

2ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Escuela Nacional de Estudios Profesionales
„ZARAGOZA“



COMPARACION DE METODOS PARA LA PREDICCION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

ROMAN CAMPILLO GOMEZ



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.

INDICE

LISTA DE TABLAS -----	iii
LISTA DE FIGURAS -----	iv
INTRODUCCION -----	1
I. GENERALIDADES. TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO -----	8
1.1 Relaciones fundamentales entre las propiedades en sistemas de composición variable -----	10
1.2 El coeficiente de fugacidad -----	16
1.3 Fugacidades en soluciones ideales. Estados de referencia -----	23
1.4 Cambios de propiedades de mezclado. Actividad	29
1.5 Propiedades de exceso. Coeficientes de Activi dad. -----	34
1.6 Criterio de equilibrio -----	40
II. EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR -----	48
2.1 Cálculo de coeficientes de actividad en mez clas. -----	53
2.2 Cálculo de equilibrio líquido-vapor binario. -	56
2.3 Efecto de la temperatura en el equilibrio lí quido-vapor. -----	59
2.3.1 La solución atérmica.-----	59
2.3.2 La solución regular -----	60
2.4 Equilibrio líquido-vapor multicomponente -----	62
2.5 Métodos de cálculo de razones de equilibrio. -	64
2.5.1 Ecuaciones de estado -----	66

2.5.2	Modelos de coeficientes de actividad ---	67
2.5.3	Métodos de contribución de grupos -----	71
III.	ECUACIONES DE ESTADO -----	75
3.1	Ecuación de Soave-Redlich-Kwong-----	101
3.2	El-Twaty, Prausnitz -----	109
3.3	Ecuación de Teja y Patel -----	117
3.4	Ecuación "Chain of Rotators" -----	125
3.5	Ecuación de Vetere -----	133
3.6	Ecuación de Mathías -----	143
3.7	Principio de Estados correspondientes Generali- zado -----	150
IV.	MODELOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD -----	166
4.1	Ecuación de Wilson -----	167
4.2	Ecuación NRTL -----	174
4.3	UNIQUAC -----	178
V.	MÉTODOS DE CONTRIBUCION DE GRUPOS -----	205
5.1	ASOG -----	208
5.2	UNIFAC -----	217
VI.	COMPARACION DE MÉTODOS -----	232
	CONCLUSIONES -----	243
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS -----	246
	APENDICE. TABLAS DE PARÁMETROS -----	253

LISTA DE TABLAS

1.	Clasificación de ecuaciones de estado por su generalización -----	80
2.	Clasificación de las ecuaciones de estado más comunes en el cálculo de equilibrio de fase -----	81
3.	Sistemas estudiados con la ecuación de El-Twaty - Prausnitz -----	115
4.	Sistemas estudiados con la ecuación COR -----	131
5.	Resumen de los modelos de mezclado para el modelo GCSP -----	160
6.	Funciones objetivo para la ecuación de Wilson -----	170
A-1.	Parámetros de la ecuación de Teja-Patel -----	254
A-2.	Valores de ξ_{ij} óptimo para la ecuación de Teja-Patel -----	255
A-3.	Constantes Universales para el modelo COR -----	256
A-4.	Parámetros de la ecuación COR -----	257
A-5.	Valores óptimos para k_{ij} en la ecuación COR -----	258
A-6.	Parámetros de interacción binarios para la ecuación de Vetere -----	259
A-7.	Parámetros de componente puro. Ecuación de Vetere -	260
A-8.	Parámetros de la ecuación de Mathias -----	261
A-9.	Constantes para la ecuación ASOG -----	262
A-10.	Parámetros de componente puro. ASOG. -----	262
A-11.	Parámetros de interacción de grupos b_{lk} , b_{kl} , k para ASOG -----	263

A-12. Parámetros de área superficial y volumen de grupo	-
UNIFAC	264
A-13. Parámetros de interacción UNIFAC	267

LISTA DE FIGURAS

1. Parámetros E_{ij} de la modificación de Soave para sistemas binarios hidrocarburo -H ₂	114
2. Ejemplo de ajuste del equilibrio líquido-vapor con la ecuación de Teja-Patel	122
3. Correlación de K_{ij} para sistemas hidrocarburo-hidrocarburo	129
4. ELV con la ecuación de Mathias	149
5. Datos experimentales y correlacionados para el sistema n heptano-1 propanol	165
6. ELV con el modelo UNIQUAC	192
7. ELV con el modelo UNIQUAC	193
8. ELV con el modelo UNIQUAC	194
9. ELV para un sistema cuyos componentes dimerizan en la fase vapor	198
10. ELV para un sistema con componentes que se asocian y solvatan fuertemente en la fase vapor	196

11.	ELV para un sistema binario con fuertes desviaciones negativas de la ley de Raoult -----	197
12.	ELV para sistema binario con fuertes desviaciones positivas de la ley de Raoult -----	198
13.	Comparación de modelos de coeficientes de actividad -	202
14.	Comparación de métodos de coeficientes de actividad -	203
15.	Comparación de métodos de coeficientes de actividad -	204
16.	Uso de modelo ASOG en la predicción del ELV' -----	214
17.	Uso del modelo ASOG -----	215
18.	Uso del modelo ASOG. Contraste con la ecuación de Teja-Patel -----	216
19.	Predicción de Coeficientes de actividad con el modelo UNIFAC -----	224
20.	Predicción de coeficientes de actividad con el modelo UNIFAC -----	225
21.	Predicción de coeficientes de actividad con el modelo UNIFAC -----	226
22.	Predicción de coeficientes de actividad con el modelo UNIFAC -----	227
23.	Ajuste del ELV con el modelo UNIFAC -----	228
24.	Curva TBP para una mezcla de petróleo -----	230
25.	Comparación de los modelos de Lee-Kesler, UNIQUAC y GCSP -----	239
26.	Comparación entre los modelos GCSP y UNIQUAC -----	242

INTRODUCCION

Los Balances de Masa y Energía, así como las relaciones de equilibrio, forman la base de todos los cálculos de diseño en destilación. Principalmente, en tanto que los balances de masa y energía se pueden establecer sin mucha dificultad, el ingeniero de diseño se encuentra con el obstáculo de elegir entre una gran variedad de modelos para describir el equilibrio de fases en columnas de destilación. En años recientes, se han desarrollado muchos modelos nuevos y prometedores, desde un punto de vista práctico. En adición, han sido establecidos métodos para la implementación de los modelos en los cálculos de destilación. El propósito de este trabajo es delinear algunos de los más recientes avances en un aspecto tan importante como lo es el equilibrio líquido-vapor. La revisión definitivamente no es completa, y por ende, reviste cierto grado de subjetividad.

El tratamiento que se dará al tema, parte de la presentación de los conceptos básicos termodinámicos que llevan al establecimiento de las condiciones de equilibrio, tratándose ello en el capítulo I; posteriormente, se establecen los modelos para el equilibrio de fases, acompañados de una descripción breve, en el capítulo II. Los capítulos III, IV y V se han dedicado a la presentación de los avances más recientes en cada tipo de modelo a que se refiere el II, mostrando las ecuaciones, rangos de validez y alcances. El capítulo VI se dedica a una comparación de los modelos referidos, y finalmente, se complementa el trabajo con las conclusiones, una lista de referencias bibliográficas, y sugerencias para posibles desarro -

llos futuros en esta rama.

En la presente introducción, se intenta dar una imagen global del contenido, por lo que se resumen los puntos ya anotados antes.

Acerca del Equilibrio.

En los cálculos de destilación, el equilibrio líquido-vapor es por mucho, el fenómeno de equilibrio más importante. Sin embargo, en algunas aplicaciones, el equilibrio líquido-líquido o el sólido-líquido también cobran importancia. Se comienza el estudio considerando un sistema cerrado con n moles de mezcla de N componentes a temperatura y presión fijas. La condición necesaria y suficiente de equilibrio, es que la energía de Gibbs para la mezcla sea mínima. Existirán dos o más fases siempre que la mezcla alcance una menor energía libre de Gibbs con esta separación.

Dado que la energía libre de Gibbs es mínima, un cambio diferencial de la composición en el equilibrio a temperatura y presión fijas no producirá ningún cambio en G y por ende:

$$d(G)_{P,T} = 0 \quad (i)$$

Este criterio es necesario pero no suficiente para establecer el equilibrio entre fases. Esta ecuación no ayuda a distinguir entre un máximo, un mínimo o un punto de inflexión. La condición usual de equilibrio se deriva de la (i):

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots \hat{f}_i^\pi \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (\text{ii})$$

Para el equilibrio líquido-vapor

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (\text{iii})$$

puede emplearse sin efectos adversos.

La fugacidad de la fase vapor \hat{f}_i^V puede reescribirse por definición del coeficiente de fugacidad $\hat{\phi}_i^V$:

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad (\text{iv})$$

La fugacidad de la fase líquida \hat{f}_i^L puede reescribirse en términos del coeficiente de fugacidad $\hat{\phi}_i^L$ o del coeficiente de actividad, γ_i :

$$\hat{f}_i^L = x_i \hat{\phi}_i^L P \quad (\text{v})$$

o

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i \hat{f}_i^0 \quad (\text{vi})$$

donde \hat{f}_i^0 es la fugacidad de estado de referencia del componente i.

Usando la ecuación (v), la razón de equilibrio k_i se define:

$$k_i \equiv y_i/x_i = \hat{\theta}_i^L / \hat{\theta}_i^V \quad (\text{vii})$$

usando la ecuación (vi):

$$k_i \equiv \gamma_i f_i^0 / \hat{\theta}_i^V P \quad (\text{viii})$$

Modelos para el equilibrio de fases.

La ecuación (vii) forma la base para el cálculo de las razones de equilibrio líquido-vapor a partir de: a) ecuaciones de estado: Benedict-Webb-Rubin, Redlich-Kwong, etc.; b) Modelos de coeficiente de actividad moleculares: Wilson, NRTL (Non Random Two Liquids), UNIQUAC (Universal QUASI Chemical), etc.; c) Modelos de contribución de grupos: ASOG (Analytical Solution of Groups), UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients) y otros, que pueden usarse para evaluar los coeficientes de actividad en la ecuación (viii).

En la ecuación (viii), f_i^0 puede calcularse como sigue:

$$f_i^0 = P_i^0 \hat{\theta}_i^0 \quad (\text{ix})$$

donde P_i^0 es la presión de vapor de componente puro a la temperatura del sistema y $\hat{\theta}_i^0$ es el coeficiente de fugacidad de componente puro a saturación.

A bajas o moderadas presiones, \hat{v}_i^V en la ecuación (iv) y \hat{b}_i^0 en la ecuación (ix) pueden estimarse a partir de la ecuación virial de estado truncada después del segundo término. Los segundos coeficientes viriales pueden calcularse empleando el método de Hayden y O'Connell(1975) y otros.

Ecuaciones de estado.

En principio, usando una ecuación de estado para ambas fases, líquida y vapor, como en la ecuación (vii) se tienen muchas ventajas. No se requiere especificar \hat{f}_i^0 , la continuidad en el punto crítico se garantiza, todas las propiedades termodinámicas necesarias pueden ser derivadas a partir del mismo modelo, y la presencia de gases no condensables no lleva complicaciones adicionales. Sin embargo, en la práctica generalmente no es posible aplicar las ecuaciones de estado a mezclas que contengan ya sea componentes polares o de moléculas grandes. Acaso el progreso reciente más relevante respecto a las ecuaciones de estado es el incremento en los esfuerzos por aplicarlas a mezclas con componentes polares.

Modelos de coeficientes de actividad.

Quando se encuentran presentes moléculas polares o polímeros, es difícil aplicar una ecuación de estado al cálculo de la fugacidad de la fase líquida. Especialmente a presiones bajas o moderadas, es conveniente expresar la razón de equilibrio por la ecuación (viii) y usar una expresión apropiada para el coeficiente de actividad γ_i como una función de la temperatura.

y la composición.

La aparición del modelo UNIQAC es un avance significativo en modelos de coeficiente de actividad. Se basa en el concepto de composición local, y con dos parámetros de interacción por binario, el modelo es capaz de representar tanto el equilibrio líquido-vapor como líquido-líquido.

Métodos de contribución de grupos.

En años recientes, la aproximación de contribución de grupos se ha convertido en una herramienta valiosa en cálculos de equilibrio de fases para sistemas en los cuales la información es poca o no se encuentra disponible. Por medio de este método, es posible predecir los coeficientes de actividad de la fase líquida de mezclas de no electrolitos a presiones bajas o moderadas. Rasmussen y Fredenslund(1978) presentaron una revisión de los métodos de contribución de grupos.

La aproximación se basa en el concepto de solución de grupos. Los grupos son unidades estructurales que cuando se adicionan, forman las moléculas. En lugar de considerar a una mezcla líquida como una solución de moléculas, se le puede considerar como una solución de grupos. Los coeficientes de actividad se calculan entonces por las propiedades de los grupos más que por aquellas de las moléculas.

Los modelos de contribución de grupos ASOG y UNIFAC son los mejor estableci

dos hasta la fecha. UNIFAC es el empleo más ampliamente debido a la can tidad de parámetros disponibles en la literatura.

Perspectivas.

Muchos de los progresos reportados aquí, han tomado lugar durante los úl timos 10 años. Podemos concluir desde un punto de vista práctico, que - estos avances han sido significativos.

En las secciones de ecuaciones de estado, modelos de coeficientes de actividad y métodos de contribución de grupos, se han dado pautas acerca de las áreas que requieren de trabajos futuros. Algunos de los problemas que aparecen dentro del equilibrio de fases, son: mezclas con electrolitos; equilibrio de fases a altas presiones entre gases y líquidos polares y no polares; y mezclas con polímeros. Es una opinión generalizada que cualquier trabajo de investigación dentro de esta área, deberá dirigirse al menos a uno de estos problemas.

CAPITULO I. GENERALIDADES. TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO.

La separación de mezclas líquidas o gaseosas en componentes puros o en fracciones de composición deseada, es una de las funciones más importantes del Ingeniero Químico; ya sea que se trate de la separación de mezclas de alimentación a procesos, o de la purificación de productos de reacción.

Existe un fuerte incentivo económico para mejorar la eficiencia del diseño de las operaciones de separación, debido a que los costos para equipo de separación se encuentran típicamente en el rango de 40 a 80% de la inversión total de la planta (87).

Muchos procesos de separación emplean las diferencias en las composiciones de dos fases coexistentes en equilibrio en un sistema multicomponente. Por tanto, el conocimiento del equilibrio de dos fases es necesario para la comprensión de los procesos en una unidad de separación y para el cálculo del estado final obtenible en una etapa de equilibrio.

Los resultados de los estudios experimentales son la base de la información deseada. Estos resultados pueden ser tabulados o presentados clara y concisamente en forma de diagramas, por ejemplo, temperatura vs composición, presión vs composición, etc. Tales diagramas son usuales en extremo en la resolución de cuestiones básicas en estudio de procesos, por mostrar a primera vista el comportamiento característico de un sistema.

El efecto de ciertas variables sobre el comportamiento de fluidos puede de-

rivarse a partir de datos PVTx (presión-volumen-temperatura-composición) - para la mezcla, por medio de ecuaciones termodinámicas generales. En el presente capítulo se presenta una breve descripción de algunas de tales relaciones que sirven de base para el desarrollo de modelos para la predicción del comportamiento de las mezclas en cuanto a equilibrio de fases se refiere.

1.1 Relaciones fundamentales entre las propiedades en sistemas de composición variable.

La relación fundamental para sistemas homogéneos, de una sola fase, es:

$$d U = T d S - P d V + \sum (\mu_i d n_i) \quad (1)$$

Y, como resultado de la definición de entalpia, la energía libre de Gibbs puede escribirse como:

$$G = U + P V - T S \quad (2)$$

de donde, diferenciando y substituyendo para $d U$ en la ecuación (1), se tiene:

$$d G = - S d T + V d P + \sum (\mu_i d n_i) \quad (3)$$

Esta ecuación se aplica a cambios de estado reversibles en cualquier sistema fluido homogéneo, ya sea abierto o cerrado. Cuando las n_i 's son constantes ($d n_i = 0$), se reduce a una ecuación aplicable a sistemas de composición y masa constantes. Más aún, del último término de la ecuación (3) tenemos que:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} \quad (4)$$

donde el subíndice n_j indica que todos los números de moles diferentes a n_i , son constantes. Esta derivada parcial, es la definición de μ_i , el "potencial químico", que juega un papel importante en el equilibrio químico y de fases.

De la aplicación del criterio de exactitud de ecuaciones diferenciales, se sigue que:

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right]_{P,n} = - \left[\frac{\partial S}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (5)$$

y

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right]_{T,n} = \left[\frac{\partial V}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (6)$$

donde el subíndice n indica que todos los números de moles permanecen constantes.

Cada una de las derivadas dentro de corchetes es una derivada parcial de la forma

$$\left[\frac{\partial M}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j}$$

Tales derivadas son de especial significancia en la termodinámica de soluciones, y son llamadas las "propiedades molares parciales" del componente "i" en solución, y se designan por el símbolo \bar{M}_i . Entonces, por definición:

$$\bar{M}_i = \left[\frac{\partial M}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (7)$$

donde M representa cualquier propiedad termodinámica molar de una solución en la que i es un componente. La tilde ($\bar{\quad}$) sobre M indica que es una propiedad molar parcial.

El nombre dado implica que una mol del componente i en una solución particular a temperatura y presión, así como composición específicas, se encuentra asociada a un juego de propiedades, tales como \bar{H}_i , \bar{S}_i , etc. que son responsables parcialmente de las propiedades H, S, etc. exhibidas por la solución de la cual i es componente.

Los componentes de la solución se encuentran íntimamente intermezclados y no pueden ser privados de sus propiedades. En vez de ello, se les puede asignar propiedades sobre una base arbitraria aunque universal, y la ecuación (7) es, de hecho, la que define cómo una propiedad de la solución es aportada entre los componentes de la misma. Por tanto, las propiedades molares parciales pueden tratarse exactamente como lo que significan, es decir, las propiedades molares de los componentes en la solución.

Las propiedades a las que se puede aplicar la definición (7) son las del tipo conocido por "propiedades extensivas", es decir, propiedades que dependen de la cantidad de sustancia presente. De otra manera, si una solución tiene una propiedad total dada por M , el incremento de cada n_i por un mismo factor k a temperatura y presión constantes, produce una solución con una propiedad total kM .

Desde el punto de vista matemático, las propiedades M se dice que son funciones homogéneas de primer grado en el número de moles de los constituyentes, y el primer teorema de Eüler para tales funciones proporciona la relación general:

$$M = \sum (n_i M_i) \quad (8)$$

O bien, para M como propiedad molar, tenemos la expresión alterna:

$$M = \sum (x_i M_i) \quad (9)$$

donde x_i es la fracción mol del componente i en la solución.

Las ecuaciones (8) y (9) resultan a través de la lógica matemática a partir de la definición (7), que prescribe cómo una propiedad de una solución es la aportación de las de sus componentes. Esta definición lleva a la más simple expresión posible para una propiedad de una solución en relación a -

las propiedades molares parciales; la ecuación (9) muestra la propiedad de la solución como el promedio ponderado de las propiedades parciales.

Existe una ecuación adicional que involucra las propiedades molares parciales, ésta es la llamada ecuación de Gibbs-Dühem, que se obtiene como sigue:

A partir de la ecuación (8), que es una expresión completamente general para cualquier fluido homogéneo en estado de equilibrio, si diferenciamos:

$$dM = \sum (n_i d\bar{M}_i) + \sum (\bar{M}_i dn_i) \quad (10)$$

donde la diferencial total dM representa los cambios de M resultantes de cambios en T , P o en las n_i 's.

Dado que la relación general para M es:

$$M = M(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

la diferencial total dM está dada por:

$$dM = \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \sum (\bar{M}_i dn_i)$$

o bien:

$$dM = n \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P,x} dT + n \left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T,x} dP + \sum (\bar{M}_i dn_i) \quad (11)$$

donde el subíndice x indica que todas las fracciones mol se mantienen constantes. Comparando las ecuaciones (10) y (11), se observa que son válidas sólo si:

$$n \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P,x} dT + n \left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T,x} dP - \sum (n_i d\bar{M}_i) = 0$$

dividiendo por n:

$$\left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P,x} dT + \left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T,x} dP - \sum (x_i d\bar{M}_i) = 0 \quad (12)$$

La ecuación (12) es la forma general de la ecuación de Gibbs-Dühem, válida para cualquier propiedad termodinámica molar M en una fase homogénea.

Si tanto T como P se mantienen constantes, la ecuación (12) se reduce a:

$$\sum (x_i d\bar{M}_i) = 0 \quad (T,P \text{ constantes}) \quad (13)$$

que es la forma más ampliamente usada de la ecuación de Gibbs-Dühem, y que encuentra aplicación, principalmente, en el equilibrio de fases.

1.2 El Coeficiente de Fugacidad.

La energía libre de Gibbs es una propiedad de particular importancia en la Termodinámica Química, debido a que es la única relación de la temperatura y la presión a través de la ecuación básica:

$$dG = - S dT + V dP \quad (14)$$

Aplicada a una mol de fluido puro i a temperatura constante, esta ecuación se transforma en:

$$dG_i = V_i dP \quad (T = \text{cte}) \quad (15)$$

Para un gas ideal, $V_i = RT/P$, y:

$$dG_i = RT \frac{dP}{P} \quad (T = \text{cte})$$

o bien:

$$dG_i = RT d \ln P \quad (T = \text{cte})$$

A pesar de que es correcta sólo para gases ideales, la simplicidad de la forma de esta ecuación sugiere su conveniencia para reemplazar la presión P por una nueva función, que por su definición hace que la ecuación resultante sea universalmente válida. Por lo tanto, se puede escribir:

$$dG_i = RT d \ln f_i \quad (T = \text{cte}) \quad (16)$$

donde f_i , llamada la "fugacidad" de i puro, es una propiedad de i , con las unidades de presión. La ecuación (16) provee sólo una definición parcial de f_i ; por ella, se pueden conseguir cálculos de cambios de f_i , pero no su valor absoluto.

Para el caso especial de un gas ideal, dG_i como se representa en la ecuación (16), puede hacerse igual a $RT d \ln P$, la expresión particular para dG_i aplicable a un gas ideal:

$$RT d \ln f_i = RT d \ln P \quad (\text{gas ideal})$$

La integración proporciona:

$$\ln f_i = \ln P + \ln C$$

o bien,

$$f_i = CP \quad (\text{gas ideal})$$

donde C es una constante. Se complementa la definición especificando que $C = 1$; esto es, definimos la fugacidad de manera tal que para un gas ideal, es igual a la presión.

Dado que el único estado en que un gas real representa un estado de gas ideal es a presión cero, el establecimiento formal que complementa la definición de la fugacidad de una sustancia pura será:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{P} = 1 \quad (17)$$

La fugacidad de un componente en solución, \hat{f}_i , se define de manera similar. La expresión análoga a la ecuación (16) es:

$$d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (T = \text{cte}) \quad (18)$$

La definición es complementada por la especificación, análoga a la ecuación (17), de que:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{P} = 1 \quad (19)$$

Puesto que una mezcla de gases ideales se comporta como una mezcla de gases a presión cero, podemos escribir la ecuación (19) para cualquier componente en una mezcla de gases ideales como:

$$\hat{f}_i = x_i P \quad (\text{gas ideal}) \quad (20)$$

El producto $x_i P$, conocido como la presión parcial de un componente i en la mezcla gaseosa, y denotada por P_i , se emplea frecuentemente en equilibrio tanto químico, como de fases. Luego, puede escribirse:

$$\sum P_i = \sum x_i P = P \sum x_i = P \quad (21)$$

Esto es, la presión de una mezcla gaseosa es igual a la suma de las presiones parciales de sus componentes individuales.

La presión total ejercida por 1 mol de una mezcla de gases ideales es:

$$P = \frac{RT}{V}$$

donde V es el volumen molar de la mezcla. Si la mezcla contiene x_i moles del componente i , entonces esta cantidad de componente puro i ocupando el mismo volumen V a la misma temperatura T , ejerce una presión de componente puro dada por:

$$P_i \text{ puro} = \frac{x_i RT}{V} = x_i P = P_i$$

Por tanto, la presión parcial es igual a la presión de componente puro para mezclas de gases ideales. Sin embargo, esto no se cumple para gases reales, y la presión parcial no tiene significancia.

Cuando la presión se aproxima a cero, el volumen molar del gas se aproxima al infinito. La ecuación (15) por tanto, lleva a la conclusión de que la energía libre de Gibbs se aproxima a menos infinito cuando la presión lo hace a cero. Por otro lado, la ecuación (17) define la fugacidad al aproximarse la presión a cero. El hecho de que la fugacidad presente un límite

natural ofrece una razón de peso para que sea preferible su uso, en vez de la energía libre de Gibbs.

El "coeficiente de fugacidad" se define como la razón de la fugacidad de un material a su presión. Para los dos casos, de un componente puro y de un componente en una mezcla homogénea, las ecuaciones de definición son:

Para una sustancia pura:

$$\phi_i = \frac{f_i}{P} \quad (22)$$

Para un componente en solución:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \quad (23)$$

Dado que la fugacidad tiene las unidades de presión, los coeficientes de fugacidad son adimensionales.

Los valores de ϕ_i y $\hat{\phi}_i$, son fácilmente calculados a partir de datos PVT. Las ecuaciones necesarias y sus derivaciones son similares; a continuación se presenta la derivación para ϕ_i solamente. Combinando las ecuaciones (15) y (16) se obtiene:

$$RT \, d \ln f_i = V_i \, dP \quad (T = \text{cte}) \quad (24)$$

La diferenciación logarítmica de la expresión de definición para ϕ_i , ecuación (22), da:

$$d \ln f_i = d \ln \phi_i + d \ln P = d \ln \phi_i + \frac{dP}{P}$$

sustituyendo esta expresión para $d \ln f_i$ en la ecuación (24):

$$d \ln \phi_i = \frac{P V_i}{RT} \frac{dP}{P} - \frac{dP}{P} \quad (T = \text{cte})$$

Ya que $z_i = PV_i/RT$, se tiene:

$$d \ln \phi_i = (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (T = \text{cte})$$

Finalmente, la integración desde el estado de presión cero, donde $\phi_i = 1$ - de acuerdo a la ecuación (17), al estado de presión P , proporciona la ecuación requerida:

$$\ln \phi_i = \int_0^P (z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (T = \text{cte}) \quad (25)$$

Puesto que el volumen residual se relaciona al factor de compresibilidad por la expresión:

$$\begin{aligned} \Delta V_i^r &= V_i^r - V_i \\ &= \frac{RT}{P} - V_i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{RT}{P} - \frac{Z_i RT}{P} \\
 &= - \frac{RT}{P} (Z_i - 1)
 \end{aligned}$$

la ecuación (25) puede escribirse en una forma alternativa como:

$$\begin{aligned}
 \ln \phi_i &= - \frac{1}{RT} \int_0^P \left[\frac{RT}{P} - V_i \right] dP \\
 &= - \frac{1}{RT} \int_0^P \Delta V_i^i dP \quad (T = \text{cte}) \quad (26)
 \end{aligned}$$

Las ecuaciones (25) y (26) han sido usadas ampliamente para el cálculo de coeficientes de fugacidad y fugacidades a partir de datos experimentales

Una ecuación para $\hat{\phi}_i$, análoga a la ecuación (25), puede derivarse de un modo similar:

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (T, x \text{ ctes}) \quad (27)$$

Dado que $\bar{Z}_i = P\bar{V}_i/RT$, otra forma de la ecuación (27) será:

$$\ln \hat{\phi}_i = - \frac{1}{RT} \int_0^P \left[\frac{RT}{P} - \bar{V}_i \right] dP \quad (T, x \text{ ctes}) \quad (28)$$

Nótese que para un gas ideal, $z_1 = \bar{z}_1 = 1$, y las ecuaciones (25) y (27) dan:

$$\phi_i = \hat{\phi}_i = 1$$

1.5 Fugacidades en soluciones ideales. Estados de referencia.

La relación rigurosa entre la fugacidad de un componente en solución y su fugacidad en un estado puro, a las mismas temperatura y presión se basa en la diferencia de las ecuaciones (28) y (26):

$$\begin{aligned} \ln \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i} &= - \frac{1}{RT} \int_0^P \left[\frac{RT}{P} \cdot \bar{V}_i - \frac{RT}{P} + V_i \right] dP \\ &= - \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{V}_i - V_i) dP \end{aligned}$$

Reemplazando $\hat{\phi}_i$ y ϕ_i por sus definiciones de acuerdo a las ecuaciones (22) y (23):

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{f_i x_i} = - \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{V}_i - V_i) dP \quad (29)$$

La ecuación (29) se aplica en general, pero su uso requiere de información acerca de la mezcla, difícil de obtener, como son los datos de volumen molar parcial. Sin embargo, si la mezcla es una solución ideal, $\bar{V}_i = V_i$ y la ecuación (29) se reduce a:

$$f_i^{id} = x_i f_i \quad (30)$$

Este resultado, representa una proporcionalidad directa entre la fugacidad de un componente en solución y su fracción mol, y se conoce como la regla de Lewis y Randall. Cuando es aplicable, permite calcular la fugacidad de un componente en solución sin otra información respecto a la solución, que su composición.

Una formulación más general de la idealidad de soluciones que la representada por la ecuación (30) se basa en el concepto de los estados de referencia. En este caso, la fugacidad de un componente en una solución ideal es en general definida por:

$$f_i^{id} = x_i f_i^0 \quad (31)$$

donde f_i^0 es la fugacidad del componente i en un estado de referencia a las mismas temperatura y presión que la mezcla. Un estado de referencia tal puede ser el estado real del componente i puro. Entonces $f_i^0 = f_i$, y la ecuación (31) se hace igual a la (30). Sin embargo, puede considerarse -

estados ficticios o hipotéticos de i puro, al igual que el estado real.

El concepto de solución ideal se introduce dado que ofrece un comportamiento de solución con el cual es posible comparar el comportamiento de soluciones reales. Cualquier modelo es arbitrario, pero una idealización será simple, y al mismo tiempo conformará el comportamiento real sobre algún rango limitado de condiciones. La definición, ecuación (31), asegura que la solución ideal mostrará un comportamiento simple.

La elección de los estados de referencia, el estado real y el estado ficticio para i puro, producen que cada modelo propuesto del comportamiento ideal represente el comportamiento de la solución real en el límite cuando la composición de i tiende a cero, o a uno.

La expresión matemática para el requerimiento de que la fugacidad del componente se acerque a la predicha por Lewis y Randall es:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{\hat{f}_i}{x_i} = f_i \quad (32)$$

Esta ecuación es la expresión exacta de la regla de Lewis y Randall como se aplica a las soluciones reales. Ella muestra que la ecuación (30) es válida en el límite cuando x_i tiende a uno.

La condición matemática impuesta para la fugacidad con la condición limitante de igualdad entre el comportamiento real y el ideal cuando x_i tiende a cero es:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i} = k_i \quad (33)$$

Esta ecuación es un establecimiento de la Ley de Henry, que dice que $f_i = x_i k_i$ en el límite cuando x_i tiende a cero, donde k_i es la constante de la Ley de Henry. Esta relación es válida para valores de x_i cercanos a cero.

Las ecuaciones (32) y (33) son vistas como condiciones límite de la proporcionalidad directa entre f_i y x_i prescrita por la ecuación (31) para soluciones ideales. Como resultado, se ha hecho ventajoso usar, en general, los dos diferentes estados de referencia en la aplicación de la ecuación (31).- Esto implica dos modelos diferentes de idealidad, uno basado en la regla de Lewis y Randall, para la cual la fugacidad de estado de referencia es:

$$f_i^O \text{ (LR)} = f_i$$

y la otra basada en la Ley de Henry, para la cual el estado de referencia de fugacidad es:

$$f_i^O \text{ (LH)} = K_i$$

Por tanto, en la práctica, la ecuación (31) toma las dos formas:

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i \quad (34)$$

y

$$\hat{f}_i^{\text{id}} = x_i k_i \quad (35)$$

Estas ecuaciones tienen dos usos. Primero, proveen valores aproximados para \hat{f}_i cuando se aplican a rangos de composición apropiados. Segundo, proveen valores de referencia para los que pueden compararse valores reales de \hat{f}_i . Este uso es formalizado a través de la definición de los coeficientes de actividad. Por supuesto, si la solución real es de hecho ideal sobre todo el rango de composiciones, entonces las ecuaciones (34) y (35) son idénticas y $\hat{f}_i^{\text{id}} = \hat{f}_i$, $f_i = k_i$.

La ecuación de Gibbs-Duhem provee una relación entre la regla de Lewis-Randall y la Ley de Henry. Substituyendo $d\bar{G}_i$ de la ecuación (18) por $d\bar{M}_i$ en la ecuación (12), para una solución binaria a temperatura y presión constantes:

$$x_1 d \ln \hat{f}_1 + x_2 d \ln \hat{f}_2 = 0$$

En la región donde la ley de Henry es válida para el componente 1, la ecuación (33) puede escribirse $\hat{f}_1 = x_1 k_1$, en cuyo caso la respectiva ecuación será:

$$x_1 d \ln (x_1 k_1) + x_2 d \ln \hat{f}_2 = 0$$

o

$$\begin{aligned}
 d \ln \hat{f}_2 &= - \frac{x_1}{x_2} d \ln (k_1 x_1) \\
 &= - \frac{x_1}{x_2} \frac{d(k_1 x_1)}{k_1 x_1} \\
 &= - \frac{dx_1}{x_2}
 \end{aligned}$$

Puesto que $dx_1 + dx_2 = 0$ para cambios en composición en un sistema binario,

$$\begin{aligned}
 d \ln \hat{f}_2 &= \frac{dx_2}{x_2} \\
 &= d \ln x_2
 \end{aligned}$$

La integración desde $x_2 = 1$, donde $\hat{f}_2 = f_2$, hasta cualquier composición x_2 da:

$$\ln \frac{\hat{f}_2}{f_2} = \ln (x_2/1)$$

o

$$\hat{f}_2 = f_2 x_2$$

Esta es la regla de Lewis-Randall para el componente 2, y la derivación muestra que esto sucede siempre que la ley de Henry es válida para el componente 1. Similarmente, $\hat{f}_1 = x_1 f_1$ siempre que $\hat{f}_2 = k_2 x_2$.

En la discusión anterior se ha supuesto, tácitamente, que la fase (líquida o gaseosa) considerada es estable a través del rango entero de composición a las condiciones dadas de temperatura y presión. Donde esto es cierto, el modelo de solución ideal basado en la regla de Lewis-Randall usualmente provee los valores más convenientes de \hat{f}_i^{id} para propósitos de referencia. Las mezclas de gases sobrecalentados y mezclas de líquidos subenfriados sirven como ejemplo.

El estado de referencia usado en Termodinámica de soluciones es un estado de la sustancia pura, ya sea real o hipotético, a la temperatura y presión del sistema. Un estado tal se ha asociado con un juego completo de propiedades en adición a f_i^{O} , llamémosles, V_i^{O} , H_i^{O} , S_i^{O} , G_i^{O} , etc. Cuando cambian la temperatura o la presión, el estado de referencia cambia, así como las propiedades. Puesto que los estados de referencia son establecidos para sustancias puras, las diferentes relaciones de propiedades para las mismas, se aplican al estado de referencia.

1.4 Cambios de propiedades de mezclado. Actividad.

La ecuación para el volumen molar de una solución ideal muestra que es sim

plemente el promedio de los volúmenes molares de los componentes puros a las mismas temperatura y presión, cada uno ponderado de acuerdo a su fracción mol. Si esto fuera cierto para todas las propiedades termodinámicas extensivas, podríamos escribir:

$$M = \sum x_i M_i$$

Desafortunadamente, esta ecuación es correcta sólo en casos especiales. En orden de hacerla universalmente válida, se adiciona un término de corrección, ΔM . Luego:

$$M = \sum x_i M_i + \Delta M$$

donde ΔM es la diferencia entre la propiedad de la solución M y la suma de las propiedades de los componentes puros, tomados a las mismas temperatura y presión que la solución. Por ello, ΔM es llamado el "cambio de propiedad de mezclado".

Una definición más general de esta cantidad está dada por:

$$\Delta M = M - \sum x_i M_i^0 \quad (36)$$

donde M_i^0 es la propiedad molar de i en un estado de referencia específico.

La ecuación (9) relaciona las propiedades termodinámicas molares de una solución a las propiedades molares parciales de los componentes:

$$M = \sum x_i \bar{M}_i$$

La substitución de esta expresión para M en la ecuación (36) da:

$$\begin{aligned} \Delta M &= \sum x_i \bar{M}_i - \sum x_i M_i^0 \\ &= \sum x_i (\bar{M}_i - M_i^0) \end{aligned}$$

Si se define el cambio de propiedad molar parcial de mezclado como:

$$\overline{\Delta M}_i = \bar{M}_i - M_i^0 \quad (37)$$

entonces la ecuación (36) se puede escribir:

$$\Delta M = \sum x_i \overline{\Delta M}_i \quad (38)$$

La cantidad $\overline{\Delta M}_i$ representa el cambio de propiedad de i cuando una mol de i puro en su estado de referencia se transforma en un componente en una solución de composición dada a las mismas temperatura y presión. Es también una propiedad molar parcial con respecto a ΔM , y es una función de T , P y x . El empleo de los cambios de propiedades de mezclado y de cambios de propiedades molares parciales de mezclado es ventajoso debido a

que como diferencias son medidas muy sensibles del cambio de propiedad.

La relación general dada por la ecuación (38) puede aplicarse a varios cambios de propiedades de mezclado, por ejemplo:

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{1}{RT} \sum x_i (\bar{G}_i - G_i^0)$$

$$\frac{P\Delta V}{RT} = \frac{1}{RT} \sum x_i (V_i - V_i^0)$$

etc.

Después de algunos arreglos apropiados, puede llegarse a ecuaciones del tipo:

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{1}{RT} \sum x_i (\bar{G}_i - G_i^0)$$

$$\frac{P\Delta V}{RT} = \frac{1}{RT} \sum x_i \left[\frac{\partial (\bar{G}_i - G_i^0)}{\partial \ln P} \right]_{T, x}$$

$$\frac{\Delta H}{RT} = - \sum x_i \left[\frac{\partial (\bar{G}_i - G_i^0)/RT}{\partial \ln T} \right]_{P, x}$$

$$\frac{\Delta S}{RT} = - \frac{1}{RT} \sum x_i \left[\frac{\partial (\bar{G}_i - G_i^0)}{\partial \ln T} \right]_{P, x}$$

El lado derecho de estas ecuaciones involucra al término $(\bar{G}_i - G_i^0)$ y derivadas relacionadas. Esta cantidad puede obtenerse por integración de la ecuación (18) desde el estado de referencia de i hasta el estado de solución a las mismas T y P :

$$\int_{G_i^0}^{\bar{G}_i} d\bar{G}_i = RT \int_{f_i^0}^{\hat{f}_i} d \ln \hat{f}_i$$

o

$$\bar{G}_i - G_i^0 = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (39)$$

La razón (\hat{f}_i/f_i^0) es llamada la "actividad", a_i , del componente i en solución. Entonces, por definición:

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (40)$$

y la ecuación (39) se transforma en:

$$\bar{G}_i - G_i^0 = RT \ln \hat{a}_i \quad (41)$$

La substitución de esta cantidad en las ecuaciones precedentes de cambio de propiedades de mezclado indica el papel tan importante que juega la actividad en la Termodinámica de soluciones. Es claro también que los valores de los cambios de propiedades de mezclado dependen de la elección de los estados de referencia.

1.5 Propiedades de exceso. Coeficientes de Actividad.

Una propiedad de exceso se define como la diferencia entre una propiedad real y la propiedad que podría ser calculada para las mismas condiciones de T, P y x, por medio de las ecuaciones para una solución ideal. Entonces, por definición:

$$M^E = M - M^{id} \quad (42)$$

y

$$\Delta M^E = \Delta M - \Delta M^{id} \quad (43)$$

donde M^E es llamada la "propiedad de exceso" de la solución, y ΔM^E es el cambio de propiedad de exceso de mezclado. De hecho estas dos cantidades son idénticas, como puede demostrarse por la substitución en la ecuación (43) para ΔM y ΔM^{id} , por la ecuación (36), y por tanto, se usará el símbolo M^E . Existe también una propiedad parcial molar excesiva, definida como:

$$\bar{M}_i^E = \bar{M}_i - \bar{M}_i^{id} \quad (44)$$

Debe notarse que la ecuación de definición de propiedad parcial molar aplica tanto a las propiedades de exceso como a las propiedades mismas.

La ecuación general:

$$M^E = \Delta M^E = \Delta M - \Delta M^{id} \quad (45)$$

Puede ser escrita, por ejemplo, para el volumen, como:

$$V^E = \Delta V - \Delta V^{id}$$

Para la energía libre de Gibbs, se obtiene, después de efectuar las sustituciones correspondientes:

$$G^E = \Delta G - RT \sum (x_i \ln x_i) \quad (46)$$

o bien

$$G^E = G - \sum (x_i G_i^0) - RT \sum (x_i \ln x_i) \quad (47)$$

Los valores de G^E dependen de la elección del estado de referencia para G_i^0 .

Dividiendo la ecuación (46) por RT , manteniéndola en forma adimensional:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{\Delta G}{RT} - \sum (x_i \ln x_i) \quad (48)$$

v substituyendo $\Delta G/RT$:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum (x_i \ln \hat{a}_i) - \sum (x_i \ln x_i)$$

o

$$\frac{G^E}{RT} = \sum (x_i \ln \frac{\hat{a}_i}{x_i})$$

que puede escribirse como:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum (x_i \ln \gamma_i) \quad (49)$$

donde \hat{a}_i/x_i se hace igual a γ_i . Esta cantidad, conocida como el "coeficiente de actividad", es una función auxiliar importante en la aplicación de la Termodinámica al equilibrio de fases. Por definición:

$$\gamma_i = \frac{\hat{a}_i}{x_i} \quad (50)$$

pero $\hat{a}_i = \hat{f}_i/f_i^0$, y por tanto:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (51)$$

Más aún, se define a $x_i f_i^0$ como \hat{f}_i^{id} , luego:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^{id}}$$

Y llegamos finalmente a la interpretación física del coeficiente de actividad de un componente en solución como la razón de la fugacidad real al valor de la fugacidad ideal. En forma logarítmica, la ecuación (51) puede escribirse como:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} - \ln x_i \quad (52)$$

Sin embargo, de la ecuación (39) tenemos:

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} = \frac{\bar{G}_i - G_i^0}{RT}$$

para una solución ideal, esta última ecuación, con $\hat{f}_i^{id} = x_i f_i^0$:

$$\ln x_i = \frac{\bar{G}_i^{id} - G_i^0}{RT}$$

introduciendo estas expresiones en la ecuación (52):

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i - G_i^0}{RT} - \frac{\bar{G}_i^{id} - G_i^0}{RT}$$

$$= \frac{\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id}}{RT}$$

De la ecuación (45), se tiene:

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i^E}{RT} \quad (53)$$

La ecuación (53) muestra que el $\ln \gamma_i$ se establece en relación a G^E/RT (o $\Delta G^E/RT$) como una propiedad molar parcial. Como resultado de la definición de propiedad parcial molar, se puede escribir:

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (54)$$

Quando el estado de referencia se basa en la regla de Lewis Randall, f_i^0 - se hace f_i , y la ecuación (51) se transforma en:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (55)$$

Para una solución real en el límite cuando x_i tiende a uno, la regla de Lewis-Randall se hace válida, y f_i tiende a $x_i f_i$;

por lo tanto:

$$x_i \xrightarrow{\text{lím}} 1 \quad \gamma_i = 1$$

Para cada constituyente de la solución para el cual $f_i^0 = f_i$.

Para el estado de referencia alternativo basado en la Ley de Henry, la fugacidad del estado de referencia f_i^0 es k_i , y la ecuación (51) se transforma en:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i k_i}$$

Para una solución real, en el límite cuando x_i tiende a cero, la ley de Henry se hace válida y f_i tiende a $x_i k_i$; por lo tanto:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1$$

Los estados de referencia basados en la ley de Henry frecuentemente se usan para componentes de una solución líquida que no existen como líquidos puros estables a la temperatura y presión de la solución.

1.6 Criterio de Equilibrio.

Considérese un sistema multicomponente cerrado, comprendiendo un número arbitrario de fases en las que la temperatura y presión son uniformes, aunque no necesariamente constantes. El sistema se supone que se encuentra inicialmente en un estado de no equilibrio respecto a la transferencia de masa entre las fases y a la reacción química. Cualquier cambio que ocurra dentro del sistema necesariamente deberá ser irreversible, y debe llevarse a cabo de manera que el sistema se aproxime al equilibrio.

Podemos considerar que el sistema está situado en los alrededores de tal manera que el sistema y los alrededores se encuentran siempre en equilibrio mecánico y térmico. El intercambio de calor y el trabajo de expansión se efectúan reversiblemente. Bajo estas condiciones el cambio de entropía con los alrededores está dado por:

$$ds_{\text{alr}} = \frac{dQ_{\text{alr}}}{T_{\text{alr}}} = \frac{-dQ}{T}$$

Aquí, el calor transferido dQ con respecto al sistema tiene un signo opuesto al del dQ_{alr} , y la temperatura del sistema, T reemplaza a T_{alr} , debido a que ambos deben tener el mismo valor para una transferencia de calor reversible. La segunda ley de la Termodinámica requiere que:

$$ds^t + ds_{\text{alr}} \geq 0$$

donde s^t es la entropía total del sistema. La combinación de estas expresiones produce:

$$dQ \leq T ds^t \quad (56)$$

La aplicación de la primera ley provee:

$$\begin{aligned} dU^t &= dQ - dW \\ &= dQ - P dv^t \end{aligned}$$

o bien

$$dQ = dU^t + P dv^t$$

combinándola con la ecuación (56):

$$dU^t + P dv^t - T ds^t \leq 0 \quad (57)$$

Dado que la relación involucra solamente propiedades, debe ser satisfecha para cambios de estado de cualquier sistema de temperatura y presión uniforme, sin restricción a las condiciones de reversibilidad mecánica y térmica supuestas en la derivación. La desigualdad aplica a todo cambio incremental del sistema entre estados de no equilibrio, y dicta la dirección

del cambio que retorna al equilibrio. La igualdad se aplica a cambios entre estados de equilibrio (procesos reversibles).

La ecuación (57) es tan general que es difícil aplicarla a problemas prácticos; en cambio, son más usadas las versiones restringidas. Por ejemplo, por inspección vemos que:

$$(dU^t)_{S^t, V^t} \leq 0 \quad (58)$$

donde los subíndices especifican propiedades mantenidas constantes. De manera similar, para procesos que ocurren a U^t y V^t constantes.

$$(dS^t)_{U^t, V^t} \geq 0 \quad (59)$$

Un sistema aislado está restringido necesariamente a volumen y energía interna constantes y para uno de tales sistemas, se sigue directamente de la segunda ley que la ecuación (59) es válida.

Si se restringe a un proceso para que ocurra a T y P constantes, la ecuación (57) se escribe:

$$dU^t_{T,P} + d(PV^t)_{T,P} - d(TS^t)_{T,P} \leq 0$$

o bien:

$$d(U^t + PV^t - TS^t)_{T,P} \leq 0$$

De la definición de energía de Gibbs:

$$\begin{aligned}G^t &= H^t - TS^t \\ &= U^t + PV^t - TS^t\end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$(dG)_{T,P}^t \leq 0 \tag{60}$$

Que es una de las expresiones más empleadas, debido a que T y P son convenientemente más usadas como constantes que los otros pares de variables. La ecuación (60) indica que todos los procesos irreversibles que ocurren a T y P constantes proceden en una dirección que causa un decremento en la energía libre de Gibbs del sistema.

Por tanto, el estado de equilibrio de un sistema cerrado es el estado para el cual la energía libre total de Gibbs es un mínimo con respecto a todos los posibles cambios a T y P específicas.

Este criterio de equilibrio provee un método general para determinar los estados de equilibrio. Se puede escribir G^t como una función del número de moles de los componentes en las fases, y se encuentra el juego de valores para los números de moles que la minimizan, sujetos a las restricciones de conservación de masa. Este procedimiento puede aplicarse a proble

mas de equilibrio de fases, de reacción, o combinados de fase con reacción.

En un estado muy próximo el equilibrio puede ocurrir variaciones en el sistema a T y P constantes sin producir ningún cambio en G^t . Esto es la implicación de la igualdad en la ecuación (60). Por ello, otro criterio general para que un sistema se encuentre en equilibrio, llevándose a cabo un proceso reversible, es que:

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \quad (61)$$

Para aplicar este criterio, se desarrolla una expresión para G^t como una función de los números de moles de los componentes en las varias fases, y haciéndola igual a cero. La ecuación resultante junto con aquella que represente la conservación de masa, producen una solución para el número de moles. Este es el procedimiento más usado para problemas de equilibrio simple.

Si nos restringimos a considerar el equilibrio de fases, se puede aplicar la ecuación (61) al desarrollo de un criterio de equilibrio más especializado y directamente aplicable. Considérense dos fases en equilibrio en un sistema cerrado. Cada fase por separado, forma un sistema abierto, capaz de transferir masa a otra. La ecuación (3) puede escribirse para cada fase como:

$$dG^{\alpha} = - S^{\alpha} dT + V^{\alpha} dP + \sum (\mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha})$$

$$dG^{\beta} = - S^{\beta} dT + V^{\beta} dP + \sum (\mu_i^{\beta} dn_i^{\beta})$$

donde los subíndices α y β denotan las dos fases. Nótese que T y P se suponen uniformes a través de ambas fases. La suma de estas ecuaciones da dG^t , y si la condición de equilibrio se impone, el resultado es:

$$(dG^t)_{T,P} = \sum (\mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}) + \sum (\mu_i^{\beta} dn_i^{\beta}) = 0$$

Sin embargo, si el sistema es cerrado y sin reacción química el balance de materia requiere que:

$$dn_i^{\beta} = - dn_i^{\alpha}$$

y como resultado obtenemos:

$$\sum (\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}) dn_i^{\alpha} = 0$$

Dado que las cantidades dn_i^{α} son independientes y arbitrarias, la única forma en que esta ecuación puede satisfacerse en general, es que cada término separadamente sea cero; esto es:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$$

Puede generalizarse este resultado al caso de más fases, considerando sucesivamente por pares. El resultado general es expresado para π fases y N especies químicas por:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N) \quad (62)$$

La ecuación (62) es un criterio general para equilibrio de fases. Este establece que para múltiples fases a las mismas T y P, la condición de equilibrio se satisface cuando el potencial químico de cada especie química del sistema es el mismo para todas las fases.

Un criterio alternativo e igualmente general para equilibrio de fases se puede derivar fácilmente de la ecuación (18); puesto que $\mu_i = \bar{G}_i$, esta ecuación puede escribirse:

$$d\mu_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (T = \text{cte})$$

integrando:

$$\mu_i = RT \ln \hat{f}_i + \theta_i$$

donde θ_i es una constante que depende sólo de la temperatura.

Dado que todas las fases se encuentran a la misma temperatura, la sustitución de la ecuación precedente para los potenciales químicos en la ecuación

ción (62) lleva inmediatamente a:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N) \quad (63)$$

Este último criterio para equilibrio de fases requiere que para todas las fases a la misma T y P, la fugacidad de cada componente sea la misma. Esta es la ecuación de mayor aplicación para equilibrio de fases.

CAPITULO II. EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.

El criterio Termodinámico de equilibrio entre fases es expresado en términos de ciertas propiedades; la Termodinámica también provee las ecuaciones que relacionan estas propiedades a la composiciones de fase, temperatura y presión. Por tanto, la conexión entre el criterio de equilibrio (ecuaciones 62 y 63), y las variables físicas se establece a través de los conceptos de coeficiente de fugacidad ϕ_i para la fase vapor, y de coeficiente de actividad γ_i para la fase líquida.

El equilibrio implica una situación en que no hay cambios macroscópicos con respecto al tiempo. En Termodinámica, se presta especial atención sobre una cantidad particular de material, en la cual no existe cambio en sus propiedades con respecto al tiempo. Cabe recordar que un estado de equilibrio verdadero posiblemente no sea alcanzado nunca, debido a cambios en los alrededores. El equilibrio requiere un balance de todos los potenciales que pueden causar un cambio. Sin embargo, la razón de cambio, y de ella la razón de aproximación al equilibrio, es proporcional a la diferencia de potencial entre el estado actual y el estado de equilibrio. Por tanto, la razón de equilibrio se hace muy lenta cuando se aproxima al equilibrio. Para fines prácticos, se supone que se alcanza el equilibrio cuando no se pueden detectar cambios por los medios de medición disponibles. En problemas de ingeniería, la suposición de equilibrio se justifica cuando los resultados calculados de acuerdo a métodos de equilibrio son satisfactorios.

En el equilibrio líquido-vapor, si la composición de una fase se conoce, hay básicamente cuatro tipos de problema, caracterizados por aquellas variables que son especificadas y otras que son calculadas. Denotemos por T a la temperatura, P a la presión x_i e y_i a las composiciones como fracciones mol del componente i en las fases líquida y vapor, respectivamente. Para una mezcla conteniendo m componentes, los cuatro tipos pueden organizarse de la manera siguiente:

DADOS	ENCONTRAR
P, x_1, x_2, \dots, x_m	T, y_1, y_2, \dots, y_m
T, x_1, x_2, \dots, x_m	P, y_1, y_2, \dots, y_m
P, y_1, y_2, \dots, y_m	T, x_1, x_2, \dots, x_m
T, y_1, y_2, \dots, y_m	P, x_1, x_2, \dots, x_m

En cada uno de estos problemas, hay m incógnitas: la temperatura (o presión) y $m-1$ de las fracciones mol desconocidas. Cuando únicamente la composición, presión y temperatura (o entalpia) del sistema total se especifican, el problema se transforma en un cálculo "flash". Este tipo de problema requiere la solución simultánea del balance de materia y de las relaciones de equilibrio de fases.

En el estado de equilibrio, los parámetros intensivos como temperatura, presión y potencial químico de cada componente son constantes en el sistema. En vista de que los potenciales químicos o las fugacidades son

funciones de la temperatura, presión y composición, las condiciones para el equilibrio químico en el sistema bifásico, llamémosles $\mu_i^1 = \mu_i^V$ o $f_i^1 = f_i^V$ para $i = 1, 2, \dots, n$ representan las relaciones entre las variables P, T, x_1 a x_n, y_1 a y_n . Después de haber especificado valores para un número de variables dado por la regla de las fases de Gibbs, pueden calcularse los valores de las remanentes. Sin embargo, es necesario conocer primeramente las funciones para los potenciales químicos o las fugacidades de ambas fases.

La función para la fugacidad de los componentes individuales:

$$\hat{f}_i = f_i (T, P, x_j) \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (64)$$

puede dividirse en factores. Se ha probado que es usual seleccionar la misma forma para ambas fases fluidas:

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i (T, P, x_j) x_i P \quad (65)$$

o escribir:

$$\hat{f}_i^1 = \gamma_i (T, P, x_j) x_i f_i^{01} \quad (66)$$

para la fase más densa, la líquida. El coeficiente de fugacidad $\hat{\phi}_i$ en la ecuación (65) es un criterio para cuantificar las desviaciones del comportamiento ideal, ya sea de la substancia i como una substancia pura

o como parte de una mezcla con otros componentes, por la desviación del comportamiento de un gas perfecto o de una mezcla perfecta ($\theta_1 \rightarrow 1$ cuando $P \rightarrow 0$).

Para muchos sistemas de importancia industrial, particularmente mezclas de hidrocarburos, se ha encontrado conveniente describir el comportamiento de las soluciones en términos de la "Razón de vaporización de equilibrio", o "factor K", definido como:

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (67)$$

El uso de k_i para representar la razón de equilibrio es universal en toda la industria del petróleo y del gas natural. Aunque el uso de los valores k no adiciona nada a nuestros conocimientos termodinámicos de equilibrio líquido-vapor, provee una medida de la "ligereza" de un componente, o sea, de su tendencia a concentrarse en la fase vapor. Los componentes ligeros tienen valores de k mayores a la unidad, mientras que los componentes pesados tienen valores de k menores a la unidad, y se concentran en la fase líquida.

Como puede observarse, cada valor de k es una función compleja de la temperatura, presión, composición del vapor y del líquido.

La ecuación (67) no es la única forma para el factor k , de hecho, para cada una de las formas descritas para las fugacidades de las fases líquido y

vapor, existe asociada una forma del factor. Las principales relaciones - son las conocidas como "relaciones simétricas":

$$k_i = \frac{y_i^1}{y_i^V} = \frac{f_i^{01}}{f_i^{0V}} \quad (68)$$

$$k_i = \frac{\hat{\theta}_i^1}{\hat{\theta}_i^V} \quad (69)$$

y las "relaciones antisimétricas":

$$k_i = \frac{\hat{\theta}_i^1 P}{y_i^V f_i^{0V}} = \frac{\hat{\theta}_i^1}{y_i^V \hat{\theta}_i^{0V}} \quad (70)$$

$$k_i = \frac{y_i^1 f_i^{01}}{y_i^V P} = \frac{y_i^1 \hat{\theta}_i^{01}}{\hat{\theta}_i^V} \quad (71)$$

La primera de las cuatro fue desarrollada por Hougen y Watson. Dentro de las aplicaciones que encuentra la segunda, contamos con los procedimientos de Benedict-Webb-Rubin, Starling-Han y Soave. Para la cuarta, se tienen las aplicaciones de Chao-Seader, Grayson-Streed, Prausnitz, Lee-Erbar-Edmister y Robinson-Chao. (*)

En adelante, al referirse al equilibrio líquido-vapor, se estará considerando a los valores que asume el factor k para cada componente de una mezcla, en relación con las variables que se especifican; siendo necesario -

(*) Revisar la bibliografía, por orden alfabético.

tomar en cuenta los métodos de evaluación tanto de los coeficientes de fugacidad como de los coeficientes de actividad en sistemas multicomponentes.

2.1 Cálculo de coeficientes de fugacidad en mezclas.

Los coeficientes de fugacidad de una mezcla o de un componente en una mezcla, \hat{a}_M y \hat{a}_i respectivamente, pueden ser calculados a partir de datos PVTx de la mezcla:

$$RT \ln \hat{a}_M = \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP = \int_0^P (z-1) d \ln P \quad (72)$$

$$RT \ln \hat{a}_M = \int_V^\infty \left(\frac{P}{n} - \frac{RT}{V} \right) dv - RT + \frac{PV}{n} - RT \ln z \quad (73)$$

para la mezcla, y

$$RT \ln \hat{a}_i = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (74)$$

$$RT \ln \hat{a}_i = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial v}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dv - RT \ln z \quad (75)$$

$$\ln \hat{\beta}_i = \ln a_M - \sum_{j \neq i} x_j \left(\frac{\partial \ln a_M}{\partial x_j} \right)_{x_{k, k \neq i, j}} \quad (76)$$

Para calcular las propiedades de una mezcla, se asume que la misma puede ser descrita por una ecuación de estado para una sustancia hipotética - que se comporta exactamente igual que la mezcla y cuyas constantes características son encontradas a partir de la combinación apropiada de las - constantes para los componentes puros. El comportamiento PVix de una mezcla consistente de componentes no polares (o ligeramente polares) puede - encontrarse para toda la región fluida a partir de una ecuación de estado simple.

Los coeficientes de fugacidad en ambas fases se pueden calcular entonces por medio de la misma ecuación de estado, y entonces calcular el equilibrio de fases. Con muchas ecuaciones de estado, las diferenciaciones e - integraciones pueden llevarse a cabo de una manera simple. Dado que las ecuaciones de estado usuales son correcciones para el comportamiento de un gas perfecto, no puede esperarse que en estados de alta densidad pueda efectuarse una descripción adecuada con ellas, especialmente en mezclas - que se desvían fuertemente de una mezcla perfecta debido a interacciones complejas.

Para calcular la fugacidad de un líquido puro a temperatura y presión específicas, se requiere de dos propiedades termodinámicas primarias: la - presión de saturación (o de vapor), que depende sólo de la temperatura, y

la densidad del líquido, que depende primeramente de la temperatura, y en menor extensión, de la presión. En adición, se requieren datos volumétricos para el vapor puro i a la temperatura del sistema, aunque, a menos que la presión de vapor sea alta, este requerimiento es de menor o escasa importancia.

La fugacidad del líquido puro i a la temperatura T y presión P está dada por:

$$f_i^l = \gamma_i^{(P^r)} x_i f_i^{0l} \exp \int_{P^r}^P \frac{V_i^l}{RT} dP \quad (77)$$

Se ha elegido esta forma debido a que se expresa la fugacidad f_i^l en términos de un coeficiente de actividad ajustado $\gamma_i^{(P^r)}$ que, a su vez, puede relacionarse con la composición por una forma integrada de la ecuación de Gibbs-Dühem. La definición de f_i^{0l} se sigue directamente de esta ecuación, utilizando la condición de normalización para un componente condensable usada en la integración de la ecuación de Gibbs-Dühem, y que es: $\gamma_i^{(P^r)} \rightarrow 1$ cuando $x_i \rightarrow 1$. Se encuentra que la fugacidad de estado de referencia f_i^{0l} es la fugacidad del líquido puro i a la temperatura de la solución y a la presión de referencia P^r .

La fugacidad de estado de referencia está dada por:

$$f_i^{0l} = p_i^s \phi_i^s \exp \int_{p^s}^{P^r} \frac{V_i^l}{RT} dP \quad (78)$$

donde:

p_i^S : presión de saturación (vapor del líquido puro i a la temperatura T)

ϕ_i^S : coeficiente de fugacidad del vapor puro saturado i a la presión p_i^S y a la temperatura T

V_i^l : volumen líquido molar de i puro a T constante

En ambas expresiones, el término exponencial es llamado el factor de corrección de Poynting. Cuando se supone que tal factor es cercano a la unidad, es decir, cuando la presión total P es suficientemente baja, y además que $\gamma_i = 1$, la ecuación (77) se reduce a la conocida relación de la Ley de Raoult.

2.2 Cálculo de equilibrio líquido-vapor binario.

Consideremos primero el caso isotérmico. Para alguna temperatura constante T , se desean construir dos diagramas: y vs x y P vs x . Asumimos que dado que la temperatura es baja, podemos emplear la ecuación (77) con el factor de Poynting igualado a la unidad. Las etapas a seguir son:

1. Encontrar las presiones de vapor de líquido puro p_1^S y p_2^S a T .
2. Si se dispone de algunos puntos experimentales para la mezcla a la temperatura T , se calculan los coeficientes de actividad de acuerdo a:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i p_i^S} \quad (79)$$

3. Para cada punto, se calcula la energía excesiva molar de Gibbs:

$$G^E = RT (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (80)$$

4. Escoger algún modelo teórico para g^E . Ajustar las constantes en tal ecuación que minimicen la desviación entre g^E calculada por la ecuación y la encontrada a partir de datos experimentales en la etapa 3.
5. Usando la ecuación (54), encontrar γ_1 y γ_2 para valores arbitrariamente seleccionados de x_i desde $x_i = 0$ hasta $x_i = 1$.
6. Para cada valor seleccionado de x_i encontrar los correspondientes valores de y_i y P por resolución de las ecuaciones (79), complementadas con el balance de masa, $x_2 = 1 - x_1$ y $y_2 = 1 - y_1$. Los resultados obtenidos proporcionan los diagramas deseados.

Las etapas delineadas arriba proveen un procedimiento racional, termodinámicamente consistente para la inter y extrapolación con respecto a la composición.

Consideremos ahora el caso más complicado, el isobárico. Para alguna presión constante P , deseamos construir dos diagramas: y vs x , y T vs x . Suponiendo que la presión es baja, empleamos nuevamente la ecuación (77) con el factor igual a la unidad. Las etapas para la construcción de estos diagramas son:

1. Encontrar las presiones de vapor de componente puro p_1^s y p_2^s . Preparar gráficas (u obtener información analítica) de las presiones de vapor en función de la temperatura en la región donde las presiones de vapor se aproximan al valor de la presión del sistema.
2. Supóngase que se dispone de datos experimentales para la mezcla a la presión P o a otra no lejana de la misma. Para cada punto se evalúan las presiones de vapor a la temperatura determinada experimentalmente para dicho punto. En estas ecuaciones, la presión total determinada experimentalmente, se usa para P ; la presión total medida no es necesariamente la misma que aquella para la que se desea construir los diagramas.
3. Para cada punto, calcular la energía molar excesiva de Gibbs de acuerdo a la ecuación (80), después de evaluar los coeficientes de actividad de acuerdo a las expresiones (79).
4. Asumir algún modelo para g^E . Como en el caso anterior, encontrar los valores de las constantes de dicha ecuación que minimicen la desviación entre valores calculados y medidos.
5. Encontrar los coeficientes de actividad como funciones de x por diferenciación de acuerdo a la ecuación (54).
6. Seleccionar un juego arbitrario de valores para x_1 en el rango de $x_1 = 0$ hasta $x_1 = 1$. Para cada x_1 , por iteración, resolver simultáneamente las dos ecuaciones de equilibrio de fases para las dos incógnitas, y_1 y T . En estas ecuaciones la presión total P es ahora la única para la cual se desean los diagramas de equilibrio.

La solución simultánea de las ecuaciones (79) requiere de ensayo y error debido a que dado x , tanto y como T son desconocidos y tanto p_1^S como p_2^S son funciones fuertemente no lineales de T . En adición, los coeficientes de actividad pueden variar también con T así como con x , dependiendo de la expresión para g^E escogida en la etapa 4. Para la solución simultánea de las dos ecuaciones de equilibrio, el mejor procedimiento es suponer una temperatura razonable para cada valor seleccionado de x_1 .

2.3 Efecto de la temperatura en el equilibrio líquido-vapor.

Una cuestión particularmente molesta es el efecto de la temperatura sobre la energía libre excesiva molar de Gibbs. Esta se encuentra directamente ligada a la entropía molar excesiva de mezclado, s^E , acerca de la cual poco se conoce. En la práctica, ya sea una u otra de las siguientes aproximaciones se emplea:

2.3.1 La solución atérmica.

Esta aproximación hace $g^E = -T s^E$, que supone que los componentes se mezclan a temperatura constante sin cambio de entalpía ($h^E = 0$). Esta suposición lleva a la conclusión de que, a composición constante, $\ln \gamma_i$ es independiente de T o su equivalente, que g^E/RT es independiente de la temperatura.

2.3.2 La solución regular.

Esta aproximación hace $g^E = h^E$, que es la misma suposición que $s^E = 0$. Esto lleva a la conclusión de que a composición constante $\ln \gamma_i$ varía con $1/T$ o su equivalente, que g^E es independiente de la temperatura.

Ninguna de estas aproximaciones extremas es válida, aún cuando la segunda es mejor que la primera. La disponibilidad de buenos datos para el efecto de la temperatura sobre los coeficientes de actividad son raros, pero cuando se dispone de ellos, sugieren que para un rango de temperatura moderado, pueden ser expresados por una ecuación empírica de la forma:

$$(\ln \gamma_i)_{\text{composición constante}} = c + \frac{d}{T} \quad (81)$$

donde c y d son constantes empíricas que dependen de la composición; en muchos casos d es positiva. Es evidente que cuando $d = 0$, la ecuación se reduce a la suposición de solución atémica, y que cuando $c = 0$, se reduce a la solución regular. Desafortunadamente, en casos típicos c y d/T son de magnitud comparable.

La termodinámica relaciona el efecto de la temperatura sobre γ_i a la entalpía molar parcial, \bar{h}_i :

$$\left[\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial (1/T)} \right]_{x,P} = \frac{\bar{h}_i - h_i^0}{R} \quad (82)$$

donde h_i^0 es la entalpia del líquido i en el estado de referencia, usualmente tomando como líquido puro i a la temperatura y presión del sistema. Algunas veces (pero raramente), puede disponerse de datos experimentales de $\bar{h}_i - h_i^0$, y si lo son, pueden ser empleados para proveer información de cómo cambian los coeficientes de actividad con la temperatura. Sin embargo, si se tienen a la mano los datos, la ecuación (82) debe usarse con precaución debido a que $\bar{h}_i - h_i^0$ depende de la temperatura y con frecuencia fuertemente.

Algunas de las expresiones para q^E contienen a T como una variable explícita. Sin embargo, no debe concluirse que las constantes que aparecen en aquellas expresiones son independientes a la temperatura. La dependencia explícita con la temperatura que se indica, provee sólo una aproximación. Esta aproximación, usualmente, pero no siempre, da mejores aproximaciones que las dos mencionadas con anterioridad, pero en todo caso, no es exacta.

Afortunadamente, el efecto primario de la temperatura sobre el equilibrio líquido-vapor está contenido en las presiones de vapor de componente puro líquido. Dado que los coeficientes de actividad dependen de la temperatura así como de la composición, la dependencia de la temperatura de los coeficientes de actividad es usualmente pequeña cuando se compara con la dependencia de la temperatura de las presiones de vapor de componente puro. Por ello, a menos que exista un gran cambio en la tempera

tura, frecuentemente es satisfactorio despreciar el efecto de la temperatura sobre g^E cuando se evalúa el equilibrio líquido-vapor.

2.4 Equilibrio líquido-vapor multicomponente.

Las ecuaciones requeridas para calcular el equilibrio líquido-vapor en sistemas multicomponente son, en principio, las mismas que aquellas requeridas para sistemas binarios. En un sistema conteniendo N componentes, deben ser resueltas N ecuaciones del tipo de la (77) para cada componente. Se requiere también de la presión de saturación (de vapor) de cada componente, como líquido puro, a la temperatura de interés. Si todos los componentes tienen presiones de vapor bajas, la presión total será baja también.

Los coeficientes de actividad γ_i se encuentran a partir de una expresión para la energía libre excesiva molar de Gibbs. Para una mezcla de N componentes, la energía libre excesiva de Gibbs, G^E , es definida por:

$$G^E = RT \sum n_i \ln \gamma_i \quad (83)$$

donde n_i es el número de moles del componente i . La energía libre molar excesiva de Gibbs, g^E se relaciona con G^E por medio de:

$$g^E = \frac{G^E}{n_T} \quad (84)$$

donde n_T es el número total de moles, e igual a $\sum n_i$.

Los coeficientes de actividad individuales pueden ser obtenidos a partir de G^E por introducción de la ecuación de Gibbs-Duhem para un sistema multicomponente a presión y temperatura constantes. Esta ecuación es:

$$n_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (85)$$

El coeficiente de actividad γ_i se encuentra por una generalización:

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (86)$$

El problema clave en el cálculo de equilibrio líquido-vapor multicomponente es encontrar una expresión para g^E que provea una buena aproximación para las propiedades de la mezcla. Para este fin, las expresiones de g^E de sistemas binarios, pueden ser extendidas a sistemas multicomponentes.

El concepto de energía de exceso de Gibbs es particularmente usual para mezclas multicomponentes debido a que en muchos casos para una buena aproximación, la extensión de sistemas binarios a multicomponentes se puede hacer de manera que aparezcan solamente parámetros binarios de la expresión final para g^E .

Muchos modelos físicos para g^E para un sistema binario consideran tan sólo interacciones moleculares de dos cuerpos (interacciones entre dos y no

más moléculas). Debido a lo corto del rango de interacción molecular entre no electrolitos, frecuentemente es posible considerar sólo interacciones entre moléculas que se encuentran cercanas y entonces adicionar todas las interacciones de dos cuerpos, más cercanos. Una consecuencia usual de estas suposiciones es que para la extensión a sistemas ternarios o mayores, se requiere sólo información binaria, y no aparecerán constantes ternarias o mayores. Sin embargo, no todos los modelos físicos emplean esta simplificación, y ellos, frecuentemente requieren suposiciones adicionales si la expresión final para g^E contendrá únicamente constantes derivadas a partir de datos binarios.

Aún cuando los resultados dados por Abbot y colaboradores ilustran los límites de la predicción de equilibrio líquido-vapor ternario (o mayores) para mezclas de no electrolitos a partir de datos binarios solamente, estas limitaciones raramente son serias en trabajos ingenieriles. Como una materia práctica, es común que las incertidumbres experimentales en datos binarios sean tan grandes como los errores que resultan del equilibrio multicomponente calculado con algún modelo para g^E empleando parámetros obtenidos a partir de datos binarios.

2.5 Métodos de cálculo de razones de equilibrio.

Los balances de materia y energía, así como las relaciones de equilibrio forman la base de todos los cálculos de diseño en destilación. En tanto

que los balances de materia y energía pueden ser establecidos sin mucha dificultad, para la descripción del equilibrio se cuenta con una amplia variedad de modelos de entre los cuales se puede elegir. En años recientes, han aparecido nuevos modelos prometedores, desde el punto de vista práctico, y de los cuales se ha tratado de realizar una revisión, que si bien no es exhaustiva, tiende a presentar aquellos que son más relevantes.

La relación que define a k , la razón de equilibrio líquido-vapor, representa el punto de apoyo para el cálculo de equilibrio líquido-vapor.

Son tres tipos diferentes de modelos los que se emplean comúnmente para generar las razones de equilibrio en mezclas:

- 1) Ecuaciones de Estado
- 2) Modelos de coeficientes de actividad
- 3) Métodos de contribución de grupos

a continuación se describen las principales características de cada uno de estos tipos de modelos.

2.5.1 Ecuaciones de Estado.

Una ecuación de estado es una expresión analítica para la relación funcional:

$$f(P,V,T) = 0 \quad (87)$$

La más simple de tales relaciones es la ley de gas ideal:

$$PV = nRT$$

que es una ecuación que sólo requiere de una constante, R , que es universal y una constante física fundamental. Muchas otras ecuaciones de naturaleza empírica se han propuesto como mejoras de la ley del gas ideal; el propósito de estas ecuaciones es proveer una relación PVT con una forma conveniente para todos los materiales pero que a la vez permita diferencias entre los mismos a través de valores asignados a las constantes incluidas en la ecuación. Ninguna ecuación cubre en su totalidad estos propósitos, aún cuando las consideraciones se hagan sólo para la fase vapor o gas.

2.5.2 Modelos de Coeficientes de Actividad.

Para una mezcla binaria, una expresión general para la energía libre - excesiva molar de Gibbs, g^E , tiene la forma:

$$g^E = \Psi(x, T, \text{constantes de componente puro, } \quad (88) \\ \text{parámetros binarios})$$

Todos los modelos comunes ofrecen a g^E como una función de la fracción-mol, x , y sus parámetros binarios. Algunos modelos incluyen también - constantes de componente puro que reflejan el tamaño molecular y/o el - área superficial. El propósito de las constantes de componente puro es modificar la variable composición, a través de estas constantes es posi- ble transformar la fracción mol en otras variables de composición, ta- les como la fracción volumen o la fracción lugar o la fracción superfi- cie. Para mezclas de moléculas que difieren apreciablemente en tamaño, estas variables de composición son usuales debido a que tienden a redu- cir el número de parámetros binarios ajustables requeridos para repre- sentar los datos binarios.

Los parámetros binarios deben obtenerse a partir de datos binarios expe- rimentales, ya sean datos binarios líquido-vapor o líquido-líquido. La ecuación (88) por tanto, provee sólo un método para extender datos bina-

rios limitados a través de extrapolación o interpolación. La representación de los datos necesariamente se mejora al aumentar el número de parámetros binarios ajustables, pero para contar con más parámetros binarios, se requieren más datos binarios. Para una mezcla líquida binaria típica de no electrolitos, se requieren al menos dos parámetros binarios para obtener una representación satisfactoria de datos experimentales típicos.

Desafortunadamente, los parámetros binarios dependen de la temperatura, y para trabajos muy precisos se deberá considerar tal efecto. Sin embargo, para muchas aplicaciones ingenieriles típicas, el efecto de la temperatura puede ser ignorado, previendo que la variación de la misma no es muy grande. (Para mezclas típicas de no electrolitos la variación no deberá ser mayor a 30°C, aunque este número puede ser mayor o menor, dependiendo de la precisión requerida y de las propiedades de la mezcla).

Un gran número de datos binarios han sido colectados por Gmehling y Onken (38), quienes también redujeron los datos usando cinco modelos: Margules, Van Laar, Wilson, NRTL (Non Random Two Liquids) y UNIQUAC (UNIVERSAL QUASI Chemical). Para cada mezcla binaria, el modelo NRTL emplea tres parámetros binarios; los otros usan dos. Gmehling y Onken también dan ecuaciones para el cálculo de presiones de vapor de componente puro (necesarias para calcular las fugacidades de estado de referencia de líquido puro), las cuales fueron obtenidas, en parte, a partir de una colección usual de datos de presión de vapor publicados por Boublick et al. (11)

Aún cuando las colecciones de Gmehling y Onken y Witcherle et al (38,127) son de amplio uso por parte del ingeniero, ellos sólo reportan datos sin

evaluarlos respecto a confiabilidad. Desafortunadamente la calidad de los datos experimentales varía enormemente. El usuario debe tener precaución, no debe suponer que por el sólo hecho de estar reportados los datos son correctos. Lamentablemente, una cantidad substancial de datos publicados son erróneos, algunas veces, en extremo.

Para sistemas ternarios o multicomponentes, frecuentemente es posible predecir coeficientes de actividad usando sólo datos experimentales binarios. Esta predicción se logra por el empleo de la ecuación (124) con una expresión para g^E de la forma:

$$g^E (\text{ternario}) = \mathcal{F}(x, T, \text{parámetros binarios}) \quad (89)$$

Esta ecuación puede incluir también constantes de componente puro, pero esto no es lo importante; el punto central es que contiene sólo parámetros binarios, y no ternarios. Puesto que todos los parámetros requeridos se obtienen a partir de datos para sistemas binarios, no se requieren datos ternarios.

Para una mezcla conteniendo los componentes 1, 2 y 3 es necesario realizar medidas experimentales para los tres binarios constituyentes: 1-2, 1-3, 2-3; no es necesario hacer ninguna medida para el ternario. La ecuación necesariamente provee sólo una aproximación pero la experiencia ha mostrado que para el caso de equilibrio líquido-vapor, la aproximación usualmente es satisfactoria para mezclas de no electrolitos típicos, incluyendo el agua.

La aproximación indicada es fácilmente extendida a mezclas conteniendo más de tres componentes. Para muchas mezclas líquidas conteniendo cualquier número de componentes, es con frecuencia posible predecir el equilibrio vapor-líquido multicomponente usando sólo datos de componente puro y parámetros binarios constituyentes.

Para obtener parámetros binarios, la reducción de datos debe ser llevada a cabo con cuidado, como se hace notar por varios autores, y notablemente por Anderson et. al. (4) y por Van Ness (118). La principal dificultad en la reducción de datos es debida, primero a incertidumbres experimentales (algunas cantidades se miden con mayor precisión que otras) y segundo, a la sensibilidad (algunos datos influyen más que otros en los parámetros binarios). Más aún, el modelo elegido para g^E puede no ser adecuado para los datos disponibles. Como resultado, los parámetros binarios obtenidos dependen del método usado para la reducción de datos y, lo que es peor, sin considerar el método de reducción de datos empleado, los parámetros obtenidos a partir de un juego de datos no son únicos, esto es, muchos juegos de parámetros binarios pueden reproducir igualmente bien los datos dentro de la incertidumbre experimental.

Quando enfocamos nuestra atención a un sistema binario, esta no unicidad de parámetros no tiene consecuencias serias. Sin embargo, cuando empleamos parámetros binarios para predecir coeficientes de actividad en sistemas multicomponentes, la elección de parámetros afecta necesariamente la predicción. Para el equilibrio líquido-vapor multicomponente las incerti

dumbres en los parámetros binarios usualmente no afectan la predicción debido a que tal equilibrio no es fuertemente sensible a pequeños cambios en los coeficientes de actividad. Sin embargo el equilibrio líquido-líquido multicomponente es muy sensible a tales cambios.

2.5.3 Métodos de Contribución de Grupos.

Cualquier modelo para la energía libre excesiva de Gibbs requiere de parámetros binarios, y éstos a su vez, se encuentran a partir de datos binarios experimentales. En muchos casos, los datos requeridos no se encuentran disponibles y por tanto, se requiere tener práctica ingenieril para estimarlos. Un procedimiento usual para realizar dichos estimados es provisto por el concepto de contribución de grupos; la idea central es que en mezclas típicas de no electrolitos, las interacciones entre moléculas se dan por las sumas de las interacciones entre los grupos funcionales que comprenden las moléculas. Por ejemplo, consideremos al benceno compuesto por 6 grupos CH, y la acetona por un grupo CH_3 y uno CH_3CO . Las interacciones entre benceno y acetona pueden ser expresadas entonces como funciones de las interacciones entre CH y CH_3 , y entre CH y CH_3CO .

El procedimiento detallado para romper una molécula en grupos es algo arbitrario y debe determinarse a partir de la experiencia así como de un conocimiento químico general concerniente a la combinación de los átomos constituyentes de un grupo funcional. Sin embargo, el punto importante es que, aún cuando hay miles de moléculas de interés en la Ingeniería Química, mu-

chas de ellas pueden construirse a partir de un número mucho menor, digamos 50 o 100 grupos funcionales. Por tanto, si podemos caracterizar cuantitativamente interacciones grupo-grupo empleando datos binarios disponibles, pudiendo emplear estas caracterizaciones cuantitativas para predecir las energías excesivas de Gibbs para aquellas mezclas binarias de las que no se han obtenido datos experimentales. Un método de contribución de grupos, por tanto, provee una poderosa herramienta para el escalamiento molecular.

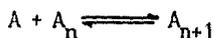
Un método de contribución de grupos basado en la ecuación de Wilson, llamado ASOG (Analytical Solution of Groups), fue desarrollado por ingenieros químicos de la compañía Shell; una monografía de Kojima y Tochigi (52) resume este método. Otro método de contribución de grupos basado en el modelo UNIQUAC, llamado UNIFAC (UNIQUAC Functional-Group Activity Coefficients) fue concebido en Berkeley y desarrollado extensamente por Fredenslund y colaboradores en Dinamarca⁽³¹⁾, simultáneamente con Gnebling y colaboradores^(36,37) en Dortmund, Alemania. Ambos métodos proveen estimados de los coeficientes de actividad para componentes en mezclas para los cuales no se dispone de datos experimentales. Para muchas mezclas, la precisión de la estimación es buena, pero el usuario debe tener cuidado ya que, desafortunadamente, algunas mezclas no son tan bien representadas como otras, especialmente a alta dilución. Algo más importante: la matriz de interacciones grupo-grupo no es completa; hay muchas interacciones para las cuales no se reportan debido a que los datos experimentales necesarios no han sido obtenidos.

En prácticas típicas, se prefiere UNIFAC a ASOG debido a que los parámetros del primero son más rápidamente disponibles y a que se suponen independientes de la temperatura. Más aún, los programas para computadora para UNIFAC han sido publicados, no así para ASOG.

El método UNIFAC ha sido aplicado a mezclas de polímero-solvente por Oishi (76) y a equilibrio sólido-líquido por Gmehling y Anderson (36).

Aún cuando los métodos de contribución de grupos son atractivos en extremo para los ingenieros de diseño, es importante recordar que ellos proveen sólo estimados. Siempre que se disponga de buenos datos experimentales, estos datos, más que los estimados, deben usarse para determinar los coeficientes de actividad de la fase líquida.

A pesar de que varios modelos físicos para la energía excesiva de Gibbs (tales como UNIQUAC) usualmente brindan una representación adecuada pueden frecuentemente no ser precisos, especialmente cuando existen una solvatación y/o asociación intensa en las mezclas. La asociación de mezclas similares y solvatación de moléculas disímiles tienden a ocurrir cuando las fuerzas intermoleculares son tan fuertes que se forman nuevas especies químicas relativamente estables. Un ejemplo común es provisto por las soluciones de alcoholes en líquidos no polares; en este caso, los alcoholes se asocian para formar pequeños polímeros de acuerdo a:



donde el número estequiométrico "n", siempre un entero positivo, puede ser tan alto como 8, 10 o más. Cuando el alcohol A se mezcla con otros líquidos, el equilibrio químico mostrado es fuertemente sensible a la composición; cuando el alcohol está diluido prácticamente todas las moléculas del alcohol son monómeros (esto es, no se encuentran asociadas) pero la polimerización se favorece al aumentar la concentración.

El procedimiento simple, discutido primero en detalle por Dolezalek ha sido aplicado y refinado extensamente por numerosos autores, recientemente por Nagata (70,71), Brandani (12) y por Calado (14). El refinamiento principal consiste en el "suavizamiento" de la suposición drástica de que las especies moleculares "verdaderas" forman una solución ideal; en otras palabras, las nuevas teorías afirman que ambos efectos, el físico y el químico, contribuyen a la no idealidad global de la solución.

Una discusión excelente de soluciones líquidas asociadas es dada por Prigogine y Defay (92) y una discusión más general, comprendiendo tanto asociación como solvatación, es dada por Prausnitz (89).

CAPITULO III. ECUACIONES DE ESTADO.

Las ecuaciones de estado son ampliamente usadas para el cálculo de propiedades de fluidos en la ingeniería de los procesos químicos. La utilidad de las ecuaciones de estado ha incitado al continuo desarrollo de nuevas ecuaciones.

Se han ideado ecuaciones empíricas para el adecuado ajuste de los datos observados. Las ecuaciones facilitan grandemente la diferenciación e integración de los datos para obtener propiedades termodinámicas derivadas. La exactitud del ajuste se logra con el uso de un gran número de términos empíricos y, correspondientemente, un gran número de parámetros de la ecuación para cada substancia.

La ecuación de Benedict-Webb-Rubin (1940) contiene ocho parámetros; Starling (1973) extendió la ecuación de BWR para 11 constantes; la ecuación de Goodwin (1974) para metano es ampliamente usada como una ecuación de fluido de referencia en el factor de forma, en cálculos de estados correspondientes a pesar de su inconveniencia por ser no analítica. La ecuación de Jacobsen (1972) contiene 33 constantes, y se desarrolló originalmente para el nitrógeno, ha sido aplicada a muchas substancias ligeras por el proyecto de Tablas Termodinámicas IUPAC.

Las ecuaciones cúbicas han recibido mucha atención desde que Van der Waals (1873) logró describir cualitativamente la continuidad de los estados gaseoso y líquido. Redlich y Kwong (1949) mostraron que una ecuación cúbica

ca puede ser de interés cuantitativo. Las ecuaciones de Soave (1972) y Peng-Robinson (1976) son muy útiles en algunas aplicaciones cuantitativas. Las ecuaciones cúbicas ofrecen la ventaja especial de que existe una solución algebraica, más que numérica, para el volumen a temperatura y presión dadas. Las ecuaciones cúbicas pueden ser muy útiles pero también lejanas a sobreesimplificaciones.

Actualmente, las ecuaciones de estado compiten con los métodos más tradicionales basados en los coeficientes de actividad en veracidad y versatilidad a la vez que se mantienen sus peculiares ventajas:

- un método unificado para las fases líquido y vapor.
- un rápido tratamiento del equilibrio líquido-vapor con gases supercríticos que evita la definición de un estado de referencia para los incondensables, principal desventaja de los métodos de coeficientes de actividad.
- no requiere de parámetros conocidos tales como los volúmenes molares de la fase líquida, en el rango de altas presiones.
- posibilitan el cálculo de las propiedades volumétricas de las mezclas en cualquier fase, en adición a los parámetros de equilibrio usuales.
- una débil dependencia de la temperatura de los parámetros de interacción binarios.

En esta sección se presentan los modelos más recientes dentro del campo de las ecuaciones de estado, mostrando sus principales características.

Partiendo de la ecuación de estado de un gas perfecto, con respecto al método de corrección para las condiciones reales, existen dos prácticas diferentes, una basada en la ecuación propuesta por Van der Waals:

$$z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RTv} \quad (90)$$

y la otra en la ecuación virial:

$$z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (91)$$

Los parámetros a y b se supone que toman en cuenta las fuerzas de interacción entre las moléculas, y los volúmenes reales de las mismas. Estas correcciones ofrecen descripción simple, cualitativamente correcta pero cuantitativamente inadecuada, del comportamiento de un gas real. Los coeficientes viriales B , C , etc, dependen sólo de la temperatura en el caso de componentes puros y pueden encontrarse, en principio, a partir de los potenciales de interacción entre las moléculas por los métodos de la mecánica estadística. La ecuación virial es importante desde el punto de vista teórico, pero falla a altas densidades.

Para incrementar la exactitud y extender el rango de aplicabilidad y validez, se han propuesto un gran número de modificaciones. En ciertos casos estas modificaciones se han caracterizado por una estructura de complejidad creciente, en otras, las demanda de mayor precisión y ampliación de los rangos de aplicación, resultan en el incremento del número de coeficientes a ser determinados empíricamente.

Las modificaciones han cubierto desde expresiones simples con una o dos constantes, hasta formas complejas con hasta más de 50 constantes. Las ecuaciones más largas se han utilizado para trabajos de alta precisión y se pueden encontrar en la literatura muchos casos usuales e interesantes, como las de Benedict-Webb-Rubin, Strohbridge, la forma virial de Onnes en el volumen a la 17ª potencia, y algunas formulaciones recientes con dos o tres docenas de constantes universales y un puñado de constantes paramétricas moleculares características de la sustancia a ser representada. Aun cuando estas ecuaciones grandes y complejas son apropiadas para la representación precisa de datos PVT y el cálculo de propiedades termodinámicas simples, generalmente no cuentan con la preferencia para involucrar cálculos termodinámicos tales como presión de vapor y el calor latente de vaporización, comportamiento de mezclas y coeficientes de actividad de componentes en mezclas o razones de equilibrio líquido-vapor multicomponente, debido a que requieren una manipulación tediosa y un almacenamiento excesivo en computadora para los cálculos iterativos requeridos.

El atractivo de las ecuaciones cortas es, entonces, su simplicidad de cálculo. La mayoría de estas ecuaciones son cúbicas en el volumen e incluyen formas tan bien conocidas como la de Van der Waals, Clausius, Berthelot, la virial de tercer grado de Onnes, Redlich-Kwong, Wilson, Barner-Pigford-Schreiner, Martin, Lee-Edmister, Soave, Dingrani-Thodos, Usdin Mc Auliffe, Redlich, Peng-Robinson, Fuller y Wong.

Asimismo, se ha convertido en práctica común el comparar las ecuaciones de estado simples para ver cuál de ellas predice volúmenes líquidos satu-

rados y presiones de vapor, a través de la igualdad de las fugacidades de las fases líquida y vapor.

Los coeficientes que forman parte de las ecuaciones propuestas se adoptan usando el criterio de desviación mínima, para todos los datos experimentales disponibles, algunas veces ponderados de manera diferente, por lo que los juegos de coeficientes son únicos. Para la descripción de mezclas, una regla de mezclado empírica se propone para cada coeficiente (véase la tabla 1).

Puede lograrse una simplificación considerable empleando el principio de correspondencia. Las constantes específicas de la substancia se calculan con base a reglas de cálculo a partir de los parámetros de correspondencia: T_c (temperatura crítica), P_c (presión crítica) y ω (factor acéntrico). Para mezclas, los coeficientes específicos de la mezcla se calculan a partir de los coeficientes de las substancias puras, las fracciones mol y los parámetros binarios adicionales, usando las reglas de mezclado individuales para cada coeficiente.

En la tabla 2 se muestran algunas de las ecuaciones más comunes empleadas hasta 1981, clasificadas de acuerdo al tipo de ecuación que les precede (Van der Waals o Virial).

Tabla 1. Clasificación de ecuaciones de estado por su generalización.

COMPONENTE PURO	MEZCLA	OBSERVACIONES
I $z = z(T, v, a, b, c, \dots)$	$z_M = z_M(T, v, a_M, b_M, c_M, \dots)$ $a_M = a_M(x_i, a_i, k_{ij})$ $b_M = b_M(x_i, b_i)$ etc.	a, b, c... coeficiente específicos para cada substancia. Reglas de mezclado para cada <u>coe</u> <u>ficiente</u> .
II $z = z(T, v, a, b, c, \dots)$ $a = a(T_c, P_c, \omega)$ $b = b(T_c, P_c, \omega)$ etc.	véase I	a, b, c... coeficientes específicos para cada substancia. Reglas de mezclado para cada <u>coe</u> <u>ficiente</u> .
III $z = z(T_r, V_r, \omega)$	$z_M = z_M(T_{cM}, v_{cM}, \omega)$ $T_{cM} = T_{cM}(x_i, T_{ci}, v_{ci}, k_{ij})$ $V_{cM} = V_{cM}(x_i, v_{ci})$ etc.	Ecuación de estado conteniendo sólo constantes generales. Reglas de mezclado sólo para variables pseudocríticas: $T_{cM}, V_{cM}, \omega_{cM}$.

Tabla 2. Clasificación de las ecuaciones de estado más comunes en el cálculo de equilibrio de fase.

(Hasta el año de 1981)

Nº	AÑO	DESIGNACION	TIPO*	EMPLEO DE PARAMETROS BINARIOS	EMPLEO DE FACTOR ACENTRICO
	1983	Van der Waals	W		
	1901	Ecuación Virial	V		
1	1940	Benedict-Webb-Rubin	V		
2	1949	Redlich-Kwong	W		
3	1964	Wilson	W	SI	
4	1969	Wilson	W	SI	SI
5	1969/70	Joffe-Zudkevitch	W	SI	
6	1971	Peter-Wenzel	W	SI	
7	1971	Bender	V		
8	1972	Soave	W	SI	SI
9	1973	BWR-Starling	V	SI	SI
10	1975/77	Lee-Kesler-Plocker- -Knapp-Prausnitz	V	SI	SI
11	1976	Peng-Robinson	W	SI	SI
12	1976	De Santis et. al.	W	SI	SI
13	1977	Lu et. al.	W	SI	SI
14	1977	Harmens	W	SI	

* Tipo
W: Van der Waals
V: Ecuación virial

Fuente: Oellrich, L., op. cit.

Existen dos métodos comunes para reducir la ecuación de equilibrio a la práctica. El primer método se basa exclusivamente en la relación entre fugacidad y propiedades volumétricas, reduciéndose la ecuación (64) a:

$$\hat{\phi}_i^L x_i = \hat{\phi}_i^V y_i \quad (92)$$

donde los coeficientes de fugacidad se relacionan con las propiedades volumétricas. Entonces:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \left(\frac{PV}{RTn} \right) \quad (93)$$

donde V es el volumen total de la fase considerada conteniendo n moles

n_i es el número de moles del componente i

R es la constante de los gases

El segundo método relaciona la fugacidad de un componente en una mezcla líquida a su fugacidad en algún estado de referencia. Para el equilibrio líquido-vapor:

$$\hat{\phi}_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (94)$$

El primer método se emplea para el equilibrio líquido-vapor a altas presiones y especialmente para mezclas en que al menos un componente supercrítico. El segundo método es usual en equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido a bajas o moderadas presiones.

Para el primer método, se han propuesto muchas ecuaciones de estado. Una primera clase expresa el factor de compresibilidad z en una serie virial (válida a bajas densidades), seguida por términos empíricos para lograr la representación a altas densidades:

$$z = \frac{PV}{RT} = 1 + B\rho + C\rho^2 + \mathcal{F}(\text{coeficientes, } \rho) \quad (95)$$

$$= 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \mathcal{F}(\text{coeficientes, } v) \quad (96)$$

donde, para un fluido puro todos los coeficientes, incluyendo B y C son funciones sólo de la temperatura.

La función \mathcal{F} es empírica, frecuentemente compleja pero se construye de tal forma que tiende a cero rápidamente cuando la presión decrece. El ejemplo mejor conocido de esta ecuación es provisto por la ecuación de Benedict-Webb-Rubin y sus muchas variantes.

Una relación particularmente usual ha sido propuesta por Lee y Kesler (57) quienes aplican una ecuación de la forma mostrada arriba, a dos fluidos: un fluido simple, metano, y uno más complejo, de referencia, n-octano. Para cada uno de estos fluidos, la ecuación se escribe en forma

reducida:

$$z = \mathcal{F}(Vr, Tr, \text{coeficientes}) \quad (97)$$

los coeficientes que aparecen en esta ecuación son ahora números puros - que , sin embargo, dependen del fluido. Cambiando la variable indepen - diente Vr por Pr, Lee y Kesler proponen que para fluidos puros diferentes a metano y n-octano, se emplee una interpolación, basada en el teorema de estados correspondientes de tres parámetros de Pitzer. Para cualquier - fluido i:

$$z_i(Tr, Pr) = z_{\text{metano}}(Tr, Pr) + \frac{\omega_i - \omega_{\text{metano}}}{\omega_{\text{oct}} - \omega_{\text{met}}} z_{\text{octano}}(Tr, Pr) \quad (98)$$

donde ω es el factor acéntrico.

Esta ecuación puede extenderse a mezclas, como lo muestra Joffe (51) y - más extensamente, Plocker et. al. (86), al asignar cierta dependencia con la composición a las constantes críticas. Plocker propone que las cons - tantes críticas efectivas dependan de la fracción mol como sigue:

$$T_{\text{cm}} = \frac{1}{V_{\text{cm}}^{1/4}} \sum_j \sum_k x_j x_k v_{c,jk}^{1/4} T_{c,jk}$$

$$V_{\text{cm}} = \sum_j \sum_k x_j x_k v_{c,jk}$$

$$\omega_{\text{cm}} = \sum_j x_j \omega_j$$

con

$$T_{c_{jk}} = (T_{c_j} T_{c_k})^{1/2} k_{jk}$$

$$V_{c_{jk}} = \frac{1}{8} (V_{c_j}^{1/3} - V_{c_k}^{1/3})^3$$

$$P_{cM} = (0.2905 - 0.085 \omega_M) R T_{cM} V_{cM}^{-1}$$

donde el subíndice M se refiere a la mezcla y k_{jk} es una constante binaria que caracteriza la interacción j-k.

Cuando estas ecuaciones se aplican al método de Lee y Kesler, se pueden calcular los coeficientes de fugacidad para cada componente en la fase líquida. Entonces, es posible calcular el equilibrio líquido-vapor.

Plocker et. al. han llevado a cabo tales cálculos para un gran número de mezclas, empleando datos experimentales binarios para determinar k_{jk} . Aún cuando sólo se emplean constantes binarias y de componente puro, el método es aplicable a mezclas multicomponente.

La segunda clase se basa en el modelo de Van der Waals donde el factor de compresibilidad z está dado por la suma de dos partes:

$$z = z \text{ (repulsiva) } + z \text{ (atractiva) } \quad (99)$$

Hace más de un siglo, Van der Waals propuso:

$$z(\text{repulsiva}) = \frac{v}{v-b} \quad (100)$$

donde b es una constante proporcional al tamaño de las moléculas, Van der Waals reconoció que su proposición es válida sólo a bajas densidades y algunos de sus colaboradores intentaron derivar una ecuación mejor (Rowlison (99)),

Una expresión satisfactoria que se encontró fue la de Carnahan-Starling (15):

$$z(\text{repulsiva}) = (1 + \xi + \xi^2 - \xi^3)(1 - \xi)^{-3} \quad (101)$$

donde se emplea la densidad reducida $\xi = b/4v$,

Aún cuando existe bastante soporte teórico para esta ecuación el conocimiento acerca de $z(\text{atractiva})$ es restringido, especialmente a bajas temperaturas, donde la suposición básica de la segunda clase se justifica.

Para aplicaciones prácticas, la forma generalmente usada es:

$$z(\text{atractiva}) = \frac{-a(T)}{RT \phi(v)} \quad (102)$$

donde $\phi(v)$ es una función simple del volumen molar v . Por ejemplo, en la ecuación original de Van der Waals, $\phi(v) = v$ mientras que en la ecua-

ción de Redlich-Kwong, $f(v) = v - b$.

Como una primera aproximación para un fluido puro, la constante "a" es independiente de la temperatura. Sin embargo, para lograr una mejor representación de las propiedades volumétricas, especialmente a bajas temperaturas, la constante "a" debe aumentar en magnitud cuando la temperatura disminuye.

Se han propuesto varias funciones empíricas a fin de establecer el efecto de la temperatura sobre el parámetro "a". Estas funciones se han determinado primeramente por datos de presión de vapor y sin embargo, no son confiables frecuentemente a temperaturas por encima de la crítica. (Graboski (39, 40, 41) y El-Twaty (29)).

Van der Waals mostró que, para un fluido puro en el punto crítico:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T = 0 \quad (103)$$

Por medio de estas relaciones es posible relacionar las constantes a (Tc) y b a la presión crítica Pc, el volumen crítico v_c y la temperatura crítica Tc. La dependencia con la temperatura de a se expresa frecuentemente como una función de la temperatura reducida y el factor acéntrico de Pitzer. Por ejemplo, la ecuación de estado propuesta por Soave:

$$z = \frac{PV}{RT} = \frac{v}{v-b} - \frac{\Omega_a}{\Omega_b} \left(\frac{b}{v+b} \right)^{\Omega_a} \quad (104)$$

donde

$$b = \Omega_b R T_c/P_c$$

$$\Omega_a = 0.42748$$

$$\Omega_b = 0.08664$$

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{T_R} [1 - (0.480 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2)(1 - T_R^{0.5})]^2$$

Para fluidos puros, las ecuaciones cúbicas pueden proveer tan sólo una representación pobre de las propiedades termodinámicas.

El principio de correspondencia y los desarrollos de la ecuación virial.

Teniendo cuidado en el principio de correspondencia, las variables reducidas pueden introducirse en referencia a puntos de correspondencia singulares o curvas que caracterizan ampliamente a cada sustancia. Los coeficientes de la ecuación de estado adquieren un carácter universal y toda la información para una sustancia específica se da por valores de los parámetros de correspondencia. Una mezcla se caracteriza por parámetros "pseudocríticos" que pueden calcularse por medio de unas pocas "reglas de mezclado".

Usando la ecuación virial, Benedict, Webb y Rubin desarrollaron una ecuación de estado con exponentes crecientes en $1/v$, con 8 coeficientes específicos para una sustancia, especialmente para hidrocarburos y sus mezclas. Las modificaciones de ella la han extendido a no hidrocarburos.

Estas modificaciones implican el reemplazo de uno o más coeficientes por funciones dependientes de la temperatura.

Las desventajas provenientes del incremento en complejidad se eliminan, en parte, por el uso de coeficientes generalizados determinados a partir de parámetros de correspondencia tales como las constantes críticas y el factor acéntrico.

De acuerdo a Pitzer, el factor de compresibilidad consiste de la combinación de un término para moléculas esféricas, $z^{(0)}$ y un término de corrección, $z^{(1)}$:

$$z = z^{(0)}(T_r, V_r) + \omega z^{(1)}(T_r, V_r) \quad (105)$$

6

$$z = z^{(0)}(T_r, P_r) + \omega z^{(1)}(T_r, P_r) \quad (106)$$

Los valores de $z^{(0)}$ y $z^{(1)}$ se encuentran disponibles en tablas y han sido empleados con frecuencia a fin de incrementar el rango de aplicación.

La forma analítica más comprensible, es la propuesta por Lee y Kesler (57), que es la combinación de una función $z^{(0)}$ para un fluido simple, similar al propuesto en la ecuación de BWR, y $z^{(r)}$ para un fluido de re-

ferencia:

$$z = z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} (z^{(r)} - z^{(0)}) \quad (107)$$

Existe un juego adicional de constantes para ambos, $z^{(0)}$ y $z^{(r)}$. Los datos para una substancia específica o una mezcla se encuentran contenidos sólo en los datos T_c , P_c y ω , o en las variables pseudocríticas en el caso de mezclas.

Las ventajas presentadas por esta ecuación al aplicarse a cálculos de equilibrio de fase en sistemas multicomponente son:

- 1) Extensión del método de correspondencia de tres parámetros de Pitzer al rango de $0.3 < Tr < 4$, $0 < Pr < 10$.
- 2) Representación de las funciones para $z^{(0)}$ y $z^{(r)}$ en una forma analítica apropiada para su implementación en computadora.
- 3) Los coeficientes de las ecuaciones de estado son generales; los datos de substancia específica están en las constantes críticas y el factor acéntrico. Las reglas de mezclado se dan sólo para las variables pseudocríticas T_{cM} , v_{cM} y ω_M .
- 4) Para los coeficientes binarios k_{ij} , pueden presentarse correlaciones parciales como funciones de las constantes de componente puro para los componentes involucrados.
- 5) En el desarrollo de reglas de mezclado, se da especial énfasis a mezclas con amplio rango de ebullición, incluyendo componentes como H_2 ,

H₂S, CO₂, etc.

Reglas de mezclado.

Para ecuaciones de estado complejas, como la de BWR, las reglas de mezcla son casi siempre empíricas totalmente, a excepción de cuando se calcula el segundo coeficiente virial, para asegurar que sea una función cuadrática, como se requiere, por la mecánica estadística. Para ecuaciones del tipo de Van der Waals, hay alguna justificación teórica para el uso de reglas de mezclado cuadráticas:

$$b_M = \sum_j \sum_k x_j x_k b_{jk} \quad (108)$$

$$a_M = \sum_j \sum_k x_j x_k a_{jk} \quad (109)$$

donde x es la fracción mol.

Para el término cruzado b_{jk} ($j \neq k$) la teoría sugiere que:

$$b_{jk}^{1/3} = \frac{1}{2} (b_j^{1/3} + b_k^{1/3}) \quad (110)$$

pero es más simple usar:

$$b_M = \sum_j x_j b_j \quad (111)$$

Para el término cruzado a_{jk} , la teoría sugiere que, como primera aproximación:

$$a_{jk} = (a_j a_k)^{1/2} \quad (112)$$

pero, puesto que los resultados son con frecuencia sensibles a cambios en a_{jk} , una mejor alternativa es:

$$a_{jk} = (a_j a_k)^{1/2} (1-k_{jk}) \quad (113)$$

donde k_{jk} es un parámetro binario.

Las ecuaciones de estado más comunes tales como las de Soave y Peng-Robinson, emplean reglas de mezclado como las mostradas. En general, se logran buenas aproximaciones entre datos experimentales y calculados, para componentes no polares (hidrocarburos) o ligeramente polares como H_2S , siempre que los k_{ij} se elijan con cuidado.

Dos proposiciones más, una de Harmens y Knapp (43) y otra de Lu, parecen más prometedoras. Esta última ecuación tiene una fuerte base teórica, más que otras, debido a que en lugar de emplear la ecuación tipo Van der Waals ($z_{rep} = v/(v-b)$), usa una mejor aproximación sugerida por Scott.

De acuerdo a la ecuación (93), al referirse a mezclas se debe dar mayor importancia a las reglas de mezclado que a la ecuación en sí. Por tanto, se ha incrementado la atención en el establecimiento de mejores reglas de

mezclado. Una modificación es retener la regla cuadrática para la constante b_M pero introduciendo un parámetro binario para b_{jk} . Por ejemplo, El-Twaty estudió el equilibrio líquido-vapor para mezclas de hidrógeno con hidrocarburos de altos puntos de ebullición. Para una mezcla binaria de dos componentes:

$$b_M = x_1 b_1 + x_2 b_2 + E_{12} x_1 x_2 \quad (114)$$

donde E_{12} es un parámetro binario; retiene la ecuación para a_M con $k_{12} = 0$. Introduciendo estas reglas en la ecuación de Soave, se obtienen muy buenos resultados.

Para mezclas binarias conteniendo componentes polares, un sólo parámetro binario es insuficiente. Heidemann y colaboradores emplearon la ecuación de Soave, junto con:

$$b_M = \sum \sum x_j x_k b_{jk} \quad (115)$$

$$a_M = \sum \sum x_j x_k a_{jk} \quad (116)$$

y

$$b_{12} = \frac{1}{2} (b_1 + b_2) (1 - c_{12}) \quad (117)$$

donde c_{12} es el segundo parámetro binario, en adición a k_{12} .

Aún cuando la introducción de un segundo parámetro binario es de ayuda, éste no invalida la suposición básica de las reglas de mezclado cuadráticas comunes. La suposición es la de mezclado aleatorio, es decir, que las moléculas se mezclan de una manera completamente estadística, sin preferencia. En mezclas reales, las moléculas muestran una marcada preferencia en la elección de sus alrededores, dependiendo de las fuerzas intermoleculares.

Dada la importancia en la Ingeniería Química de las mezclas en fase gaseosa, se han realizado esfuerzos para modificar el tratamiento usual de las ecuaciones de estado a fin de distinguir entre fuerzas intermoleculares polar-polar (del tipo de enlace hidrógeno) y "ordinarias" (por dispersión). Por ejemplo, de Santis y Breedveld aplicaron la ecuación de Redlich-Kwong a vapor, con la modificación de que la constante "a" se divide en dos partes:

$$a = a^{(np)} + a^{(p)} (T) \quad (118)$$

donde:

(np) : no polar

(p) : polar

Para una mezcla de vapor y algún componente no polar, la regla de mezclado para "a" es:

$$a_M = x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + 2 x_1 x_2 (a_1^{(np)} a_2)^{1/2} \quad (119)$$

donde el subíndice 1 se emplea para el agua.

Una aproximación similar fue tomada por Warrald quien mostró que distinguiendo entre fuerzas polares y no polares, se obtiene una buena representación de datos calorimétricos para mezclas en fase gaseosa de vapor y n-heptano. Vidal ha reportado también un trabajo acerca de nuevas reglas de mezclado.

Algunos esfuerzos se encuentran progresando para establecer una teoría fundamental de mezclas, usando una ecuación de estado. La idea esencial es usar la teoría de la perturbación, esto es, expandir la energía residual de Helmholtz, A , en una serie de potencias en el recíproco de la temperatura:

$$A = A^{(0)} + A^{(1)} / T + A^{(2)} / T^2 + \dots \quad (120)$$

El primer término, $A^{(0)}$, involucra las fuerzas repulsivas y puede calcularse para moléculas esféricas usando el trabajo de Carnahan y Starling, o para cadenas moleculares, usando la teoría debida a Prigogine, como lo ha discutido Beret. El primer término de perturbación, $A^{(1)}$ es un término de mezclado aleatorio, involucrando fuerzas atractivas; términos mayores también se deben a fuerzas atractivas pero no son términos de

mezclado aleatorio. Para un fluido puro, $A^{(0)}$, $A^{(1)}$, ... dependen de la densidad, y para una mezcla, dependen también de la composición. La idea central es ahora usar diferentes reglas de mezclado para cada término de la expansión, esto es:

$$A_M^{(i)} = \varphi^{(i)}(\rho, x) \quad (121)$$

donde la función $\varphi^{(i)}$ depende de i

El uso de diferentes reglas de mezclado para diferentes partes de la ecuación de estado es bien conocido para cualquier persona que está familiarizado con la ecuación virial:

$$z = 1 + B\rho + C\rho^2 + \dots$$

donde B , C , ... son el segundo, tercero, ... coeficientes viriales para un fluido puro, éstos son funciones solamente de la temperatura, pero para mezclas lo son también de la composición.

La dependencia con la composición, determinada exactamente por la termodinámica estadística, no es la misma para todos los coeficientes viriales, como es bien conocido:

$$B_M = \sum \sum x_j x_k B_{jk} \quad (122)$$

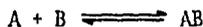
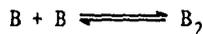
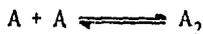
$$C_M = \sum \sum \sum x_i x_j x_k C_{ijk} \quad (123)$$

etc

Intentos recientes para usar las ecuaciones anteriores han sido descritos por Donohue y por Liu que trabajaron con mezclas de fluidos con tamaños moleculares apreciablemente diferentes. Los cálculos se basaron en la expansión para la energía libre de Helmholtz usando una ecuación de estado descrita por Beret. Esta ecuación de estado requiere de tres constantes por cada fluido puro y un parámetro binario similar a k_{jk} que es independiente de la temperatura composición y densidad. Los cálculos de Liu proveen una buena representación del efecto de la temperatura en la constante de Henry.

El problema de mezclado no aleatorio es difícil, particularmente cuando uno o más componentes de la mezcla es fuertemente polar, promoviendo la segregación (situación en que las moléculas exhiben fuertes preferencias en la elección de sus alrededores cercanos). Un procedimiento para establecer una descripción cuantitativa de la no aleatoriedad es usar una hipótesis química; suponer que debido a las fuerzas orientacionales, existen dímeros (o mayores segregados) estables en el fluido.

En este tratamiento, se superimpone una hipótesis química a la ecuación física de estado. Esta superimposición puede extenderse a mezclas: para una mezcla de los componentes A y B, es necesario, en general, suponer tres equilibrios químicos:



Las constantes de equilibrio pueden obtenerse a partir de propiedades termodinámicas de componente puro, a excepción de la última, en la que se requieren datos de la mezcla binaria. En el tratamiento se considera la mezcla binaria de A y B como un quinto componente, A, B, A₂, B₂, AB.

El efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio está dado por la relación:

$$\ln K = - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} - \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (124)$$

donde ΔH° y ΔS° son, respectivamente, la entalpia y entropia de formación del dímero en el estado de referencia. Una mezcla binaria, por tanto, requiere sólo de dos parámetros binarios ajustables, además de reglas de mezclado razonables para estimar las interacciones "físicas" como se requieren en la ecuación de estado.

En vista de que posiblemente no se disponga de una teoría para mezclas no aleatorias, un tratamiento combinado físico-químico provee una aproximación adecuada para aquellas mezclas en las que las moléculas tienen una fuerte tendencia a la segregación. Algunos trabajos que se han reportado en este sentido son los de Gmehling y Liu, Wenzel y Soave.

Equilibrio a presiones moderadas.

Quando la presión total se encuentra en la vecindad de unos pocos bares, el equilibrio de fases se calcula comunmente empleando coeficientes de actividad.

A presiones moderadas, los coeficientes de fugacidad de la fase vapor se calculan, frecuentemente, por medio de la ecuación virial truncada:

$$\ln \phi_i = \left[2 \sum Y_j B_{ij} - B_M \right] P/(RT) \quad (125)$$

donde y es la fracción mol de la fase vapor y donde el segundo coeficiente virial B_{ij} (función sólo de la temperatura) refleja las fuerzas intermoleculares entre la molécula i y la molécula j . Una compilación reciente de segundos coeficientes viriales experimentales ha sido presentada por Dymond y Smith (27); métodos para su estimación son dados por Tsoumpoulos (116) y por Hayden y O'Connell (144,145). En muchos casos el coeficiente de fugacidad puede ser significativamente diferente de la unidad, aún si la presión es baja.

Quando las fuerzas intermoleculares son suficientemente fuertes para formar dímeros estables en la fase vapor, la ecuación virial no puede emplearse. En tal caso, los coeficientes de fugacidad deben calcularse a partir de constantes de equilibrio químico, como lo discuten varios autores, entre ellos Nothnagel et. al. (74).

Los coeficientes de actividad de la fase líquida, γ se encuentran a partir de modelos para la energía excesiva molar de Gibbs, g^E de acuerdo a:

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial n g^E}{\partial n_i} \right)_{T,P, n_j} \quad (126)$$

Se han propuesto muchos modelos; los tradicionales son totalmente empíricos, en tanto que los más recientes tienen cierta base teórica.

3.1 Ecuación de Soave-Redlich-Kwong.

Hemos hecho referencia ya a esta ecuación, como una de las que mejor predicen el comportamiento de sustancias tanto puras como de mezclas, siendo esto la causa de incluirla en el presente trabajo.

La ecuación de Soave es una modificación a la ecuación original propuesta por Redlich-Kwong, y consta de la inclusión de un tercer parámetro, el llamado factor acéntrico de Pitzer, con lo cual se obtienen resultados muy precisos para la presión de vapor de hidrocarburos puros.

La modificación de Soave (SRK) es:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (127)$$

donde a y b son constantes. Para componentes puros, se definen como:

$$a(T) = a_{c_i} \alpha_i(T)$$

$$a_{c_i} = 0.42747 R^2 T_{c_i}^2 / P_{c_i}$$

$$\alpha_i^{0.5} = 1 + m_i (1 - Tr_i)^{0.5}; \quad Tr_i = T/T_{c_i}$$

$$m_i = 0.480 + 1.574 \omega_i + 0.176 \omega_i^2$$

$$b_i = 0.08664 R T_{c_i} / P_{c_i}$$

Con el fin de emplearla en la predicción de equilibrio líquido vapor (ELV), la ecuación puede escribirse:

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

donde

$$Z = PV/RT$$

$$A = aP/(R^2T^2)$$

$$B = bP/RT$$

y el coeficiente de fugacidad de componente puro puede ser calculado entonces a partir de:

$$\ln \phi_i = Z - 1 - \ln (Z-B) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{Z+B}{Z} \right)$$

Las reglas de mezclado propuestas por Soave para el tratamiento de mezclas multicomponente son:

$$a = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c x_i x_j a_{ij}$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1-k_{ij})$$

$$b = \sum_{i=1}^c x_i b_i$$

k_{ij} es un parámetro de interacción binario, determinado a partir de datos experimentales para cada par binario presente en la mezcla. Tal factor puede ser considerado independiente de la temperatura, presión y composición del sistema.

Las reglas anteriores brindan buenos resultados cuando se aplican a sistemas conteniendo componentes no polares (hidrocarburos, N_2 , CO), a excepción de dióxido de carbono y ácido sulfhídrico; pero en mezclas con hidrógeno o helio se presentan grandes desviaciones.

La ecuación SRK ha sido ampliamente usada a fin de predecir el coeficiente de fugacidad de mezclas, empleado en la predicción del equilibrio de fases. La forma de la expresión para ϕ_i de un componente de una mezcla es:

$$\ln \phi_i = (Z-1) \frac{b_i}{b} - \ln (Z-B) -$$

$$\frac{A}{B} \left\{ 2 \sum \frac{x_i x_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right\} \ln \frac{Z+B}{Z}$$

En general, la ecuación proporciona resultados satisfactorios en los cálculos de equilibrio líquido-vapor, pero predice con gran imprecisión la densidad del líquido.

La ecuación de Soave, ha sido objeto de diversas modificaciones desde su aparición, con el propósito de ajustar mejor las predicciones. De entre -

estas modificaciones, podemos citar las siguientes:

1. Barnés (1977) propone la ecuación:

$$a_{ij} = 4.934 b_{ij} \delta_{ij} T_{c_{ij}}/T$$

donde

$$\delta_{ij} = 1 + (0.480 + 1.574 \omega_{ij} - 0.176 \omega_i^2) \{ 1 - (T/T_{c_{ij}})^{0.5} \}$$

b_{ij} y ω_{ij} están dadas por las respectivas medias aritméticas. Así mismo, observa que, en ausencia de datos experimentales, pueden emplearse los valores de Chueh y Prausnitz obtenidos a partir del segundo coeficiente vi-rial, y sólo en última instancia, emplear la media geométrica de las temperaturas críticas de los componentes puros. En todos los casos analizados por Barnés, excepto metano-propano, las reglas propuestas ofrecen mejores resultados.

2. Vidal (1978) propone que debido a la relación existente entre los valores de a y b , las reglas de mezclado pueden definirse por un término de energía; es por ello que hace dos sugerencias: para los coeficientes de la ecuación de estado y para la entalpia libre excesiva en la fase líquida.

Para una mezcla, a y b se calculan a partir de los parámetros de componente puro; a_{ij} y b_{ij} se definen como:

$$a = \sum \sum a_{ij} x_i x_j$$

$$b = \sum \sum b_{ij} x_i x_j$$

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{0.5} (1 - \alpha_{ij})$$

$$b_{ij} = \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} (1 - \beta_{ij})$$

Los factores de corrección α_{ij} y β_{ij} no se emplean en el caso de mezclas de hidrocarburos, pero en el caso de mezclas con componentes polares, ambos parámetros se evalúan por medio de ajuste a datos experimentales, o por la evaluación de las contribuciones polar y no polar en los valores de a_{ij} .

Para la evaluación de b_{ij} , Vidal propone la aplicación de la regla de Lorenz:

$$b_{ij} = \frac{1}{8} (b_{ii}^{1/3} + b_{jj}^{1/3})$$

o bien el empleo de la media geométrica de b_{ii} y b_{jj} . La relación entre el segundo coeficiente virial y los parámetros a y b :

$$B = b - a/RT$$

Vidal sugiere además el empleo de un parámetro "C", definido como:

$$C_{ii} = \frac{a_{ii}}{b_{ii}} \ln 2$$

que se relaciona con la energía libre de Gibbs:

$$C^E = - g_{\infty}^E$$

dicho parámetro se relaciona con el coeficiente de fugacidad y la entalpia libre excesiva, aunque si bien, la selección de C^E depende del tipo de problema y de las reglas de mezclado empleadas.

3. Graboski y Daubert (1978) sugieren, para hidrocarburos ligeros, que el parámetro k_{ij} es igual a cero, de acuerdo a los resultados experimentales. Además, ajustan el término m_i de la ecuación original de SRK, a la forma:

$$m_i = 0.48508 + 1.5517\omega - 0.15613\omega^2$$

con lo cual se disminuye el error promedio de los cálculos efectuados con la ecuación original.

Graboski y Daubert presentan nuevos coeficientes de interacción para mezclas binarias de hidrocarburos con no hidrocarburos como H_2S , CO_2 , CO y N_2 basándose en un conjunto de datos binarios de equilibrio líquido-vapor termodinámicamente consistentes. Tales parámetros de interacción se relacionan con los parámetros de solubilidad:

$$k_{ij} C_{ij}(H_2S) = 0.0178 + 0.0244 \Delta \delta$$

$$\Delta\delta = |\delta_{H_2S} - \delta_{HC}|$$

$$C_{ij} (CO_2) = 0.1294 + 0.0292(\Delta\delta) - 0.0222(\Delta\delta)^2$$

$$C_{ij} (N_2) = -0.0830 + 0.1055(\Delta\delta) - 0.010 (\Delta\delta)^2$$

Para CO se emplean las mismas que para N₂.

4. En 1979 Soave hace algunas modificaciones a su ecuación y describe tres procedimientos para la evaluación de parámetros y componentes puros que aplican a compuestos polares, no polares y gases inorgánicos. Las modificaciones son:

$$a(T) = a(T_c) \alpha (T/T_c)$$

$$a(T_c) = 0.42748025 R^2 T_c^2/P_c$$

$$\alpha (T/T_c) = 1 + (1-T/T_c)(m+nT/T_c)$$

La presencia de los parámetros ajustables m y n hacen a la ecuación más flexible; tales parámetros son típicos de los componentes considerados.

En general, al aplicar la ecuación de Soave a la predicción del equilibrio líquido-vapor, con las reglas de mezclado generalizadas originales, se logran buenos resultados para el caso de sustancias no polares, con -

excepción del dióxido de carbono. Los resultados más inadecuados, se obtienen con mezclas conteniendo hidrógeno.

De hecho, en vista de los resultados obtenidos, es el propio Soave quien propone la investigación de nuevas expresiones para $\alpha(T)$ que permitan el manejo apropiado de mezclas conteniendo componentes muy ligeros, particularmente hidrógeno, que requieren de una extrapolación de $\alpha(T_p)$ a altas temperaturas reducidas.

Las modificaciones presentadas, no han logrado superar tal problema, por ello, la investigación en este sentido ha continuado por parte de varios investigadores; un trabajo que vale la pena mencionar es el de El-Twaty - Prausnitz, que se muestra a continuación.

3.2 El-Twaty, Prausnitz (1980).

Los avances recientes en la tecnología, en particular con respecto a la licuefacción de derivados del carbono, ha creado interés en el equilibrio vapor-líquido para sistemas conteniendo hidrocarburos pesados e hidrógeno a altas temperaturas y presiones. Para el diseño de procesos, frecuentemente es necesario calcular el equilibrio vapor-líquido; para ello, se acostumbra el empleo de la ecuación de estado. Mientras que muchas ecuaciones de estado se han propuesto para mezclas que contienen hidrocarburos de bajo peso molecular, no se hace evidente de inmediato la aplicación a mezclas altamente asimétricas conteniendo moléculas pequeñas (como hidrógeno) como moléculas grandes (tolueno). El-Twaty y Prausnitz han propuesto una ecuación de estado enfocada a la aplicación a tales mezclas.

La ecuación propuesta hace uso de la ecuación de Soave:

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

donde P es la presión, T es la temperatura absoluta y V es el volumen molar. Para fluidos puros, el parámetro b, independiente de la temperatura, se encuentra a partir de:

$$b = 0.08664 RT_c/P_c$$

donde el subíndice "c" denota las condiciones críticas.

El parámetro "a" dependiente de la temperatura se encuentra a partir de:

$$a(T) = a(T_c) \propto (T)$$

donde $a(T_c)$, el valor de "a" a la temperatura crítica es:

$$a(T_c) = 0.42747 R^2 T_c^2 / P_c$$

Usando datos de presión de vapor, Soave sugiere que:

$$\propto (T) = [1 + m(1 - T_r^{1/2})]^2$$

Del análisis de Graboski y Daubert sobre datos de presión de vapor de hidrocarburos:

$$m = 0.48508 + 1.5517\omega - 0.15613\omega^2$$

donde ω es el factor acéntrico.

Para temperaturas por encima de la crítica, se sugiere:

$$\propto (T) = \exp [2m(1 - T_r^{1/2})]$$

Ambas ecuaciones para α (T) son funciones continuas de la temperatura en el sentido de que no existen discontinuidad en α (T) ni en la primera derivada respecto a la temperatura.

Para mezclas, se emplea la aproximación de un fluido:

$$a_M = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}(T)$$

donde x es la fracción mol.

Para el coeficiente cruzado ($i \neq j$):

$$a_{ij} = \sqrt{(a_i a_j) (1-k_{ij})}$$

donde k_{ij} es una constante binaria que puede depender de la temperatura - pero no de la densidad o la composición.

$$b_M = \sum_i x_i b_i$$

La última expresión aplica a mezclas de hidrógeno e hidrocarburos pesados, pero esto provoca el empleo de valores de k_{ij} completamente faltos de realidad. Debido a ello, se propone el empleo de otra expresión de b_M , el cual es de mayor importancia que a_M para mezclas asimétricas; dicha expresión es de forma cuadrática, y para sistemas que contienen hidrógeno:

$$b_M = \sum_i x_i b_i + x_{H_2} \sum_j x_j E_{Hi}$$

donde el subíndice H denota el hidrógeno. La sumatoria sobre i se extiende a todos los componentes incluyendo al hidrógeno, mientras que la sumatoria sobre j se realiza para todos los componentes diferentes al hidrógeno.

Combinando las ecuaciones anteriores, se encuentra la expresión para el coeficiente de fugacidad de un componente en la mezcla:

$$\ln \phi_i = \ln \phi_i^{(\text{Soave})} \chi_i \left\{ \frac{1}{(v-b_M)} - \frac{2a_M}{RT b_M (v+b_M)} - \frac{a_M}{RT b_M^2} \left[\ln \left(\frac{(v+b_M)}{v} \right) - \frac{b_M}{(v+b_M)} \right] \right\} \quad (128)$$

donde χ_i depende de la composición y de los parámetros E_{Hj} , y donde el coeficiente de fugacidad se relaciona a la fracción mol de la manera usual:

$$\phi_i = f_i / x_i P$$

donde f_i es la fugacidad. El subíndice i se establece para cualquier componente, inclusive el hidrógeno; $\phi_i^{(\text{soave})}$ designa al coeficiente de fugacidad encontrado a partir de la ecuación de Soave:

$$\ln \phi_i^{(\text{Soave})} = \ln \left(\frac{v}{v-b_M} \right) + \frac{b_i}{(v-b_M)} - \ln Z_M \quad (129)$$

$$- 2 \sum_j x_j a_{ij} \ln \left(\frac{v + b_M}{v} \right) / [RTb_M] \\ + \frac{a_M b_i}{RT b_M^2} \left[\ln \left(\frac{v + b_M}{v} \right) - \frac{b_M}{(v + b_M)} \right]$$

para hidrógeno:

$$\chi_H = [1 - x_H] \sum_k x_k E_{Hk}$$

Para todos los demás componentes:

$$\chi_j = x_H [E_{Hj} - \sum_k x_k E_{Hk}]$$

donde la sumatoria se efectúa sobre los k componentes ($E_{Hk} = 0$ cuando k es hidrógeno).

El parámetro binario E_{Hj} puede ser ajustado para cada isoterma. La figura 1 muestra una correlación parcial; la curva superior es para solventes aromáticos con dos anillos y para biciclohexil; la curva inferior es para aromáticos de un anillo y n-hexano. Se puede observar que la dependencia de E_{Hj} con la temperatura cae en un patrón regular; la forma de la curva de E_{Hj} como función de la temperatura reducida del solvente es aproximadamente la misma para todos los hidrocarburos aromáticos y cíclicos. El efecto del solvente parece ser el mover la curva hacia arriba cuando las

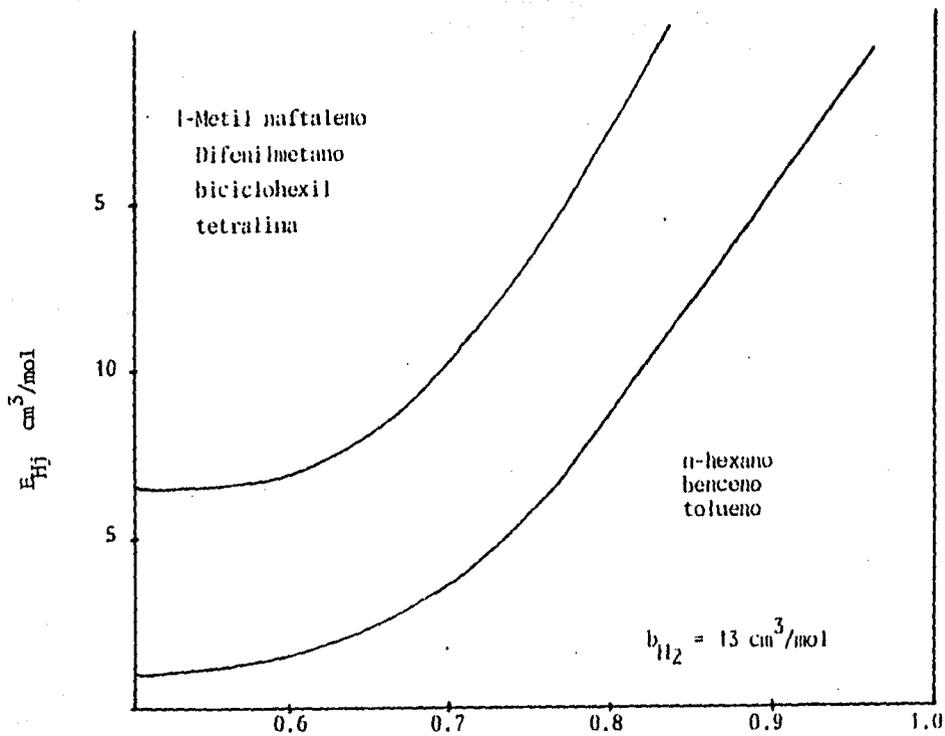


Figura 1. Parámetro E_{Hj} de la Modificación de Soave para sistemas binarios Hidrocarburo -H₂

dimensiones moleculares del mismo incrementan.

La ecuación ha sido aplicada a algunos sistemas binarios conteniendo hidrógeno, evaluando los factores k a partir de:

$$k = \phi_i (\text{líquido}) / \phi_i (\text{vapor})$$

en la tabla 3 se muestran los rangos de temperatura y presión en que aplica la ecuación, así como la bondad del ajuste alcanzada, como valor de la función objetivo (minimización de las diferencias en las presiones de punto de burbuja).

Tabla 3. Sistemas estudiados con la ecuación de El-Twaty-Prausnitz

Solvente	Tr	P atm	Valor de la función objetivo $\times 10^3$
n-hexano	0.55-0.81	34-240	5
benceno	0.77-0.88	20-120	1
tolueno	0.78-0.92	20-250	16
tetralina	0.64-0.87	20-250	15
biciclohexil+	0.63-0.85	20-250	19
1-metilnaftaleno	0.60-0.81	20-250	7
difenilmetano	0.60-0.81	20-250	6

Es necesario remarcar que la modificación a la ecuación de Soave planteada por El-Twaty es aplicable sólo a sistemas de hidrocarburo - H_2 ; más aún, - de la tabla anterior se observa que las condiciones críticas no se han incluido para ningún par ($0.6 \leq Tr \leq 0.9$, en promedio; P_c si se incluye en - el intervalo de prueba)

3.3 Ecuación de Teja y Patel (Teja y Patel, 1982).

Esta ecuación es el resultado de una extensión de los trabajos de Soave, Peng-Robinson, y Schmidt-Wenzel: emplea, además de la temperatura crítica y la presión crítica, dos parámetros que dependen de la sustancia: ζ_c y F como parámetro de entrada. La ecuación tiene la forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+c(v-b)} \quad (130)$$

donde R es la constante universal de los gases
a es una función de la temperatura
b, c son constantes.

La forma de la ecuación es similar a las trabajadas por Harmens (1980) y Mollerup entre otros. La ecuación se restringe para satisfacer las condiciones siguientes:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T_c} = 0$$

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

$$\left(\frac{P_c V_c}{RT_c} \right) = \zeta_c$$

en donde si se elige un valor de $\zeta_c = 0.3074$, la ecuación se reduce a la de Peng-Robinson, y si $\zeta_c = 0.333$, se reduce a la SRK. Al aplicar estas-

restricciones, obtenemos:

$$a(T) = \Omega_a (R^2 T_c^2 / P_c) \alpha (T_R)$$

$$b = \Omega_b (RT_c / P_c)$$

$$c = \Omega_c (RT_c / P_c)$$

donde

$$\Omega_c = 1 - 3 \beta_c; \quad \Omega_a = 3 \beta_c^2 + 3(1 - 2 \beta_c) \Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3 \beta_c$$

y Ω_b es la menor raíz positiva de la ecuación cúbica:

$$\Omega_b^3 + (2 - 3 \beta_c) \Omega_b^2 + 3 \beta_c^2 \Omega_b - \beta_c^3 = 0$$

Para $\alpha (T_R)$ se elige la misma función de la temperatura reducida (T_R) que la usada por Soave y Peng-Ronbinson:

$$\alpha (T_R) = [1 + F(1 - T_R^{1/2})]^2 \quad (\text{o bien } \alpha = \exp [c(1 - T_R^n)])$$

Los valores óptimos de β_c y F corresponden a la mínima desviación de las densidades líquidas saturadas y la condición de equilibrio de igualdad de fugacidades. Valores óptimos de β_c y F para 38 fluidos puros (incluyendo sustancias polares, se encuentran en la correspondiente tabla del

apéndice. Se puede extender la ecuación de estado a nuevas sustancias - generalizando las constantes de la ecuación. Los valores de β_c y F han sido correlacionados con el factor acéntrico, obteniéndose:

$$F = 0.452413 + 1.30982 \omega - 0.295937 \omega^2$$

$$\beta_c = 0.329032 - 0.076799 \omega + 0.0211947 \omega^2$$

Sin embargo, las ecuaciones generalizadas aplican sólo a sustancias no polares.

La ecuación puede emplearse para el cálculo de propiedades de mezclas si las constantes a, b y c se reemplazan por las constantes de mezcla a_m , b_m y c_m como sigue:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i$$

$$c_m = \sum_i x_i c_i$$

El término de interacción cruzado a_{ij} puede ser evaluado por la siguiente regla de mezclado:

$$a_{ij} = \xi_{ij} (a_{ii} a_{jj})^{1/2}$$

donde ξ_{ij} es un coeficiente de interacción binaria que debe evaluarse a partir de datos experimentales. El valor óptimo de ξ_{ij} para cada par binario se obtiene por minimización de la desviación absoluta promedio en las presiones de punto de burbuja a temperaturas seleccionadas. Generalmente ξ_{ij} se supone independiente de la temperatura, presión, densidad y composición. Valores de ξ_{ij} para 32 pares binarios se muestran en el apéndice.

La expresión resultante para la fugacidad del componente i en una mezcla, se obtiene de:

$$RT \ln \left(\frac{f_i}{x_i P} \right) = -RT \ln (Z-B) + RT \left(\frac{b_i}{v-b} \right) - \frac{\sum x_j a_{ij}}{d} \ln \left(\frac{Q+d}{Q-d} \right) \\ + \frac{a(b_i+c_i)}{2(Q^2-d^2)} + \frac{a}{8d^3} \left\{ c_i (3b+c) + b_i (3c+b) \right\} \\ \left\{ \ln \left(\frac{Q+d}{Q-d} \right) + \frac{2Qd}{Q^2-d^2} \right\} \quad (131)$$

donde

$$Q = v + \frac{b+c}{2}$$

$$B = b P_c / RT_c$$

$$d = \sqrt{bc + \frac{(b+c)^2}{4}}$$

v : volumen molar

a,b,c: ctes

Z : compresibilidad = Pv/RT

Al comparar la ecuación de Teja-Patel con las de Soave y Peng-Robinson, se obtienen las siguientes conclusiones, para diferentes tipos de sistema:

a) Sistemas binarios de hidrocarburos ligeros (hasta n-decano).

En general, las tres ecuaciones de estado correlacionan los datos igualmente bien. Más aún, y excepto para binarios conteniendo metano, los valores de ξ_{ij} para los sistemas se encuentran cercanos a la unidad. Esto es cierto para las tres ecuaciones y apoya a la conclusión de Soave respecto al no requerimiento de parámetros de interacción para cálculos de equilibrio líquido-vapor, que no contengan metano, de binarios que involucran hidrocarburos ligeros. Para sistemas conteniendo metano, la ecuación de Teja-Patel requiere valores de ξ_{ij} que son más cercanos a la unidad que los de las ecuaciones de Soave o Peng-Robinson. En general, estas últimas ecuaciones muestran valores de ξ_{ij} muy similares.

b) CO₂-hidrocarburos ligeros y H₂S- hidrocarburos ligeros.

Los valores óptimos de ξ_{ij} obtenidos a partir de las tres ecuaciones son ligeramente diferentes uno de otro, pero se encuentran usualmente en el rango de 0.84 a 0.90 para sistemas conteniendo CO₂ y de 0.91-1.0 para sistemas de H₂S. Una muestra del ajuste logrado se presenta en la figura 2.

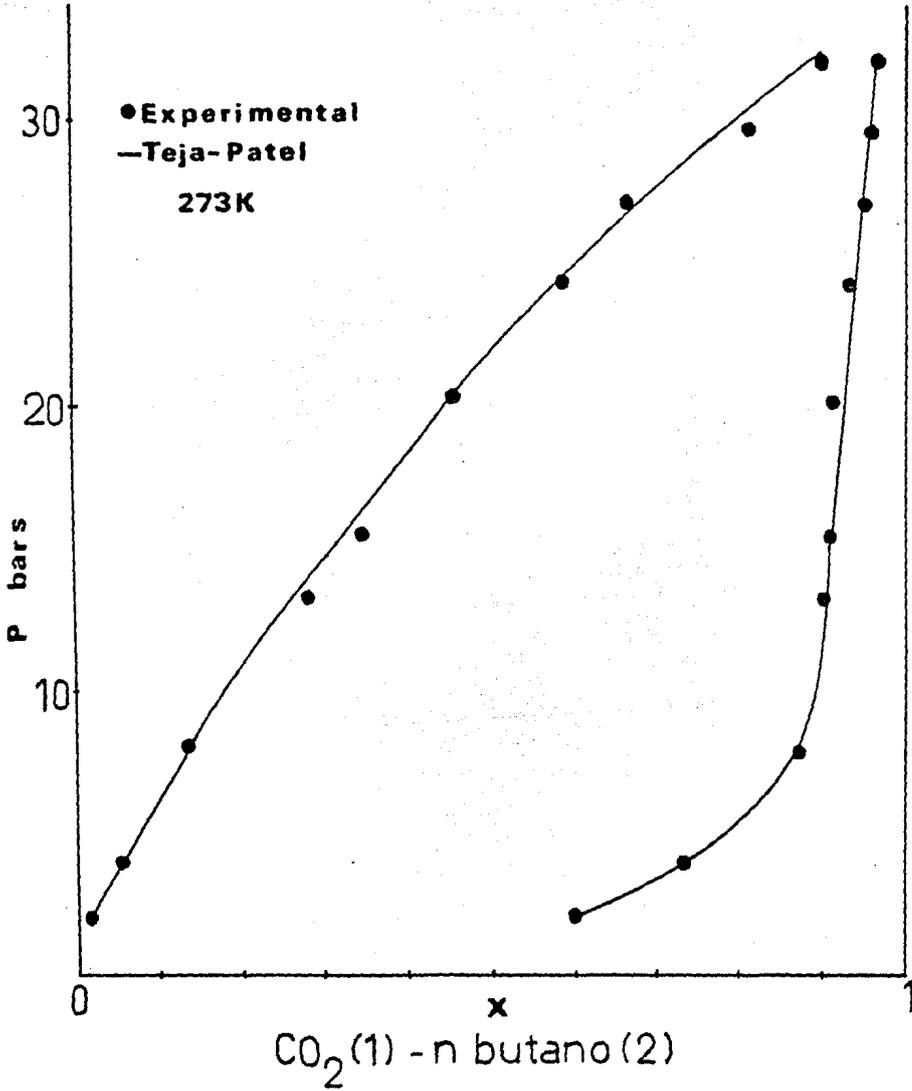


Figura 2. Ejemplo de ajuste del equilibrio líquido-vapor con la ecuación de Teja-Patel.

c) Binario hidrocarburo ligero-pesado.

Estos sistemas incluyen binarios tales como metano-n eicosano, etano-eicosano, etc. Sólo la ecuación de Teja y Patel muestra desviaciones aceptables en las presiones de punto de burbuja para estos sistemas. Muchos de los valores óptimos de ξ_{ij} se encuentran dentro del rango 1.0 a 1.08.

d) Binarios alcohol-agua.

Sólo la ecuación de Teja-Patel se empleó para calcular ξ_{ij} para estos binarios. El sistema metanol-agua puede correlacionarse con un valor óptimo de ξ_{ij} de 1.083 (véase la figura 18, donde se compara el ajuste logrado con esta ecuación y el modelo ASOG), y el sistema etanol-agua con uno de 1.075.

Las curvas P vs x para sistemas de hidrocarburos ligeros usando las ecuaciones de Soave, Peng-Robinson y Teja-Patel, son idénticas; así mismo, predicciones multicomponente para sistemas de hidrocarburos ligeros, son comparables.

Estas comparaciones muestran que la ecuación de estado de Teja-Patel es capaz de predecir adecuadamente las propiedades termodinámicas de las mezclas. Lo más interesante es su aplicabilidad a mezclas conteniendo hidrocarburos pesados y sustancias polares, y el hecho de que es cúbica en el volumen, haciéndola fácil de manipular. Ella puede reproducir con precisión suficiente las densidades de las fases líquida y vapor y ofrece predicciones de equilibrio-líquido-vapor muy adecuadas. Así también, se

encuentra. que esta ecuación es tan buena como la de Peng-Robinson y la de Soave para mezclas de hidrocarburos ligeros. Para sistemas que contienen hidrocarburos pesados y sustancias polares, esta ecuación es superior a las de Soave y P-R.

3.4 Ecuación "Chain-of-rotators" (Chien-Grenkorn-Chao, 1983).

Esta nueva ecuación de estado brinda de manera general, una buena descripción del estado del fluido para fluidos moleculares. Tanto en cálculos de PVT, presión de vapor como en entalpia, se obtienen buenos resultados.

La ecuación describe el equilibrio de fases para diversas mezclas, incluyendo sistemas que forman azeótropo. Asimismo, representa a mezclas simétricas, de componentes equiparables, como mezclas asimétricas de gases ligeros con solventes pesados. Se ha llegado a desarrollar una correlación para las constantes de interacción binaria para algunos sistemas comunes.

Una de las grandes ventajas de esta ecuación es que se aplica fácilmente a nuevas sustancias ya que sólo involucra tres parámetros para cada sustancia. La ecuación tiene su principal campo de aplicación de fluidos de moléculas grandes para las cuales los datos termodinámicos experimentales son escasos. Las bases en que se cimienta esta ecuación comprenden la teoría de la perturbación.

La ecuación de estado "chain-of-rotators" (COR) se deriva entonces a partir de la función de partición resultante siguiendo los procedimientos estándar de la termodinámica estadística (Reed y Gubbins, 1973), quedando:

$$\frac{PV}{nRT} = 1 + \frac{4\left(\frac{\bar{V}}{\tau}\right)^2 - 2\left(\frac{\bar{V}}{\tau}\right)}{\left(\frac{\bar{V}}{\tau} - 1\right)^3} + \frac{c}{2} (\alpha - 1) \frac{3\left(\frac{\bar{V}}{\tau}\right)^2 + 3\alpha\left(\frac{\bar{V}}{\tau}\right) - (\alpha + 1)}{\left(\frac{\bar{V}}{\tau} - 1\right)^3}$$

$$+ \left[1 + \frac{c}{2} (B_0 + B_1/\bar{T} + B_2 \bar{T}) \right] \sum_{n,m} \frac{A_{nm}}{\bar{T}^n \bar{V}^m} \quad (132)$$

donde B_0, B_1, B_2, A_{nm} : ctes

$$\tau = \pi\sqrt{2} / 6 = 0.7405$$

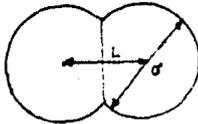
\bar{V} = volumen reducido

\bar{T} = T/T^*

T^* = temperatura característica

c = grados de libertad rotacionales

$$\alpha = \frac{(1+L)(2+L)}{2+3L-L^3} ; L = 1/\sigma$$



La razón de fugacidad será entonces:

$$\ln \left(\frac{f}{p} \right) = - \ln \left(\frac{pV}{nRT} \right) + \frac{4 \frac{\bar{V}}{\tau} - 3}{\left(\frac{\bar{V}}{\tau} - 1 \right)^2} - \frac{c}{2} (\alpha - 1) \quad (133)$$

$$\left[\alpha + 1 \right] \ln \frac{\bar{V}/\tau}{\left(\frac{\bar{V}}{\tau} - 1 \right)} - \frac{(\alpha + 4) \frac{\bar{V}}{\tau} - 3}{\left(\frac{\bar{V}}{\tau} - 1 \right)^2}$$

$$+ \left[1 + \frac{c}{2} (B_0 + B_1/\bar{T} + B_2 \bar{T}) \right] \sum_{n,m} \frac{A_{nm}}{\bar{T}^n \bar{V}^m} + \frac{pV}{nRT} - 1$$

Los coeficientes A_{nm} fueron determinados por ajuste de las ecuaciones de trabajo a los datos de pVT, energía interna y presión de vapor del metano, para el cual el grado rotacional se considera ausente, o sea, $c = 0$. El ajuste se basó en los valores paramétricos del metano: $V_0 = 21.192 \text{ cm}^3/\text{gmol}$, según lo reportan Chen y Kreglewski, $T^* = 151.71 \text{ K}$. Cuatro de las constantes A_{nm} : A_{11} , A_{21} , A_{31} y A_{41} se ajustaron al segundo coeficiente virial del metano (Dymond y Smith, 1969). Las constantes remanentes se de terminaron por ajuste de los datos mencionados anteriormente.

Las constantes B_0 , B_1 , B_2 y α que aplican a las contribuciones rotacionales fueron determinadas para datos de etano. El parámetro $\alpha = 1.078$ se obtuvo para el enlace simple entre dos átomos de carbono, y en el artículo original, se emplea para todos los cálculos.

Reglas de mezclado y ecuación de fugacidad.

La ecuación de estado COR aplica a mezclas por medio de la introducción de reglas de mezclado para las constantes de la ecuación. Dado que la ecuación contiene sólo tres constantes para cada sustancia, su aplicación es relativamente rápida. En vista de la considerable complejidad de la ecuación, se emplean las reglas de mezclado de Van der Waals, como sigue:

$$U_m V_{om} = \sum_i \sum_j x_i x_j U_{ij} V_{oij} \quad (134)$$

$$V_{om} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{oij} \quad (135)$$

donde las cantidades con doble subíndice indican:

$$\begin{aligned} U_{ii} &= U_i ; & U_i & \text{parámetro característico} & (136) \\ & & & \text{de energía} & \\ V_{oii} &= V_{oi} \end{aligned}$$

en el caso $i = j$, y

$$U_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{U_i U_j} \quad (137)$$

$$V_{oij} = (V_{oi} + V_{oj})/2 \quad (138)$$

en el caso $i \neq j$. En ellas aparece un parámetro de interacción binaria, k_{ij} , que es ajustable, y cuyos valores se pueden encontrar correlacionando los volúmenes centrales de los componentes en términos de la razón Z definida como:

$$Z = |V_{oi} - V_{oj}| / (V_{oi} + V_{oj})$$

Para hidrocarburo-hidrocarburo, la correlación se expresa por:

$$k_{ij} = 0.01008 - 0.03419z + 0.3849z^2 + 0.2823z^3$$

y se muestra en la figura siguiente.

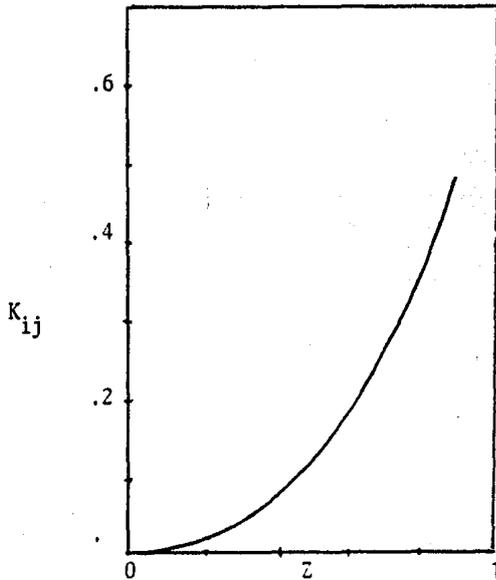


Figura 5. Correlación de K_{ij} para sistemas hidrocarburo-hidrocarburo

Para mezclas CO-hidrocarburo:

$$k_{ij} = 0.0315 - 0.1033z + 0.5892z^2$$

Combinando las ecuaciones (135) y (138) se obtiene:

$$V_{om} = \sum_i x_i v_{oi}$$

que satisface la condición de Huron-Vidal (1979) para la energía excesiva de Gibbs al límite de presión cuando tiende al infinito.

Para c_m , se introduce una regla de aditividad lineal:

$$c_m = \sum_i x_i c_i$$

A partir de c_m y u_m , encontramos T_m^* :

$$T_m^* = \frac{-(1+B_0 C_m/2) + \sqrt{(1+B_0 C_m/2)^2 + 4 B_1 C_m/2 \left(-\frac{U_m}{RT}\right) - B_2 C_m/2}}{C_m - B_1/T}$$

$k = \text{cte de Boltzmann}$

Finalmente, la fugacidad f_i del componente i en la mezcla está dada por:

$$\ln \frac{f_i}{x_i p} = - \ln \frac{pV}{nRT} + \frac{4 \frac{\bar{v}}{T} - 3}{\left(\frac{\bar{v}}{T} - 1\right)^2} - \frac{c_i}{2} \quad (\alpha - 1)$$

$$\left[(\alpha + 1) \ln \frac{\frac{\bar{v}}{T}}{\frac{\bar{v}}{T} - 1} - \frac{(\alpha + 4) \frac{\bar{v}}{T} - 3}{\left(\frac{\bar{v}}{T} - 1\right)^2} \right]$$

$$+ \left[1 + \frac{c_i}{2} (B_0 + B_1/\bar{T} + B_2 \bar{T}) \right] \sum_{n,m} \frac{A_{nm}}{\bar{T} n_{vm}} + \frac{pV}{nRT} - 1) \frac{V_{oi}}{V_{om}}$$

$$+ \left\{ \frac{c_m}{2} (-B_1/\bar{T} + B_2 \bar{T}) \sum_{n,m} \frac{A_{nm}}{\bar{T} n_{vm}} + \left[1 + \frac{c_m}{2} (B_0 + B_1/\bar{T} + B_2 \bar{T}) \right] \right\}$$

$$\left. \sum_{nm} \frac{A_{nm}}{n_{v,m}} \right\} + \frac{\left[1 + \frac{C_i}{2} (B_0 + B_1/\tilde{T} + B_2\tilde{T}) - \tilde{T} \left(2 \sum_j x_j \frac{U_{ij} V_{oij}}{KT} - \frac{U_m V_{oi}}{KT} \right) \frac{1}{V_{om}} \right]}{1 + \frac{C_m}{2} (B_0 + 2B_1/\tilde{T})} \quad (159)$$

Los valores de las constantes, así como de algunos valores del parámetro de interacción k_{ij} se presentan en el apéndice.

Algunos sistemas de interés industrial han sido estudiados a través de la ecuación COR, estos incluyen mezclas simétricas o con componentes de volatilidad cercana así como mezclas asimétricas de componentes altamente divergentes.

Tabla 4. Sistemas estudiados con la ecuación COR.

Sistema (1) (2)	rango de temperatura (K)	rango de presión (bar)	desv.absoluta k_1 k_2	
metano-propano	277 - 361	7 - 99	1.9	0.78
-neopentano	344 - 411	21 - 199	2.4	2.7
-n-decano	423 - 583	30 - 184	1.0	1.1
-benceno	421 - 501	19 - 239	4.3	7.0
benceno-ciclohexano	313 - 343	0.24 - 0.80	0.58	0.43
NO ₂ - CO ₂	218 - 273	13 - 137	7.3	2.3
CO ₂ - H ₂ S	273 - 353	20 - 80	4.9	0.78

Las mayores desviaciones entre valores calculados y experimentales se observan a temperaturas relativamente bajas donde las fracciones mol de la fase líquida del componente ligero y la fracción mol del vapor del componente pesado son pequeñas. Las incertidumbres esperadas para estas fracciones mol pequeñas son mayores que las experimentales, lo cual limita el rango de aplicación de la ecuación.

La ecuación COR ofrece buenos resultados a condiciones muy cercanas al estado crítico, siendo ésta su principal ventaja por sobre otros modelos.

3.5 Ecuación de Vetere (Vetere, 1983).

El propósito de la ecuación se resume en dos puntos principales:

- reducción de las ocho constantes propuestas originalmente a 3 solamente, por medio de la optimización de éstos; y
- extender los cálculos líquido-vapor a mezclas con gases cuánticos o exhibiendo miscibilidad parcial, no considerados previamente en la literatura.

La ecuación propuesta es de la forma:

$$P = \frac{RT}{V} - a \frac{e^{-KT}}{V^2} + a_1 \frac{e^{-K_1 T}}{V^m} + b \frac{e^{-K_2 T}}{V^n} \quad (140)$$

donde las ocho constantes $k, k_1, k_2, a, a_1, b, m, n$ se encuentran ligadas o interrelacionadas con las propiedades de los compuestos puros por medio de las ecuaciones:

$$a = 41.293 (\Delta H_V - 1.987 T_b) V_1 e^{K T_b} \quad (141)$$

$$m = \frac{4a - RT_c V_c e^{KT_c}}{2a - RT_c V_c e^{KT_c}} \quad (142)$$

$$k_1 = \frac{A + KT_c - 1}{T_c (1-A)} \quad (143)$$

donde:

ΔH_v ; calor latente de vaporización

$$A = \frac{RT_c/V_c - P_c}{a e^{-KT_c/V_c}} \quad (144)$$

$$a_1 = 1 k_1 T_c V_c^m (P_c + a \frac{e^{-KT_c}}{V_c^2} - b \frac{e^{-K_2 T_c}}{V_c^n} - \frac{RT_c}{V_c}); \quad (145)$$

Las principales suposiciones en que se basa la ecuación (140) pueden resumirse como sigue:

- las fuerzas atractivas pueden describirse en términos de un potencial - tipo Van der Waals;
- tanto las fuerzas atractivas como repulsivas contribuyen a los términos entrópicos y entálpicos de la ecuación termodinámica de estado

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad (146)$$

que se debe interpretar como el balance entre la presión cinética y la presión estática; y

todas las fuerzas de interacción dependen de la temperatura en relación exponencial.

Reglas de mezclado

Las reglas de mezclado que se proponen para la ecuación son las siguientes:

$$\left(a \frac{e^{-KT}}{V^2} \right)_M = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j \left(a \frac{e^{-KT}}{V^2} \right)_{ij} \quad (147)$$

$$\left(a_1 \frac{e^{-K_1 T}}{V^m} \right)_M = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(a_j \frac{e^{-K_1 T}}{V^m} \right)_{ij} \quad (148)$$

$$\left(b \frac{e^{-K_2 T}}{V^n} \right)_M = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b \frac{e^{-K_2 T}}{V^n} \right)_{ij} \quad (149)$$

donde los términos cruzados se relacionan a los términos de componente puro por medio de las relaciones:

$$\left(a \frac{e^{-KT}}{V^2} \right)_{ij} = \sqrt{\left(a \frac{e^{-KT}}{V^2} \right)_i \left(a \frac{e^{-KT}}{V^2} \right)_j} (1-k_{ij}^{(1)}) \quad (150)$$

$$\left(a_1 \frac{e^{-K_1 T}}{V^m} \right)_{ij} = \sqrt{\left(a_1 \frac{e^{-K_1 T}}{V^m} \right)_i \left(a_i \frac{e^{-K_1 T}}{V^m} \right)_j} (1-k_{ij}^{(2)}) \quad (151)$$

$$\left(b \frac{e^{-K_2 T}}{V^n} \right)_{ij} = \sqrt{\left(b \frac{e^{-K_2 T}}{V^n} \right)_i \left(b \frac{e^{-K_2 T}}{V^n} \right)_j} (1-k_{ij}^{(3)}) \quad (152)$$

Estas reglas tienen la misma justificación que las reglas de mezclado empleadas por Scatchard-Hildebrand. Aunado a esto, si se consideran solamente aquellos términos que tienen un significado físico, es posible reducir el número de parámetros de interacción por optimizar a tres, y la ecuación, escrita para una mezcla, será:

$$P = \frac{RT}{V_M} - \left(a \frac{e^{-KT}}{V_M^2} \right) + \left(a_1 \frac{e^{-K_1 T}}{V_M^m} \right) + \left(b \frac{e^{-K_2 T}}{V_M^n} \right) \quad (153)$$

En vista de que el método propuesto por Soave para la evaluación de las constantes es impráctico, en el caso de ecuaciones de estado con demasiadas constantes, se emplea un método diferente con este modelo. El término repulsivo es más sensible a los cambios de volumen en el rango de alta densidad, debido al alto valor de n, (véase Tabla A-7). Como consecuencia, para cada componente a temperatura subcrítica la constante b se calcula por medio de la ecuación:

$$b = V_L^n e^{K_2 T} \left\{ P_c \exp \left[h \left(1 - \frac{1}{T_R} \right) \right] + a \frac{e^{-KT}}{V_L} - a_1 \frac{e^{-K_1 T}}{V_L^m} - \frac{RT}{V_L} \right\} \quad (154)$$

donde

$$h = \frac{\ln P_c}{\frac{T_b}{T_c} - 1} \quad (155)$$

y

$$V_L = V_c Z_R \left[1 - T_R \right]^{2/7} \quad (\text{ecuación de Rackett}) \quad (156)$$

Se seleccionó la ecuación de Rackett debido a que permite una muy buena aproximación de los volúmenes líquidos de los componentes puros en un rango completo desde el punto crítico, a pesar de su simplicidad. En resumen, la ecuación (154) así como la relación de Soave deben ser mantenidas como correlaciones generalizadas, válidas para cualquier componente líquido ya que no se requieren datos experimentales para su aplicación, además de los datos críticos.

Debe reforzarse el hecho de que la constante b cambia con la temperatura sólo para la fase líquida, mientras que a asume un valor constante al igual que para las otras constantes, en la fase vapor.

Substituyendo las reglas de mezclado, y considerando las ecuaciones básicas para equilibrio líquido-vapor, se puede derivar la siguiente expresión siguiendo procedimientos estándar:

$$\begin{aligned}
 RT \ln \phi_i = & -2 \sum_j y_j \left(a \frac{e^{-K_1 T}}{V} \right)_{ij} + \sum_i 2y_i \frac{(b e^{-K_2 T/V^{n-1}})}{0.5 (n_i + n_j) - 1} \\
 & + \sum_i \sum_j \frac{y_i y_j (b e^{-K_2 T/V^{n-1}}) [0.5(n_i + n_j) - 2]}{0.5 (n_i + n_j) - 1} \\
 & + \sum_{i=1}^N \frac{2y_i (a_1 e^{-K_1 T/V^{m-1}})_{ij}}{0.5 (m_i + m_j) - 1} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{y_i y_j (a_1 e^{-K_1 T/V^{m-1}}) [0.5(m_i + m_j) - 2]}{0.5 (m_i + m_j) - 1}
 \end{aligned}$$

donde

$$Z = 1 - \frac{V}{RT} \left[\left(a \frac{e^{-KT}}{V^2} \right)_M + \left(a_1 \frac{e^{-K_1 T}}{V^m} \right)_M + \left(b \frac{e^{-K_2 T}}{V^n} \right)_M \right]$$

Para encontrar los valores óptimos de los parámetros k_{ij} , se ha seleccionado un procedimiento muy simplificado, impuesto por el comportamiento complejo de la ecuación (153), que previene un excesivo tiempo de cómputo. El algoritmo se puede resumir como sigue: (1) Se asumen los valores experimentales de P , las composiciones de la fase, y tres valores estimados de k_{ij} . A partir de un valor inicial del volumen de la mezcla líquida ($V_M^L = V_{ci} \cdot Z_{ci}^{(1-T_R)^{2/7}}$), donde i indica el componente de mayor peso molecular, y el volumen de la fase vapor ($V_M^V = RT/P$), los valores que satisfacen la igualdad:

$$P = \frac{RT}{V_M} - \left(a \frac{e^{-KT}}{V_M^2} \right)_M + \left(a \frac{e^{-K_1 T}}{V_M^m} \right)_M + \left(b \frac{e^{-K_2 T}}{V_M^n} \right)_M$$

se encuentran por un procedimiento iterativo para todos los puntos experimentales.

(2) Introduciendo los valores optimizados de volumen líquido y del vapor en la ecuación (157), se puede calcular la razón de equilibrio $K_i = \phi_i^L / \phi_i^V$ para los componentes de la mezcla. Si la condición $\sum_i k_i x_i = 1$ no se satisface, se intentan nuevos valores de k_{ij} hasta que la función objetivo $\sigma = \left(\sum_i k_i x_i - 1 \right)^2$ es menor que 10^{-8} .

(3) De la etapa anterior se obtienen los valores finales de los parámetros $k_{i,j}$. Aplicando estos parámetros, se puede calcular, por medio de la ecuación (153) los nuevos valores para los volúmenes y subsecuentemente el valor del coeficiente ϕ_i , repitiendo el ciclo hasta alcanzar la convergencia.

Algunas observaciones respecto a las constantes para componentes puros:

(1) la constante b en la fase vapor puede igualarse al valor derivado de la aplicación de la ecuación (155).

(2) el valor de K_2 puede suponerse de -0.001 (o cero si se correlacionan datos isotérmicos)

(3) n no es crítica y puede elegirse en el rango de 7 a 9. Otra regla adicional que puede aplicarse cuando los datos experimentales son escasos en el rango subcrítico es:

$$K = 0.5/T_c$$

Acerca de la elección de los datos de componente puro existen dos puntos de particular importancia:

Primero: cuando se consideran mezclas de muy diferentes pesos moleculares, es necesario optimizar también el valor de a para los componentes de bajo peso molecular.

Segundo: en el caso de sistemas en que la densidad varía altamente con la composición, es más apropiado, en el cálculo de b , introducir un valor medio estimado del volumen de la mezcla en el rango de composiciones experimental, en vez de un valor de V^L del componente puro a la tempera-

tura experimental.

Con el fin de probar la adaptabilidad de la ecuación, se han efectuado cálculos para una gran variedad de sistemas con un amplio rango de pesos moleculares, desde el metano hasta el n-eicosano y mezclas de varios tipos de no idealidad. Los resultados pueden ser analizados separadamente, como sigue:

a) mezclas no polares o ligeramente polares.

Los resultados parecen indicar que el modelo correlaciona adecuadamente los sistemas estudiados. Más aún, para mezclas de hidrocarburos el método es predictivo, ya que se puede hacer $k_{ij} = 0$ para los tres parámetros de interacción. Esta regla es válida sólo en el caso de sistemas conteniendo metano, en contraste a las observaciones de Soave, Peng-Robinson y Patel-Teja. Los valores de K_{ij} son aproximadamente constantes con la temperatura en un amplio rango, aún para sistemas conteniendo compuestos ligeramente polares. La correlación es apreciablemente buena cuando se aplica al caso de mezclas apolares de pesos moleculares altamente diferentes, por lo que rivaliza con la ecuación de Patel-Teja, uno de los métodos reportados en la literatura que puede ser aplicado a tales sistemas.

En general los valores de K_{ij} son próximos a cero, a excepción de sistemas conteniendo compuestos de alto peso molecular.

b) Sistemas polares.

Estos sistemas incluyen no sólo compuestos polares exhibiendo enlaces de

hidrógeno, como el agua y alcoholes, sino también dos clases de mezclas no consideradas antes: sistemas altamente polares exhibiendo un gran intervalo de miscibilidad (n-butanol/agua) y mezclas de gases cuánticos en solventes polares (hidrógeno/etanol).

Las desviaciones de los datos experimentales no exceden al 3% tanto para la presión, como para la composición en el caso de puntos de burbuja isotérmicos, en tanto que para el caso isobárico, se encuentra una desviación en la temperatura de 1 grado.

Se obtienen buenos resultados también en la correlación de muchos sistemas "molestos", como isobutanol-agua y las mezclas de hidrógeno en metanol y etanol. Los últimos dos sistemas merecen más énfasis por su dificultad de correlación, debido a que la fuente de los datos experimentales contiene cierto grado de arbitrariedad ya que se presentan en forma gráfica.

c) Sistemas ternarios.

Vetere (120) examina sólo dos sistemas representativos de mezclas polares y no polares. En el caso del sistema $N_2/CH_4/CO_2$, para tener un buen ajuste, se requirió la optimización de los parámetros de interacción binarios del sistema N_2/CO_2 . Sorprendentemente, el sistema polar $CH_3OH - C_2H_5OH/H_2O$ se correlacionó con las mismas constantes binarias. Por su puesto, la constante b de los componentes subcríticos en la fase líquida se recalculó para la temperatura experimental del sistema ternario.

Por todo lo anteriormente expuesto, parece ser que la ecuación de Vetere puede ser aplicada al cálculo de equilibrio de fases con mezclas de cualquier tipo de compuestos, incluyendo gases cuánticos e hidrocarburos de alto peso molecular en un amplio rango de temperaturas y presiones.

Debido a la adaptabilidad de la ecuación al rango de muy altas presiones, ésta puede cubrir el campo experimental de la literatura y puede ser aplicada al equilibrio de fases de mezclas por encima de 1000 atm.

3.6 Ecuación de Mathias (1983).

En el trabajo de Mathias (1983), se emplea la modificación de Soave sugerida por Boston y Mathias (1980) para mejorar los cálculos de equilibrio vapor-líquido de sistemas conteniendo sustancias altamente supercríticas, tales como hidrógeno, metano y dióxido de carbono a temperaturas muy por encima de sus respectivas temperaturas críticas.

Descripción de la ecuación.

A partir de la ecuación de Soave:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (158)$$

con:

$$a_i(T_{ci}) = a_i = 0.42747 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}}$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}$$

Se mantiene a "b" como constante, en tanto que se hace "a" una función de la temperatura, de manera que la presión de vapor de la sustancia pueda ser bien correlacionada:

$$a_i(T) = a_{ci} \alpha_i(T)$$

donde $\alpha_i(T)$ es un factor adimensional que toma el valor de la unidad cuando $T = T_{c_i}$. Una buena correlación para α_i es:

$$\alpha_i^{0.5} = 1 + m_i(1 - Tr_i^{0.5}) - p_i(1 - Tr_i)(0.7 - Tr_i)$$

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

El segundo término del lado derecho en la última ecuación fue introducido por Soave para reproducir las presiones de vapor de sustancias no polares. Correlacionó la constante característica "m" como función del factor acéntrico. La correlación usada por Mathias fue la obtenida por Graboski y Daubert (1978). Es muy similar a la de Soave, aunque ligeramente mejor dado que se obtuvo a partir de un juego mayor de datos. La correlación es:

$$m_i = 0.48508 + 1.55191\omega_i - 0.15613\omega_i^2$$

La correlación de Soave para α permite obtener adecuadamente las presiones de vapor de sustancias no polares y ligeramente polares. Sin embargo, se encontró que el ajuste con los datos de presiones de vapor de sustancias polares es bastante erróneo. Por definición, la ecuación de Soave reproduce las presiones de vapor de todas las sustancias en la temperatura crítica reducida de 0.7. La comparación con datos experimentales para sustancias polares muestra que la ecuación de Soave sobrepredice la presión de vapor a temperaturas reducidas de entre 0.7 y 1.0 y la

subpredice a temperaturas reducidas menores a 0.7 o viceversa. Uno de los términos empíricos más simples que corrige esto, es el tercer término de la ecuación de α_i y por fortuna, se puede trabajar muy bien.

El parámetro polar "p" es altamente empírico. Es improbable que pueda correlacionarse en términos de otras cantidades tales como el momento dipolo dado que su valor es probablemente el resultado global de muchos efectos diferentes, incluyendo la inadecuación de la ecuación de Redlich-Kwong. Sin embargo, hay sólo un parámetro adicional cuyo valor puede ser obtenido a partir de unos pocos datos experimentales de presión de vapor. Más aún, la forma simple de la ecuación de Redlich-Kwong se mantiene y esto da robustez y eficiencia computacional esencial para aplicaciones de diseño de procesos.

Puesto que la expresión para α fue obtenida por apareo de datos de componente puro, el uso de la misma expresión a temperaturas supercríticas representa una extrapolación en una región desconocida. Boston y Mathias sugieren la siguiente extrapolación a tales condiciones:

$$\alpha_i^{0.5} = \exp [c_i (1 - T_{Ri}^{d_i})]$$

donde:

$$c_i = 1 + \frac{m_i}{2} + 0.3 p_i$$

$$d_i = \frac{c_i - 1}{c_i}$$

La extrapolación de Boston y Mathias provee un mejor ajuste con los datos ELV que la ecuación de Soave para sistemas binarios no polares comunes, - más aún, produce un límite de alta temperatura cualitativamente correcto - mientras que la ecuación de Soave no.

Extensión a mezclas.

La teoría de un fluido se escogió para extender la ecuación de fluido - puro a una mezcla. Por tanto, la forma de la ecuación se mantiene pero - los parámetros se obtienen como promedios cuadráticos en la fracción mol - de los valores de componente puro.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}$$

y

$$a_{ij} = (a_i \cdot a_j)^{0.5} \left(1 - k_{aij}^o - k_{aij}^t \frac{T}{1000} \right)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \left(1 - k_{bij}^o - k_{bij}^t \frac{T}{1000} \right)$$

Los parámetros binarios se suponen lineales en la temperatura dando un - total de cuatro de los mismos. El empleo de cuatro parámetros bina - rios por cada par puede ser considerado excesivo pero se ha definido que - diferentes tipos de aplicaciones requieren diferentes sub juegos. Por -

ejemplo, el equilibrio para el hidrógeno es bien correlacionado usando los parámetros k_b^0 y k_b^1 . (Véase tabla A-8 para los valores de los parámetros).

Para muchas aplicaciones de diseño, los solventes son pseudocomponentes que ebullen dentro de un rango de temperatura estrecho. En este caso los parámetros binarios deben ser estimados por uso de cantidades disponibles; para este fin, Chao et. al. (1980) emplean una correlación con el parámetro de solubilidad δ :

$$k_b^0 = 1.061 - 0.863 \delta$$

$$k_b^1 = -2.79 + 0.23 \delta$$

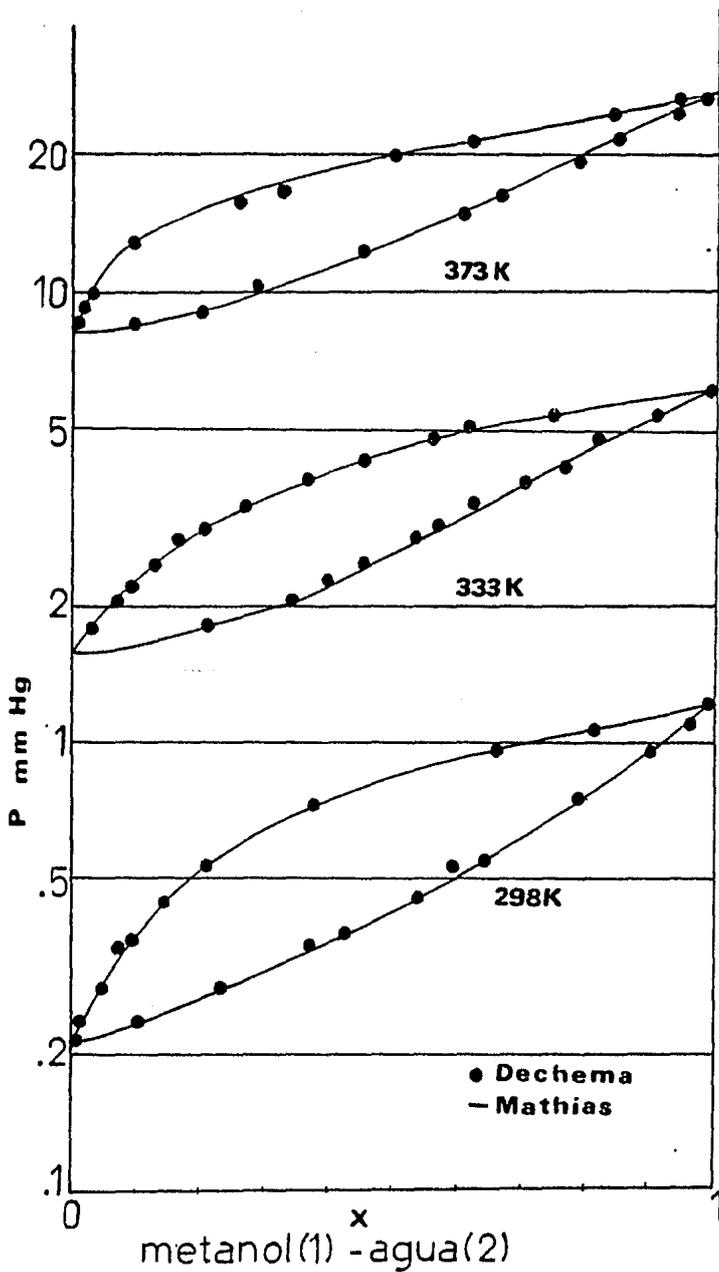
Los resultados obtenidos son comparables con aquellos ofrecidos por la aproximación de coeficiente de actividad desarrollado específicamente para sistemas con hidrógeno por Chao et. al. (1980).

Los sistemas conteniendo agua, son una buena prueba para cualquier modelo, por ello se muestra en la figura 4 el comportamiento de este modelo, con el sistema metanol-agua.

Los resultados reportados en el trabajo de Mathias muestran que esta modificación a la ecuación de Redlich-Kwong es aplicable a una amplia variedad de sistemas, sin embargo, se enfatiza que con las reglas de mezclado-

dadas pueden ser incapaces de describir sistemas altamente no ideales en los límites de composición.

Figura 4. ELV con la ecuación de Mathias



3.7 Principio de estados correspondientes generalizado (GCSP)

(Wong, Sandler y Teja, 1984).

La teoría de estados correspondientes de tres parámetros de Pitzer y colaboradores (1955) emplea la temperatura crítica T_c , la presión crítica P_c , y el factor acéntrico ω como parámetros de caracterización de los fluidos. La teoría se basa en la suposición de que el factor de compresibilidad de un fluido, z , es una función universal de la temperatura reducida $T_r (=T/T_c)$, la presión reducida $P_r (=P/P_c)$ y el factor acéntrico, (ω) - como sigue:

$$z = z^{(0)}(T_r, P_r) + \omega z^{(1)}(T_r, P_r) \quad (159)$$

En la formulación de Pitzer, las funciones $z^{(0)}$ y $z^{(1)}$ se dan en forma gráfica. Lee y Kesler (1975) reemplazan la representación gráfica con la siguiente ecuación:

$$z = z^{(0)}(T_r, P_r) + \omega \{ z^{(r)}(T_r, P_r) - z^{(0)}(T_r, P_r) \} / \omega^{(r)} \quad (160)$$

donde $z^{(0)}$ es el factor de compresibilidad para un fluido de referencia esférico (esencialmente Argón, para el cual ω es cero), y $z^{(r)}$ es aquel para un fluido de referencia no esférico (esencialmente n-octano). Estos factores de compresibilidad para fluidos de referencia se representaron por la ecuación de estado modificada de Benedict-Webb-Rubin (Benedict y colaboradores, 1951).

El principio de estados correspondientes generalizado se basa en la selección de dos fluidos de referencia no esféricos, denotados por r_1 y r_2 que son representativos del fluido o la mezcla de fluidos de interés, y para los cuales se conocen ecuaciones de estado. El principio de estados correspondientes para el factor compresibilidad se escribe como:

$$Z = Z^{(r1)}(Tr, Pr) + \frac{\omega - \omega^{(r1)}}{\omega^{(r2)} - \omega^{(r1)}} Z^{(r2)}(Tr, Pr) - Z^{(r)}(Tr, Pr) \quad (161)$$

La base teórica de la ecuación (161), es la misma que para las dos anteriores. Para ver esto, se considera que el factor de compresibilidad Z es una función de Tr , Pr y ω , Z puede ser expandida en la forma de series de potencias de Taylor alrededor del punto (Tr, Pr, ω)

$$Z = Z(\omega_0) + (\partial Z / \partial \omega) (\omega - \omega_0) + 0(\omega^2)$$

Si aproximamos la derivada parcial por medio de su diferencia finita:

$$(\partial Z / \partial \omega) = \{ Z(\omega) - Z(\omega_0) \} / (\omega - \omega_0)$$

se obtiene la ecuación propuesta. En el caso especial, ω_0 es cero y se recupera la ecuación de Lee y Kesler.

Parece razonable que puedan obtenerse mejores estimados de las propiedades de un fluido si las sustancias de referencia son similares al fluido de interés. Por tanto, la ecuación propuesta permite extender el principio de estados correspondientes a sistemas más complicados como

aquellos que contienen cadenas largas o hidrocarburos aromáticos, y/o - componentes polares tales como alcoholes y agua por la elección apropiada de las ecuaciones de referencia.

Una de las aplicaciones más importantes del principio de estados correspondientes es el cálculo de propiedades de mezcla. La extensión del método de estados correspondientes a mezclas se basa generalmente en el reemplazo de los parámetros de caracterización T_c , P_c , y ω con parámetros pseudocríticos apropiados, T_{cm} , P_{cm} , y ω_m , que dependen de la composición. Nótese que T_{cm} y P_{cm} no corresponden a ninguna propiedad crítica de la mezcla, pero son las coordenadas del punto crítico de la isoterma con composición fija.

La dependencia composicional de los parámetros pseudocríticos se evalúa generalmente a priori con un modelo de mezclado. Leland y colaboradores (1962) han presentado la base mecánica estadística del modelo de un fluido más comúnmente usado. La suposición básica del modelo de un fluido es que el potencial de interacción entre una molécula de la especie i y una molécula de la especie j en un fluido es de la siguiente forma:

$$u_{ij}(r) = \epsilon_{ij} F(r/\sigma_{ij}) \quad (162)$$

donde F es la misma función para todos los pares i - j . Usando esta suposición, un juego consistente de parámetros efectivos para la mezcla es:

$$\sigma_m^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j \sigma_{ij}^3 \quad (163)$$

$$\epsilon_m \sigma_m^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \quad (164)$$

Estas ecuaciones se conocen comúnmente como el modelo de Vander Waals de mezclado para parámetros moleculares. La relación entre los parámetros-potenciales y los parámetros críticos de componente puro o pseudocríticos de la mezcla es:

$$\sigma^3 = k_1 V_c \quad (165)$$

$$\epsilon = k_2 T_c \quad (166)$$

donde k_1 y k_2 son constantes numéricas que dependen de la forma específica de F. Substituyendo éstas en las anteriores, se obtienen las reglas de mezclado de Van der Waals para las propiedades pseudocríticas:

$$V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{cij} \quad (167)$$

$$T_{cm} V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j T_{cij} V_{cij} \quad (168)$$

Hay varias formas de definir los coeficientes cruzados T_{cij} y V_{cij} ; la aproximación más común es introducir coeficientes de interacción binaria ξ_{ij} y η_{ij} que caracterizan la no idealidad de la interacción entre el par binario. Por tanto, el principio de estados correspondientes de dos parámetros se refiere a las dos constantes T_c y P_c que se requieren para la aplicación del principio a cualquier fluido; el modelo de mezclado tiene dos constantes ajustables que se eligen para ajustar los datos bi-

narios. Aún cuando estos son parámetros del modelo en un sentido matemático, se denominan coeficientes de interacción binaria para evitar confusión con la denominación previa de parámetros.

Los coeficientes de interacción binaria se introducen en el GCSP como sigue:

$$\sigma_{ij}^3 = \eta_{ij} [(\sigma_i + \sigma_j)/2]^3 \quad \text{o} \quad v_{cij} = \eta_{ij} [(v_{cij}^{1/3} + v_{cj}^{1/3})/2]^3 \quad (169)$$

y

$$\epsilon_{ij} = \xi_{ij} (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2} \quad \text{o} \quad T_{cij} = \xi_{ij} [T_{ci} T_{cj}]^{1/2} \quad (170)$$

La extensión de este modelo de dos parámetros al principio de estados correspondientes de tres parámetros requiere una ecuación adicional para determinar el factor acéntrico de la mezcla. Lee y Kesler (1975), Joffe (1971) y Plocker et. al. (1978) usan una regla de combinación simple:

$$\omega_m = \sum_i x_i \omega_i \quad (171)$$

Sin embargo, Plocker et. al. han notado que el modelo de tres parámetros es adecuado sólo para mezclas que contienen pequeñas moléculas no polares.

Starling y colaboradores (1979) han delineado una extensión de los tres parámetros del trabajo de Leland, que usa un parámetro de estados co -

respondientes molecular adicional, el parámetro de fuerza anisotrópica, δ^2 que es análogo al factor acéntrico. Usando una técnica de perturbación han sido capaces de derivar las siguientes reglas de mezclado para los parámetros de la mezcla σ_m , ϵ_m y δ_m^2 .

$$\sigma_m^2 = \sum_i \sum_j x_i x_j \sigma_{ij}^3$$

$$\epsilon_m \sigma_m^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3$$

$$\delta_m^2 \epsilon_m \sigma_m^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j \delta_{ij}^2 \epsilon_{ij}^2 \sigma_{ij}^3$$

Sin embargo, los resultados del cálculo de equilibrio líquido vapor para cierto número de mezclas de metano e hidrocarburos lleva a reemplazar estas reglas de mezclado por las ecuaciones empíricas:

$$\sigma_m^{4.5} = \sum_i \sum_j x_i x_j \sigma_m^{4.5}$$

$$\epsilon_m \sigma_m^{4.5} = \sum_i \sum_j x_i x_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^{4.5}$$

$$\delta_m^2 \sigma_m^{3.5} = \sum_i \sum_j x_i x_j \delta_{ij}^2 \sigma_{ij}^{3.5}$$

Una de las mayores inconveniencias en el empleo del modelo de un fluido de Van der Waals es que éste da reglas de mezclado para T_{cm} , V_{cm} y ω_m , mientras que la teoría de estados correspondientes se formula en términos de T_{cm} , P_{cm} , y ω_m . Por tanto, se requiere una relación adicional entre T_{cm} , P_{cm} y V_{cm} . Un ejemplo de tal regla es:

$$Z_{cm} = \sum_i x_i Z_{c_i} \quad (172)$$

Joffe (1971) ha mostrado que el uso de esta ecuación implica la(171) y viceversa, y Teja (1979) ha mostrado que es válida sólo para mezclas de moléculas de igual tamaño. Por tanto, si se emplea una regla de mezclado no lineal para el factor acéntrico, como lo sugiere Starling, las dos últimas ecuaciones no pueden ser empleadas.

Estos problemas e inconsistencias del modelo de un fluido motivaron a la reformulación del problema del cálculo de los parámetros pseudocríticos para la teoría de estados correspondientes generalizado de tres parámetros. Pueden determinarse tres parámetros de mezcla, llamémosles T_{cm} , P_{cm} , y ω_m , a partir de propiedades de componente puro usando el siguiente juego de reglas de mezclado:

$$\omega_m^{a_{h1}} T_{cm}^{a_{h2}} P_{cm}^{a_{h3}} = \sum_i \sum_j x_i x_j \omega_{ij}^{a_{h1}} T_{cij}^{a_{h2}} P_{cij}^{a_{h3}} \quad (173)$$

para $h = 1, 2, 3$ con

$$T_{cij} = \xi_{ij} (T_{ci} T_{cj})^{1/2} \quad (174)$$

$$P_{cij} = 8T_{cij} / \left[\eta_{ij} \left[(T_{ci}/P_{ci})^{1/3} + (T_{cj}/P_{cj})^{1/3} \right]^3 \right] \quad (175)$$

$$\omega_{ij} = (\omega_i + \omega_j) / 2 \quad (176)$$

donde a_{hk} , con h, k , iguales a 1, 2, 3 son nueve constantes y ξ_{ij}, η_{ij} son dos coeficientes de interacción binaria que son característicos de cada par $i-j$. Como un resultado, el problema de encontrar un modelo de mezclado general se transforman en uno de determinar un juego apropiado de a_{hk} que sea aplicable a los diferentes tipos de mezclas en que estamos interesados. Retomando la base teórica y empírica del modelo de Van der Waals, sus análogos representados por las siguientes ecuaciones, se emplean en el nuevo modelo propuesto:

$$T_{cm}/P_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j T_{cij}/P_{cij} \quad (177)$$

$$T_{cm}^2/P_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j T_{cij}^2/P_{cij} \quad (178)$$

Una regla de mezclado adicional se requiere para determinar el factor acéntrico de la mezcla; se propone la siguiente ecuación:

$$\omega_m (T_{cm}/P_{cm})^{2/3} = \sum_i \sum_j x_i x_j \omega_j (T_{cij}/P_{cij})^{2/3} \quad (179)$$

esta regla de mezclado para ω_m puede justificarse notando que el factor acéntrico caracteriza la no esfericidad de una molécula y T_c/P_c es proporcional al tamaño molecular. Dado que el empaquetamiento y orientación de las moléculas de diferentes formas y tamaños juegan un papel importante en la caracterización de la mezcla, se espera que ω y (T_c/P_c) se encuentren interrelacionados. Más aún, Starling y colaboradores (1979) han mostrado que el acoplar el cálculo del parámetro de forma de la mezcla con el cálculo del parámetro de forma tiene una base teórica. Es por tan

to razonable que una ecuación de estado de la siguiente forma sea elegida para la regla de mezclado del factor acéntrico:

$$\omega_m (T_{cm}/P_{cm})^\alpha = \sum_i \sum_j x_i x_j \omega_{ij} (T_{cij}/P_{cij})^\alpha \quad (179a)$$

El valor $\alpha = 2/3$ tiene especial significancia, ya que $(T_c/P_c)^{2/3}$ es esencialmente una área superficial característica de la molécula (Patterson, 1976) y la interacción total entre moléculas de diferente tamaño es proporcional al área superficial (Flory, 1970; Henderson y Leonard, 1971).

El modelo propuesto, que es una extensión del modelo de Van der Waals de dos parámetros, consiste de las ecuaciones (173) a (179a) y se denotará como el modelo I. Este modelo tiene dos coeficientes ajustables para cada par binario, f_{ij} y η_{ij} . En muchos casos, η_{ij} es igual a la unidad, esta versión especial del modelo I es llamado el modelo IA. En algunos casos, es necesario usar un valor diferente del parámetro de interacción binario f_{ij} para cada fase; esta variante del modelo I se designará modelo IB. El modelo de Van der Waals de dos parámetros será llamado el modelo II. Para mezclas asimétricas, Plocker et. al. (1978) sugiere el reemplazo de la ecuación (168) con la siguiente:

$$T_{cm} V_{cm}^{0.25} = \sum_i \sum_j x_i x_j T_{cij} V_{cij}^{0.25} \quad (180)$$

Se denominará a éste, modelo III. Cada uno de los modelos se resume en la tabla 5. A continuación, se discutirá la aplicación del método

generalizado de estados correspondientes a los varios modelos de mezclado para el cálculo de equilibrio líquido-vapor para varios tipos de mezclas.

a) Mezclas homogéneas.

Se denominan así a las mezclas cuyos componentes son similares en tamaño y en la naturaleza de sus fuerzas intermoleculares. Se encuentra que se requiere sólo un valor del coeficiente de interacción binaria para obtener correlaciones satisfactorias de datos experimentales. Las constantes de ecuación de estado para los fluidos de referencia se han obtenido a partir de la ecuación de Teja-Patel (1982). Se encuentra que para estas mezclas homogéneas, los modelos IA y II son muy similares en la correlación del equilibrio líquido-vapor.

Debe notarse que las ecuaciones (171) y (179) son idénticas si los valores de T_c/P_c de todos los componentes en la mezcla son iguales; así mismo puede notarse que las dos reglas de mezclado son virtualmente las mismas para el binario metano-etano, pero son diferentes para el sistema simétrico metano-n eicosano.

b) Mezclas asimétricas.

Aún cuando el modelo de Van der Waals es satisfactorio para mezclas homogéneas, no es adecuado para mezclas asimétricas (p.e. para mezclas que difieren apreciablemente en el tamaño de sus moléculas). Esta observación ya ha sido hecha por Plocker et. al., en otras. Para corregir esta

Tabla 5. Resumen de los modelos de mezclado para el método GCSP.

MODELO	ECUACIONES	CARACTERISTICAS
I	$\omega_m (T_{cm}/P_{cm})^{2/3} = \sum_i \sum_j x_i x_j \omega_{ij} (T_{c_{ij}}/P_{c_{ij}})^{2/3}$ $T_{cm}/P_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j (T_{c_{ij}}/P_{c_{ij}})$	$\xi_{ij} = T_{c_{ij}}/T_{c_i} T_{c_j} \neq 1$ $\eta_{ij} = 8T_{c_{ij}}/P_{c_{ij}} \cdot [(T_{c_i}/P_{c_i})^{1/3} + (T_{c_j}/P_{c_j})^{1/3}]^3 \neq 1$
IA	como antes	$\xi_{ij} \neq 1; \eta_{ij} = 1$
IB	como antes	$\xi_{ij}^L \neq \xi_{ij}^V; \eta_{ij} = 1$
II	$\omega_m = \sum_i x_i \omega_i$ $T_{cm}/P_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j (T_{c_{ij}}/P_{c_{ij}})$ $T_{cm}^2/P_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j T_{c_{ij}}^2/P_{c_{ij}}$	$\xi_{ij} \neq 1, \eta_{ij} = 1$
III	$\omega_m = \sum_i x_i \omega_i$ $z_{cm} = \sum_i x_i z_{c_i}$ $V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{c_{ij}}$ $V_{cm}^{0.25} T_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{c_{ij}}^{0.25} T_{c_{ij}}$ $P_{cm} = z_{cm} R T_{cm} / V_{cm}$	$\xi_{ij} = T_{c_{ij}}/T_{c_i} T_{c_j} \neq 1$ $\eta_{ij} = 8V_{c_{ij}}/V_{c_i}^{1/3} V_{c_j}^{1/3} = 1$

falla, sugieren el uso de reglas de mezclado similares al modelo III. Para este modelo, se empleó la ecuación de Lee y Kesler en los cálculos para los fluidos de referencia. Se encuentra que el modelo IA es superior a los demás. Se observa además, que la diferencia entre los varios modelos decrece con el incremento de la temperatura, debido al incremento del movimiento molecular por lo que el efecto de orientación y empaquetamiento molecular se hace menos importante. También, la diferencia entre el modelo I y el III se incrementa cuando la diferencia entre los componentes de la mezcla aumenta. Puesto que el modelo de Plocker y colaboradores incluye solamente datos para metano-n heptano, existe la posibilidad de que el modelo III sea apropiado para mezclas con diferencias de tamaño intermedias.

Como en el caso de mezclas homogéneas, se requirió un solo coeficiente de interacción binaria para correlacionar los datos. Los valores óptimos obtenidos usando el modelo IA son, en general, más cercanos a la unidad que los obtenidos por otros modelos. Esto indica que probablemente el modelo IA sea una mejor representación de esta clase de sistemas. El modelo IA no se limita a mezclas de moléculas alifáticas, puede ser empleado con moléculas aromáticas; en este caso los modelos IA y II son aproximadamente iguales si la diferencia de tamaño entre los dos tipos de moléculas en la mezcla binaria no es grande. Sin embargo, al incrementar la diferencia, el modelo IA es claramente mejor que el II.

c) Mezclas con alcoholes de bajo peso molecular y moléculas no polares. Se observa que el modelo I es exitoso en la correlación de datos mien -

tras que el modelo IA lleva a correlaciones menos adecuadas . Los valores del coeficiente de interacción binaria adicional se encuentra que son mayores de la unidad, y los valores de ξ_{ij} del modelo I son ligeramente diferentes de los obtenidos con el modelo IA. Si consideramos que $T_{c_{ij}}/P_{c_{ij}}$ es una medida de la menor distancia de aproximación entre dos moléculas disímiles, entonces los valores de η_{ij} mayores de la unidad indican que existe un cierto grado de exclusión entre los dos tipos de moléculas. Una posible explicación de ello es que la interacción entre especies diferentes es esencialmente dispersiva en la naturaleza, - tamaño y polarizabilidad de las moléculas no polares, y no es suficiente para romper el enlace de hidrógeno entre las moléculas de alcohol. Sin embargo, debido al enlace de hidrógeno entre las moléculas de alcohol, las moléculas no polares no pueden estar tan cerca de las de alcohol como es el caso para dos moléculas de tamaño comparable.

d) Mezclas de alcoholes de bajo peso molecular e hidrocarburos pesados. Las mezclas de alcoholes de bajo peso molecular con hidrocarburos de tamaño medio ($C_5 - C_8$) son suficientemente diferentes como para formar una clase de sistemas heterogéneos que requiere un tratamiento por separado de su comportamiento. De hecho, el comportamiento líquido-vapor de estas mezclas es altamente no ideal y frecuentemente resulta en la formación de azeótropos.

La ecuación de estado de Teja-Patel se empleó para los fluidos de referencia para el etanol y el n-octano. El método GCSP con el modelo IA no ofrece una buena predicción de la composición azeotrópica. Esto es-

debido, probablemente, a la existencia de fuertes interacciones entre moléculas en estas mezclas, y que son de naturaleza dipolo-dipolo inducido. A diferencia del caso de mezclas conteniendo alcoholes y pequeñas moléculas no polares, el tamaño y polarizabilidad de estas moléculas de hidrocarburos es más que suficiente para romper los enlaces de hidrógeno, entre las moléculas del alcohol. En vez de formar especies agregadas consigo mismas, las moléculas de alcohol interactúan con las moléculas de hidrocarburos en estas mezclas. Dado que el medio ambiente de las moléculas de alcohol sufre un cambio substancial al ir de un componente puro a la mezcla, un modelo simple como el IA no es apropiado para este trabajo. Con el modelo I, sin embargo, existe una precisión adecuada en el cálculo de las composiciones azeotrópicas.

Se encuentra que el modelo de mezclado I ofrece cálculos de equilibrio más adecuados que el modelo IA en el punto azeotrópico. Sin embargo, en vez de que η_{ij} sea mayor que la unidad, como en el caso de mezclas de alcoholes y pequeñas moléculas no polares el valor de η_{ij} es menor que uno, y muy pequeño. Esto puede deberse a la fuerte interacción entre las moléculas del hidrocarburo y del alcohol, por lo que la menor distancia de aproximación entre especies diferentes es mucho menor que la normal. Consistente con ello, es la observación de valores de ξ_{ij} que se encuentra son mayores de la unidad, indicando una fuerte interacción entre moléculas.

e) Sistemas agua-hidrocarburo.

Estos sistemas son de gran importancia en las operaciones de procesamiento

to de hidrocarburos. Debido a la naturaleza de las moléculas de agua y su fuerte tendencia a formar enlaces de hidrógeno la miscibilidad del agua y los hidrocarburos en la fase líquida puede ser muy lenta.

Se ha encontrado que el modelo IA ofrece buenas correlaciones de los datos. Sin embargo, para el sistema agua- n butano el modelo no es capaz de predecir el orden de magnitud apropiado para el n butano en la fase acuosa. La introducción de un coeficiente de interacción secundario produce un mejoramiento, pero el ajuste no deja de ser inadecuado.

Peng-Robinson (1979) consideran un sistema similar y aplican su ecuación de estado y un modelo de un fluido similar al de Van der Waals y sugieren el empleo de diferentes coeficientes de interacción para las fases. Al emplear tal idea en el modelo IA se logra un mejor ajuste, generando el modelo IB.

Ambos modelos, el IA y el IB, contienen dos parámetros ajustables. El modelo IB, sin embargo, ofrece una correlación más adecuada de los datos experimentales para el sistema agua-hidrocarburos. El éxito del modelo IB implica que la interacción entre las moléculas de agua y las de hidrocarburo, cambia con la composición y/o densidad de la mezcla. Nótese que el uso de diferentes valores de ξ_{12} para las dos fases coexistentes permite que el modelo IB sea capaz de describir apropiadamente la continuidad de las fases líquida y gaseosa en el punto crítico excepto cuando ambos valores de ξ_{ij} converjan al mismo valor en la región crítica.

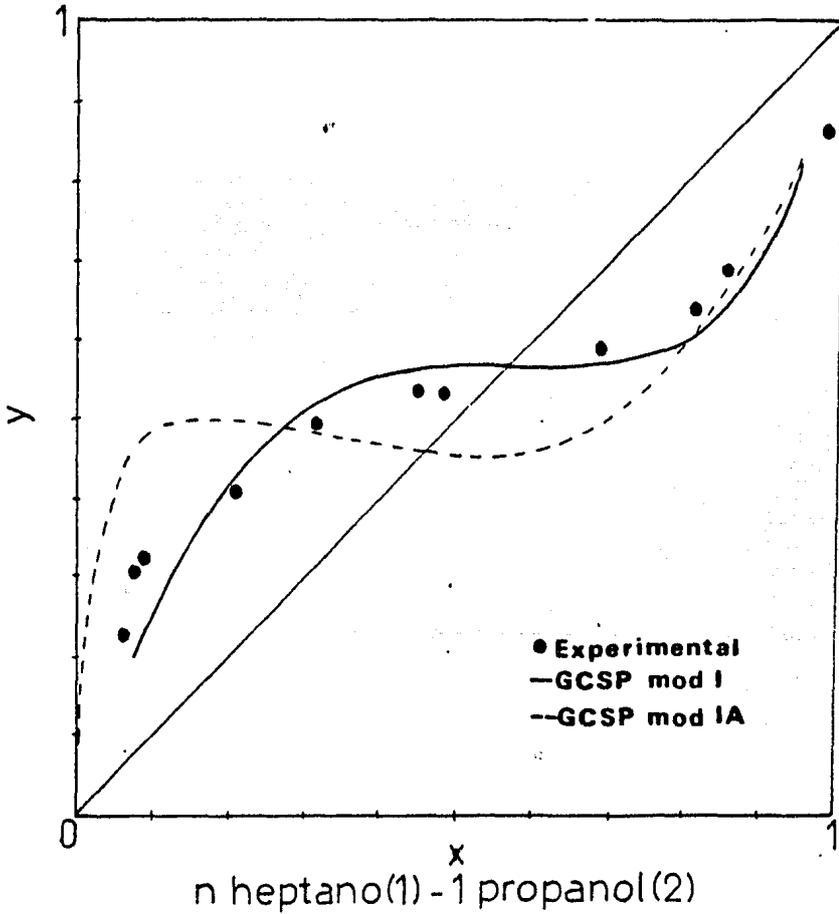


Figura 5. Datos experimentales y correlacionados para el sistema n-heptano- 1 propanol

CAPITULO IV. MODELOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD.

Se han desarrollado muchas expresiones a través de los años para utilizar los datos VLE experimentales disponibles a fin de predecir el comportamiento multicomponente. Algunas de las más recientes: Wilson (124), - NRTL (96), LEMF (62), y UNIQUAC (1). Entre estos modelos, la ecuación de Wilson ha encontrado amplia aplicación, tanto en la correlación de - datos binarios, como en la predicción del equilibrio multicomponente. - Su popularidad se basa en su simplicidad así como en su precisión, comparable a la obtenida con otros modelos más complejos.

La predicción del comportamiento VLE con la ecuación de Wilson, así como con los otros modelos listados arriba, involucra dos etapas básicas: primero, regresión de los datos de equilibrio vapor-líquido experimentales binarios disponibles contra alguna función objetivo (de minimización) - para establecer los valores de los parámetros binarios; segundo, predicción del comportamiento VLE multicomponente usando estos parámetros binarios.

Se han propuesto muchas funciones objetivo a través de los años para la regresión de los datos binarios (Prausnitz, 1967; Nagahama 1971; etc.).- Dado el hecho de que el uso de diferentes funciones objetivo llevan a diferentes valores de los parámetros binarios correlacionados, su impacto en la precisión de las predicciones multicomponente resultantes ha atraído la atención (Brinkman et. al., 1974).

4.1 Ecuación de Wilson. (Wilson, 1964)

Para un sistema binario, la ecuación de Wilson expresa los coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 en términos de dos parámetros ajustables (λ_{12} - λ_{22}) y (λ_{21} - λ_{11}), que se consideran independientes de la temperatura para un rango determinado:

$$\ln \gamma_1 = \ln (x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \quad (181)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln (\Lambda_{21}x_1 + x_2) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \quad (182)$$

donde

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_i^L}{v_j^L} \exp \left[-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})/RT \right] \quad (183)$$

y v_k^L es el volumen molar líquido del componente k en $\text{cm}^3/\text{g-mol}$.

Para un sistema conteniendo m componentes, el coeficiente de actividad del componente i es dado por:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_{j=1}^m \Lambda_{ij}x_j - \sum_{k=1}^m \left[\frac{\Lambda_{ki}x_k}{\sum_{j=1}^m \Lambda_{kj}x_j} \right] \quad (184)$$

El comportamiento VLE de un sistema multicomponente puede expresarse en términos de parámetros binarios, obtenidos a partir de datos binarios so

lamente, sin necesidad de parámetros de interacción multicomponentes.

En teoría, el par de parámetros de la ecuación de Wilson para un sistema binario puede evaluarse a partir de un sólo punto experimental. Hudson y Van Winkle (1969) mostraron que los valores de parámetros obtenidos a partir de un punto experimental cercano a la mitad del rango de concentración lleva, generalmente, a una correlación exitosa de los datos binarios y una predicción apropiada del comportamiento VLE multicomponente.

En la práctica, sin embargo, los parámetros se estiman por regresión de todos los datos binarios disponibles con la ecuación de Wilson hasta que alguna función objetivo es minimizada. La función objetivo se establece como el residuo entre los valores experimentales y calculados de alguna variable de interés. Partiendo de un estimado de los valores de los parámetros, la subrutina de regresión los cambia hasta que se obtiene un valor mínimo de la función objetivo. Tanto Nagahama (1971) como Verhoeye (1970) mostraron que los estimados de los parámetros son insensibles a la manera en que son variados en la rutina de regresión. Sin embargo, son muy sensibles a la forma de la función objetivo.

En la tabla 6 se muestran 10 funciones objetivo consideradas por varios autores. La primera de ellas involucra el uso de los coeficientes de actividad a dilución infinita calculados a partir de:

$$\ln \gamma_1^{\infty} = A \quad (185)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = -(A + B + C) \quad (186)$$

del método de Prausnitz:

$$\ln (\gamma_1 / \gamma_2) = A + B x_1 + C x_1^2 \quad (187)$$

Shreiber y Eckert (1971) y Hankinson (1972) mostraron que se puede alcanzar una aproximación razonablemente buena del comportamiento VLE por el uso de este modelo.

El modelo 2 involucra la energía excesiva de Gibbs y ha sido usado, entre otros, por Nagahama (1971) y Verhoeve (1970). Los modelos 3 y 4 involucran la diferencia y la diferencia relativa entre coeficientes de actividad experimentales y calculados. Muchos autores (Nagahama, Nankin, Marina y Tassios) han considerado estos modelos. El modelo 5 considera los residuales en composiciones de fase y la presión total. El error relativo en la presión se usa para obtener valores que son del mismo orden de magnitud que aquellos en el término de composición. Renon y Prausnitz han usado este modelo. Un cálculo de presión de punto de burbuja, usando los valores experimentales de temperatura y composición de fase líquida para datos tanto isobáricos como isotérmicos fueron involucrados en el cálculo. Se supone alcanzada la convergencia cuando entre dos iteraciones consecutivas, en la presión relativa y la suma de las fracciones mol, la diferencia es menor que 10^{-5} .

Tabla 6. Funciones objetivo para la ecuación de Wilson.

Modelo 1	$Q = (Y_{1,exp}^{\infty} - Y_{1,calc}^{\infty})^2 + (Y_{2,exp}^{\infty} - Y_{2,calc}^{\infty})^2$
Modelo 2	$Q = \sum_{i=1}^n (g_{exp}^E - g_{calc}^E)_i^2 / RT$
Modelo 3	$Q = \sum_{i=1}^n [(Y_{1,exp} - Y_{1,calc})_i^2 + (Y_{2,exp} - Y_{2,calc})_i^2]$
Modelo 4	$Q = \sum_{i=1}^n \left(\frac{Y_{1,exp} - Y_{1,calc}}{Y_{1,exp}} \right)_i^2 + \left(\frac{Y_{2,exp} - Y_{2,calc}}{Y_{2,exp}} \right)_i^2$
Modelo 5	$Q = \sum_{i=1}^n [(Y_{1,exp} - Y_{1,calc})_i^2 + (Y_{2,exp} - Y_{2,calc})_i^2 + \left(\frac{P_{exp} - P_{calc}}{P_{exp}} \right)_i^2]$
Modelos 6,7	$Q = \sum_{i=1}^n [(Y_{1,exp} - Y_{1,calc})_i^2 + (Y_{2,exp} - Y_{2,calc})_i^2]$
Modelos 8,9	$Q = \sum_{i=1}^n \left(\frac{P_{exp} - P_{calc}}{P_{exp}} \right)_i^2$
Modelo 10	$Q = \frac{1}{w_1} \sum_{i=1}^n (Y_{1,exp} - Y_{1,calc})_i^2 + \frac{1}{w_2} \sum_{i=1}^n (Y_{2,exp} - Y_{2,calc})_i^2$
	$w_1 = \sum_{i=1}^n (Y_{1,exp} - 1)_i^2 \quad w_2 = \sum_{i=1}^n (Y_{2,exp} - 1)_i^2$

Fuente: Silveira, N., y D. Tassios. IEC Proc. Des. Dev 23, 586, (1984)

Los modelos 6 y 7 son estructuralmente iguales en cuanto a que ambos requieren la medida de los residuales en la composición de la fase vapor calculada. El modelo 6 usa una rutina de presión de burbuja y ha sido considerada, entre otros, por Nagahama. El modelo 7, sin embargo, representa una variación del modelo 6 en que el valor experimental de la presión, en adición a la temperatura y composición líquida, se usa en lugar del valor calculado a partir de la rutina de punto de burbuja. La convergencia de esta última rutina se alcanza cuando la diferencia entre dos iteraciones consecutivas sea menor a 10^{-5} . Aún cuando esta aproximación tiene la seria desventaja de que el valor de convergencia de $(y_1 + y_2)$ puede no ser igual a la unidad, utiliza más información experimental que el modelo 6. Normalmente puede esperarse que sin la etapa de normalización en la subrutina, la suma de las fracciones mol no serán la unidad. Tales casos resultan en valores de parámetros que difieren significativamente de aquellos obtenidos por el modelo 6.

Similarmente los modelos 8 y 9 son estructuralmente los mismos en que aquellos miden el error relativo en la presión total. En tanto que el modelo 8 usa la subrutina de presión de punto de burbuja para calcular la presión total a partir de datos T-x experimentales, el modelo 9 usa una modificación de la subrutina que emplea en adición, los datos y_i experimentales. Se considera alcanzada la convergencia cuando entre dos iteraciones consecutivas, los errores en la presión total no difieren en más de 10^{-5} .

A pesar de que el procedimiento computacional para los modelos 8 y 9 di-

fieren, se obtienen estimados muy cercanos en todos los casos. Nótese - que el modelo 8 ha encontrado un uso extenso por su empleo en la mono - grafía de Prausnitz.

Finalmente, el modelo 10 es similar al modelo 3 en que usa la diferencia entre los coeficientes experimentales y los calculados. Los términos de error, sin embargo, son ponderados por un par de factores que reflejan - la desviación de los coeficientes de actividad experimentales a la uni - dad. Aún cuando el término de factor de peso es el mismo para ambas com - ponentes, el uso de su modelo tiene el efecto de alterar la investiga - ción en el espacio definido por los parámetros de Wilson y la función - objetivo relativa a aquella del modelo 3. Este método fue usado por - Hudson y Van Winkle.

Los valores de los parámetros binarios para todos los sistemas binarios - y modelos son dados por Silvermann. Los resultados indican que pueden - obtenerse valores para los parámetros diferentes al usar diferentes fun - ciones objetivo. Para sistemas con desviaciones negativas de la ley de Raoult, donde pueden haber hasta 3 parámetros, se empleó el menor en va - lor absoluto, que como lo muestran Silverman y Tassios, brinda general - mente los mejores resultados en la correlación de datos binarios y en la predicción del comportamiento VLE multicomponente.

La evaluación de parámetros también puede llevarse a cabo por el princi - pio de máxima verosimilitud, se ha reportado recientemente (Skjold-Jor -

gensen, 1983), sin embargo, que de una aproximación tal no puede esperarse que de mejores predicciones multicomponente que los modelos convencionales.

Las concentraciones de la fase vapor y las presiones totales se calcularon para los sistemas multicomponentes a partir de datos experimentales de las concentraciones de la fase líquida y temperaturas, siguiendo el procedimiento de Prausnitz (1967) y usando los valores de parámetros binarios y programas de cómputo dados por Silverman (1978). Las desviaciones absolutas promedio entre las concentraciones de la fase vapor calculadas y experimentales (Δy) y la presión total (ΔP) se calcularon como:

$$\Delta y = \left\{ \sum_i^m \sum_j^m |y_{ij}(\text{calc}) - y_{ij}(\text{exp})| \right\} / (nm)$$

$$\Delta p = \left\{ \sum_i^m |p_i(\text{calc}) - p_i(\text{exp})| \right\} / n$$

donde m es el número de componentes y n es el número de puntos experimentales para el sistema multicomponente.

La precisión de la predicción, probablemente debida a la interdependencia de los dos parámetros de Wilson, no parece ser sensible a la calidad de los datos binarios. El efecto es substancial sólo en presencia de un sistema binario donde el esparcimiento de los datos es tal que es imposible determinar un área positiva y negativa en la prueba de consistencia.

4.2 Ecuación NRTL (Renon y Prausnitz, 1968)

La ecuación de Wilson puede ser extendida a sistemas de líquidos inmiscibles, al introducir un tercer parámetro binario evaluado a partir de datos experimentales. Expresando la composición local en términos de fracciones mol en lugar de fracciones de volumen, Prausnitz y Renon (96) desarrollan una ecuación para la fracción mol local de la especie *i* en una solución líquida ocupada por una molécula de *i* en el centro:

$$x_{ji} = \frac{x_j \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})}{\sum_{k=1}^c x_k \exp(-\alpha_{ki} \tau_{ki})} \quad (188)$$

para el par binario, τ_{ji} , τ_{ij} son parámetros ajustables y α_{ji} ($=\alpha_{ij}$) es un tercer parámetro que puede encontrarse a partir de la energía libre excesiva; para un sistema líquido se expresa por una extensión de la teoría reticular de Scott en la cual sólo se consideran las interacciones entre dos moléculas:

$$\frac{g}{RT} = \sum_{i=1}^c x_i \left(\sum_{j=1}^c x_{ji} \tau_{ji} \right) \quad (189)$$

Las expresiones para el coeficiente de actividad se pueden expresar como:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left\{ \tau_{21} \frac{\exp(-2\alpha_{12} \tau_{21})}{[x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})]^2} + \tau_{12} \frac{\exp(-2\alpha_{12} \tau_{12})}{[x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})]^2} \right\} \quad (190)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left\{ \tau_{12} \frac{\exp(-2\alpha_{12} \tau_{12})}{[x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})]^2} + \tau_{21} \frac{\exp(-\alpha_{12} \tau_{21})}{[x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})]^2} \right\} \quad (191)$$

combinando estas tres ecuaciones obtenemos una expresión general para el coeficiente de actividad:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^c (\tau_{ji} G_{ji} X_j)}{\sum_{k=1}^c (G_{ki} X_k)} + \sum_{j=1}^c \left\{ \frac{(X_j G_{ij})}{\sum_{k=1}^c (G_{kj} X_k)} \right\} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^c (X_k \tau_{kj} G_{kj})}{\sum_{k=1}^c (G_{kj} X_k)} \right] \quad (192)$$

donde

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (193)$$

los coeficientes τ son dados por:

$$\tau_{ij} = \frac{(g_{ij} - g_{jj})}{RT} \quad (194)$$

$$\tau_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT} \quad (195)$$

donde g_{ij} y g_{ji} son la energía de interacción entre pares de moléculas. - En las ecuaciones anteriores, $G_{ji} \neq G_{ij}$, $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$, $G_{ii} = G_{jj} = 1$ y $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$.

El parámetro α_{ij} caracteriza la tendencia de las especies i y j a ser - distribuidas en forma no aleatoria. Cuando $\alpha_{ji} = 0$, la fracción mol lo-

cal es igual a la fracción mol global de la solución. Generalmente α_{ij} es independiente de la temperatura y depende sólo de las propiedades de las moléculas. Aún cuando α_{ji} pueda ser tratada como un parámetro ajustable, determinada a partir de datos experimentales, lo más común es determinarla a partir de las siguientes reglas:

- 1.- $\alpha_{ji} = 0.20$ para mezclas de hidrocarburos saturados y especies polares no asociadas.
- 2.- $\alpha_{ji} = 0.30$ para mezclas de compuestos no polares, excepto fluoro carbonos y parafinas; mezclas de especies no polares y polares no asociadas; mezclas de especies polares que muestran desviaciones negativas de la ley de Raoult y desviaciones positivas moderadas; mezclas de agua y especies polares no asociadas.
- 3.- $\alpha_{ji} = 0.40$ para mezclas de hidrocarburos saturados y fluorocarburos homólogos.
- 4.- $\alpha_{ji} = 0.47$ para mezclas de un alcohol y otras especies fuertemente asociadas con especies no polares; mezclas de tetracloruro de carbono con acetonitrilos o nitrometano; mezclas de agua con butilglicol o piridina.

Cuando $\alpha_{ji} < 0.426$ se predice la inmiscibilidad de la fase. Para sistemas binarios, la ecuación(193) se reduce a la(189) o a las siguientes expresiones en términos de G_{ii} :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left\{ \frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right\} \quad (196)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left\{ \frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right\} \quad (197)$$

para soluciones ideales $\tau_{ji} = 0$.

Las formas binarias y ternarias de la ecuación NRTL fueron evaluadas y comparadas con otras ecuaciones para aplicaciones de equilibrio líquido-vapor por varios autores (Leach, 1977; Prausnitz y Renon, 1968; Tassios y Larson, 1972; Tassios y Marina, 1973; Tsuboka y Katayama, 1975). En general, la precisión de la ecuación NRTL es comparable con la ecuación de Wilson.

Los dos parámetros de la ecuación NRTL que involucran las diferencias de energía, pueden ser obtenidos utilizando las expresiones de coeficientes de actividad a dilución infinita y las reglas para α_{ji} . Las ecuaciones (196) y (197) se reducen a:

$$\ln \gamma_1 = \tau_{21} + \tau_{12} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad (198)$$

$$\ln \gamma_2 = \tau_{12} + \tau_{21} \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (199)$$

La ecuación NRTL es aplicable a sistemas multicomponentes líquido-vapor, líquido-líquido y líquido-líquido-vapor; para ello se requieren únicamente constantes de datos experimentales correspondientes a cada par binario.

4.3 UNIQUAC (UNIVersal QUAsi Chemical (Abrams y Prausnitz, 1975; Prausnitz, 1979)).

Cuando una fase líquida se encuentra en equilibrio con una fase vapor, las composiciones de ambas fases se relacionan por medio de la expresión.

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^{\circ} \quad (200)$$

como ya se ha discutido en el capítulo II. Los coeficientes de fugacidad de la fase vapor se calculan por medio de una ecuación de estado. A presiones bajas y moderadas, se emplea una ecuación de estado que considera sólo interacciones entre dos cuerpos; en el caso de componentes que interactúan ligeramente, la ecuación que se aplica es la virial truncada después del segundo término y para sistemas que interactúan fuertemente, se emplea una ecuación basada en la hipótesis de dimerización (química). El método propuesto es el mismo que dan Hayden y O'Connell (1975).

Los coeficientes de actividad de la fase líquida se relacionan a la energía libre molar excesiva de Gibbs, g^E , a través de:

$$(49) \quad g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (201)$$

y

$$(124) \quad \left[\frac{\partial n_T g^E}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} = RT \ln \gamma_i \quad (202)$$

donde R es la constante de los gases; T es la temperatura absoluta; n_i

es el número de moles del componente i ; n_T es el número total de moles, y $x_i = n_i/n_T$.

La fugacidad del estado estándar se toma como la fugacidad del líquido puro i a la presión y temperatura del sistema. Esta depende primeramente de la presión de vapor del líquido puro (Prausnitz, 1969).

A presiones bajas o moderadas g^E depende solamente de x y T ya que P tiene poco efecto. La ecuación UNIQUAC para la energía excesiva molar de Gibbs consiste de dos partes:

$$g^E = g^E \text{ (combinatorial) } + g^E \text{ (residual)} \quad (203)$$

Para una mezcla binaria:

$$\begin{aligned} \frac{g^E \text{ combinatorial}}{RT} &= x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \\ &+ \left(\frac{z}{2}\right) (q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2}) \end{aligned} \quad (204)$$

$$\frac{g^E \text{ residual}}{RT} = -q_1' x_1 \ln (\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}) - q_2' x_2 \ln (\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}) \quad (205)$$

donde el número de coordinación z se hace igual a 10 y la fracción segmento, ϕ , y fracciones área, θ y θ' son dados por:

$$\phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad \phi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (206)$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad \theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (207)$$

$$\theta'_1 = \frac{x_1 q'_1}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2} \quad \theta'_2 = \frac{x_2 q'_2}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2} \quad (208)$$

Los parámetros r , q y q' son constantes de estructura molecular del componente puro que dependen del tamaño molecular y de las áreas superficiales externas. En la formulación original (Abrams y Prausnitz, 1975) $q = q'$. Para obtener un mejor ajuste con agua o alcoholes, los valores de q' para estos compuestos han sido obtenidos empíricamente, para aplicarse a una variedad de sistemas que los contienen como constituyentes. Para alcoholes, la superficie de interacción es menor que la superficie externa geométrica (q' y q respectivamente), lo que indica que para éstos la atracción intermolecular es determinada primeramente por el grupo OH.

Para cada combinación binaria en una mezcla multicomponente, hay dos parámetros ajustables τ_{12} y τ_{21} . Estos a su vez, son dados en términos de energía características u_{12} y u_{21} por:

$$\tau_{12} = \exp \left(- \frac{\Delta U_{12}}{RT} \right) = \exp \left(- \frac{a_{12}}{T} \right) \quad (209)$$

$$\tau_{21} = \exp \left(- \frac{\Delta U_{21}}{RT} \right) = \exp \left(- \frac{a_{21}}{T} \right)$$

que dan el efecto primario de la temperatura sobre los parámetros ajustables. Las energías características frecuentemente tienen una débil dependencia con la temperatura. Los coeficientes de actividad están dados por:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\beta_1}{x_1} + \left(\frac{z}{2} \right) q_1 \ln \frac{\theta_1}{\beta_1} + \beta_2 \left(1_1 - \frac{r_1}{r_2} 1_2 \right) -$$

$$q_1' \ln (\theta_1 + \theta_2' \tau_{21}) + \theta_2' q_1' \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2' \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\beta_2}{x_2} + \left(\frac{z}{2} \right) q_2 \ln \frac{\theta_2}{\beta_2} + \beta_1 \left(1_2 - \frac{r_2}{r_1} 1_1 \right) -$$

$$q_2' \ln (\theta_2 + \theta_1' \tau_{12}) + \theta_1' q_2' \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1' \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} \right)$$

donde

$$1_1 = \left(\frac{z}{2} \right) (r_1 - q_1) - (r_1 - 1)$$

$$1_2 = \left(\frac{z}{2} \right) (r_2 - q_2) - (r_2 - 1)$$

El procedimiento para el cálculo de equilibrio vapor-líquido ha sido delimitado por Prausnitz (1969, 1967). La ecuación(200) se aplica a cada com-

ponente i y su coeficiente de actividad se encuentra a partir de la ecuación (202) usando alguna expresión conveniente para la energía libre excesiva de Gibbs. Para una mezcla multicomponente, la ecuación UNIQUAC es:

$$\frac{g^E \text{ combinatorial}}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\theta_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (210)$$

$$\frac{g^E \text{ residual}}{RT} = - \sum_i q'_i x_i \ln \left(\sum_j \theta'_j \tau_{ji} \right) \quad (211)$$

donde la fracción segmento θ y las fracciones área θ y θ' están dados por:

$$\theta_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (212)$$

$$\theta_i = \frac{q'_i x_i}{\sum_j q'_j x_j} \quad (213)$$

$$\theta'_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (214)$$

Para cualquier componente i, el coeficiente de actividad está dado por:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\theta_i}{x_i} + \left(\frac{z}{2} \right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\theta_i}{x_i} \sum_j x_j l_j - q'_i \ln \left(\sum_j \theta'_j \tau_{ji} \right) + q'_i - q'_i \sum_j \frac{\theta'_j \tau_{ji}}{\sum_k \theta'_k \tau_{kj}} \quad (215)$$

donde

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (216)$$

La ecuación (215) requiere solamente parámetros binarios y de componente puro.

No idealidades de la fase vapor y fugacidades de referencia de componente puro.

A presiones bajas o moderadas, la forma truncada de la ecuación virial - explícita en el volumen puede emplearse para representar la fase vapor.

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (217)$$

donde B es el segundo coeficiente virial de la mezcla de m componentes. - B se calcula a partir de los coeficientes viriales de componentes puro - y cruzados, por medio de:

$$B = \sum_i^m \sum_j^m y_i y_j B_{ij} \quad (218)$$

El coeficiente de fugacidad ϕ_i se obtiene por substitución de la ecuación de estado en la relación termodinámica apropiada. Para la ecuación (217) obtenemos:

$$\ln \phi_i = \frac{P}{RT} \left[2 \sum_j^m y_j B_{ij} - B \right] \quad (219)$$

En la correlación generalizada de Hayden-O'Connell (1975), los coeficientes de componente puro y cruzados son sumas de contribuciones de pares - libres de moléculas, pares metaestables, pares enlazados físicamente y - pares enlazados químicamente:

$$B_{ij} = (B_{\text{libre}})_{ij} + (B_{\text{metaestable}})_{ij} + (B_{\text{enlace}})_{ij} + (B_{\text{químico}})_{ij} \quad (220)$$

Hayden y O'Connell presentan ecuaciones de correlación para cada contribución.

Para mezclas que contienen uno o más componentes fuertemente interactuantes, tales como ácidos carboxílicos, el cálculo de coeficientes de actividad se basa en una constante de equilibrio de dimerización (química). - En tales casos el coeficiente de fugacidad está dado por:

$$\phi_i = (z_i/y_i) \exp \frac{P(B_{\text{libre}})_{ii}}{RT} \quad (221)$$

donde z es la fracción mol verdadera de la especie i (monómero i o dímero ij) en el equilibrio. La fracción mol verdadera z difiere de y , que - representa la fracción molestequiométrica como si no ocurriera dimerización. El cálculo de z 's para una mezcla requiere del conocimiento de - las constantes de dimerización para todas las especies moleculares, k_{ij} , - como se discute en Nothnagel et. al. (1973). Las constantes de dimeriza

ción son dadas convenientemente en términos de las varias contribuciones a los segundos coeficientes viriales:

$$k_{ij} = \frac{Y P B_{ij}^D}{RT} \exp \left[\frac{P}{RT} (B_{\text{libre}})_{ij} + (B_{\text{libre}})_{jj} + (B_{\text{libre}})_{ij} \right] \quad (222)$$

donde $Y = 1$ cuando $i = j$, y $Y = 2$ cuando $i \neq j$.

El coeficiente B_{ij}^D es la suma de las contribuciones metaestable, de enlace y química al segundo coeficiente virial de la interacción i - j .

Fugacidades de referencia. Las fugacidades para la fase líquida de esta do estándar, se calculan a partir de:

$$f_i^o = f_i^{Po} \exp \frac{v_i P}{RT} \quad (223)$$

$$f_i^{Po} = \emptyset_i^S P_i^S \exp \left[\frac{-v_i P_i^S}{RT} \right] \quad v_i = \text{vol. molar de } i \quad (224)$$

donde el superíndice P_o se refiere a la presión cero, P_i^S es la presión de vapor (a saturación) de i , y \emptyset_i^S es el coeficiente de fugacidad a la presión P_i^S . Aún cuando f_i^o es una función de la temperatura y la presión, f_i^{Po} es una función sólo de la temperatura. En un trabajo de Hsieh y Eckert (Universidad de Illinois, 1976) se correlaciona f_i^{Po} como una función de la temperatura para 90 fluidos. Esta correlación emplea el método de Hayden-O'Connell para calcular \emptyset 's y el método de Lyckman (1965) para calcular las fugacidades de referencia para temperaturas reducidas por encima de 0.85.

La ecuación UNIQUAC no sólo es una generalización del modelo de Guggenheim, sino que provee también una generalización de casi todas las expresiones comúnmente usadas para la energía excesiva de Gibbs. Cuando se realizan simplificaciones apropiadas en el modelo, la ecuación UNIQUAC se reduce a tales ecuaciones, como se indica:

Tabla 7. Relación del modelo UNIQUAC con otros.

SUPOSICIONES		RELACION RESULTANTE
ec. (204)	ec. (205)	
$q_1 = r_1$	$(u_{21} - u_{11}) = 0$	Atérmica de Flory-Huggins
$q_2 = r_2$	$(u_{12} - u_{22}) = 0$	

$q_1 = r_1$	$q_1 = q_2 = 1$	Wilson 2 parámetros
$q_2 = r_2$		

$q_1 = r_1$	$q_1 = q_2 = c$	Wilson 3 parámetros
$q_2 = r_2$		

$q_1 = q_2 = 0$	$q_1^{-1} = q_2^{-1} = \alpha_{12}$	NRTL
	$g_{residual}^E = h^E$	

$q_1 = q_2 = 0$	Expansión en términos de $(\Delta u/RT)$	Van Laar con: $A = (-2u_{12} + u_{11} + u_{22})q_1^{-1}$ $B = (-2u_{12} + u_{11} + u_{22})q_2^{-1}$
	Truncada después del término lineal	

SUPOSICIONES		RELACION RESULTANTE
$q_1 = q_2 = 0$	ibid, truncada después del término cuadrático	Scatchard-Hamer con: $q_1 = v_1; q_2 = v_2$
$q_1 = q_2 = 0$	ibid, truncada después del término cuadrático $q_1 = q_2$	Tres sufijos de Margules
$q_1 = q_2 = 0$	ibid, truncado después del término lineal $u_{12} = \sqrt{u_{11} u_{22}}$	Scatchard-Hildebrand con: $\delta_1^2 = u_{11}$ $\delta_2^2 = u_{22}$ $q_1 = v_1$ $q_2 = v_2$
$q_1 = r_1$ $q_2 = r_2$	ibid, truncado después del término lineal	Flory-Huggins con: $\chi = \frac{(2u_{12} + u_{11} + u_{22})}{RT}$ $q_1 = v_1$ $q_2 = v_2$

La principal ventaja de la ecuación UNIQUAC es que con sólo dos parámetros ajustables por binario, brinda una buena representación de equilibrio tanto vapor-líquido como líquido-líquido para una variedad de mezclas líquidas de no electrolitos.

Las ecuaciones de Abrams y Prausnitz (1) son ampliamente usadas para calcular los coeficientes de actividad. Los parámetros ($u_{12}-u_{22}$) y ($u_{21} - u_{11}$) se determinan para mezclas binarias por un método de mínimos cuadrados de ajuste a datos de equilibrio líquido-vapor. Los parámetros son dependientes de la temperatura. Abrams y Prausnitz han indicado una dependencia lineal con la temperatura:

$$u_{12} - u_{22} = a_{12} + b_{12} T \quad (225)$$

$$u_{21} - u_{11} = a_{21} + b_{21} T \quad (226)$$

mientras que Anderson y Prausnitz (4) han sugerido:

$$u_{12} - u_{22} = a_{12} + b_{12}/T \quad (227)$$

$$u_{21} - u_{11} = a_{21} + b_{21}/T \quad (228)$$

Las constantes empíricas a_{12} , b_{12} , a_{21} , b_{21} , necesitan ser determinadas a partir del mejor ajuste a los datos sobre un cierto rango de temperatura. Muchos investigadores han trabajado con rangos de temperatura moderados y cortos de 30 a 60°C , lo cual hace difícil decidir qué juego de ecuaciones es mejor. Schotte (102) ha encontrado que las ecuaciones (227) y (228) son mejores en rangos de temperatura tan amplios como de 60°C o más.

Desafortunadamente, muchos de los datos de la literatura han sido medidos a presión atmosférica, a una sola temperatura, o sobre un rango de

temperaturas estrecho. Por ello no es posible estimar valores realísticos de las constantes ya que los resultados pueden reflejar más las incertidumbres de las medidas que la verdadera dependencia con la temperatura. Este es un problema importante debido a que la información de equilibrio líquido-vapor necesita frecuentemente ser estimada a temperaturas que son muy diferentes de aquellas para las cuales se han efectuado las mediciones.

Skjold-Jorgensen (105) introdujeron un número de coordinación dependiente de la temperatura en las ecuaciones UNIQUAC, que permite el uso de parámetros independientes de la temperatura en la teoría UNIQUAC. Este ha sido un desarrollo importante, puesto que los datos de equilibrio son requeridos sólo a una temperatura. Este método es absolutamente aceptable, pero se limita a mezclas de componentes no-asociados y no se aplica a todas las temperaturas.

La teoría UNIQUAC supone que la partición reticular es el producto de un factor combinatorio (número de formas de arreglo entre las moléculas), $w(\theta)$, y un término de energía potencial:

$$Z = \sum_{\theta} w(\theta) \exp \left(- \frac{U_o(\theta)}{kT} \right) \quad (229)$$

Abrams y Prausnitz consideran solamente la dependencia de la energía potencial en la composición. Muchos trabajos se han dirigido y siguen siéndolo hacia el desarrollo de expresiones para la energía potencial.

Por ejemplo, la teoría original de Van der Waals supone:

$$U_0 = \frac{E}{v} \quad (230)$$

Un potencial, basado sobre la ecuación de Redlich-Kwong, es mucho mejor:

$$U_0 = \frac{E}{T^{0.5}} \ln \left(\frac{v + b}{v} \right) \quad (231)$$

Esta ecuación indica que U_0 decrece algo más que $T^{-0.5}$ al incrementar la temperatura debido al término aditivo del volumen. Sin embargo, la ecuación (231) es inadecuada. Un problema es que la ecuación (230) contiene solamente la parte atractiva de la energía potencial y carece de la parte repulsiva. Diferentes correcciones empíricas para la temperatura se investigaron; una corrección adecuada debe tener continuidad para todas las temperaturas, y no debe contener constantes arbitrarias, que pueden cambiar con el tipo de compuestos de las mezclas. Una expresión adecuada parece ser:

$$U_0 = E/T$$

o en la forma final para la ecuación UNIQUAC:

$$u_{12} - u_{22} = b_{12}/T \quad (232)$$

$$u_{21} - u_{11} = b_{21}/T \quad (233)$$

Es interesante notar que las ecuaciones más generales (227) y (228) se reducen a las (232) y (233) haciendo a_{12} y a_{21} iguales a cero.

Se requieren datos de equilibrio líquido-vapor a una sola temperatura para determinar las constantes empíricas b_{12} y b_{21} ; debe notarse que los parámetros UNIQUAC ($u_{12} - u_{22}$) y ($u_{21} - u_{11}$) se emplean a su vez en el cálculo de los valores de τ_{12} y τ_{21} de las ecuaciones

$$\tau_{12} = \exp \left(- \frac{u_{12} - u_{22}}{RT} \right)$$

$$\tau_{21} = \exp \left(- \frac{u_{21} - u_{11}}{RT} \right)$$

Estas ecuaciones muestran que existe aún una mayor dependencia con la temperatura al estimar los valores de τ ; al mismo tiempo se ha considerado como el único efecto significativo. (Véase figs. 6 y 7).

Se han efectuado cálculos para una amplia variedad de mezclas, conteniendo compuestos con una amplia diferencia en puntos de ebullición y tanto compuestos polares como no polares de varios tipos. Las mezclas con azeótropos así como no-azeotrópicas y con desviaciones positivas y negativas de la idealidad fueron incluídas, en tanto que las mezclas inmiscibles y aquellas que exhiben fuertes enlaces de hidrógeno, se excluyeron, debido a que no puede esperarse que una dependencia simple con la temperatura los represente. Se exploraron temperaturas desde

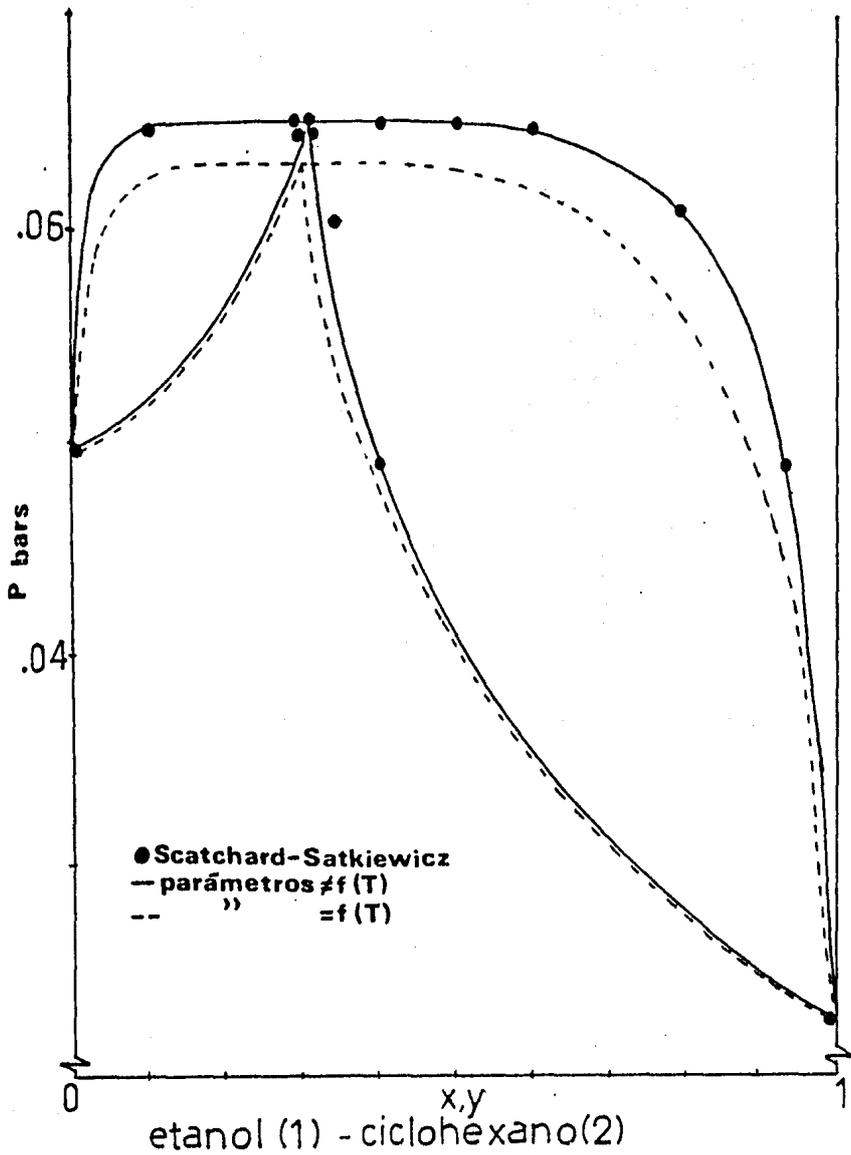


Figura 6. ELV con el modelo UNIQUAC

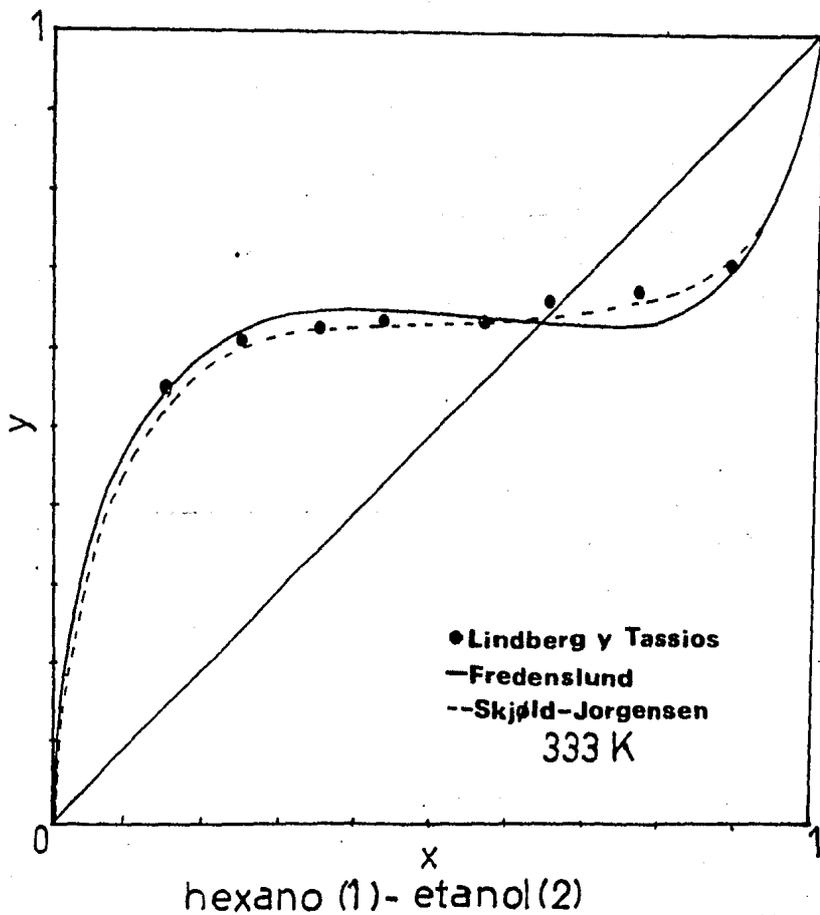


Figura 7. ELV con el modelo UNIQUAC

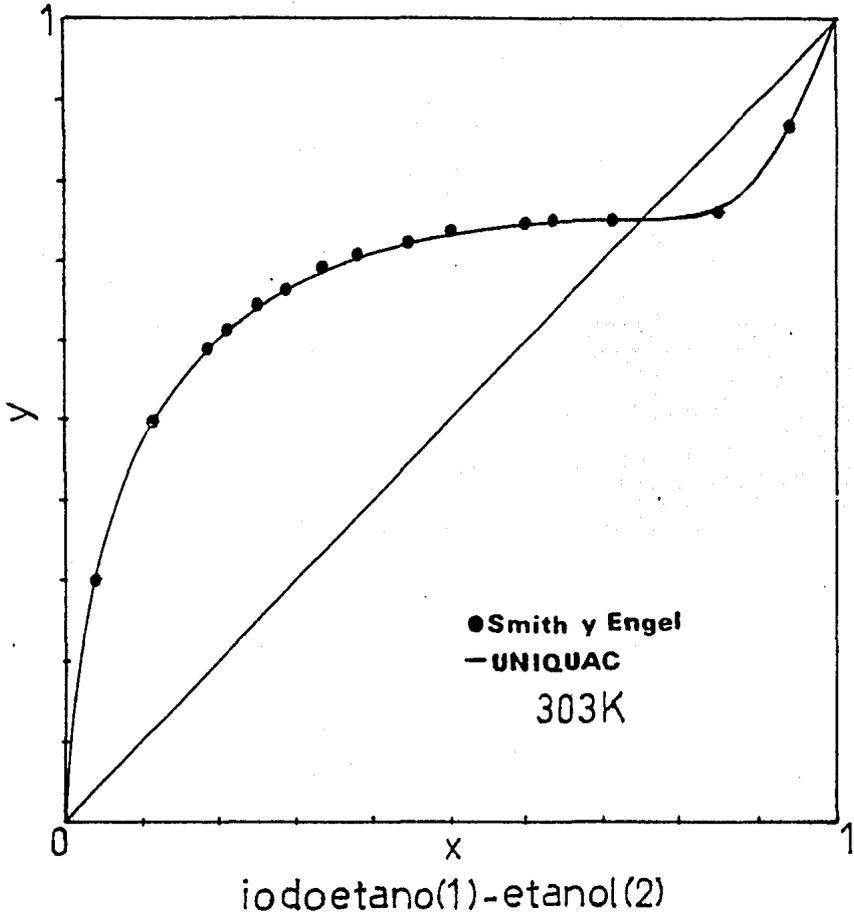


Figura 8. ELV con el modelo UNIQUAC

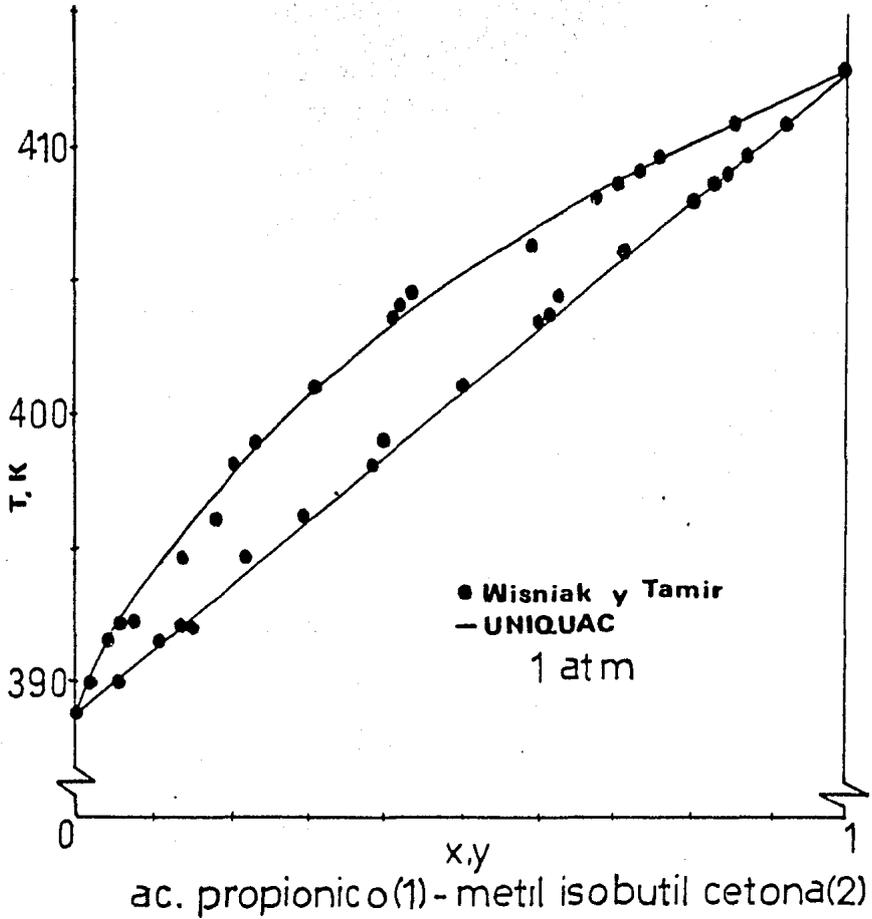


Figura 9. ELV para un sistema cuyos componentes dimerizan en la fase vapor.

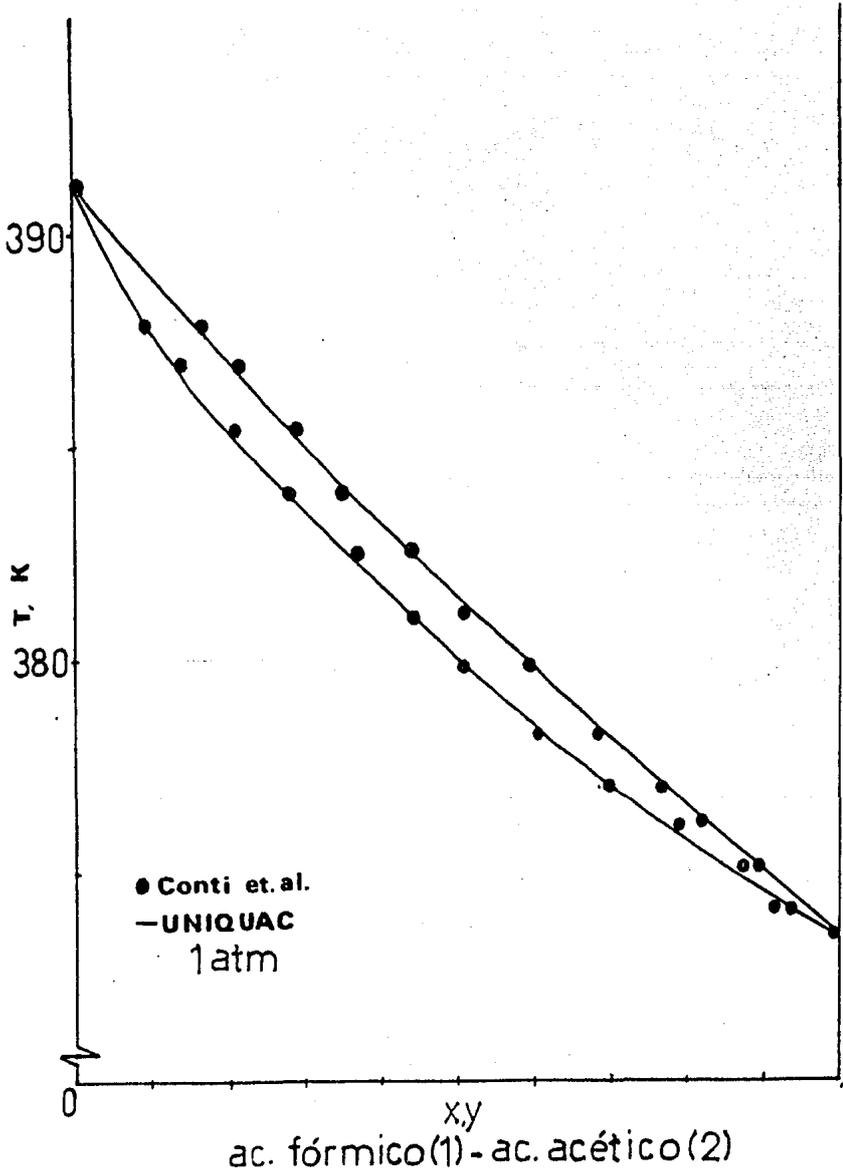


Figura 10. ELV para sistema con componentes que se asocian y solvatan fuertemente en la fase vapor.

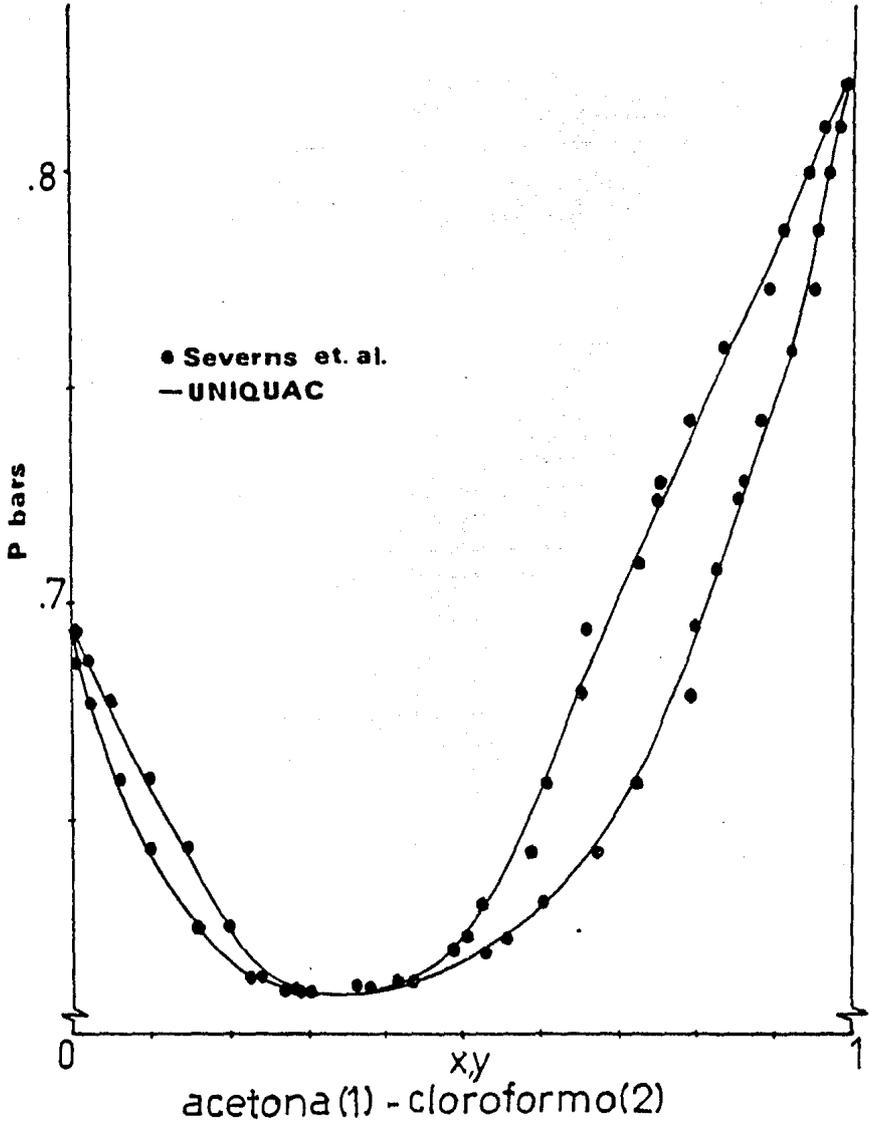


Figura 11. ELV para un sistema binario con fuertes desviaciones negativas de la Ley de Raoult.

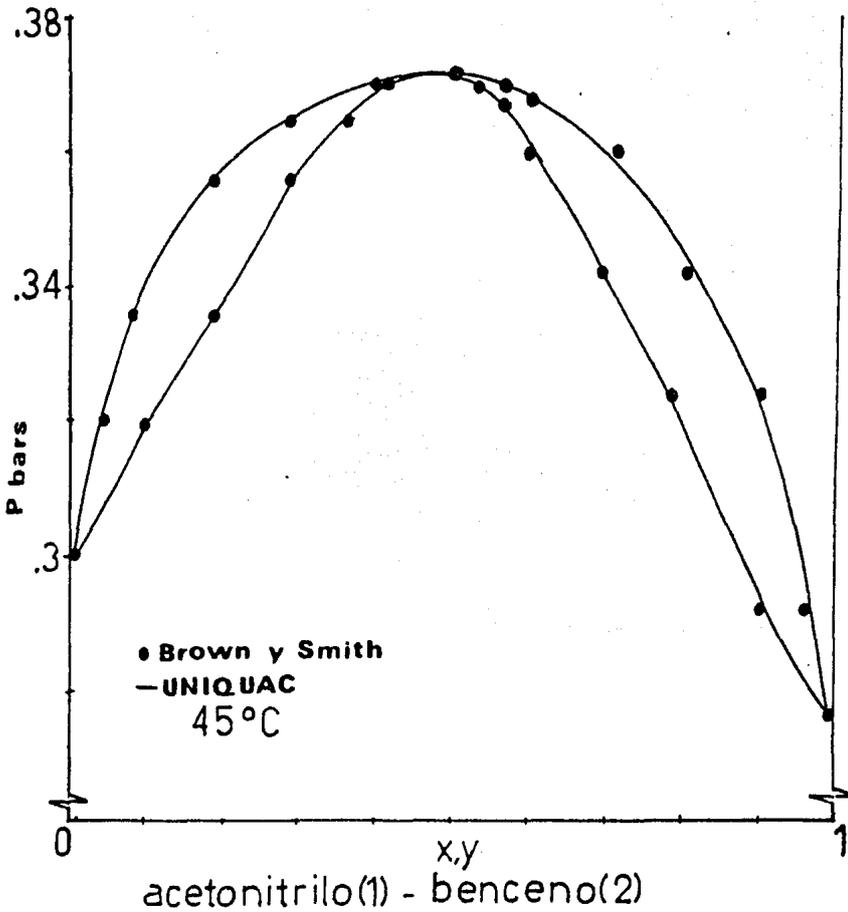


Figura 12. ELV para sistema binario con fuertes desviaciones positivas de la Ley de Raoult.

-90° hasta 100°C. Desafortunadamente, la aplicación para altas temperaturas de las correcciones no puede probarse debido a la encasidad de datos.

Algunos de los resultados obtenidos se muestran en las figuras 8 a 12, pudiéndose contrastar datos experimentales con los predichos por el modelo UNIQUAC. En ellas se observa la razón que hace de este modelo uno de los preferidos para el ajuste de datos de equilibrio líquido-vapor.

Una amplia lista de valores de los parámetros del modelo UNIQUAC se puede encontrar en la referencia (89).

Resumiendo, para mezclas binarias moderadamente no ideales, todas las ecuaciones para g^E que contienen dos o más parámetros binarios, dan buenos resultados; hay poca razón para elegir uno sobre otro a excepción de que los más antiguos (Margules, Van Laar) son matemáticamente más fáciles de manejar que los más recientes (Wilson, NRTL, UNIQUAC). La ecuación de Margules de un parámetro (2 sufijos) se aplica sólo a mezclas simples donde los componentes son similares en naturaleza química y tamaño molecular.

Para mezclas binarias fuertemente no ideales, tales como soluciones de alcoholes con hidrocarburos, la ecuación de Wilson es probablemente la más usual debido a que, a diferencia de la ecuación NRTL, contiene sólo dos parámetros ajustables y es matemáticamente más simple que la ecuación UNIQUAC. Para tales mezclas, la ecuación de tres sufijos de Margules y la ecuación de Van Laar representan los datos con mucha menor pre

cisión, especialmente en la región diluída con respecto al alcohol, en la cual, la ecuación de Wilson es particularmente apropiada. La ecuación de Margules de cuatro sufijos no tiene ventajas significativas sobre la ecuación NRTL de tres parámetros.

Numerosos artículos en la literatura emplean la expansión de Redlich - Kister para g^E . Esta expansión es matemáticamente similar a la ecuación de Margules.

La ecuación de Wilson no es aplicable a mezclas que exhiben una región de inmiscibilidad; ésta es inherentemente, incapaz, aún cualitativamente, de considerar la separación de fases. Sin embargo, la ecuación de Wilson puede ser empleada para tratar aquellas mezclas donde la miscibilidad es incompleta previendo su aplicación a la región de una fase solamente.

A diferencia de la ecuación de Wilson, las ecuaciones de NRTL y UNIQUAC se aplican tanto a equilibrio líquido-vapor como líquido-líquido. Por tanto, pueden emplearse datos de solubilidad mutua para determinar los parámetros de las ecuaciones NRTL y UNIQUAC pero no de Wilson. Aún cuando UNIQUAC es matemáticamente más compleja que NRTL, tiene tres ventajas:

- 1) Tiene sólo dos parámetros ajustables.
- 2) Debido a su mejor base teórica, los parámetros UNIQUAC frecuentemente tienen una pequeña dependencia con la temperatura.

- 3) Debido a que la variable de concentración primaria es una fracción-superficie, UNIQUAC es aplicable a soluciones conteniendo moléculas grandes o pequeñas, incluyendo polímeros.

La experiencia ha mostrado que el equilibrio multicomponente líquido-vapor usualmente puede ser calculado con precisión satisfactoria, usando la ecuación de Wilson, la NRTL o la UNIQUAC, previendo que se ejerza cuidado en la obtención de los parámetros binarios. Esto puede observarse en las figuras siguientes.

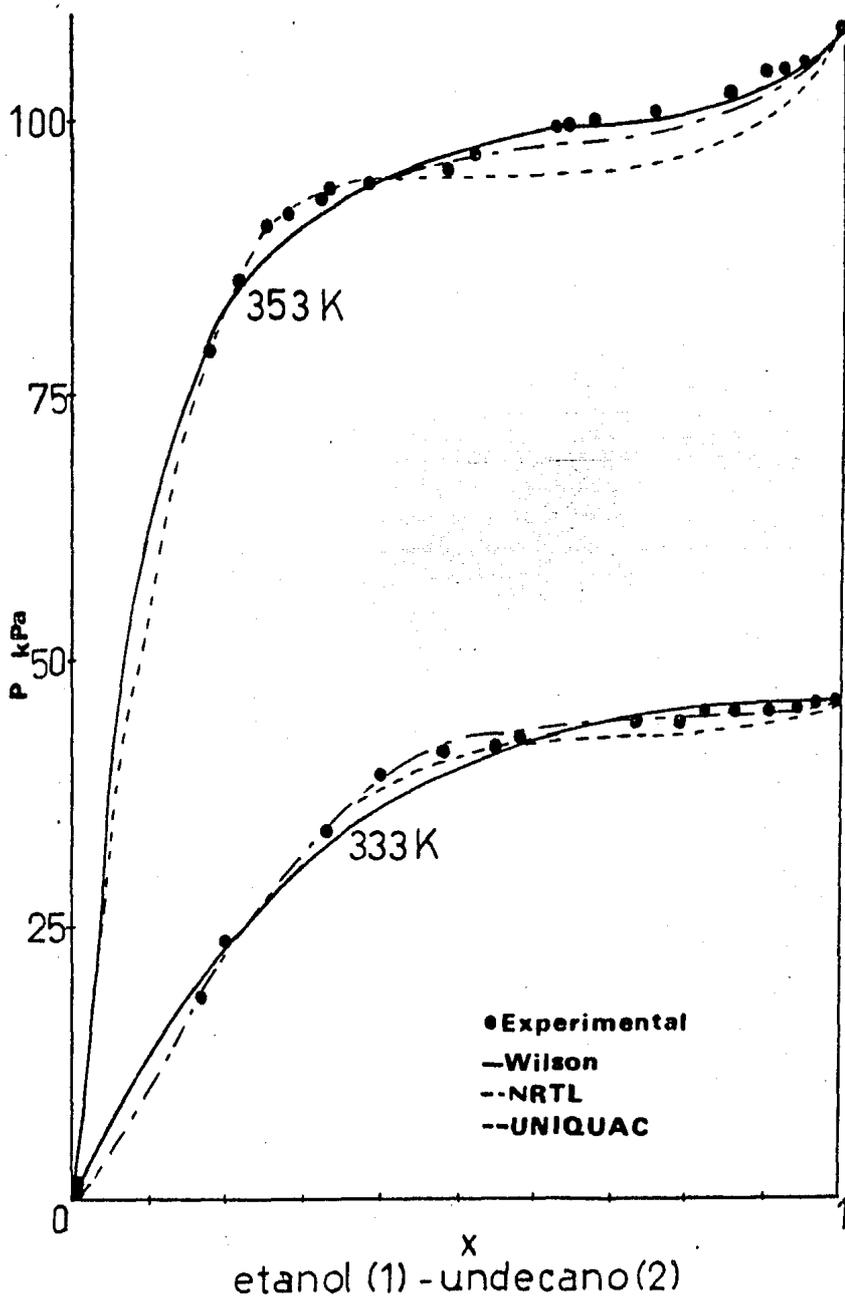


Figura 13. Comparación de modelos de coeficientes de actividad.

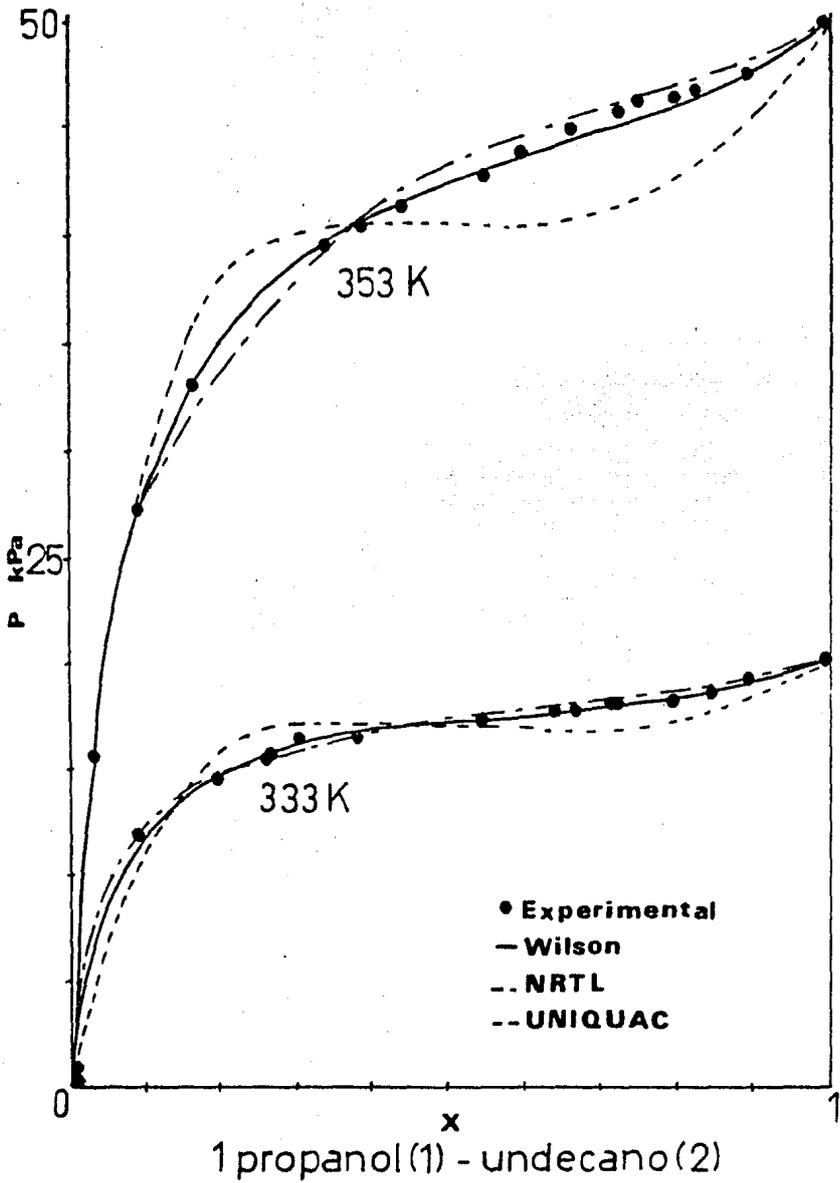


Figura 14. Comparación de métodos de coeficientes de actividad

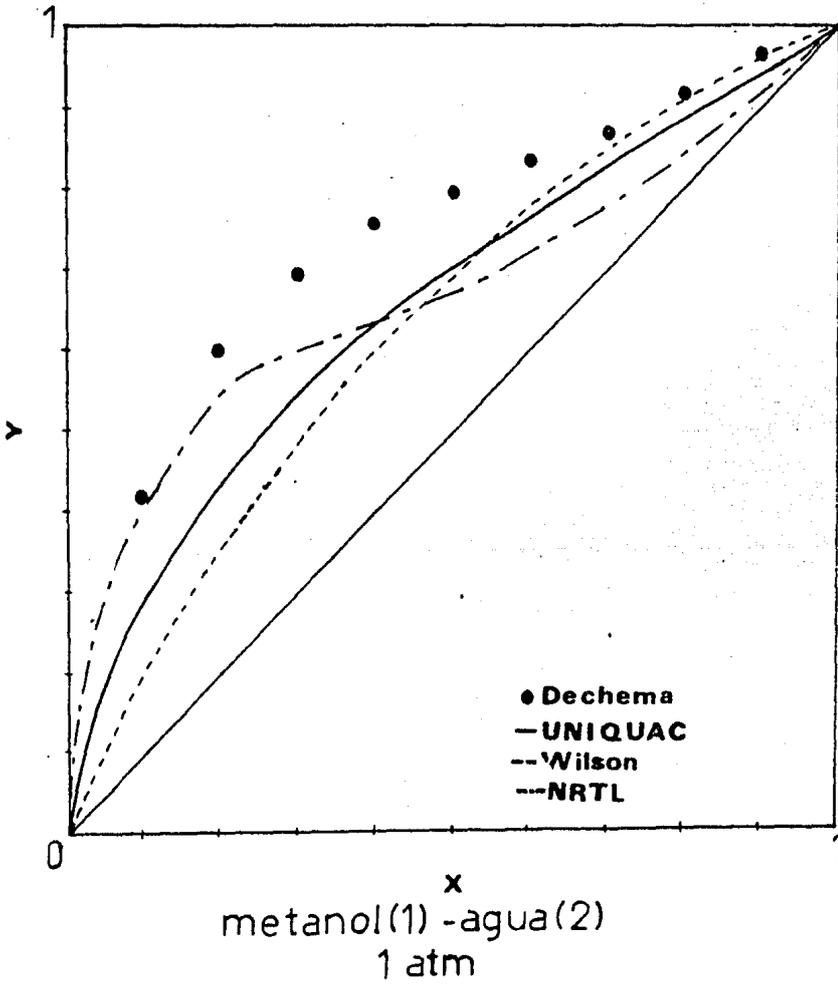


Figura 15. Comparación de Modelos de coeficientes de actividad.

CAPITULO V. METODOS DE CONTRIBUCION DE GRUPOS.

Para la correlación de propiedades termodinámicas, con frecuencia es conveniente manejar una molécula como un agregado de grupos funcionales; como resultado, algunas propiedades termodinámicas de los fluidos puros pueden ser calculadas a partir de la suma de las contribuciones de los grupos. La extensión de este concepto a mezclas fue sugerido por Langmuir, y se han hecho muchos intentos para establecer métodos de contribución de grupos para calores de mezclado y coeficientes de actividad, que parecen ser particularmente útiles para efectuar estimados razonables para aquellas mezclas fuertemente no ideales para las cuales los datos son dispersos o ausentes. Los dos métodos, llamados ASOG y UNIFAC, a los que haremos referencia, son similares en principio, pero diferentes en detalle; ambos métodos son para la evaluación de coeficientes de actividad.

En cualquier método de contribución de grupos, la idea básica es que mientras existen cientos de compuestos químicos de interés en la industria química, el número de grupos funcionales que constituyen dichos compuestos es muy pequeño. Por tanto, si suponemos que una propiedad física de un fluido es la suma de las contribuciones hechas por los grupos funcionales de las moléculas, obtenemos una posible técnica para correlacionar estas propiedades para un gran número de fluidos en términos de un mucho más reducido número de parámetros que caracterizan las contribuciones de grupos individuales.

Cualquier método de contribución de grupos es necesariamente aproximado debido a que la contribución de un grupo dado en una molécula no es necesariamente el mismo que en otra. La suposición fundamental es la aditividad: la contribución hecha por un grupo en una molécula se supone independiente del hecho por otro grupo en la misma molécula. Esta suposición es válida sólo cuando la influencia de cualquier grupo en una molécula no es afectada por la naturaleza de otros grupos en dicha molécula.

Por ejemplo, no se puede esperar que la contribución de un grupo carbonilo en una cetona (digamos acetona) sea la misma que la de un grupo carbonilo en un ácido orgánico (digamos ácido acético). Por otro lado, la experiencia sugiere que la contribución de un grupo carbonilo en, por ejemplo, la acetona, sea cercano a (si no idéntico a) la contribución de un grupo carbonilo en otra cetona, digamos 2-butanona.

La precisión de una correlación se incrementa con el aumento en la distinción entre grupos: si consideramos, por ejemplo, alcoholes alifáticos, en una primera aproximación no se hace distinción entre la posición (primaria o secundaria) del grupo hidroxilo, pero en una segunda aproximación es deseable contar con tal distinción. En el límite, cuando más y más distinciones se hacen, recuperamos el último grupo, digamos, la molécula misma. En tal caso, se pierde la ventaja del método de contribución de grupos. Para utilidad práctica, el número de grupos debe permanecer pequeño pero no tanto como para despreciar los efectos-

significativos de la estructura molecular en las propiedades físicas.

La extensión de la idea de contribución de grupos a mezclas es en extremo atractiva ya que, mientras que el número de compuestos químicos en la industria química es muy grande, estos pueden estar constituidos por 20, 50 o a lo más 100 grupos funcionales.

ASOG y UNIFAC son los modelos de contribución de grupos mejor establecidos hasta la fecha. UNIFAC es el más empleado debido a que el número de parámetros UNIFAC que puede encontrarse en la literatura es grande.

En ambos métodos, ASOG y UNIFAC, la energía de exceso de Gibbs de una solución se supone que es la suma de dos contribuciones, una asociada con las diferencias de tamaño y forma molecular y la otra con las interacciones energéticas entre grupos. Como consecuencia de esta suposición, el logaritmo del coeficiente de actividad puede escribirse como:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

donde: C denota la parte combinatoria, o de tamaño, o de entropía; R denota la parte residual, o de interacción, o de entalpia.

5.1 ASOG. (Palmer , 1975).

La aproximación de ASOG fue desarrollada por Derr y Deal a partir de un trabajo previo sobre la teoría de contribución de grupos de Wilson, Pierotti, Deal y Derr. A pesar de que Derr y Deal prestan ejemplos para soportar su teoría, el método de cálculo ha requerido de la publicación de artículos que aclaren su uso.

El método de ASOG correlaciona la interacción de grupos funcionales, tales como metileno, hidroxilo, benceno, ácido, y anhídrido. Cualquier combinación dada de tales grupos tendrá dos parámetros de interacción característicos, que son independientes de la composición. De acuerdo a esto, el parámetro de interacción para una combinación de grupos se puede calcular (por análisis de regresión) y entonces aplicarlo a cualquier otra mezcla que contenga la misma combinación. Puede incluirse una dependencia con la temperatura de los parámetros.

Los coeficientes de actividad se predicen como las sumas de las interacciones entre los grupos de la mezcla, menos las interacciones entre los grupos de los componentes. Cada interacción entre grupos se correlaciona como si fuera una mezcla de dos componentes puros, usando una ecuación de dos parámetros desarrollada por G.M. Wilson.

A esto se adiciona el efecto de las diferencias en los tamaños moleculares que afectan a la entropía. Los tamaños moleculares relativos se

obtienen por consideración de los "tamaños de grupo". Esto puede diferir del número de grupos de interacción. La contribución de tamaño se adiciona a la contribución de interacción para predecir el coeficiente de actividad.

Una gran ventaja de las ecuaciones ASOG es que pueden emplearse para predecir el efecto de la composición sobre los coeficientes de actividad. Muchas otras aproximaciones proveen coeficientes de actividad sólo a dilución infinita, y las constantes para las ecuaciones que dependen de la composición deben ser generadas en una etapa aparte.

Método de cálculo.

Las siguientes nueve etapas muestran la aplicación del método. Las primeras tres etapas dan la contribución de la diferencia de tamaño, las siguientes cinco, la contribución de interacción de los grupos, y la novena etapa, la suma de las dos contribuciones.

Contribución por diferencias de tamaños.

1. Identifique el número de grupos, como k_1 , k_2 , etc., que están contenidos en la molécula de cada componente en la mezcla. Estos grupos son: $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, $=\text{CH}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$, y $-\text{OH}$ (véase tabla en el apéndice).

2. Empleando la fracción mol de los componentes en la mezcla, junto con el número de grupos para cada componente, calcular el término de tamaño, R_1 , como:

$$R_i = \frac{S_i}{\sum_j S_j X_j} \quad (234)$$

donde: S_i : número de grupos (diferentes) en la molécula i

S_j : número de grupos en la molécula j

x_j : fracción mol de la molécula j en la mezcla.

3. Usando el término de tamaño de la etapa 2, calcular el coeficiente de actividad, γ_i^S , para cada molécula, como

$$\ln \gamma_i^S = 1 - R_i + \ln R_i \quad (235)$$

Contribución por interacciones de grupo.

4. Calcular la fracción mol, K_k , de cada interacción a partir de la fracción mol de cada componente, x_i , y el número de cada tipo de interacción de grupo funcional, v_{ki} , como:

$$X_k = \frac{\sum_i x_i v_{ki}}{\sum_{k_i} \sum_i x_i v_{ki}} \quad (236)$$

donde v_{ki} = número de interacciones de grupos funcionales k en la molécula i .

5. Usando la tabla, determinar el parámetro de interacción, $A_{k,1}$, para cada grupo funcional en la mezcla. Los parámetros en la tabla se han -

calculado por medio de un análisis de regresión no lineal a partir de -
datos experimentales. Derr y Deal han reportado muchos otros paráme -
tros, algunos de los cuales se presentan en la referencia (24).

6. Calcular los coeficientes de actividad grupales, Γ_i , a partir de -
la ecuación de Wilson como:

$$\ln \Gamma_k = - \ln \sum_1 x_1 A_{k1} + 1 - \left[\sum_1 \frac{x_1 A_{1k}}{\sum_m x_m A_{1m}} \right] \quad (237)$$

7. Usando la ecuación de Wilson, calcular también los coeficientes de -
actividad de grupo de estado-estándar, Γ_k^* , repitiendo la etapa (6) pa -
ra una solución al 100% de cada componente en la mezcla.

8. Adicionar los coeficientes, y restar el valor de los coeficientes -
de actividad de estado-estándar, para obtener la contribución de inter -
acción grupal al coeficiente de actividad, γ_i^G , como:

$$\ln \gamma_i^G = \sum_k v_{ki} \ln \Gamma_k - \sum_k v_{ki} \ln \Gamma_k^* \quad (238)$$

9. Finalmente, se adicionan el coeficiente de interacción grupal glo -
bal, γ_i^G , y la contribución del término de tamaño, γ_i^S , de la etapa 3, -
para obtener el coeficiente de actividad global, γ_i , como:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^G + \ln \gamma_i^S \quad (239)$$

Estos coeficientes de actividad se emplean, junto con las presiones de -
vapor y correcciones por no idealidad del vapor, para calcular el equi

librio vapor-líquido. Las ecuaciones se pueden emplear en forma iterativa para predecir el equilibrio líquido-líquido multicomponente.

Derr y Deal han graficado el logaritmo de los parámetros A_{kl} y A_{lk} contra la temperatura para indicar su dependencia con esta misma y sugieren que estos parámetros "tienden a variar regularmente con la temperatura, y es arriesgado extrapolarlos sobre un rango amplio de tal variable". Por otro lado, Tochigi y Kojima (1976) sugieren que el logaritmo de estos parámetros puede representarse como función lineal de $1/T$:

$$\ln A_{kl} = m_{kl} + n_{kl}/T \quad (240)$$

Las cantidades m_{kl} y n_{kl} son constantes e independientes de la temperatura. Posteriormente se propone una ecuación que involucra un término exponencial en $1/T$ y una razón de los pares:

$$A_{kl} = (v_l/v_k) \exp(-b_{kl}/T) \quad (241)$$

En otras palabras, la cantidad m_{kl} ha sido reemplazada por la razón del número de átomos diferentes del hidrógeno en los grupos l y k mientras que la cantidad n_{kl} se ha reemplazado por $(-b_{kl})$. Se puede emplear una expresión similar para A_{lk} al intercambiar los dos subíndices. La última ecuación es muy similar a la usada para representar la dependencia con la temperatura de los parámetros de Wilson. Esta simple modificación permite la extrapolación de los parámetros obtenidos a partir de -

datos de una sola temperatura. Más aún, no se requiere ninguna otra cantidad o propiedad además de las empleadas en el procedimiento de cálculo del método ASOG. Se han establecido los valores de b_{1k} y b_{k1} a partir de valores experimentales de equilibrio vapor-líquido reportados en la literatura; estos grupos funcionales son empleados para predecir valores de equilibrio vapor-líquido para sistemas binarios y multicomponentes conteniendo: parafinas, olefinas, aromáticos, cicloparafinas, agua, cetonas, ésteres, nitrilos, cloroformo y otros cloruros, y tetracloruro de carbono. (véase figuras 16, 17 y 18).

En la evaluación de los v_{k1} , el CH_3 se considera como equivalente a $-\text{CH}_2-$; los valores de CH y C en alcanos se tomaron como 0.8 y 0.5 respectivamente, y el valor para agua fue tomado como 1.6. Estas sugerencias han sido hechas por Kojima y Tochigi (1979).

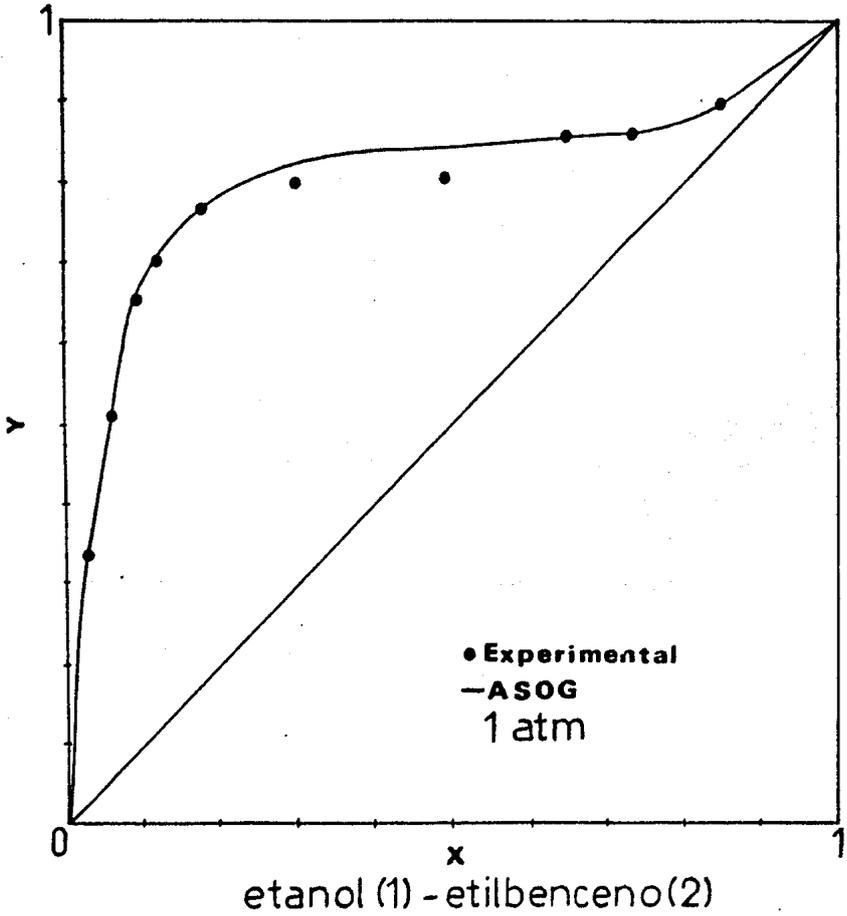


Figura 16. Uso del modelo ASOG en la predicción del ELV.

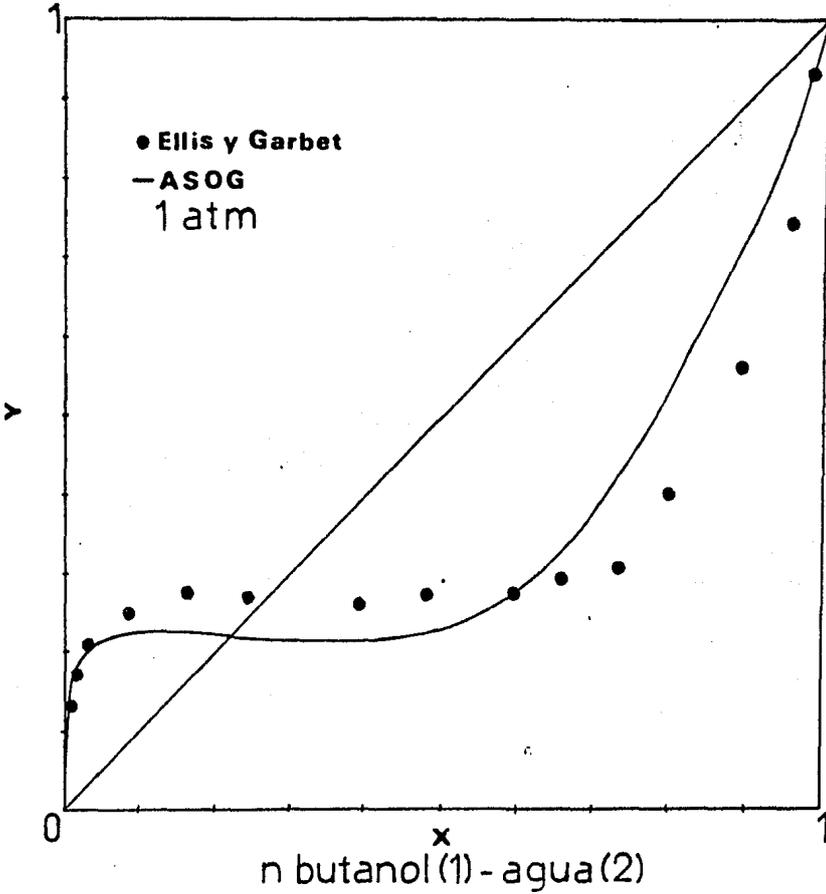
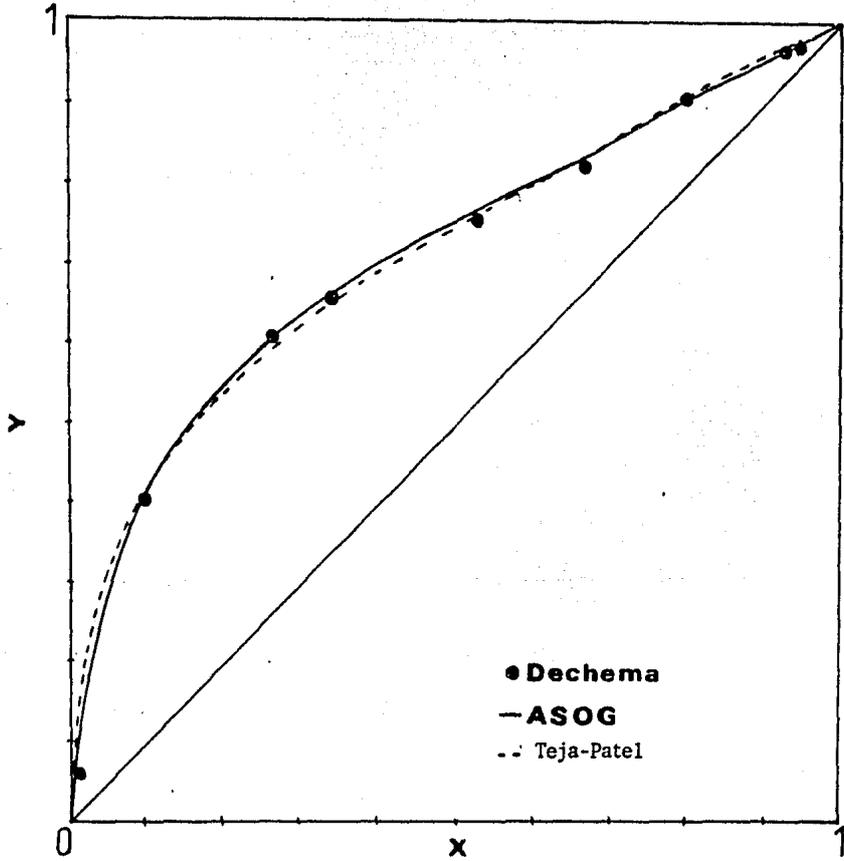


Figura 17. Uso del modelo ASOG.



metanol(1)-agua(2)
373.2K

Figura 18. Uso del modelo ASOG. Contraste con la ecuación Teja-Patel

5.2 UNIFAC (Skjold-Jorgensen, Kolbe, Gnehling y Rasmussen, 1979)

En el método UNIFAC, los coeficientes de actividad se calculan a partir de dos términos: una parte combinatorial debida esencialmente a diferencias en el tamaño y la forma de las moléculas y una parte residual debida a las interacciones energéticas entre los grupos.

Se requieren tres tipos de parámetros grupales: parámetros de volumen de grupo (R_k), parámetros de área superficial (Q_k), y parámetros de interacción de grupo (a_{mn} y a_{nm}). Los índices k, m y n representan diferentes grupos.

Los parámetros de interacción a_{mn} y a_{nm} publicados por Fredenslund et al (1977) fueron estimados principalmente a partir de datos experimentales de equilibrio vapor-líquido reportados en la literatura.

Los procedimientos para probar los datos y para la estimación de los parámetros se describen detalladamente por Fredenslund, y los valores de los mismos se presentan en las tablas correspondientes.

Aún cuando en concepto UNIFAC es posterior a ASOG, contiene ciertas ventajas:

1. posible reducción de datos de coeficiente de actividad obtenidos experimentalmente para la obtención de parámetros que caracterizan interacciones entre pares de grupos estructurales en sistemas de no electrolitos.

2. empleo de tales parámetros para la predicción de coeficientes de actividad para otros sistemas que no se han estudiado experimentalmente pero que contienen los mismos grupos funcionales.

Como se mencionó anteriormente, los coeficientes de actividad se evalúan en dos partes, en ASOG, en la primera, y debido a las diferencias de tamaño, se emplea la ecuación atérmica de Flory-Huggins, y para la segunda, se utiliza la ecuación de Wilson. Mucha de esta arbitrariedad se remueve al combinar el concepto de solución de grupos con la ecuación UNIQUAC; primero, el modelo UNIQUAC por sí mismo contiene una parte combinatorial, debido a diferencias en tamaño y forma de las moléculas en la mezcla, y una parte residual, como consecuencia de interacciones de energía; y segundo, los tamaños de grupo funcionales y áreas superficiales de interacción se introducen a partir de datos de estructura molecular de componente puro obtenidos independientemente.

La ecuación UNIQUAC brinda buenas representaciones tanto en equilibrio vapor-líquido, como líquido-líquido para mezclas binarias y multicomponentes conteniendo una gran variedad de no electrolitos tales como hidrocarburos, cetonas, ésteres, agua, etc. En una mezcla multicomponente, la ecuación UNIQUAC para el coeficiente de actividad (molecular) del componente i es:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (242)$$

combinatorial residual

donde

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\theta_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\theta_i} + l_i - \frac{\theta_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (243)$$

y

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \right) \right] - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_k} \quad (244)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad z = 0$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad r_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad \tau_{ji} = \exp \left(- \frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right)$$

En estas ecuaciones, x_i es la fracción mol del componente i y las sumas son sobre todos los componentes, incluyendo al componente i . Los parámetros de componente puro r_i y q_i son respectivamente, medidas de volúmenes y área superficiales moleculares de Van der Waals.

En UNIQUAC, los dos parámetros binarios que aparecen deben ser evaluados a partir de datos de equilibrio de fases experimentales. No se requieren parámetros de tipo ternario, o mayor, para sistemas que contienen tres o más componentes.

En el método UNIFAC, la parte combinatorial de los coeficientes de actividad de UNIQUAC se emplea directamente. Solamente toman parte en-

la ecuación propiedades de componente puro. Los parámetros r_i y q_i se calculan como la suma de los parámetros de volumen y área R_k y Q_k dados en la tabla:

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad \text{y} \quad q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (245)$$

donde ν_k^i , siempre un entero, es el número de grupos de tipo k en la molécula i . Los parámetros de grupo R_k y Q_k se obtienen a partir de los volúmenes y áreas superficiales de Van der Waals y V_{wk} y A_{wk} , dadas por Bondi:

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad \text{y} \quad Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 \times 10^9} \quad (246)$$

Los factores de normalización 15.17 y 2.5×10^9 se determinan por el volumen y área superficial externa de una unidad CH_2 en polietileno.

La parte residual del coeficiente de actividad se reemplaza por el concepto de solución de grupos. Escribimos:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (247)$$

donde Γ_k es el coeficiente de actividad residual del grupo $\Gamma_k^{(i)}$ es el coeficiente de actividad residual del grupo k en una solución de referencia conteniendo solamente moléculas de tipo i . (En UNIFAC, $\Gamma_k^{(i)}$ es similar a Γ^* de ASOG).

El término $\Gamma_k^{(i)}$ es necesario para conseguir la normalización que el coeficiente de actividad sea la unidad cuando x_i está próxima a la unidad. El coeficiente de actividad para el grupo k en la molécula i depende de la molécula i en la que k está situado.

El coeficiente de actividad de grupo, Γ_k , se encuentra a partir de la expresión:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \frac{\sum_m \theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (248)$$

que también aplica a $\Gamma_k^{(i)}$. En la ecuación, θ_m es fracción de área del grupo m , y las sumas son sobre todos los grupos. θ_m se calcula de manera similar a θ_i :

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (249)$$

donde X_m es la fracción mol del grupo m en la mezcla. El parámetro de interacción de grupo Ψ_{mn} está dado por:

$$\Psi_{mn} = \exp \left(- \frac{U_{mn} - U_{nm}}{RT} \right) = \exp \left(- \frac{a_{nm}}{T} \right) \quad (250)$$

donde U_{mn} es una medida de la energía de interacción entre los grupos m y n . Los parámetros de interacción de grupo a_{mn} tienen unidades de Kelvins y son tales que $a_{mn} \neq a_{nm}$. Los parámetros a_{mn} y a_{nm} se obtie -

nen a partir de una base de datos usando un amplio rango de resultados experimentales.

La contribución combinatorial al coeficiente de actividad depende sólo de los tamaños y formas de las moléculas presentes. Al incrementarse el número de coordinación, z , para grandes moléculas en cadena q_i/r_i tiende a uno y en dicho límite, la ecuación para la contribución se reduce a la ecuación de Flory-Huggins empleada en el método ASOG.

Se ha indicado que el método UNIFAC puede ser empleado para predecir el comportamiento del equilibrio líquido-vapor de mezclas multicomponentes cuando no se dispone de datos experimentales. Sin embargo, la predicción de los coeficientes de actividad por el uso de UNIFAC puede llevarse a cabo de otra manera. Un sistema multicomponente dado contiene cierto número de sistemas binarios constituyentes; en muchos casos, los coeficientes de actividad experimentales para algunos de estos binarios pueden ser disponibles; en tal caso, UNIFAC puede emplearse para predecir los coeficientes de actividad para cada uno de los componentes binarios desconocidos. Estos coeficientes de actividad pueden emplearse a su vez para generar los parámetros binarios del modelo para la energía excesiva de Gibbs.

Más aún, UNIFAC puede emplearse para extrapolar datos con respecto a la estructura molecular; por tanto, si se dispone de datos experimentales para sistemas similares al de interés, UNIFAC puede usarse para indicar como cambian los coeficientes de actividad con el tamaño molecular o con

las modificaciones en la naturaleza del "ensamblado" de los grupos funcionales moleculares.

Finalmente, UNIFAC puede emplearse para la estimación de los coeficientes de actividad para moléculas altamente sensibles o transitorias cuyas propiedades no pueden obtenerse de manera experimental.

Las posibles aplicaciones futuras están limitadas por la escasez de datos disponibles. Mientras más datos sean disponibles se hace posible y apreciable, considerar refinamientos en UNIFAC. Aún cuando los parámetros disponibles hasta la fecha pueden ser usados para una gran variedad de usos prácticos en la industria, (observéanse las figuras 19-23) - existen muchos grupos que no se encuentran incluidos aún. La inclusión de ellos requiere la disponibilidad de una mayor cantidad de datos experimentales. Sin embargo, para mezclas conteniendo ácidos carboxílicos - será esencial incluir correcciones para la fase vapor en la reducción de los datos.

Los efectos de isomería también son un foco de estudio, aún cuando componentes tales como iso-butano puedan ser ya tratados con el método UNIFAC.

El modelo UNIFAC supone la accesibilidad de la interacción de un grupo funcional, determinada por su parámetro de área, Q , que depende del tamaño, número y naturaleza de los otros grupos funcionales en la misma molécula. Esta suposición requiere cierta modificación para el caso de polímeros, en los cuales algunos de los grupos se encuentran parcialmente-

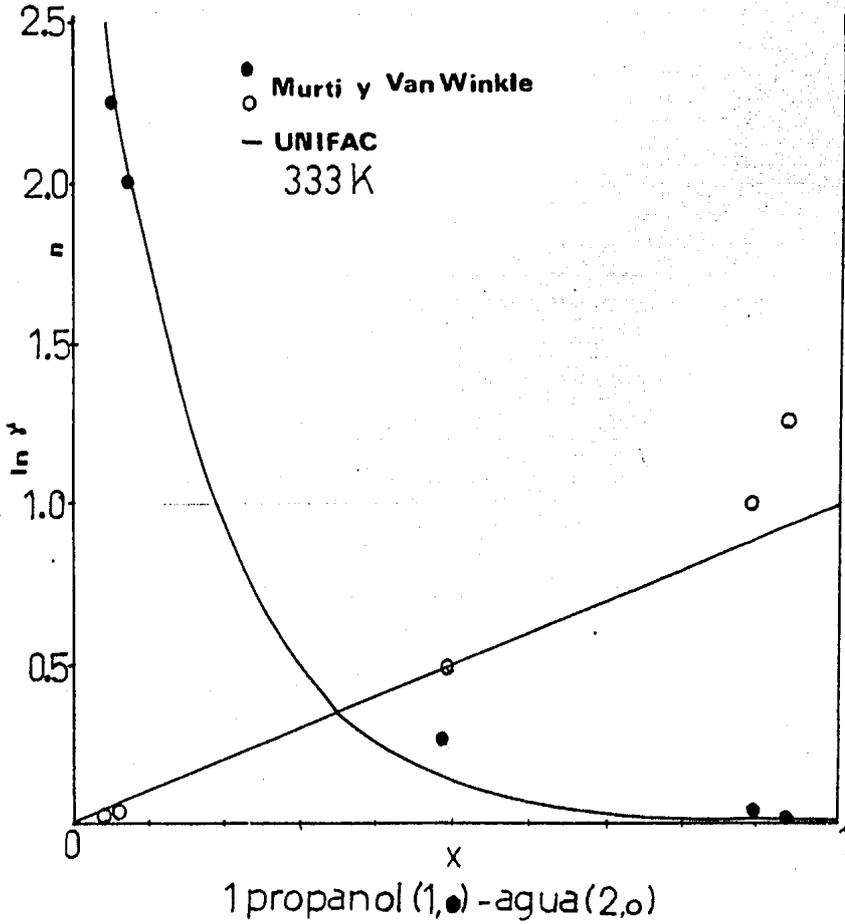


Figura 19. Predicción de coeficientes de actividad con el modelo UNIFAC

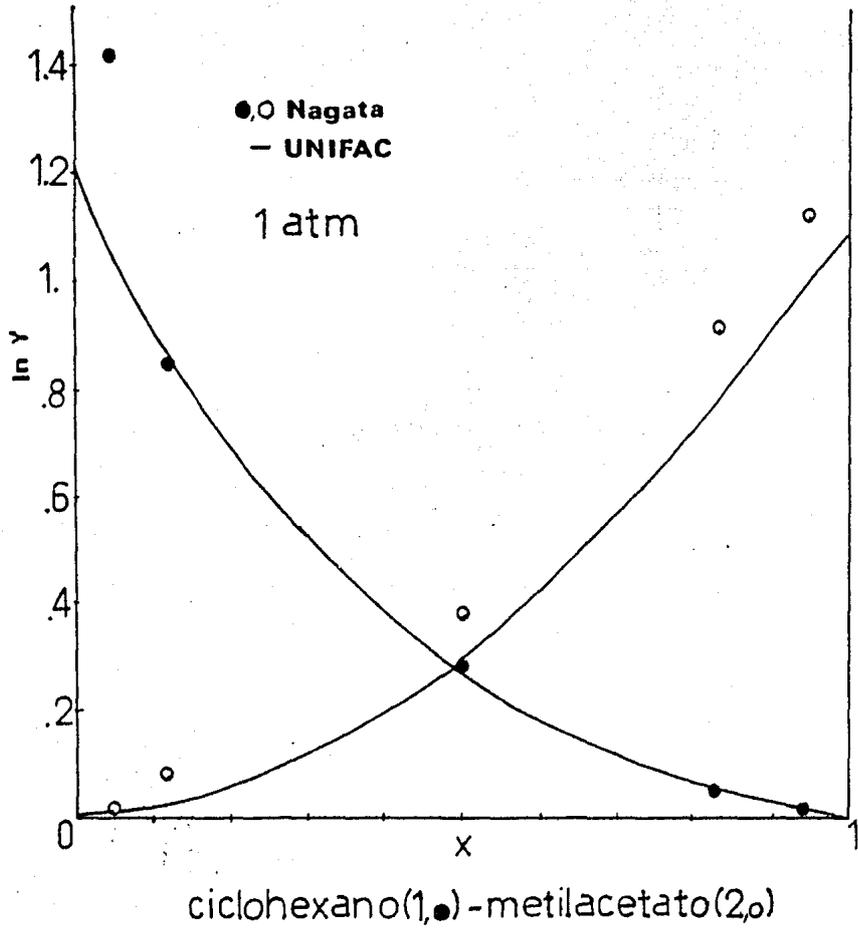


Figura 20. Predicción de coeficientes de actividad con el modelo UNIFAC

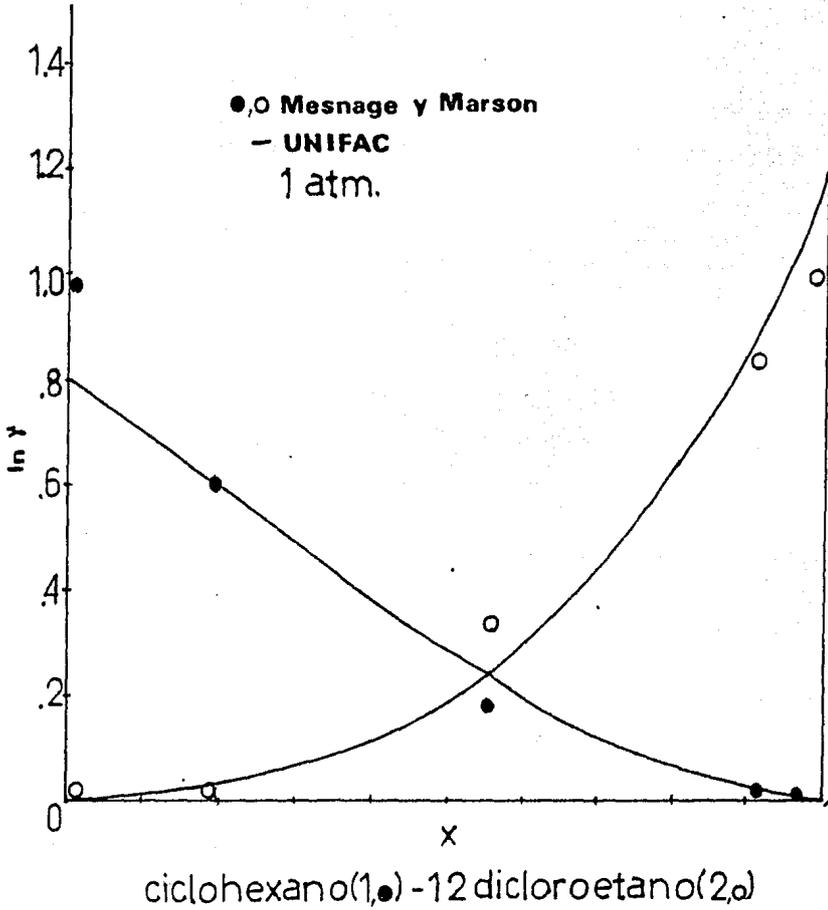


Figura 21. Predicción de coeficientes de actividad con el modelo UNIFAC

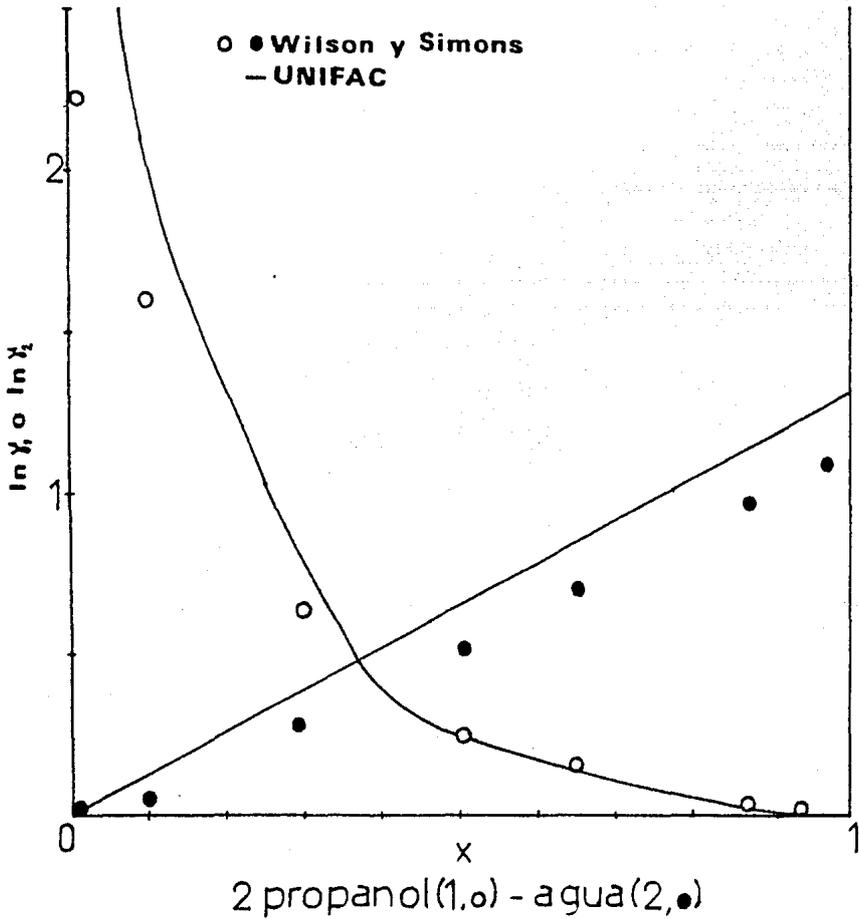


Figura 22. Predicción de coeficientes de actividad con el modelo UNIFAC

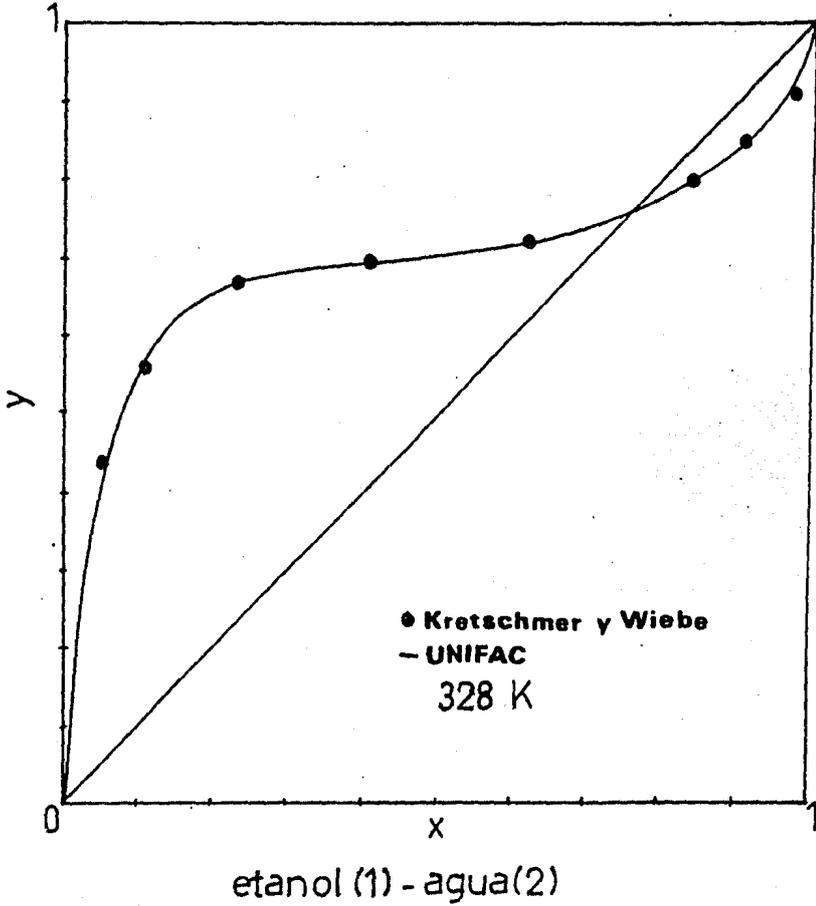


Figura 23. Ajuste del ELV con el Modelo UNIFAC

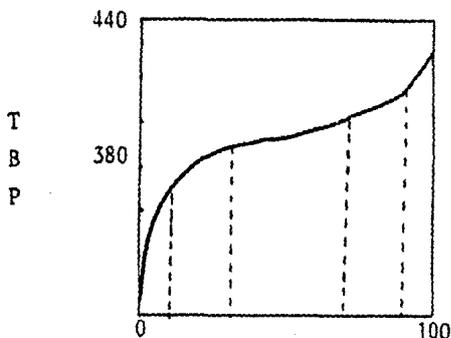
enmascarados por otros grupos de la cadena. Más aún, parece ser que se requieren contribuciones de volumen libre para representar los coeficientes de actividad en soluciones poliméricas. La inclusión de polímeros en el método UNIFAC es un desarrollo posterior a la proposición de Derry y Deal (1973) quienes aplican el método ASOG a sistemas solvente-polímero.

- Modelo de contribución de grupos para fracciones de petróleo (Ruzicka, Fredenslund, Rasmussen 1983).

Los aceites y fluidos combustibles son mezclas complejas principalmente de parafinas, naftenos y compuestos aromáticos. Para fracciones de petróleo de alto peso molecular (digamos 100) es impráctico listar todos los componentes presentes. En ellas, uno de los grandes problemas en cálculos de equilibrio de fases que involucran tales fracciones, es la representación de los muy diferentes hidrocarburos en términos de unos pocos parámetros característicos adecuadamente ponderados.

Ruzicka y colaboradores describen un método de caracterización de fracciones pesadas de petróleo. El método se basa en el modelo de contribución de grupos UNIFAC para la predicción del equilibrio líquido-vapor y presiones de vapor de componente puro. En suma, se emplean un análisis de punto de ebullición verdadero y, si es disponible, un análisis de parafina-naftaleno-aromático (TBP y PNA, respectivamente).

En la figura se muestra una curva TBP para una mezcla compleja de petróleo



Volumen líquido por ciento

Fig. 24 Curva TBP para una mezcla de petróleo

El método sugerido involucra las siguientes etapas:

- 1) División de la curva TBP en cierto número de subfracciones.
- 2) Definición de los componentes del modelo para cada subfracción en términos de grupos UNIFAC tales como $-CH_3$, $-CH_2-$, y ACH (grupo hidrocarburo aromático).
- 3) Ajuste del número de grupos en cada componente del modelo, así como "emparejar" el punto de ebullición de volumen medio para cada subfracción.
- 4) Usando los métodos de Lydersen y Pitzer, se estiman las propiedades críticas y factores acéntricos para cada componente del modelo.
- 5) Usar las constantes estimadas en cualquier correlación estándar (por ejemplo SRK) para el cálculo de las propiedades termodinámicas.

El resultado de este procedimiento es un juego de componentes del modelo bien definidos que representan la mezcla compleja de petróleo. Los-

pesos moleculares, factores acéntricos y propiedades críticas del modelo pueden especificarse fácilmente por el uso de procedimientos típicos. Como se indica en la figura, se requieren de 5 a 10 subfracciones, cada una conteniendo tres componentes del modelo: uno parafínico, uno nafténico, y uno aromático. Se ha encontrado que la aproximación brinda resultados confiables para temperaturas por encima de 600 K.

El método requiere de los siguientes datos: un análisis TBP completo (temperatura de ebullición vs volumen líquido), un análisis PNA, de preferencia para cada subfracción, y la densidad, de preferencia para cada subfracción.

Con frecuencia los datos anteriores no son disponibles para mezclas de hidrocarburos complejos. Varios procedimientos para transformar información incompleta de fracciones de C_6 y mayores en análisis TBP satisfactorios, se delinean por Erbar (1977). Aún cuando fue desarrollado inicialmente para fracciones de petróleo C_6 y mayores, el procedimiento puede ser usado también para otras fracciones de petróleo. Una revisión de las diferentes categorías de datos básicos disponibles para C_6 y mayores es dada por Wilson et. al. (1978).

CAPITULO VI. COMPARACION DE METODOS.

La aproximación de ecuación de estado ha sido efectiva en la descripción de sistemas conteniendo sólo componentes no polares y ligeramente polares, pero el consenso general parece ser en el sentido de que la flexibilidad adicional de los modelos de coeficientes de actividad es necesario para correlacionar sistemas altamente no ideales que contienen sustancias polares.

La aproximación de coeficientes de actividad se ha encontrado que correlaciona una amplia variedad de comportamientos de fase complicados, pero ha sido a expensas de un gran número de parámetros que extrapolan problemáticamente con la temperatura (véase el capítulo IV). Otra, y más seria desventaja, es que se obtienen resultados anómalos en la región crítica dado que se emplean diferentes modelos para las fases vapor y líquida.

Por otro lado, la aproximación de ecuación de estado predice las regiones críticas de modo completamente natural, y ecuaciones relativamente simples como las de Soave y Peng-Robinson son capaces de predicciones satisfactorias del comportamiento de fases en la región crítica complicados (Heidemann y Khalil).

De este modo, se necesita una ecuación de estado aplicable a sistemas conteniendo sustancias polares. Un intento para alcanzar esta meta fue propuesto por Gmeling y colaboradores (1979), quienes supusieron una hipótesis de equilibrio químico. En su trabajo supusieron que las especies po-

lares forman dímeros. Sin embargo, esta aproximación tiene serias desventajas; Whiting y Prausnitz (125) señalan algunas de ellas:

- 1) Evidencias experimentales soportan la existencia de dímeros sólo en casos raros.
- 2) La aplicación de la teoría química incrementa grandemente la carga computacional dado que se requiere la solución del equilibrio químico, así como el de fases.
- 3) El número de parámetros binarios y de componente puro se incrementa debido a las entalpías y entropías de dimerización en estado de referencia requeridos.

Una desventaja importante no señalada por Whiting y Prausnitz concierne a las aplicaciones en condiciones severas, por ejemplo en la región crítica. Bajo estas condiciones, hasta el uso de modelos relativamente simples como el de Soave, han presentado retos computacionales severos que requieren soluciones sofisticadas (Michelson, 1980; Asselineau, et. al., 1979; Mathias, et. al., 1981; Chan y Boston, 1981). Los modelos que emplean teoría química pueden ser considerados patológicos en su robustez computacional.

Un suceso notable en el diseño de una ecuación de estado para la correlación de equilibrio de fases fluidas ha sido la idea simple de Soave (1972). El reconoció que el prerrequisito para la correlación del equilibrio de fases de mezclas es la correlación de presiones de vapor de

las sustancias puras. La modificación de Soave a la ecuación de Redlich-Kwong ha sido muy usada en la correlación del comportamiento de fases de sistemas multicomponentes conteniendo sustancias no polares y ligeramente polares.

Patel y Teja (30) han propuesto recientemente una ecuación de estado que predice adecuadamente la densidad a saturación de una amplia variedad de fluidos incluyendo hidrocarburos parafínicos y aromáticos, agua y alcoholes. Ellos han mostrado las ventajas de su ecuación por sobre otras ecuaciones de estado (por ejemplo la de Peng-Robinson, 1976; Soave, 1972) para los cálculos del equilibrio líquido-vapor.

La ecuación de Teja-Patel está dada por la ecuación (130), junto con la cual se han mostrado ya las reglas de mezclado empleadas (capítulo III).

Dado que el efecto del tamaño y la forma molecular en los parámetros de la ecuación se incluye a través de la dependencia de los parámetros a , b y c en el factor acéntrico, las reglas de mezclado se consideran como un modelo de mezclado general de dos parámetros que es análogo al modelo I en el principio de estados correspondientes generalizado (GCSP). En esta comparación, las ecuaciones referidas serán manejadas como el modelo I para el método de ecuación de estado. Una versión especial del modelo I es el IA que ha sido usado por Soave (1972), Peng-Robinson (1976) y Patel Teja (1982) en sus métodos de ecuación de estado.

Una de las más importantes ventajas del método de estados correspondientes es la capacidad de extender la información para una relativamente pequeña cantidad de sustancias de referencia a un gran número de sistemas conteniendo especies similares.

Se han correlacionado datos de equilibrio líquido-vapor para un gran número de mezclas no polares por el empleo de ecuaciones de referencia para metano, dióxido de carbono y n-octano solamente. A pesar de que se dispone de correlaciones generalizadas para los parámetros de la ecuación de estado de Teja-Patel, su determinación requiere muchos más datos que los necesarios para determinar los parámetros de los tres fluidos de referencia empleados en el principio de estados correspondientes es generalizado. Esta ventaja de la teoría de estados correspondientes es más obvia en la correlación de datos de equilibrio líquido-vapor de sistemas conteniendo alcoholes, ya que las correlaciones generalizadas de las constantes de la ecuación de estado usando el factor acéntrico son inadecuadas para los mismos.

Los resultados obtenidos con el método GCSP son comparables con aquellos obtenidos por el método de la ecuación de estado cuando se usan constantes específicas de esta misma, para cada componente aunque para calcular tales constantes, se requieren datos adecuados de presiones de vapor y densidades líquidas a saturación, y los mismos no son disponibles para todas aquellas sustancias de interés industrial en Ingeniería Química. Por ejemplo, los cálculos por ecuación de estado no pueden obtenerse para el sistema 1-propano+2metil-1propanol dado que las constantes para

el último no han sido reportados. En vez de determinar estas constantes con la presión de vapor y datos de densidad líquida saturada, puede desarrollarse una buena correlación de los datos de equilibrio líquido-vapor por el empleo del GCSP e información disponible para el etanol y 1-pentanol.

A partir de estos cálculos se ha podido establecer que no existe diferencia significativa entre el método de ecuación cúbica y el principio de estados correspondientes generalizado en cuanto a la correlación de equilibrio líquido-vapor binario, previendo que se empleen modelos de mezcla comparables en ambos métodos. La ventaja del método de ecuación de estado es que es más rápido computacionalmente, puesto que se requiere solamente un cálculo de densidad, en tanto que se requieren dos cálculos en el método GCSP. Sin embargo, se requiere una mayor cantidad de datos para obtener todos los parámetros para la aplicación directa a la ecuación de estado; esto no es posible siempre, como en el caso de sistemas conteniendo alcoholes como el considerado anteriormente. Para el GCSP, se requieren unos pocos parámetros de la ecuación de estado para unos cuantos fluidos de referencia, para calcular las propiedades de una gran variedad de fluidos puros y mezclados. Esta ventaja del GCSP puede ser especialmente importante en el modelado del comportamiento líquido-vapor de mezclas complicadas como fracciones de petróleo, que contienen un gran número de fluidos componentes que no se encuentran definidos completamente y para los cuales no se encuentran disponibles datos de componente puro.

Comparación del método GCSP con otros métodos de estados correspondientes.

Existen dos elementos importantes en cualquier teoría de estados correspondientes: el modelo de mezclado y la representación del fluido de referencia. Debido a las limitaciones de las ecuaciones de estado, se compara el método GCSP con métodos de estados correspondientes que emplean una representación más adecuada de los fluidos de referencia; en particular, se compara con el método propuesto por Lee-Kesler (57), que emplean Argón y n-octano como fluido de referencia pero los representan por medio de las ecuaciones de Benedict-Webb-Rubin de once constantes. En esencia la comparación se hace en cuanto a las ventajas obtenidas por el empleo de un fluido de referencia cambiante vs el empleo de un fluido de referencia fijo, pero no probado, en cuanto a su representación.

Se debe enfatizar nuevamente que el GCSP no se limita a ecuaciones cúbicas; pueden ser empleadas ecuaciones más adecuadas para los fluidos de referencia cuando así se requiera, aún cuando las ecuaciones cúbicas sean suficientes en muchos casos. De hecho, una ventaja importante del GCSP es su capacidad para emplear una ecuación de estado para cualquier fluido y de cualquier grado de complejidad en la representación de referencia.

En la versión original del método de Lee-Kesler (LKCS), se emplea una regla de mezclado lineal para el factor acéntrico; se ha demostrado que

esta ecuación es inadecuada para muchas mezclas y por tanto, se ha reemplazado por el modelo de mezclado IA. (Tabla 5).

El empleo de una ecuación de referencia más compleja no mejora las correlaciones de equilibrio líquido-vapor en una extensión significativa; esto no es inesperado ya que la dependencia con la composición de los coeficientes de fugacidad en el método de estados correspondientes, que también es importante en cálculos de equilibrio de fases, parte de la derivación de los parámetros pseudocríticos. Por tanto, un pequeño cambio en las reglas de mezclado o en los coeficientes de interacción binaria afecta a los cálculos de equilibrio líquido-vapor significativamente. Recíprocamente, los coeficientes de fugacidad dependen de la integral de la relación PVT de los fluidos de referencia. Por tanto, los cálculos de equilibrio líquido-vapor no serán fuertemente dependientes de la exactitud de la ecuación de estado usada. Realmente, cualquier pequeña inadecuación de la ecuación de estado puede ser compensada por medio de un ajuste de los coeficientes de interacción.

Aún cuando la exactitud de un cálculo VLE es determinado en gran medida por el modelo de mezclado, el efecto de la elección del fluido de referencia apropiado no es despreciable en todos los casos.

El método LKCS es incapaz de predecir adecuadamente las presiones de vapor de componente puro para sistemas conteniendo alcoholes debido al uso de Argón y n-octano como fluidos de referencia. Por tanto, el método falla también en la representación del punto de burbuja, independien-

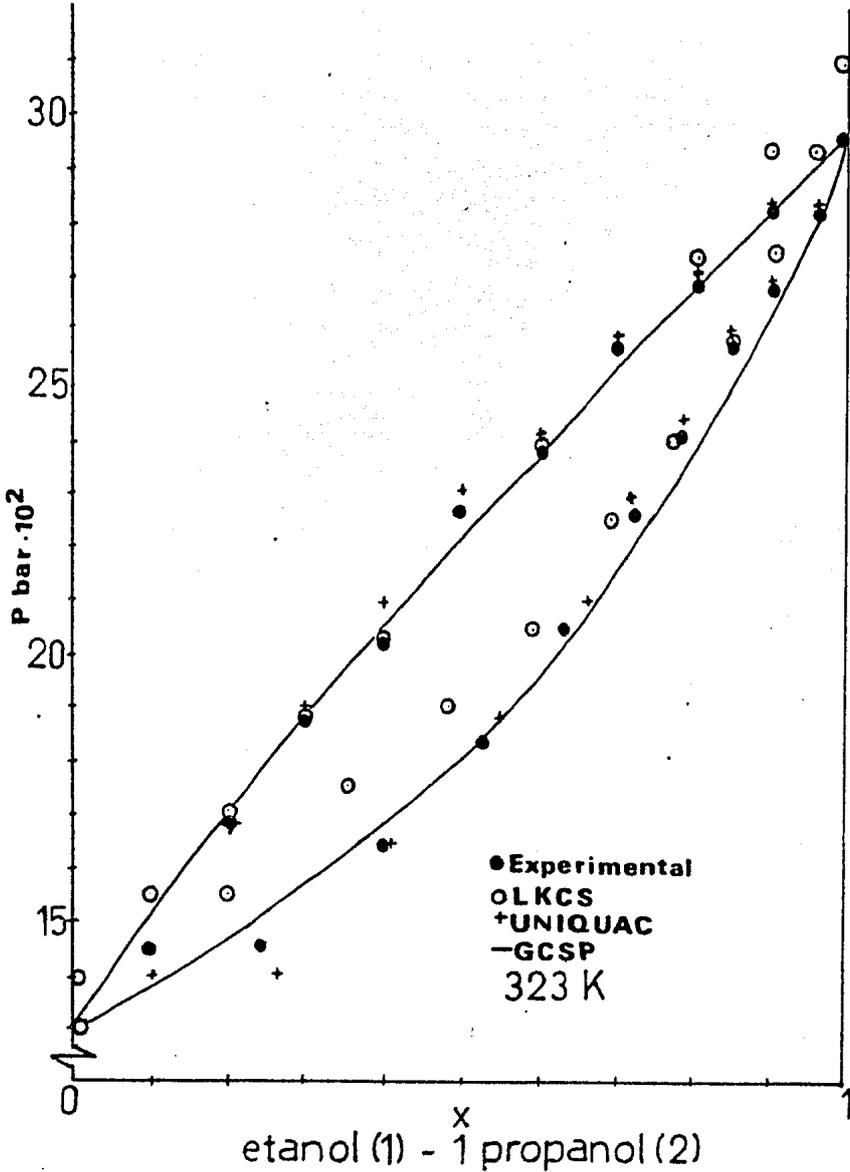


Figura 25. Comparación de los modelos de Lee-Kesler (LKCS) UNIQUAC y GCSP.

temente del modelo empleado. Por otro lado el modelo GCSP lleva a una correlación exitosa de los datos debido a que permite el empleo de fluidos de referencia adecuados a los componentes de la mezcla.

Por lo anterior, el modelo GCSP produce cálculos de equilibrio de fases adecuados para mezclas conteniendo moléculas tanto polares como no polares por el empleo de fluidos de referencia elegidos apropiadamente. Cálculos de precisión equivalente para una amplia variedad de mezclas que no son posibles con el método LKCS, o cualquier otro método de estados correspondientes con fluidos de referencia fijos, pueden lograrse con el método GCSP.

Comparación con modelos de coeficientes de actividad.

Los métodos para el cálculo de equilibrio líquido-vapor basados en el principio de estados correspondientes y el método de ecuación de estado son similares en que ambos usan las mismas ecuaciones de estado para calcular las fugacidades tanto en la fase vapor como en la líquida.

Otra forma de modelar el equilibrio líquido-vapor es el uso de modelos de coeficiente de actividad, tales como la teoría quásiquímica universal (UNIQAC) para la fase líquida, y una ecuación de estado para la fase vapor. Los métodos de coeficientes de actividad generalmente aplican a ELV a bajas presiones donde las correcciones por presión no son importantes.

La conclusión más importante resultante de la comparación del método GCSP con el UNIQAC, es que el primero, si se dan reglas de mezclado apropiadas y fluidos de referencia adecuados, puede usarse para correlacionar/predecir ELV para sistemas que hasta ahora han sido descritos usando modelos de coeficiente de actividad. En adición el GCSP puede usarse para calcular otras propiedades termodinámicas, mientras que los modelos de coeficientes de actividad pueden emplearse sólo para calcular fugacidades.

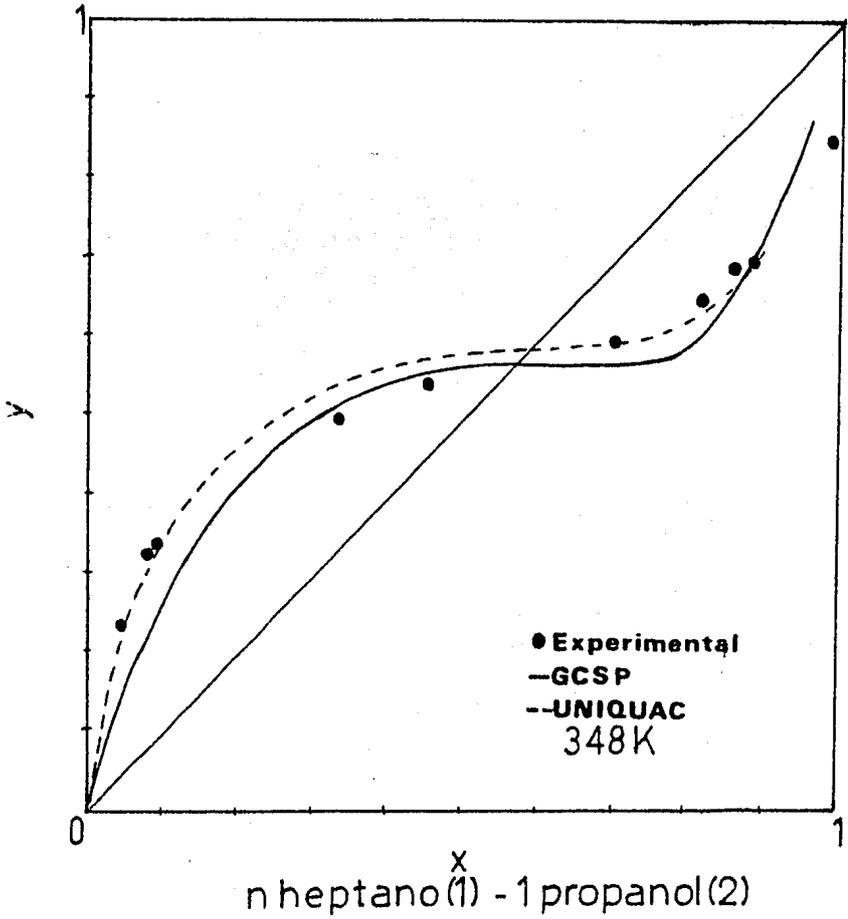


Figura 26. Comparación entre los modelos GCSP y UNIQUAC.

CONCLUSIONES.

Este trabajo acerca del equilibrio de fases, líquido-vapor, no ha hecho más que presentar una breve introducción a un tema muy amplio. La variedad de mezclas encontradas en la industria química es extremadamente grande, y, excepto para ecuaciones termodinámicas generales, no existen relaciones cuantitativas que se apliquen rigurosamente a todas ellas, o a una parte representativa.

Para cada mezcla es necesario construir un modelo matemático apropiado para representar sus propiedades. Siempre que sea posible, tal método deberá estar basado en conceptos físicos, pero ya que nuestra comprensión de los fluidos es muy limitada, cualquier modelo que se emplee estará inevitablemente influenciado por el empirismo. Por tanto, la estrategia del ingeniero de proceso será el aclarar, más que ocultar, tal empirismo. Esto implica el uso de un punto de vista crítico, que sólo puede lograrse a través de la experiencia. Al concluir este trabajo, se ha encontrado pertinente aclarar algunos aspectos:

- 1) No esperar magia de la Termodinámica. Si se espera contar con resultados confiables, se requerirán datos experimentales. Los datos requeridos no necesariamente deben ser para el sistema de interés particular; algunas veces pueden ser de estudios experimentales acerca de sistemas similares, y quizá representados por alguna correlación apropiada. Sólo en muy pocos casos pueden encontrarse propiedades termodinámicas de la mezcla a partir de datos de componente puro solamente.

- 2) Las correlaciones proveen una ruta rápida, pero deben ser el último recurso y no el primero. La primer etapa debe ser siempre la de obtener datos experimentales adecuados, ya sea de la literatura o a partir del laboratorio. No se debe rechazar la posibilidad de obtener sus propios datos experimentales. El trabajo de laboratorio es mucho más tedioso que pulsar un botón en una computadora pero, al menos en algunos casos, se puede ahorrar tiempo haciendo algunas mediciones en lugar de una multitud de cálculos. Un pequeño laboratorio con unos pocos instrumentos analíticos (especialmente un cromatógrafo o un simple aparato de punto de ebullición) puede con frecuencia ahorrar tiempo y dinero.
- 3) Siempre es mejor obtener unos pocos y bien escogidos datos experimentales que obtener demasiados de ellos, pero de dudosa calidad y relevancia. ¡Cuidado con la estadística! que debe ser el último refugio de un experimentador pobre.
- 4) Acoger los datos publicados con algún escepticismo. Muchos datos experimentales son de gran calidad, pero otros no. Debido a que un número es reportado por alguien e impreso por otra persona, no puede suponerse que tal número debe ser necesariamente correcto.
- 5) Cuando se elija un modelo matemático para representar las propiedades de una mezcla, se debe dar preferencia a aquél que tenga una más fuerte base física.
- 6) Búsquese la simplicidad; téngase cuidado de los modelos con muchos parámetros ajustables. Cuando tales modelos son empleados para efectos

tuar extrapolaciones sobre todo para regiones diferentes a aquellas para las cuales han sido evaluadas las constantes, ya que pueden obtenerse resultados altamente erróneos.

- 7) En la reducción de datos experimentales, mantenga en su mente la probable incertidumbre de los datos. Siempre que sea posible, de mayor peso a aquellos datos de los cuales se tenga razón para creer que son más adecuados.
- 8) Cuando se emplee una correlación, se deberá estar seguro de sus limitaciones. La extrapolación fuera de su dominio de validez puede llevar a un gran error.
- 9) Nunca se impresione por los resultados calculados sólo por el hecho de que provienen de una computadora. La virtud de una computadora es su velocidad, no su inteligencia.
- 10) Mantener la perspectiva. Hacerse siempre la pregunta: ¿Es este resultado razonable? ¿Otros sistemas similares se comportan así?. Si no se cuenta con la experiencia suficiente, ayúdese de alguien que la tenga. El equilibrio de fases en mezclas fluidas no es nada simple. No se dude en pedir consejo.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. ABRAMS, D.S., y J.M. Prausnitz, *AIChE J.*, 21, (1), 116, (1975)
2. ADLER, S.B., C.E. Spencer, H. Oskardesh, y C.M. Kuo. *ACS Sym. Series 60*, 150, (1977).
3. ALDER, B.J., D.A. Young y M.A. Mark. *J. Chem. Phys.* 56, (6), 3013, (1972).
4. ANDERSON, T.E. y J.M. Prausnitz. *IEC Proc. Des. Dev.* 17, (4), 553, (1978).
5. BALZHISER, R.E., M.R. Samuels y J.D. Eliassen. Termodinámica Química para Ingenieros. Prentice-Hall International. España, 1974.
6. BARNER, H.E., R.L. Pigford, y W.C. Schreiner. *Proc. API*.
7. BENEDICT, M., B. Webb y L. Rubin *J. Chem. Phys.* 8, 334. (1940).
8. BENEDICT, M., B. Webb y L. Rubin *J. Chem. Eng. Prog.* 47, (9), 449 (1951).
9. BERET, S. y J.M. Prausnitz, *AIChE J.*, 21, (6) 1123, (1975).
10. BERTHELOT, D., *J. Phys.* 8, 263, (1899).
11. BOUBLICK, T., V. Fried., E. Hála., The Vapour Pressures of Pure Substances. Elsevier Amsterdam, 1973.
12. BRANDANI, V., G. DiGiacoma, P.V. Foscolo *IEC Proc. Des. Dev.* 19, 179, (1980).
13. BRUIN, S. *IEC Fund.* 9, 305, (1970).
14. BRUIN, S., J.M. Prausnitz. *IEC Proc. Des. Dev.* 10, 562, (1971).
15. CALADO, J.C., L.A. Staveley. *Fluid Phase Equilibria*, 3, 153, (1979).
16. CARNAHAN, N.F., K.E. Starling. *AIChE J.* 18, 1184, (1972)
17. CHAO, K.C., *Fluid Phase Equilibria* 10, 201, (1983).
18. CHAO, K.C., J.D. Seader. *AIChE J.* 6, (2), 214, (1960).

19. CHAO, K.C., J.D. Seader. *AIChE J.* 7, (4), 598, (1961).
20. CHEUNG, H., E.H. Zander. *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 64, (88), 34, (1968).
21. CHIEN, C.H., R.A. Greenkorn, K.C., Chao. *AIChE J.* 29, (4), 560 (1983).
22. CLAUDIUS, R. *Ann. Phys. Chem.* IX, 337, (1881).
23. DE SANTIS, R., G.J. Breedveld, J.M. Prausnitz. *IEC Proc. Des. Dev.* 13, 374, (1974).
24. DERR, E.L., M. Papadopoulos. *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2285, (1919).
25. DINGRANI, J.G., G. Thodos. *Can J. Chem. Eng.* 53, 317, (1975).
26. DONOHUE, M.D., J.M. Prausnitz. *AIChE J.* 24, 849, (1978).
27. DYMOND, J.H., E.B. Smith. The virial Coefficients of pure gases and mixtures.
Clarendon Press
Oxford, 1980
28. EDWARDS, T.J., G. Maurer, J. Newman, J.M. Prausnitz. *AIChE J.* 21, 248, (1975).
29. EL-TWATY, A., J.M. Prausnitz. *Chem. Eng. Sci.* 35, 1765, (1980)
30. FABRIES, J.F., H. Renon. *AIChE J.* 21, 735, (1975)
31. FREDENSLUND, A., J. Gmehling, M.L. Michelsen, P. Rasmussen. *IEC Proc. Des. Dev.* 16, (4), 450, (1977).
32. FREDENSLUND, A., R.L. Jones, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 21, (6) 1006, (1975).
33. FREDUNSLUND, A., P. Rasmussen, M.L. Michelsen. *Chem. Eng. Commun.* 4, 485, (1980).
34. FULLER, G.G. *IEC Fund.* 15, 254, (1976).
35. FUNK, E.W., J.M. Prausnitz. *IEC* 62, (9), 8, (1970).
36. GMEHLING, J., T.F. Anderson, J.M. Prausnitz. *Chem. Eng. Sci.* 34, 951, (1974).
37. GMEHLING, J., D.D. Liu, J.M. Prausnitz. *IEC Fund.* 17, 269, (1978).
38. GMEHLING, J., U. Onken. Vapor-liquid equilibrium data collection.
DECHEMA Chemistry Data Series.
Frankfurt, 1977.

39. GRABOSKI, M.S., T.E. Daubert. IEC Proc. Des. Dev. 17, (4), 443, (1978).
40. GRABOSKI, M.S., T.E. Daubert. IEC Proc. Des. Dev. 17, (4), 448, (1978).
41. GRABOSKI, M.S., T.E. Daubert IEC Proc. Des. Dev. 18, (2), 300, (1979).
42. GRAYSON, H.G., C.W. Streed. Vapor-liquid equilibria for High Temperature, High Pressure Hydrogen-Hydrocarbon Systems
Paper 20-PD7, 169 Sixth World Petroleum conference Germany, June, 1963.
43. HARMENS, A., H. Knapp. IEC Fund. 19, 291, (1980).
44. HAYDEN, J.G., J.P. O'Connell. IEC Proc. Des. Dev. 14, 209, (1975).
45. HAYDEN, J.F., J.P. O'Connell. IEC Proc. Des. Dev. 14, 221, (1975).
46. HILDEBRAND, J.H., R.L. Scott. Regular Solutions
Prentice-Hall International, Englewood Cliffs
New Jersey, 1962.
47. HIRANUMA, M., K. Honma. IEC Fund. 20, 25, (1981).
48. HOUGEN, O.A., K.M. Watson y K. Ragatz. Chemical Process Principles. Part. II Thermodynamics.
John Wiley & Sons. 2a. ed.
U.S.A. 1959.
49. HURON, M.J., J. Vidal. Fluid Phase Equilibria 3, 255, (1979).
50. JENKINS, J.D., M. Gibbson-Robinson. Chem, Eng. Sci. 32, 931, (1977).
51. JOFFE, J. IEC Fund. 15, 298, (1976).
52. KOJIMA, K., K. Tochigi. Vapor-liquid equilibria by the ASOG Method.
Kodansha -Elsevier
Japan, 1979
53. KOLASINKA, G., R.A.S. Moorwood, H. Wenzel. Fluid Phase Equilibria 13, 121, (1983).
54. LADURELLI, A.J., C.H. Eon, G. Guiochon. IEC Fund. 14, 191, (1975).
55. LEE, L.L., T.H. Chung, K.E. Starling. Fluid Phase Equilibria, 12, 105, (1983).
56. LEE, B.I., J.H. Erbar, W.C. Edmister. AIChE J. 19, (2), 349, (1973).

57. LEE, B.I., M.G. Kesler. *AIChE J.* 51, (3), 510, (1975).
58. LEWIS, G.N., M. Randall, K.S. Pitzer, L. Brewer. Thermodynamics 2nd ed. Mc Graw Hill Book Co. New York, 1961
59. LIELMENZ, J., S.K. Howell, H.D. Campbell. *Chem. Eng. Sci.* 38, (8), 1281, (1983).
60. LIU, D.D., J.M. Prausnitz. *J. Appl. Poly. Sci.* 24, 725, (1979)
61. LYCKMAN, E.W., C.A. Eckert, J.M. Prausnitz. *Chem. Eng. Sci.* 20, 685, (1965).
62. MARINA, J.M. P. Tassios. *IEC Proc. Des. Dev.* 12, 67, (1973).
63. MARTIN, J.J. *IEC* 59, 35, (1967).
64. MARTIN, J.J. *IEC Fund.* 18, (2), 81, (1979).
65. MATHIAS, P. *IEC Proc. Des. Dev.* 22, 385, (1983).
66. MAURER, G., J.M. Prausnitz. *Fluid Phase Equilibria*, 2, 91, (1978).
67. MEISSNER, H.P., C.L. Kusik. *AIChE J.* 18, 294, (1972).
68. MEISSNER, H.P., J.W. Tester. *IEC Proc. Des. Dev.* 11, 128, (1972).
69. MORBIDELLI, M., S. Carrá, *AIChE J.* 27, (4), 673, (1981).
70. NAGATA, I. *Fluid Phase Equilibria* 1, 93, (1977).
71. NAGATA I, errata. *Fluid Phase Equilibria* 3, 84, (1979).
72. NAGATA I, H., Kita, Y, Nakamiya. *Fluid Phase Equilibria* 1, 267, (1978).
73. NITTA, T., E.A. Turek, R.A. Greenkorn, K.C. Chao. *AIChE J.* 23, 144, (1977).
74. NOTHNAGEL, K.H., D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, *IEC Proc. Des. Dev.* 12, 25, (1973).
75. OELLRICH, L., U. Plocker, J.M. Prausnitz, H. Knapp. *Int. Chem. Eng.* 21, (1), 1, (1981).
76. OISHI, T., J.M. Prausnitz. *IEC Proc. Des. Dev.* 17, 333, (1978).
77. ONNES, H.K., *Commun. Phys. Lab. Leiden, Holland*, 71, (1901).
78. ORYE, R.J. *IEC Proc. Des. Dev.* 8, 579, (1969).

79. PALMER, D.A. Chem Eng. June 9, 80, (1975).
80. PATEL, N.C., A.S. Teja. Che. Eng. Sci. 37, (3), 463, (1982).
81. PATINO-LEAL, H., P.M. Reilly. AIChE J. 28, (4), 580, (1982).
82. PENG, D.Y., D.B. Robinson, IEC Fund. 15, 59, (1976).
83. PENG, D.Y., D.B. Robinson. AIChE J. 23, 137, (1977).
84. PERRY, H. C.H. Chilton. Chemical Engineer's Handbook.
Mc Graw-Hill Book Co
New York, 1974
85. PIEROTTI, G.J., C.H. Deal, E.L. Derr. IEC 51, 95, (1959).
86. PLOCKER, U., H. Knapp, J.M. Prausnitz, IEC Proc. Des. Dev. 17,
324, (1978).
87. PRAUSNITZ, J.M. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria.
Prentice-Hall
U.S.A., 1969
88. PRAUSNITZ, J.M. Computer Calculations for Multicomponent Vapor-liquid
Equilibria.
Prentice-Hall
U.S.A., 1980
89. PRAUSNITZ, J.M. Trans. I. Chem. Eng. 59, 3, (1981).
90. PRAUSNITZ, J.M., W.C. Edmister, K.C. Chao. AIChE J. 6, 214, (1960).
91. PRESTON, G.T., J.M. Prausnitz. IEC Proc. Des. Dev. 9: 264, (1970)
92. PRIGOGINE, I., R. Defay. Chemical Thermodynamics.
Longmans Green
London, 1954
93. REDLICH, O., E.L. Derr, G.J. Pierotti. J. Am. Chem. Soc. 81,
225, (1959).
94. REDLICH, O., J.N.S. Kwong. Chem. Rev. 44, 233, (1949)
95. REID, R.C., T.K. Sherwood, J.M. Prausnitz. The Properties of Gases
and Liquids.
Mc Graw-Hill, 3a. ed.
U.S.A., 1977
96. RENON, H., J.M. Prausnitz. AIChE J. 14, 135, (1968).

97. ROBINSON, D.B., K.C. Chao. IEC Proc. Des. Dev. 10, (2), 221, (1971).
98. ROBINSON, D.B., D-Y Peng. H.J. Ng. ACS Symp Series 60, 200, (1977).
99. ROWLISON, J.S. Nature, 244, 5416, 414, (1978).
100. RUZICKA, Jr., A. Fredenslund, P. Rasmussen. IEC Proc. Des. Dev. 22, 49, (1983).
101. SCHMIDT, G., H. Wenzel. Chem. Eng. Sci. 35, 1503, (1980).
102. SCHOTTE, W. Chem. Eng. Sci. 39, (1), 190, (1984).
103. SCHREIBER, L.B., C.A. Eckert. IEC Proc, Des. Dev. 10, 572, (1971).
104. SILVERMANN, N., D. Tassios. IEC Proc. Des. Dev. 23, 586, (1984).
105. SKJØLD-JØRGENSEN, S., B. Koibe, J. Gmehling, P. Rasmussen. IEC Proc. Des. Dev. 18, (4), 714, (1979).
106. SMITH, J.M., H.C. Van Ness. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics.
Mc Graw-Hill 3a. ed.
Japan, 1975.
107. SOAVE, G. Chem. Eng. Sci. 27, 197, (1972).
108. SOAVE G. Chem. Eng. Sci. 39, (2), 357, (1984).
109. SØRENSEN, J.M. W. Artl. Liquid-liquid equilibrium data collection. Dechema Chemistry Data Series.
Frankfurt, 1979.
110. STARLING, K.E., M.S. Han. Hyd. Proc. 51, (5), 129, (1972).
111. STARLING, K.E., M.S. Han. Hyd. Proc. 51, (6), 107, (1972).
112. STROBRIDGE, T.R. National Bureau of Standar Technologies. Note 129, (1962).
113. TAMIR, A., J. Winsniak. Chem. Eng. Sci. 33, 651, (1978).
114. TASSIOS, D. AIChE J. 17, (6), 1367, (1971).
115. TOCHIGI, K., B.C.-Y Lu, K. Ochi, K. Kojima. AIChE J. 27, (6), 1022, (1981).
116. TSONOPOULOS, C., J.M. Prausnitz. Chem. Eng. J. 1, 243, (1970).
117. USDIN, E., J.C. Mc Auliffe. Chem. Eng. Sci. 31, 1077, (1976).
118. VAN NESS, H.C., F. Petersen, P. Rasmussen. AIChE J., 24, 20, (1978).

119. VERA, J.H., S.G. Sayegh, G.A. Ratcliff. Fluid Phase Equilibria 2, 91, (1978).
120. VETERE, A. Chem. Eng. Sci. 38, (8), 1281, (1983).
121. VIDAL, J. Chem. Eng. Sci. 33, 787, (1978).
122. WENZEL, H.W. Rupp. Third International Symposium on Distillation. London, Inst. Chem. Symp. Series, N^o. 56.
123. WHITING, W.B., J.M. Prausnitz Fluid Phase Equilibria 9, 119, (1982).
124. WILSON, G.M. J. Am.Chem. Soc. 86, (1), 127, (1964).
125. WILSON, G.M., ACS Symp. Series 60,
126. WISNIAK, J., A. Tamir. -J. Chem. Eng. Prog. 49, 218, (1953).
127. WICHTERLE, I., J. Linek, E. Hála. Vapour-liquid equilibrium data.
Suplement 1, 1976.
Suplement 2, 1979
Elsevier.
128. WICHTERLE, P. Uchytil. Fluid Phase Equilibria 16,127, (1984).
129. WOHL, K. Chem. Eng. Prog. 49, 218, (1953).
130. WOHL, K. Trans. AIChE 42, 215, (1946).
131. WON, K.W. 69 th Annual AIChE Meeting. Chicago, III. Nov. 1976.
132. WONG, J.M., F.P. Johnston. IEC Fund. 23, 320, (1984).
133. WONG, J.M., S.I. Sandler, A. Teja IEC Fund. 23, 38, (1984).
134. WONG, J.M., S.I. Sandler, A. Teja. IEC Fund. 23, 45, (1984).
135. WONG, K.F., C.A. Eckert. IEC. Fund. 10, 20, (1971).
136. WORMALD, C.J. National Bureau of Standards Symposium
Washington, D.C., 1979.

APENDICE
TABLAS DE PARAMETROS

TABLA A-1. Parámetros de la ecuación de Teju-Patel. (β_c , F, C, η)

Nº	Componente	β_c	F	C*	η^*
1	Argón	0.328	0.450751	0.524130	0.895275
2	Nitrógeno	0.329	0.516798	0.673567	0.805805
3	Oxígeno	0.327	0.487035	0.545990	0.935180
4	Metano	0.324	0.455336	0.526324	0.904570
5	Etano	0.317	0.561567	0.708265	0.800910
6	Etileno	0.318	0.554369	0.642236	0.889410
7	Propano	0.317	0.648049	0.763276	0.860655
8	Propileno	0.324	0.661305	0.750739	0.898305
9	Acetileno	0.310	0.664179	0.659602	1.013775
10	n-Butano	0.309	0.678389	0.831715	0.816840
11	i-Butano	0.315	0.683133	0.775633	0.896125
12	i-Buteno	0.315	0.696423	0.742573	0.958385
13	n-Pentano	0.308	0.746470	0.851904	0.882260
14	i-Pentano	0.314	0.741095	0.854607	0.875455
15	n-Hexano	0.305	0.801605	0.868501	0.934715
16	n-Heptano	0.305	0.868856	0.890894	0.992105
17	n-Octano	0.301	0.918544	1.057580	0.861175
18	n-Nonano	0.301	0.982750	1.247160	0.759605
19	n-Decano	0.297	1.021919	1.299741	0.755210
20	n-Undecano	0.297	1.080416	1.291079	0.809660
21	n-Dodecano	0.294	1.115585	1.339256	0.802980
22	n-Tridecano	0.295	1.179982	1.319188	0.869635
23	n-Tetradecano	0.291	1.188785	1.427823	0.798090
24	n-Heptadecano	0.283	1.297054	1.354358	0.935665
25	n-Octadecano	0.276	1.276058	1.538739	0.791235
26	n-Eicosano	0.277	1.409671	1.741225	0.763255
27	Dióxido de carbono	0.309	0.707727	0.865847	0.816080
28	Monóxido de carbono	0.328	0.535060	0.678260	0.799145
29	Dióxido de azufre	0.307	0.754966	0.871496	0.871745
30	Sulfuro de hidrógeno	0.320	0.583165	0.855553	0.889085
31	Agua	0.269	0.689803	0.987468	0.680260
32	Amoníaco	0.282	0.627090	1.425590	0.418730
33	Benceno	0.310	0.704657	0.880833	0.797500
34	Metanol	0.272	0.972708	0.939465	1.064985
35	Etanol	0.300	1.230395	1.221152	1.001250
36	Propan-1-ol	0.303	1.241347	1.806248	0.628465
37	Butan-1-ol	0.304	1.199787	3.503814	0.298255
38	Pentan-1-ol	0.311	1.242855	2.311893	0.384015

TABLA A-2. Valores de ξ_{ij} óptimos para la ecuación de Teja-Patel

Nº	Sistema	Temperatura, K	ξ_{ij}
1	Metano-Etano	250.0	0.995
2	Metano-n Butano	211.0	1.008
3	Metano-i Butano	311.0	0.986
4	Metano-n Pentano	273.0	0.980
5	Metano-n Hexano	373.2	0.990
6	Etano-Propano	277.6	0.996
7	Etano-Propileno	283.2	0.994
8	Etano-n Butano	310.4	0.999
9	Etano-n Pentano	311.0	1.001
10	Etano-n Heptano	366.5	1.015
11	Etileno-Metano	150.0	0.974
12	Etileno-Etano	255.4	0.982
13	Etileno-Propano	273.1	0.981
14	Etileno-n Butano	322.0	0.938
15	Propano-i Butano	299.8	0.987
16	Propano-n Pentano	361.0	0.987
17	Propano-i Pentano	373.2	0.979
18	Propileno-Propano	311.0	0.970
19	Propileno-1 Buteno	294.3	1.002
20	n Butano-n Decano	377.6	0.995
21	1 Buteno-n Butano	411.0	1.003
22	CO ₂ -Metano	241.5	0.907
23	CO ₂ -Etano	253.0	0.872
24	CO ₂ -Etileno	231.6	0.943
25	CO ₂ -Propano	294.3	0.869
26	CO ₂ -n Butano	273.2	0.891
27	CO ₂ -i Butano	311.0	0.873
28	CO ₂ -n Pentano	377.6	0.865
29	H ₂ S-Metano	277.6	0.920
30	H ₂ S-Etano	283.2	0.911
31	H ₂ S-i Butano	344.4	0.954
32	H ₂ S-n Heptano	311.0	0.947

TABLA A-3 Constantes universales para el modelo COR.

$B_0 = 0.20095$
 $B_1 = 0.019$
 $B_2 = -0.0632$

A_{nm}	m	1	2	3	4	5	6
n							
1		-9.04214	-125.11	525.415	-859.803	634.635	-167.336
2		-1.12517	548.709	-2566.20	4471.80	-3402.75	939.226
3		-0.809958	-838.503	4398.77	-8598.81	7409.90	-2365.34
4		-0.672378	438.785	-2482.01	5289.80	-5017.09	1784.58

TABLA A-4. Parámetros de la ecuación COR.

Substancia	T*,K	c	V ₀ ,cm ³ /mol
Metano	151.71	0	21.192
Etano	225.44	2.0	30.52
Propano	263.57	3.2	41.51
n-Butano	293.25	4.4	52.24
n-Pentano	315.61	5.6	63.10
n-Hexano	333.87	6.8	73.96
n-Octano	356.55	9.6	95.68
n-Decano	372.70	12.4	117.40
n-Hexadecano	409.17	19.36	184.38
Isobutano	286.27	3.8	52.70
Isopentano	311.11	5.2	63.00
Neo Pentano	297.54	4.5	63.85
Ciclohexano	375.98	4.92	63.00
Metilciclohexano	381.49	5.70	74.96
Ciclopentano	351.01	4.50	53.25
Etileno	211.00	1.7	27.30
Benceno	384.44	4.8	52.25
Tolueno	395.20	6.0	63.4
Nitrógeno	97.75	0.64	19.02
CO	106.09	0.20	19.00
CO ₂	205.52	5.2	19.00
H ₂ S	278.82	1.7	20.50

$$K = \text{cte de Boltzmann} = 1,38048 \times 10^{-23} \text{ J/}^\circ$$

TABLA A-5. Valores óptimos para k_{ij} en la ecuación COR.

Sistema	Temp. K	Presión, bar	k_{ij}
Metano-propano	266/361	7/99	0.053
Metano-neopentano	344/411	21/119	0.128
Metano-n decano	423/583	30/184	0.256
Metano-benceno	421/501	19/239	0.081
Etano-n heptano	339/450	31/84	0.101
n butano-n decano	311/511	1.7/48	0.077
benceno-ciclohexano	313/343	0.24/0.80	0.021
N ₂ -CO ₂	218/273	13/137	-0.032
N ₂ -n hexano	311/444	17/34	0.193
CO-n octano	463/533	6.8/54	0.224
CO ₂ - H ₂ S	273/353	20/80	0.071
CO ₂ - etano	223/283	6/62	0.102
CO ₂ -n decano	463/584	19/50	0.263
H ₂ S - etano	200/283	1.3/30	0.071

TABLA A-6. Parámetros de interacción binarios para la ecuación de Vetere.

SISTEMA	T,K	P(ata)	V _c	K _{ij} ⁽¹⁾	K _{ij} ⁽²⁾	K _{ij} ⁽³⁾
Nitrógeno-Metano	122/183	2.76/48.7	99.0	0.0	0.0	0.0
Metano- CO ₂	203/270	6.8 /84.1	94.06	0.1124	0.1162	0.1162
Nitrógeno-CO ₂	270	39.0/119.2	94.06	-0.4266	-0.3972	0.2589 (I)
Nitrógeno-n Butano	311.0	16.0/231.5	130*	-0.500	0.0147	2.000
Etano-n Decano	377.6	6.8 /102.1	480*	-1.100	-0.6651	-10.000
Etano-n Eicosano	333.2	25.0/60.0	600*	-4.2247	-4.7428	10.000

Metanol-agua	65/96°F	1.00	95*/48*	0.1193	0.3419	-0.0232
Metanol-agua	333.2	0.24/0.70	95*/48*	0.1519	0.4172	0.0366
Etanol-agua	323.2	0.14/0.29	105*/51*	0.4123	0.9149	0.5727
Metanol-etanol	339/350	1.00	95*/105*	0.2118	0.3284	0.3284
CO ₂ - agua	323.2	25/400	80.1*/80*	0.4465	0.6391	0.3896 (II)
CO ₂ - metanol	273.2	5/32.9	94/85*	0.3535	0.6718	0.0153
CO ₂ - metanol	313.2	5.7/76.0	94/100*	0.3535	0.6718	0.0153
Isobutanol-agua	363/379	1.00	245*/64*	1.7880	4.6955	10.0000
CO-metanol	293/323	1.00	93/95	-0.9000	0.8138	-6.6118
CO-etanol	315.0	10/100	93/96	-0.1000	0.6132	-0.6149
Hidrógeno-metanol	297/233	1.00	65/95	-2.0000	1.3928	-0.4622
Hidrógeno-etanol	253/298	1.00	65/105*	-2.4991	1.4227	0.7490
Hidrógeno-etanol	305.0	20/100	65/96	2.8722	2.1954	-0.8401

(I): mezclas apolares

(II): mezclas polares

* : valores optimizados

v_c : volumen crítico del componente subcrítico

Tabla A-7. Parámetros de componente puro. Ecuación de Vetere

Componente	a	a ₁	b	k	k ₁	k ₂	m	n
Hidrógeno	385.448	1077.236	0.11247E16	0.01299	-0.00451	0.01104	2.5481	9.000
Nitrógeno	2108.191	4655.589	0.70910E15	0.00287	-0.00270	-0.00276	2.4660	7.900
Metano	3318.320	8529.720	0.23328E15	0.00184	-0.00176	-0.00510	2.4951	7.469
Etano	9172.290	23348.900	0.19159E20	0.00134	-0.00090	-0.00800	2.4380	9.800
	5372.290*							
n Butano	26725.900	69968.700	0.65117E19	0.00121	-0.00033	-0.00663	2.3850	8.600
n Decano	158583.175	494847.621	0.31956E23	0.00150	0.00075	-0.00100	2.3216	9.000
n Eicosano	298646.949	547348.603	0.27688E24	0.00065	-0.00035	0.00000	2.2492	9.000
Monóxido de								
Carbono	2403.210	5470.750	0.41871E16	0.00302	-0.00207	-0.00841	2.4611	8.700
Dióxido de								
Carbono	7049.580	11719.500	0.10758E16	0.00161	-0.00063	-0.00191	2.3727	8.019
Agua	9043.043	11009.897	0.22600E15	0.00070	-0.00038	-0.00100	2.3491	9.000
Metanol	22695.066	35992.431	0.22090E16	0.00150	0.00042	-0.00100	2.3088	7.000
Etanol	31275.600	60251.700	0.22600E15	0.00150	0.00044	-0.00100	2.3250	8.000
Isobutanol	54085.397	62372.635	0.20000E15	0.00090	-0.00059	0.00000	2.2277	7.000

* valor optimizado por correlación del sistema binario con n-decano y n-eicosano

TABLA A-8. Parámetros para la ecuación de Mathias

Solvente	k_a°	k_b°	k_b^I	rango de Temperatura, K	P máx. atm.
I. Sistemas conteniendo H ₂					
Metano		0.0335	0.0	91-117	125
Etano		0.0230	0.0	103-283	545
Propano		0.0071	0.0	88-297	545
m-butano		0.2770	0.8701	328-394	167
n-hexano		0.1998	0.5849	278-478	681
n-octano		0.7840	1.7775	463-543	149
Benceno		0.4451	1.0722	433-533	176
Tetralina		0.2547	0.6100	463-662	250
Difenilmetano		0.1378	0.3338	463-702	250
m-cresol		0.2142	0.4534	462-662	250
1-metilnaftaleno		0.1495	0.3574	462-702	250
m-xileno		0.4095	0.9475	462-582	250
Quinolina		0.1241	0.2495	463-702	250
n-decano		0.3685	0.8204	462-583	252
Bicilohexil		0.2526	0.5511	462-702	250
Tolueno		0.4295	1.0140	462-575	250
Agua		0.5065	0.8450	273-373	1000
Amoniaco		0.0640	0.1779	273-373	1000
Metanol		0.2561	0.4677	294-413	300
II Sistemas conteniendo agua					
Hidrógeno	0	0.5063	-0.8450	273-373	1000
Nitrógeno	0	0.4225	-0.6950	323-573	300
Metano	0	0.3849	-0.8391	298-444	444
Etano	0	0.3643	-0.9056	311-444	343
Oxígeno	0	0.4369	-1.0460	273-313	1.0
Metanol	-0.0218	0.1494	-0.02474	298-373	3.0
Etanol	0.0079	0.1354	-0.0703	313-623	183.0

TABLA A-9. Constantes para la ecuación ASOG. A_{ij}

i \ j	-CH ₂ -	-OH	Benceno (=CH-)	Acido (-COOH)	Anhídrido (-COO-)
CH ₂	1,0	0,305	0,734	1,1333	0,7703
OH ^c	0,0147	1,0	0,045	0,1960	
Benceno	1,24	0,534	1,0	1,1372	0,9841
Acido	0,0340	2,3518	0,0442	1,0	0,6205
Anhídrido	0,0249		0,1876	0,5369	1,0

TABLA A-10. Parámetros de componente puro. ASOG

	Constantes de presión de vapor			Gpos.	Grupos de interacción				
	A	B	C		CH ₂	OH	Ben	Ac	Anh
Acido ac.	7,18807	1416,7	211,	2	1			1	
Anh acet.	8,071176	2012,3234	248,6623	4	2				1
Benceno*	11578,36	-11,4833	50,3957	6			6		
Ac.benzoico*	19426,496	-8,4536	45,336	7			6	1	
n butanol	9,067429	2295,0611	254,2902	5	4	1			
o-cresol	6,97943	1479,400	170,00	8	1	1	6		
ciclohex*	11042,68	-10,7089	47,3076	6	6				
etanol	8,708844	1935,1248	253,426	3	2	1			
etilbenc	6,95719	1424,2550	213,206	8	2		6		
ac. fórmico	7,65788	1750,5992	265,5058	1				1	
n octano	6,92374	1355,126	209,517	8	8				
fenol	8,232267	2251,7779	239,831	7		1	6		
ac ftálico	-	-	-	8			6	2	
anh ftál.*	19270,926	-10,7695	51,6957	8			6		2
ac propion	8,320101	2140,4889	252,8768	3	2			1	
tolueno	6,95464	1344,800	219,482	7	1		6		
ac o-toluic*	20789,480	-9,2081	48,8644	8	1		6	1	
agua	7,96681	1668,21	228,0	1		1,4			

$$* \ln P \text{ (atm)} = - \frac{A}{RT} + \frac{B}{R} \ln T + C$$

las demás constantes son para la ecuación de Antoine:

$$\log P \text{ (mm Hg)} = A + \frac{B}{C + t \text{ (}^\circ\text{C)}}$$

TABLA A-11. Parámetros de interacción de grupos b_{1k} y b_{k1} , k para ASOC,
 (Rango de temperaturas: 303,15 a 423,15 K)

	CH ₂	C=C	ArCH	CyCH	H ₂ O	OH	CO	COO	CN	CCl ₃	CCl ₄
CH ₂	0	4161,7	132,1	2,5	399,8	1452,6	199,7	381,8	237,6	481,2	563,2
C=C	-450,0	0	-79,5	*	*	-7,9	-74,9	629,7	7,5	65,4	92,2
ArCH	-88,8	317,0	0	45,7	*	357,9	156,1	522,0	120,0	509,0	553,0
CyCH	-2,0	*	-21,4	0	*	10705,0	211,5	*	*	370,0	*
H ₂ O	1114,9	*	*	*	0	-338,3	231,7	493,1	*	*	*
OH	1421,5	1458,7	1030,9	1267,8	810,3	0	477,9	850,5	816,1	1443,8	1741,7
CO	231,4	486,6	39,1	185,4	102,5	-138,3	0	416,0	26,4	407,3	227,4
COO	-118,4	-139,3	-337,9	*	62,4	-309,0	-283,0	0	*	322,5	168,2
CN	367,1	515,3	197,4	*	*	-166,1	-38,5	*	0	*	829,7
CCl ₃	-446,0	279,5	-516,9	-333,2	*	-312,0	-388,6	-284,2	*	0	92,9
CCl ₄	-552,7	14468,0	-545,3	*	*	137,2	8822,9	7,1	-354,3	-78,2	0

* los datos no son adecuados o se carece de ellos

ArCH = carbono aromático

CyCH = cicloalcano

TABLA A12. Parámetros de área superficial y volumen de grupo. UNIFAC

Grupo N°	Subgrupo N°	Grupo o subgrupo	Nombre	R_k	Q_k
1	1A	CH_3	Grupo alcano final de cadena	0.9011	0.848
	1B	CH_2	grupo medio de cadena	0.6744	0.540
	1C	CH	grupo medio de cadena	0.4469	0.228
2		C=C	Grupo olefina, o olefina solamente	1.3454	1.176
3		ACH	Grupo carbono aromático	0.5313	0.400
4	4A	$ACCH_2$	Alcano-carbono aromático	1.0396	0.660
	4B	$ACCH_2$	Caso general	1.2663	0.968
		$ACCH_3$	Grupo tolueno		
5		COH	Gpo. alcohol, incluye CH_2 cercanos	1.2044	1.124
	5A	COH	caso general	1.4311	1.432
	5B	NCOH	metanol	0.9769	0.812
	5C	CHOH	Alcohol secundario		
6		H_2O	Agua	0.9200	1.400
7		ACOH	Gpo. alcohol-carbono aromático	0.8952	0.680
8		CO	Gpo. carbonilo	0.7713	0.640
9		CHO	Gpo. Aldehído	0.9980	0.948
10		COO	Grupo éster	1.0020	0.880
11		O	Grupo éter	0.2439	0.240

Grupo N°	Subgrupo N°	Grupo o	Nombre	R _k	Q _k	
12		CNI ₂	Grupo amina primaria, incluye CH ₃ , cercanos			
	12A 12B	CNI ₂ MCNI ₂	Caso general Metilamina	1.3692 1.5959	1.236 1.544	
13		NI	Gpo. amina secundaria	0.5326	0.396	
14		ACNI ₂	Gpo. amina-carbono aromático	1.0600	0.816	
15		CCN	Gpo. nitrilo, incluye CH ₃ cercanos			
	15A 15B	MCCN CCN	Acetonitrilo Caso general	1.8701 1.6434	1.724 1.416	
16		Cl	Grupo cloruro			
	16A 16B	Cl-1 Cl-2	Cl en carbono final Cl en carbono medio	0.7660 0.8069	0.720 0.728	
17		CHCl ₂	Grupo dicloruro, final	2.0672	1.684	
18		ACCl	Grupo cloruro-carbono aromático	1.1562	0.844	
Grupos adicionales, 1979						
		OH		R _k 1.0000	Q _k 1.200	ejemplo 2-butanol
		CCl		1.0060	0.724	2-cloro-2-metilpropano
		(C) ₃ N				
		CH ₃ N		1.187	0.940	trimetilamina
		CH ₂ N		0.9598	0.632	triethylamina
		HCOO				
		HCOO		1.242	1.188	etil formato
		I		1.264	0.992	yodo etano
		B _r		0.9492	0.832	bromoetano, bromobenceno
		CH ₂ SH		1.877	1.676	metanotiol
		furfural		3.168	2.484	furfural
		piridina				

Grupo N°	Subgrupo N°	Grupo o	Nombre	R _k	Q _k	
12		CNH ₂	Grupo amina primaria, incluye CH ₂ cercanos			
	12A 12B	CNH ₂ NCNH ₂	Caso general Metilamina	1.3692 1.5959	1.236 1.544	
13		NI	Gpo. amina secundaria	0.5326	0.396	
14		ACNH ₂	Gpo. amina-carbono aromático	1.0600	0.816	
15		CCN	Gpo. nitrilo, incluye CH ₂ cercanos			
	15A 15B	MCCN CCN	Acetonitrilo Caso general	1.8701 1.6434	1.724 1.416	
16		Cl	Grupo cloruro			
	16A 16B	Cl-1 Cl-2	Cl en carbono final Cl en carbono medio	0.7660 0.8069	0.720 0.728	
17		CHCl ₂	Grupo dicloruro, final	2.0672	1.684	
18		ACCl	Grupo cloruro-carbono aromático	1.1562	0.844	
Grupos adicionales, 1979				R _k	Q _k	ejemplo
		OH		1.0000	1.200	2-butanol
		CCl		1.0060	0.724	2-cloro-2-metilpropano
		(C) ₃ N				
		CH ₂ N		1.187	0.940	trimetilamina
		CH ₃ N		0.9598	0.632	triethylamina
		HCOO				
		HCOO		1.242	1.188	etil formato
		I		1.264	0.992	yodo etano
		B _r		0.9492	0.832	bromoetano, bromobenceno
		Cl ₂ SH		1.877	1.676	metanotiol
		furfural		3.168	2.484	furfural
		piridina				

Grupos adicionales, 1979.

	R_k	Q_k	ejemplo
C_2H_5N	2.9993	2.113	piridina
C_2H_4N	2.8332	1.833	3-metilpiridina
C_2H_3N	2.667	1.553	2,3-dimetilpiridina
DOH_3			
$(CH_2OH)_2$	2.4088	2.248	1,2-etanodiol
CH_2SH	1.651	1.368	etanotiol

TABLA A-13. Parámetros de interacción UNIFAC. a_{mn} , K

		1 Cl ₂	2 C=C	3 ACH	4 ACCH ₂	5 OH
1	Cl ₂	0	-200.0	61.13	76.50	986.5
2	C=C	2520	0	340.7	4102	693.9
3	ACH	-11.12	-94.78	0	167.0	636.1
4	ACCH ₂	-69.70	-269.7	-146.8	0	803.2
5	OH	156.5	8694	89.60	25.82	0
6	Cl ₂ OH	16.51	-52.39	-50.00	-44.50	249.1
7	H ₂ O	300.0*	692.7*	362.3	377.6	-229.1
8	ACOH	311.0	n.a.	2043	6245	-533.0
9	CH ₂ CO	26.76	-82.92	140.1	365.8	164.5
10	CHO	505.7	n.a.	n.a.	n.a.	-404.8
11	COOC	114.8	n.a.	85.84	-170.0	245.4
12	Cl ₂ O	83.36	76.44	52.13	65.69	237.7
13	CN ₂	-30.48	79.40	-44.85	n.a.	-164.0
14	CNH	65.33	-41.32	-22.31	223.0	-150.0
15	ACNH ₂	5339	n.a.	650.4	979.8*	529.0
16	CCN	24.82*	34.78*	-22.97	-138.4	185.4
17	COOH	315.3	349.2	62.32	268.2	-151.0
18	CCl	91.46	-24.36	4.680	122.9	562.2
19	CCl ₂	34.01	-52.71	n.a.	n.a.	747.7
20	CCl ₃	36.70	-185.1	288.5	33.61	742.1
21	CCl ₄	-78.45	-293.7	-4.700	134.7	856.3
22	ACCl	-141.3	n.a.	-237.7	375.5	246.9
23	CNO ₂	-32.69	-49.92	10.38	-97.05	341.7
24	ACNO ₂	5541	n.a.	1825	n.a.	n.a.
25	CS ₂	-52.65*	16.62	21.50*	40.68	823.5
26	(C) ₃ N	-83.98	-188.0	-223.9	n.a.	28.60
27	HCOO	90.49	n.a.	n.a.	n.a.	191.2
28	I	128.0	n.a.	58.68	n.a.	501.3
29	Br	-31.52	n.a.	155.6	291.1	721.9
30	Cl ₂ SH	-7.481	n.a.	28.41	n.a.	461.6
31	CCOH	-87.93	121.5	-64.13	-99.38	n.a.
32	furfural	-25.31	n.a.	157.3	404.3	521.6
33	pyridine	-101.6	n.a.	31.87	49.80	-132.3
34	DOH	140.0	n.a.	221.4	150.6	267.6

Continuación de la Tabla A-13

		6	7	8	9	10
		Cl ₂	C=C	ACl	ACCl ₂	Cl
1	Cl ₂	697.2	1318	2789	476.4	677.0
2	C=C	1509	634.2*	n.a.	524.5	n.a.
3	ACl	637.4	903.8	1397.0	25.77	n.a.
4	ACCl ₂	603.3	5695.0	726.3	-52.10	n.a.
5	OH	-137.1	353.5	286.3	84.00	441.8
6	Cl ₃ OH	0	-181.0	(n.a.)	23.39	306.4
7	H ₂ O	289.6	0	442.0	-195.4*	-257.3*
8	ACOH	(n.a.)	-540.6	0	n.a.	n.a.
9	Cl ₂ CO	108.7	472.5*	n.a.	0	-37.36
10	Cl ₂ O	-340.2	232.7*	n.a.	128.0	0
11	COOC	249.6	10000*	853.6	372.2	n.a.
12	Cl ₂ O	339.7	-314.7+*	n.a.	52.38	n.a.
13	CNCl ₂	-481.7	-330.4*	n.a.	n.a.	n.a.
14	CNH	-500.4	-448.2+*	n.a.	n.a.	n.a.
15	ACNCl ₂	(n.a.)	-339.5	n.a.	n.a.	n.a.
16	CCN	157.8*	242.8	n.a.	-287.5*	n.a.
17	COOH	1020	-66.17*	n.a.	-297.8	n.a.
18	CCl	529.0	698.2	n.a.	286.3	-47.51
19	CCl ₂	669.9	708.7	n.a.	423.2	n.a.
20	CCl ₃	649.1	826.8	n.a.	552.1	n.a.
21	CCl ₄	860.1	1201	1616	372.0	n.a.
22	ACCl	(n.a.)	920.4	n.a.	n.a.	n.a.
23	CNO ₂	252.6	417.9*	n.a.	-142.6	n.a.
24	ACNO ₂	n.a.	360.7	n.a.	n.a.	n.a.
25	CS ₂	914.2	1081	n.a.	303.7*	n.a.
26	(C) ₃ N	(n.a.)	-598.8+	n.a.	n.a.	n.a.
27	HCOO	155.7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
28	I	(n.a.)	n.a.	n.a.	138.0	n.a.
29	Br	(n.a.)	n.a.	n.a.	-142.6	n.a.
30	CH ₃ SH	382.8	n.a.	n.a.	160.6	n.a.
31	CCOH	127.4	60.81*	257.3	48.16	n.a.
32	furfural	(n.a.)	23.48	n.a.	317.5	n.a.
33	pyridine	-378.2	-332.9	-222.2	n.a.	n.a.
34	DOH	(n.a.)	n.a.	523.0	n.a.	n.a.

Continuación de la Tabla A-13

		11 COOC	12 Cl ₂ O	13 CNI ₂	14 CNI	15 ACNI ₂
1	CH ₂	232.1	251.5	391.5	255.7	1245
2	C=C	n.a.	289.3	396.0	273.6	n.a.
3	ACH	5.994	32.14	161.7	122.8	668.2
4	ACCl ₂	5688	213.1	n.a.	-49.29	764.7*
5	OH	101.1	-28.06	83.02	42.70	-348.2
6	Cl ₃ OH	-10.72	-180.6	359.3	266.0	(n.a.)
7	H ₂ O	14.42*	540.5+*	48.89*	168.0+*	213.0
8	ACOH	-713.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
9	Cl ₂ CO	-213.7	5.202	n.a.	n.a.	n.a.
10	ClO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
11	COOC	0	-235.7	n.a.	-73.50	n.a.
12	Cl ₂ O	461.3	0	n.a.	141.7	n.a.
13	CNI ₂	n.a.	n.a.	0	63.72	n.a.
14	CNI	136.0	-49.30	108.8	0	n.a.
15	ACNI ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0
16	CCN	-266.6*	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
17	COOH	-256.3	-338.5	n.a.	n.a.	n.a.
18	CCl	n.a.	225.4	n.a.	n.a.	n.a.
19	CCl ₂	-132.9	-197.7	n.a.	n.a.	n.a.
20	CCl ₃	176.5	-20.93	n.a.	n.a.	n.a.
21	CCl ₃	129.5	113.9	n.a.	91.13	1302
22	ACCl ₂	-246.3*	n.a.	203.5	-108.4	n.a.
23	CNO ₂	n.a.	-94.49	n.a.	n.a.	n.a.
24	ACNO ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	5250
25	CS ₂	243.8*	112.4*	n.a.	n.a.	n.a.
26	(C) ₃ N	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
27	HCOO	-261.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
28	I	21-92	474.6	n.a.	n.a.	n.a.
29	Br	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
30	Cl ₃ SH	n.a.	63.71	106.7	n.a.	n.a.
31	CCOH	76.20	70.00	110.8	188.3	412.0
32	furfural	-146.3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
33	pyridine	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
34	DOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	164.4

Continuación de la Tabla A-13

		16 CCN	17 COOH	18 CCl	19 CCl ₂	20 CCl ₃
1	Cl ₂	597.0*	663.5	35.93	53.76	24.9
2	C=C	405.9*	730.4	99.61	337.1	4583
3	ACl	212.5	537.4	-18.81	n.a.	-231.9
4	ACCl ₂	6096	603.8	-114.1	n.a.	-12.14
5	Cl	6,712	199.0	75.62	-112.1	98.12
6	Cl ₃ OH	36.23*	-289.5	-38.32	-102.5	-139.4
7	H ₂ O	112.6	-14.09*	325.4	370.4	353.7
8	ACOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
9	Cl ₂ CO	481.7*	669.4	-191.7	-284.0	-354.6
10	ClO	n.a.	n.a.	751.8	n.a.	n.a.
11	COOC	494.6*	660.2	n.a.	108.9	-209.7
12	Cl ₂ O	n.a.	664.6	301.1	137.8	-154.3
13	CN ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
14	CN	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
15	ACN ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
16	CCN	0	n.a.	n.a.	n.a.	-15.62
17	COOH	n.a.	0	44.42	-183.4	n.a.
18	CCl	n.a.	326.4	0	108.3	249.2
19	CCl ₂	n.a.	1821	-84.53	0	0
20	CCl ₃	74.04	n.a.	-157.1	0	0
21	CCl ₄	492.0	689.0	11.80	17.97	51.90
22	ACCl ₄	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
23	CNO ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
24	ACNO ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
25	CS ₂	335.7	n.a.	-73.09	n.a.	-26.06*
26	(C) ₃ N	n.a.	n.a.	n.a.	-73.87	-352.9
27	HCOO	n.a.	-356.3	n.a.	n.a.	n.a.
28	I	n.a.	n.a.	n.a.	-40.82	21.76
29	Br	n.a.	n.a.	1169	n.a.	n.a.
30	Cl ₃ SH	125.7	n.a.	-27.94	n.a.	n.a.
31	CCOH	n.a.	77.61	-38.23	-185.9	-170.9
32	furfural	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	48.30
33	pyridine	-169.7	n.a.	n.a.	n.a.	-114.7
34	DOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Continuación de la Tabla A-13

		21 CCl ₄	22 ACCl	23 CNO ₂	24 ACNO ₂	25 CS ₂
1	Cl	104.3	321.5	661.5	543.0	153.6*
2	C=C	5831	n.a.	542.1	n.a.	76.30
3	ACl	3,000	538.2	168.1	194.9	52.07*
4	ACCH ₂	-141.3	-126.9	3629	n.a.	-9.450
5	OH	143.1	287.8	61.11	n.a.	477.0
6	CH ₃ OH	-67.80	(n.a.)	75.14	n.a.	-31.09
7	H ₂ O	497.5	678.2	220.6*	399.5	887.1
8	ACOH	4894	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
9	CH ₂ CO	-39.20	n.a.	137.5	n.a.	216.1*
10	CHO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
11	COOC	54.47	629.0*	n.a.	n.a.	183.0*
12	CH ₂ O	47.67	n.a.	95.18	n.a.	140.9*
13	CNH ₂	n.a.	68.81	n.a.	n.a.	n.a.
14	CNI	71.23	4350	n.a.	n.a.	n.a.
15	ACNH ₂	8455	n.a.	n.a.	-62.73	n.a.
16	CCN	-54.86	n.a.	n.a.	n.a.	230.9
17	COOH	212.7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
18	CCl	62.42	n.a.	n.a.	n.a.	450.1
19	CCl ₂	56.33	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
20	CCl ₃	-30.10	n.a.	n.a.	n.a.	116.6*
21	CCl ₄	0	475.8	490.9	534.7	132.2
22	ACCl	-255.4	0	-154.5	n.a.	n.a.
23	CNO ₂	-34.68	794.4	0	n.a.	n.a.
24	ACNO ₂	514.6	n.a.	n.a.	0	n.a.
25	CS ₂	-60.71	n.a.	n.a.	n.a.	0
26	(C) ₃ N	-8,283	-86.36	n.a.	n.a.	n.a.
27	HCOO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
28	I	48.49	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
29	Br	225.8	224.0	125.3	n.a.	n.a.
30	CH ₃ SH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
31	CCOH	-98.66	290.0	n.a.	n.a.	73.52
32	furfural	-133.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
33	pyridine	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
34	DOH	n.a.	n.a.	481.3	n.a.	n.a.

Continuación de la Tabla A-13

		26 (C) ₃ N	27 HCOO	28 I	29 Br	30 Cl ₃ SH
1	CH ₂	206.6	741.4	335.8	479.5	184.4
2	C=C	658.8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
3	ACH	90.49	n.a.	113.3	-13.59	-10.43
4	ACCH ₂	n.a.	n.a.	n.a.	-171.3	n.a.
5	OH	-323.0	193.1	313.5	133.4	14.75
6	CH ₃ OH	(n.a.)	193.4	(n.a.)	(n.a.)	37.84
7	H ₂ O	304.0+	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
8	ACOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
9	CH ₂ CO	n.a.	n.a.	53.59	245.2	-46.28
10	ClO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
11	COOC	n.a.	372.9	148.3	n.a.	n.a.
12	Cl ₂ O	n.a.	n.a.	-149.5	n.a.	-8.538
13	CNH ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-70.14
14	CNH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
15	ACNH ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
16	CCN	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	21.37
17	COOH	n.a.	312.5	n.a.	n.a.	n.a.
18	CCl	n.a.	n.a.	n.a.	-125.9	59.02
19	CCl ₂	-141.4	n.a.	177.6	n.a.	n.a.
20	CCl ₃	-293.7	n.a.	86.40	n.a.	n.a.
21	CCl ₄	-126.0	n.a.	247.8	41.94	n.a.
22	ACCl	1088	n.a.	n.a.	-60.70	n.a.
23	CNO ₂	n.a.	n.a.	n.a.	10.17	n.a.
24	ACNO ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
25	CS ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
26	(C) ₃ N	0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
27	HCOO	n.a.	0	n.a.	n.a.	4.339
28	I	n.a.	n.a.	0	n.a.	n.a.
29	Br	n.a.	n.a.	n.a.	0	n.a.
30	Cl ₃ SH	n.a.	239.8	n.a.	n.a.	0
31	CCOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
32	furfural	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
33	pyridine	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
34	DOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Continuación de la Tabla A-13

		31 CCOH	32 furfural	33 pyridine	34 DOI1
1	CH ₂	737.5	354.6	287.8	3025
2	C=C	535.2	n.a.	n.a.	n.a.
3	ACI	477.0	-64.69	-4.449	210.4
4	ACCH ₂	469.0	-20.36	52.80	4975
5	OH	n.a.	-120.5	170.0	-319.0
6	CH ₃ OH	-80.78	(n.a.)	580.5	(n.a.)
7	H ₂ O	43.31*	188.0	459.0	n.a.
8	ACOH	-455.4	n.a.	-637.3	-538.6
9	CH ₂ CO	129.2	-163.7	n.a.	n.a.
10	CHO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
11	COOC	109.9	202.3	n.a.	n.a.
12	CH ₂ O	42.00	n.a.	n.a.	n.a.
13	CN ₂	-217.2	n.a.	n.a.	n.a.
14	CNI	-243.3	n.a.	n.a.	n.a.
15	ACNI ₂	-245.0	n.a.	n.a.	125.3
16	CCN	n.a.	n.a.	134.3	n.a.
17	COOH	-17.59	n.a.	n.a.	n.a.
18	CC1	368.6	n.a.	n.a.	n.a.
19	CC1 ₂	601.6	n.a.	n.a.	n.a.
20	CC1 ₃	491.1	-64.38	18.98	n.a.
21	CC1 ₄	570.7	546.7	n.a.	n.a.
22	ACC1	134.1	n.a.	n.a.	n.a.
23	CNO ₂	n.a.	n.a.	n.a.	139.8
24	ACNO ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
25	CS ₂	442.8	n.a.	n.a.	n.a.
26	(C) ₃ N	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
27	HCOO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
28	I	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
29	Br	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
30	CH ₃ SH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Continuación de la Tabla A-13

		31	32	33	34
		COOH	furfural	pyridine	NOH
1	Cl ₂	737.5	354.6	287.8	3025
2	C=C	535.2	n.a.	n.a.	n.a.
3	ACl	477.0	-64.69	-4.449	210.4
4	ACCl ₂	469.0	-20.36	52.80	4975
5	Cl	n.a.	-120.5	170.0	-319.0
6	Cl ₃ OH	-80.78	(n.a.)	580.5	(n.a.)
7	H ₂ O	43.31*	188.0	459.0	n.a.
8	ACOH	-455.4	n.a.	-637.3	-538.6
9	Cl ₂ CO	129.2	-163.7	n.a.	n.a.
10	ClO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
11	COOC	109.9	202.3	n.a.	n.a.
12	Cl ₂ O	42.00	n.a.	n.a.	n.a.
13	CN ₂	-217.2	n.a.	n.a.	n.a.
14	CNH	-243.3	n.a.	n.a.	n.a.
15	ACNH ₂	-245.0	n.a.	n.a.	125.3
16	CCN	n.a.	n.a.	134.3	n.a.
17	COOH	-17.59	n.a.	n.a.	n.a.
18	CCl	368.6	n.a.	n.a.	n.a.
19	CCl ₂	601.6	n.a.	n.a.	n.a.
20	CCl ₃	491.1	-64.38	18.98	n.a.
21	CCl ₄	570.7	546.7	n.a.	n.a.
22	ACCl	134.1	n.a.	n.a.	n.a.
23	CNO ₂	n.a.	n.a.	n.a.	139.8
24	ACNO ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
25	CS ₂	442.8	n.a.	n.a.	n.a.
26	(C) ₃ N	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
27	HCOO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
28	I	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
29	Br	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
30	CH ₃ SH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Continuación de la Tabla A-13

		31 CCOH	32 furfural	33 pyridine	34 DOH
31	CCOH	0	n.a.	n.a.	n.a.
32	furfural	n.a.	0	n.a.	n.a.
33	pyridine	n.a.	n.a.	0	n.a.
34	DOH	n.a.	n.a.	n.a.	0

^a n.a. : no disponible; (n.a.) parámetro Cl₃OH no disponible; se pueden obtener predicciones por medio del grupo OH; número itálicos: n.a. eliminados;

* : parámetros revisados

: estimado a partir de datos para Cl₃OH

+ : predicciones no confiables en el rango completo

Se dispone además de otros dos parámetros para tioles mayores:

$${}^a\text{Cl}_2, \text{Cl}_2 \text{SH} = 125.3$$

$${}^a\text{Cl}_2\text{SH}, \text{Cl}_2 = 223.3$$