

Complemento en MS. Excel® para consulta de propiedades termodinámicas de sustancias puras.

Luis Alejandro Forero G^{*†}, Jorge Alberto Velásquez J^{*}

^{*}Universidad Pontificia Bolivariana, Cq. 1 #70-01, of. 11-259, Medellín, Colombia,
^{**}Filiación Institucional Autor 2

Recibido ## Mes año; aceptado ## Mes año
Disponible en línea: ## Mes año

Resumen: Los datos de las propiedades termodinámicas de sustancias puras se encuentran dispersos en la literatura y en algunos casos están incompletos, haciendo imposible la simulación de procesos químicos. En este artículo se muestra la metodología para la construcción de una base de datos de propiedades termodinámicas para 523 sustancias puras. Con la información recopilada y estimada en algunos casos, se diseña y se ilustra el uso de un complemento en MS. EXCEL® que permite el acceso fácil y rápido a dichas propiedades. *Copyright © 2008 UPB.*

Abstract: Pure substance properties data are disperse and incomplete in some cases, it makes difficult chemical processes simulation. In this paper it is shown a methodology to build a 523 pure substance thermodynamical properties data base. Based on out-coming information, it is designed and illustrated the use of a MS. Excel add-in, which allows an easy and quick access to those properties.

Keywords: Data Base, Thermodynamical properties, pure substance, MS Excel®

1. INTRODUCCIÓN

En el ámbito de la ingeniería química el planteamiento y la solución de los balances de materia y energía de un proceso, juegan un papel fundamental en el diseño, evaluación y optimización del mismo. Las expresiones de dichos balances implican el cálculo de propiedades termodinámicas como: temperatura, presión, entalpía, entropía, coeficientes de fugacidad entre otras, con las cuales se puede construir y resolver un sistema de ecuaciones que

describe matemáticamente el comportamiento del proceso. Para el cálculo de dichas propiedades existen múltiples modelos entre los que se destacan: La ecuación de estado (*EoS del inglés Equation of State*) de Peng-Robinson (Peng y Robinson, 1976) y la EoS de Patel-Teja (Patel y Teja, 1982) y el modelo de actividad NRTL (Renon y Prausnitz, 1968). En los tres modelos el punto de partida para el cálculo de propiedades de mezclas es la sustancia pura y sus parámetros. Para la EoS de Peng-Robinson, es necesario contar con la temperatura crítica (T_c), la presión

[†] Autor al que se le dirige la correspondencia:

Tel. (+4) 4159015 ext 9581, fax #####.

E-mail: forerogaviria@yahoo.com (Luis Alejandro Forero Gaviria).

crítica (P_c) y el factor acéntrico (Ω) de las sustancias involucradas en el proceso. Para la EoS de Patel –Teja, se necesitan T_c y P_c más dos parámetros particulares del modelo y propios de cada sustancia F y ζ_c . En el caso del modelo de actividad son necesarias: una ecuación para la presión de vapor y una expresión para la predicción de volúmenes de líquidos saturados. Para todos los modelos es imprescindible contar con una expresión para la capacidad calorífica del gas ideal. Finalmente se deben conocer las entalpías y entropías de formación en el estado referencia elegido, para cuando el proceso involucre reacciones químicas.

Actualmente en la Universidad Pontificia Bolivariana, se cuenta con dos paquetes termodinámicos: Termo PR-NRTL® que trabaja con los modelos de Peng-Robinson y NRTL y Termo PTPR que trabaja con la EoS de Patel-Teja. Estas herramientas de fácil manejo y acceso, permiten el cálculo de propiedades termodinámicas en el ambiente de MS Excel®, una vez el usuario suministre los parámetros del modelo a emplear y las propiedades de estado necesarias para determinar las demás propiedades que permiten resolver los balances de materia y energía. Sin embargo la información de los parámetros de las sustancias, se encuentra dispersa en la literatura y en algunos casos incompleta.

A través de este artículo, se da solución a este problema, mediante la siguiente estrategia: En la sección 2 se describe la metodología seguida para la recopilación y en algunos casos determinación de las propiedades de las sustancias. La sección 3 describe el diseño del software creado en Visual Basic para Aplicaciones (*VBA del inglés Visual Basic for Applications*). La sección 4 muestra e ilustra el uso del complemento en MS. Excel®. Finalmente se presentan las conclusiones con respecto al proyecto.

2. METODOLOGIA

Se construye una base de datos para 523 sustancias, donde se incluyen representantes de las siguientes familias químicas: Hidrocarburos, Alcoholes, Aminas, Cetonas, Éteres, Esteres, Ácidos Carboxílicos, Nitrilos, Fenoles y Misceláneos. Para cada propiedad se recogen o

determinan los datos, como se describe a continuación:

2.1. Constantes para la ecuación de presión de saturación para el modelo de Actividad NRTL.

El modelo de actividad, utiliza como expresión para determinar el equilibrio de fases, la ley de Raoult modificada (Elliot y Lira, 1999). Esta ley requiere una expresión para la presión de saturación de las sustancias puras. El paquete termodinámico Termo PR-NRTL®, utiliza la ecuación de Wagner (Reid *et al.*, 1987), que tiene la expresión:

$$\ln\left(\frac{P_s}{P_c}\right) = \frac{A\tau + B\tau^{1.5} + C\tau^3 + D\tau^6}{1 - \tau} \quad (1)$$

$$\text{Con } \tau = 1 - \frac{T}{T_c}$$

Donde:

T : Temperatura absoluta en K, a la cual se desea conocer la presión de saturación.

T_c : Temperatura crítica de la sustancia.

P_s : Presión de saturación de la sustancia.

P_c : Presión crítica de la sustancia.

A, B, C, D : Constantes de Wagner.

Para muchas de las sustancias incluidas en la base de datos, las constantes de Wagner están reportadas en la literatura (Reid *et al.*, 1987). Las sustancias cuyos valores no están disponibles, se someten al siguiente procedimiento:

- Búsqueda de un modelo para la presión de saturación con sus respectivas constantes para la sustancia en cuestión. En primera instancia se recurre al modelo de Antoine (Reid *et al.*, 1987). Las constantes de este modelo se consultan en diferentes fuentes (Reid *et al.*, 1987, NIST, 2008). Cuando no se dispone de constantes de Antoine, se emplea la correlación del centro de información de investigación en ingeniería química (*CHERIC del inglés Chemical Engineering*

Research Information Center) disponible en línea CHERIC (2008).

Ecuación de Antoine

$$\ln P_s = A + \frac{B}{T + C} \quad (2)$$

Donde P_s es la presión de saturación en kPa y A, B y C son las constantes de Antoine.

Ecuación del CHERIC

$$\ln P_s = A \ln(T) + \frac{B}{T} + C + DT^2 \quad (3)$$

Donde A, B, C y D son las constante de la correlación, particulares para cada sustancia.

- Una vez conocido el modelo (2 o 3) para la sustancia, se generan datos de presión de saturación a partir de datos de temperatura. Esta última se varía en el intervalo de validez del modelo empleado, el cual está disponible para cada sustancia y para cada modelo.

- Finalmente se estiman las constantes de (1), empleando una regresión no lineal con el método de mínimos cuadrados (Chapra y Canale, 1999).

Para optimizar el procedimiento, se clasifican las sustancias de acuerdo al modelo y luego con ayuda de VBA, se construyen softwares en MS EXCEL® que transforman el modelo conocido al modelo de Wagner, entregando las constantes A, B, C y D.

2.2. Constantes para el cálculo de volúmenes de líquidos saturados para el modelo de Actividad NRTL.

El modelo de actividad, para el cálculo de volúmenes de mezclas líquidas utiliza el modelo de solución ideal para el volumen (Elliot y Lira, 1999). El paquete termodinámico PR-NRTL® emplea como modelo para el volumen de líquidos saturados de sustancias puras una ecuación del tipo Rackett disponible en el simulador de procesos químicos HYSYS®, la cual tiene la forma:

$$v = \frac{b^{[1+(1-T/c)^d]}}{a} \quad (4)$$

Donde v es el volumen molar del líquido saturado en $m^3/kmol$, T la temperatura en K y a, b, c y d son las constantes de Rackett.

Para las 523 sustancias que hacen parte de la base de datos, los valores de las constantes de Rackett, se encuentran disponibles en HYSYS®.

2.3. Temperaturas críticas, Presiones críticas y Factores acéntricos

Para la gran mayoría de sustancias, estas propiedades se encuentran reportadas en la literatura (Reid *et al.*, 1987). Otras se consultan en el banco de datos de propiedades termofísicas coreano CHERIC (2008) disponible en línea.

Algunos factores acéntricos no se encuentran reportados en las fuentes utilizadas. Sin embargo estos se calculan a partir de su definición (Elliot y Lira, 1999) que establece:

$$\Omega = -1 - \log_{10} \left(\frac{P_s}{P_c} \right)_{T_r=0.7} \quad (5)$$

Donde:

Ω : Factor acéntrico de la sustancia

$\left(\frac{P_s}{P_c} \right)_{T_r=0.7}$ es la presión de saturación reducida,

evaluada a una temperatura reducida, $T_r = \frac{T}{T_c} = 0.7$.

La presión de saturación reducida se evalúa utilizando (1).

2.4. Constantes de la ecuación de estado de Patel-Teja (F y ζ_c)

La EoS de Patel-Teja, utiliza como parámetros: T_c , P_c y dos parámetros para cada sustancia (F y ζ_c). Esta ecuación se debe usar cuando el proceso involucre sustancias de naturaleza polar en fase líquida.

Los dos últimos parámetros se encuentran reportados tan solo para 38 sustancias en el

artículo original (Patel y Teja, 1982), razón por la cual esta EoS no es muy utilizada, a pesar de presentar ventajas en la predicción de propiedades sobre otras EoS. Sin embargo, estos parámetros se pueden determinar una vez se tengan datos experimentales o modelos para presiones de saturación y volúmenes de líquido saturado. Al no disponer de datos experimentales para las 523 sustancias, pero contar con los modelos confiables de Wagner (1) y Rackett (4), se diseña un procedimiento para la predicción de F y ζ_c para las sustancias de la base de datos, resumido de la siguiente manera:

- A partir de los modelos (1) y (4), para una sustancia dada se generan 200 ternas de datos de presiones de saturación, volúmenes de líquidos saturados y temperatura, dentro del intervalo de aplicación de ambos modelos.
- Con ayuda de una herramienta de optimización (SOLVER) en MS. EXCEL®, se obtienen los valores de F y ζ_c que minimizan los errores relativos tanto de las presiones de saturación como de los volúmenes de líquidos saturados a lo largo del intervalo predicho de la línea líquido-vapor.

Al igual que en el caso de (1) se crea un software, al cual se alimentan los parámetros de (1) y (2) para las 523 sustancias y que entrega los parámetros de la EoS.

2.5. Constantes de Bureš

La ecuación de Bureš, para la capacidad calorífica a presión constante C_p utiliza tan solo tres parámetros, tiene un origen teórico y además es adecuada para extrapolar a altas y bajas temperaturas (Bureš 1986). La ecuación tiene la forma:

$$C_p = a + b \cdot \left(\frac{c}{T}\right)^2 \frac{e^{-c/T}}{\left(1 - e^{-c/T}\right)^2} \quad (6)$$

Donde a , b y c se conocen como las constantes de Bureš. Para este modelo, los valores de las constantes se encuentran disponibles en la literatura (Henaó, 2006).

2.6. Entalpías de Formación y Entropías de Formación

La entalpía de formación ΔH° , se encuentra reportada en la literatura (Reid *et al.*, 1987) o disponible en el software HYSYS®. La entropía de formación, se calcula a partir de datos de la energía libre de Gibbs de Formación ΔG° , pues la definición de la energía libre de Gibbs establece: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ (7)

Donde:

ΔG° Energía libre de Gibbs de formación reportada en la literatura (Reid *et al.*, 1987) o calculable a 298.15 K a partir del modelo del simulador de procesos químicos HYSYS®.

T igual a 298.15 K, temperatura a la que se calcula la entropía de formación.

ΔS° Entropía de formación de la sustancia.

3. DISEÑO DEL SOFTWARE

Al recopilar toda la información consultada y estimada de acuerdo con la metodología, se guarda toda en un libro de MS EXCEL® y se decide crear un software tipo complemento, pues a pesar de tener toda la información disponible, la búsqueda en el libro resulta tediosa y puede fácilmente conducir a errores de cálculo. El software solicita al usuario ingresar las sustancias con las que va a trabajar, siempre y cuando estas se encuentren en la base de datos. Como resultado, se exportan al libro de trabajo de MS EXCEL® las constantes elegidas.

Todo el software se construye en lenguaje de programación de VBA, utilizando funciones de MS EXCEL® en el código. La programación se realiza en un libro habilitado para macros y finalmente se procede a la etapa de conversión a complemento de MS Excel®. En la tabla 1 se muestra en resumen el software creado.

Tabla 1. Resumen Software Base de Datos

4. PRESENTACIÓN DEL SOFTWARE

A continuación, se ilustra y se explica, como funciona el software. Este trabaja a través de tres formularios principales que se describen así:

4.1. Presentación

Este formulario ver Fig.1 permite acceder a tres formularios más.

Figura 1. Formulario presentación Software Base de Datos.



Este formulario, cuenta con los siguientes botones:

- **Comenzar:** botón de comando mediante el cual el usuario pasa al formulario de selección de sustancias de trabajo.
- **Créditos:** Botón de comando mediante el cual se accede a los créditos del software.
- **Ayuda:** Botón de comando que carga el formulario de ayuda del software.
- **Salir:** Botón de comando que permite abandonar el software en caso de ser abierto por equivocación o porque simplemente el usuario lo desea.

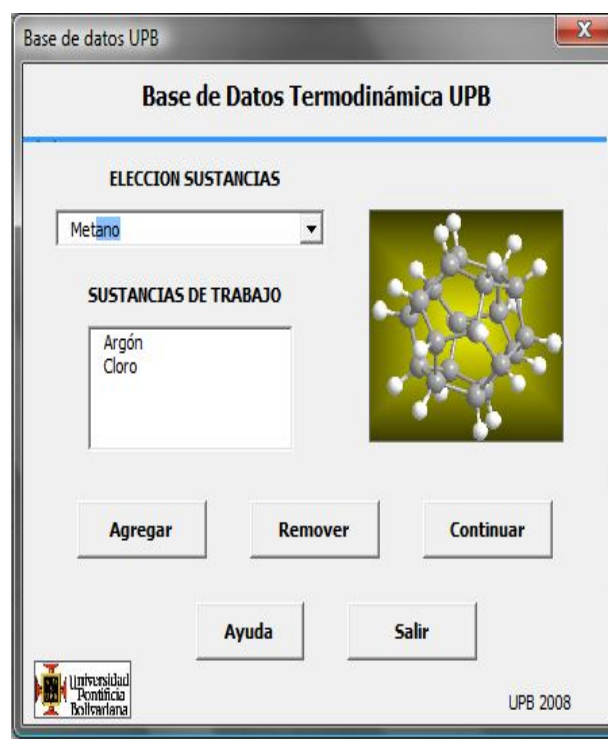
4.2. Ingreso de Sustancias

En este formulario ver Fig. 2, el usuario elige las sustancias con las que va a trabajar de entre las

Nombre	Tipo	Entradas	Salidas
Base de Datos	Complemento MS EXCEL® 2003	Sustancias de Trabajo	Propiedades elegidas por el usuario
			Opciones (Tc, Pc, Omega, Wagner, Rackett, Bures, Patel-Teja, Entalpía Formación, Entropía de Formación)

523 sustancias totales que componen la base de datos.

Figura 2. Formulario Ingreso de sustancias del Software Base de Datos.



El formulario está formado por los siguientes elementos:

- **Cuadro combinado elección de sustancias:** en este, el usuario va digitando el nombre del compuesto de interés. Al mismo tiempo el programa muestra la coincidencia más cercana entre los compuestos de la base de datos y el que el usuario se encuentra digitando.

- Cuadro de lista *sustancias de trabajo*: En este cuadro de lista se guardan las sustancias que el usuario elige. El número de sustancias de trabajo va estar dado entre 1 y 523.
- Botón *Agregar*: Botón de comando, con el cual una vez el usuario, encuentra la sustancia de interés en el cuadro combinado, agrega la misma al cuadro de lista *sustancias de trabajo*.
- Botón *Remover*: Permite al usuario remover alguna sustancia agregada por error a las sustancias de trabajo.
- Botón *Continuar*: Una vez se han elegido las sustancias de trabajo, este botón permite pasar al formulario de selección de constantes. Este comando permite al usuario arrepentirse y volver al formulario de elección de sustancias.
- Botón *Ayuda*: Comando que permite acceder al formulario de ayuda del software.
- Botón *Salir*: Botón de comando que permite al usuario abandonar el programa en caso de no querer continuar.

4.3. Constantes

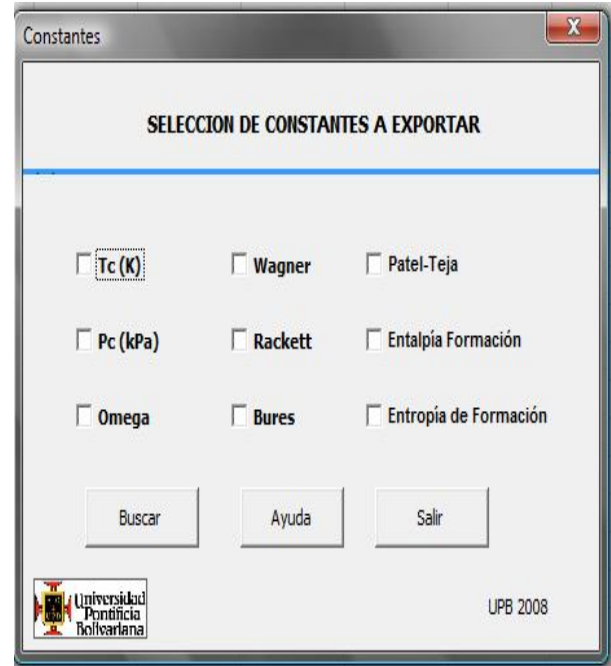
El formulario de selección de constantes ver Fig. 3, permite al usuario, elegir las propiedades que necesita para resolver su problema y que serán exportadas al libro de MS EXCEL®.

Constantes está formado básicamente por casillas de verificación, mediante las cuales el usuario, determina la o las propiedades a exportar. También cuenta con tres botones de comando. Todo el formulario se describe así:

- *T_c (K)*: Casilla que busca en la base de datos las temperaturas críticas en escala absoluta K.
- *P_c (kPa)*: Casilla que busca en la base de datos las presiones críticas en kPa.
- *Omega*: Casilla para buscar los factores acéntricos.
- *Wagner*: Casilla que busca las constantes de (1).
- *Rackett*: Casilla de búsqueda, para las constantes de (2).
- *Bures*: Casilla que permite exportar las constantes de (4).

- *Pate l-Teja*: Casilla para buscar los parámetros F y ζ_c de la EoS de Patel – Teja.
- *Entalpía de Formación*: Casilla para buscar las entalpías de formación.
- *Entropía de Formación*: Casilla que permite la búsqueda de las entropías de formación.

Figura 3. Formularios Constantes del Software Base de Datos.



- Botón *Buscar*: Comando que verifica las casillas seleccionadas por el usuario y exporta las constantes correspondientes a la hoja activa de MS EXCEL® y finalmente sale del software.
- Botón *Ayuda*: Comando que carga el formulario de ayuda del software.
- Botón *Salir*: Botón que sale del software sin exportar constantes a la hoja de cálculo.

4.4. Entrega de Resultados

Una vez el usuario, da *click* en el botón *Buscar*, el software exporta las constantes seleccionadas, para las sustancias de trabajo, en la parte superior de la hoja activa. Ver Fig. 4

Figura 4. Entrega de Resultados del Software Base de Datos

B	C	D	E	F	G	H	I	J
No.	Sustancia	Tc (K)	Pc (kPa)	F	ζ_c	Bures ¹	Bures ²	Bures
1	Argón	150.8	4870	0.466113	0.328	20.78	0.09	4225.659
2	Agua	647.3	22120	0.718303	0.275	33.73	14.59	2913.81

Las constantes se exportan en el orden adecuado, para trabajar con las diferentes funciones de los paquetes termodinámicos.

5. CONCLUSIONES

El software desarrollado, es de fácil manejo y necesita tiempos de ejecución cortos.

El programa permite la integración con los paquetes termodinámicos, disminuyendo el tiempo en la solución de problemas de simulación.

Mediante el software es posible realizar simulaciones rigurosas cuando el proceso involucre sustancias polares en fase líquida.

REFERENCIAS

- Bureš, M. (1986) A nonlinear equation describing the molar heat capacities of gases as a function of temperature. *International Chemical Engineering*, **26**, p. 160-164.
- Chapra, S.C. (1999). *Métodos numéricos para ingenieros* Editorial McGraw-Hill, México D.F.
- CHERIC (2008). Base de Datos en línea, en *Korea thermophysical properties data bank*, [<http://www.cheric.org/research/kdb/>], consultado en 2008-05-10.
- Elliot, J.R. y C.T. Lira (1999). *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics* capítulo 11. Editorial Prentice Hall, Upper Saddle River
- Henao, C.A. (2006). *Simulación y evaluación de procesos químicos*. Editorial UPB, Medellín.
- NIST (2005). Libro del Web de Química del NIST, en *Base de Datos de referencia estándar del NIST número 69*, [<http://webbook.nist.gov/chemistry/>], consultado en 2008-05-10.
- Patel, N.C. y A. S. Teja (1982). A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. *Chemical Engineering Science*, **37**: 463-473.

Peng, D.Y. y D. B. Robinson (1976). A new two constant equation of state. *Industrial chemical engineering fundamentals*, **15**: 59.

Reid, R.C., J.M. Prausnitz y B.E. Poling (1987). *The properties of gases and liquids* Appendices A. Editorial McGraw-Hill, New York.

Renon, H. y J. M. Prausnitz (1968). Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, **14**, p. 135-144.

SOBRE LOS AUTORES

Luis Alejandro Forero G

Joven Investigador Colciencias-UPB, Ingeniero Químico de la UPB. Docente de cátedra Termodinámica I y Termodinámica II de la Facultad de Ingeniería Química de UPB. Áreas de interés investigativo: Termodinámica y Simulación de procesos.

Jorge Velásquez J.

Profesor Titular de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Pontificia Bolivariana. Ingeniero Químico de la Universidad Pontificia Bolivariana. Maestro en Ciencias Forestales, graduado de la Universidad de Guadalajara. Doctor en Ingeniería Química de la Universitat Rovira i Virgili. Áreas de interés investigativo: Pulpa y Papel, Simulación de procesos químicos.