados Kelvin]. Las ecuaciones disponibles son:  
ecuación de WAGNER;  
ecuación de FROST - KALKWARF - THODOS; y  
Ecuación de ANTOINE.
- xiv Densidad de fase líquida, en [gramos/centímetro cúbico].
- xv Temperatura a la cual se determina la densidad de fase líquida, en [grados Kelvin].

De otra parte, y de acuerdo con los modelos seleccionados, el cálculo del coeficiente de actividad mediante UNIQUAC, es necesario adicionar las siguientes constantes:

- i parámetro de volumen de grupo, R, adimensional;

- ii parámetro de área de grupo, Q, adimensional; y
- iii factor de compresibilidad de Rackett, Zra, adimensional.

Para conformar BANCO se emplea el manejador de bases de datos DBASE III PLUS; por medio de los comandos de este lenguaje pueden modificarse los valores, actualizarse o introducirse si no se encuentran. BANCO ocupa 250500 bytes de memoria.

Finalmente, BANCO, además de utilizarse directamente por parte de cada uno de los programas de estimación de propiedades, presenta la posibilidad de consultarlo en forma independiente, cuando se necesiten únicamente los valores de las constantes. Si se requiere, existe la opción de imprimir los valores consultados.

**TABLA 1**  
**Propiedades fisicoquímicas que se simulan**

PARA COMPUESTOS PUROS	
Presión de vapor	Ecuación de ANTOINE Ecuación de FROST-KALKWARF - THODOS Ecuación de WAGNER Ecuación de GOMEZ-NIETO-THODOS
Temperatura de ebullición	Ecuación de ANTOINE Ecuación de FROST-KALKWARF-THODOS Ecuación de WAGNER
Volumen molar	Gases y vapores Ecuación de VAN DER WAALS Ecuación de SOAVE-REDLICH-KWONG Gases, vapores y líquidos Ecuación de PENG-ROBINSON
Volumen molar de saturación	
Capacidad calorífica	Gases reales Ecuación de VAN DER WAALS Ecuación de SOAVE-REDLICH-KWONG Ecuación de PENG-ROBINSON
Líquidos	Correlación de estados correspondientes de ROWLINSON-BONDI
Coefficiente de fugacidad	Ecuación de SOAVE-REDLICH-KWONG Ecuación de PENG-ROBINSON

## PROPIEDADES Y MODELOS

Las propiedades fisicoquímicas, así como los modelos matemáticos seleccionados, se presentan en las Tablas 1 y 2. En general, para la selección de cada modelo se siguen las indicaciones y recomendaciones dadas por diversos autores, quienes han investigado y experimentado en forma amplia la estimación de propiedades fisicoquímicas, y la mediana experiencia desarrollada en este campo dentro de la Universidad Nacional.

Las características prevalecientes de los modelos seleccionados se presentan en la Tabla 3, donde también aparecen algunas recomendaciones de utilización, según las condiciones que determinan el estado a simular. Se destaca que la bondad de una simulación depende en suma de la escogencia del modelo, el cual, a su vez, debe reflejar adecuadamente el comportamiento del compuesto o la mezcla que se quiere evaluar.

## ESTRUCTURA

DANAE consta de tres módulos relacionados: PUROS y MEZCLAS, para la estimación de propiedades de compuestos puros y de mezclas respectivamente; y BANCO, desde donde se suministran los valores de las constantes de compuestos puros. Esta estructura se presenta en el diagrama 1. A su vez, los módulos PUROS y MEZCLAS presentan la estructura general que se muestra en los diagramas 2 y 3, donde se indica el nombre de los procedimientos principales, estos módulos ocupan cada uno 40000 bytes de memoria.

**TABLA 2**  
**Propiedades fisicoquímicas que se simulan**

PARA MEZCLAS	
Volumen molar parcial	Ecuación de SOAVE-REDLICH-KWONG Ecuación de PENG ROBINSON
Coefficiente de fugacidad	Ecuación de SOAVE-REDLICH-KWONG Ecuación de PENG-ROBINSON
Coefficiente de actividad	Ecuación UNIQUAC Método UNIFAC
Temperatura de burbuja	
Temperatura de rocío	

**TABLA 3**  
**Principales características de los modelos seleccionados**

ECUACION	COMENTARIOS Y RECOMENDACIONES
ANTOINE	Se especifica el intervalo de temperatura válido para cada compuesto. El intervalo de presión válido es de 0.01 a 2.0 bares. Genera resultados muy precisos dentro del intervalo especificado e incorrectos cuando se emplea para extrapolar.
GOMEZ-NIETO-THODOS	Debe emplearse solamente para compuestos de tipo no polar o polar con puentes de hidrógeno. Genera buenos resultados en su intervalo de validez.
FROST-KALKWARF-THODOS	Genera buenos resultados en su intervalo de validez.
WAGNER	Puede emplearse para extrapolar valores fuera del intervalo de validez. Genera resultados incorrectos cuando se emplea a temperaturas reducidas inferiores de 0.5.
VAN DER WAALS	Las constantes a y b pueden seleccionarse de tal manera que satisfagan datos experimentales P-v-T en cualquier región. Reporta resultados incorrectos en la región crítica.
SOAVE	<p>Genera datos de equilibrio con exactitud razonable. Presenta dificultades cuando se emplea para la fase líquida. Genera volúmenes específicos de hidrocarburos en fase líquida mayores a los reportados en la literatura; debe entonces contemplarse la corrección de PENELOUX RAUXY. No debe emplearse en la región crítica ni para compuestos polares.</p> <p>En el caso de mezclas, genera buenos valores para hidrocarburos a partir de n-octano y a presiones moderadas. Se presentan grandes desviaciones para hidrocarburos livianos, cuando hay gran diferencia entre los tamaños de las moléculas (especialmente en concentraciones diluidas) o si la diferencia en el factor acéntrico es mayor de 0.35. Para el volumen molar parcial debe tenerse en cuenta un factor de corrección.</p>
PENG-ROBINSON	Genera valores satisfactorios para fluidos en fase líquida y vapor, tanto para compuestos puros como para mezclas; no debe emplearse en la región crítica ni para compuestos polares. En el volumen molar parcial produce errores cercanos al 11%, cuando se trabaja con hidrocarburos superiores a n-heptano y a presiones reducidas superiores a 2.
ROWLINSON-BONDI	Se emplea para hidrocarburos en fase líquida, con errores promedio del 5%. Genera buenos valores para temperaturas reducidas menores de 0.99. No se recomienda para alcoholes a bajas temperaturas.
MISSENARD	El intervalo de temperatura de validez es de -25 a 100 grados centígrados. No debe emplearse para compuestos con dobles enlaces ni para temperaturas reducidas inferiores de 0.75.
UNIQUAC	Es aplicable a una gran variedad de mezclas líquidas. Siempre da una representación satisfactoria de los equilibrios líquido-vapor y líquido-líquido, para mezclas multicomponentes. Se emplea para mezclas que contienen gran variedad de compuestos no electrolitos, tales como hidrocarburos, cetonas, ésteres, agua, aminas, alcoholes, nitrilos y otros.
UNIFAC	Es un método que evalúa parámetros para el modelo UNIQUAC, basado en la aditividad: la contribución que hace un grupo dentro de una molécula, para alguna propiedad, se toma independientemente de la contribución que haga cualquier otro grupo.

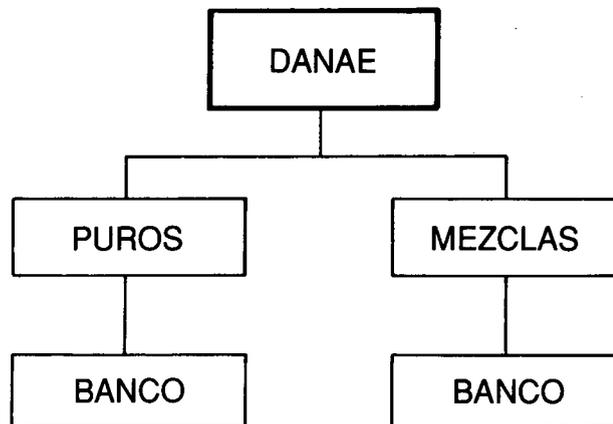


DIAGRAMA 1. Estructura DANA E

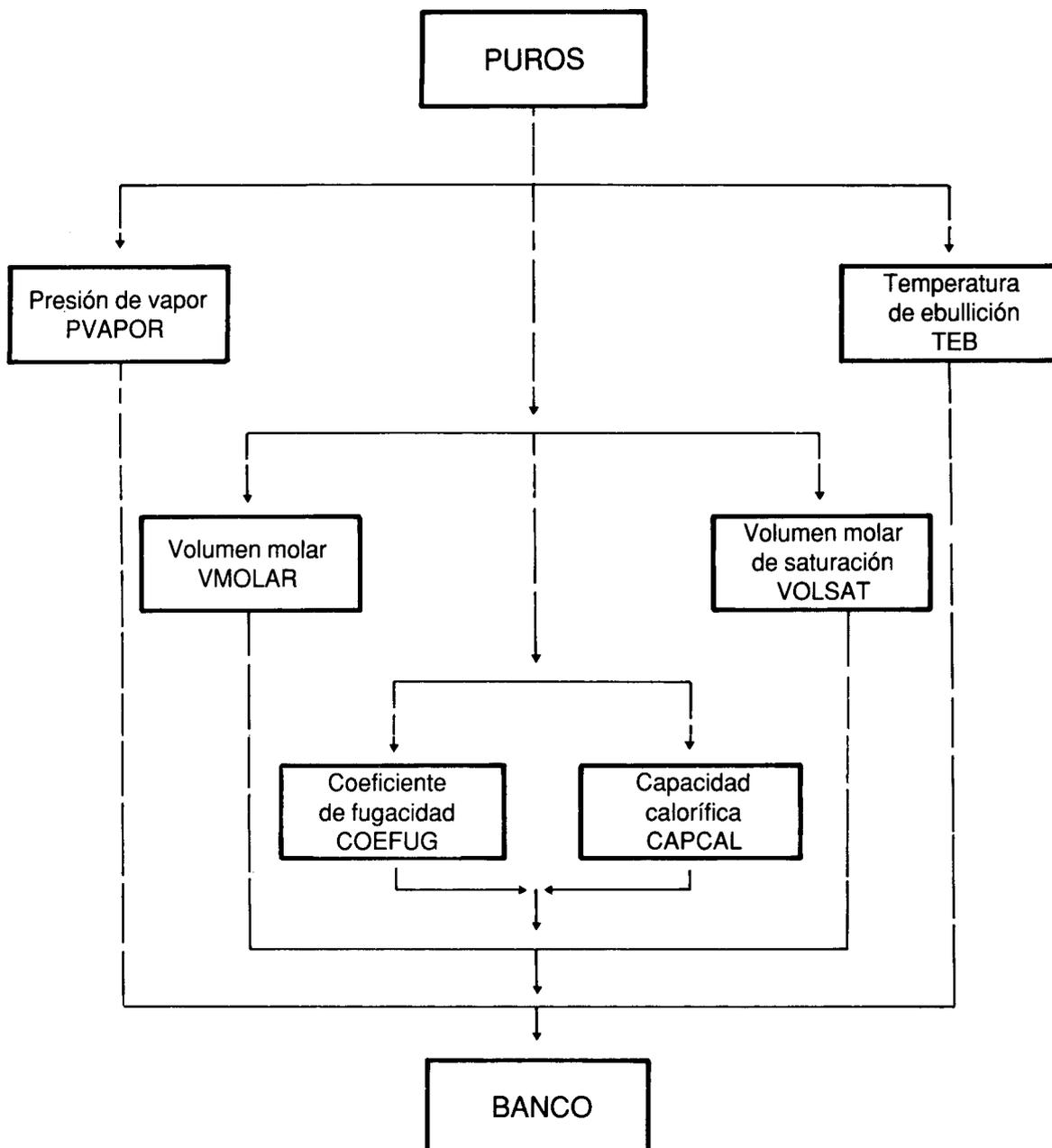


DIAGRAMA 2. Diagrama jerárquico puros

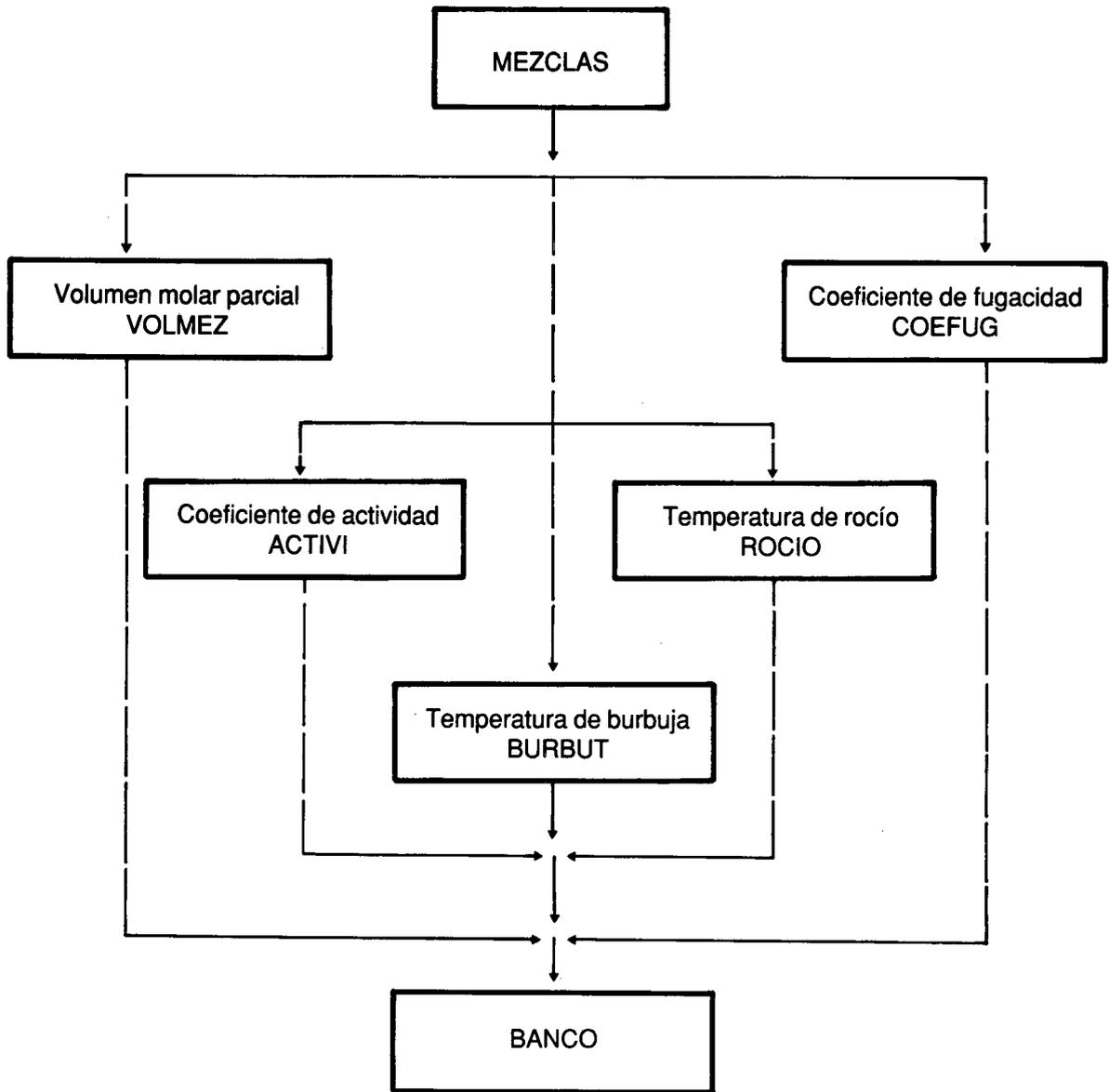


DIAGRAMA 3. Diagrama jerárquico mezclas

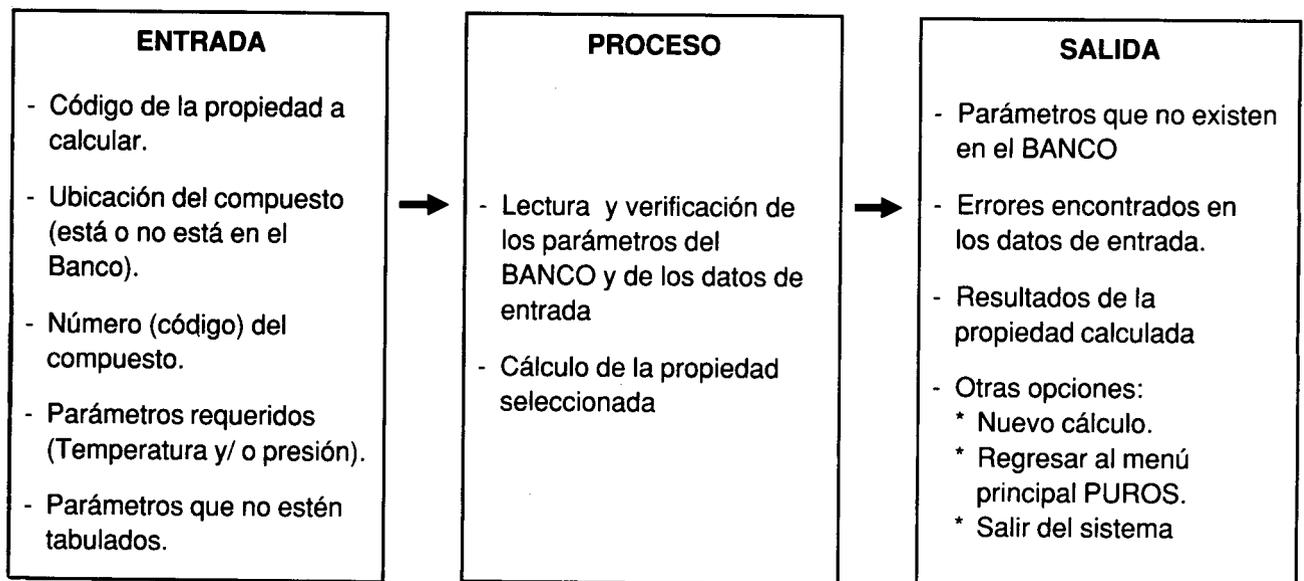


DIAGRAMA 4. Diagrama E/ P/ S Puros

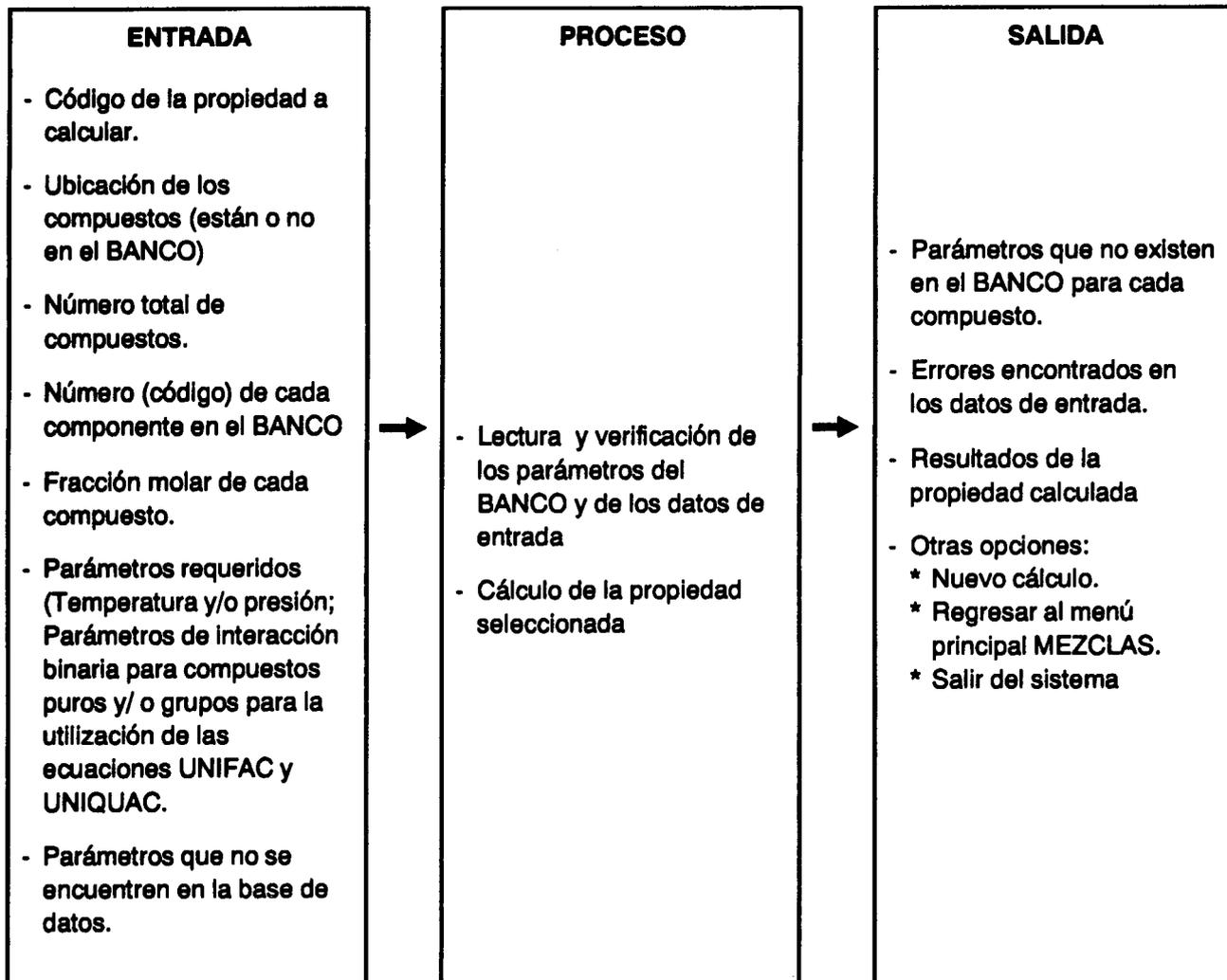


DIAGRAMA 5. Diagrama E/ P/ S Mezclas

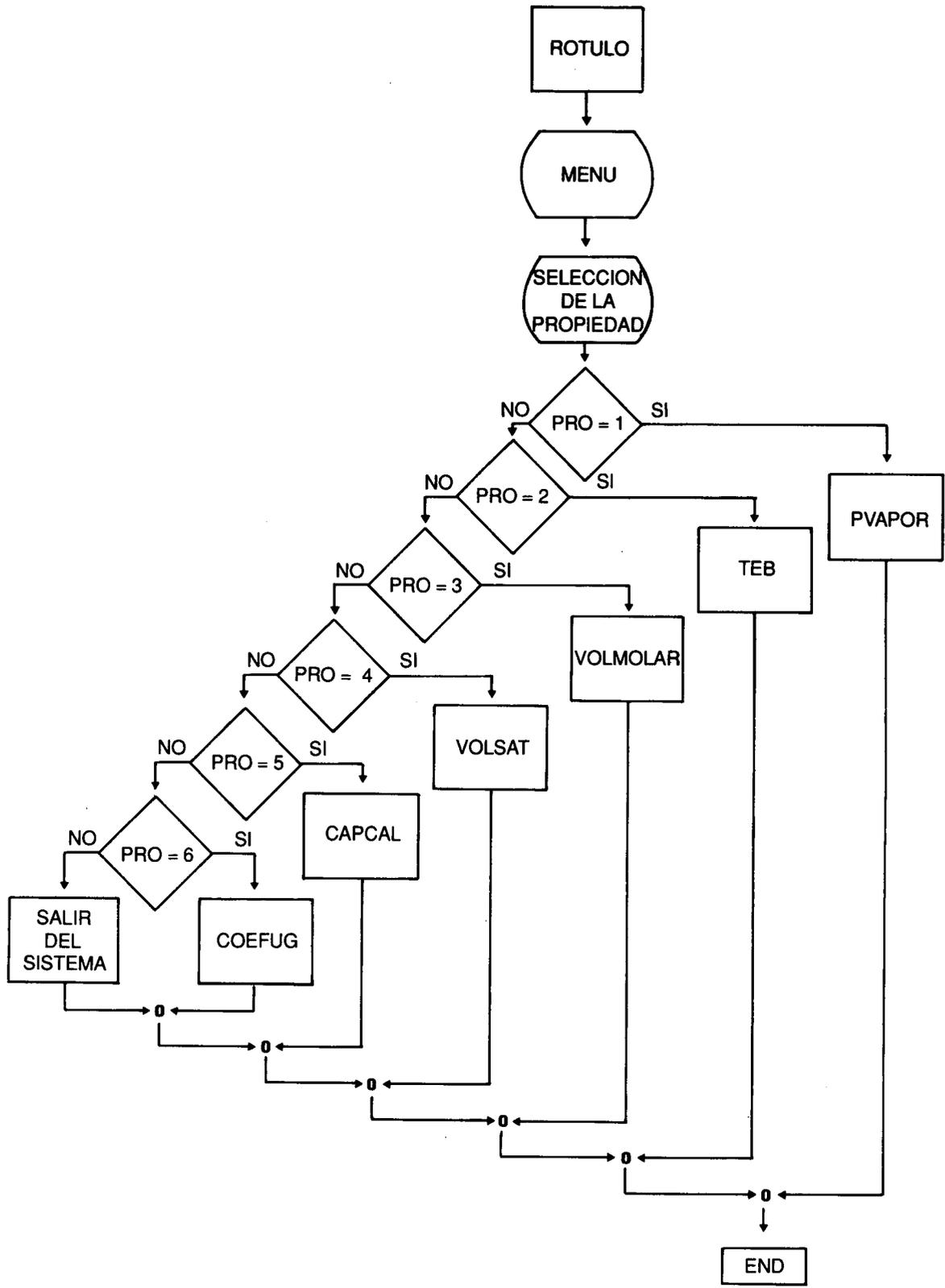


DIAGRAMA 6. Diagrama principal puros

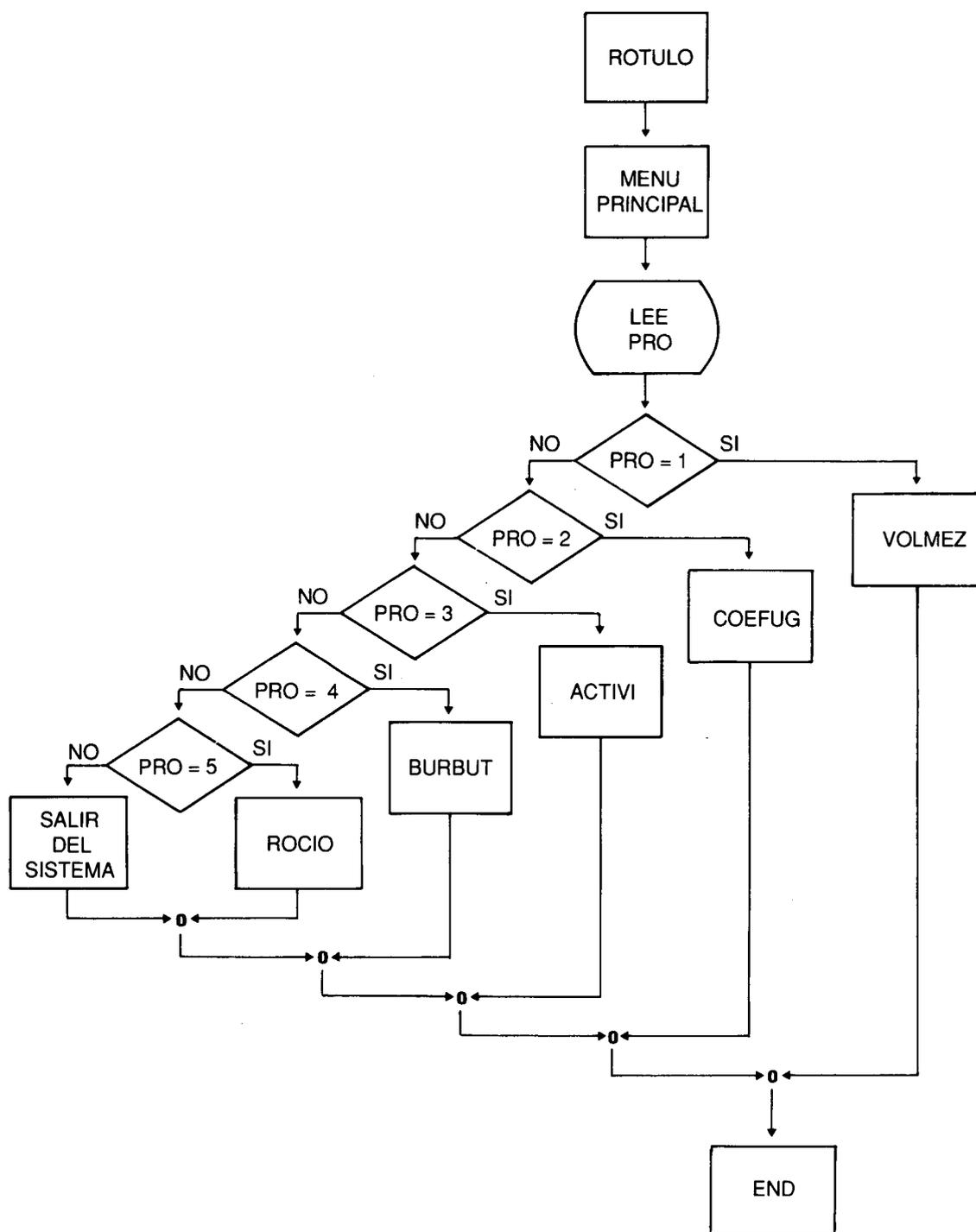


DIAGRAMA 7. Programa principal mezclas

Los diagramas 4 y 5 muestran las operaciones y procesos E/ P/S (Entrada, Proceso y Salida), de acuerdo con la técnica HIPO (Hierachy, Input, Process, Output) y permiten al usuario conocer qué información debe suministrar al sistema, qué cálculos se efectúan y cuáles son los resultados que va a obtener, según lo que se procesa internamente, Los diagramas 6 y 7 presentan el flujo de

información correspondiente a los menús principales, en los cuales el usuario elige la propiedad que desea simular.

### EJEMPLOS

A continuación se presentan algunos ejemplos, comparando los resultados que simula DANAE con aquellos datos de origen experimental reportados en la literatura.

- |     |   |  |
|-----|---|--|
| i   | Presión de vapor                                      |  |
|     | Sistema:  | etilbenceno  |
|     | Condiciones:  | T= 460 K   |
|     | Valor experimental:                                   | 3.325 bar  |
|     | Valor simulado (ecuación de Wagner):                  | 3.321 bar  |
| ii  | Temperatura de ebullición.                            |  |
|     | Sistema:  | isopropanol  |
|     | Condiciones:  | P=16.16 bar  |
|     | Valor experimental:                                   | 450 K  |
|     | Valor simulado (ecuación de Wagner):                  | 449.8 K  |
| iii | Volumen molar   |  |
|     | Sistema:  | diclorodifluorometano  |
|     | Condiciones:  | T=366.5 K; P=20.67 bar   |
|     | Valor experimental:                                   | 1109 cc/gmol   |
|     | Valor simulado (ecuación de Van Der Waals):           | 1176 cc/gmol   |
|     | Valor simulado (ecuación de Soave):                   | 1094 cc/gmol   |
|     | Valor simulado (ecuación de Peng-Robinson):           | 1120 cc/gmol   |
| iv  | Volumen molar de saturación                           |  |
|     | Sistema:  | isobutano  |
|     | Condiciones:  | T= 300 K   |
|     | Valor experimental:                                   | $V_l = 105.9 \text{ cc/gmol}$ ; $V_g = 6139.4 \text{ cc/gmol}$ |
|     | Valor simulado:                                       | $V_l = 106.3 \text{ cc/gmol}$ ; $V_g = 6139.4 \text{ cc/gmol}$ |
| v   | Capacidad calorífica                                  |  |
|     | Sistema:  | cis-2-buteno en fase líquida                                   |
|     | Condiciones:  | T = 349.8 K  |
|     | Valor experimental:                                   | 152.7 J/gmol K   |
|     | Valor simulado (ecuación de Rowlinson-Bondi):         | 140.8 J/gmol K   |
| vi  | Coefficiente de actividad                             |  |
|     | Sistema:  | 1. acetona; 2. n-pentano                                       |
|     | Condiciones:  | P = 1 at; T = 307 K; $x_1 = 0.047$                             |
|     | Valor experimental:                                   | $\gamma_1 = 4.41$ ; $\gamma_2 = 1.11$                          |
|     | Valor simulado (con modelo UNIQUAC):                  | $\gamma_1 = 4.97$ ; $\gamma_2 = 1.00$                          |
|     | Valor simulado (con método UNIFAC):                   | $\gamma_1 = 4.93$ ; $\gamma_2 = 1.00$                          |
| vii | Composición de equilibrio a la temperatura de burbuja |  |
|     | Sistema:  | 1. etanol; 2. acetato de etil                                  |
|     | Condiciones:  | P = 1.013 bar  |
|     | Valor experimental:                                   | $y_1 = 0.288$  |
|     | Valor simulado:                                       | $y_1 = 0.280$  |

## BANCO BIBLIOGRAFICO

Complementariamente DANAЕ cuenta con un banco de 180 referencias de artículos especializados, las cuales pueden adquirirse si se solicita. Cada referencia indica: el autor o autores y título completo del artículo; y el nombre, volumen, número, año y páginas inicial y final de la revista. Estos artículos constituyen una ayuda valiosa del tema que se trata. El banco puede consultarse por autor, título del artículo o nombre de la revista.

## CONCLUSIONES

Dentro de la evolución de la ingeniería química se presentan dos características importantes: de una parte, se promueve el desarrollo de nuevos modelos matemáticos que lleven a una mayor exactitud en la estimación de propiedades fisicoquímicas; y de otra parte, la solución de tales modelos debe sistematizarse para adaptarla a

métodos computacionales, teniendo en cuenta que el computador es una herramienta de uso generalizado en el mundo moderno.

DANAЕ es un sistema de fácil acceso y puede emplearse en diferentes niveles: para consulta bibliográfica o de constantes de compuestos; y para estimar propiedades de compuestos puros y de mezclas, donde estén determinadas sus condiciones. El sistema permite su actualización y ampliación, para disponer de intervalos de aplicación más precisos en los modelos implementados, así como para incluir modelos que permitan estimar propiedades de compuestos de tipo polar o electrolitos.

DANAЕ, conformado por BANCO y los módulos de PUROS y MEZCLAS, se encuentra disponible en diskettes de 5<sup>1</sup>/<sub>4</sub> y 3<sup>1</sup>/<sub>4</sub> pulgadas, los cuales pueden consultarse y utilizarse fácilmente en equipos IBM, compatibles o aquellos que dispongan del correspondiente emulador.

## BIBLIOGRAFIA

Anderson, T. F., *et al* (1978). Application to the UNIQUAC equation to calculation of multicomponent phase equilibria. I. vapor-liquid equilibria. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 17 (4), p 552-561.

Balzhiser, R. *et al* (1984). Termodinámica química para ingenieros. Prentice Hall, p 375-380, 391-397, 402-406.

Chang, T. *et al* (1983). Use of the Soave modification of the Redlich-Kwong equation of state for phase equilibrium calculation. Systems containing methanol. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 22 (3), p 465-469.

Fredenslund, A. *et al* (1977). Computerized design of multicomponent distillation columns using the UNIFAC group contribution method for calculation of activity coefficient. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 16(4), p 450-462.

Fuller, G. G. (1976). A modified Redlich Kwong equation of state capable of representing the liquid state. *Ind. Eng. Chem. Fund.* 15 (4), p 254-257.

Gmehling, J. *et al* (1982). Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension 2. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 21 (1), p 118-127.

Hougen, R. *et al* (1964). Principios de los procesos químicos. I. Balances de materia y energía. Reverté, p 261-263.

Levine, I. (1981). Fisicoquímica. McGraw Hill, p 138, 147, 159-161.

Lin, Ch. *et al* (1980). Estimation of partial molar volumen and fugacity coefficient of components in mixtures from the Soave and Peng-Robinson equations of state. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 19(1), p 51-59.

Macedo, E. A. *et al* (1983). Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension 3. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 22 (4), p 676-678.

Magnussen, T. *et al* (1981). UNIFAC parameter table for the prediction of liquid-liquid equilibria. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 20(2), 331-340.

Malanowsky, S. *et al* (1981). Simultaneous representation of binary VLE and LLE and excess enthalpy data using the UNIQUAC model. *Chem. Eng. Sci.* 36 (10), p 1727-1730.

Peng, D. *et al* (1976). A new two constants equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fund.* 15 (1), p 59-64.

Prausnitz, J. M. *et al* (1968). Computer calculations for high pressure vapor-liquid equilibria. Prentice Hall, p 20-21.

Prausnitz, J. M. *et al* (1979). Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria. Prentice Hall, p 110-120, 145-149, 189-202, 290-292, 299-302, 308-312, 326-332.

Mutis, O. *et al* (1989). Sistema interactivo para la estimación de propiedades fisicoquímicas vía microcomputador. Proyecto de Grado, Universidad Nacional de Colombia, p 1-4, 85-86, 88-89, 91-92, 203-208.

Reid, R. C. *et al* (1987). The properties of gases and liquids. McGraw Hill, p 42-47, 50-52, 57-66, 82-84, 95-103, 136-145, 205-218, 241-259, 283-290, 311-322, 656-732.

Rivera, M. B. *et al* (1984). Desarrollo e implementación de programas por computador para la estimación de propiedades fisicoquímicas de sistemas multicomponentes. Proyecto de Grado, Universidad Nacional de Colombia, p 27-52, 58-78, 121-150.

Skjold, J. S. *et al* (1982). On the concentration dependence of the UNIQUAC-UNIFAC models. *Chem. Eng. Sci.* 37 (1), p 99-111.

Skjold, J. S. *et al* (1980). On the temperature dependence of the UNIQUAC-UNIFAC models. *Chem. Eng. Sci.* 35 (12), p 2389-2403.

Schotte, W. (1984). Temperature dependence of the UNIQUAC parameters. *Chem. Eng. Sci.* 39 (1), p 190-192.

Tarakad, R., *et al* (1979). Comparison of eight equations of state to predict gas-phase density and fugacity. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 18 (4), p 726-739.