



14
2ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
"ZARAGOZA"**

**"EVALUACION DE LA PRESION DE VAPOR
DE COMPUESTOS PUROS MEDIANTE
ECUACIONES CUBICAS DE ESTADO".**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A :

LUIS RAMON MONCAYO FERNANDEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

		Pág.
CAPITULO I	INTRODUCCION	1
CAPITULO II	PREDICION DE PROPIEDADES	2
	2.1 Introducción	2
	2.2 Presión de vapor	5
	2.3 Importancia de la presión de vapor	9
	2.4 Determinación experimental de la presión de vapor	9
	2.5 Presión de vapor de compuestos puros	10
	2.6 Correlaciones convencionales	12
	2.6.1 Ecuaciones para estimar la presión de vapor	12
	2.6.2 Ecuaciones reducidas	12
	2.6.3 Ecuaciones semireducidas	21
	2.6.4 Ecuaciones no reducidas	22
	2.7 Ecuaciones de estado	25
CAPITULO III	ECUACIONES CUBICAS DE ESTADO	32
	3.1 Introducción	32
	3.2 Ecuación de Redlich y Kwong	33
	3.2.1 Antecedentes	33
	3.2.2 Fundamento	34
	3.2.3 Algoritmo	37
	3.2.4 Alcances y limitaciones	38
	3.3 Ecuación de Soave	39
	3.3.1 Antecedentes	39

	Pág.
3.3.2 Fundamento	40
3.3.3 Algoritmo	44
3.3.4 Alcances y limitaciones	45
3.4 Ecuación de Peng y Robinson	46
3.4.1 Antecedentes	46
3.4.2 Fundamento	48
3.4.3 Algoritmo	51
3.4.4 Alcances y limitaciones	53
3.5 Ecuación de Schmidt y Wenzel	53
3.5.1 Antecedentes	53
3.5.2 Fundamento	54
3.5.3 Algoritmo	62
3.5.4 Alcances y limitaciones	63
3.6 Ecuación de Patel y Teja	54
3.6.1 Antecedentes	54
3.6.2 Fundamento	65
3.6.3 Algoritmo	70
3.6.4 Alcances y limitaciones	71
3.7 Ecuación de Mathias	72
3.7.1 Antecedentes	72
3.7.2 Fundamento	73
3.7.3 Algoritmo	75
3.7.4 Alcances y limitaciones	75
3.8 Ecuación de Soave P.	76
3.8.1 Antecedentes	76

	Pág.
3.8.2 Fundamento	77
3.8.3 Algoritmo	83
3.8.4 Alcances y limitaciones	84
CAPITULO IV ANALISIS DE RESULTADOS	86
CAPITULO V CONCLUSIONES	110
CAPITULO VI BIBLIOGRAFIA	112
Apendice A	114
Apendice B	122

CAPITULO I

I N T R O D U C C I O N

Una de las propiedades termodinámicas que más importancia representa para el ingeniero químico es la presión de vapor. Se pueden obtener datos experimentales de presión de vapor recurriendo a diversas fuentes pero para cálculos de ingeniería en los que se necesite este dato lo más práctico y funcional es obtenerlo a partir de correlaciones ó ecuaciones. En el presente trabajo se analizará en forma profunda y comparativa la evaluación de la presión de vapor de compuestos puros mediante el uso de ecuaciones cúbicas de estado.

Asímismo se hará una revisión de las correlaciones empíricas basadas en la ecuación de Clapeyron y que son otra alternativa para el cálculo de la presión de vapor. Se determinará qué ventajas ó desventajas presentan estas con respecto a las ecuaciones cúbicas de estado.

Para tales efectos se seleccionará una cantidad dada de compuestos con sus respectivos valores experimentales de presión de vapor los cuales servirán como parámetro de referencia para determinar la exactitud de cada ecuación.

CAPITULO II

PREDICCION DE PROPIEDADES

2.1 Introducción.

Desde el punto de vista de la ingeniería es muy importante el conocimiento de las propiedades de los materiales con los que se trabaja. Con el desarrollo y crecimiento de la industria de proceso también se ha hecho necesario el tener una mayor información relacionada con las propiedades de gases y líquidos, incluyendo muchas sustancias químicas nuevas cuyas propiedades físicas y químicas no han sido medidas experimentalmente. En el caso de un proyecto para una planta que fabrique algún producto, será necesario conocer las propiedades de tal material y de compuestos afines, no solo para el cálculo adecuado de tuberías y bombas, sino también para el de calentadores, enfriadores y equipo de separación, entre otros.

Para el ingeniero químico es muy importante tener datos cuantitativos precisos sobre las propiedades termofísicas y termodinámicas de las sustancias puras y de las mezclas.

Las "Tablas Críticas Internacionales" (International Critical Tables), el API (American Petroleum Institute), los libros del Instituto de Investigaciones de Propiedades Termofísicas y otras fuentes como estas, proporcionan una parte de los datos que necesita el ingeniero, pero frecuentemente no se puede obtener una propiedad deseada ni

de dichas fuentes ni de otras publicaciones periódicas. Es por esto que se tiene que recurrir a métodos propuestos para la estimación de algunas de las más importantes propiedades de gases y líquidos en casos en que los valores experimentales no puedan obtenerse.

La predicción se basa generalmente en correlaciones que se obtienen a partir de datos experimentales y mediante las cuales se puede interpolar ó extrapolar.

Las correlaciones son de tres tipos: empíricas, semiempíricas basadas en algún concepto teórico y teóricas.

La mayor parte de las correlaciones útiles son de la forma sugerida en parte por la teoría, con constantes empíricas basadas en datos experimentales.

Las correlaciones útiles frecuentemente se basan solo en parte de la teoría.

En muchos casos, una teoría simple que es sólo aproximadamente correcta, puede proporcionar una correlación útil si las desviaciones de la teoría se tratan empíricamente. La ley del gas ideal es válida a bajas presiones, pero representa en forma bastante deficiente los datos P-V-T sobre los gases reales a altas presiones. Las correlaciones más aproximadas se obtienen con tratamiento empírico de la compre-

sibilidad Z , que se define por $PV = Z RT$ y que puede considerarse como un factor de corrección de la ley del gas ideal. Las correlaciones empíricas de Z , basadas a su vez en el concepto teórico inexacto de "estados correspondientes", son equivalentes a las correlaciones empíricas de las desviaciones $(PV/RT-1)$ de los datos respecto a la ley del gas ideal. Este procedimiento ilustra un método muy poderoso para el desarrollo de las correlaciones de datos físicos como base para las predicciones.

Otros de los métodos para desarrollar correlaciones útiles de datos físicos es el empleo de una ecuación basada en la teoría, con la incorporación de expresiones empíricas para uno ó más de los términos necesarios.

En el estado actual de la teoría molecular solo se permite la predicción de una propiedad física de una sustancia, si hay disponibles datos sobre otra propiedad física. La predicción teórica que se basa solo en la estructura molecular todavía no es factible.

Como las propiedades de las sustancias dependen de la naturaleza de los átomos que constituyen la molécula se ha logrado un éxito considerable al expresar algunas propiedades como funciones aditivas de valores que se asignan a los átomos, teniendo en cuenta la estructura molecular.

Las mezclas se tratan en muchas formas. Un método común es considerar

una mezcla como un componente puro hipotético y utilizar correlaciones de componentes puros. En otros, las constantes de las correlaciones de componentes puros se expresan en función de su composición. En el cálculo de las propiedades de transporte y de algunas de equilibrio que pueden estudiarse por medio de la ecuación virial, la teoría conduce a una relación en que interviene la composición.

El valor de un método de correlación ó de estimación depende al menos, de tres cosas: su exactitud, su simplicidad y el tipo de información necesaria para su uso. Si hay disponible información suficiente respecto a la substancia, es posible predecir la propiedad con bastante exactitud. Pero si se tienen pocos datos, como la fórmula química y quizá el punto de ebullición normal, puede ser necesario emplear un procedimiento menos exacto.

Los métodos de cálculo empíricos y semiempíricos han demostrado ser de gran utilidad en el diseño de procesos y en otros campos de la ingeniería.

Presión de Vapor.

Para comprender el concepto de presión de vapor, este se ejemplificará de la siguiente manera: Si se coloca cierta cantidad de un líquido puro en un recipiente evacuado, con un volumen mayor que el del líquido, una porción del líquido se evaporará hasta llenar con vapor el volumen restante. Suponiendo que queda cierta cantidad de líquido

una vez establecido el equilibrio, la presión del vapor en el recipiente es solo una función de la temperatura del sistema. La presión desarrollada es la presión de vapor del líquido, que es una propiedad característica del mismo, y aumenta rápidamente con la temperatura. La temperatura a la cual la presión de vapor del líquido se hace igual a una atmósfera es la temperatura de ebullición normal del mismo.

Algunos sólidos son lo suficientemente volátiles como para producir una presión medible de vapor, incluso a temperaturas ordinarias; si la presión de vapor de un sólido se hace igual a una atmósfera, por debajo de su temperatura de fusión, este se sublima. Esta temperatura se conoce con el nombre de temperatura normal de sublimación. La temperatura de ebullición y la de sublimación dependen de la presión que se ejerce sobre la sustancia.

Las mediciones de la presión de vapor de un sólido puro a varias temperaturas hasta el valor en que se funde ó fusiona, así como las mediciones de la presión de vapor del líquido en función de la temperatura, permiten formular una curva de presión-temperatura como las líneas 1-2 y 2-C de la figura 1.

La tercera línea señala la relación de equilibrio sólido-líquido. Estas curvas representan las condiciones de P y T que se necesitan para que las dos partes coexistan y, por ende, constituyen límites ó fronteras de las regiones de una sola fase. La línea 1-2 es la

curva de sublimación y separa las regiones sólida y gaseosa; la línea 2-3 es la curva de fusión y separa las regiones sólida y líquida, y la línea 2-C es la curva de vaporización y separa las regiones líquida y gaseosa. Estas tres curvas se encuentran en el punto triple donde las tres fases coexisten en equilibrio. De acuerdo a la regla de las fases, el punto triple es invariable. Si el sistema existe a lo largo de cualesquiera de estas líneas de dos fases, no variará, - mientras que en las regiones de una sola fase será bivariante. Aunque la curva de fusión 2-3 continúa ascendiendo en forma indefinida, la de vaporización 2-C termina en el punto C, que es el crítico. Las coordenadas de este se denominan presión crítica P_c y temperatura crítica T_c , que representan la temperatura y la presión más grandes a las que puede existir el material puro en equilibrio vapor-líquido.

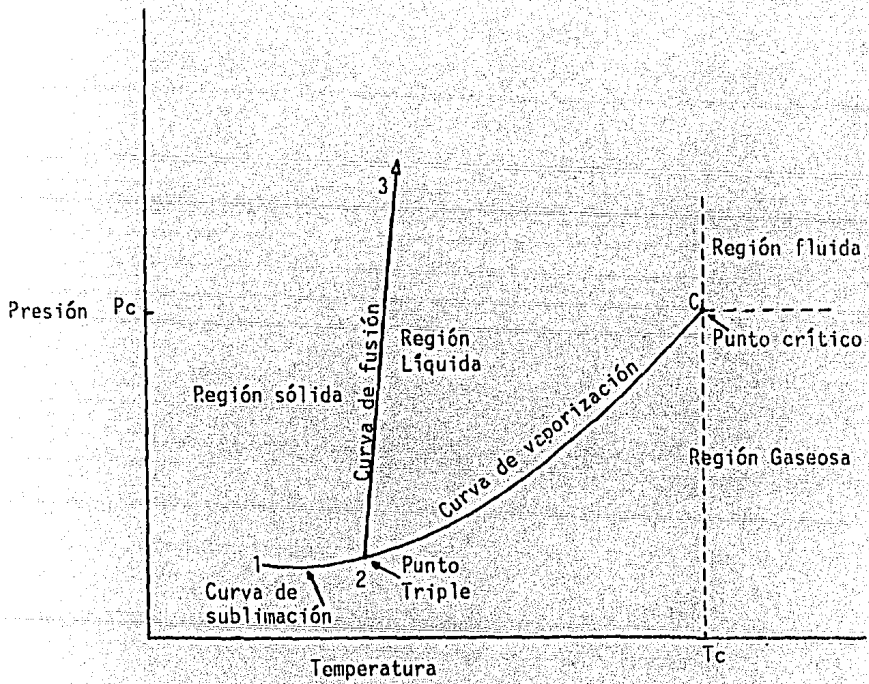


Figura 1. Diagrama de PT para un material puro.

2.3 Importancia de la Presión de Vapor.

La presión de vapor es una propiedad termodinámica muy importante en el análisis y diseño de procesos ya que muchas veces es necesario conocer su valor para el componente de una corriente de proceso, ó bien es, por ejemplo, un dato necesario para el cálculo del NPSH en el diseño de una bomba.

También es un dato necesario en procesos de separación como destilación en los que interviene el concepto de equilibrio de fases que es satisfecho por la condición de equilibrio $f_i^L = f_i^V$, es decir, que la fugacidad de las fases líquida y vapor se igualan.

Otros ejemplos de la importancia de la presión de vapor se dan en los procesos de secado, vaporización, transporte de fluidos, etc.

Debido a la gran importancia de la presión de vapor dentro de los procesos químicos, el ingeniero deberá contar con métodos confiables para su estimación, ya que a partir del valor de este y otros parámetros termodinámicos dependerá el éxito ó fracaso del diseño de un proceso.

2.4 Determinación Experimental de la Presión de Vapor.

Hay varios procedimientos para medir la presión de vapor de un líquido que se clasifican en estáticos y dinámicos. En los primeros se deja que el líquido establezca su presión de vapor sin que haya ninguna

perturbación, mientras que en los dinámicos el líquido hierve ó se hace pasar una corriente inerte de gas a través del mismo.

La línea de separación entre esos métodos no siempre es muy clara, y un procedimiento particular es a veces, una combinación de los dos.

Ejemplos de estos dos métodos son los del isoteniscopeo y el del punto de ebullición. Walter propuso un método dinámico más elaborado que los dos anteriores el cual es mucho más tedioso, pero permite excelentes resultados. Se usa especialmente en la determinación de las presiones de vapor parcial de mezclas de líquidos.

2.5 Presión de Vapor de Compuestos Puros.

Generalidades.

La regla de las fases establece que la presión de vapor de un líquido puro es función univalente de la temperatura de saturación. Casi todos los datos de presión de vapor se expresan en la forma

$$P_v = f(T)$$

P_v podría estar relacionada a cualquier otra propiedad intensiva de un líquido saturado (ó vapor), pero la temperatura es más conveniente.

Todas las ecuaciones de presión de vapor pueden referirse a la ecuación de Clapeyron

$$\frac{d P_{vp}}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T \Delta V_v} = \frac{\Delta H_v}{(RT^2 / P_{vp})} \Delta Z_v$$

$$\delta \quad \frac{d (\ln P_{vp})}{d (1/T)} = - \frac{\Delta H_v}{R \Delta Z_v} \quad (1)$$

La ecuación (1) se deduce fácilmente de la termodinámica utilizando el criterio de equilibrio de fases, o sea, que las fugacidades, las temperaturas y las presiones son iguales en ambas fases. La clave para la integración de la ecuación (1) es la evaluación de la relación $\Delta H_v / \Delta Z_v$. Como una primera aproximación se admite frecuentemente que es constante; entonces la ecuación (1) se puede expresar como

$$\ln P_{vp} = A + B / T \quad (2)$$

Si esto se aplica, la gráfica del logaritmo de la presión de vapor y el recíproco de la temperatura absoluta es una recta. Frecuentemente, la ecuación (2) no es una mala aproximación, pero en general, las curvas reales $\ln P_{vp} - 1/T$ tienen alguna curvatura. La curvatura se debe a variaciones en la relación $\Delta H_v / \Delta Z_v$ respecto a la temperatura.

Cualquier correlación de presión de vapor que deba representar materia reales, debe considerar esta curvatura. De esta manera, las correlaciones más aceptables son algebraicamente complejas. Miller (13), en un estudio de las correlaciones disponibles, sugiere una

forma conveniente para comparar los diversos métodos. Se hacen dos divisiones. Primero, dependiendo de los datos iniciales disponibles, se pueden seleccionar métodos diferentes. Segundo, algunos de los métodos son mejores cuando se consideran por debajo del punto de ebullición normal y algunos por encima; de modo que también se indica una separación en el intervalo de temperaturas de aplicabilidad.

Se hace necesario conocer estos métodos semi-empíricos y compararlos con la predicción hecha con las ecuaciones de estado. A continuación se describen las correlaciones convencionales y posteriormente las ecuaciones de estado las cuales se tratarán más profundamente en el siguiente capítulo.

2.6 Correlaciones Convencionales.

2.6.1 Ecuaciones para estimar Presión de Vapor.

A pesar de que se han propuesto un gran número de ecuaciones de presión de vapor, se han seleccionado cerca de una docena de tipo general usando una variación en los datos iniciales para evaluar las constantes.

Las ecuaciones son agrupadas precisamente de acuerdo a los datos requeridos para evaluar las constantes; reducidas (datos iniciales T_b , T_c , P_c), semireducidas (datos iniciales T_b , T_c , ΔH_b), y no reducidas (datos iniciales T_b , ΔH_b).

2.6.2 Ecuaciones Reducidas.

El conocimiento de solo el punto crítico y el punto normal de ebulli-

ción (ó el punto triple si P_t está arriba de una atm.) es suficiente para determinar las constantes arbitrarias de las ecuaciones reducidas.

a) Ecuación reducida de Kirchhoff.

La bien conocida ecuación de Kirchhoff en su forma reducida es:

$$K \log Pr = A \left(1 - \frac{1}{Tr}\right) \quad (3)$$

Donde A evaluada a T_b es:

$$A = \frac{T_{rb} \log P_c}{1 - T_{rb}} \quad (3b)$$

Resultará de la integración de la ecuación de Clapeyron

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2 \Delta Z} \quad (4)$$

en términos de las variables reducidas asumiendo que $\Delta H / \Delta Z$ es constante, donde $\Delta Z = Z_{\text{gas}} - Z_{\text{liq}}$. La invalidez de esta suposición a temperaturas inferiores al punto de ebullición normal es responsable de los pobres resultados obtenidos de K a bajas presiones.

b) Ecuación reducida de Miles-Unwin.

Esta ecuación responde a algo de la curvatura observada en la gráfica de $\log Pr$ vs. Tr .

$$M \quad \log Pr = A \left(1 - \frac{1}{Tr^n} \right) \quad (5)$$

donde:

$$A = \frac{\log Pr_b}{\left(1 - \frac{1}{Tr_b^n} \right)} \quad (5A)$$

Se encontró que los mejores valores de n eran de 1.0 para la región $T_b - T_c$ y de 1.25 para la región de 10 - 1500 mm.

c) Ecuación reducida de Antoine.

La ecuación no reducida de Antoine

$$AA \quad \log Patm = A - \frac{B}{T - C}$$

es muy comúnmente usada para reproducir datos experimentales especialmente a temperaturas menores a la de el punto de ebullición normal.

En su forma reducida se convierte en:

$$AN \quad \log Pr = \left[\left(\frac{T_b - C}{T_c - T_b} \right) \log Pc \right] \left(\frac{T - T_c}{T - C} \right) \quad (6)$$

Se consideran dos variantes, una donde C tiene su valor "universal".

$$ANC \quad C = 43$$

Para la otra variante, C es obtenida de las reglas de Thomson

en términos de la temperatura absoluta

$$C = -0.3 + 0.034 T_b$$

ANCT

para elementos monoatómicos y todas las sustancias
con $T_b < 125^\circ\text{K}$

$$C = -18 + 0.19 T_b$$

Para todas las demás sustancias

d) Ecuación de Riedel.

Riedel propuso una ecuación de presión de vapor reducida basada en la siguiente relación:

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^6 \quad (9)$$

Esta ecuación reproduce bien los datos experimentales. También reproduce las curvaturas de las gráficas de $\log P_r$ vs $1/T_r$, lo cual no es posible para cualquier ecuación con menos de cuatro constantes.

Definiendo

$$\alpha_c = \left(\frac{d \ln P}{d \ln T} \right)_{T = T_c}$$

y por medio de las condiciones de Plank-Riedel

$$\frac{d \alpha}{d T_r} = 0 \quad \text{cuando } T_r = 1$$

$$D = K_1 (\alpha_c - K_2)$$

(siendo $\alpha_c = a$ para $Tr = 1$ y K_1 y K_2 constantes universales)

La ecuación 9 puede ser transformada a la forma

$$\ln Pr = \alpha_c \ln Tr - D \left[\frac{36}{Tr} - 35 - Tr^6 + 42 \ln Tr \right] \quad (10)$$

Riedel encontró que D podía ser correlacionada con α_c así que la ecuación 10 se convierte en:

$$R \quad \ln Pr = \alpha_c \ln Tr - 0.0838 (\alpha_c - 3.75) \times \left[\frac{36}{Tr} - 35 - Tr^6 + 42 \ln Tr \right] \quad (11)$$

El valor de α_c se obtiene evaluando la ecuación (11) a T_b . De cualquier manera, se encontró que α_c está dada muy precisamente por

$$\alpha_c = 0.9076 (1 + a) \quad (12)$$

definiendo el parámetro a como:

$$a = \frac{-Tr_b \ln Pc}{1 - Tr_b}$$

ó, si el punto triple está por arriba de una atm, como:

$$a = \frac{Tr_t \ln Prt}{1 - Tr_t}$$

El parámetro a también está dado con una buena aproximación por:

$$a = \frac{\Delta H_b}{R T_c}$$

Consecuentemente, una nueva variante de la ecuación (10) es:

$$RM \quad \ln Pr = 0.9076(1+a) \ln Tr - D \left[\frac{36}{Tr} - 35 - Tr^6 + 42 \ln Tr \right] \quad (13)$$

donde D se obtiene evaluando la ecuación (13) a T_b .

e) Ecuación Reducida de Frost-Kalkwarf.

Reynes y Thodos, (21), correlacionaron las constantes para la ecuación de Frost-Kalkwarf, la cual reproduce las curvaturas correctas de las gráficas de Pr vs. $1/Tr$, obteniendo:

$$FK \quad \log Pr = \left(\frac{5}{9} C - \frac{40}{27} \right) \left(\frac{1}{Tr} - 1 \right) + C \log Tr + 0.1832 \left(\frac{Pr}{Tr^2} - 1 \right) \quad (14)$$

donde C se obtiene evaluando la ecuación (14) a la temperatura normal de ebullición T_b .

Una correlación diferente de las constantes en términos de α_c da:

$$FKM \quad \log Pr = 0.4343 [C - 2 - 0.57817(\alpha_c - 2)] \times \left(\frac{1}{Tr} - 1 \right) + C \log Tr + 0.1832 \left(\frac{Pr}{Tr^2} - 1 \right) \quad (15)$$

donde C puede obtenerse en el punto de ebullición si α_c es conocida. Debido a que α_c de la ecuación (12) es más apropiada a R que a la ecuación (15), se reportan dos correlaciones para

α_c

$$\text{FKM1 } \alpha_c = 0.9076 (1 + a) \quad (12)$$

$$\text{FKM2 } \alpha_c = 0.913 (1 + a) \quad (16)$$

Tanto para la ecuación (14) como para la (15), se requiere de iteraciones para obtener P_r cuando T_r está dada debido a la presencia de P_r en el término derecho de la ecuación.

f) Ecuaciones Reducidas MR.

La ecuación de Clapeyron (4) puede ser integrada numéricamente utilizando las ecuaciones siguientes:

$$\Delta Z_b = \left[1 - \frac{P_{rb}}{T_{rb}} \right]^{1/2}$$

$$\Delta H_b = \Delta H_o \left(\frac{1 - T_{rb}}{1 - T_{ro}} \right)^{0.38}$$

$$\log P_r = A \left(1 - \frac{1}{T_r} \right)$$

La ecuación de Clapeyron es

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2 \Delta Z}$$

La forma resultante es:

$$\log P_{atm} = K (I - I_b) \quad (17)$$

donde I es una función tabular de Tr y el parámetro a, y donde K está dada en términos de los datos iniciales reducidos por:

$$K = K_r = \frac{\log P_c}{I_c - I_b} \quad (18)$$

La tabla para el valor promedio de a (=6.87) está dada por la ecuación

$$\text{MRA } I = -1.44779 \left(\text{Tr} - \frac{1}{\text{Tr}} \right) + 0.60706 \left(\text{Tr}^2 - \frac{4}{\text{Tr}} \right) \quad (19)$$

La designación MRA se refiere a la ecuación 17 y 19 juntas. Estas ecuaciones pueden ser transformadas a una forma más apropiada para el cálculo de log P una vez que Ib, Ic y K son computados.

$$\log P_{\text{atm}} = \frac{K}{\text{Tr}} \left[\text{Tr}^2 (0.60706 \text{Tr} - 1.44779) - I_b \text{Tr} - 0.98045 \right] \quad (20)$$

En esta forma, se puede obtener un valor de P en un paso.

Usando diferentes a's, se obtuvo una serie de valores los cuales concuerdan lo suficientemente bien por la ecuación:

$$I(a^*, \text{Tr}) = \frac{B(a^*)}{\text{Tr}} + C(a^*) \text{Tr} + D(a^*) \text{Tr}^2 \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \text{MRD } B(a^*) &= -0.80344 - 0.04772 a^* + 0.00345(a^*)^2 \\ C(a^*) &= -0.82365 - 0.22436 a^* + 0.02181(a^*)^2 \\ D(a^*) &= 1.34422 - 0.13486 a^* + 0.00270(a^*)^2 \end{aligned} \quad (22)$$

Variantes de estas ecuaciones emplean diferentes valores de a^* . Las mejores son:

$$\text{MRDL} \quad a^* = a + 0.2 \quad (23)$$

$$\text{MRDH} \quad a^* = a + 0.5 \quad (24)$$

$$\text{MRDU} \quad a^* = a + 0.7 \quad (25)$$

Las constantes apropiadas son calculadas en términos de datos de puntos de ebullición y críticos en el orden a , a^* , B , C , D , I_b , I_c y K_r . La designación de letras de las ecuaciones (23), (24), (25) se refieren a la ecuación en particular junto con las ecuaciones 17, 21 y 22. Las ecuaciones 17 a 21 pueden estar en la forma:

$$\log P_{atm} = \frac{K}{T_r} [B + T_r^2 (C + D T_r) - I_b T_r] \quad (26)$$

Esta ecuación es útil una vez que B , C , D , I_b y K_r han sido calculadas ya que $\log P$ puede obtenerse en un paso.

Las ecuaciones 20 y 26 pueden usarse sin las ecuaciones 19 ó 21, respectivamente, ya que I_b puede obtenerse de las ecuaciones 20 ó 26 a T_b y después K_r obtenida a T_c .

g) Ecuaciones RPM

La misma técnica utilizada para obtener la ecuación (10) fue aplicada a la ecuación:

$$\log P = A + \frac{B}{T} + C T + DT^2 \quad (27)$$

Esta ecuación concuerda bien con los datos experimentales y reproduce correctamente la curvatura $\log Pr$ vs. $1/Tr$. El resultado es:

$$RPM \quad \log Pr = -\frac{G}{Tr} [1 - Tr^2 + k(1 - Tr)^3] \quad (28)$$

Se han considerado diversas correlaciones de G y k con funciones de Tr_b y Pc . Las mejores, correlacionan G con el parámetro a .

$$RPML \quad G = 0.2471 + 0.19654 a \quad (10 - 1500 \text{ mm}) \quad (29)$$

$$RPMH \quad G = 0.2271 + 0.19654 a \quad (Tb - Tc) \quad (30)$$

$$RPMA \quad G = 0.2421 + 0.19654 a \quad (31)$$

La constante K es obtenida calculando primero G y después evaluando la ecuación 28 a Tb . Una vez que se tienen G y K se puede obtener un valor de Pr en un solo paso.

2.6.3 Ecuaciones Semireducidas.

Las siguientes ecuaciones utilizan ΔH_b en vez de Pc . Debido a que aún se requiere de Tc , estas ecuaciones se llamarán semireducidas. Estos datos iniciales son útiles debido a que Tc es frecuentemente disponible mientras que Pc no lo es.

h) Ecuaciones Semireducidas MR.

Las ecuaciones MRA, MRDL, MRDH y MRDU previamente mencionadas son semireducidas si k se obtiene de

$$k = K_H = \frac{\Delta H_0}{LRTc (1 - Tro)^{0.38}} \quad (32)$$

donde ΔH_0 es el calor de vaporización a una temperatura reducida arbitraria T_r . Cuando se requiere, a se obtiene de la ecuación (2B).

i) Ecuación de Miller - Erpenbeck.

La ecuación.

$$EC \quad \log P_{atm} = A - \frac{B}{T_r} + \log(1 - T_r) \quad (33)$$

fué derivada de la ecuación de estado de Dieterici. Esta ecuación es válida para presiones no mayores a 2 atm. Diferenciando la ecuación (33) y comparándola con la ecuación (4), se obtienen las expresiones para A y B:

$$B = 0.4343 \left[\frac{1.03 \Delta H_b}{R T_c} + \frac{T_r b^2}{1 - T_r b} \right] \quad (33A)$$

$$A = \frac{B}{T_r b} - \log(1 - T_r b) \quad (33B)$$

2.6.4 Ecuaciones No Reducidas.

Las siguientes ecuaciones requieren como mínimo de datos iniciales T_b y ΔH_b e incluyen algunas comunes tales como las ecuaciones de Kirchhoff y Antoine. Debido a que solo dos pares de datos son disponibles, tales ecuaciones se restringen a aquellas con dos constantes ó a aquellas de tres si se puede estimar otra constante.

Se utilizan selecciones de los siguientes valores de $1/\Delta Z$

$$\frac{1}{\Delta Z} = 1, \frac{1}{\Delta Z} = 1.03, \frac{1}{\Delta Z} = 1.046, \frac{1}{\Delta Z} = 1.05, \frac{1}{\Delta Z} = 1.098 \quad (34-)$$

(38)

j) Ecuación de Kirchoff.

La ecuación de Kirchoff primeramente propuesta por Wrede es:

$$KK \log Patm = A - \frac{B}{T}$$

donde en términos de nuestros datos iniciales

$$B = \frac{1}{\Delta Z} \frac{\Delta Hb}{L R} \quad A = \frac{B}{Tb} \quad (39A) \text{ y } (39B)$$

Las ecuaciones (39A) y (39B) son obtenidas integrando la ecuación de Clapeyron, asumiendo $\Delta H/\Delta Z$ como constante. Esta suposición es razonablemente buena por arriba de Tb pero casi completamente pobre por abajo de Tb . Tres variantes de las ecuaciones 39, KK1, KK2, y KK3, son basadas en valores diferentes de $1/\Delta Z$.

k) Ecuación de Miles-Unwin.

La forma no reducida de la ecuación de Miles-Onwin es:

$$MM \log Patm = A - \frac{B}{T^{1.3}} \quad (40)$$

donde en términos de los datos iniciales

$$B = \frac{1}{\Delta Z} \frac{\Delta Hb Tb^{0.3}}{1.3 L R} \quad A = \frac{B}{Tb^{1.3}} \quad (40A) \text{ y } (40B)$$

Las tres variantes de esta ecuación, MM1, MM2, y MM3, están basadas en diferentes valores de $1/\Delta Z$.

l) Ecuación de Antoine.

La forma no reducida de la ecuación de Antoine es:

$$AA \quad \log P_{atm} = A - \frac{B}{T-C} \quad (41)$$

$$B = \frac{1}{\Delta Z} \left[\frac{(T_b - C)^2 \Delta H_b}{L R T_b^2} \right] \quad (41A)$$

$$A = B / (T_b - C) \quad (41B)$$

Se consideran dos casos, AAC con $C = 43$ y AACT con C dada por la ecuación 8A u 8B.

m) Ecuación de Miller-Erpenbeck.

La ecuación 33 puede escribirse en la forma

$$EB \quad \log P_{atm} = A - \frac{B'}{\theta} + \log(1 - C_b \theta) \quad (42)$$

donde:

$$B' = 0.4343 \left[\frac{1.03 \Delta H_b}{R T_b} + \frac{C_b}{1 - C_b} \right] \quad (42A)$$

$$A = B' - \log(1 - C_b) \quad (42B)$$

$$\theta = T / T_b \quad (43)$$

De la derivación de la ecuación (42) a partir de la ecuación -- (33):

$$C_b = T r_b$$

El factor 1.03 es un valor promedio de $1/\Delta Z$.

EB, tanto como EC, es válido solo a presiones menores de 2 atm.

Para utilizar EB con los datos prescritos, Cb debe estar disponible. Para aproximaciones simples se consideran algunas estimaciones. Dos son las constantes "universales" de Guldberg-Guye, 0.62 y 0.64. Las otras son:

$$C_b = 0.65 \quad \text{orgánicos} \quad (45A)$$

$$C_b = 0.59 \quad \text{inorgánicos} \quad (45B)$$

$$C_b = 0.512 + 4.3 \times 10^{-4} T_b \quad \text{orgánicos} \quad (46A)$$

y $C_b = 0.59 \quad \text{inorgánicos} \quad (46B)$

2.7

Ecuaciones de Estado.

Los procedimientos de diseño de equipo para operaciones de separación requieren del conocimiento de los valores de propiedades termodinámicas como entalpías y densidades así como de relaciones de equilibrio de fases. La termodinámica clásica provee un medio para obtener estas y otras cantidades de una manera consistente a partir de las relaciones P-V-T las cuales son generalmente referidas como ecuaciones de estado.

A pesar de que se han propuesto un gran número de ecuaciones de estado, solo algunas son apropiadas para cálculos prácticos de diseño. Todas las ecuaciones de estado involucran a la constante universal de los gases y otras más que dependen de la especie en particular. Además, todas ellas pueden ser aplicadas a mezclas por medio de reglas

de mezclado para combinar las constantes de las especies puras.

Un ejemplo de ecuación de estado es la ecuación del gas ideal la cual no toma en cuenta el tamaño de las moléculas así como tampoco ninguna forma de interacción molecular y solo es válida a bajas presiones y altas temperaturas.

Para gases reales la formulación de una ecuación de estado apropiada se hace más difícil debido a la necesidad de tomar en cuenta las interacciones moleculares y el volumen propio de las moléculas.

Para estimaciones en ingeniería de las propiedades, PVT, las correlaciones generalizadas que se basan en el concepto de los estados correspondientes parecen ser las preferidas. El principio es el siguiente: Todos los gases comparados a la misma temperatura reducida y a la misma presión reducida, tienen aproximadamente el mismo factor de compresibilidad y todos se desvían del comportamiento de gas ideal en un grado semejante.

Sin embargo, las ecuaciones de estado son convenientes para generar datos PVT cuando estos han de emplearse en operaciones matemáticas subsiguientes, especialmente para el cálculo de la fugacidad ya que esta propiedad no se mide directamente sino que se calcula mediante una ecuación de estado y con los parámetros necesarios.

Se pueden clasificar las ecuaciones por el número de constantes arbitrarias. Sin embargo este esquema de clasificación no tiene sentido para ecuaciones de estado reducidas si todas las constantes se expresan en función de las propiedades críticas, ya que si solo se utilizan T_c y P_c , entonces todas serán ecuaciones esencialmente de dos constantes. Sin embargo en algunos casos se utiliza un tercer parámetro y aún un cuarto para determinar las constantes. Todas las ecuaciones de estado razonables deben tener el volumen al cubo para que representen las curvaturas PV en forma aproximada en la región crítica, además de que la expresión cúbica es el orden de ecuación más bajo capaz de representar el comportamiento tanto de líquidos como de vapores.

Para los cálculos de procesos particularmente en la tecnología petrolera y criogénica, las ecuaciones cúbicas de estado han probado ser extremadamente útiles. Estas son simples y pueden resolverse con procedimientos algebraicos sencillos por lo que conducen a la elaboración de programas de computadora para la predicción de datos termodinámicos con tiempos de cómputo relativamente cortos. Contienen solo un pequeño número de parámetros adaptables los cuales pueden ser relacionados con las propiedades críticas, así que se prestan para la generalización y aplicación a mezclas.

Por lo menos uno de los parámetros debe ser tratado como una función empírica de la temperatura, pero tal función también puede ser generalizada. Comparaciones han mostrado que los procedimientos termodinámicos de computación con ecuaciones cúbicas de estado generalizadas

no son, en general, notablemente inferiores a los más costosos procedimientos que usan ecuaciones viriales extendidas.

Sin embargo, el hecho de que estas ecuaciones son cúbicas en el volumen también les imparte su principal característica de debilidad: Su falla para dar buenos valores de volumen en el punto crítico y a temperaturas y presiones inmediatamente arriba de las críticas. En esa región la presión cambia no como una función de tercer orden sino como una función de quinto orden con respecto al volumen así que la ecuación cúbica de estado es inadecuada.

Afortunadamente, por razones técnicas de estabilidad de flujo y control de procesos sería muy poco atractivo operar un proceso químico a ó inmediatamente arriba del punto crítico de alguno de sus fluidos. Estas condiciones se evitan en el diseño de procesos. La predicción del equilibrio de fases puede por supuesto ser víctima de la inadecuación de estas ecuaciones pero en muchos casos esto conduce a errores menores ya que la fugacidad calculada es afectada en un grado mucho menor que el volumen. Así que los defectos de las ecuaciones cúbicas no siempre se manifiestan en forma significativa.

Las diversas ecuaciones cúbicas de estado también difieren en su alcance y confiabilidad en la región crítica.

A continuación se describen brevemente algunas de las más importantes

ecuaciones cúbicas de estado..

La primera ecuación de estado práctica la propuso S.P. Vander Waals en 1873 y se escribe como sigue:

$$P = RT/V-b - a/V^2$$

donde a y b son constantes positivas, características de un compuesto en particular. El término a/V^2 tiene como fin explicar las fuerzas de atracción entre moléculas, que hacen que la presión sea menor que la que ejercería un gas ideal. De la misma manera, la constante b tiene como fin dar margen para el tamaño finito de las moléculas, lo cual hace que el volumen sea mayor que el de un gas ideal. Si se considera que las constantes a y b son iguales a cero, la ecuación se reduce a la ley del gas ideal.

Desde la aparición de esta ecuación, muchos investigadores han propuesto variaciones en la relación semiempírica.

Una de las más exitosas modificaciones es la ecuación de dos parámetros propuesta por Redlich y Kwong en 1949. Su principal falla radica en su carencia de exactitud al expresar la influencia de la temperatura.

Otra modificación exitosa es la propuesta por Soave en 1972 la cual asume el parámetro "a" de la ecuación original como dependiente de

la temperatura e introduce el factor acéntrico como tercer parámetro.

En 1976 Peng y Robinson desarrollan una nueva ecuación de estado de dos constantes en la cual el término atractivo de la presión es diferente a los anteriores.

Schmidt y Wenzel proponen en 1979 una ecuación de estado la cual considera el factor de compresibilidad crítico como dependiente de la sustancia. Los parámetros requeridos son el factor acéntrico y la temperatura y presión críticas. El parámetro b se trata como independiente de la temperatura y la dependencia del parámetro "a" con la temperatura es dada por una expresión similar a la propuesta por Soave.

Posteriormente, en 1981 Patel y Teja proponen su ecuación cúbica de estado la cual usa, además de la temperatura y presión críticas, dos parámetros dependientes de la sustancia los cuales pueden ser correlacionados con el factor acéntrico para el caso de fluidos no polares. Su ecuación también puede aplicarse a compuestos polares.

Mathias, en 1983, introduce nuevas modificaciones a la ecuación de Soave las cuales retienen su simplicidad pero extienden su aplicación a sistemas que contienen sustancias altamente polares. Esto se logra con la introducción de un parámetro polar que es característico de de cada sustancia.

En 1984 Soave mejora la simple ecuación de Van der Waals para aplicarla a ambos estados físicos (líquido y vapor) y para compuestos no polares y polares. Además de las constantes críticas P_c y T_c se necesita conocer las temperaturas de ebullición a 10 y 760 mm Hg.

Todas estas ecuaciones y otras ecuaciones cúbicas que son de significado práctico en ingeniería tienen ventajas características. Algunas pueden ser particularmente útiles para representar propiedades saturadas y para el cálculo de equilibrio de fases. Otras pueden ser superiores al representar datos de PVT alejados de la región de coexistencia líquido-vapor. De cualquier manera, ninguna de estas ecuaciones puede representar satisfactoriamente propiedades termodinámicas sobre un rango amplio de condiciones.

Ecuaciones de estado multiparamétricas.

Las ecuaciones que presentan una exactitud general mayor son necesariamente más complejas. Un ejemplo es la ecuación de Benedict-Webb-Robbin, que contiene ocho parámetros ajustables ó constantes que trabaja muy bien para hidrocarburos ligeros. Otros ejemplos son la ecuación de estado de Hirschfelder-Buehler-Mc Gee-Sutton; así como la de Martin-How. Ambas ecuaciones son superiores a cualquiera de las otras ecuaciones de estado generalizadas, pero su complejidad evidentemente desalienta su uso ya que los tiempos de cómputo son muy altos al igual que los costos.

CAPITULO III

ECUACIONES CUBICAS DE ESTADO

3.1 Introduccion.

En el presente capítulo se describirán con mayor profundidad las ecuaciones cúbicas de estado que se seleccionaron para el análisis. Primeramente se mencionarán sus antecedentes, es decir, los trabajos y avances que existían hasta antes de su aparición. Posteriormente se verán los fundamentos teórico-empíricos en los que se basa la ecuación.

Una vez que se tengan todas las expresiones matemáticas necesarias para el cálculo de la presión de vapor, se describirá el algoritmo de cálculo el cual es muy semejante en todos los casos y en general es el siguiente:

- a) Alimentar los parámetros necesarios.
- b) Suponer una presión de vapor correspondiente a la temperatura de interés.
- c) Calcular las constantes propias de la ecuación.
- d) Calcular los factores de compresibilidad de las fases líquida y vapor.
- e) Calcular las fugacidades para ambas fases.
- f) Si cumplen con la condición de equilibrio $f_i^V = f_i^L$ la presión supuesta es la correcta. En caso contrario se repetirá el cálculo con un nuevo valor de presión.

Finalmente, después de describir el algoritmo, se mencionarán los alcances y limitaciones inherentes a cada ecuación.

En el apéndice A se describe el diagrama de flujo del programa empleado para realizar los cálculos. Asimismo, se indica el método de convergencia que utilizan las subrutinas correspondientes a cada método.

3.2 Ecuación Cúbica de Estado de Redlich-Kwong.

3.2.1 Antecedentes.

Como ya se ha mencionado en el capítulo anterior, la primera ecuación cúbica de estado práctica la propuso J.D. Van der Waals en 1873. El se basó en el hecho de que los gases obedecían la ecuación del gas ideal únicamente a bajas presiones y altas temperaturas. Comenzó corrigiendo el defecto más obvio, ó sea la predicción de que a una temperatura de cero grados absolutos el volumen del gas es cero:

$$V = \frac{n R T}{p}$$

Para que V no sea cero a $T = 0$, simplemente agrega el término b :

$$V = \frac{n R T}{p} + b$$

La ecuación anterior indica, además, que cuando la presión se vuelve muy grande, el volumen se aproxima a b en vez de aproximarse a cero, como en la ecuación ideal.

La adición del término b equivale a tomar en cuenta el volumen propio de las moléculas del gas. Sin embargo existe otro factor que debe considerarse; las fuerzas de atracción intermolecular tienden a disminuir la intensidad de las colisiones con las paredes del recipiente y, por tanto, la presión del gas debe ser menor que la calculada con la ecuación ideal, porque esta supone ausencia de fuerzas atrayentes. Entonces, Van der Waals corrigió la ecuación del gas ideal restando una cierta cantidad X a la presión:

$$p = \frac{R \cdot T}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Esta expresión se conoce como la ecuación de estado de Van der Waals, la cual es de gran utilidad desde el punto de vista cualitativo, porque permite explicar la conducta de los gases a varias presiones y temperaturas basándose en las atracciones intermoleculares y en el volumen propio de las moléculas del gas. Para cálculos cuantitativos aunque es muy superior a la ideal, de ninguna manera puede considerarse como satisfactoria bajo todas las condiciones de P y T .

Desde la aparición de la ecuación de Van der Waals muchos investigadores han propuesto variaciones a la relación semiempírica. Una de las modificaciones más exitosas fue la hecha por Redlich y Kwong en 1949.

3.2.2 Fundamento

Redlich y Kwong obtuvieron su ecuación de estado a partir de diversas

consideraciones teóricas y prácticas. Omitieron una discusión detallada debido a que los razonamientos empleados eran circunstanciales y de ninguna manera rigurosos. De esta manera la ecuación es esencialmente empírica. Su justificación descansa principalmente en el grado de aproximación obtenido en comparación con ecuaciones anteriores, es decir, la ecuación de Van der Waals.

La ecuación propuesta está representada por:

$$p = \frac{R \cdot T}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \quad (1)$$

la cual también puede ser escrita como:

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (2)$$

En donde:

$$V = Z \frac{RT}{P} \quad (3)$$

$$A^2 = \frac{a \cdot P}{R^2 T^{2.5}} \quad (4)$$

$$B = \frac{b \cdot P}{R \cdot T} \quad (5)$$

Las cantidades A^2 y B están expresadas en atm^{-1} .

A altas presiones el volumen de todos los gases se aproxima a un valor límite que es prácticamente independiente de la temperatura y cercano a $0.26 V_c$. En la ecuación (1) este volumen límite está representado por el coeficiente b . La ecuación se ha formulado para satisfacer la-

condición:

$$b = 0.26 V_c \quad (6)$$

para poder obtener una buena aproximación a altas presiones.

En el punto crítico la primera y segunda derivadas de la presión con respecto al volumen son cero. Matemáticamente:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (8)$$

Satisfaciendo estas condiciones obtenemos:

$$a = \frac{0.4278 R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (9)$$

$$b = \frac{0.0867 R T_c}{P_c} \quad (10)$$

Aplicando las ecuaciones 9 y 10 a las ecuaciones 4 y 5 obtenemos:

$$A^2 = \frac{0.4278 T_c^{2.5} P}{T^{2.5} P_c} \quad (11)$$

$$B = \frac{0.0867 T_c P}{T P_c} \quad (12)$$

Aplicando a la ecuación (1) la relación termodinámica general

$$\ln \frac{f}{p} = \int_v^{\infty} (Z - 1) \frac{dV}{V} + (Z - 1) - \ln Z \quad (13)$$

se obtiene la expresión para el coeficiente de fugacidad de un componente puro:

$$\ln \frac{f}{p} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A^2}{B} \ln \left(1 + \frac{B}{Z}\right) \quad (14)$$

El factor de compresibilidad Z se obtiene resolviendo la ecuación (2). Se pueden obtener una ó tres raíces reales, la raíz más pequeña se tomará para la fase líquida y la mayor para la fase vapor.

3.2.3 Algoritmo para el Cálculo de la Presión de Vapor de Compuestos Puros.
Se buscará un valor de P que satisfaga la condición de equilibrio.

$$f_i^L = f_i^V$$

- 1) Alimentar los datos necesarios:
Temperatura crítica
Presión crítica
Temperatura
- 2) Suponer un valor de la presión de vapor
- 3) Calcular las constantes A y B por medio de las ecuaciones (4) y (5) ó (11) y (12).
- 4) Calcular los factores de compresibilidad para ambas fases resol-

viendo la ecuación (2). La raíz más pequeña se tomará para la fase líquida y la mayor para la fase vapor.

- 5) Calcular los coeficientes de fugacidad para ambas fases por medio de la ecuación (14).
- 6) Si la diferencia entre el coeficiente de fugacidad de las fases líquida y vapor es menos ó igual a una tolerancia, se ha encontrado la presión de vapor del componente i a la temperatura dada.
- 7) Si no cumple con la condición anterior, ir al paso (2) con un nuevo valor de la presión.

3.2.4 Alcances y Limitaciones.

La ecuación de Redlich y Kwong de dos constantes presenta resultados satisfactorios al reproducir las fugacidades por arriba de la temperatura crítica para una presión dada.

Cualquier ecuación de estado que satisfaga el teorema de los estados correspondientes tendrá sus limitaciones inherentes y no podrá ser exacta. Esta ecuación puede emplearse para calcular con buen grado de exactitud propiedades térmicas y volumétricas de componentes puros y de mezclas. Sin embargo da pobres resultados para cálculos de equilibrio líquido-vapor multicomponentes y de densidades de líquidos

a pesar de que las densidades del vapor son aceptables.

Su más importante falla estriba en no expresar con exactitud la influencia de la temperatura sobre las constantes A y B.

Por otra parte solo es aplicable a compuestos no polares y a regiones no cercanas a la crítica ya que asume un valor particular para el factor de compresibilidad crítico de 0.3333 el cual es muy alto.

3.3 Ecuación Cúbica de Estado de Soave.

3.3.1 Antecedentes.

La ecuación de Redlich-Kwong se consideró por algún tiempo como la mejor ecuación de estado de dos parámetros. Podía ser utilizada para calcular con buen grado de exactitud, propiedades térmicas y volumétricas de componentes puros y de mezclas, pero su aplicación a cálculos de equilibrio líquido-vapor multicomponente generalmente dió pobres resultados. Esto puede ser atribuido parcialmente a la carencia de exactitud en expresar la influencia de la temperatura, aún al calcular la presión de vapor de compuestos puros.

A esta conclusión llegaron varios investigadores quienes trataron de mejorar la ecuación original asumiendo parámetros dependientes de la temperatura.

Una de las más exitosas modificaciones fue la propuesta por Soave

en 1972. Consideró al parámetro "a" de la ecuación original de Redlich y Kwong como dependiente de la temperatura e introdujo el factor acéntrico como tercer parámetro.

Su trabajo parte de la consideración de que al mejorar la reproducción de las condiciones de saturación de sustancias puras también conduce a un mejoramiento para mezclas. La buena concordancia entre los valores calculados y experimentales de presión de vapor de compuestos puros no es por supuesto una condición suficiente para la buena reproducción para mezclas, pero es una necesaria.

3.3.2 Fundamento.

Soave modificó el término $a/T^{0.5}$ de la ecuación original de Redlich-Kwong por un término más generalmente dependiente de la temperatura $a(T)$.

$$p = \frac{R T}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (15)$$

la cual también puede ser escrita como

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (16)$$

En donde:

$$A = \frac{a P}{R^2 T^2} \quad (17)$$

$$B = \frac{b P}{R T} \quad (18)$$

$$v = z \frac{RT}{P} \quad (19)$$

Considerando que, en el punto crítico, la primera y segunda derivada de la presión con respecto al volumen son cero.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (21)$$

Se obtiene

$$a = a_c = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (22)$$

$$b = 0.08664 \frac{R T_c}{P_c} \quad (23)$$

A una temperatura diferente a la crítica tenemos:

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (24)$$

donde $\alpha(T)$ es un factor adimensional que se convierte en la unidad -- a $T = T_c$.

Aplicando las ecuaciones (22) a (24), las ecuaciones (17) y (18) se convierten, para sustancias puras, en:

$$A = 0.42747 \alpha(T) \frac{P/P_c}{(T/T_c)^2} \quad (25)$$

$$B = 0.08664 \frac{P/P_c}{T/T_c} \quad (26)$$

El coeficiente de fugacidad para un componente puro se puede calcular con la ecuación:

$$\ln \frac{f}{P} = Z-1 - \ln(Z-B) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{Z+B}{Z} \right) \quad (27)$$

la cual puede ser derivada aplicando a la ecuación (15) la relación termodinámica general:

$$\ln \frac{f}{P} = \int_v^{\infty} (Z-1) \frac{dV}{V} + (Z-1) - \ln Z \quad (13)$$

El factor de compresibilidad Z a ser usado en la ecuación (27) se obtiene previamente resolviendo la ecuación (16). Se pueden obtener una ó tres raíces reales, la más pequeña se tomará para la fase líquida y la mayor para la fase vapor.

Para una sustancia pura a una temperatura dada, y para un valor dado de $a(T)$, existe un solo valor de P que satisface la condición de saturación.:

$$f_1^L = f_1^V \quad (28)$$

Esta presión puede encontrarse por prueba y error, para cada valor de la presión, resolviendo dos veces la ecuación (16) una para la fase líquida y otra para la fase vapor, e introduciendo las dos raíces en la ecuación (27), la presión correcta es tal que los dos valores de f/P calculados son iguales. Viceversa, imponiendo un valor experimental de la presión de saturación, la ecuación (28) es satisfecha

por un solo valor de $a(T)$, es decir, de $\alpha(T)$.

De esta manera es posible obtener a partir de valores experimentales de la presión de vapor, una serie de valores de $\alpha(T)$ para cada sustancia.

Esto se ha hecho para un número de hidrocarburos.

Al graficar los valores de $\alpha(T)$ contra $T_R = T/T_c$, se obtienen curvas separadas mostrando tendencias similares. Al graficar $\alpha^{0.5}$ contra $T_R^{0.5}$ casi se obtienen líneas rectas. Como todas las líneas pasan por el mismo punto ($T_R = -1$), se puede escribir:

$$\alpha^{0.5} = 1 + m (1 - T_R^{0.5}) \quad (29)$$

Las pendientes m pueden ser relacionadas directamente con el factor acéntrico w_i de los compuestos en cuestión. En realidad, cada valor de w define un valor de la presión de vapor reducida a una temperatura reducida de 0.7:

$$P_{Ri}^{sat} (T_R = 0.7) = 10^{-1-w_i} \quad (30)$$

Del par ($T_R=0.7$, $P_R = 10^{-1-w_i}$) se obtiene un valor de $\alpha_i(0.7)$, el cual depende solo del valor de w asumido. Forzando a todas las líneas rectas, como se definió en la ecuación (29), a pasar por los puntos ($T_R = 0.7$, $\alpha = \alpha(0.7)$) se obtiene:

$$m_i = \frac{\alpha_i^{0.5}(0.7) - 1}{1 - (0.7)^{0.5}} \quad (31)$$

Los valores obtenidos de m_i por sustitución en la ecuación (31) de los valores $\alpha_i(0.7)$ han sido correlacionados contra w_i :

$$m_i = 0.480 + 1.574 w_i - 0.176 w_i^2 \quad (32)$$

Las ecuaciones (24), (29) y (32) dan el valor deseado de $a(T)$ de una sustancia dada a una temperatura, las únicas cantidades necesarias son las constantes críticas y el factor acéntrico.

3.3.3 Algoritmo para el Cálculo de la Presión de Vapor de Compuestos Puros.
Se buscará un valor de P que satisfaga la condición de equilibrio

$$f_i^L = f_i^V$$

- 1) Alimentar los datos necesarios:
Temperatura crítica
Presión crítica
Factor acéntrico
Temperatura
- 2) Calcular la temperatura reducida $T_R = T/T_c$.
- 3) Calcular el valor de la pendiente m_i por medio de la ecuación(32)
- 4) Calcular el factor adimensional $\alpha_i(T)$ a partir de la ecuación (29).

- 5) Suponer un valor de la presión de vapor.
- 6) Calcular las constantes A y B por medio de las ecuaciones (25) y (26).
- 7) Calcular los factores de compresibilidad para ambas fases resolviendo la ecuación (16). La raíz más pequeña se tomará para la fase líquida y la mayor para la fase vapor.
- 8) Calcular los coeficientes de fugacidad para ambas fases por medio de la ecuación (27).
- 9) Si la diferencia entre el coeficiente de fugacidad de las fases líquida y vapor es menor ó igual a una tolerancia, se ha encontrado la presión de vapor del componente i a la temperatura dada.
- 10) Si no cumple con la condición anterior, ir al paso(5) con un nuevo valor de la presión.

3.3.4 Alcances y Limitaciones.

La ecuación de Soave reproduce cercanamente la presión de vapor de compuestos puros asumiendo al parámetro "a" dependiente en una forma más general con la temperatura y con la introducción del factor acéntrico como tercer parámetro se obtiene una correlación generalizada para el parámetro modificado. Su aplicación se restringe a compuestos no polares.

Las presiones de vapor calculadas por este método divergen muy poco de los datos experimentales utilizados en su deducción y comprobación y tienden a divergir más al final del rango de temperaturas, es decir, a temperaturas más elevadas. Esto demuestra la posibilidad de mejorar la expresión de $\alpha(T)$.

A pesar de que genera resultados con exactitud razonable en los cálculos V L E, una de sus más grandes fallas es generar valores satisfactorios de densidad para líquidos.

Al igual que la ecuación de Redlich y Kwong, la ecuación de Soave asume un valor particular para el factor de compresibilidad crítico de 0.3333.

La $\alpha(T)$ de Soave produce una buena concordancia con los datos experimentales del segundo coeficiente virial pero conduce a un máximo cualitativamente incorrecto a una temperatura cercana a los 1000°K.

3.4 Ecuación Cúbica de Estado de Peng-Robinson.

3.4.1 Antecedentes:

La ecuación de Soave ganó rápida aceptación por la industria de procesamiento de hidrocarburos debido a su relativa simplicidad y capacidad para generar exactitudes razonables en los cálculos de las relaciones de equilibrio VL.

Sin embargo hay algunos defectos que la ecuación de Redlich y Kwong

y la de Soave tienen en común. El más evidente es la falla para generar valores satisfactorios de densidad para líquidos a pesar de que las densidades calculadas para vapores son por lo general aceptables.

A pesar de que no se puede esperar la existencia de una ecuación de estado de dos constantes para predecir satisfactoriamente todas las propiedades termodinámicas, la demanda para obtener predicciones más exactas del comportamiento volumétrico de las fases coexistentes en los cálculos de equilibrio líquido vapor dió como resultado la investigación de Peng y Robinson que en 1976 presentaron una nueva y simple ecuación que daba mejores resultados que la de Soave-Redlich-Kwong.

Como se ha podido observar hasta este momento, las ecuaciones semi-empíricas de estado generalmente expresan a la presión como la suma de dos términos, una presión de repulsión P_R y una presión de atracción P_A :

$$P = P_R + P_A \quad (33)$$

Las ecuaciones de Van der Waals, Redlich y Kwong, y Soave son ejemplos y todas ellas expresan a la presión de repulsión por la ecuación de esfera rígida de Van der Waals:

$$P_R = \frac{R \cdot T}{V - b} \quad (34)$$

La presión de atracción puede expresarse como:

$$P_A = - \frac{a}{g(V)} \quad (35)$$

donde $g(V)$ es una función del volumen molar V y de la constante b la cual está relacionada al tamaño de las esferas rígidas. El parámetro a se puede considerar como una medida de las fuerzas de atracción intermoleculares. Para las ecuaciones semiempíricas con la forma de la ecuación (33), al seleccionar una función apropiada para $g(V)$, se puede hacer que el factor de compresibilidad predicho alcance un valor más realista. La aplicabilidad de la ecuación a muy altas presiones es afectada por la magnitud b/V_c donde V_c es el volumen crítico predicho.

Comparando la ecuación original de Redlich-Kwong y la de Soave, es evidente que tratando el factor adimensional de escala para el parámetro de energía como una función del factor acéntrico junto con la presión reducida mejoran significativamente la predicción de la presión de vapor de sustancias puras y consecuentemente las relaciones de equilibrio para mezclas.

3.4.2 Fundamento:

Peng y Robinson propusieron una ecuación de la forma:

$$P = \frac{R \cdot T}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V-b) + b(V-b)} \quad (36)$$

La cual puede escribirse como:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (37)$$

Donde:

$$A = \frac{a}{R^2 T^2} P \quad (38)$$

$$B = \frac{b}{R T} P \quad (39)$$

$$V = Z \frac{R T}{P} \quad (40)$$

La ecuación 37 produce una ó tres raíces dependiendo del número de fases en el sistema. En la región de dos fases la raíz mayor es para el factor de compresibilidad del vapor mientras que la más pequeña corresponde al factor de compresibilidad del líquido.

Aplicando la ecuación (36) al punto crítico se tiene:

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (41)$$

$$b(T_c) = 0.07780 \frac{R T_c}{P_c} \quad (42)$$

$$Z_c = 0.307 \quad (43)$$

A otras temperaturas diferentes a la crítica se tiene:

$$a(T) = a(T_c) \alpha (T_r, w) \quad (44)$$

$$b(T) = b(T_c) \quad (45)$$

donde $\alpha(T_r, w)$ es una función adimensional de la temperatura reducida y del factor acéntrico y se convierte en la unidad a la temperatura crítica. La ecuación (44) también fue usada por Soave.

Aplicando la relación termodinámica

$$\ln \frac{f}{p} = \int_v^{\infty} (Z-1) \frac{dV}{V} + (Z-1) - \ln Z \quad (13)$$

a la ecuación (36), se puede derivar la siguiente expresión para el coeficiente de fugacidad de un componente puro

$$\ln \frac{f}{p} = Z-1 - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left(\frac{Z+2.414B}{Z-0.414B} \right) \quad (46)$$

La forma funcional de $\alpha(T_r, w)$ fué determinada usando valores de presión de vapor de la literatura y el método de Newton para obtener los valores de α a ser usados en la ecuación (37) y (46) de tal manera que la condición de equilibrio

$$f_i^L = f_i^V \quad (47)$$

sea satisfecha a través de la curva de presión de vapor.

Con un criterio de convergencia de $|f_i^L - f_i^V| \leq 10^{-4}$ K Pa, cerca de dos ó cuatro iteraciones fueron necesarias para obtener un valor

de α a cada temperatura.

Para todas las sustancias examinadas la relación entre α y Tr puede ser linealizada por la siguiente ecuación:

$$\alpha^{1/2} = 1 + K(1 - Tr^{1/2}) \quad (48)$$

donde K es una constante característica de cada sustancia. Estas constantes han sido correlacionadas con el factor acéntrico. la ecuación resultante es:

$$K = 0.37464 + 1.5422 w - 0.26992 w^2 \quad (49)$$

Es interesante notar que la ecuación (48) es similar a la obtenida por Soave a pesar de que la ecuación (48) fué obtenida usando datos de presión de vapor del punto normal de ebullición al punto crítico, mientras que Soave solo usó los puntos críticos y la presión de vapor calculada a $Tr = 0.7$, basado en el valor del factor acéntrico.

3.4.3 Algoritmo para el Cálculo de la Presión de Vapor de Compuestos Puros.
Se buscará un valor de P que satisfaga la condición de equilibrio

$$f_i^L = f_i^V$$

1) Alimentar los datos necesarios.

Temperatura crítica

Presión crítica

Factor acéntrico

Temperatura

- 2) Calcular la temperatura reducida $T_R = T/T_c$
- 3) Calcular la constante K por medio de la ecuación (49)
- 4) Calcular el factor adimensional $\alpha(T)$ por medio de la ecuación (48).
- 5) Calcular $a(T_c)$ y $b(T_c)$ mediante las ecuaciones (41) y (42).
- 6) Calcular $a(T)$ y $b(T) = b(T_c)$ por medio de la ecuación (44) y (45).
- 7) Suponer un valor de la Presión de Vapor.
- 8) Calcular las constantes A y B por medio de las ecuaciones (38) y (39).
- 9) Calcular los factores de compresibilidad para ambas fases resolviendo la ecuación (37). La raíz más pequeña se tomará para la fase líquida y la mayor para la fase vapor.
- 10) Calcular los coeficientes de fugacidad para ambas fases por medio de la ecuación (46).
- 11) Si la diferencia entre el coeficiente de fugacidad de las fases líquida y vapor es menor ó igual a una tolerancia, se ha encontrado la presión de vapor del componente i a la temperatura dada.

12) Si no cumple con la condición anterior, ir al paso (7) con un nuevo valor de la presión.

3.4.4 Alcances y Limitaciones.

La ecuación de Peng y Robinson mejora los valores de densidades de líquidos y produce valores más exactos para la presión de compuestos puros y sus mezclas.

La expresión para la dependencia con la temperatura del parámetro 'a' es más exacta ya que $\alpha(T)$ se obtiene a partir de datos de presión de vapor del punto de ebullición normal al punto crítico.

Sin embargo, y al igual que sus predecesoras solo es aplicable a compuestos no polares y en regiones alejadas del punto crítico. También asume un valor particular para el factor de compresibilidad crítico el cual es menor al de Redlich y Kwong y Soave y es de 0.3074.

3.5 Ecuación Cúbica de Estado de Schmidt y Wenzel.

3.5.1 Antecedentes.

Soave mostró que una simple expresión para la dependencia con la temperatura del parámetro de atracción en la ecuación de Redlich y Kwong la hacía capaz de representar las presiones de vapor de una amplia clase de sustancia hasta cerca del punto crítico. Este es un requerimiento primario para una ecuación de estado que deba usarse en los cálculos de equilibrio líquido-vapor a elevadas presiones.

La ecuación de Soave produce un factor de compresibilidad crítico de $z_c = 0.333$, mientras que los factores de compresibilidad críticos experimentales z_c están en el rango 0.24 y 0.30. Como resultado, tanto las densidades estimadas de los líquidos saturados como los volúmenes críticos se desvían notablemente de los valores experimentales. Esta falla condujo a varios autores a sugerir ecuaciones modificadas que dieran predicciones razonables tanto de presión de vapor como de volumen líquido. Como se ha visto anteriormente, Peng y Robinson modificaron el término de atracción en la ecuación de Van der Waals, obteniendo como resultado $z_c = 0.307$.

En 1979 Schmidt y Wenzel proponen una ecuación de estado del tipo Van der Waals la cual usa los datos críticos T_c y P_c así como el factor acéntrico como datos iniciales y que produce un factor de compresibilidad crítico dependiente de la substancia. Se conserva al parámetro b como independiente de la temperatura.

El trabajo de Schmidt y Wenzel no incluye a compuestos polares como agua, alcoholes, ácidos orgánicos y otros.

3.5.2 Fundamento:

La ecuación de estado propuesta por Schmidt y Wenzel es una forma generalizada de la ecuación de Van der Waals. Reemplazando el denominador v^2 en el término de atracción de la ecuación original por una expresión cuadrática en el volumen, se obtiene una ecuación de la

siguiente forma:

$$P = \frac{R \cdot T}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + U b V + W b^2} \quad (50)$$

donde a es una función de la temperatura y U , W y b son independientes de la temperatura.

La ecuación (50) también puede ser escrita como:

$$Z^3 + Z^2(U B - B - 1) + Z(W B^2 - U B^2 - U B + A) - W B^3 - \frac{W}{RT} B^2 - A B = 0 \quad (51)$$

En donde:

$$A = \frac{a \cdot P}{R^2 T^2} \quad (52)$$

$$B = \frac{b \cdot P}{R \cdot T} \quad (53)$$

$$V = Z \frac{R \cdot T}{P} \quad (54)$$

La ecuación (50) es cúbica en volumen y como tal es aún relativamente fácil de manejar matemáticamente. Para valores particulares de U y W , la ecuación (50) se reduce a algunas ecuaciones de estado ya conocidas, como se muestra en la tabla I.

Las propiedades de la ecuación (50) como función de U y W son conve-

nientemente representadas en un diagrama de U vs. W como se muestra en la figura 1. Para evitar que $V^2 + U \cdot V + Wb^2 = 0$ para $V \geq b$, se puede mostrar que U y W deben satisfacer las siguientes restricciones:

$$W > -U - 1 \quad \text{para } U \geq -2 \quad (55)$$

$$W > \frac{U^2}{4} \quad \text{para } U \leq -2 \quad (56)$$

El área sombreada de la figura 1 es la excluida por la ecuación (56) y los puntos representando las ecuaciones de estado de la tabla 1 están indicados con círculos. El tipo Clausius de ecuación está dada por una parábola mostrada como una línea discontinua.

Una vez que se les han asignado valores particulares a los parámetros U y W, se determinan los valores del factor de compresibilidad crítico ζ_c y el volumen crítico V_c mediante la ecuación (50), los parámetros a y b se obtienen a partir de la temperatura crítica T_c y de la presión crítica P_c , utilizando las condiciones críticas $(dP/dV) = 0$, $(d^2P/dV^2) = 0$. Líneas de ζ_c constante se muestran en la figura 1. Estas muestran la tendencia de las más recientes modificaciones de la ecuación de Van der Waals para predecir valores menores de ζ_c . Otra cantidad de interés es la relación $\beta_c = b/V_c$. Las casi líneas rectas de β_c constante se grafican para $\beta_c = 1/3$, $\beta_c = 1/4$, $\beta_c = 1/5$. Estas líneas son de interés debido a que el valor de b está generalmente cercano al del volumen molar líquido calculado V_l a bajas tempera-

turas reducidas, por lo que β_c es una medida aproximada de V/V_c .

La figura 1 muestra que en principio U y W pueden ser seleccionadas para ajustarse a un valor experimental de Z_c . Por otra parte, a través de la línea correspondiente de β_c , se puede obtener un valor de β_c tal que tanto el volumen crítico y molar del líquido, por ejemplo a $T_r = 0.7$, concuerden con los valores experimentales. Sin embargo, este procedimiento conduce a grandes desviaciones en el volumen del vapor a temperaturas reducidas entre $T_r = 0.85$ y 0.98 . Debido a la manera en que los volúmenes de las fases líquida y vapor representados por la ecuación (50) convergen hacia su valor común en el punto crítico, se encontró preferentemente usar valores de U y W tales que β_c excediera el valor de Z_c por aproximadamente 15%.

TABLA 1

U	W	Ecuación de Estado
0	0	Van der Waals
1	0	Redlich-Kwong-Soave
2	-1	Peng - Robinson
3	-2	Harmens
U	U/4	Clausius

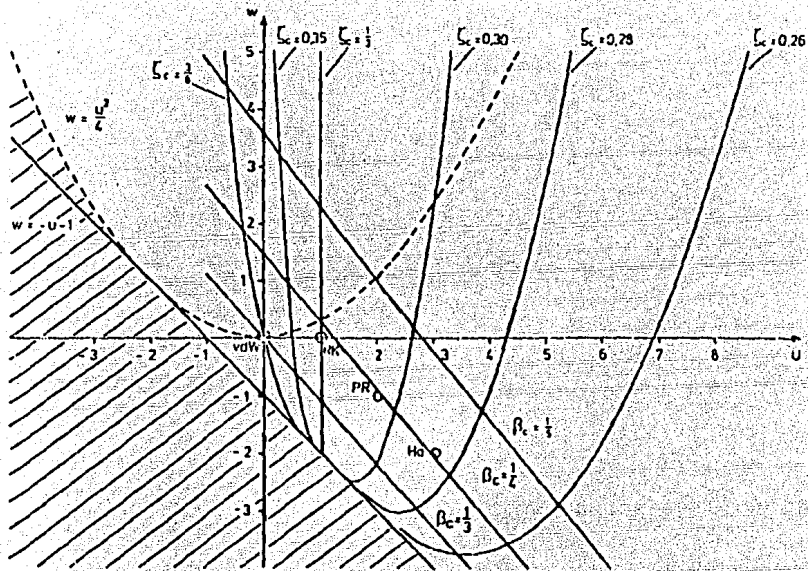


Figura 1. Diagrama U-W

Las desviaciones en el volumen molar líquido observadas cuando las ecuaciones RKS y PR son usadas, dan otra indicación de como se seleccionan U y W apropiadamente. Al graficar las desviaciones en función del factor acéntrico w se observa una dependencia lineal la cual puede ser atribuida al hecho de que también Z_c obedece una relación empírica lineal para compuestos no asociados.

$$Z_c = 0.291 - 0.080 w \quad (57)$$

La ecuación de RKS describe bien el volumen molar líquido a $w = 0$, mientras que la ecuación de PR da sus mejores resultados a $w = 0.35$. Esto sugiere que en la figura 1 los valores de U y W deben formar una línea recta la cual pase a través de los puntos RK, PR y Ha. Esta línea está dada por $U + W = 1$. Al incrementarse los valores de w , el punto que representa los valores de U y W debe moverse del punto RK en la dirección PR y, para valores de w mayores que 0.35, moverse más allá de PR en la dirección de Ha. Esto se alcanza estableciendo

$$U + W = 1 \quad \text{y} \quad W = -3.w \quad (58)$$

Usando la ecuación (58), la aplicación de las condiciones críticas conduce a:

$$b = \Omega_b(w) \cdot \frac{R T_c}{P_c} \quad (59)$$

$$a_c = \Omega_a(w) \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (60)$$

con $\omega_b = \beta_c \cdot \zeta_c$ (61)

$$\omega_a = (1 - \zeta_c [1 - \beta_c])^3 \quad (62)$$

donde β_c está dada por la solución de la ecuación cúbica

$$(6w + 1)\beta_c^3 + 3\beta_c^2 + 3\beta_c - 1 = 0 \quad (63)$$

y $\zeta_c = \frac{1}{3(1 + \beta_c w)}$ (64)

Si hay más de una raíz en la ecuación (63) (esto solo ocurre si $w < -0.057$), se toma la raíz positiva más pequeña. La dependencia con la temperatura de $a(T)$ ha sido seleccionada en una forma similar a la de Soave:

$$a(T) = a_c \cdot \alpha(T_r, K) \quad (65)$$

donde $\alpha(T_r, K)$ está dada como una función de la temperatura reducida T_r , por

$$\alpha^{1/2}(T_r, K) = 1 + K(T_r, K_o) (1 - \sqrt{T_r}) \quad (66)$$

donde

$$K(T_r, K_o) = K_o + \frac{(5 \cdot T_r - 3 \cdot K_o - 1)^2}{70} \text{ para } T_r \leq 1 \quad (67)$$

y

$$K(T_r, K_o) = K(1, K_o) \text{ para } T_r > 1 \quad (68)$$

y

$$K_o = 0.465 + 1.347 w - 0.528 w^2 \quad (69)$$

a diferencia de la expresión de Soave, K es aquí dependiente de la temperatura.

Los valores resultantes de ζ_c como una función de w se compararon con los valores experimentales aproximados de la ecuación (57). La diferencia en $(\zeta_c - Z_c)$ es aproximadamente constante y ζ_c es siempre mayor que Z_c .

La expresión para el coeficiente de fugacidad de un compuesto puro se puede calcular con la ecuación

$$\ln \frac{f}{P} = Z-1 - \ln(Z-B) + \frac{a}{2RTN} \ln \left(\frac{Z+M}{Z+Q} \right) \quad (70)$$

donde:
$$N = \left[\frac{(U_b)^2}{4} - W_b^2 \right]^{1/2} \quad (71)$$

$$M = \left[\frac{U_b}{2} - N \right] \frac{P}{RT} \quad (72)$$

$$Q = \left[\frac{U_b}{2} + N \right] \frac{P}{RT} \quad (73)$$

La ecuación (70) se obtiene aplicando a la ecuación (50) la relación termodinámica general

$$\ln \frac{f}{P} = \int_v^{\infty} (Z-1) \frac{dV}{V} + (Z-1) - \ln Z \quad (13)$$

El factor de compresibilidad Z a ser usado en la ecuación (70) se

obtiene previamente resolviendo la ecuación (51). Se pueden obtener una ó tres raíces reales, la más pequeña se tomará para la fase líquida y la mayor para la fase vapor.

3.5.3 Algoritmo para el Cálculo de la Presión de Vapor de Compuestos Puros. Se buscará un valor de P que satisfaga la condición de equilibrio

$$f_i^L = f_i^V$$

- 1) Alimentar los datos necesarios:
 - Temperatura crítica
 - Presión crítica
 - Factor acéntrico
 - Temperatura
- 2) Calcular la temperatura reducida $T_R = T/T_c$
- 3) Calcular K_o por medio de la ecuación (69)
- 4) Si $T_R > 1$ calcular K por medio de la ecuación (68)
- 5) Si $T_R \leq 1$ calcular K por medio de la ecuación (67)
- 6) Calcular el factor adimensional α por medio de la ecuación(66)
- 7) Encontrar el valor de β_c resolviendo la ecuación (63). Se tomará el valor de la raíz positiva más pequeña en caso de haber más de una raíz.
- 8) Calcular el factor de compresibilidad crítico ϕ_c por medio

- de la ecuación (64).
- 9) Calcular Ω_a y Ω_b por medio de las ecuaciones (61) y (62).
 - 10) Calcular a_c y b por medio de las ecuaciones (59) y (60).
 - 11) Calcular a por medio de la ecuación (65).
 - 12) Suponer un valor de la presión de vapor.
 - 13) Calcular A , B , W y U por medio de las ecuaciones (52), (53) y (58).
 - 14) Calcular los factores de compresibilidad para ambas fases resolviendo la ecuación (51). La raíz más pequeña se tomará para la fase líquida y la mayor para la fase vapor.
 - 15) Calcular los coeficientes de fugacidad para ambas fases por medio de las ecuaciones (70), (71), (72) y (73).
 - 16) Si la diferencia entre el coeficiente de fugacidad de las fases líquida y vapor es menor ó igual a una tolerancia, se ha encontrado la presión de vapor del componente i a la temperatura dada.
 - 17) Si no cumple con la condición anterior ir al paso (12) con un nuevo valor de presión.

3.5.4 Alcances y Limitaciones.

La ecuación de Schmidt y Wenzel, al ser comparada con otras ecuaciones

cúbicas con datos iniciales similares como la de Soave y Peng y Robinson, produce mejores estimaciones en las densidades de líquidos y en las presiones de vapor éstas últimas particularmente a presiones menores a 1 Bar.

El factor de compresibilidad crítico es tratado como un parámetro empírico dependiente de la sustancia en particular y que es diferente a Z_c , por lo que no tiene la limitación de que el factor de compresibilidad crítico tenga un valor universal como en las anteriores ecuaciones de estado.

Su aplicación no incluye a compuestos polares y falla al trabajar cerca de la región crítica.

El valor de ζ_c para fluidos no polares se determina de un solo punto de presión de vapor y densidad.

3.6 Ecuación Cúbica de Estado de Patel y Teja.

3.6.1 Antecedentes:

Se ha mencionado anteriormente que algunas de las ecuaciones de estado más exitosas como la de Soave y Peng-Robinson suponen un valor particular del factor de compresibilidad crítico y que como resultado de este hecho, las densidades estimadas de los líquidos saturados así como los volúmenes críticos calculados difieren considerablemente de sus valores experimentales. Schmidt y Wenzel introdujeron un

factor de compresibilidad crítico dependiente de la sustancia lo que permitió reproducir con exactitud el volumen experimental de los líquidos saturados a una temperatura en particular. También demostraron que el valor óptimo de este factor de compresibilidad crítico dependiente de la sustancia no era, en general, igual al factor de compresibilidad crítico experimental del fluido de interés.

En 1982 Patel y Teja proponen una nueva ecuación cúbica de estado. Su trabajo es una extensión del trabajo de Soave, Peng y Robinson y Schmidt y Wenzel. La ecuación de estado propuesta utiliza, además de la temperatura crítica y presión crítica, dos parámetros dependientes de la sustancia ζ y F como datos de entrada. Para fluidos no polares, estos parámetros pueden ser relacionados con el factor acéntrico por lo que con adecuadas suposiciones, la ecuación se reduce a la de Soave, Peng y Robinson y Schmidt y Wenzel.

3.6.2 Fundamento:

La ecuación de estado propuesta por Patel y Teja tiene la siguiente forma:

$$\Leftrightarrow P = \frac{R T}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + c(V-b)} \quad (74)$$

la cual también puede ser escrita como:

$$Z^3 + Z^2(D-1) + Z(-2 BD - B^2 - B - D + A) + DB^2 + DB - AB \quad (75)$$

en donde

$$A = \frac{a P}{R^2 T^2} \quad (76)$$

$$B = \frac{b P}{R T} \quad (77)$$

$$D = \frac{c P}{R T} \quad (78)$$

$$V = Z \frac{R T}{P} \quad (79)$$

En la ecuación (74) a es función de la temperatura y b y c son constantes.

Haciendo ciertas suposiciones, se pueden obtener dos bien conocidas ecuaciones de estado a partir de la ecuación (74). Cuando $c = b$ la ecuación (74) se reduce a la expresión de Peng-Robinson y cuando $c = 0$ se reduce a la ecuación de Redlich-Kwong ó a la de Soave.

Predicciones aceptables del comportamiento tanto a altas como a bajas presiones requiere como mínimo que el factor de compresibilidad crítico implicado por la ecuación de estado sea tratado como un parámetro experimental, diferente en general del valor experimental Z_c . También es bien sabido que el valor predicho del factor de compresibilidad crítico (denotado como \hat{Z}_c) no es un indicador importante del funcionamiento global de cualquier ecuación de estado. Por estas razones, la nueva ecuación de estado, fue obligada a satisfacer las siguientes

condiciones:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad (80)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (81)$$

$$\frac{P_c \cdot V_c}{R \cdot T_c} = \zeta_c \quad (82)$$

En vez de dejar que ζ_c tenga un valor igual al valor experimental del factor de compresibilidad crítico, se seleccionó un valor arbitrario. De esta manera, ζ_c fue tratado como un parámetro empírico. El tratamiento es muy similar al de Schmidt y Wenzel. Debe notarse que si $\zeta_c = 0.3074$, la ecuación (74), junto con las restricciones (80) y (81), se reduce a la ecuación de Peng-Robinson. Similarmente, si $\zeta_c = 0.3333$, la ecuación (74) se reduce a la ecuación de Soave ó Redlich-Kwong.

La aplicación de las restricciones (80) y (81) a la ecuación (74) produce:

$$a(T) = \Omega a \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c}\right) \alpha(T_r) \quad (83)$$

$$b = \Omega b \left(\frac{R T_c}{P_c}\right) \quad (84)$$

$$c = \Omega c \left(\frac{R T_c}{P_c}\right) \quad (85)$$

donde: $\Omega_c = 1 - 3 \zeta_c$ (86)

$$\Omega_a = 3 \zeta_c^2 + 3(1-2\zeta) \Omega_b + \Omega_b^2 + 1-3 \zeta_c \quad (87)$$

y Ω_b es la raíz positiva más pequeña de la ecuación cúbica

$$\Omega_b^3 + (2-3 \zeta_c) \Omega_b^2 + 3 \zeta_c^2 \Omega_b - \zeta_c^3 = 0 \quad (88)$$

Para $\alpha(T_R)$, se selecciona la misma función de la temperatura reducida que usaron Soave y Peng-Robinson.

$$\alpha^{1/2} = (1 + F(1 - \sqrt{T_R})) \quad (89)$$

F es tratado como un parámetro empírico al igual que ζ_c y se obtienen a partir de datos experimentales por el método de mínimos cuadrados.

Se espera que la ecuación (74) de una buena predicción de densidades en la fase líquida y de equilibrio líquido vapor al usar valores óptimos de ζ_c y F.

Patel y Teja proporcionan valores óptimos de ζ_c y F para 38 fluidos, incluyendo sustancias polares. Para obtenerlos utilizaron valores experimentales de presión de vapor y densidades de líquidos saturados.

Aplicando a la ecuación (74) la relación termodinámica general:

$$\ln \frac{f}{p} = \int_V^\infty (Z-1) \frac{dV}{V} + (Z-1) - \ln Z \quad (13)$$

se obtiene la expresión para el coeficiente de fugacidad de un compo-

nente puro:

$$\ln \frac{f}{p} = Z - 1 - \ln(Z - B) + \frac{a}{2RTN} \ln \left(\frac{Z + M}{Z + Q} \right) \quad (90)$$

donde

$$N = \left(bc + \frac{(b+c)^2}{4} \right)^{1/2} \quad (91)$$

$$M = \left[\frac{b+c}{2} - N \right] \frac{P}{RT} \quad (92)$$

$$Q = \left[\frac{b+c}{2} + N \right] \frac{P}{RT} \quad (93)$$

El factor de compresibilidad Z a ser usado en la ecuación (90) se obtiene resolviendo previamente la ecuación (75). Se pueden obtener una ó tres raíces reales, la más pequeña se tomará para la fase líquida y la mayor para la fase vapor.

Generalización de los parámetros ζ_c y F .

Una forma de extender la ecuación de estado a nuevas sustancias es generalizando las constantes de la ecuación. Para poder aplicar la ecuación a sustancias no estudiadas por Patel y Teja, los valores de los parámetros ζ_c y F han sido correlacionados con el factor acéntrico. Las expresiones resultante son:

$$F = 0.452413 + 1.30982 w - 0.295937 w^2 \quad (94)$$

$$\zeta_c = 0.329032 - 0.076799 w + 0.0211947 w^2 \quad (95)$$

Sin embargo las ecuaciones generalizadas solo se aplican a compuestos

no polares.

- 3.6.3 Algoritmo para el Cálculo de la Presión de Vapor de Compuestos Puros.
Se buscará un valor de P que satisfaga la condición de equilibrio.

$$f_i^L = f_i^V$$

- 1) Alimentar los datos necesarios:

Temperatura crítica		Temperatura crítica
Presión crítica		Presión crítica
Parámetro F	ó	Factor acéntrico
Parámetro ζ_c		Temperatura
Temperatura		

- 2) Calcular la temperatura reducida $T_R = T/T_c$.
- 3) Si no se dispone de los valores de los parámetros ζ_c y F, estos se obtendrán por medio de las ecuaciones (94) y (95).
- 4) Calcular el factor adimensional α por medio de la ecuación (89)
- 5) Calcular Ω_b que es la raíz positiva más pequeña de la ecuación (86).
- 6) Calcular Ω_a por medio de la ecuación (87)
- 7) Calcular Ω_c por medio de la ecuación (86)
- 8) Calcular las constantes a, b y c por medio de las ecuaciones

(83), (84) y (85).

- 9) Suponer un valor de la presión de vapor.
- 10) Calcular las constantes A, B y D por medio de las ecuaciones (76), (77) y (78).
- 11) Calcular los factores de compresibilidad para ambas fases resolviendo la ecuación (75). La raíz más pequeña se tomará para la fase líquida y la mayor para la fase vapor.
- 12) Calcular los coeficientes de fugacidad para ambas fases por medio de las ecuaciones (90), (91), (92) y (93).
- 13) Si la diferencia entre el coeficiente de fugacidad de las fases líquida y vapor es menor ó igual a una tolerancia, se ha encontrado la presión de vapor del componente i a la temperatura dada.
- 14) Si no cumple con la condición anterior ir al paso (9) con un nuevo valor de presión.

3.6.4 Alcances y Limitaciones.

La ecuación de Patel y Teja reproduce muchas de las buenas características de las ecuaciones de Soave, Peng y Robinson y Schmidt y Wenzel y, además, puede ser aplicada a fluidos polares como agua. Su aplicación a mezclas también produce muy buenos resultados.

Al igual que en la ecuación de Schmidt y Wenzel, el factor de compre-

sibilidad crítica es tratado como un parámetro dependiente de la sustancia por lo que las predicciones del comportamiento PVT en la región crítica y de alta presión son más aceptables.

3.7 Ecuación Cúbica de Estado de Mathias.

3.7.1 Antecedentes.

Ya se ha mencionado con anterioridad que un éxito remarcable en el diseño de una ecuación de estado para la correlación del equilibrio de fases ha sido la simple idea de Soave. La modificación de Soave a la ecuación de Redlich y Kwong ha sido muy exitosa al correlacionar el comportamiento de fases de sistemas multicomponentes conteniendo sustancias no polares ó ligeramente polares. En 1983 Mathias introduce más modificaciones que retienen la simplicidad y eficiencia de la ecuación de Soave pero extienden su aplicación a sistemas conteniendo sustancias altamente polares como el agua y los alcoholes.

Muchos autores han señalado que las bases teóricas de la ecuación de Redlich-Kwong son débiles. Hay una separación válida de las contribuciones atractivas y repulsivas, pero la expresión para las contribuciones repulsivas es correcta solo para sistemas unidimensionales de trayectoria rígida. Por otra parte, la ecuación da un valor universal del factor de compresibilidad crítico de $1/3$ el cual es muy grande para todas las sustancias conduciendo a volúmenes molares líquidos muy pobres. Sin embargo, tal vez debido a la cancelación de errores y seguramente debido a la ingeniosa parameterización de Soave, ha

sido usada exitosamente para la predicción de equilibrio de fases multicomponente en una gran variedad de aplicaciones en el diseño de procesos. La aproximación hecha por Mathias probablemente producirá resultados similares al ser aplicada a otras ecuaciones como la de Peng y Robinson, con solo la introducción de un parámetro adicional P_i .

3.7.2

Fundamento:

La ecuación de Soave es:

$$P = \frac{R \cdot T}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (96)$$

Para reproducir la temperatura crítica y la presión crítica, las constantes a y b están dadas por:

$$a(T_c) = a_c = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (97)$$

$$b = 0.08664 \frac{R T_c}{P_c} \quad (98)$$

Al igual que Soave, Mathias conserva b como constante y hace a una función de la temperatura tal que la presión de vapor de la substancia pura sea bien correlacionada. Así:

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (99)$$

donde $\alpha_i(T)$ es un factor adimensional que toma el valor de la unidad a $T = T_c$. Una buena correlación para α_i está dada por:

$$\alpha^{0.5} = 1 + m (1 - T_R^{0.5}) - P(1 - T_R) (0.7 - T_R) \quad (100)$$

donde $T_{Ri} = T/T_c$ es la temperatura reducida del componente i .

El segundo término del lado derecho de la ecuación (100) fué propuesto por Soave para reproducir las presiones de vapor de sustancias no polares. El correlacionó la constante m como una función del factor acéntrico. La correlación usada por Mathias fué obtenida por Graboski y Daubert en 1978. Es muy similar a la de Soave pero es ligeramente mejor ya que se obtuvo de una serie más grande de datos.

La correlación para m está dada por:

$$m_i = 0.48508 + 1.55191 w - 0.15613 w^2 \quad (101)$$

La ecuación de Soave para α correlaciona adecuadamente la presión de vapor de sustancias no polares ó ligeramente polares. Sin embargo, se encontró que la concordancia con datos de presión de vapor de sustancias polares presentaba un gran error. Por definición, la ecuación de Soave reproduce la presión de vapor de todas las sustancias a la temperatura crítica y a una temperatura reducida de 0.7. La comparación con datos experimentales para sustancias polares muestra que la ecuación de Soave sobre-predice la presión de vapor a temperaturas reducidas entre 0.7 y 1.0 y la sub-predice a temperaturas reducidas menores a 0.7, ó viceversa. Uno de los más simples términos empíricos que corrige esto es el tercer término del lado derecho de la ecuación (100), y Mathias encontró que traba-

aba muy bien.

El parámetro polar p_i introducido en la ecuación (100) es altamente empírico y se obtiene a partir de datos experimentales de presión de vapor. Desafortunadamente el parámetro polar p_i no puede ser correlacionado en términos de otras cantidades tales como el momento dipolo ya que su valor es probablemente el resultado de muchos diferentes efectos, incluyendo la inadecuación de la ecuación de Redlich-Kwong.

3.7.3 Algoritmo para el Cálculo de la Presión de Vapor de Compuestos Puros.
Las ecuaciones empleadas para el cálculo de la presión de vapor de compuestos puros son iguales a las expresiones utilizadas en la ecuación de Soave a excepción de la expresión para el cálculo del factor adimensional α que se sustituye por la ecuación (100) y la correlación para m que se sustituye por la ecuación (101).

3.7.4 Alcances y Limitaciones.
La ecuación de Mathias produce una buena concordancia con el comportamiento experimental del equilibrio de fases mejorando la ecuación de Soave para compuestos no polares y extendiendo su aplicación a compuestos polares. La expresión para $\alpha(T)$ produce un límite cualitativamente correcto de alta temperatura mientras que la ecuación de Soave no lo hace. Para el cálculo del segundo coeficiente virial no se produce mejora con respecto a la ecuación de Soave. Para el

tercer coeficiente virial es difícil decir si la α de Soave es mejor que la de Mathias dada la escasez de datos disponibles.

La ecuación de Mathias tampoco produce resultados satisfactorios en regiones cercanas al punto crítico.

3.8 Ecuación Cúbica de Estado de Soave. (Aplicable a Compuestos Polares).

3.8.1 Antecedentes:

Se ha visto que muchos autores al tratar de desarrollar una ecuación de estado han tomado como punto de partida la ecuación de Redlich y Kwong, generalmente asumiendo una ley diferente para la dependencia con la temperatura del término de atracción y forzando la concordancia entre las presiones de vapor calculadas y experimentales de compuestos puros. Las formas mejoradas de la ecuación de Redlich y Kwong pueden trabajar con ambos estados físicos y algunas de ellas han encontrado amplias aplicaciones para propósitos de diseño. La verdadera razón por la que la ecuación de Redlich y Kwong es frecuentemente seleccionada como un punto de partida no es bien clara, tal ecuación tiene una menor justificación teórica que, por ejemplo, la ecuación de Van der Waals y, a pesar de su mayor exactitud, todavía ha tenido que ser mejorada para que proporcione resultados aceptables.

Soave en 1984 quiere dar un ejemplo de como una simple ecuación de estado puede ser mejorada para ser aplicable a ambos estados físicos

y a compuestos polares y no polares, con un mínimo de parámetros empíricos. La ecuación seleccionada fue la de Van der Waals; es la más simple forma de ecuación cúbica de estado y tiene como mínimo el mismo soporte teórico que la más celebrada ecuación de Redlich y Kwong.

3.8.2 Fundamento.

La ecuación original de Van der Waals es:

$$P = \frac{R \cdot T}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (102)$$

La primera modificación es suponer que el parámetro de atracción 'a' es dependiente de la temperatura:

$$P = \frac{R \cdot T}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2} \quad (103)$$

Imponiendo, como es usual, que la primera y segunda derivadas de la presión con respecto al volumen son cero en el punto crítico, se obtiene:

$$a_c = a(T_c) = \frac{9}{8} R \cdot T_c \cdot V_c = \frac{27}{64} \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \quad (104)$$

$$b = \frac{1}{3} V_c = \frac{1}{8} \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (105)$$

donde: $Z_c = \frac{P_c \cdot V_c}{R \cdot T_c} = \frac{3}{8} \quad (106)$

Los valores de $a(T)$ a otras temperaturas pueden derivarse de los valores experimentales de presión de vapor, imponiendo la igualdad de las fugacidades calculadas para los estados líquido y vapor.

La tendencia con respecto a la temperatura reducida del coeficiente de corrección

$$a(T_R) = \frac{a(T)}{a(T_c)}$$

calculada con tales bases es muy similar a la obtenida por Soave, para compuestos no polares, puede ser expresada por una ecuación del tipo

$$a(T_R) = (1 + m (1 - \sqrt{T_R}))^2 \quad (107)$$

donde m es característica del compuesto que se examina y puede ser expresada como una función del factor acéntrico w :

$$m = 0.4998 + 1.5928 w - 0.19563 w^2 + 0.025 w^3 \quad (108)$$

$$(\text{para } 0 \leq w \leq 1)$$

Para compuestos polares, la tendencia de $a(T_R)$ se desvía de la expresada por la ecuación (107); se requiere una expresión más general, conteniendo como mínimo dos coeficientes adaptables. La expresión propuesta es la siguiente:

$$\alpha(T_R) = 1 + m (1 - T_R) + n \left(\frac{1}{T_R} - 1 \right) \quad (109)$$

donde m y n son constantes empíricas que se derivan de datos experimentales de presión de vapor (ó por el valor correspondiente de α). La ecuación (109) da buenas correlaciones de la función $a(T_R)$ para la mayoría de los compuestos, polares y no polares.

En particular, si además de las constantes críticas T_c , P_c , se conocen las temperaturas de ebullición a 10 y 760 mmHg, se pueden calcular directamente los valores correspondientes de m y n usando un procedimiento corto que se describe en el apéndice 1.

Las constantes críticas T_c , P_c y las constantes m , n definen completamente el comportamiento PVT de un compuesto puro.

A una temperatura T y una presión P , se plantea:

$$Z = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad (110)$$

$$A = \frac{a \cdot P}{R^2 T^2} = \alpha \cdot a_c \frac{P}{R^2 T^2} = \frac{27}{64} \alpha \frac{P_R}{T_R^2} \quad (111)$$

$$B = \frac{b \cdot P}{R \cdot T} = \frac{1}{8} \frac{P_R}{T_R} \quad (112)$$

la ecuación (103) en una forma más práctica

$$Z^3 - Z^2 (1 + B) + Z \cdot A - A \cdot B = 0 \quad (113)$$

La solución de la ecuación (113) puede dar una ó tres raíces; en el segundo caso, la raíz válida es la mayor ó la menor, para las fases vapor y líquida, respectivamente.

Del valor calculado de Z, se pueden calcular directamente propiedades físicas como el coeficiente de fugacidad, usando expresiones que se obtienen de la ecuación (103) por los procedimientos termodinámicos usuales.

La expresión para el coeficiente de fugacidad se obtiene aplicando a la ecuación (2) la relación termodinámica general

$$\ln \frac{f}{p} = \int_V^{\infty} (Z-1) \frac{dV}{V} + (Z-1) - \ln Z \quad (13)$$

lo que da:

$$\ln \frac{f}{p} = Z - 1 - \ln (Z - B) - \frac{A}{Z} \quad (114)$$

APENDICE 1

Cálculo de m y n a partir de las temperaturas de ebullición a 10 y 70 mmHg.

Para un dado par de valores de $T_R = T/T_c$, $P_R = P/P_c$ (siendo P la presión de vapor a la temperatura T), se puede derivar un valor de $\alpha = a(T) / a(T_c)$, que satisfaga las condiciones de equilibrio.

Los valores de α pueden ser entonces correlacionados a través de T_R y P_R ; las

expresiones obtenidas para $P = 10$ y 760 mm Hg son:

$$\alpha_{10} = \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^2 A_{ij} T_{R,10}^i W_{10}^j + 1$$

$$\alpha_{760} = \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^2 B_{ij} T_{R,760}^i W_{760}^j + 1$$

donde:

$$W_{10} = \frac{3}{7} \log \left[\frac{10 \text{ mm Hg}}{P_c} \right] / \left[1 - \frac{1}{T_{R,10}} \right] - 1$$

$$W_{760} = \frac{3}{7} \log \left[\frac{760 \text{ mm Hg}}{P_c} \right] / \left[1 - \frac{1}{T_{R,760}} \right] - 1$$

los valores de W están muy cercanos a los valores del factor acéntrico y A_{ij} , y B_{ij} , se dan en la tabla 1.

Las ecuaciones anteriores son aplicables a los rangos:

$$W = 0 - 1, \quad P_c = 100 - 600 \text{ Psia.}$$

Una vez que se han calculado los valores de α_{10} y α_{760} , las constantes m , n se pueden obtener resolviendo el sistema:

$$m(1 - T_{R,10}) + n(1/T_{R,10} - 1) = \alpha_{10} - 1$$

$$m(1 - T_{R,760}) + n(1/T_{R,760} - 1) = \alpha_{760} - 1$$

TABLA 1

i	J	A _{ij}	B _{ij}
0	0	0.6058743	0.7090731
	1	1.580825	1.7469772
	2	-0.125414	-0.099942
1	0	-0.529270	-0.8793134
	1	-1.14822	-1.548328
	2	0.28652	0.217587
2	0	-0.138438	0.1558999
	1	-0.43896	-0.203435
	2	-0.17537	-0.119137

3.8.3

Algoritmo para el Cálculo de la Presión de Vapor de Compuestos Puros.

Se buscará un valor de P que satisfaga la condición de equilibrio

$$f_i^L = f_i^V$$

1) Alimentar los datos necesarios:

- Temperatura crítica
 - Presión crítica
 - Factor acéntrico
 - Temperatura
- Compuestos no polares
-
- Temperatura crítica
 - Presión crítica
 - Temperatura de ebullición a 10 y 760 mm Hg.
 - Temperatura
- Compuestos polares

2) Calcular la temperatura reducida $T_R = T/T_c$.

3) Para compuestos no polares obtener m y el factor adimensional mediante las ecuaciones (107) y (108).

4) Para compuestos polares el factor adimensional α se obtiene mediante la ecuación (109). Los valores de m y n se calculan previamente con el procedimiento descrito en el apéndice 1.

5) Suponer un valor de la Presión de Vapor.

- 6) Calcular las constantes A y B por medio de las ecuaciones (111) y (112).
- 7) Calcular los factores de compresibilidad para ambas fases resolviendo la ecuación (113). La raíz más pequeña se tomará para la fase líquida y la mayor para la fase vapor.
- 8) Calcular los coeficientes de fugacidad para ambas fases por medio de la ecuación (114).
- 9) Si la diferencia entre los coeficientes de fugacidad de las fases líquida y vapor es menor ó igual a una tolerancia, se ha encontrado la presión de vapor del componente i a la temperatura dada.
- 10) Si no cumple con la condición anterior, ir al paso (5) con un nuevo valor de la presión.

3.8.4 Alcances y Limitaciones.

La nueva ecuación de estado propuesta por Soave es una simple modificación de la ecuación de Van der Waals y puede ser aplicada con confianza a propósitos de diseño.

Con la introducción de una ley apropiada para la variación del término de atracción, se puede reproducir acertadamente las presiones de vapor de compuestos puros, no polares y polares.

Esta ecuación de Soave, al igual que todas las ecuaciones cúbicas de estado, al forzarse a satisfacer las clásicas condiciones $(\partial P / \partial V)_{T_C} = (\partial^2 P / \partial V^2)_{T_C} = 0$, no pueden producir simultáneamente predicciones aceptables del segundo coeficiente virial, el factor de compresibilidad crítico y una representación satisfactoria de las regiones de alta presión y crítica.

Si los parámetros de que consta una ecuación de estado son tratados como constantes, la representación cuantitativa tanto de B (segundo coeficiente virial) como de C (tercer coeficiente virial) es imposible.

CAPITULO IV

ANALISIS DE RESULTADOS

Para el análisis de las ecuaciones cúbicas de estado se usaron setenta compuestos y un total de 1693 datos experimentales de presión de vapor. Estos datos y otras propiedades termodinámicas necesarias se obtuvieron de las referencias(4), (9), (14), (17), (28), (20), (27) que se listan en la bibliografía.

En análisis se hizo para cada compuesto, por grupos de sustancias y en forma global. Asimismo, se dividió el rango de presión en baja, media y alta presión, y el rango de polaridad en baja, media y alta polaridad.

En la tabla I se muestran los resultados obtenidos comprendiendo los tres rangos de presión. En la columna 2 se indica el número de datos que se tomaron en cuenta para cada compuesto y en la columna 4 el rango de temperatura reducida. Las siguientes columnas muestran, para la mejor ecuación convencional y las siete ecuaciones cúbicas consideradas, el porcentaje de error de la presión de vapor calculada

$$\text{Error} = \frac{1}{N} \sum \left(\frac{P_{cal} - P_{exp}}{P_{exp}} \right) * 100$$

Cabe señalar que las ecuaciones convencionales empleadas fueron la RPMH, la MRA y la EB2 las cuales ya se estudiaron en un capítulo anterior y que de acuerdo a Miller (13) son las mejores y entre las tres cubren todo el rango de presión.

En la columna correspondiente a estas ecuaciones solo se indica el menor error de los tres posibles considerando a las tres ecuaciones convencionales como un solo bloque.

Al comparar el error global promedio de la ecuación convencional contra el de las ecuaciones de estado se observa que la ecuación de Soave P (Soave aplicable a compuesto polares) es, en general, la que mejor reproduce los datos experimentales de presión de vapor, seguida de la ecuación convencional la cual presenta un porcentaje de error de magnitud semejante a la de Soave P. Ambas ecuaciones tienen un porcentaje de error menor al 2%.

El orden decreciente de exactitud para las demás ecuaciones de estado es el siguiente: ecuación de Mathias, ecuación de Peng y Robinson, ecuación de Soave, ecuación de Patel y Teja, ecuación de Schmidt y Wenzel y por último la ecuación de Redlich y Kwong.

Hay dos compuestos para los que la ecuación de Mathias presenta problemas ya que dan errores mucho mayores que para los demás compuestos. En la tabla I se puede apreciar que estos compuestos son el anhídrido acético y el ácido isovalérico que al no ser tomados en cuenta dan un error global promedio para la ecuación de Mathias de 2.74% que es menor al 5% que se había obtenido previamente. Este hecho se debe seguramente a que el factor polar de la ecuación de Mathias para estos dos compuestos no solo no es el óptimo sino que es bastante deficiente. Sin embargo aún así mejoran a la ecuación de Soave a la cual, como se recordará, Mathias introduce el factor polar para hacerla aplicable a compuestos polares como en este caso. Es de esperarse que con los factores polares óptimos

estos compuestos no presenten problemas. De cualquier manera la ecuación de Mathias sigue coservando su tercer lugar en exactitud.

Es importante señalar que la ecuación de Patel y Teja podría mejorar apreciablemente si se contara con los factores 'F' de los cuales hace uso. En el presente estudio solo se contaba con los factores de algunos compuestos los cuales están indicados en la tabla de propiedades.

Tomando en cuenta solo a estos compuestos el error global promedio se reduce a 7.09%. A pesar de que el dióxido de carbono era uno de los compuestos para los cuales se contaba con el factor F, la ecuación de Patel y Teja da un error muy grande para este caso por lo que puede pensarse que el factor es incorrecto. Sin tomar en cuenta a este compuesto el error global promedio para la ecuación de Patel y Teja se reduce a 2.69% que ya es bastante aceptable, inclusive ligeramente mejor a la ecuación de Mathias. Las ecuaciones de estado restantes, Soave, Peng y Robinson, Schmidt Wenzel, tienen errores mayores; 12.77, 12.16 y 15.76% respectivamente pero no se pueden comparar con la gran discrepancia que presenta la ecuación de Redlich y Kwong con un error superior al 210%.

En la tabla II se muestran los resultados obtenidos al hacer el análisis por grupos de sustancias y en el rango completo de presión. En ella se observa que las ecuaciones que mejor reproducen los datos experimentales para cada grupo de sustancia son nuevamente la de Soave P y la convencional que tienen aproximadamente el mismo orden de error. Únicamente en el caso de los ésteres son superadas por la ecuación de Mathias.

En cuanto a los ácidos orgánicos, si no se toma en cuenta al anhídrido acético y al ácido isovalérico el error para este grupo de sustancias se reduce en la ecuación de Mathías a 4.32%.

Por otra parte, solo algunas de las ecuaciones consideradas funcionan para compuestos con fuertes interacciones moleculares tales como alcoholes, ácidos orgánicos, aldehidos, cetonas, éteres y ésteres. Estas ecuaciones son la de Patel y Teja, la de Mathías y la de Soave P. En la ecuación de Patel y Teja, como se ha visto, se necesita obtener al factor F a partir de datos experimentales ya que la correlación generalizada para su obtención solo es válida para compuestos no polares. Este hecho se manifiesta en la tabla II en la que se puede ver que para compuestos no polares la ecuación de Patel y Teja tiene un error del orden de 5% mientras que en el caso de compuestos polares para los que no se cuenta con el factor empírico el error llega a ser hasta del 70%. Sin embargo para compuestos polares de los que si se dispone del factor F el error es menor al 3%.

En esta tabla también se puede observar que las ecuaciones de Soave, Peng y Robinson y Schmidt y Wenzel proporcionan resultados aceptables para hidrocarburos.

En la tabla VII se presentan los resultados que se obtuvieron al realizar un análisis más riguroso de la exactitud de cada ecuación con respecto a la polaridad de los compuestos. Para esto se utilizaron los momentos dipolo de 42 compuestos los cuales se indican en la tabla de propiedades del apéndice B. Asimismo

se dividieron los rangos de polaridad en baja, media y alta polaridad. Se puede observar, al igual que en la tabla II, que solo las ecuaciones de Mathias (sin considerar al anhídrido acético), la de Soave P y la convencional trabajan en forma aceptable tanto para compuestos no polares como para compuestos mediana y altamente polares.

Las demás ecuaciones de estado, a excepción de la de Redlich y Kwong, presentan resultados satisfactorios solo para compuestos no polares. Para compuestos medianamente polares el error aumenta en todas ellas y lógicamente este es aún mayor para compuestos altamente polares.

Al realizar el análisis por rangos de presión se obtienen las tablas III, IV, V y VI. El rango de baja presión comprende presiones no mayores a 1.59 atm, el rango de media presión comprende presiones mayores a 1.59 atm y menores a 20 atm, y el rango de alta presión comprende presiones mayores ó iguales a 20 atm llegando en algunos casos a 60 atm.

En la tabla III se muestra el error para cada una de las ecuaciones y para cada compuesto en la región de baja presión. El error global promedio indica que en esta zona nuevamente la ecuación convencional y la de Soave P reproducen en forma semejante a los valores experimentales, siendo esta última la mejor. La ecuación de Mathias vuelve a ocupar el tercer lugar y su error disminuye a 2.57% al no tomar en cuenta al anhídrido acético y al ácido isovalérico.

En el rango de baja presión todas las ecuaciones conservan el mismo orden, en

cuanto a la exactitud para reproducir las presiones de vapor experimentales, que en el rango completo de presión, siendo los errores, con excepción de las ecuaciones convencional y de Soave, ligeramente mayores.

En la tabla IV se muestran los resultados en la región de baja presión para cada grupo de sustancias y se observa que son muy similares a los de la tabla II sin presentar cambios significativos.

En cuanto a la región de media presión los resultados se presentan, para cada grupo de sustancias y en forma global en la tabla V.

En esta región la mejor ecuación resulta ser la convencional seguida de la ecuación de Soave-P con una exactitud muy semejante. La ecuación de Mathias ocuparía el sexto lugar si se tomaran en cuenta al anhídrido acético y al ácido isovalérico, sin embargo al no hacerlo así el error disminuye a 4.16 y ocupa nuevamente el tercer lugar.

La ecuación de Patel y Teja trabaja bastante bien en este rango de presión e inclusive mejora a la ecuación de Soave y de Peng Robinson ocupando el cuarto lugar, aunque esto no es en forma muy significativa ya que las tres ecuaciones mencionadas reproducen los valores experimentales con una exactitud similar.

En la región de alta presión los resultados se presentan en la tabla VI en forma global y por grupos de sustancias. En ella se observa que en esta zona las mejores ecuaciones son nuevamente la de Soave P y la convencional, en este orden.

La ecuación de Patel y Teja trabaja muy bien, aún para compuestos polares, y ocupa el tercer lugar siendo mejor que la de Mathias que aún sin tomar en cuenta al anhídrido acético y al ácido isovalérico, con lo que el error disminuye a 2.77%, ocupa el cuarto lugar. Las ecuaciones restantes presentan entre ellas el mismo orden en exactitud que en las demás regiones.

Por lo que se ha podido ver, la ecuación cúbica de estado de Soave P es la mejor de todas las que se han considerado incluyendo a las ecuaciones convencionales. Es la ecuación que mejor reproduce los datos experimentales de presión de vapor, ya sea en forma global, por grupos de sustancias ó por rangos de presión. Solo en la región de media presión es superada por la ecuación convencional aunque por muy poco margen. Puede considerarse que la ecuación convencional y la de Soave P compiten por ser la mejor.

Dentro de las ecuaciones de estado la que produce mejores resultados después de la de Soave P es la de Mathias la cual solo es superada a altas presiones por la ecuación de Patel y Teja. Estas dos ecuaciones tienen la desventaja de que para poder ser aplicada a compuestos polares se necesita obtener un parámetro a partir de una serie de datos experimentales y de la cantidad de estos y del rango de presión que abarquen, depende la exactitud de los resultados que se obtendrán con tal parámetro. Por el contrario, la ecuación de Soave P solo necesita de dos datos experimentales y con ellos es suficiente para obtener buenos resultados en todo el rango de presión.

Si se considera el desarrollo histórico de las ecuaciones de estado se observa que la ecuación de Redlich y Kwong no es aplicable a cálculos de ingeniería

ya que con ella se obtienen resultados muy alejados de la realidad. Es la aparición de la ecuación de Soave cuando se cuenta con una ecuación de estado confiable en cierta medida, cuando menos para compuestos no polares y en especial hidrocarburos. La ecuación de Peng y Robinson mejora a la de Soave y produce resultados aún más confiables.

La ecuación de Schmidt y Wenzel no solo no mejora a las anteriores sino que es menos exacta a pesar de que considera al factor de compresibilidad crítico como un parámetro dependiente de la substancia.

Como ya se ha mencionado, la exactitud de la ecuación de Patel y Teja depende del factor F que se obtiene de datos experimentales y la de Mathias del parámetro polar que se obtiene de igual forma.

La más nueva ecuación de estado que se analizó fué la de Soave P que también es la más sencilla ya que toma como base a la ecuación de Van der Waals. A pesar de su sencillez mejora bastante a todas las anteriores.

Es importante señalar que todas las ecuaciones de estado fallaron al acercarse al punto crítico, región en la cual, y como se ha mencionado en un capítulo anterior, la presión no cambia como una función de tercer orden con respecto al volumen sino que lo hace en una forma más aproximada como una función de quinto orden. Es por esto que las ecuaciones cúbicas de estado son inadecuadas en esta región.

Lo anterior se manifestó en los resultados ya que a partir de cierta temperatura

cercana a la crítica cualquier valor de presión con el que se comenzara a iterar producía que los factores de compresibilidad de ambas fases fueran iguales y por lo tanto también las fugacidades. Esta falla se presentó con mayor frecuencia en la ecuación de Schmidt y Wenzel seguida de la de Redlich y Kwong. Los puntos en lo que esto sucedía no se tomaron en cuenta para el análisis.

TABLA I

Desviación entre las presiones de vapor experimentales y calculadas
Rango Completo 0 - 60 ATM

Compuesto	No. de datos	Rango de P_R	Error [%]							
			C	R-K	S	P-R	S-W	P-T	M	SP
Metano	29	0.483-0.980	1.10	31.90	4.64	1.15	1.59	1.42	1.11	1.99
Etano	39	0.444-0.971	0.41	6.35	4.72	1.74	2.12	0.47	2.00	0.63
Propano	21	0.448-0.951	0.46	25.84	1.64	2.05	1.80	0.89	0.66	0.50
Butano	21	0.459-0.973	0.51	59.13	2.00	1.11	2.12	1.20	0.98	0.64
2-metil propano	18	0.461-0.936	1.29	42.19	5.26	3.12	1.57	2.17	3.16	1.72
Pentano	30	0.443-0.932	0.74	85.62	1.28	1.28	3.76	1.67	0.30	0.46
2-Metil butano	28	0.472-0.985	2.24	62.86	5.03	7.40	9.07	14.73	2.00	0.61
2-2 Dimetil propano	26	0.519-0.924	5.43	45.58	6.05	4.96	5.00	5.18	4.42	4.21
Hexano	23	0.534-0.951	0.51	104.17	3.50	4.83	9.52	1.69	2.27	0.53
2-Metil pentano	20	0.530-0.718	0.28	103.55	3.17	1.67	2.94	2.60	0.88	0.09
Heptano	28	0.537-0.964	0.60	142.54	2.22	0.93	6.49	1.22	0.85	0.48
2-Metil hexano	25	0.533-0.732	0.59	144.27	3.61	1.62	4.29	3.00	1.08	0.10
Octano	26	0.549-0.895	1.05	172.51	3.23	1.39	7.53	1.03	1.25	0.35
2-Metil heptano	24	0.546-0.745	0.55	158.85	1.38	0.29	8.06	1.55	0.22	0.12
Nonano	26	0.561-0.759	1.31	211.98	0.64	1.99	12.46	1.11	0.40	0.11

TABLA I (continuación)

Desviación entre las presiones de vapor experimentales y calculadas										
Compuesto	No. de datos	Rango de T_R	Error [%]							
			C	R-K	S	P-R	S-W	P-T	M	SP
Decano	25	0.571-0.771	1.69	231.32	22.99	20.49	6.37	0.97	15.09	0.05
Etileno	32	0.436-0.959	0.87	5.39	3.62	7.63	6.63	1.79	0.81	0.85
Propileno	22	0.454-0.981	0.22	20.18	2.02	1.94	1.30	1.01	1.05	0.34
1-Buteno	25	0.466-0.681	1.87	49.34	8.05	5.58	4.08	2.75	2.73	2.55
1-Penteno	18	0.490-0.698	0.11	98.71	11.37	13.53	16.57	12.85	8.63	0.72
1-Hexeno	21	0.505-0.714	0.11	105.71	9.72	7.94	3.49	8.97	4.97	0.15
1-Octeno	24	0.520-0.728	0.70	127.6	28.10	26.21	20.14	27.70	14.81	1.49
Benceno	30	0.499-0.970	0.54	63.44	0.99	2.17	3.43	1.98	1.16	4.16
Tolueno	34	0.461-0.956	0.39	108.32	5.45	2.53	1.96	3.53	1.51	0.21
o-Xileno	30	0.432-0.705	0.91	153.00	3.11	2.94	3.91	2.93	2.36	0.67
m-Xileno	30	0.463-0.713	1.42	168.74	4.40	1.33	3.71	2.66	1.15	0.28
p-Xileno	29	0.482-0.709	0.85	139.15	2.89	1.92	4.08	1.94	1.47	0.60
Etilbenceno	29	0.518-0.919	0.22	129.49	4.12	2.03	3.15	3.23	0.91	0.26
Propilbenceno	25	0.530-0.722	1.33	154.76	2.22	0.96	6.01	1.57	0.75	0.18
Butilbenceno	24	0.542-0.736	1.45	185.24	3.21	1.12	6.96	2.99	1.09	0.15

TABLA I (continuación)

Desviación entre las presiones de vapor experimentales y calculadas										
Compuesto	No. de datos	Rango de T_R	Error			Error [%]				
			C	R-K	S	P-R	S-W	P-T	M	SP
Naftaleno	53	0.472-0.699	6.68	187.30	7.29	2.44	2.42	4.02	1.21	0.64
1-metilnaftaleno	22	0.538-0.714	1.32	133.79	13.68	15.79	20.47	14.78	3.88	1.02
2-metilnaftaleno	22	0.542-0.720	0.87	158.30	2.05	1.91	6.40	2.07	1.32	0.78
Ciclopentano	27	0.441-0.674	0.24	60.50	0.14	4.13	4.39	3.24	0.22	0.38
Ciclohexano	31	0.505-0.959	0.32	63.96	10.52	13.42	15.08	12.87	3.24	1.48
Alcohol metílico	66	0.559-0.969	0.79	485.30	12.11	6.45	9.64	5.49	0.30	0.47
Alcohol etílico	40	0.529-0.975	1.22	521.51	3.13	3.08	26.08	3.06	0.73	1.13
Alcohol propílico	25	0.621-0.975	1.57	310.72	6.66	9.52	30.79	2.47	4.66	1.74
Alcohol isopropílico	22	0.640-0.941	1.62	311.06	20.43	16.28	9.40	20.74	18.73	2.40
Alcohol butílico	21	0.644-0.945	1.80	246.42	2.43	4.14	20.75	3.29	1.21	2.04
Alcohol heptílico	13	0.527-0.704	5.13	763.62	44.80	53.74	72.69	48.78	1.32	2.45
Alcohol octílico	22	0.506-0.728	7.13	629.37	55.72	62.82	68.68	58.44	11.14	1.16
Fenol	13	0.548-0.969	2.76	180.19	6.88	5.07	4.82	6.99	4.66	3.90
m-Cresol	12	0.599-0.672	0.87	257.92	3.08	1.18	11.65	2.95	1.48	1.56
Acido acético	27	0.509-0.985	4.76	232.16	11.46	8.49	7.46	9.97	1.27	1.06

TABLA I (continuación)

Desviación entre las presiones de vapor experimentales y calculadas										
Compuesto	No. de datos	Rango de T_R	Error [%]							
			C	R-K	S	P-R	S-W	P-T	M	SP
Anhidrido acético	18	0.590-0.959	3.11	573.11	159.89	162.66	204.31	158.10	141.91	6.93
Acido propiónico	16	0.538-0.778	11.62	536.55	13.98	9.51	14.62	11.42	10.00	12.67
Acido butírico	27	0.483-0.995	3.15	968.71	13.75	6.82	22.53	9.54	2.95	2.88
Acido isobutírico	11	0.542-0.965	5.10	595.52	7.08	11.05	33.20	9.40	6.65	11.03
Acido valérico	10	0.484-0.702	9.26	1287.53	6.67	17.11	41.43	12.73	4.56	8.23
Acido isovalérico	26	0.568-0.596	5.52	1151.37	214.66	229.48	255.52	221.97	60.02	3.82
Acetona	28	0.511-0.939	0.75	122.70	7.88	5.47	2.624	6.61	4.79	1.78
Metil etil cetona	17	0.590-0.676	0.27	125.94	3.64	2.25	4.02	3.53	0.80	1.40
Metil isobutil cetona	9	0.516-0.681	7.20	253.20	12.68	8.59	2.57	10.65	3.49	0.93
Acetaldehido	10	0.592-0.567	1.31	109.17	9.21	7.54	2.78	8.62	0.62	1.47
Eter dimetilico	18	0.487-0.963	4.73	50.65	10.44	8.03	7.50	8.63	2.97	2.87
Eter dietilico	23	0.456-0.980	0.70	152.45	29.21	35.04	38.25	33.59	7.93	3.62
Eter etilpropilico	22	0.586-0.991	1.70	106.89	2.37	3.41	8.78	2.63	1.33	7.36
Eter metil fenilico	17	0.597-0.681	2.91	148.62	7.66	6.14	1.82	7.87	2.25	4.97
Eter defenilico	17	0.622-0.709	0.92	170.69	0.64	0.61	10.97	1.66	0.06	1.66

TABLA I (continuación)

Desviación entre las presiones de vapor experimentales y calculadas										
Compuesto	No. de datos	Rango de T_R	Error [%]							
			C	R-K	S	P-R	S-W	P-T	M	SP
Formiato etílico	20	0.545-0.979	0.54	99.17	3.21	1.79	2.70	2.23	1.73	1.61
Acetato metílico	22	0.542-0.983	2.24	140.41	5.94	3.51	1.91	4.72	1.47	1.53
Acetato etílico	22	0.552-0.971	1.56	166.13	2.04	1.34	7.88	1.08	0.87	0.55
Acetato isoamílico	9	0.523-0.613	3.52	319.12	14.86	20.49	27.49	18.11	1.04	7.43
Argón	9	0.602-0.935	2.20	16.19	4.89	3.63	3.59	4.33	2.85	5.51
Xenón	15	0.558-0.637	0.67	31.46	1.14	3.11	2.04	2.27	0.11	2.35
Oxígeno	16	0.419-0.963	0.90	26.92	3.30	2.34	0.66	2.29	1.22	1.33
Dióxido de carbono	20	0.507-0.972	7.25	332.99	23.69	27.91	33.97	153.23	8.04	6.31
Tetracloruro de carbono	27	0.516-0.942	0.90	52.64	4.20	1.44	0.56	2.02	1.34	0.74
Agua	66	0.424-0.849	0.71	224.32	13.43	8.29	9.03	2.13	1.57	1.04
Error global promedio %	1693		1.85	210.95	12.77	12.16	15.76	12.94	5.01	1.68

TABLA II

Grupo de Substancia	No. de subst.	No. de datos.	Desviación entre las presiones de vapor experimentales y calculadas Rango completo 0 - 60 ATM.							
			C	R-K	S	Error		[%]		
						P-R	S-W	P-T	M	SP
Alcanos	16	409	1.18	99.41	4.48	3.46	5.35	2.58	2.28	0.79
Cicloalcanos	2	58	0.28	62.35	5.69	9.10	10.02	8.39	1.84	0.97
Alquenos	6	142	0.71	62.74	10.17	10.32	8.42	8.68	5.16	1.06
Aromáticos	11	328	1.83	143.56	4.50	2.89	4.99	3.57	1.45	0.81
Alcoholes	9	234	2.06	435.25	15.06	14.50	24.95	13.32	4.02	1.46
Acidos orgánicos	7	135	5.54	747.66	70.46	72.26	92.85	70.79	32.34	5.46
Aldehidos y Cetonas	4	64	1.62	139.79	7.64	5.38	3.01	6.67	2.89	1.51
Eteres	5	97	2.10	125.67	10.85	11.88	14.39	11.83	3.14	4.22
Esteres	4	73	1.73	159.15	5.11	4.48	7.34	4.59	1.31	1.98
Inorgánicos	6	153	1.70	156.43	10.37	8.24	8.63	22.03	2.27	2.10
Error global promedio	70	1693	1.85	210.95	12.77	12.16	15.76	12.94	5.01	1.68

TABLA III

Compuesto	No. de datos	Desviación entre las presiones de vapor experimentales y calculadas Región de Baja Presión [P < 1200 mm Hg]							
		Error [%]					P-T	M	SP
		C	R-K	S	P-R	S-W			
Metano	22	0.61	39.12	5.31	0.79	1.17	1.24	0.51	1.99
Etano	32	0.36	6.31	5.37	1.82	2.29	0.43	2.08	0.58
Propano	16	0.30	29.37	1.78	2.31	1.90	0.72	0.47	0.26
Butano	16	0.24	56.56	2.01	0.82	2.12	0.97	0.65	0.23
2-Metil propano	14	0.20	46.61	4.85	2.31	1.18	1.01	2.34	0.45
Pentano	26	0.72	94.11	1.36	1.33	3.89	1.78	0.23	0.38
2-Metil butano	23	2.12	72.44	5.79	8.55	10.24	17.41	2.21	0.25
2-2 Dimetil propano	22	5.33	50.97	6.22	4.81	5.03	5.11	4.04	3.47
Hexano	19	0.30	118.18	3.28	5.09	9.79	1.56	1.66	0.17
2-Metil pentano	19	0.27	105.62	3.32	1.72	2.87	2.66	0.89	0.08
Heptano	24	0.49	159.64	2.19	0.79	6.40	1.15	0.66	0.27
2-Metil hexano	24	0.59	147.25	3.74	1.64	4.26	3.04	1.07	0.10
Octano	23	1.02	187.87	3.38	1.38	7.35	1.00	1.23	0.20
2-Metil heptano	23	0.54	162.20	1.41	0.30	8.07	1.56	0.22	0.13
Nonano	25	1.34	216.81	0.62	2.04	12.56	1.10	0.37	0.11

TABLA III (continuación)

Compuesto	No. de datos	Desviación entre las presiones de vapor experimentales y calculadas							
		Región de Baja Presión [P < 1200 mm Hg]							
		C	R-K	S	Error [%]		P-T	M	SP
					P-R	S-W			
Decano	24	1.73	236.90	23.44	20.84	6.58	0.96	14.80	0.05
Etileno	24	0.39	6.32	4.24	9.32	7.96	1.52	0.66	0.45
Propileno	16	0.12	23.29	2.41	2.40	1.41	1.08	1.10	0.24
1-Buteno	24	1.93	49.78	8.25	5.69	4.22	2.83	2.73	2.66
1-Penteno	17	0.10	100.29	11.26	13.56	16.55	12.85	8.37	0.67
1-Hexeno	20	0.11	107.89	9.94	8.06	3.63	9.11	4.91	0.16
1-Octeno	23	0.72	130.73	28.40	26.42	20.38	27.93	14.41	1.48
Benceno	24	0.47	74.00	1.06	2.40	3.87	2.17	1.22	4.81
Tolueno	29	0.36	121.47	6.15	2.70	1.82	3.85	1.51	0.09
o-Xileno	29	0.92	155.94	3.13	2.94	3.97	2.90	2.35	0.68
m-Xileno	29	1.45	171.86	4.52	1.34	3.67	2.67	1.15	0.29
p-Xileno	28	0.86	141.72	2.91	1.90	4.13	1.89	1.43	0.60
Etilbenceno	25	0.10	143.40	4.69	2.17	2.92	3.48	0.86	0.14
Propilbenceno	24	1.37	157.93	2.29	0.96	6.04	1.55	0.75	0.18
Butil benceno	23	1.51	189.44	3.32	1.12	6.97	3.00	1.08	0.15

TABLA III (continuación)

Compuesto	No. de datos	Desviación entre las presiones de vapor experimentales y calculadas Región de Baja Presión [P < 1200 mm Hg]							
		C	R-K	S	Error [%]		P-T	M	SP
					P-R	S-W			
Naftaleno	52	6.80	189.39	7.40	2.45	2.39	4.06	1.21	0.66
1-Metil naftaleno	21	1.30	136.91	14.10	16.34	21.02	15.30	3.79	1.01
2-Metil naftaleno	21	0.88	162.11	2.04	1.87	6.53	1.99	1.27	0.78
Ciclopentano	26	0.24	61.23	0.14	4.27	4.45	3.33	0.23	0.39
Ciclohexano	26	0.30	71.69	11.66	15.25	16.38	14.54	2.76	1.40
Alcohol metílico	57	0.77	538.88	13.57	7.15	8.94	6.17	0.22	0.32
Alcohol etílico	32	1.42	609.96	3.41	3.29	26.97	3.49	0.61	1.14
Alcohol propílico	19	1.60	368.34	7.67	11.51	33.16	2.64	3.43	1.84
Alcohol isopropílico	17	0.48	376.86	22.62	17.45	9.82	22.24	17.22	1.40
Alcohol butílico	16	0.61	300.78	1.67	3.72	23.26	2.19	0.66	1.42
Alcohol heptílico	13	5.13	763.62	44.80	53.74	72.69	48.78	1.32	2.45
Alcohol octílico	22	7.13	629.37	55.72	62.82	68.68	58.44	11.14	1.16
Fenol	6	1.62	334.82	8.14	3.59	6.61	6.30	2.22	3.34
m-Cresol	12	0.87	257.92	3.08	1.18	11.65	2.95	1.48	1.56
Acido acético	20	5.52	282.71	14.34	10.53	6.29	12.97	1.41	0.93

TABLA III
(continuación)

Desviación entre las presiones de vapor experimentales y calculadas Región de Baja Presión [P < 1200 mm Hg]									
Compuesto	No. de datos	C	R-K	S	P-R	S-W	P-T	M	SP
Anhidrido acético	13	2.81	701.46	197.59	202.04	227.88	196.33	154.49	8.44
Acido propiónico	13	7.34	643.57	9.97	4.56	13.09	6.41	4.93	8.25
Acido butírico	21	3.62	1131.98	16.61	7.65	19.97	11.81	3.54	3.41
Acido isobutírico	6	7.69	1028.38	10.83	17.94	40.08	15.53	9.20	18.20
Acido valérico	10	9.26	1287.53	6.67	17.11	41.43	12.73	4.56	8.23
Acido isovalérico	26	5.52	1151.37	214.66	229.48	255.52	221.97	60.02	3.82
Acetona	23	0.66	140.41	9.38	6.50	2.23	7.81	5.68	2.02
Metil etil cetona	17	0.27	125.94	3.64	2.25	4.02	3.53	0.80	1.40
Metil isobutil cetona	9	7.20	253.20	12.68	8.59	2.57	10.65	3.49	0.93
Acetaldehido	9	1.29	111.34	9.72	7.93	2.92	9.02	0.52	1.44
Eter dimetílico	12	6.79	64.05	14.76	11.16	10.05	12.05	3.36	3.76
Eter dietílico	18	0.36	177.46	34.73	42.41	42.24	40.54	6.87	3.83
Eter etil propílico	17	2.00	122.95	2.58	4.10	9.35	3.10	1.04	9.28
Eter metil fenílico	17	2.91	148.62	7.66	6.14	1.82	7.87	2.25	4.97
Eter difenílico	17	0.92	170.69	0.64	0.61	10.97	1.66	0.06	1.66

TABLA III (continuación)

Desviación entre las presiones de vapor experimentales y calculadas Región de Baja Presión [P < 1200 mm Hg]									
Compuesto	No. de datos	Error [%]							
		C	R-K	S	P-R	S-W	P-T	M	SP
Formiato etílico	14	0.34	128.88	4.15	1.91	2.79	2.43	1.89	2.03
Acetato metílico	16	2.82	170.45	7.73	4.53	0.99	6.07	1.69	1.86
Acetato etílico	17	1.73	202.30	2.07	1.40	7.95	1.18	0.65	0.17
Acetato isoamílico	9	3.52	319.12	14.86	20.49	27.49	18.11	1.04	7.43
Argón	1	2.53	29.70	4.02	0.87	1.81	2.44	0.67	1.28
Xenón	12	0.80	33.67	1.31	3.35	2.24	2.31	0.05	1.57
Dióxido de Carbono	12	5.61	533.83	29.89	36.62	45.00	251.27	5.57	5.79
Tetracloruro de carbono	22	0.98	59.42	4.93	1.61	0.35	2.33	1.47	0.55
Agua	46	0.74	271.08	17.53	10.84	10.95	2.75	1.91	0.74
Oxígeno	9	0.97	42.42	4.54	3.18	0.61	2.90	1.07	1.22
Error global Promedio %	1433	1.79	238.91	14.20	13.51	16.95	14.52	4.99	1.53

TABLA IV

Grupo de Substancia	No. de Subst.	No. de datos	Desviación entre las presiones de vapor experimentales y calculadas Región de Baja Presión [P < 1200 mm Hg]							
			C	R-K	S	Error [%]		P-T	M	SP
						P-R	S-W			
Alcanos	16	352	1.05	111.08	4.77	3.61	5.54	2.65	2.16	0.55
Cicloalcano	2	52	0.27	66.46	5.90	9.76	10.41	8.93	1.49	0.89
Alquenos	6	124	0.63	69.26	11.14	11.27	9.17	9.39	5.41	1.02
Aromáticos	11	305	1.91	150.90	4.75	2.99	5.10	3.69	1.44	0.81
Alcoholes	9	194	1.96	501.69	17.18	16.51	26.69	15.05	3.58	1.19
Acidos Orgánicos	7	109	5.51	879.75	82.99	85.34	100.69	83.80	35.19	5.49
Aldehidos y Cetonas	4	58	1.66	149.16	8.26	5.80	2.91	7.18	3.11	1.58
Eteres	5	81	2.31	141.74	12.19	13.35	15.52	13.44	2.73	4.75
Esteres	4	56	1.98	193.62	6.26	5.49	7.81	5.61	1.32	2.28
Inorgánicos	6	102	1.41	205.87	13.08	10.23	10.63	31.85	1.94	1.44
Error global Promedio %	70	1433	1.79	238.91	14.20	13.51	16.95	14.52	4.99	1.53

TABLA V

Desviación entre las presiones de vapor experimentales y calculadas Región de Media Presión [$1200 < P < 14440$ mm Hg]										
Grupo de Substancia	No. de Subst.	No. de datos	Error [%]							
			C	R-K	S	P-R	S-W	P-T	M	SP
Alcanos	16	40	1.76	35.97	2.93	2.28	4.31	1.85	2.91	1.90
Cicloalcanos	2	4	0.44	35.65	4.46	4.03	6.08	4.30	5.10	1.47
Alquenos	6	12	0.87	25.03	4.60	5.01	4.06	4.83	4.59	1.14
Aromáticos	11	17	0.75	59.12	1.40	1.86	3.54	2.38	1.88	0.97
Alcoholes	6	20	1.88	139.78	4.90	4.92	13.93	5.73	6.90	2.35
Acidos Orgánicos	5	14	9.24	131.03	28.46	28.05	37.54	26.51	34.35	8.58
Aldehidos y Cetonas	2	4	1.09	66.81	2.05	1.64	3.94	2.17	0.98	0.97
Eteres	3	9	0.99	44.29	5.30	4.91	6.69	4.92	6.80	1.64
Esteres	3	9	0.76	59.14	1.34	1.29	4.92	1.56	1.52	1.04
Inorgánicos	6	34	1.53	76.34	5.11	4.25	3.99	2.69	3.15	3.71
Error global Promedio %	60	163	2.05	69.39	5.71	5.50	8.38	5.12	6.31	2.66

TABLA VI

Desviación entre las presiones de vapor experimentales y calculadas Región de Alta Presión [P > 15200 mm Hg]										
Grupo de Substancia	No. de Subst.	No. de datos	Error (%)							
			C	R-K	S	P-R	S-W	P-T	M	SP
Alcanos	10	17	2.69	7.17	3.33	3.08	2.68	3.02	3.28	3.14
Cicloalcanos	1	2	0.29	8.80	2.82	2.10	5.04	2.31	4.19	1.88
Alquenos	2	6	2.02	3.31	1.23	1.23	1.98	1.69	1.03	1.58
Aromáticos	3	6	0.68	9.69	0.84	0.88	3.72	0.88	0.65	0.88
Alcoholes	6	20	3.21	24.53	4.68	4.54	10.36	4.17	5.45	3.13
Acidos Orgánicos	4	12	1.49	27.02	5.54	5.05	12.40	4.27	4.41 ¹¹	1.56
Aldehidos y Cetonas	1	2	1.44	14.30	0.65	0.57	5.18	0.82	0.47	0.56
Eteres	3	7	1.09	11.71	2.54	3.76	3.02	2.04	3.16	1.46
Esteres	3	8	1.03	12.00	1.32	1.00	5.15	0.88	0.98	0.93
Inorgánicos	5	17	3.79	19.98	4.66	4.32	5.25	1.71	2.49	2.84
Error global Promedio %	38	97	2.35	15.65	3.54	3.40	5.20	2.66	3.18	2.27

TABLA VII

Desviación entre las presiones de vapor experimentales y calculadas
Rangos de baja, media y alta polaridad

Momento Dipolo	Error [%]							
	C	RK	S	PR	SW	PT	M	SP
$0 < \mu \leq 0.5$	0.95	111.07	6.53	5.73	6.77	6.32	2.75	0.76
$0.5 < \mu \leq 1.6$	4.07	333.28	11.23	10.08	15.68	11.01	4.30	4.96
$1.6 < \mu \leq 3.0$	2.35	325.88	22.66	22.27	30.22	21.21	3.61	1.79

CAPITULO V

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo comprueban que las ecuaciones cúbicas de estado son una herramienta muy versátil en los cálculos de diseño de procesos en los que se necesite obtener el valor de alguna propiedad termodinámica de los compuestos con los que se trabaje.

La propiedad que se estudió en particular fué la presión de vapor pero los resultados nos dan una idea de la exactitud de cada ecuación para predecir otras propiedades lo cual se logra aplicando a las ecuaciones de estado ciertas relaciones termodinámicas.

Las ecuaciones convencionales que se basan en la ecuación de Clapeyron eran una alternativa para calcular la presión de vapor de compuestos puros. Es por esto que se compararon contra las ecuaciones de estado y se observó que algunas de estas últimas eran mejores que las convencionales además de tener muchas otras aplicaciones.

Es importante señalar que desde la aparición de la ecuación de estado de Van der Waals en 1873 se han propuesto muchas otras ecuaciones algunas de las cuales han sido muy exitosas como se ha visto en los capítulos anteriores. Sin embargo estas ecuaciones propuestas no siempre aportan una mejora sobre las ecuaciones ya existentes. Esto se puede deber en parte a que sacrificando la exactitud para evaluar la presión de vapor se puede mejorar en algunos casos la evaluación

de otras propiedades como densidad, entalpia, equilibrio de fases, etc.

También se observó que al ser una ecuación más compleja ó dependiente de una mayor cantidad de parámetros, no necesariamente tiene una mayor exactitud en cuanto a la predicción de propiedades.

Los autores que proponen a cada ecuación de estado también señalan cuales son los alcances y limitaciones inherentes a cada ecuación y estas se corroboraron en el presente trabajo.

En la literatura se pueden encontrar una gran cantidad de ecuaciones cúbicas de estado, sin embargo, solo se seleccionaron para el estudio a las más representativas e importantes. De entre estas ecuaciones la que mejores resultados arrojó fué la de Soave-P seguida de cerca por la de Mathias. El orden decreciente de exactitud para las demás ecuaciones de estado es el siguiente: ecuación de Peng y Robinson, ecuación de Soave, ecuación de Patel y Teja, ecuación de Schmidt y Wenzel y por último la ecuación de Redlich y Kwong como era de esperarse.

CAPITULO VI

B I B L I O G R A F I A

- (1) Abbot, M.M., *AIChE Journal*, 19, 596 (1973).
- (2) Adachi, Y., B.C.- Y. Lu, and Sugie, H.,- *Fluid Phase Equilibria*, 11, 29 (1983).
- (3) Adachi, Y., and B.C.- Y. Lu, *AIChE Journal*, 30, 991 (1984).
- (4) Aguilar, H. J., *Comunicación personal*, (1986).
- (5) Boublik, T., Fried, V., and Hala, E. *The vapour pressures of pure substances*; Elsevier Scientific Publishing Company, New York 1975.
- (6) Chio, A.A., *Comunicación personal* (1986)
- (7) Harmens, A., and Knapp, H., *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 19, 291 (1980)
- (8) Evelein, K.A., and Moore, R.G., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 18, 618 (1979).
- (9) Mc Clellan, A.L., "Tables of experimental dipole moments, Freeman, San Francisco, 1963.
- (10) Lielmezs, J., Howell, S.K., and Campbell, H.D., *Chem. Eng. Sci.*, 38, 1293 (1983).
- (11) Mathias, P.M., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22, 385 (1983).
- (12) Michels, M.A.J., and Meijer, H., *Fluid Phase Equilibria*, 11, 19 (1983).

- (13) Miller, D.G., *Ind. Eng. Chem.*, 56, 46 (1964).
- (14) Nesmeyanov, A.N., *Vapor Pressure of the Chemical Elements*, Elsevier Publishing Company, New York, 1963.
- (15) Patel, N.C., and Teja, A.S., *Chem. Engng. Sci.*, 37, 463 (1982).
- (16) Peng D.Y., and Robinson D.B., *Ind. Engng. Chem. Fundls*, 15,59(1976)
- (17) Perry R.H., and Chilton, C.H., *Chemical Engineers' Handbook*, Mc. Graw Hill, Fifth Edition.
- (18) Raimondi, L., *Chem. Engng. Sci.*, 1269 (1980)
- (19) Redlich, O., and Kwong, J. N.S., *Chem. Rev.*, 44, 233 (1949).
- (20) Reid, R.C., and Sherwood, T.K., *The Properties of Gases and Liquids*, 2nd Edn. Mc Graw Hill, New York, 1966.
- (21) Reynes, E.G., Thodos, G., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1,127 (1962)
- (22) Schmidt, G., and Wenzel, H., *Chem. Engng. Sci.*, 35,1503 (1980)
- (23) Smith, J.M., and Van Ness, H.C., *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*, Mc Graw-Hill, México, 1983.
- (24) Soave, G., *Chem. Engng. Sci.*, 27, 1977 (1972).
- (25) Soave, G., *Chem. Engng. Sci.*, 39, 357 (1984).
- (26) Stein, R.B., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 21,564 (1982).
- (27) Stull, D.R., *Ind. Eng. Chem.*, 39, 517 (1947).
- (28) Wilhoit, R.C., and Zwolinski, B.J., *Handbook of vapor pressures and heat of vaporization of hydrocarbons and related compounds*; American Petroleum Institute, Research Project 44.

APENDICE A

El método de convergencia empleado fue el de Newton-Raphson:

$$P_{n+1} = P_n - \frac{f(P_n)}{f'(P_n)}$$

El problema consistía en encontrar un valor de P que satisficiera la ecuación $\ln \phi_1^V = \ln \phi_1^L$ ó $\ln \phi_1^V - \ln \phi_1^L \leq \text{TOL}$ donde TOL es arbitrariamente pequeña.

Por lo tanto:

$$f(P) = \ln \phi_1^V - \ln \phi_1^L$$

$$f'(P) = \frac{d \ln \phi_1^V}{dP} - \frac{d \ln \phi_1^L}{dP}$$

Como el evaluar las derivadas de los logaritmos de los coeficientes de fugacidad - resultaría algo problemático se hizo en forma numérica:

$$\frac{d \ln \phi_1^V}{dP} = \frac{\phi_2^V - \phi_1^V}{P_2 - P_1} = \frac{\phi_2^V - \phi_1^V}{\Delta P}$$

$$\frac{d \ln \phi_1^L}{dP} = \frac{\phi_2^L - \phi_1^L}{P_2 - P_1} = \frac{\phi_2^L - \phi_1^L}{\Delta P}$$

En el diagrama de flujo 2 se describe el método de convergencia tomando como ejemplo a la Subrutina SOAVE.

El diagrama de flujo para las demás ecuaciones de estado es igual, cambiando únicamente las expresiones matemáticas para el cálculo de las constantes.

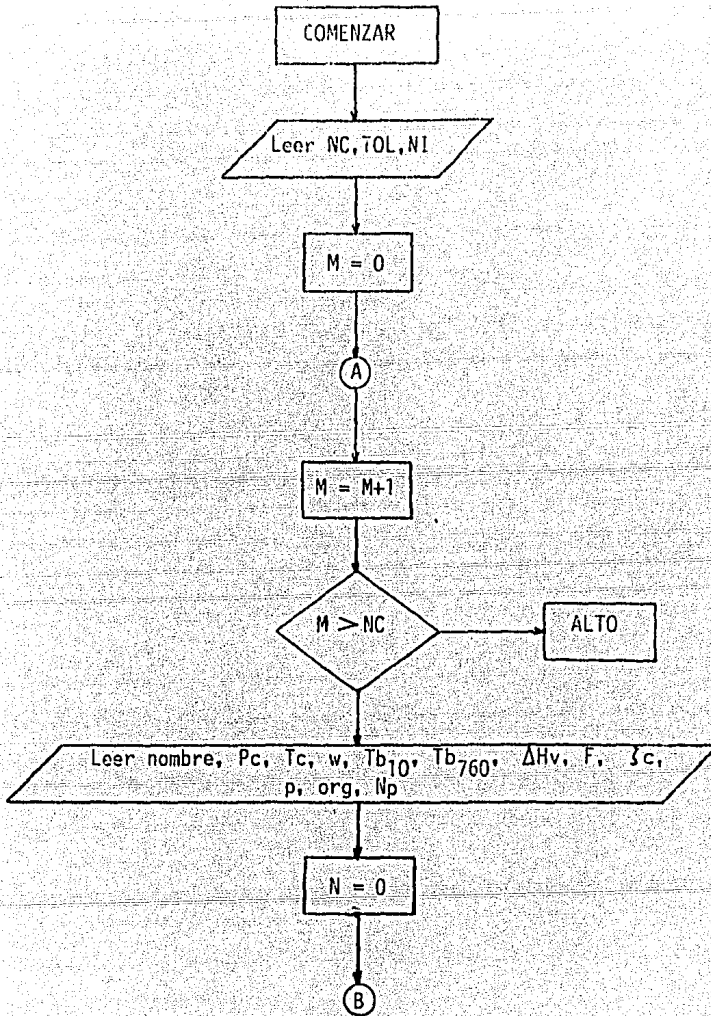
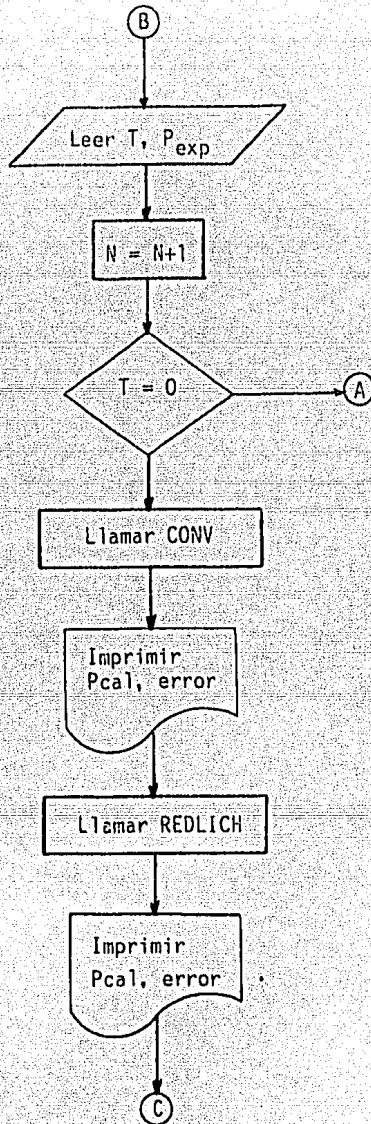
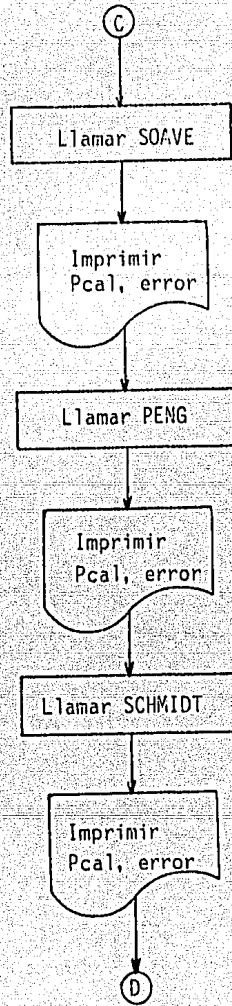


DIAGRAMA DE FLUJO 1.





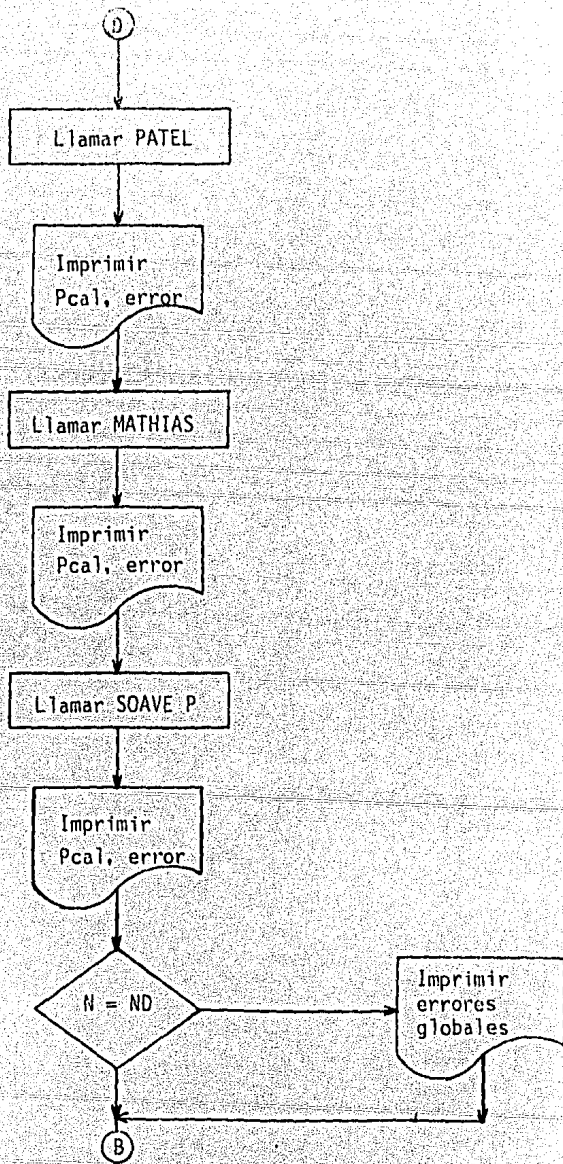


Diagrama de Flujo 1. Programa Principal para el Cálculo de la Presión de Vapor de Compuestos Puros.

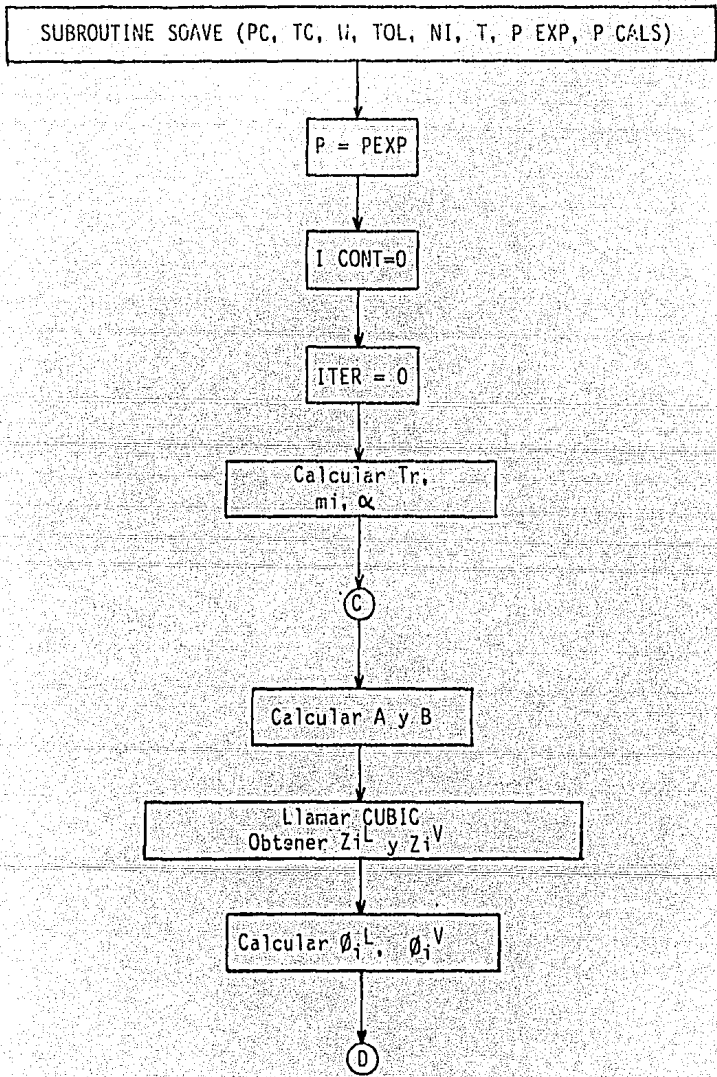
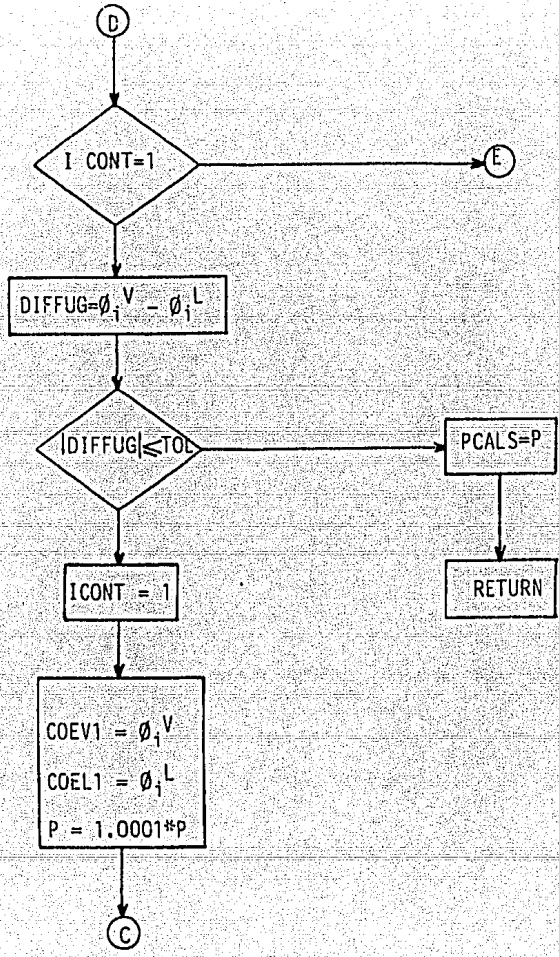


DIAGRAMA DE FLUJO 2.



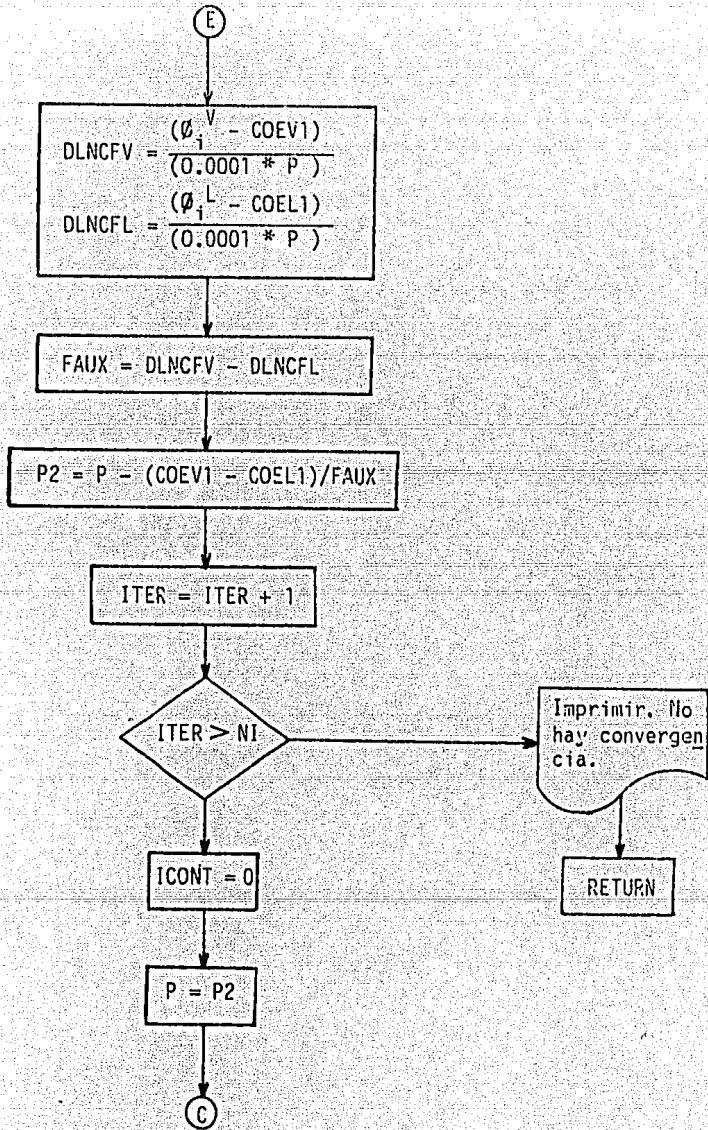


Diagrama de Flujo 2. Subrutina SOAVE (Método de Convergencia de Newton-Raphson).

APENDICE B

TABLAS DE PROPIEDADES

TABLA DE PROPIEDADES

Compuesto	TC	PC	w	T _{b10}	T _{b760}	F	δ _c	P	ΔH _v	"
Metano	190.7	45.8	0.013	-195.6	-161.5	0.455336	0.324	0.0702	1955	
Etano	305.4	48.2	0.105	-142.72	-88.6	0.561567	0.317	0.062	3517	
Propano	369.9	42.0	0.152	-108.497	-42.1	0.648049	0.317	0.0261	4487	
Butano	425.2	37.5	0.201	-77.62	-0.48	0.678389	0.309	0.038	5352	
2-metil propano	408.1	36.0	0.192	-86.57	-11.83	0.683133	0.315	0.0572	5089	0.1
Pentano	469.5	33.3	0.252	-50.14	36.042	0.746470	0.308	0.0261	6110	0.4
2-Metil butano	460.4	32.9	0.206	-57.03	27.875	0.683133	0.315	-0.072	5091	0.1
2-2 Dimetil propano	433.8	31.6	0.195	-76.7	9.478	-	-	0.1432	5438	
Hexano	507.3	29.9	0.29	-25.1	68.74	0.801605	0.305	-0.0528	6896	
2-Metil pentano	496.5	30.0	0.295	-32.1	60.271	-	-	0.0978	6643	
Heptano	540.3	27.0	0.352	-2.1	98.427	0.868856	0.305	0.049	7575	
2-Metil hexano	530.3	27.2	0.340	-9.1	90.052	-	-	0.0811	7330	
Octano	568.6	24.6	0.408	19.2	125.655	0.918544	0.301	0.0963	8224	
2-Metil heptano	559.6	24.8	0.384	12.3	117.647	0.	-	0.0533	8080	
Nonano	594.6	22.5	0.441	39.12	150.798	0.98275	0.301	0.0103	8822	

TABLA DE PROPIEDADES

Compuesto	TC	PC	w	Tb ₁₀	Tb ₇₆₀	F	ζ _c	P	ΔH _v	μ
Decano	617.6	20.8	0.586	57.7	174.123	1.021919	0.297	0.8368	9390	
Etileno	283.1	50.5	0.073	-153.22	-103.71	0.554369	0.318	-0.0324	3237	
Propileno	365.1	45.4	0.143	-112.11	-47.7	0.661305	0.324	0.027	4402	0.4
1-Buteno	419.6	39.7	0.203	-81.5	-6.26	0.696423	0.315	0.1308	5238	0.3
1-Penteno	464.8	39.9	0.238	-54.8	29.968	-	-	-0.083	6022	
1-Hexeno	504.0	31.1	0.308	-29.3	63.485	-	-	0.2452	6760	0.4
1-Octeno	578.0	25.5	0.399	15.38	121.28	-	-	0.5589	8070	0.3
Benceno	562.09	48.6	0.215	-11.6	80.1	0.704657	0.310	0.0256	7352	
Tolueno	592.0	41.6	0.279	6.36	110.625	-	-	0.083	7933	0.4
o-xileno	631.6	35.7	0.30	32.14	144.411	-	-	0.027	8800	0.5
m-Xileno	616.8	34.7	0.33	28.24	139.103	-	-	0.0662	8690	0.3
p-Xileno	618.8	33.9	0.303	27.32	138.351	-	-	0.0338	8600	0.1
Etilbenceno	617.1	36.9	0.322	25.88	136.186	-	-	0.0925	8500	0.4
Propilbenceno	638.4	31.2	0.343	43.44	159.217	-	-	0.0463	9140	0.4
Butilbenceno	661.0	28.4	0.394	62.36	183.27	-	-	0.0782	9380	0.4

TABLA DE PROPIEDADES

Compuesto	TC	PC	w	Tb ₁₀	Tb ₇₆₀	F	ζ _c	P	ΔHv	μ
Naftaleno	748.4	40.6	0.315	86.581	217.942	-	-	0.0726	1034	
1-metil naftaleno	772.0	32.1	0.279	107.68	244.685	-	-	-0.2686	1100	0.5
2-metil naftaleno	761.0	32.1	0.347	104.85	241.052	-	-	0.0289	1100	0.4
Ciclopentano	511.8	44.6	0.193	- 40.4	49.3	-	-	0.0031	6524	
Ciclo hexano	553.2	40.0	0.186	- 15.9	80.7	-	-	-0.1371	7190	0.3
Alcohol Metílico	513.2	78.5	0.556	- 16.2	64.7	0.972708	0.272	0.2359	8430	1.7
Alcohol etílico	516.3	63.0	0.635	- 2.3	78.4	1.230395	0.30	-0.1006	9220	1.7
Alcohol propílico	536.7	51.0	0.60	14.7	97.8	1.241347	0.303	-0.4208	9852	1.7
Alcohol isopropílico	508.2	47.0	0.773	2.4	82.5	-	-	0.9994	9727	1.7
Alcohol butílico	563.0	43.6	0.596	30.2	117.5	1.199787	0.304	-0.2053	10470	1.8
Alcohol heptílico	638.5	29.4	0.49	74.7	175.8	-	-	-0.6062	12187	1.7
Alcohol Octílico	658.7	26.5	0.452	88.3	195.2	-	-	-0.788	12694	2.0
Fenol	694.3	60.5	0.453	73.8	181.9	-	-	0.1098	10760	1.6
m-Cresol	705.8	45.0	0.464	87.8	202.8	-	-	0.1027	10876	1.8
Acido acético	594.8	57.1	0.45	17.5	118.1	-	-	0.2801	9246	1.3

TABLA DE PROPIEDADES

Compuesto	TC	PC	w	Tb ₁₀	Tb ₇₆₀	F	ζ _c	P	ΔH _v	"
Anhídrido acético	569.2	46.2	0.40	36.0	139.6	-	-	-0.9994	9413	3.0
Acido propiónico	612.7	53.0	0.545	39.7	141.1	-	-	0.1255	7320	1.5
Acido butírico	628.0	52.0	0.677	61.5	163.5	-	-	0.3208	11224	1.5
Acido isobutírico	609.5	40.0	0.603	51.2	154.5	-	-	-0.0974	10620	1.3
Acido valérico	651.5	37.6	0.614	79.8	184.4	-	-	-0.0764	11109	
Acido isovalérico	633.5	38.4	0.398	71.3	175.1	-	-	0.9994	10320	
Acetona	509.1	47.0	0.318	-31.1	56.5	-	-	0.0715	6952	2.9
Metil etil cetona	535.0	41.0	0.337	-17.7	79.6	-	-	0.1217	7638	
Metil isobutil cetona.	571.5	32.3	0.40	13.15	116.2	-	-	0.1776	6565	2.8
Acetaldehido	461.0	54.7	0.314	- 56.8	20.2	-	-	0.2839	5998	2.5
Eter dimetilico	400.1	52.6	0.226	- 93.3	- 23.7	-	-	0.1729	5219	1.3
Eter dietilico	465.8	35.6	0.23	- 48.1	34.6	-	-	-0.2414	6339	1.3
Eter etilpropilico	500.6	32.1	0.306	- 35.0	61.7	-	-	-0.0711	7286	
Etermetilfenilico	641.7	41.3	0.388	42.2	155.5	-	-	0.2854	8808	1.2
Eter difenilico	767.2	30.9	0.435	114.0	258.5	-	-	0.0457	11632	1.1

TABLA DE PROPIEDADES

Compuesto	TC	PC	w	Tb ₁₀	Tb ₇₆₀	F	ζ _c	P	ΔH _v	μ
Acetato etílico	523.3	37.8	0.365	- 13.5	77.1	-	-	0.0318	8987	1.9
Acetato metílico	506.9	46.3	0.339	- 29.3	57.8	-	-	0.1175	7267	1.7
Formiato etílico	508.5	46.3	0.291	- 33.0	54.3	-	-	0.0572	7199	2.0
Acetato isoamílico	599.3	28.0	0.363	35.2	142.0	-	-	-0.1882	8988	
Argón	151.0	48.0	-0.002	-210.9	-185.6	0.450751	0.328	0.1438	1590	
Xenón	289.75	58.0	0.002	-152.8	-108.0	-	-	0.0399	3110	
Oxígeno	154.8	50.1	0.021	-210.6	-183.1	0.487035	0.327	0.04	1630	
Dióxido de carbono	304.2	72.9	0.42	-119.5	- 78.2	0.707727	0.309	-0.3643	6030	
Tetracloruro de Carbono	556.4	45.0	0.202	- 19.6	76.7	-	-	0.0649	7280	
Agua	647.0	218.3	0.348	11.237	100.0	0.689803	0.269	0.1277	9717	1.8

TC Temperatura crítica (°K)
 PC presión crítica (atm)
 w factor acéntrico
 Tb₁₀ temperatura de ebullición a 10 mmHg (°C)
 Tb₇₆₀ temperatura de ebullición a 760 mmHg(°C)
 F parámetro para la ecuación de Patel y Teja
 ζ_c parámetro para la ecuación de Patel y Teja
 P parámetro polar para la ecuación de Mathias
 ΔH_v calor latente de vaporización (cal/mol)
 μ momento dipolo (debyes)