

8
2ej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
"ZARAGOZA"

ANALISIS COMPARATIVO DE LA PREDICION DE LAS ECUACIONES DE ESTADO CUBICAS AL EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR Y A LA EVALUACION DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N :
RUBEN L. MANCILLA RAMON
JULIO TREJO SANCHEZ

MEXICO 1988

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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

	P á g .
LISTA DE SIMBOLOS.	i
LISTA DE TABLAS.	iii
LISTA DE FIGURAS.	iv
INTRODUCCION	1
CAPITULO 1. RESEÑA HISTORICA DE LAS ECUACIONES DE ESTADO	6
CAPITULO 2. PROPIEDADES TERMODINAMICAS Y EQUI- LIBRIO LIQUIDO-VAPOR.	44
2.1 Propiedades Termodinámicas.	44
2.2 Equilibrio Líquido-Vapor.	50
CAPITULO 3. REGLAS DE MEZCLADO.	57
3.1 Gases Ideales.	57
3.2 Gases Reales.	59
3.3 Reglas de mezclado desde un punto de vista - teórico.	70

CAPITULO 4. DESCRIPCION DE LAS ECUACIONES A

ANALIZAR.

4.1 Ecuación de G. Soave (1972).	75
4.2 Ecuación de Peng-Robinson (1976).	78
4.3 Ecuación de Schmidt-Wenzel (1980).	82
4.4 Ecuación de Teja-Patel (1982).	87
4.5 Ecuación de Paul M. Mathías (1983).	91
4.6 Ecuación de G. Soave (1984)	94
4.6.1 Compuestos Puros.	94
4.6.2 M e z c l a s.	96
4.6.3 Densidad de líquido.	99

CAPITULO 5. ANALISIS DE RESULTADOS Y - -

CONCLUSIONES.

5.1 Predicción y correlación de las Propiedades de compuestos puros.	103
5.1.1 Presión de vapor.	107
5.1.2 Densidad de líquido.	123
5.2 Evaluación del comportamiento en mezclas.	128
5.2.1 Mezclas binarias.	128

5.2.2 Comportamiento en mezclas multi- componentes.	136
5.3.1 Conclusiones.	144
5.3.2 Recomendaciones.	145
APENDICE A. DERIVACION DE LAS EXPRESIONES - PARA EL COEFICIENTE DE FUGACIDAD Y PROPIEDADES TERMODINAMICAS.	148
APENDICE B. DIAGRAMAS DE BLOQUES DE LOS - PROGRAMAS IMPLEMENTADOS.	170
APENDICE C. METODOS DE AJUSTE DE PARAMETROS UTILIZADOS.	182
BIBLIOGRAFIA	189

LISTA DE SIMBOLOS

A	Energía libre de Helmholtz.
a	Parámetro de atracción.
\hat{a}_i	Actividad del componente i en solución.
B	Segundo coeficiente virial.
b	Covolumen.
C	Tercer coeficiente virial.
\hat{f}_i	Fugacidad del componente i en solución.
g_{00}^E/RT	Energía libre de Gibbs excesiva.
G	Energía libre de Gibbs.
H	Entalpía.
κ_{ij}	Coefficiente de interacción binaria.
n	Número de moles.
P	Presión.
P_c	Presión crítica.
P_{cm}	Presión pseudocrítica de la mezcla.
P_R	Presión reducida.
R	Constante universal de los gases.
S	Entropía.
T	Temperatura.
T_c	Temperatura crítica.
T_{cm}	Temperatura pseudocrítica de la mezcla.

T_r	Temperatura reducida.
U	Energía interna.
V	Volumen.
\bar{V}	Volumen molar.
w	Factor acéntrico.
x_i	Fracción mol del componente i
y_i	Fracción mol del componente i en fase vapor.
Z_c	Factor de compresibilidad crítico.
γ_i	Coefficiente de actividad.
τ	Potencial intermolecular.
μ_i	Potencial químico del componente i .
ρ	Densidad.
$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidad del componente i .
ζ_c	Factor de compresibilidad crítico.

LISTA DE TABLAS

		pág.
Tabla 1.1	Reseña histórica de las ecuaciones de estado.	
Tabla 4.1	Tabla comparativa de ecuaciones de estado.	102
Tabla 5.1	% de Error en presión de vapor y densidad de líquido.	105
Tabla 5.2	Comparación de errores porcentuales en presión de vapor, con $\zeta_c = 0.3074$	110
Tabla 5.3	Valores de $\alpha^{1/2}$ estimados para propano.	115
Tabla 5.4	Error promedio porcentual en ρ_L como función de w.	124
Tabla 5.5	Error promedio porcentual en ρ_L	125
Tabla 5.6	Efecto del parámetro de corrección en la ρ_L y la presión de vapor para propileno en la ecuación de VdW-SOAVE.	126
Tabla 5.7	Efecto del parámetro de corrección en la ρ_L y la presión de vapor para propileno en la ecuación de Teja-Patel.	127
Tabla 5.8	Parámetros de interacción de sistemas binarios.	131
Tabla 5.9	Sistemas multicomponentes.	138

a la 143

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Figura 4.1	Efecto de los parámetros U y W en la evaluación de Zc.	85
Figura 5.1	Funcionalidad de $\alpha^{1/2}$ vs $T_r^{1/2}$ para metanol.	113
Figura 5.2	Funcionalidad de $\alpha^{1/2}$ vs $T_r^{1/2}$ para propano.	114
Figura 5.3	Parámetro característico de la ecuación vs T_r para propano.	118
Figura 5.4	Parámetro característico de la ecuación vs T_r para metanol.	119
Figura 5.5	% error en presión de vapor vs T_r para propano.	120
Figura 5.6	% error en presión de vapor vs T_r para metanol.	121
Figura 5.7	% error en presión de vapor vs T_r para metanol.	122
Figura 5.8	Diagrama Presión - Composición para el Sistema pentano-propano.	132
Figura 5.9	Diagrama Presión - composición para el Sistema Etanol-agua con parámetros de interacción.	133
Figura 5.10	Diagrama Presión - Composición para el Sistema etanol-agua sin parámetros de interacción.	134

INTRODUCCION

La separación de mezclas gaseosas o líquidas, en sus componentes puros o en fracciones de composición deseada es una de las actividades importantes del ingeniero químico, ya sea en la separación de mezclas de materias primas para su posterior procesamiento o en la purificación de los productos de reacción.

En el diseño de una planta química, es necesario utilizar métodos de cálculo que permitan predecir el comportamiento termodinámico de los fluidos de proceso, tanto para realizar un adecuado dimensionamiento de los equipos, como para estimar las demandas de materia prima y servicios.

En general, una gran parte del tiempo de cálculo necesario para simular el comportamiento del proceso es dedicado a la predicción de propiedades termodinámicas, especialmente en la etapa de diseño preliminar, en la cual un gran número de evaluaciones son necesarias para seleccionar las alternativas más adecuadas y determinar las condiciones óptimas de diseño y operación. Por otro lado, se está haciendo cada vez más común que estos cálculos se lleven a cabo en computadoras, utilizando simuladores generales de proceso en lugar de desarrollar un programa específico para cada caso.

Por todas las razones anteriores es indispensable que los métodos seleccionados para evaluar las propiedades termodinámicas tengan las siguientes características: simplicidad, generalidad y exactitud. Debe ser simple porque será empleado un gran número de veces, general porque debe ser válido para una gran variedad de compuestos, los cuales son utilizados en simulación de procesos; y debe ser exacto para que se pueda tener confianza de que los cálculos ejecutados representan la realidad física.

Los cálculos de propiedades termodinámicas de la fase gaseosa han sido tradicionalmente resueltos dividiendo el problema en dos partes. Primero, se evalúan las propiedades correspondientes a un gas ideal y posteriormente se aplica una corrección para el gas real, utilizando un método generalizado, por ejemplo una ecuación de estado.

El mismo método puede aplicarse al cálculo de la fase líquida, aunque puede ser necesario utilizar otro tipo de correlaciones, ya que la mayoría de las ecuaciones de estado proporcionan resultados poco precisos.

Si partimos de la ecuación de estado para un gas perfecto (gas ideal),

$$Z = \frac{P V}{RT} = 1$$

Existen dos caminos diferentes para corregir las condiciones al estado real, el primer camino está basado en la ecuación propuesta por Van Der Waals,

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV}$$

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

El segundo es la ecuación virial,

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots$$

Donde los coeficientes viriales B, C,..... etc, dependen solo de la temperatura en el caso de componentes puros y pueden ser, determinados, en principio, a partir de los potenciales de interacción entre las moléculas por los métodos de la mecánica estadística. La ecuación virial es, por tanto, teóricamente importante, pero cuando se trabaja en la zona de líquido, sus resultados no son satisfactorios.

Para mejorar la precisión y extender el rango de validez, un gran número de ecuaciones de estado, la mayoría de ellas desarrolladas empíricamente, han sido propuestas en los últimos años. Las modificaciones se encuentran -

caracterizadas por un incremento en la complejidad de su estructura, especialmente desde el advenimiento del procesamiento electrónico de datos. La demanda de mayor precisión y ampliación del rango de aplicación ha resultado en un incremento en el número de coeficientes a ser determinados en forma empírica

Es por tanto el objetivo de este trabajo, estudiar y comparar algunas ecuaciones de estado cúbicas, tratando de proporcionar una guía para su utilización y constatar si los modelos correlativos son de mayor utilidad en la predicción del equilibrio líquido - vapor de hidrocarburos y/o de compuestos polares. Los modelos a estudiar son :

- Modelo propuesto por G. Soave (1972).
- Modelo propuesto por Peng-Robinson (1976).
- Modelo propuesto por Schmidt-Wenzel (1981).
- Modelo propuesto por Teja-Patel (1982).
- Modificación propuesta por P. M. Mathias al modelo de G. Soave (1983).
- Modificación propuesta al modelo de Van Der Waals (1984).

En primer término se estudiarán los avances en la evaluación de las propiedades de compuesto puro (presión de vapor y densidad de líquido), tanto de hidrocarburos como de compuestos polares, y su efecto en la evaluación del equilibrio líquido-vapor.

También se discutirá el efecto de las reglas de mezclado empleadas por cada autor para la predicción del equilibrio. Todo esto en un rango de temperaturas y presiones moderadas. Y finalmente se derivarán las expresiones para la evaluación de propiedades termodinámicas para cada uno de los modelos analizados.

CAPITULO I

" RESEÑA HISTORICA DE LAS ECUACIONES DE ESTADO "

La utilización cada vez mayor de las ecuaciones de estado para la predicción de propiedades termodinámicas de fluidos de interés para la industria ha originado que se hayan propuesto un gran número de ellas.

Durante los últimos años la habilidad para predecir propiedades termodinámicas y el equilibrio que ocurre entre una fase líquida y una de vapor ha mejorado considerablemente. Un número importante de métodos se basan en ecuaciones de estado, muchos de los cuales han evolucionado a partir de la introducción de la ecuación de estado de Redlich-Kwong (1).

La finalidad de este capítulo es presentar de una manera simplificada, las modificaciones más relevantes que por su generalidad, el corto tiempo de cómputo que requieren para su solución, simplicidad y requerimiento del número mínimo de parámetros para su evaluación (T_c , P_c y w), han sido propuestas a la ecuación de Redlich-Kwong. Para finalizar, se presentará una tabla en la cual se indicarán en forma general las modificaciones a la ecuación de estado de Redlich-Kwong, además de incluir las ecuaciones más recientes que basan su estudio en modificaciones a la ecuación de Van Der Waals.

1. Ecuación de Redlich-Kwong (1949)

La ecuación de estado propuesta es :

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

Donde: P es la presión, \bar{V} el volumen molar, T la temperatura absoluta y R la constante universal de los gases.

Arreglando la ecuación (1-1) en función del volumen:

$$\bar{V}^3 - \bar{V}_i^2 + (A - b^2 - \bar{V}_i b) \bar{V} - Ab = 0 \quad (1-2)$$

Aplicando las condiciones críticas,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2}\right)_T = 0 \quad (T = T_c), (P = P_c) \quad (1-3)$$

Y manipulando algebraicamente la ecuación (1-1) tenemos :

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} ; b = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c} \quad (1-4)$$

Donde : $\Omega_a = 0.4278$ y $\Omega_b = 0.0867$

Epstein en 1976 (26), resuelve de una manera exacta las expresiones derivadas de las condiciones críticas encontrando que :

$$\Omega_a = (9 (2^{1/3} - 1))^{-1} \quad (1-5)$$

$$\Omega_b = (2^{1/3} - 1) / 3$$

Desde su introducción en 1949, la ecuación de estado de Redlich-Kwong se ha utilizado para correlacionar presión, volumen y temperatura, para estimar entalpías y equilibrio entre fases.

Aún cuando se ha encontrado que esta ecuación da resultados razonablemente buenos al ajuste de datos experimentales, Pitzer demostró que dos parámetros no son suficientes para la predicción de datos volumétricos, introduciendo además un tercero, necesario y suficiente para una buena representación de todas las sustancias con la excepción de algunas como el hidrógeno, helio y agua.

2. Ecuación de Wilson (1964)

En 1964 Wilson propuso una ecuación, que en su forma generalizada propuesta por el propio Wilson es :

$$Z = \frac{V}{V - b} - f \frac{b}{V + b} \quad (1-6)$$

Arreglando en función del volumen queda :

$$V^3 - V_i V^2 + (V_i b (f-1) - b^2) V - V_i b^2 f = 0 \quad (1-7)$$

Donde :

$$f = \frac{\Omega_a}{\Omega_b} \left[1 + (1.57 + 1.62 w) (Tr^{-1} - 1) \right] \quad (1-8)$$

Ω_a , Ω_b y b están dadas por (1-5) y (1-4) respectivamente, y w es el factor acéntrico que está definido por :

$$w = - \text{Log} (Pv_r) \Big|_{Tr=0.7} - 1.00 \quad (1-9)$$

3. Ecuación de Gray-Rent-Zudkevich (1970)

Para mejorar las predicciones de la ecuación de Redlich-Kwong - en la región de vapor saturado hasta el punto crítico, propusieron agregar al valor del factor de compresibilidad predicho por aquella un término de corrección :

$$Z = Z_{RK} + Z1 \quad (1-10)$$

Donde Z_{RK} es el factor de compresibilidad obtenido al resolver la ecuación (1-2) y $Z1$ está definida por

$$Z1 = D1Tr^2Pr^2 \exp \left(-7000(1-Tr)^2 - 770(1.02-Pr)^2 \right) + \frac{w(D7+D8 Tr^2)Pr}{Tr^4 + Pr^4}$$

$$+ \frac{w (D_3 + D_4 \text{ Tr}) \text{ Pr}^2}{(1+\text{Tr})^4 + \text{Pr}^4} + \frac{(D_2 + w (D_5 + D_6 \text{ Tr})) \text{ Pr}^3}{(1 + \text{Tr})^4 + \text{Pr}^4} \quad (1-11)$$

Donde :

D1 = -0.04666626	D2 = -0.11386032	D3 = -41.76451266
D4 = 40.47298767	D5 = 12.55135462	D6 = -12.55831122
D7 = -0.464419	D8 = 0.424568	

En vista de que Z1 corrige exclusivamente las predicciones para gases y vapores, esta ecuación resulta inaplicable para líquidos.

4. Ecuación de Soave (1972)

El trabajo presentado por G. Soave, incluye una modificación a la ecuación de Redlich-Kwong que resulta de gran trascendencia en todo el desarrollo que hasta ese año se había dado en la investigación sobre las ecuaciones de estado. La modificación consiste en reemplazar el término $a/T^{1/2}$ con una mayor dependencia de la temperatura para $a(T)$. Esta funcionalidad fue obtenida de datos de presión de vapor a diferentes temperaturas.

La ecuación propuesta es :

$$P = \frac{R T}{\bar{V}-b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V}+b)} \quad (1-12)$$

Donde :

b es el parámetro original, el parámetro a es obtenido de la relación

$$f_i^L = f_i^V$$

$$a_i(T) = 0.42747 \frac{R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \alpha_i(T, w) \quad (1-13)$$

$$\alpha_i^{1/2}(T) = 1 + m_i (1 - T_{r_i}^{1/2}) \quad (1-14)$$

$$m_i = 0.480 + 1.574 w_i - 0.176 w_i^2 \quad (1-15)$$

Arreglando la ecuación (1-12) en términos de Z

$$Z^3 - Z^2 + Z(A-B-B^2) - AB=0 \quad (1-16)$$

Donde :

$$A = \frac{a}{R^2 T^2} P \quad \text{y} \quad B = \frac{b}{RT} P$$

5. Ecuación de Chaudron, Asselineau y Renon (1973)

La ecuación propuesta es :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2} V(V+b)} \quad (1-17)$$

Que es la ecuación propuesta por Redlich-Kwong, pero en este caso se consideran a y b dependientes de la temperatura mediante las relaciones siguientes :

$$a = \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \left(5.671855 + \frac{0.74164}{T_r} - \frac{0.71094}{T_r^2} + w(16.679187 - \frac{6.745479}{T_r} + \frac{7.792903}{T_r^2}) \right) \quad (1-18)$$

$$b = \frac{RT_c}{P_c} \left(0.081958 + 0.00743 T_r - 0.007076 T_r^2 + w(0.035656 - 0.140878 T_r + 0.111599 T_r^2) \right) \quad (1-19)$$

Según sus autores, esta ecuación es válida para sustancias no polares en el intervalo $0.65 < T_r < 1.5$.

6. Ecuación de Simonet-Behar (1976)

La ecuación puede expresarse como :

$$P = \frac{R T}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (1-20)$$

ó, en función de potencias del volumen :

$$V^3 - Vi V^2 + (a/P - Vi b - b^2) V - ab/P = 0 \quad (1-21)$$

Donde :

$$a/b = RT_c (5.06364 - w(0.10914 - 8.81715/T_r)) \quad (1-22)$$

$$b = \frac{RT_c}{P_c} (0.0826 - 0.0122 w + (0.0220 - 0.0127 w) (T_r - 1) - (0.0072 + 0.02905 w)(T_r - 1)^2) \quad (1-23)$$

Desarrollada para compuestos puros, esta ecuación es aplicable - hasta presiones de 700 ATM sobre un amplio intervalo de temperaturas reducidas de 0.5 a 1.5 ó 2 en ciertos casos.

7. Ecuación de Peng-Robinson (1976)

La ecuación propuesta es :

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V}+b) + b(\bar{V}-b)} \quad (1-24)$$

La ecuación (24) se puede expresar como :

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + Z(A - 3B^2 - 2B) - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (1-25)$$

Donde :

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2}; \quad B = \frac{bP}{RT} \quad \text{y} \quad Z = \frac{P \bar{V}}{RT}$$

$$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r, w) \quad (1-26)$$

$$b(T) = 0.07780 \frac{R T_c}{P_c} \quad (1-27)$$

$$\alpha^{1/2} = 1 + k (1 - T_r^{1/2}) \quad (1-28)$$

$$k = 0.37464 + 1.54226 w - 0.26992 w^2 \quad (1-29)$$

El parámetro a es obtenido de la relación $f_i^L = f_i^V$.

Peng-Robinson concluyen que su ecuación puede ser usada para predecir con mayor aproximación presiones de vapor de sustancias puras y equilibrios para mezclas. Además afirman que su ecuación es tan buena o mejor que la de Soave y muestra sus ventajas en la predicción de los volúmenes en la fase líquida y en sistemas próximos a la región crítica.

8. Ecuación de Fuller (1976)

La ecuación es :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + cb)} \quad (1-30)$$

Arreglando en potencias del volumen :

$$V^3 + (cb - b - Vi) V^2 + (a/P - cb^2 - Vi cb) V - ab/P = 0 \quad (1-31)$$

Donde :

$$C = \left(\sqrt{1/\beta - 0.75 - 1.5} \right) / \beta \quad (1-32)$$

$$b = \frac{R T_c}{P_c} \beta \frac{(1 - \beta)(2 + c\beta) - (1 + c\beta)}{(2 + c\beta)(1 - \beta)^2} \quad (1-33)$$

$$a = \frac{R T_c (1 + c \beta)^2}{\beta (1 - \beta)^2 (2 + c \beta)} \alpha \quad b \quad (1-34)$$

$$\alpha = (1 + q (1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad (1-35)$$

$$q = (\beta / 0.26)^{0.25} m \quad (1-36)$$

$$m = 0.480 + 1.574 w - 0.176 w^2 \quad (1-37)$$

$$\frac{1}{1 - \beta c} - \frac{1}{(1 - \beta c)^2} + \frac{1}{(0.5 + \sqrt{1/\beta c - 0.75})(1 - \beta c)^2} - Z_c = 0 \quad (1-38)$$

$$\beta = \beta_c + (\beta_0 - \beta_c) (2 (1 + \text{EXP}(\theta(T_r - 1)))^{-1} - 1) \quad (1-39)$$

$$\beta_0 / \beta_c = 7.7880 - 36.8316 Z_c + 50.7061 Z_c^2 \quad (1-40)$$

$$\theta = 10.9356 + 0.0285 P \quad (1-41)$$

Esta ecuación de estado fué propuesta para reproducir con mayor precisión los volúmenes de líquidos saturados y líquidos comprimidos de sustancias puras, incluyendo compuestos polares.

9. Ecuación de Horvath-Lin (1977)

Como se puede observar, las ecuaciones cúbicas generalizadas han tendido a complicarse conforme avanza el tiempo. Aunque a primera vista no pudiera parecerlo, una magnífica excepción a esto es la ecuación de Horvath-Lin que carece de parámetros dependientes de la temperatura y que es :

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{T \bar{V} (\bar{V}+c)} \quad (1-42)$$

En potencias del volumen queda :

$$\bar{V}^3 + (c-b-\bar{V}i)\bar{V}^2 + (a/PT) - bc-c \bar{V}i\bar{V} - ab/(PT) = 0 \quad (1-43)$$

$$\text{Donde : } a = \alpha \frac{R^2 T_c^3}{P_c} \quad (1-44)$$

$$b = \beta \frac{R T_c}{P_c} \quad (1-45)$$

$$c = \gamma \cdot b \quad (1-46)$$

$$\gamma = 1/360 \quad Z_c^{4.72} \quad (1-47)$$

$$br = \left(\frac{1}{\gamma^2} + \frac{1}{\gamma^3} \right)^{1/3} - \frac{1}{\gamma} \quad (1-48)$$

$$\beta = \frac{1-2 br - \gamma br^2}{(2+\gamma)+(2+4\gamma)br+(\gamma+2\gamma^2)br^2} \quad (1-49)$$

$$\alpha = \frac{(1+\gamma br)^2 (1-2 br - \gamma br^2)}{(1-br)^4 (2+\gamma br)^2} \quad (1-50)$$

Para cada fluido solamente es necesario calcular una vez todas las constantes; obtenidas éstas, para calcular el volumen a cualesquiera condiciones de presión y temperatura, únicamente se tiene que resolver la ecuación (1-43).

Propuesta para fluidos cuyos factores de compresibilidad no sean mayores que 0.275, esta ecuación dá mucho mejores resultados que la ecuación de Redlich-Kwong para fluidos normales y polares, particularmente en la región de líquido y vapor saturado; pero, para fluidos simples conduce a resultados algo inferiores a los obtenidos por Redlich-Kwong.

10. Ecuación de Graboski-Daubert (1978)

En 1978 Graboski y Daubert usando datos del American Petroleum Institute (API) propusieron una modificación a la ecuación de Soave. Dicha modificación consistió en reajustar el valor de m de esta ecuación, obteniendo :

$$m_i = 0.48508 + 1.5517 w_i - 0.15613 w_i^2 \quad (1-51)$$

11. Ecuación de Medani-Hasan (1978)

Singular entre las modificaciones a la ecuación de Redlich-Kwong es la ecuación propuesta por Medani-Hasan. A diferencia de otros, - sus proponentes encontraron que se obtienen los mejores resultados considerando a la "a" como constante y a la "b" como función de la temperatura.

La "a" propuesta está definida por las ecuaciones (1-1) a (1-4), y el parámetro b está definido por :

$$b = \frac{RT_c}{P_c} (0.12117 - 0.1626 w + 0.4919 w^2 - (0.0689 - 0.1401w + 1.0528 w^2) T_r^{-1} + (0.0342 + 0.0201w + 0.5656 w^2) T_r^{-2}) \quad (1-52)$$

12. Ecuación de Schmidt y Wenzel (1980)

Después de un minucioso estudio, Schmidt y Wenzel propusieron la siguiente ecuación :

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2 - U_b \bar{V} + W_b^2} \quad (1-53)$$

Que expresada en potencias del volumen queda :

$$\bar{V}^3 + (U_b - b - \bar{V}_i) \bar{V}^2 + (W_b^2 - U_b^2 - \bar{V}_i U_b + a/P) \bar{V} - W_b^3 - \bar{V}_i W_b^2 - ab/P = 0 \quad (1-54)$$

Donde :

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

a y b son obtenidas en el punto crítico.

$$\text{Proponen la relación : } U + W = 1 \text{ y } W = -3 w \quad (1-55)$$

Usando la relación (1-55) en las condiciones críticas para la ecuación (1-53) obtiene:

$$b_c = \Omega b \frac{R T_c}{P_c} \quad (1-56) \quad a_c = \Omega a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (1-57)$$

con :

$$\Omega b = \beta c \zeta c \quad y \quad \Omega a = (1 - \zeta c(1 - Bc))^3, \quad \zeta c = \frac{3}{1 + \beta c w}$$

donde Bc es una solución de la ecuación cúbica

$$(6\omega + 1) \beta c^3 + 3\beta c^2 + 3\beta c - 1 = 0 \quad (1-58)$$

Se debe tomar como solución la raíz positiva más pequeña.

Schmidt-Wenzel propusieron la siguiente expresión para Bc como estimación inicial para resolver la ecuación (1-58)

$$\beta c = 0.25989 - 0.0217 w + 0.00375 w^2 \quad (1-59)$$

La dependencia de a (T) es seleccionada de manera similar a la de Redlich-Kwong-Soave.

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

$$\alpha^{1/2}(T_r, K) = 1 + K(T_r, K_0) (1 - \sqrt{T_r}) \quad (1-60)$$

con :

$$K(T_r, K_0) = K_0 + \frac{(5 T_r - 3 K_0 - 1)^2}{70} \quad \text{PARA } T_r \leq 1 \quad (1-61)$$

$$y \quad K(T_r, K_0) = K(1, K_0) \quad \text{PARA } T_r > 1 \quad (1-62)$$

$$y \quad K_0 = 0.465 + 1.347 w - 0.528 w^2 \quad (1-63)$$

K es dependiente de la temperatura.

13. Ecuación de Teja-Patel (1982).

Este trabajo es una extensión de los trabajos de Soave, Peng-Robinson y Schmidt y Wenzel. La ecuación de estado que se propone - usa además de la T_c y P_c , dos parámetros más que son dependientes de la sustancia ζ_c y F . Para fluidos no polares estos parámetros pueden estar relacionados con el factor acéntrico.

La ecuación propuesta es :

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V} - b) + c(\bar{V} - b)} \quad (1-64)$$

Donde :

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \omega(T_r) \quad (1-65)$$

$$b = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c} \quad (1-66)$$

$$c = \Omega_c \frac{R T_c}{P_c} \quad (1-67)$$

Y

$$\Omega_c = 1 - 3 \zeta_c \quad (1-68)$$

$$\Omega_a = 3 \zeta_c^2 + 3(1 - 2 \zeta_c) \Omega_b + 2b^2 + (1 - 3 \zeta_c) \quad (1-69)$$

y Ω_b es la raíz menor de :

$$\Omega_b^3 + (2 - 3 \zeta_c) \Omega_b^2 + 3 \zeta_c^2 - \zeta_c^3 = 0 \quad (1-70)$$

$$\alpha(T_r) = (1 + F(1 - T_r^{1/2}))^2 \quad (1-71)$$

F se obtiene ajustando las presiones de vapor de los compuestos puros.

Para sustancias no polares :

$$F = 0.452413 + 1.30982 w - 0.295937 w^2 \quad (1-72)$$

$$\zeta_c = 0.329032 - 0.076799 w + 0.0211947 w^2 \quad (1-73)$$

14. Ecuación de Paul M. Mathias (1983)

Mathias pretende mostrar una ecuación de estado aplicable a compuestos polares obtenida a partir de la ecuación de Soave original, las modificaciones que realizó fueron :

- 1.- Introducción de un parámetro extra para la evaluación de la presión de vapor (P_i), el cual introduce en la expresión para el cálculo de

$$\alpha_i^{1/2} = 1 + m_i (1 - T_{ri}^{1/2}) - P_i (1 - T_{ri}) (0.7 - T_{ri}) \quad (1-74)$$

Para hidrocarburos este parámetro vale ϕ , por lo que la expresión se reduce a la de Soave; sin embargo el valor de m_i utilizado es el de Graboski.

- 2.- Para mejorar el equilibrio L-V en sistemas con condiciones altamente supercríticas se usa una expresión diferente para el cálculo de α

$$\alpha_i^{1/2} = \text{EXP} (C_i (1 - TR_i^d)) \quad (1-75)$$

Donde :

$$C_i = \frac{d_i - 1}{d_i} \quad (1-76) \quad d_i = 1 + \frac{m_i}{2} + 0.3 P_i \quad (1-77)$$

15. Ecuación de G. Soave (1984)

Soave propuso en 1972 su primera ecuación como una modificación a la ecuación de Redlich-Kwong, en 1984 propone una nueva ecuación de estado, basada en la ecuación de Van Der Waals que es la ecuación de estado cúbica más simple y con un mejor soporte teórico.

La ecuación propuesta es :

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}^2} \quad (1-78)$$

a y b son evaluadas en el punto crítico como :

$$a_c = a(T_c) = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (1-79)$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{R T_c}{P_c} \quad (1-80)$$

$$a(T) = a_c \alpha(T, w, n)$$

Para compuestos no polares

$$\alpha = (1 + m(1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad (1-81)$$

$$m=0.4998 + 1.5928 w - 0.19563 w^2 + 0.025w^3$$

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

(1-82)

Para compuestos polares propone la expresión :

$$\alpha = 1 + m(1-Tr) + n (1/Tr - 1)$$

(1-83)

Donde m y n son constantes empíricas derivadas por correlación de presiones de vapor.

La ecuación (1-78) puede escribirse como :

$$Z^3 - Z^2 (1+B) + A(Z-b) = 0$$

(1-84)

Para mezclas, Soave descarta las reglas de mezclado tradicionales por no tener un fuerte soporte teórico para sistemas binarios y no aplicar adecuadamente a sistemas multicomponentes, es por eso que parte de la expresión general de la energía excesiva de Gibbs a condiciones límite de presión infinita para la determinación de sus reglas de mezclado.

SINTESIS .

Quizá la mejor manera de resumir la presentación de las ecuaciones de estado, es mediante una tabla. Para tal efecto se elaboró la tabla correspondiente, en la cual se incluye la siguiente información :

- 1.- En la primera columna se presenta la modificación en orden cronológico de la proposición de las ecuaciones.
- 2.- En la segunda columna se muestra la referencia correspondiente.
- 3.- La tercera columna indica la expresión que define a la ecuación propuesta.
- 4.- Para terminar, en la última columna, bajo el título de "NOTAS", se indican algunos de los aspectos importantes de cada ecuación.

MODIFICACION	REF.	ECUACION	NOTAS
5) HIMPAN-MONATSH (1954)	5	$p = \frac{RT}{\bar{v}-b} - \frac{a}{(T+T_c)(\bar{v}-b)(\bar{v}-c)}$	$a = 2 P_c \bar{v}_c^2 T_c F_a$, $b = \bar{v}_c F_b$, $c = \bar{v}_c F_c$, $d = \bar{v}_c F_d$ f_a, f_b, f_c y f_d iguales a la modificación 4.
6) VAN NESS (1955)	6	$p = \frac{RT}{\bar{v}-b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{v}(w+b)}$	a y b son funciones de la temperatura y se calculan a partir del factor de compresibilidad experimental
7) REDLICH-DUNLOP (1963)	7	$Z = Z_{RK} + Z'$	a y b son las constantes originales $Z' = P_R (A w^2 (Tr-1) + (B-C P_c - D T_c^2) P_r + (E+F/P_c)(Tr-1)^3 - 10^{-6} G P_r^2 P_c (Tr-1) / (Tr^4 - (H - I T_c) T_c P_r^3)$ Donde: $A, B, C, D, E, F, G, H, I$ son constantes.
8) ACKERMAN (1963)	8	$Z = Z_{RK} + Z' + w Z''$	$Z' = -A_1 P_r^3 / (1+A^2 (Tr-1)^2 + A_3 (P_r A_4 - A_5 (Tr-1))^4) + (B_1 P_r (Tr-B_2-B_3 P_r + B_4 P_r Tr^2) (1-B_5 P_r + B_6 Tr P_r)) / (1+B_7(Tr-B_8-B_9 P_r - B_{10} P_r Tr)^4) + B_{11} Tr^3 P_r^3 / (Tr^4 + B_{12} P_r^4)$ $Z'' = Tr P_r (Tr-1.0-0.049 P_r) (C_1+C_2 P_r - C_3 Tr P_r + C_4 Tr) / (Tr^4 + C_5(Tr-C_6 - C_7 P_r + C_8 Tr P_r)^4)$ $A_1, A_2, \dots, A_5, B_1, \dots, B_{12}, C_1, \dots, C_8, CTS$

MODIFICACION	REF.	ECUACION	NOTAS
1) REDLICI-KWONG (1949)	1	$p = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{v}(\bar{v} + b)}$	a y b obtenidas de las condiciones del punto crítico $\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{v}}\right) = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \bar{v}^2}\right) = 0$ donde $\frac{\Omega a R^2 T_c^{5/2}}{P_c} = a$ y $b = \Omega b \frac{RT_c}{P_c}$ $\Omega a = 0.42748, \Omega b = 0.08664$
2) HIMPAN-ZEIT (1951)	2	$p = \frac{RT}{\bar{v} - c} - \frac{a}{T \bar{v}(\bar{v} - b)}$	$a = 3\sqrt{2} P_c T_c / f_1(S), S = RT_c / P_c \bar{v}_c$ $b = f_2(S) \bar{v}_c / 3, C = f_1(S) \bar{v}_c / 3$ $f_1(S) = 9/2 \cdot 2S^2 - 9S + 27 + 27/35S^2 - 14S + 27$ $1/3$ $+ 9/2 \cdot 2S^2 - 9S + 27 - 27(35^2 - 14S + 27)$ $1/3$ $+ 3 - 25$ $f_2(S) = 9 - 3S - f_1(S)$
3) HIMPAN-ZEIT (1951)	3	$p = \frac{RT}{\bar{v} - c} - \frac{a}{T^n \bar{v}(\bar{v} - b)}$	$a = 3 \bar{v}_c^2 P_c T_c^n / f_1(S), b = f_2 \bar{v}_c / 3, C = f_1 \bar{v}_c / 3$ $n = \frac{\ln(9/f_1^2 - S)}{\ln(T_B, p=0/T_c)} - 1, T_B = \text{Temperatura de Boyle}$ f_1 y f_2 iguales a la Mod. 2
4) HIMPAN-ZEIT (1952)	4	$p = \frac{RT}{\bar{v} - d} - \frac{a}{T^n (\bar{v} - b)(\bar{v} - c)}$	$a = P_c \bar{v}_c^2 T_c^n F_a, d = \bar{v}_c f_d, b = \bar{v}_c f_b, C = \bar{v}_c f_c$ $f_b = \frac{3-S-f_d}{2} + \sqrt{A'}$, $f_a = \frac{1-S}{f_d} f_b f_c - F_b F_c$ $f_c = \frac{3-S-f_d}{2} - \sqrt{A'}$, $n = \frac{\ln(F_a/S f_d)}{\ln(T_B)_{p=0}}$ $A' = \frac{(3-S-f_d)^2}{2} + \frac{f_d[3+(f_d+S)(f_d+S-3)] - 1}{5}$

MODIFICACION	REF.	ECUACION	NOTAS
9) WILSON (1964)	9	$P = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{v}(\bar{v}+b)}$	b se calcula utilizando las condiciones del punto crítico $a = 4.934 R T_c^{1.5} (1 + K (1/T_r - 1)) T_r^{1.5} b$ K depende de la sustancia.
10) ROBINSON- JACOBY (1965)	10	$P = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{v}(\bar{v}+b)}$	a y b son ajustadas usando mínimos cuadrados $\frac{a}{R^2} = A + B (T - 311)$, $\frac{b}{R} = C + D (T - 311)$ A,B,C,D CTS.
11) SHAH - THODOS (1965)	11	$P = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{T^n (\bar{v}+b)^2}$	$n = 0, 1, 2, \dots$, $a = \left(\frac{27}{20}\right) V_c T_c^{n+1}$, $b = \frac{V_c}{5}$
12) SHAH- THODOS (1965)	11	$P = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{T^2 (\bar{v} + c)^2}$	$a = \frac{81}{48} R T_c^{n+1} (V_c - b)$, $b = ((42c-1)/42c) V_c$ $c = \frac{V_c}{2} - \frac{3b}{2}$
13) SHAH- THODOS (1965)	11	$P = \frac{RT}{\bar{v}-b} - \frac{a}{T^n (\bar{v}-b)^2} - \frac{c}{T^{2n} (\bar{v}-b)^3}$	$a = R T_c^n (V_c - b)$, $b = (1-4/3 Z_c) \bar{v}_c - R/P_c$ $c = (R T_c^{2n+1}/3) (\bar{v}-b)^2$

MODIFICACION	REF.	ECUACION	NOTAS
14) REDLICH-SUNN (1965)	12	$Z = Z_{RK} + Z' + wZ'' + L(Z_1 + w Z_2)$	$L = \begin{cases} 1 & \text{Para líquidos} \\ 0 & \text{Para vapor} \end{cases}$ <p>Z' y Z'' iguales a los de la Ref. 8</p> $Z_1 = D_1 (1-Tr) Tr^2 Pr^3 / ((D_2 - Tr)^3 (1+D_3 Pr^3))$ $Z_2 = E_1 (1-Tr) Pr / (1+E_2 Pr^2) + (-E_3 + E_4 Tr^2) (1-Tr) Pr^2 / (1+E_5 Pr^4) - E_6 (1-Tr) Tr^6 Pr^3 / (1+E_7 Pr^6) + E_8 (1-Tr) Tr^3 (E_9 - Tr) Pr / (1+E_{10} Pr^2) - E_{11} Pr / (1+E_{12} Pr^4) / (E_{13} - Tr^2)$ <p>CON: D₁, D₂, D₃, E₁,, E₁₃ CTS.</p>
15) BARNER-PIGFORD (1966)	13	$P = \frac{RT}{\bar{v}-b} - \frac{aT^{1/2} + T^2}{\bar{v}(\bar{v}+b)}$	<p>B igual a la original</p> $a = \frac{0.4275 R^2 T_c^{5/2}}{(144.73 w^{3/2}) P_c}, \quad J^A = \frac{2.02 R^2 T_c^4 w^{3/2}}{(1+4.73 w^{3/2}) P_c}$
16) WILSON (1966)	14	$P = \frac{RT}{\bar{v}-b} - f\left(\frac{T_c}{T}, w\right) \frac{b}{\bar{v}+b}$	<p>b igual a la original.</p> <p>y</p> $f\left(\frac{T_c}{T}, w\right) = 4.934 (1 + (1.57 + 1.62 w) (T/T_c - 1)) Tr^{1.5}$

MODIFICACION	REF.	ECUACION	NOTAS
17) ESTES-TULLY (1967)	15	$P = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{v}(\bar{v}+b)}$	Para Helio $a = 0.4278 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c}$ y $B = \frac{b}{RT} = 0.06372 \frac{T_c P_c}{T}$ Para $30^\circ K \leq T \leq 1473^\circ K$
18) CHUEH-PRAUSNITZ (1967-1968)	16 19	$P = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{v}(\bar{v}+b)}$	Ω_a, Ω_b se ajustan a partir de datos volumétricos del vapor saturado.
19) CHUEH-PRAUSNITZ (1967)	17	$p = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{v}(\bar{v}+b)}$	Ω_a, Ω_b se calculan para cada sustancia haciendo uso de datos de líquido saturado.
20) CHUEH-PRAUSNITZ (1967) PRAUSNITZ (1969)	18 21	$P = \frac{RT}{\bar{v}-b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{v} (\bar{v}+b)}$	Ω_b es calculada a partir de la media aritmética de los valores obtenidos del líquido y vapor saturados. $\Omega_b = 0.0867 - 0.0175 w + 0.011 w^2, 0 \leq w \leq 0.6$ $\Omega_a = \left(\frac{RT}{\bar{v}_c - b} - P_c \right) \frac{P_c \bar{v}_c (\bar{v}_c + b)}{(R T_c)^2}$

MODIFICACION	REF.	ECUACION	NOTAS
21) N G O (1968) REDLICH- N G O (1970)	20 29	$Z = C_{12} Z_M + (1 - C_{12}) Z_{RK} + Z_D$	<p>Z_M es la raíz de</p> $Z_M^3 - Z_M^2 (1-L) + Z_M (A(1-G) - B(1-L) - B^2) - AB(1-G) = 0$ <p>Z_{RK} Original</p> <p>Para $Tr \geq 1.02$</p> $C_{12} = 1 - \text{EXP}(-0.05/(Tr - 1))$ $Z_D = \text{Pr}(Tr-1) ((3.281-11.1 Zc)(Tr^3-2.6 Tr+2.6 + ((4.36-15 Zc)Tr-6.70+21.3 Zc) \text{Pr}^{0.5}) / (Tr^6+0.4 \text{Pr}^2))$ <p>Para $Tr < 1.02$</p> $C_{12} = 1, Z_D = 0$ $L = (C_3+5-C_3^5) C_1 \log(1-C_2^5)$ $G = C_4 \log(1+C_5 S^2 (S-1)^2)$ $S = 3 \sqrt{v_c}/\bar{v} - 3(\sqrt{v_c}/\bar{v})^2 + \sqrt{v_c}/\bar{v}^3$ $C_1 = 0.1 / (1+2.06 (Tr - 1))$ $C_2 = \text{EXP}(2.303 (1-3 Zc)/C_1) - 1$ $C_3 = 1 \text{ Para } S \geq 1, C_3 = 1.43/Tr^{1.5} - 1.32 \text{ Para } S \leq 1$ $C_4 = 0.95 (1.21+2.74 (Tr-1)) / (1+0.1 Tr)^2$ $C_5 = 0.085 (1.21+4.34 (Tr-1)) / (1+0.1 Tr)^2$ $A = Zc^2 \text{Pr} / 0.26 Tr^{2.5} = aP/R^2 T^{2.5}$ $B = 0.26 Zc \text{Pr}/Tr = bP/RT$
22) ZUDKEVITCH (1970)	22	$P = \frac{RT}{\bar{v}-b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{v}(\bar{v}+b)}$	<p>a y b dependientes de la temperatura. Se obtienen igualando los coeficientes de fugacidad del vapor y del líquido a partir de $\log \phi^{(s)} = (\log \phi^{(s)})_0 + W_j (\log \phi^{(s)})_1$</p>

MODIFICACION	REF.	ECUACION	NOTAS
23) SUGIE-LU (1970)	23	$p = \frac{RT}{\bar{v}-b+c} - \frac{a T^{-1/2}}{(\bar{v}+c)(\bar{v}+b+c)} + p^i$	<p>a y b originales</p> $c = \left(\frac{1-3 Z_c}{3}\right) \left(\frac{R T_c}{P_c}\right)$ $p^i = \frac{d T^2}{\bar{v}^2} + \sum_{j=1}^5 \frac{e_j + f_j T + g_j T^{-2}}{\bar{v}^j + 1}$ $d = d^* \frac{R^2}{P_c} \quad e_j = e_j^* \left(\frac{R^{j+1} T_c^{j+1}}{P_c^j}\right)$ $f_j = f_j^* \left(\frac{R^{j+1} T_c^j}{P_c^j}\right) \quad g_j = g_j^* \left(\frac{R^{j+1} T_c^{j+3}}{P_c^j}\right)$ <p>Donde d_j^*, e_j^*, f_j^*, g_j son funciones lineales del factor acéntrico.</p>
24) JOFFE-ZUDKEVITH (1970)	24	$p = \frac{RT}{\bar{v}-b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{v}(\bar{v}+b)}$	<p>a, b dependientes de la temperatura y obtenidos a partir de $\rho_v^s = \rho_v^s$, fijando los valores experimentales de la presión y volumen del líquido saturados.</p>
25) SHINN-DIER (1970)	25	$p = \frac{RT}{\bar{v}-b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{v}(\bar{v}+b)}$	<p>$\Omega a, \Omega b$ dependientes de la temperatura y calculados de datos de volúmenes de líquidos saturados.</p>

MODIFICACION	REF.	ECUACION	NOTAS
26) GRAY-RENT- ZUDKEVITH (1970)	26	$Z = Z_{RK} + Z_1$	$Z_1 = D_1 Tr^2 Pr^2 \text{EXP}(-7.000(1-Tr)^2 - 770(1.02-Pr)^2)$ $+ w(-0.464419 + 0.424568 Tr^2) - \frac{Pr}{Tr^4 + Pr^4}$ $+ w(D_3 + D_4 Tr) \frac{Pr^2}{(1+Tr)^4 + Pr^4}$ $+ (D_2 + w(D_5 + D_6 Tr)) \frac{Pr^3}{(1=Tr)^4 + Pr^4}$ <p>D_1, \dots, D_6 constantes</p>
27) VOGL- HALL (1970)	27	$P = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{v} (\bar{v} + b)}$	$b = \frac{\Omega_b R T_c}{P_c} h(tr), \quad a = \frac{\Omega_a R^2 T_c^{5/2}}{P_c} f(tr)$ <p>$h(tr), f(tr)$ se ajustaron para minimizar los valores predichos de Z.</p> <p>Ω_a y Ω_b están en función de cada sustancia</p>
28) VGL- HALL (1970)	28	$P = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{v} (\bar{v} + b)}$	$a_r = 1 - 0.00863 Tr^2 - 48.1 \text{EXP} \left(\frac{-(Tr - 900)^2}{600} \right) - 31^*$ $\text{EXP} \left(\frac{-(Tr - 125)^2}{400} \right)$ $br = \text{EXP} \left(\frac{-(Tr - 1)^2}{7500} \right) - 0.2 \text{EXP} \left(\frac{-(Tr - 75)^2}{800} \right) +$ $0.125 \text{EXP} \left(\frac{-(Tr - 150)^2}{1400} \right)$

MODIFICACION	REF.	ECUACION	NOTAS
29) HSI - LU (1971)	30	$p = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{v}(\bar{v} + b)}$	Extendió la modificación a la región supercrítica e incluye un esquema para la evaluación de los parámetros dependientes de la temperatura.
30) SUGIE - LU (1971)	31	$p = \frac{RT}{\bar{v} - b + c} - \frac{a T^{-1/2}}{(\bar{v} + c)(\bar{v} + b + c)} + p''$	Igual que 23, pero: $p'' = \sum_{j=1}^{10} \frac{d_j T + e_j T^{-1/2}}{v^{j+1}}$ $d_j = d_j^* \frac{R^{j+1} T_c^j}{P_c^j}, \quad e_j = e_j^* \frac{R^{j+1} T_c^{j+1.5}}{P_c^j}$ con d_j^* , e_j^* funciones lineales del factor acéntrico
31) L E E - EDMISTER (1971)	32	$p = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{\bar{v}(\bar{v} - b)} + \frac{c}{\bar{v}(\bar{v} - b)(\bar{v} + b)}$	$a = a_1 - a_2 T + a_3 T^{-1} + a_4 T^{-5}$ $a_1 = (R^2 T_c^2 / P_c)(0.25913 - 0.031314 w)$ $a_2 = (R^2 T_c / P_c)(0.0249 + 0.15369 w)$ $a_3 = (R^2 T_c^3 / P_c)(0.2015 + 0.21642 w), a_4 = (R^2 T_c^7 / P_c)(0.042)$ $b = (R T_c / P_c)(0.0982)$ $c = C_1 T^{-1/2} + C_2 T^{-2}$ $C_1 = (R^3 T_c^{3.5} / P_c^2)(0.059904 (1-w))$ $C_2 = (R_3 T_c^5 / P_c^2)(0.018126 + 0.091944 w)$

MODIFICACION	REF.	ECUACION	NOTAS
32) SKAMECA (1971)	33	$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{V}(\bar{V} + b)}$	$a = aRK (K_1 - K_2 w)$ $b = bRK (K_3 - K_4 w)$ K_1, K_2, \dots, K_4 dependen de la temperatura y son ajustadas por regresión.
33) ALESANDRINI PRAUSNITZ (1972)	34	$P = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{v}(\bar{v} + b)}$	Para sustancias polares $\alpha = \alpha^0 + \frac{\alpha^{(1)}}{T^{3/2}}$, $b = 0.0867 \frac{R T_c}{P_c}$ Para el amoníaco $\alpha^0 = 0.2433 \times 10^8 \text{ (ATM. cc}^2 \text{ K}^{1/2} \text{ / MOLE}^2 \text{)}$ $\alpha^{(1)} = 0.5017 \times 10^{12} \text{ (ATM cc}^2 \text{ K}^{1/2} \text{ / MOLE}^2 \text{)}$
34) SOAVE (1972)	35	$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V} + b)}$	b original El parámetro a obtenido de la relación $fL^S = f_V^S$ $a(T) = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} (Tr, w)$ $\alpha^{1/2}(T) = 1 + m(1 - Tr)^{1/2}$ $m = 0.480 + 1.574 w - 0.176 w^2$
35) CARNAHAN- STARLING (1972)	36	$P = \frac{RT(1+y+y^2-y^3)/(1-y)^3 - a/\bar{V}(\bar{V} + b)}{T}$	$y = \frac{1}{4} \frac{b}{\bar{V}}$ para esferas duras

MODIFICACION	REF.	ECUACION	N O T A S
36) CHAUDRON- ASSELINEAU RENON (1973)	37	$P = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{v}(\bar{v} + b)}$	<p>a y b dependientes de la temperatura</p> $a = \sum_i C_{a,i} / Tr^i \quad i = 0, 1, 2$ $b = \sum_j C_{b,j} Tr^j \quad j = 0, 1, 2$ <p>Co,i, Cb,j se obtienen para cada sustancia minimizando la desviación entre los valores experimentales y los calculados.</p>
37) DE SANTIS- PRAUSNITZ	38, 38 BIS	$P = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{v}(\bar{v} + b)}$	<p>Para sustancias polares</p> <p>b = constantes, a = a⁽⁰⁾ + a⁽¹⁾ (T)</p> <p>obtenidos por métodos de regresión múltiple de mínimos cuadrados no lineales para el agua.</p> <p>a = a^o + a¹/T^{3/2}</p> <p>a^o = 19.6 x 10³ $\frac{\text{cm}^6 \text{ATM K}^{1/2}}{\text{mol}^2}$, a¹ = 18.3 x 10⁸ $\frac{\text{cm}^6 \text{ATM}}{\text{mol}^2 \text{K}}$</p>
38) MATEO KURATA (1975)	39	$P = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{v}(\bar{v} + b)}$	<p>Ω_a y Ω_b calculados a partir de datos de líquido saturado.</p> $\Omega_a = \sum_{i=0}^5 A_i T^i, \quad \Omega_b = \sum_{i=0}^5 B_i T^i$ <p>Para cada sustancia</p>

MODIFICACION	REF.	ECUACION	NOTAS
39) REDLICH (1975)	40	$PrZc = \frac{Tr}{Vr-B} - \frac{QQ}{\bar{V}r^2 + F \bar{V}r + G}$ + Términos adicionales	$B = 0.352 \quad F = 1/Zc - 2.648$ $G = B(2.296 - 1/Zc) + 0.2721 Zc$ $QQ = QH(1-0.648 Zc)^3 / Zc \sqrt{Tr}$ $QH = 1-0.26(1-1/\sqrt{Tr}) + 1.60(1-1/\sqrt{Tr})^2$ $- (0.291-Zc)(1-1/\sqrt{Tr}) - 13.7+1.6(1-1/\sqrt{Tr})^2$ $+ 16 AT (0.291-Zc)(1-1/\sqrt{Tr})^2$ $CON AT = 1 \quad Tr < 1$ $AT = 0 \quad Tr \geq 1$
40) SIMONET - BEHAR (1976)	41	$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V} + b)}$	$b = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c}$ $\Omega_b = \Omega_b^0 + \Omega_b^1 Tr-1 + \Omega_b^2 Tr-1 ^2$ $\Omega_b^0 = 0.0826 - 0.0122 w$ $\Omega_b^1 = 0.0220 - 0.0127 w$ $\Omega_b^2 = 0.0072 - 0.02905 w$ $\frac{a}{b} = \frac{\Omega_a}{\Omega_b} R T_c = \Omega_{ab} R T_c$ $\Omega_{ab} = \Omega_{ab}^0 + w \Omega_{ab}^1$ $\Omega_{ab}^0 = 5.0634$ $\Omega_{ab}^1 = -8.01914 + 8.81715/Tr$

MODIFICACION	REF.	ECUACION	NOTAS
41) PENG-ROBINSON (1976)	42	$p = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+B(V-b)}$	<p>b Original</p> <p>El parámetro a obtenido de la relación $f_L^S = f_V^S$</p> $a(t) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{p} \omega (Tr, w)$ $\omega^{1/2} = 1 + k(1-Tr)^{1/2}$ $k = 0.37464 + 1.54226 w - 0.26992 w^2$
42) FULLER (1976)	43	$p = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a(T)}{\bar{v}(\bar{v} + cb)}$	$a(T) = \frac{\Omega_a(\beta)R^2 T_c \omega(T)}{P_c}, \Omega_a(\beta) = \frac{(1-c\beta)^2 \Omega_b(\beta)}{B(1-B)^2 (2+c\beta)}$ $b = \Omega_b(\beta) \frac{R T_c}{P_c}, \Omega_b(\beta) = \beta \frac{(1-\beta)(2+c\beta) - (1-c\beta)}{(2+c\beta)(1-\beta)^2}$ $\omega^{1/2}(T) = 1 + q(\beta)(1-Tr)^{1/2}, q(\beta) = (\beta/0.26)^{1/4} m$ $m = 0.480 + 1.5740 w - 0.176 w^2$ $Z_c(\beta) = \frac{(1-\beta c)(2+ C_c \beta c) - (1+ C_c \beta c)}{(2+ C_c \beta c)(1-\beta c)^2}$ $c(\beta) = \frac{1}{\beta} \left(\sqrt{\frac{1}{\beta} - \frac{3}{4}} - \frac{3}{2} \right), \beta c = \frac{b}{V_c} (T = T_c)$ $\beta = \beta_c + (\beta_0 + \beta_c) \frac{2}{1 + e^{\theta (Tr - 1)}} - 1$ $\frac{\beta_0}{\beta c} = 7.7889 - 36.8316 Z_c + 50.7061 Z_c^2$ $\theta = 10.9356 + 0.0285 p$

MODIFICACION	REF.	ECUACION	NOTAS
43) NAKAMURA (1976)	44	$P = \frac{RT}{\bar{V}} \frac{1 + \alpha + \beta^2 - \gamma^3}{(1 - \epsilon)^3} - \frac{a}{\bar{V}(\bar{V} + C)}$	$\bar{F} = \frac{b}{4\bar{V}}, a = \omega + \beta/T, \log b = \gamma_1 + T$ con $\omega, \beta, \gamma, \epsilon, c$ obtenidas para cada sustancia por reducción de datos volumétricos a fase gaseosa.
44) KATO- CHUNG-LU (1976)	46	$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{V}(\bar{V}+b)}$	$a = \Omega a R^2 (Tc^*)^{2.5}/Pc^* \quad b = \Omega b R Tc^*/Pc^*$ Para una temperatura dada los parámetros Tc^* y Pc^* se determinan igualando la densidad del líquido saturado calculando con su valor experimental y al mismo tiempo se igualan las fugacidades a la presión de vapor.
45) HAMAN- CHUNG-LU (1977)	46	$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{V}(\bar{V}+b)}$	$a = \left. \begin{aligned} & \sum_{i=0}^3 (1-Tr)^{i/3} a_i \\ & b = \sum_{i=0}^3 (1-Tr)^{i/3} C_i \end{aligned} \right\} 0.85 \leq Tr < 1.0$ $a = \left. \begin{aligned} & \sum_{i=0}^2 b_i Tr^i \\ & b = \sum_{i=0}^2 d_i Tr^i \end{aligned} \right\} Tr(MIN) \leq Tr \leq 0.85$

MODIFICACION	REF.	ECUACION	NOTAS
continuación 45) HAMAN- CHUNG-LU (1977)	46		Obtenidos a partir de la igualdad del volumen del líquido calculado con el experimental y al mismo tiempo igualdad de fugacidades, con: $a_i = \sum_{j=0}^2 a_{ij} w^j, \quad b_i = \sum_{j=0}^2 b_{ij} w^j$ $c_i = \sum_{j=0}^2 c_{ij} w^j, \quad d_i = \sum_{j=0}^2 d_{ij} w^j$
46) DJORDJEVIC (1977)	47	$p = \frac{RT}{\bar{v}-b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{v}(\bar{v}+b)}$	Para cada temperatura se encuentran los valores óptimos de a y b, a partir de: $\sum_{i=1}^N (z_{\text{exp}} - z_{\text{cal}})_i^2 \rightarrow \text{MIN.}$

MODIFICACION	REF.	EQUACION	NOTAS
47) CHUNG-I.U (1977)	48	$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{V}(\bar{V}+b)}$	$\left. \begin{aligned} \Omega_a &= \sum_{i=0}^2 a_i Tr^i \\ \Omega_b &= \sum_{i=0}^2 b_i Tr^i \end{aligned} \right\} Tr(\text{MIN}) < Tr \leq 0.85$ $\left. \begin{aligned} \Omega_a &= \sum_{i=0}^3 c_i (1 - Tr)^{i/3} \\ \Omega_b &= \sum_{i=0}^3 d_i (1 - Tr)^{i/3} \end{aligned} \right\} 0.80 \leq Tr \leq 1.0$ <p>Obtenidos a partir de la igualdad de fugacidades y la igualdad del volumen del líquido saturado calculado y el experimental.</p>
48) GRABOSKI- DAUBERT (1978)	49	$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V} + b)}$	$b = 0.08664 \frac{R T_c}{P_c}, \quad a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \omega(T)$ $\omega(T) = (1 + 5(1 - Tr^{1/2}))^2$ $S = 0.48508 + 1.55171 \omega - 0.15613 \omega^2$ <p>El parámetro S se obtiene de regresión sobre datos de presión de vapor.</p>

MODIFICACION	REF.	ECUACION	NOTAS
49) MEDANI-HASAN (1978)	50	$p = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{v}(\bar{v} + b)}$	a Original $b = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c}$ Con: $\Omega_b = 0.12117 - 0.1626 w + 0.4919 w^2 - (-0.0689 - 0.1401 w + 1.0528 w^2) Tr + (0.0342 + 0.0201 w + 0.5656 w^2) Tr^2$
50) SCHMIDT WENZEL (1980)	51	$p = \frac{RT}{\bar{v} - b} \frac{a(T)}{\bar{v}^2 + U b \bar{v} + w b^2}$	$U + W = 1 ; W = -3 w$ $b = \Omega_b(w) \frac{R T_c}{P_c} ; a_c = \Omega_a(w) \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$ $\Omega_b = \beta_c L_c ; \Omega_a = (1 - L_c(1 - \beta_c))^3$ $(6 w + 1) \beta_c^3 + 3 \beta_c^2 + 3 \beta_c - 1 = 0 ; L_c = (3(1 + \beta_c w))^{-1}$ $\alpha^{1/2} = 1 + k (1 - \sqrt{Tr})$ $k = K_0 + \frac{(5 Tr - 3 K_0 - 1)^2}{70} \quad K \rightarrow Tr < 1$ $K (Tr_1 K_0) = K(1, K_0) \quad T > 1$ $K_0 = 0.465 + 1.347 w - 0.528 w^2$

MODIFICACION	REF.	ECUACION	NOTAS
51) PATEL - TEJA (1982)	52	$P = \frac{RT}{\bar{v}-b} - \frac{a(T)}{\bar{v}(\bar{v}+b) + c(\bar{v}-b)}$	$a(T) = \Omega a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \omega(T_r) ; \quad b = \Omega b \frac{R T_c}{P_c}$ $c = \Omega c \frac{R T_c}{P_c} ; \quad \Omega c = 1 - 3 \Omega c$ $\Omega a = 3 \Omega c^2 + 3(1-2\Omega c)\Omega b + \Omega b^2 + (1-3\Omega c)$ <p>Donde: Ωb es la raíz menor de:</p> $\Omega b^3 + (2-3\Omega c)\Omega b^2 + 3\Omega c^2\Omega b - \Omega c^3 = 0$ $\omega = (1+F(1-Tr^{1/2}))^2$ <p>Para sustancias no polares</p> $F = 0.452413 + 1.30982 w - 0.295937 w^2$ $\Omega c = 0.329032 - 0.076799 w + 0.0211947 w^2$
52) MATHIAS (1983)	53	$P = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a(T)}{\bar{v}(\bar{v}+b)}$	<p>Modificación a Soave para compuestos polares</p> $\omega^{1/2} = 1 + m(1-Tr^{1/2}) - \pi_i(1-Tr)(0.7-Tr) \quad Tr < 1.0$ <p>a y b originales de Soave</p> $\omega^{1/2} = \text{EXP } C_i(1-Tr^{d_i}) \quad Tr \geq 1.0$ <p>Donde:</p> <p>P = parámetro característico de cada compuesto</p> $m = 0.48508 + 1.55171 w - 0.15613 w^2$ $c = \frac{d-1}{d} , \quad d = 1 + \frac{m}{2} + 0.3p$

MODIFICACION	REF.	ECUACION	N O T A S
53) SOAVL (1984)	54	$p = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a(T)}{\bar{v}^2}$	<p> $a(T) = a_c \omega(T_r)$ $a_c = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$ $b = \frac{1}{8} \frac{R T_c}{P_c}$ </p> <p> Para compuestos no polares $\omega(T_r) = (1+m(1-\sqrt{T_r}))^2$ $m = 0.4998 + 1.5928 w - 0.19563 w^2 + 0.025 w^3 \quad 0 \leq w \leq 1$ </p> <p> Para compuestos Polares $\omega(T_r) = 1 + m(1-T_r) + n(1/T_r - 1)$ </p> <p> Donde: m y n son parámetros característicos de cada compuesto. </p>

CAPITULO 2

PROPIEDADES TERMODINAMICAS Y EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR

2.1 Propiedades Termodinámicas.

Las propiedades termodinámicas características como la energía y la entalpía no se miden en forma directa; sin embargo, estas propiedades permiten calcular los requisitos de calor y trabajo de procesos industriales.

La regla de las fases cuya expresión es :

$$F = 2 - \pi + N \quad (2.1-1)$$

Donde :

F = Grados de libertad.

π = Número de fases.

N = Número de especies químicas.

Establece que la especificación de cierto número de propiedades intensivas de un sistema también fija los valores de todas las otras propiedades intensivas; sin embargo, dicha regla no da información acerca

de cómo pueden calcularse éstos otros valores.

La disponibilidad de valores numéricos para las propiedades termodinámicas es esencial, ya que una de las primeras aplicaciones de la Termodinámica a la ingeniería, es la determinación de los valores de las funciones trayectoria: trabajo y calor, a partir de los cambios en las propiedades que resultan de un cambio de estado.

Esta primera parte del capítulo consiste en desarrollar a partir de la primera y segunda ley, las ecuaciones básicas que interrelacionan -- varias propiedades termodinámicas.

Son particularmente importantes estas ecuaciones que relacionan propiedades como la entalpía y la entropía con cantidades medidas comúnmente, como la presión, el volumen, la temperatura, y la capacidad calorífica, es por eso que el propósito es desarrollar una ecuación muy general, conocida como relación de la propiedad fundamental.

La derivación de la relación de la propiedad fundamental empieza con la forma diferencial de la primera ley para un sistema de masa - constante (cerrado).

$$dU^t = dQ - dW \quad (2.1-2)$$

Donde el superíndice t representa la energía interna total para el sistema completo, esto es, para toda la masa del sistema. Para

el caso especial de un proceso reversible, esta ecuación se escribe como

$$dU^t = dQ_{REV} - dW_{REV}$$

Como resultado de la segunda ley, se puede escribir para el calor y trabajo reversible :

$$dQ_{REV} = T dS^t$$

$$dW_{REV} = P dV^t$$

Estas tres últimas ecuaciones proporcionan la relación

$$dU^t = T dS^t - P dV^t \quad (2.1-3)$$

Tres ecuaciones similares a la ecuación (2.1-3) pueden derivarse rápidamente. Por definición, la entalpía es :

$$H^t = U^t + pV^t$$

Para un cambio infinitesimal,

$$dH^t = dU^t + d(PV^t) = dU^t + P dV^t + V^t dP$$

La sustitución de dU^t de la ecuación (2.1-3) resulta :

$$dH^t = T dS^t + V^t dP \quad (2.1-4)$$

Es conveniente definir dos propiedades adicionales :

La energía libre de Helmholtz :

$$A^t = U^t - T S^t \quad (2.1-5)$$

La energía libre de Gibbs:

$$G^t = H^t - T S^t \quad (2.1-6)$$

Diferenciando la ecuación (2.1-5) y sustituyendo dU^t de la ecuación (2.1-3) se obtiene :

$$dA^t = - P dV^t - S^t dT \quad (2.1-7)$$

Asimismo, la ecuación (2.1-6) se puede diferenciar y combinar con la ecuación (2.1-4) para dar :

$$dG^t = V^t dP - S^t dT \quad (2.1-8)$$

Expresando las ecuaciones anteriores en términos de las propiedades molares o por unidad de masa de la fase, las ecuaciones se representarán por los símbolos V , U , etc. La propiedad total estará dada como nV ó nV , nU ó nU , etc., y la ecuación (2.1-3) puede escribirse como :

$$d(nU) = T d(nS) - P d(nV)$$

y la diferencial total de nU es por definición:

$$d(nU) = \left(\frac{\partial(nU)}{\partial(nS)} \right)_{nV,n} d(nS) + \left(\frac{\partial(nU)}{\partial(nV)} \right)_{nS,n} d(nV)$$

La comparación de las dos ecuaciones de $d(nU)$ muestra que :

$$\left(\frac{\partial(nU)}{\partial(nS)} \right)_{nV,n} = T \quad (2.1-9)$$

$$\left(\frac{\partial(nU)}{\partial(nV)} \right)_{nS,n} = -P \quad (2.1-10)$$

Con lo anterior se puede ya introducir el caso más general de una sola fase en un sistema abierto que puede intercambiar materia con sus alrededores.

Así:

$$nU = f(nS, nV, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$$

La diferencial total de nU está dada por :

$$d(nu) = \left(\frac{\partial(nU)}{\partial(nS)} \right)_{nv,n} d(nS) + \left(\frac{\partial(nU)}{\partial(nV)} \right)_{ns,n} d(nV) + \sum_i \left(\frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right)_{ns, nv, n_j} d n_i$$

Por consistencia se hacen los coeficientes de $d n_i$ en la suma iguales a μ_i , de acuerdo con la identidad

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right)_{nS, nV, n_j} \quad (2.1-11)$$

La sustitución directa de las ecuaciones (2.1-9) a (2.1-11) proporciona

$$d(nU) = T d(nS) - P d(nV) + \sum (\mu_i d n_i) \quad (2.1-12)$$

La ecuación (2.1-12) es la relación de la propiedad fundamental. La cantidad μ_i se denomina potencial químico del componente i .

Aplicando las ecuaciones anteriores a 1 mol (o una unidad de masa), se transforman en :

$$dU = T dS - PdV \quad (2.1-13)$$

$$dH = T dS + VdP \quad (2.1-14)$$

$$dA = P dV - SdT \quad (2.1-15)$$

$$dG = V dP - SdT \quad (2.1-16)$$

Las diferenciales totales de las ecuaciones (2.1-13) a (2.1-16) están dadas por las ecuaciones :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$$

Comparando término a término de los pares de ecuaciones proporcionan las siguientes relaciones :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \quad (2.1-17)$$

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \quad (2.1-18)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad (2.1-19)$$

$$-S = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (2.1-20)$$

2.2 Equilibrio Líquido - Vapor.

Una serie de procesos industrialmente importantes, como destilación, absorción y extracción, implica la participación de dos fases que no están en equilibrio. La rapidez con que una especie se transfiere de una fase a la otra depende del alejamiento de las condiciones de -

equilibrio y el tratamiento cuantitativo de estos procesos requiere, por tanto, del conocimiento de los estados de equilibrio del sistema.

El equilibrio implica una situación en la cual no se producen cambios macroscópicos respecto al tiempo. En termodinámica, donde la atención se enfoca sobre cierta cantidad de materia, esto significa que no hay cambios en las propiedades del material con el tiempo. El equilibrio requiere de un balance de todos los potenciales que puedan causar un cambio; sin embargo, la rapidez de cambio, y por tanto la rapidez de aproximación al equilibrio, es proporcional a la diferencia de potencial entre el estado real y el estado de equilibrio. En consecuencia, la rapidez de cambio se hace muy lenta cuando el sistema se aproxima al equilibrio.

Las relaciones de equilibrio líquido-vapor (ELV) son necesarias para resolver muchos problemas de ingeniería. Los datos requeridos pueden ser (y frecuentemente lo son) medidos en forma directa mediante la experimentación. Estas medidas suelen ser difíciles, incluso para sistemas binarios, y llegan a resultar progresivamente tediosas conforme aumenta el número de componentes. Este es uno de los incentivos para aplicar la termodinámica al cálculo de las relaciones de equilibrio de fases.

El problema fundamental del ELV aparece en un sistema de multicomponentes, formado por N especies químicas no reactivas, para el cual las variables de la regla de las fases son: T , P , $N-1$ fraccio-

nes molares en el líquido y $N-1$ fracciones molares en el vapor. Por ende, se tienen $2N$ variables. La aplicación de la regla de las fases establece que $F = N$, lo cual significa que para un estado de equilibrio sólo N variables de las $2N$ son independientes. Una vez que las variables de la regla de las fases se han especificado, las N variables que quedan pueden determinarse, en principio, por solución simultánea de las N relaciones de equilibrio de la forma:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^L \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (2.2-1)$$

donde los superíndices v y L denotan las fases vapor y líquida respectivamente, y \hat{f}_i representa la fugacidad que se define de la siguiente manera :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{X_i P} = 1 \quad (2.2-2)$$

En la práctica comúnmente se especifica ya sea T o P y cualquier composición de la fase líquida o de la fase vapor, fijando $1+(N-1)=N$ variables de la regla de las fases. Las N variables restantes constituyen entonces el objetivo de los cálculos, dado que se tienen suficientes datos disponibles para determinar todas las propiedades termodinámicas necesarias. La solución matemática formal de este problema fundamental se presenta en seguida.

La expresión que define el coeficiente de fugacidad :

$$\hat{p}_i = \frac{\hat{f}_i}{X_{iP}} \quad (2.2-3)$$

Se escribe para cada fase :

Vapor :

$$\hat{p}_i^L = \frac{\hat{f}_i^L}{X_{iP}} \quad (2.2-4)$$

Líquido :

$$\hat{p}_i^L = \frac{\hat{f}_i^L}{X_{iP}} \quad (2.2-5)$$

La relación \hat{f}_i / \hat{f}_i^o se conoce como actividad \hat{a}_i del componente i en solución; por tanto por definición,

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^o} \quad (2.2-6)$$

La expresión que define el coeficiente de actividad :

$$f_i = \frac{\hat{a}_i}{X_i} \quad (2.2-7)$$

Esta relación es una función auxiliar importante en la aplicación de la termodinámica al equilibrio de fases. Expresando el coeficiente de actividad para cada fase :

$$f_i^V = \frac{\hat{a}_i}{Y_i} \quad (2.2-8)$$

Líquido :

$$p_i^L = \frac{a_i}{X_i} \quad (2.2-9)$$

Para una forma de la relación de equilibrio, las fugacidades son reemplazadas por expresiones equivalentes que involucran fracciones mol, dos pares comunes son derivados a partir de las Ec. (2.2-4) a (2.2-9) y son :

Primer par :

$$\hat{f}_i^V = p_i^V y_i f_i^{oV} \quad (2.2-10)$$

y

$$\hat{f}_i^L = p_i^L x_i f_i^{oL} \quad (2.2-11)$$

Segundo par :

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i P \quad (2.2-12)$$

y

$$\hat{f}_i^L = \hat{\phi}_i^L X_i P \quad (2.2-13)$$

Estas ecuaciones representan dos formulaciones simétricas y dos antisimétricas para los valores de la constante de equilibrio. Las relaciones simétricas son :

$$K_i = \left(\frac{y_i^L}{y_i^V} \right) \left(\frac{f_i^{oL}}{f_i^{oV}} \right) \quad (2.2-14)$$

$$K_i = \left(\frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} \right) \quad (2.2-15)$$

Las relaciones antisimétricas son :

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L P}{y_i^L f_i^{oV}} \quad (2.2-16)$$

$$K_i = \frac{y_i^L f_i^{oL}}{\hat{\phi}_i^V P} \quad (2.2-17)$$

Substituyendo las expresiones (2.2-12) y (2.2-13) en (2.2-1) resulta :

$$y_i \hat{\phi}_i^V = x_i \hat{\phi}_i^L \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (2.2-18)$$

Las fracciones molares del vapor y del líquido, y_i y x_i , cantidades físicas reales, aparecen ahora en la relación de equilibrio, pero ninguna es explícita por que las $\hat{\phi}_i$ son funciones de la composición. Además, las $\hat{\phi}_i$ son funciones de T y P; por tanto, la ecuación (2.2-18) representa N relaciones complejas vinculando T, P, las x_i y las y_i .

Incluso para resolver por computación estas ecuaciones, es necesario que las $\hat{\phi}_i$ se expresen analíticamente como funciones de T, P y la composición. Esto requiere una ecuación de estado que represente con exactitud las propiedades volumétricas de ambas fases, líqui

da y vapor, para intervalos de temperaturas, presiones y composiciones de interés. Tomando una ecuación de estado, la ecuación :

$$RT \ln \hat{\phi}_i = - \int_{\infty}^V \left(\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln Z \quad (2.2-19)$$

proporciona la expresión de $\hat{\phi}_i$ como función de T, V y la composición.

Recordando que si se van a determinar valores precisos de las constantes de una ecuación de estado, es necesaria una gran cantidad de datos volumétricos y de equilibrio, incluso para un componente puro. Estos datos son en ocasiones difíciles de encontrar.

Los datos para mezclas son aún más raros y no hay reglas desarrolladas, teóricas o empíricamente, que puedan aplicarse para un amplio rango de sistemas y condiciones de operación, y que proporcionen la dependencia de las constantes respecto a la composición.

CAPITULO 3

REGLAS DE MEZCLADO

Aunque se ha ido avanzando en la predicción de las propiedades de los compuestos puros a través de las ecuaciones de estado cúbicas, en la resolución de problemas en ingeniería química es común la necesidad de estimar las propiedades de infinidad de mezclas, ya que éstas son muy comunes en la naturaleza y por lo tanto dentro de la industria.

Por dicha razón, la extensión que se hace a las ecuaciones para estimar dichas propiedades, requiere que sus parámetros sean función de la composición. A tales funciones se les ha denominado: Reglas de Mezclado.

En este capítulo, se describirán brevemente los avances logrados en el intento por establecer las reglas de mezclado que permitan realizar una adecuada estimación de las propiedades termodinámicas de múltiples sistemas, que resultan relevantes dentro de la industria química.

3.1 Gases Ideales.

Iniciaremos haciendo referencia a la estimación de las relaciones presión-volumen-temperatura (P-V-T) para mezclas de gases ideales,

ya que este es el punto que funge como plataforma para posteriormente, intentar dar un panorama más real sobre los avances alcanzados - en este tema.

Los puntos de mayor interés en esta sección, son aquellos relacionados con la presión y el volumen de una mezcla, los cuales se describen a continuación :

3.1.1 Ley de Dalton (Ley de las presiones parciales).

En una mezcla de gases cada componente ejerce la presión parcial que ejercería si ocupara solo a la misma temperatura el volumen total de la mezcla. La presión total de una mezcla - gaseosa, es la suma de las presiones parciales de los diversos - componentes.

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_n \quad (3.1.1-1)$$

La presión parcial de cada componente es igual a la presión total multiplicada por su fracción mol en la mezcla.

La Ley de Dalton sólo es rigurosamente exacta para los gases perfectos. En los gases reales a presiones elevadas y temperaturas bajas, las desviaciones con respecto a la ley se hacen -- apreciables; a presiones de unas cuantas atmósferas o inferiores, las mezclas pueden considerarse como gases perfectos y emplearse la ley en los cálculos de ingeniería.

3.1.2 Ley de Amagat (Volúmenes Parciales).

El volumen ocupado por una mezcla de gases es igual a la suma de los volúmenes ocupados separadamente por cada constituyente a la misma temperatura y presión que la mezcla, esto es:

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_n \quad (3.1.2-1)$$

El volumen parcial de cada componente es igual a su fracción mol, X , multiplicada por el volumen total de la mezcla ;

$V_1 = X_1 V$. Sólo los gases perfectos siguen rigurosamente esta regla, pero las desviaciones con respecto a ella son, en algunos casos, mucho más pequeñas que las que tienen lugar con respecto a la ley de Dalton en iguales condiciones.

3.2 Gases Reales.

En el afán por extender los métodos de cálculos de propiedades de compuestos puros a mezclas, se han propuesto una gran cantidad de reglas de mezclado, tanto generales como particulares. En esta parte se hará referencia a las teorías y ecuaciones que a nuestro juicio, resultan más importantes por el hecho de ser el origen de toda una serie de estudios para encontrar un modelo que describa adecuadamente el comportamiento de las mezclas.

Muchas relaciones algebraicas pueden ser sugeridas, aunque como se muestra en la sección (3.3) esencialmente todas pueden ser derivadas de una expresión general. Uno debe tener en mente que las reglas incluidas en esta sección son, con excepción de la ecuación (3.2.1-1) expresiones empíricas y son resultado de toda una serie de pruebas y confrontaciones entre propiedades de mezclas calculadas - resultados obtenidos en forma experimental.

3.2.1 Ecuación Virial.

Desde que hicieron su aparición las constantes en una ecuación de estado empírico para gases puros, se han obtenido únicamente aproximaciones físicas significativas. Es muy difícil (y frecuentemente imposible) justificar reglas de mezclado adecuadas en términos de las constantes referidas a compuestos puros, y que estas reglas tengan la cualidad de poder abarcar la mezcla en todo su rango.

Como resultado de todo esto, se han propuesto relaciones semejantes, las cuales introducen fuertes suposiciones arbitrarias y que son empleadas en forma repetitiva para las ecuaciones de estado empíricas. Estas reglas dan generalmente buenos resultados a ciertas condiciones de proceso para una mezcla particular, pero si se aplican a mezclas distintas, se obtienen resultados poco satisfactorios.

Las constantes que aparecen en una ecuación de estado para la fase gas reflejan la no idealidad de éste; de hecho existe la necesidad de incluir constantes para tomar en cuenta la existencia de fuerzas intermoleculares. Por otro lado, para establecer la dependencia de la composición de dichas constantes, es importante que éstas en una ecuación de estado tengan un significado físico claro. Para obtener buenos resultados, es aconsejable contar con una ecuación de estado teóricamente poderosa que permita establecer una relación entre las propiedades de la mezcla con las del compuesto puro, asumiendo un mínimo de arbitrariedades.

La ecuación de estado virial para gases tiene una sólida base teórica, la cual se encuentra exenta de suposiciones arbitrarias. La ecuación virial da el factor de compresibilidad como una serie de potencias en el recíproco del volumen molar $1/V$:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (3.2.1-1)$$

En la ecuación anterior, B es el segundo coeficiente virial, C es el tercer coeficiente, D es el cuarto, y así sucesivamente. Todos los coeficientes viriales son independientes de la presión o densidad y para compuestos puros depende solo de la temperatura. La ventaja única de la ecuación virial, se sigue del hecho, de la existencia de una relación teórica entre los coeficientes viriales y el potencial intermolecular. Por tanto, en una mezcla

de gases, los coeficientes viriales dependen de la composición de una forma exacta y particularmente simple.

El factor de compresibilidad es, en ocasiones, escrito como una serie de potencias en la presión :

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (3.2.1-2)$$

donde los coeficientes B', C', D',..... son de nuevo independientes de la presión y densidad. Sin embargo, para mezclas estos coeficientes dependen de la composición en una forma más complicada que la dada en la ecuación (3.2.1-1). Las relaciones - existentes entre los coeficientes de las ecuaciones (3.2.1-1) y (3.2.1-2) son derivadas, con los resultados siguientes :

$$B' = B/RT \quad \dots \quad (3.2.1-3)$$

$$C' = C - B^2/(RT)^2 \quad (3.2.1-4)$$

$$D' = D - 3 BC + 2 B^3 / (RT)^3 \quad (3.2.1-5)$$

En general la ecuación (3.2.1-1) es mejor cuando la serie es truncada después del tercer término, siendo los resultados re-
producidos sobre un amplio rango de densidades o presiones, ma-
yor que el de la ecuación (3.2.1-2).

El realizar una extensión de esta ecuación a mezclas no -
requiere la introducción de suposiciones arbitrarias. La dependen

cia de la composición para todos los coeficientes es derivada y generalizada por la mecánica estadística a partir de la expresión para gases puros.

Primero hay que considerar al segundo coeficiente virial como el producto de las interacciones entre pares de moléculas. En una mezcla binaria que contiene a las especies i y j , se presentan tres tipos de interacciones moleculares, las cuales pueden ser designadas como $i-i$, $j-j$, $i-j$. Si i y j son moléculas simétricamente esféricas, B_{ij} puede ser expresado como :

$$B_{ij} = 2 \pi N_A \int_0^{\infty} (1 - e^{-\tau_{ij}(r)/K T}) r^2 dr \quad (3.2.1-6)$$

Donde :

- N_A = Número de Avogadro
- r = Radio de la molécula
- T = Temperatura
- τ = Potencial Intermolecular

Los tres coeficientes viriales B_{ii} , B_{jj} y B_{ij} son función únicamente de la temperatura; son independientes de la densidad (o presión) y algo que es muy importante, éstos son independientes de la composición.

Para una mezcla binaria con los componentes i y j

$$B_{\text{mezcla}} = X_i^2 B_{ii} + 2 X_i X_j B_{ij} + X_j^2 B_{jj} \quad (3.2.1-7)$$

Para n componentes se tiene que :

$$B_{\text{mezcla}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n X_i X_j B_{ij} \quad (3.2.1-8)$$

El tercer coeficiente virial de la mezcla, es relacionado con varios C_{ijk} coeficientes que son producto de la interacción de tres moléculas i, j y k . En una mezcla binaria, por ejemplo - se presentan cuatro coeficientes C_{ijk} . Dos de ellos corresponden a los terceros coeficientes viriales para compuestos puros y los otros dos corresponden a los coeficientes cruzados. Para una mezcla binaria :

$$C_{\text{mezcla}} = X_i^3 C_{iii} + 3X_i^2 X_j C_{ijj} + 3X_i X_j^2 C_{jij} + X_j^3 C_{jjj} \quad (3.2.1-9)$$

Para n componentes :

$$C_{\text{mezcla}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n X_i X_j X_k C_{ijk} \quad (3.2.1-10)$$

El cuarto, quinto y demás coeficientes viriales para mezclas de gases son relacionados con la composición y varias funciones - de potencias de manera análoga a las dos anteriores.

3.2.2 Ecuación de Van Der Waals.

En 1873, Van Der Waals, en su tesis doctoral, propuso su ecuación :

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V-b) = RT \quad (3.2.2-1)$$

Ciertamente esta ecuación no constituye el primer intento para corregir la ecuación del gas ideal pero sí es la primera que tomó en cuenta el punto crítico y, siendo cúbica es aplicable al líquido, aunque solo en forma cualitativa.

Para atender esta ecuación a la determinación de mezclas, es necesario asumir que las constantes a y b tienen una dependencia con la composición. Estas suposiciones no se pueden basar en argumentos termodinámicos, pero se pueden obtener sobre consideraciones moleculares.

Suponiendo que tenemos m componentes en la mezcla. Si interpretamos a la constante b como un término proporcional al tamaño de las moléculas y si asumimos que las moléculas son esféricas, entonces podemos dar el diámetro molecular promedio como :

$$b^{1/3} = \sum_{i=1}^m X_i b_i^{1/3} \quad (3.2.2-2)$$

De otra manera, podemos seleccionar directamente volúmenes moleculares promedio y obtener una relación simple

$$b = \sum_{i=1}^m x_i b_i \quad (3.2.2-3)$$

Ni la ecuación (3.2.2-2) ni la ecuación (3.2.2-3) son en cualquier sentido reglas de mezclado "correctas"; ambas son basadas en suposiciones arbitrarias, y reglas de mezclado alternativas pueden ser construidas, basadas de igual manera en diferentes suposiciones arbitrarias.

La ecuación (3.2.2-3) es comúnmente usada por su simplicidad matemática.

A densidades moderadas, para mezclas cuyas moléculas no son similares en tamaño, las reglas de mezclado particulares usadas para b no tienen un efecto significativo en los resultados. Sin embargo, la fugacidad de los componentes en la mezcla es sensible a las reglas de mezclado usadas para la constante 'a'. Si interpretamos 'a' como un término el cual refleja la fuerza de interacción entre dos moléculas, entonces para mezclas podemos expresar 'a' como un promedio para todas las moléculas. Así :

$$a = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m X_i X_j a_{ij} \quad (3.2.2-4)$$

donde a_{ij} es medida como la fuerza de atracción entre la molécula i y la molécula j . Si i y j son especies químicas semejantes, entonces a_{ij} es claramente la 'a' de Van Der Waals para esta substancia. Si i y j no son químicamente idénticas y no contamos con datos experimentales para la mezcla $i-j$, entonces es necesario expresar a_{ij} en términos de a_i y a_j .

Para $i \neq j$, la interacción binaria del componente i con el componente j , en 1898 Berthelot propuso la siguiente regla empírica :

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} \quad (3.2.2-5)$$

3.2.3 Teoría de Estados Correspondientes.

La ventaja de una correlación generalizada es que puede emplearse para predecir propiedades sobre los que se conocen muy pocos datos experimentales. Una de estas correlaciones generalizadas, es el método de estados correspondientes, el cual representa un gran adelanto de la ley del gas ideal.

El principio de estados correspondientes, en su versión original derivada de la ecuación de Van Der Waals, establece que si dos fluidos tienen los mismos valores de dos de las propiedades reducidas P_r , V_r o T_r , entonces el valor de la tercera propiedad reducida debe ser el mismo para ambos fluidos y se dice que éstos se encuentran en estados correspondientes. Esto implica que conocer dos propiedades críticas, típicamente T_c y P_c , es suficiente para predecir las propiedades termodinámicas de un fluido con una ecuación de estado.

Pitzer y de Boer dotaron de fundamentos teóricos al principio de estados correspondientes, originalmente considerado como empírico. Con el fin de extender el dominio de aplicación del principio, Pitzer propuso el factor acéntrico como tercer parámetro, al que definió como :

$$w = - \log(P_{V_r})_{T_r=0.7} - 1.0 \quad (3.2.3-1)$$

Para aplicar este mismo principio a mezclas, las reglas deben establecer una relación entre las constantes pseudocríticas de las mezclas con la composición. Muchas reglas semejantes pueden ser sugeridas.

Para la temperatura pseudocrítica T_{cm} , el método de fracciones mol promedio es usualmente satisfactorio. Esta regla, muchas veces llamada regla de Kay (1936), es :

$$T_{cm} = \sum_{i=1}^m y_i T_{ci} \quad (3.2.3-2)$$

Para la presión pseudocrítica, un simple promedio de las fracciones mol entre la presión crítica de los componentes puros no es normalmente satisfactoria, a menos que todos los componentes tengan presión crítica y volumen crítico similares. Una regla sencilla la cual da resultados aceptables es la modificación de Prausnitz y Gunn (1958).

$$P_{cm} = \frac{R \left(\sum y_i Z_{ci} \right) T_{cm}}{\sum y_i V_{ci}} \quad (3.2.3-3)$$

Para todos los casos, el factor acéntrico de la mezcla está dado por la expresión :

$$w_m = \sum y_i w_i \quad (3.2.3-4)$$

Ningún parámetro de interacción binario (o de mayor grado) es incluido en las expresiones anteriores, de esta manera estas reglas de mezclado no pueden reflejar exactamente las propiedades de la mezcla. Sin embargo, sorprendentemente en muchas ocasiones se obtienen resultados aceptables al utilizar estos simples parámetros pseudo-mezcla.

Resultados menos satisfactorios son establecidos si los componentes son muy diferentes, especialmente si uno ó más son po-

lares o muestran una tendencia a asociarse.

Estas reglas se pueden extender modificando las reglas pseudo-críticas, estableciendo una relación cuadrática que incluya parámetros de interacción tanto binarios como de orden superior, los cuales son determinados a partir de datos experimentales.

Esta opción permitiría establecer una situación más real sobre el comportamiento de las mezclas, pero se perdería la sencillez y facilidad práctica del modelo.

3.3 Reglas de mezclado desde un punto de vista teórico.

En esta sección, no se intenta sugerir que se tomen únicamente en consideración las teorías sobre reglas de mezclado aquí presentadas. Estas son usualmente establecidas, sin embargo, lo que a continuación se presenta, es una de las formas conocidas para relacionar los parámetros de interacción de una ecuación de estado. Desde un punto de vista físico, un término el cual depende de los volúmenes de los componentes i y j , normalmente es de la forma

$$Y_{ij}^{1/3} = \frac{V_i^{1/3} + V_j^{1/3}}{2} \quad (3.3-1)$$

donde Y es proporcional a V . Esta relación es resultado de la supo

sición de que la interacción de los diámetros moleculares es un promedio aritmético del diámetro molecular de i y j .

$$\tau_{ij} = \frac{\tau_i + \tau_j}{2} \quad (3.3-2)$$

y si Y es proporcional a τ^3 , resulta la ecuación (3.3-1).

Similarmente, si únicamente una de las constantes representa o es proporcional a la energía de atracción o interacción (W), esta teoría indica, en forma aproximada que :

$$W_{ij} = (W_i W_j)^{1/2} \quad (3.3-3)$$

donde W es proporcional a la energía. Desde el momento en que la energía de interacción se encuentra asociada con la temperatura crítica, la ecuación (3.3-3) se fundamenta en reglas de mezclado combinadas para $T_{c,ij}$.

Además de estas reglas aproximadas, debemos notar que la teoría considera al segundo coeficiente virial de la mezcla B_m en forma general como una expresión cuadrática en la fracción mol, y al tercer coeficiente virial C_m como una expresión cúbica en la fracción mol, etc. Tales expresiones han llevado a muchos investigadores a formular reglas combinadas para adecuar la expresión virial a mezclas.

Por ejemplo, suponga que se desea expresar el parámetro de mezcla Q_m en términos de la composición, en forma general como una

función cuadrática :

$$Q_m = \sum_{i=1} \sum_{j=1} x_i x_j Q_{ij} \quad (3.3-4)$$

Términos tales como Q_{ii} y Q_{jj} involucran únicamente propiedades de compuestos puros. La dificultad estriba cuando se consideran términos de interacción como Q_{ij} .

Si Q_{ij} se determina como el promedio aritmético, entonces

$$Q_m = \sum x_i Q_{ij} \quad (3.3-5)$$

$$Q_{ij} = \frac{Q_i + Q_j}{2} \quad (3.3-6)$$

Si por el contrario Q_{ij} se determina como el promedio geométrico,

$$Q_m = \left(\sum x_i Q_{ij}^{1/2} \right)^2 \quad (3.3-7)$$

$$Q_{ij} = (Q_i Q_j)^{1/2} \quad (3.3-8)$$

Por lo tanto la discusión debe limitarse únicamente a las formas en las cuales la ecuación (3.3-4) pueda ser expresada. En algunos casos, de alguna forma una expresión cúbica general es elegida para representar las propiedades de la mezcla.

$$Q_m = \sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k Q_{ijk} \quad (3.3-9)$$

si, para todo i, j, k

$$Q_{ijk} = (Q_i Q_j Q_k)^{1/3} \quad (3.3-10)$$

En suma, es suficiente hacer notar que todas las reglas de mezclado sugeridas en este capítulo son empíricas y la mayor parte son formas simplificadas de las ecuaciones (3.3-4) a (3.3-10). Únicamente las reglas de mezclado particulares se justifican por comparación o predicción con propiedades experimentales.

CAPITULO 4

DESCRIPCION Y ANALISIS DE LAS ECUACIONES A ESTUDIAR

Como se ha visto anteriormente, existe en la literatura un gran número de ecuaciones de estado cúbicas, reportándose cada año un número importante de artículos, que presentan mejoras o proponen nuevas formas de ecuaciones de estado. De todos estos trabajos resulta difícil decidir cuál es el camino correcto en la búsqueda de una mejor predicción de las propiedades de los fluidos.

Tratando de encontrar un modelo que sea fácil de implementar y pueda ser utilizado con seguridad en la simulación de procesos, se decidió estudiar las ecuaciones que han demostrado su sencillez y un uso frecuente a nivel industrial, éste es el caso de los modelos propuestos por Soave, y por Peng y Robinson; las ecuaciones de la presente década fueron escogidas debido a que parecen tener las características de las anteriores y además abordan de una forma, que a nuestro juicio resulta interesante, las fallas que presentan los modelos anteriores.

A continuación se presenta una descripción y análisis de ellas :

4.1 Ecuación de Soave.

El trabajo presentado por G. Soave, es el primer intento por - - mejorar la ecuación de Redlich-Kwong, resultando de gran trascendencia en la investigación sobre las ecuaciones de estado.

La ecuación propuesta originalmente por Redlich-Kwong es :

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a/\sqrt{T}}{\bar{V}(\bar{V}+b)} \quad (4.1-1)$$

El término dependiente de la temperatura a/\sqrt{T} de la ecuación (4.1-1) es reemplazado por una función de 'a' involucrando la temperatura y el factor acéntrico, resultando la siguiente ecuación :

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V} + b)} \quad (4.1-2)$$

Donde :

$$\bar{V} = Z \frac{RT}{P} \quad (4.1-3)$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (4.1-4)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (4.1-5)$$

La ecuación (4.2-1) se puede escribir en términos de Z como:

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

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

$$a_i(T_{c_i}) = a_{c_i} = 0.42747 \frac{R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \quad (4.1-6)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (4.1-7)$$

A temperaturas diferentes de la crítica se tiene que :

$$a_i(T) = a_{c_i} \alpha_i(T) \quad (4.1-8)$$

Donde $\alpha_i(T)$ es un factor adimensional obtenido a partir de datos de presión de vapor experimentales a diferentes temperaturas.

$$\alpha_i^{1/2} = 1 + m_i (1 - T_{r_i})^{1/2} \quad (4.1-9)$$

La pendiente m_i es función del factor acéntrico mediante la siguiente ecuación

$$m_i = 0.480 + 1.574 w_i - 0.176 w_i^2 \quad (4.1-10)$$

Aplicando las ecuaciones (4.1-6) y (4.1-8), las ecuaciones (4.1-4) y (4.1-5) quedan expresadas como :

$$A = 0.42747 \frac{a_i(T) P_{r_i}}{T_{r_i}^2} \quad (4.1-11)$$

$$B = 0.08664 \frac{P_{r_i}}{T_{r_i}} \quad (4.1-12)$$

El coeficiente de fugacidad puede ser calculado a partir de la siguiente ecuación :

$$\ln \phi = Z-1 - \ln (Z-B) - \frac{A}{B} \ln \frac{(Z+B)}{Z} \quad (4.1-13)$$

Para mezclas, se utiliza las reglas de mezclado de Redlich-Kwong.

$$a = \left(\sum X_i a_i^{1/2} \right)^2 \quad (4.1-14)$$

$$b = \sum X_i b_i \quad (4.1-15)$$

Substituyendo las ecuaciones (4.1-14) y (4.1-15) en las ecuaciones (4.1-4) a (4.1-7), obtenemos :

$$A = 0.42747 \left(\sum X_i \frac{P_{r_i}^{1/2} a_i^{1/2}}{T_{r_i}^{1/2}} \right)^2 \quad (4.1-16)$$

$$B = 0.08664 \sum X_i \frac{P_{r_i}}{T_{r_i}} \quad (4.1-17)$$

Y el coeficiente de fugacidad de un componente en la mezcla -- está dado por :

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln (Z-B) - \frac{A}{B} \left(2 \frac{a_i^{1/2}}{a^{1/2}} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (4.1-18)$$

4.2 Ecuación de Peng- Robinson.

Peng Robinson en un intento por mejorar la calidad predictiva de la ecuación de Soave (1972), modifica el término de atracción de esta ecuación, de la siguiente manera :

$$P = P_R + P_A \quad (4.2-1)$$

Donde P_R es el término de Van der Waals, dado por :

$$P_R = \frac{RT}{\bar{V} - b} \quad (4.2-2)$$

Para P_A supone la siguiente expresión :

$$P_A = g(V) a(T) \quad (4.2-3)$$

Donde $g(V)$ es una función del volumen molar.

Como en las otras ecuaciones, el parámetro b es independiente de la temperatura.

Peng-Robinson utilizan un procedimiento similar al de Soave, respecto a la dependencia del parámetro 'a' con la temperatura, eligien-

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

do una función apropiada para $g(V)$. Después de una serie de correlaciones, encuentran que el valor más apropiado para esta función es :

$$g(V) = \frac{1}{\bar{V}(\bar{V}+b) + b(\bar{V}-b)} \quad (4.2-4)$$

De esta manera, la ecuación de estado propuesta es :

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V}+b) + b(\bar{V}-b)} \quad (4.2-5)$$

La ecuación se puede reescribir como :

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (4.2-6)$$

Donde :

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (4.2-7) \quad B = \frac{bP}{RT} \quad (4.2-8)$$

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (4.2-9)$$

$$a(T) = a(T_c) \quad a f(T_r, w) \quad (4.2-10)$$

$$b(T) = b(T_c) \quad (4.2-11)$$

$$a(T_c) = \frac{\Omega_a R^2 T_c^2}{P_c} \quad (4.2-12)$$

$$b(T_c) = \frac{\Omega_b R T_c}{P_c} \quad (4.2-13)$$

$$\Omega_a = 0.45724 \text{ y } \Omega_b = 0.07780 \quad (4.2-13)$$

La función $\alpha (T_r, w)$ es determinada mediante el uso de presiones de vapor, y esta función se emplea en la ecuación (4.2-6) con la condición de equilibrio :

$$f^L = f^V$$

Se encontró una relación entre α y T_r , la cual al ser linearizada resulta la siguiente expresión :

$$\alpha^{1/2} = 1 + m (1 - T_r^{1/2}) \quad (4.2-14)$$

Donde m es una constante característica de cada sustancia y es función del factor acéntrico mediante la siguiente relación :

$$m = 0.37464 + 1.54226 w - 0.26993 w^2 \quad (4.2-15)$$

Para evaluar los parámetros a y b en el caso de mezclas, define las siguientes reglas de mezclado.

$$a = \sum_i \sum_j X_i X_j a_{ij} \quad (4.2-16)$$

$$b = \sum_i X_i b_i \quad (4.2-17)$$

$$\text{Donde: } a_{ij} = (1 - \kappa_{ij}) a_i^{1/2} a_j^{1/2} \quad (4.2-18)$$

y κ_{ij} es un coeficiente de interacción binario característico del sistema y es determinado empíricamente con datos de ELV.

La expresión para evaluar el coeficiente de fugacidad está determinada por :

$$\ln \hat{p}_i = -\ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{\sum X_j a_{ji}}{a} - \frac{b_i}{b} \right)$$

$$\ln \frac{Z + 2.414 B}{Z - 0.414 B} - \frac{b_i}{b} (Z-1) \quad (4.2-19)$$

Los aspectos importantes de esta ecuación, según los autores, pueden describirse y resumirse de la siguiente manera :

- 1.- El error de estimación absoluto es muy pequeño para muchas sustancias (para la evaluación de la presión de vapor) excepto para el isopentano.
- 2.- Puede ser utilizada para predecir con mayor aproximación presiones de vapor de sustancias puras y equilibrios para mezclas.
- 3.- Puede predecir densidades del vapor y entalpías con razonable - - precisión.
- 4.- Es tan buena o mejor que la de Soave - Redlich - Kwong y muestra sus ventajas en la predicción de los volúmenes en la fase líquida y en sistemas próximos a la región críticas.
- 5.- Es una ecuación que requiere de poco tiempo y espacio de computadora por lo que la hace accesible.

- 6.- Puede predecir densidades del líquido saturado a altas presiones y bajas temperaturas.
- 7.- Predice el comportamiento volumétrico para mezclas binarias en la región de una fase.
- 8.- No predice el comportamiento de sustancias polares.

4.3 Ecuación de Schmidt y Wenzel

Schmidt y Wenzel proponen una ecuación de estado del tipo de las de Van der Waals, usando T_c , P_c y w como para determinar el factor de compresibilidad en función de cada sustancia. El parámetro b es considerado independiente de la temperatura.

Comparada con las ecuaciones de Soave-RK y Peng-Robinson, intenta mejorar la densidad de líquidos y presiones de vapor, particularmente a presiones de saturación abajo de 1 bar. Este intento no incluye sustancias de asociación como agua, alcohol, ácidos orgánicos y otros.

La ecuación propuesta reemplaza el denominador \bar{V}^2 en el término de atracción de la ecuación original por una expresión cuadrática en el volumen, obteniéndose una expresión de la forma :

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V} + U b \cdot \bar{V} + Wb^2} \quad (4.3-1)$$

Donde : $a = a(T)$ es función de la temperatura y U, W y b son independientes de la temperatura.

A las variables U y W se les asignan valores particulares, deducidos a partir de un análisis del comportamiento de las ecuaciones de estado anteriores (SRK, VdW, PR y Ha).

U	W	ECUACION DE ESTADO
0	0	Van Der Waals.
1	0	Soave-Redlich-Kwong
2	-1	Peng-Robinson
3	-2	Harmens
U	$U^{2/4}$	Clausius

Expresando la ecuación en términos de Z :

$$Z^3 + (UB - B - 1)Z^2 + (WB^2 + A - UB^2 - UB)Z - (B^3 + AB - WB^2) = 0 \quad (4.3-2)$$

y la expresión para el coeficiente de fugacidad está determinada por :

$$\ln \phi_i = - \ln(A - B) + \frac{b_i}{b} \frac{B}{(Z - b)} - \frac{A b_i Z}{Z^2 + UBZ + W B^2}$$

$$\left(\frac{A b_i (2W-U)}{B b (U^2-4W)^{3/2}} + \frac{2 A \sum X_j a_{ij}}{a B (U^2-4W)^{1/2}} \right) \ln \frac{2Z + B(U - \sqrt{U^2 - 4W})}{2Z + B(U + \sqrt{U^2 - 4W})} \quad (4.3-3)$$

Se puede observar que la tendencia de las ecuaciones de estado ha sido reducir el valor de ζ_c comparado con el obtenido por Soave-RK que es de : $\zeta_c = 0.333$. Otra cantidad de interés es la relación $\beta_c = b/v_c$, ya que el valor de b es, en general, similar al volumen molar del líquido (V_L) a bajas temperaturas reducidas. Por tanto β_c es una medida aproximada de la relación V_L/V_C .

De la figura (4.1) se puede observar que en principio U y W pueden ser determinados de forma tal que cualquier valor experimental de Z_c pueda ser alcanzado, y además, moviéndose a lo largo de la línea de ζ_c constante, se puede encontrar un valor de β_c que ajuste también el volumen molar del líquido. Este procedimiento da fuertes desviaciones en el volumen del vapor a temperaturas reducidas entre 0.85 y 0.98, por tanto se prefieren determinar valores para U y W en los que ζ_c exceda a Z_c en un 15% aproximadamente.

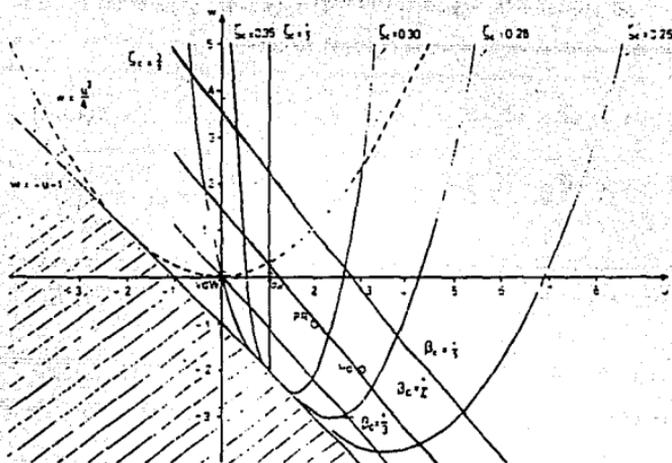


FIGURA 4.1. Efecto de los parámetros U y W en la evaluación de Z_c .

Observando el comportamiento de la fig. (4.1) y la variación en la desviación del volumen del líquido en función del factor acéntrico - con las ecuaciones de SRK - PR, se propone :

$$U + W = 1 \quad (4.3-4)$$

$$W = -3.U \quad (4.3-5)$$

Sujetos a restricciones :

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

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

Al utilizarse las ecuaciones (4.3-3) y (4.3-4) y aplicando las condiciones críticas en la ecuación (4.3-1) se obtienen :

$$b = \Omega b \frac{R T_c}{P_c} \quad (4.3-6)$$

$$a_c = \Omega a \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} \quad (4.3-7)$$

$$\text{con: } \Omega a = (1 - \zeta_c (1 - \beta_c)^3) \quad (4.3-8)$$

$$\Omega b = \beta_c \zeta_c \quad (4.3-9)$$

Donde β es una solución (raíz positiva más pequeña) de la ecuación cúbica :

$$(\delta w + 1) \beta_c^3 + 3 \beta_c^2 + 3 \beta_c - 1 = 0 \quad (4.3-10)$$

$$\text{y } \zeta_c = (3(1 + \beta_c w))^{-1} \quad (4.3-11)$$

La dependencia de $a(T)$ es determinada por caminos similares - a la de Soave - RK.

$$a(T) = a_c \alpha(T_r, m)$$

Donde :

$$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \quad (4.3-12)$$

con :

$$m = m_0 + \frac{(5T_r - 3m_0 - 1)^2}{70} \quad \text{para } T_r \leq 1 \quad (4.3-13)$$

$$m = m_0 + \frac{(4 - 3m_0)^3}{70} \quad \text{para } T_r > 1 \quad (4.3-14)$$

$$y_{m0} = 0.465 + 1.347 w - 0.528 w^2 \quad (4.3-15)$$

Para determinar β_c se propone la siguiente expresión como una estimación inicial para resolver la ecuación(4.3-9) en forma iterativa.

$$\beta_c = 0.25989 - 0.0217 w + 0.00375 w^2$$

Esta ecuación de estado resulta ser más complicada por la introducción de la dependencia del factor de compresibilidad para cada sustancia, pero comparada con las ecuaciones de Soave-RK y Peng-Robinson, no existe un incremento considerable en grado de dificultad y - en el tiempo de convergencia para cálculos de presiones de vapor o equi librios de mezclas.

4.4 Ecuación de Teja-Patel.

Este estudio es una extensión a los trabajos realizados por Soave, Peng-Robinson y Schmidt-Wenzel. La ecuación de estado que se propone utiliza además de T_c y P_c , dos parámetros más que son función - de cada sustancia, ζ_c y m . Para fluidos no polares, estos parámetros pueden estar relacionados con el factor acéntrico.

Las modificaciones que se hacen tanto a la ecuación de Soave - como a la de Peng-Robinson pueden resumirse en los siguientes puntos :

- 1.- No se considera constante el valor de Z_c , se hace función de cada sustancia, con lo cual la predicción de densidades de líquidos saturados y volúmenes críticos es mejorada considerablemente.
- 2.- Se encuentran valores óptimos para predecir con el mínimo error - de densidad del líquido, así como la presión de vapor de compuestos puros, es decir; se determinan los mejores valores de Ω_a y m ; -- mientras que las ecuaciones de Soave y Peng-Robinson presentan - un polinomio ya definido para la evaluación de m_i .
- 3.- Introduce una nueva variable "c" en el término de atracción.

Descripción de la ecuación.

La ecuación propuesta es :

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V} + b) + c(\bar{V} - b)} \quad (4.4-1)$$

Donde :

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (T_r) \quad (4.4-2)$$

$$b = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c} \quad (4.4-3)$$

$$c = \Omega_c \frac{R T_c}{P_c} \quad (4.4-4)$$

si :

$c = 0$ La ecuación (4.4-1) se reduce a la ecuación de Soave.

$c = b$ La ecuación (4.4-1) se reduce a la ecuación de Peng-Robinson.

$$\Omega_c = 1-3 \int c \quad (4.4-5)$$

$$\Omega_a = 3 \zeta c^2 + 3 \Omega b(1-2 \zeta c) + \Omega b^2 + (1-3 \zeta c) \quad (4.4-6)$$

y Ωb es la raíz positiva más pequeña de la siguiente expresión:

$$\Omega b^2 + (2-3 \zeta c) \Omega b^2 + 3 \zeta c \Omega b - \zeta c^3 = 0 \quad (4.4-7)$$

$$\alpha (Tr) = (1-m (1-Tr)^{1/2})^2 \quad (4.4-8)$$

Si se observa la expresión propuesta para α , se encuentra que es idéntica a la propuesta por Soave y Peng-Robinson, sin embargo, m no es función del factor acéntrico de la sustancia, sino que se determina mediante un ajuste de las presiones de vapor de los compuestos puros.

ζc y m pueden ser generalizados para sustancias no polares, correlacionándolos con el factor acéntrico.

$$m = 0.452413 + 1.30982 w - 0.295937 w^2 \quad (4.4-9)$$

$$\zeta c = 0.329032 - 0.076799 w + 0.0211497 w^2 \quad (4.4-10)$$

De esta forma, para sustancias no polares la ecuación (4.4-1) se convierte en una ecuación de tres parámetros T_c , P_c y w .

Al extender el trabajo a mezclas, Teja-Patel proponen las siguientes reglas de mezclado:

$$a = \sum_i \sum_j X_i X_j a_{ij} \quad (4.4-11)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (4.4-12)$$

$$c = \sum_i x_i c_i \quad (4.4-13)$$

Donde :

$$a_{ij} = \zeta_{ij} (a_{ii} a_{jj})^{1/2} \quad (4.4-14)$$

ζ_{ij} = parámetro de interacción binario = $1 - \kappa_{ij}$

Y la expresión para el coeficiente de fugacidad está determinada por :

$$\begin{aligned} \ln \hat{p}_i = & - \ln(Z-B) \times \frac{b_i}{b} \frac{B}{(Z-B)} - \frac{\sum X_j a_{ij}}{RTd} \ln \left(\frac{Q+d}{Q-d} \right) \\ & - \frac{a(b_i + c_i)}{2(Q^2 - d^2) RT} - \frac{a}{8RTd^3} (c_i (3b+c) + b_i(3c+b)) \\ & \left(\frac{2Qd}{Q^2 - d^2} \right) + \ln \left(\frac{Q+d}{Q-d} \right) \end{aligned} \quad (4.4-15)$$

Donde : $Q = V + \frac{b+c}{2}$; $B = \frac{bP}{RT}$ y $d = \sqrt{bc + \frac{(b+c)^2}{4}}$

4.5 Ecuación de Paul Mathias.

En este trabajo Mathias muestra una ecuación de estado aplicable a compuestos polares, obtenida a partir de la ecuación propuesta por Soave (1972), en la cual introduce las siguientes modificaciones :

- 1.- Propone un parámetro extra (p) (como función de cada sustancia) para la evaluación de la presión de vapor, el cual introduce en la expresión para el cálculo de α , obteniendo de esta manera una mayor flexibilidad que le permita realizar una evaluación de α para compuestos polares.
- 2.- Para intentar mejorar el equilibrio L-V en sistemas con condiciones supercríticas, se propone una expresión diferente para el cálculo de α .
- 3.- En la parte correspondiente a la evaluación del equilibrio L-V en mezclas, modifica las reglas de mezclado.

La ecuación que Mathias toma como base para su estudio es :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V - b)} \quad (4.5-1)$$

que es la ecuación propuesta por G. Soave en 1972.

Donde :

$$a = a(T_c) \quad \alpha(T_r) \quad (4.5-2)$$

$$b = b(T_c) \quad (4.5-3)$$

$$a(T_c) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (4.5-4)$$

$$b(T_c) = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c} \quad (4.5-5)$$

$$\text{y } \Omega_a = 0.42747; \quad \Omega_b = 0.08664$$

Para la evaluación de α se propone lo siguiente :

Para $Tr < 1.0$

$$\alpha^{1/2} = 1 + m(1-Tr)^{1/2} - p(1-Tr)(0.7-Tr) \quad (4.5-6)$$

Para $Tr \geq 1.0$

$$\alpha^{1/2} = \exp(c_i (1-Tr_i^{d_i})) \quad (4.5-7)$$

Donde :

p : Parámetro polar característico de cada compuesto

$$m = 0.48508 + 1.5517 w - 0.15613 w^2 \quad (4.5-8)$$

$$c = \frac{d - 1}{d} \quad (4.5-9)$$

$$d = 1 + \frac{m}{2} + 0.3 p \quad (4.5-10)$$

Para hidrocarburos el parámetro "p" toma el valor de cero, por lo que la expresión (4.5-6) se reduce a la propuesta por Soave-RK.

Al extender el trabajo a mezclas :

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (4.5-11)$$

$$b = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (4.5-12)$$

Para el cálculo de a_{ij} y b_{ij} se propone :

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{a_{ij}}^0 - k'_{a_{ij}} T/1000) \quad (4.5-13)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - k_{b_{ij}}^0 - k'_{b_{ij}} T/1000) \quad (4.5-14)$$

Y para evaluar el coeficiente de fugacidad la expresión queda determinada como :

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i &= (2 \sum x_j b_{ij} - b) \left(\frac{B}{B(Z-B)} + \frac{A}{bB} \left(\ln \frac{Z+B}{Z} \right) - \left(\frac{B}{Z+B} \right) \right) \\ &- \frac{2A}{aB} \left(\sum x_j a_{ij} \right) \ln \left(\frac{Z+B}{Z} \right) - \ln (Z-B) \end{aligned} \quad (4.5-15)$$

Mathias trata de dar una mayor flexibilidad al ajuste del equilibrio al utilizar cuatro parámetros de interacción, y haciéndolos una función de temperatura; sin embargo no recomienda que se utilicen los cuatro parámetros a la vez, considera que se deben probar las distintas combinaciones para determinar la que mejor se ajuste al sistema.

4.6 Ecuación de G. Soave.

Después de haber realizado varios trabajos al respecto, Soave retrocede en el tiempo para plantear una nueva ecuación que corrija una serie de errores que desde su punto de vista se han venido cometiendo. Para ésto, retoma la ecuación de Van der Waals, que es la ecuación de estado cúbica más simple y que además presenta el mayor y mejor soporte teórico.

Al proponer Redlich-Kwong su ecuación, modifica únicamente el término de atracción, mientras que inadecuadamente fué mantenido el término de repulsión, es éste uno de los errores en que se ha incurrido, y por ello Soave pretende mostrar una ecuación de estado simple que aplique a ambos estados (líquido y vapor), para compuestos tanto polares como no polares, y además con el uso de las reglas de mezclado -- (reglas particulares), pueda describir correctamente el equilibrio de fases para sistemas binarios y multicomponentes con el mínimo de parámetros empíricos.

4.6.1 Compuestos Puros.

La primera modificación asume que el término de "a" sea función de la temperatura.

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}^2} \quad (4.6.1-1)$$

Aplicando la primera y segunda derivadas de la presión con respecto al volumen en el punto crítico, se obtiene :

$$a_c = a(T_c) = \frac{9}{8} R T_c V_c = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (4.6.1-2)$$

$$b = \frac{1}{3} V_c = \frac{1}{8} \frac{R T_c}{P_c} \quad (4.6.1-3)$$

De donde : $Z_c = P_c V_c / R T_c = 3/8$

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

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

Calculada es básicamente similar a la obtenida por Redlich--Kwong, y para compuestos no polares puede ser expresada mediante una ecuación del tipo :

$$\alpha(T_r) = (1 + m (1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad (4.6.1-4)$$

Donde :

$$m = 0.4998 + 1.5928 w - 0.19563 w^2 + 0.025 w^3 \quad (4.6.1-5)$$

Para $(0 \leq w \leq 1)$

Para compuestos polares :

$$\alpha(T_r) = 1 + m (1 - T_r) + n (1/T_r - 1) \quad (4.6.1-6)$$

Donde m y n son constantes empíricas que pueden ser derivadas por medio de correlación de presiones de vapor experimentales (o sus correspondientes valores de α).

Las constantes críticas T_c y P_c y las constantes m y n definen completamente la conducta P - V - T de un compuesto puro a temperatura y presión dadas.

La ecuación (4.6.1-1) puede escribirse como :

$$Z^3 - (1-B) Z^2 + A(Z-B) = 0 \quad (4.6.1-7)$$

Donde :

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2}, \quad B = \frac{bP}{RT} \quad \text{y} \quad Z = \frac{P \cdot \bar{V}}{RT}$$

y la expresión para evaluar el coeficiente de fugacidad está determinada por :

$$\ln \phi_i = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{Z} \quad (4.6.1-8)$$

4.6.2 Mezclas.

Las reglas de mezclado originales propuestas por Van Der Waals y Redlich-Kwong, derivadas sobre consideraciones teóricas, son :

$$a^{0.5} = \sum x_i a_i^{0.5} \quad (4.6.2-1)$$

$$b = \sum x_i b_i$$

Tales reglas son adecuadas para soluciones regulares, y para mezclas de hidrocarburos en presencia de compuestos polares deben ser mejoradas por la introducción de términos de corrección empíricos.

Estas reglas pueden ser extendidas a sistemas que contengan compuestos ligeramente polares.

En presencia de compuestos altamente polares, dichas reglas no son las más adecuadas. Se puede dar un alto grado de flexibilidad, por instancia de extensión de la expresión lineal de la ecuación (4.6.2-2) por regla cuadrática y la introducción de una segunda constante binaria empírica :

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

$$b_{ij} = \frac{b_{ji} (1-h_{ij}) (b_i + b_j)}{2}$$

Desafortunadamente estas reglas no están altamente soportadas teóricamente para sistemas binarios y no aplican a mezclas multicomponentes.

Es por eso, que son necesarias reglas más complicadas que no involucren términos ternarios y de orden superior que resultarían imprácticas. Es por ello que se hace necesario adoptar un nuevo tipo de reglas de mezclado, que únicamente involucren términos binarios, evitando la introducción de términos de orden superior, y -- que apliquen a cualquier sistema.

Partiendo de la expresión general de la energía de Gibbs excesiva,

$$g^E/RT = \ln \phi - \sum x_i \ln \phi_i \quad (4.6.2-3)$$

y para el caso particular de la ecuación de Van Der Waals se obtiene:

$$g^E/RT = \frac{P}{RT} (V - \sum x_i v_i - \left(\ln \frac{P(v-b)}{RT} - \sum x_i \ln \frac{P(v_i - b_i)}{RT} \right) - \left(\frac{a}{RTV} - \sum x_i \frac{a_i}{RTV_i} \right) \quad (4.6.2-4)$$

Obteniendo el límite de $\frac{g^E}{RT}$ a presión infinita se obtiene que:

$$b = \sum x_i b_i \quad (4.6.2-5)$$

$$\frac{a}{RTb} = \sum x_i \frac{a_i}{RT b_i} - \frac{g^E_{\infty}}{RT} \quad (4.6.2-6)$$

Una vez que una expresión para g^E_{oo}/RT es asignada (mediante cualquier modelo de solución como : UNIQUAC, NRTL, Margules, Wilson o Van Laar), las reglas de mezclado quedan completamente definidas, y por lo tanto se puede calcular el coeficiente de fugacidad por medio de la siguiente expresión :

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln(Z-B) + \frac{b_i}{b}(Z-1) - \left(\frac{A_i}{B_i} - \ln \gamma_i^{oo} \right) \quad (4.6.2-7)$$

Donde :

$$A_i = \frac{a_i P}{R^2 T^2} \quad \text{y} \quad B_i = \frac{b_i P}{RT}$$

4.6.3 Densidades de Líquidos.

Cualquier ecuación de estado de dos parámetros fija el valor del factor de compresibilidad crítico (y por tanto la densidad), y no puede ser alterado asumiendo diferentes reglas de dependencia de los parámetros con la temperatura.

Por tanto, es imposible obtener la densidad del líquido a menos que exista la posibilidad de determinar una regla de dependencia entre la presión y la densidad.

En esta etapa del modelo, se propone sustituir en la ecuación (4.6.1-1) el volumen específico y por un término de la forma - -

$(\bar{V} + c)^2$, quedando la ecuación de la siguiente forma :

$$P = \frac{RT}{(\bar{V} + c) - b} - \frac{a(T)}{(\bar{V} + c)^2} \quad (4.6.3-1)$$

Considerando las restricciones normales:

$$a_c = a(T_c) = \frac{9}{8} R T_c (\bar{V}_c + c_c) = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (4.6.3-2)$$

$$b = \frac{1}{3} (\bar{V}_c + c) = \frac{1}{8} \frac{R T_c}{P_c} \quad (4.6.3-3)$$

$$Z_c = \frac{3}{8} \frac{\bar{V}_c}{(\bar{V}_c + c_c)} = \frac{3}{8} - \frac{C_c P_c}{R T_c} \quad (4.6.3-4)$$

Dichas ecuaciones muestran que las constantes a_c y b se obtienen de la misma forma que en la ecuación (4.6.1-1), mientras que el valor de Z_c varía en función del parámetro "c", la ecuación cúbica que debe ser resuelta es :

$$(Z+C)^3 - (Z+C)^2 (1+B) + A(Z+C-B) = 0 \quad (4.6.3-5)$$

Donde Z , A y B se encuentran definidas en la parte correspondiente a compuestos puros y "C" está definida por :

$$C = \frac{C P}{RT} = \frac{c P_c}{R T_c} \cdot \frac{P_r}{T_r} \quad (4.6.3-6)$$

Por tanto la ecuación (4.6.3-5) es formalmente idéntica a la ecuación (4.6.1-7), por lo que en equilibrio de fases la modifica--

ción propuesta no tiene una repercusión, y por tanto es posible utilizar los valores obtenidos para a y b cuando se evalúen las presiones de vapor.

La determinación del término para la corrección del volumen "c", se debe realizar a partir de los valores de densidad de líquido saturado de compuestos puros. El procedimiento de cálculo consiste en evaluar la presión de vapor y el valor correspondiente de (Z + C) a cada temperatura; con el valor experimental del volumen del líquido saturado (V_L), se evalúa "C" como :

$$\frac{c}{RT_c} = (Z_1 + C)_{\text{calc.}} \frac{T_r}{P_r} - V_{L\text{exp}} \frac{P_c}{RT_c}$$

Este procedimiento llevaría a obtener un valor de "c" para cada temperatura, pero se ha encontrado que el mejor valor obtenido, es uno (casi constante), determinado a bajas temperaturas. Es por ello que en este estudio se propone un valor de "c" para todo rango de temperaturas, con un margen de error a temperaturas cercanas a la crítica.

A continuación se presenta una tabla que contiene las diferencias existentes entre cada uno de los modelos estudiados y unos comentarios adicionales que nos dan una idea más clara de lo que cada modelo aporta.

EQUACION	ALFA	FUNCION DE LA PRESION DE VAPOR	PARAMETROS CARACTERISTICOS	COMENTARIOS
$P = \frac{R T}{U - b} - \frac{a(T)}{U(U+b)}$	$\frac{1}{2} \alpha = 1 + m (1 - TR)^{1/2}$	<p>CORRELACIONADA A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES DE PRESION DE VAPOR A TR=1.0 Y TR=0.7</p> $m = 0.480 + 1.574 (\omega - 0.176 \omega)^2$	$\Omega_a = 0.42747$ $\Omega_b = 0.08644$ $Z_c = 0.35333$	<p>ES UNA ECUACION SENCILLA DE UTILIZAR, REQUIRIENDO SOLO TRES PARAMETROS PARA CADA SUSTANCIA C_p, T_c, ω. PREDICE ADECUADAMENTE PRESIONES DE VAPOR Y EQUILIBRIOS DE HIDROCARBUROS Y COMPUESTOS NO POLARES. FALLA EN EL CALCULO DE LA P_c. ES AMPLIAMENTE USADA</p>
$P = \frac{R T}{U - b} - \frac{a(T)}{U(U+b) + b(U+b)^2}$	$\frac{1}{2} \alpha = 1 + m (1 - TR)^{1/2}$	<p>CORRELACIONADA A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES DE PRESION DE VAPOR A DEDIR LA TEMPERATURA NORMAL DE EBULLICION A TR=1.0</p> $m = 0.37464 + 1.54225 \omega - 0.26392 \omega^2$	$\Omega_a = 0.45784$ $\Omega_b = 0.07780$ $Z_c = 0.307$	<p>AL IGUAL QUE EL MODELO PROPUUESTO POR SOAVE, REQUIERE SOLAMENTE P_c, T_c Y ω. PREDICE ADECUADAMENTE EQUILIBRIOS DE COMPUESTOS NO POLARES. PREDICE MEJOR QUE EL MODELO DE SOAVE LA P_c. UTILIZA PARAMETROS DE INTERACCION BINARIA ACTUALMENTE SU USO ESTA MUY ENTENDIDO.</p>
$P = \frac{R T}{U - b} - \frac{a(T)}{U + U_0 + U_0^2}$	$\frac{1}{2} \alpha = 1 + m (1 - TR)^{1/2}$	<p>SE DA COMO FUNCION DEL FACTOR ACENTRICO Y DE LA TEMPERATURA</p> $m = m_0 + c(STR - 3m_0 - 1) / 70$ <p>PARA TR > 1.0 ; TR = 1.0</p> $m_0 = 0.468 + 1.347 \omega - 0.628 \omega^2$	$\Omega_a = c_1 - c_2 c_1 - p^{0.3}$ $\Omega_b = p^{0.6}$ <p>PARA p, SE RESUELVE $1 - c_1 \omega + 13p^3 + 3p^2 + 3p - 1 = 0$</p> $c_2 = \frac{1 - 3c_1}{3c_1 - 1 - 3p}$	<p>ESTA ECUACION PROPONE UN CAMINO MUY INTERESANTE EN LA BUSQUEDA DE UN MEJOR AJUSTE TANTO DE P_c COMO DE PRESION DE VAPOR. PROPONE Z_c COMO FUNCION DE ω DE b. MAS QUE UN MODELO APLICABLE, ES UN MODELO DE TRANSICION EN LA BUSQUEDA DE UNA ECUACION DE ESTADO MAS PODEROSA.</p>
$P = \frac{R T}{U - b} - \frac{a(T)}{U(U+b) + c(U-b)^2}$	$\frac{1}{2} \alpha = 1 + m (1 - TR)^{1/2}$	<p>PARA COMPUESTOS POLARES, ES EVALUADA DE DATOS EXPERIMENTALES DE PRESION DE VAPOR.</p> <p>PARA NO POLARES SE EVALUA, COMO 1</p> $m = 0.48241 + 1.30982 (\omega) - 0.29594 \omega^2$	$\Omega_a = 2Sc + 3c_1 - 2Sc_2 \Omega_b + \Omega_b + 1 - 3Sc$ <p>PARA Ω_b, SE RESUELVE $Sc \Omega_b^3 + c_2 - 3Sc_2 \Omega_b^2 + 3Sc_2 \Omega_b - 3c_1 = 0$</p> $\Omega_c = 1 - 3Sc$	<p>TEJA Y PATEL, BASADOS EN LA IDEA DE SCHMIDT Y MENZEL PROPONEN UN MODELO CAPAZ DE PREDECIR PROPIEDADES AUN DE COMPUESTOS POLARES. AJUSTANDO A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES TANTO LA PRESION DE VAPOR, COMO LA P_c, SI NO SE CUENTA CON OCHTA INFORMACION EL MODELO TOMA UNA FORMA SIMILAR A LA ECUACION DE PENO Y ROBINSON. NO ESTABLECE SER MAS COMPLICADO, ES POTENCIALMENTE MEJOR.</p>
$P = \frac{R T}{U - b} - \frac{a(T)}{U(U+b)}$	$\frac{1}{2} \alpha = 1 + m (1 - TR)^{1/2}$ <p>PARA TR > 1.0, LA EXPRESION ES:</p> $\alpha = \text{ENPEC} (1 - TR)^d \gg$	<p>SE EVALUA COMO UNA FUNCION DEL FACTOR ACENTRICO, PERO EL PARAMETRO "m" SE CALCULA A PARTIR DE PRESIONES DE VAPOR EXPERIMENTALES.</p> <p>PARA COMPUESTOS EN CONDICIONES SUPERCRITICAS SE CALCULAN:</p> $d = 1 + \frac{1}{2} + 0.3 p$ $c = 16 - 13 / d$	<p>PARA COMPUESTOS POLARES Sc SE OBTIENE DE DATOS EXPERIMENTALES DE</p> <p>PARA NO POLARES 1</p> $Sc = 0.32903 - 0.07680 \omega + 0.02119 \omega^2$ $\Omega_a = 0.42747$ $\Omega_b = 0.08644$ $Z_c = 0.35333$	<p>ES TAN SENCILLO COMO EL MODELO DE SOAVE, NO MEJORA LA P_c. AJUSTA DESDE UN PUNTO DE VISTA PRACTICO LA PRESION DE VAPOR, EN CASO DE REQUERIRLO SE PUEDE TRANSFORMAR EN EL MODELO DE SOAVE. SU MODIFICACION A LAS REGLAS DE MEZCLADO PROPORCIONA MAYOR FLEXIBILIDAD AL MODELO</p>
$P = \frac{R T}{U_0(U+b) - b} - \frac{a(T)}{U_0(U+b)}$	<p>PARA COMPUESTOS POLARES:</p> $\frac{1}{2} \alpha = c_1 + m (1 - TR)^{1/2}$ <p>PARA COMPUESTOS NO POLARES:</p> $\alpha = 1 + m (1 - TR)^{1/2}$	<p>PARA COMPUESTOS POLARES "m" Y "c1" SE EVALUAN DE DATOS DE PRESION DE VAPOR</p> <p>PARA NO POLARES 1</p> $m = 0.5 + 1.593 - 0.196 \omega + 0.025 \omega^2$ $c_1 = 0.0$	$\Omega_a = 0.42188$ $\Omega_b = 0.128$ $Z_c = 0.378$ <p>* c_1 EVALUADO A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES DE P_c</p>	<p>RETORNANDO LA ECUACION DE U_0, SOAVE UTILIZA LA FORMULACION PROPUESTA POR EL MISMO (1979), PARA CALCULAR EL VALOR DE α EN COMPUESTOS POLARES. AJUSTA UN VALOR DE c_1 PARA MEJORAR LA P_c, Y UTILIZA LA IDEA DE INTRODUCIR EN LAS REGLAS DE MEZCLADO EL USO DE MODELOS DE SOLUCION. CON TODO ESTO PROPONE UN MODELO PRECISO Y SENCILLO EN SU USO.</p>

TABLA 4-1 TABLA COMPARATIVA DE ECUACIONES DE ESTADO

MODELO DEL ECUACION	ALFA	FUNCION DE LA PRESION DE VAPOR	PARAMETROS CARACTERISTICOS	COMENTARIOS
<p>SONVE</p> $P = \frac{RT}{u-b} - \frac{a(T^2)}{u(u+b)}$	$\alpha = 1 + m \cdot c_1 - TR >$	<p>CORRELACIONADA A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES DE PRESION DE VAPOR A $TR=1.0$ Y $TR=0.7$</p> $m = 0.480 + 1.574 \omega - 0.175 \omega^2$	$\Omega_a = 0.42747$ $\Omega_b = 0.08664$ $Z_c = 0.33333$	<p>ES UNA ECUACION SENCILLA DE UTILIZAR, REQUIRIENDO SOLO TRES PARAMETROS PARA CADA SUSTANCIA ρ, T, ω, PREDICE ADECUADAMENTE PRESTIONES DE VAPOR Y EQUILIBRIOS DE HIDROCARBUROS Y COMPUESTOS NO POLARES. FALLA EN EL CALCULO DE LA P_L. ES AMPLIAMENTE USADA</p>
<p>PENG Y ROBINSON</p> $P = \frac{RT}{u-b} - \frac{a(T^2)}{u(u+b) + b^2(u-b)}$	$\alpha = 1 + m \cdot c_1 - TR >$	<p>CORRELACIONADA A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES DE PRESION DE VAPOR A DESDE LA TEMPERATURA NORMAL DE EBULLICION A $TR=1.0$</p> $m = 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2$	$\Omega_a = 0.48784$ $\Omega_b = 0.07780$ $Z_c = 0.307$	<p>AL IGUAL QUE EL MODELO PROPUUESTO POR SONVE, REQUIERE SOLAMENTE P, T Y ω. PREDICE ADECUADAMENTE EQUILIBRIOS DE COMPUESTOS NO POLARES. PREDICE MEJOR QUE EL MODELO DE SONVE LA P_L. UTILIZA PARAMETROS DE INTERACCION BINARIA ACTUALMENTE SU USO ESTA MUY EXTENDIDO.</p>
<p>SCHMIDT Y MENZEL</p> $P = \frac{RT}{u-b} - \frac{a(T^2)}{u \cdot c_1 + u \cdot b_2}$	$\alpha = 1 + m \cdot c_1 - TR >$	<p>SE DA COMO FUNCION DEL FACTOR ACENTRADO Y DE LA TEMPERATURA</p> $m = m_0 + c_1 TR - 3m_0 - 33/70$ <p>PARA $TR > 1.0$; $TR = 1.0$</p> $m_0 = 0.465 + 1.347 \omega - 0.528 \omega^2$	$\Omega_a = c_1 - \zeta_c c_1 - \beta >>^3$ $\Omega_b = \beta \zeta_c$ <p>PARA β SE RESUELVE:</p> $c_1 \omega + 3\beta^3 + 3\beta^2 + 3\beta - 1 = 0$ $\zeta_c = \frac{1}{3c_1 + \beta \omega}$	<p>ESTA ECUACION PROPONE UN CAMINO MUY INTERESANTE EN LA BUSQUEDA DE UN MEJOR AJUSTE TANTO DE P_L Y COMO DE PRESION DE VAPOR. PROPONE Z COMO FUNCION DE ω Y DE D. HAS QUE UN MODELO APLICABLE, ES UN MODELO DE TRANSICION EN LA BUSQUEDA DE UNA ECUACION DE ESTADO HAS PODEROSA.</p>
<p>TEJA Y PATEL</p> $P = \frac{RT}{u-b} - \frac{a(T^2)}{u(u+b) + b^2(u-b)}$	$\alpha = 1 + m \cdot c_1 - TR >$	<p>PARA COMPUESTOS POLARES, ES EVALUADA DE DATOS EXPERIMENTALES DE PRESION DE VAPOR.</p> <p>PARA NO POLARES SE EVALUA, COMO:</p> $m = 0.45241 + 1.30982 \omega - 0.29544 \omega^2$	$\Omega_a = \zeta_c^2 + 3c_1 - 2\zeta_c \Omega_b - \Omega_b + 1 - 3\zeta_c$ <p>PARA Ω_b, SE RESUELVE:</p> $\Omega_b + c_2 - 3\zeta_c \Omega_b + 3\zeta_c \Omega_b - \zeta_c^3 = 0$ $\Omega_c = 1 - 3\zeta_c$	<p>TEJA Y PATEL, BASADOS EN LA IDEA DE SCHMIDT Y MENZEL PROPONEN UN MODELO CAPAZ DE PREDICIR PROPIEDADES AUN DE COMPUESTOS POLARES, AJUSTANDO A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES TANTO LA PRESION DE VAPOR, COMO LA P_L. SI NO SE CUENTA CON DICHA INFORMACION EL MODELO TOMA UNA FORMA SIMILAR A LA ECUACION DE PENG Y ROBINSON. NO OBTANTO SER MAS COMPLICADO, ES POTENCIALMENTE MEJOR.</p>
<p>SONVE-MATHIAS</p> $P = \frac{RT}{u-b} - \frac{a(T^2)}{u(u+b)}$	$\alpha = 1 + m \cdot c_1 - TR >$	<p>SE EVALUA COMO UNA FUNCION DEL FACTOR ACENTRADO, PERO EL PARAMETRO β SE CALCULA A PARTIR DE PRESTIONES DE VAPOR EXPERIMENTALES.</p> <p>PARA $TR > 1.0$ LA EXPRESION ES: $\alpha = \exp(\zeta_c (c_1 - TR)^d >>$ </p>	<p>PARA COMPUESTOS POLARES ζ_c SE OBTIENE DE DATOS EXPERIMENTALES DE</p> <p>PARA NO POLARES:</p> $\zeta_c = 0.32903 - 0.07680 \omega + 0.02118 \omega^2$	<p>ES TAN SENCILLO COMO EL MODELO DE SONVE. NO MEJORA LA P_L. AJUSTA DESDE UN PUNTO DE VISTA PRACTICO LA PRESION DE VAPOR, EN CASO DE REQUERIRLO SE PUEDE TRANSFORMAR EN EL MODELO DE SONVE. SU MODIFICACION A LAS REGLAS DE MEZCLADO PROPORCIONA MAYOR FLEXIBILIDAD AL MODELO</p>
<p>UGM-SONVE</p> $P = \frac{RT}{u(u-b) - b^2} - \frac{a(T^2)}{u(u+b)}$	<p>PARA COMPUESTOS POLARES:</p> $\alpha = \frac{c_1 + m \cdot c_1 - TR}{n \cdot c_2 / TR - 1.3} > 1/2$ <p>PARA COMPUESTOS NO POLARES:</p> $\alpha = 1 + m \cdot c_1 - TR >$	<p>PARA COMPUESTOS POLARES "m" Y "n" SE EVALUAN DE DATOS DE PRESION DE VAPOR</p> <p>PARA NO POLARES:</p> $m = 0.5 + 1.593 - 0.196 \omega + 0.025 \omega^2$ $n = 0.0$	$\Omega_a = 0.42188$ $\Omega_b = 0.125$ $Z_c = 0.375$	<p>RETORNANDO LA ECUACION DE UGM, SONVE UTILIZA LA FORMULACION PROPUESTA POR EL MISMO (1979), PARA CALCULAR EL VALOR DE α EN COMPUESTOS POLARES. AJUSTA UN VALOR DE "c" PARA MEJORAR LA P_L, Y UTILIZA LA IDEA DE INTRODUCIR EN LAS REGLAS DE MEZCLADO EL USO DE MODELOS DE SOLUCION. CON TODO ESTO PROPONE UN MODELO PRECISO Y SENCILLO EN SU USO.</p>

En la tabla 5.1 se presentan los resultados finales para 13 compuestos, se reportan para cada uno de ellos sus parámetros críticos y el factor acéntrico, número de datos para presión de vapor y densidad de líquido, así como el rango de presión y temperatura reducida; todos éstos basados en datos experimentales. Se presentan para cada una de las ecuaciones de estado los errores absoluto promedio en presión de vapor y en densidad de líquido, así como los errores máximos de los mismos; además se indican el ó los parámetros que requieren un ajuste de datos experimentales. Es importante hacer notar que debido a que dos de los autores (52), (54) presentaron en su estudio más de un modelo, se observa en la tabla los resultados expresados en nueve formas diferentes, y es por ello que la presente etapa contempla los siguientes aspectos :

CAPITULO 5

ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Con el fin de realizar el análisis y comparación de las ecuaciones de estado, se dividió el estudio en dos etapas :

- Predicción y correlación de las propiedades de compuestos puros.
- Evaluación del comportamiento en mezclas.

5.1 Predicción y correlación de las propiedades de compuestos puros.

En la predicción y correlación de las propiedades de compuestos puros como se ha visto a lo largo de este trabajo, las ecuaciones de estado cúbicas tienen fuertes deficiencias en la predicción del equilibrio de sustancias con cierto grado de polaridad, así como también en la evaluación de la densidad del líquido; en un afán de que dichas ecuaciones puedan ser aplicadas al equilibrio líquido-vapor (ELV), en sistemas que contengan elementos polares, se han propuesto nuevas formas de atacar el problema.

TABLA 5.1 2 DE ERROR EN POSICION DE VAPOR Y DENSIDAD DE LIQUIDO

COMPUESTO	NO. DE DATOS	PARMETRO	FORM-ABS	FORM-SES									
TOLUENO	PRESION DE VAP. 0.001 < P< 0.499 19 PUNTOS DENSIDAD 0.80 < TP < 0.66 7 PUNTOS	PARAMETRO	0.000	0.000	-0.004	0.000	0.773	0.772	0.500	==0.773	==0.226	==0.773	==0.226
		ERROR ABS. EN P.VAP.	0.002	0.001	0.002	0.001	1.061	1.057	0.061	0.059	0.059	0.059	0.059
		ERROR ABS. EN DENSI.	1.122	0.190	1.116	0.064	0.062	0.060	0.077	10.203	0.073	0.073	0.073
		ERROR MAX. EN P.VAP.	0.033	0.007	0.033	0.007	0.209	0.208	0.060	0.060	0.060	0.060	0.060
ERROR MAX. EN DENSI.	1.142	12.237	0.068	0.077	0.051	0.079	1.051	0.068	0.068	0.068	0.068		
ERROR MAX. EN DENSI.	11.422	0.476	11.418	0.272	0.064	0.502	1.122	10.012	1.012	1.012	1.012		
NONA	PRESION DE VAP. 0.001 < P< 0.447 24 PUNTOS DENSIDAD 0.82 < TP < 0.90 24 PUNTOS	PARAMETRO	0.000	0.000	0.187	0.000	0.649	0.673	0.000	==0.667	==0.199	==1.021	==0.144
		ERROR ABS. EN P.VAP.	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
		ERROR ABS. EN DENSI.	20.100	10.010	20.082	10.072	1.000	10.000	0.072	0.072	0.072	0.072	0.072
		ERROR MAX. EN P.VAP.	17.324	11.195	0.476	0.476	14.983	7.028	20.013	18.447	0.402	7.000	7.000
ERROR MAX. EN DENSI.	23.467	24.398	32.776	23.117	4.131	21.028	10.100	10.293	10.293	10.293	10.293		
N-HEPTANO	PRESION DE VAP. 0.001 < P< 0.419 21 PUNTOS DENSIDAD 0.82 < TP < 0.90 21 PUNTOS	PARAMETRO	0.000	0.000	0.032	0.000	0.990	0.976	1.026	==0.920	==0.292	==0.916	==0.293
		ERROR ABS. EN P.VAP.	1.010	1.004	0.006	0.006	0.774	0.781	0.242	0.242	0.242	0.242	0.242
		ERROR ABS. EN DENSI.	13.040	1.494	13.070	1.482	2.901	1.427	4.203	11.990	0.481	11.990	0.481
		ERROR MAX. EN P.VAP.	0.333	0.307	0.333	0.306	0.309	0.299	0.280	0.280	0.280	0.280	0.280
ERROR MAX. EN DENSI.	17.330	8.008	6.288	17.313	6.603	6.494	0.406	11.180	10.110	11.180	11.180		
N-OCTANO	PRESION DE VAP. 0.001 < P< 0.284 21 PUNTOS DENSIDAD 0.84 < TP < 0.66 19 PUNTOS	PARAMETRO	0.000	0.000	-0.004	0.000	0.532	0.523	1.029	==0.921	==0.321	==0.900	==0.321
		ERROR ABS. EN P.VAP.	1.000	3.026	1.131	0.299	2.102	2.094	1.051	0.222	0.222	0.222	0.222
		ERROR ABS. EN DENSI.	14.200	0.123	14.200	0.209	0.209	0.209	0.209	10.200	0.200	0.200	0.200
		ERROR MAX. EN P.VAP.	0.333	0.307	0.333	0.309	0.309	0.299	0.280	0.280	0.280	0.280	0.280
ERROR MAX. EN DENSI.	14.472	17.000	14.480	1.146	7.079	4.000	0.209	20.002	10.002	10.002	10.002		
METANOL	PRESION DE VAP. 0.001 < P< 0.449 24 PUNTOS DENSIDAD 0.81 < TP < 0.92 24 PUNTOS	PARAMETRO	0.000	0.000	0.190	0.000	0.938	1.069	0.000	==1.390	==0.171	==1.363	==0.170
		ERROR ABS. EN P.VAP.	7.433	8.143	4.003	0.000	1.000	13.000	0.071	0.071	0.071	0.071	0.071
		ERROR ABS. EN DENSI.	20.100	10.010	20.010	10.007	0.000	0.000	0.071	0.071	0.071	0.071	0.071
		ERROR MAX. EN P.VAP.	37.020	10.020	9.007	10.000	0.000	0.000	0.071	0.071	0.071	0.071	0.071
ERROR MAX. EN DENSI.	32.132	23.117	31.039	17.036	7.003	10.073	10.000	17.751	17.751	17.751	17.751		
ETANOL	PRESION DE VAP. 0.001 < P< 0.260 20 PUNTOS DENSIDAD 0.84 < TP < 0.64 20 PUNTOS	PARAMETRO	0.000	0.000	0.083	0.000	1.200	1.166	1.439	==1.230	==0.318	==1.256	==0.283
		ERROR ABS. EN P.VAP.	1.134	1.077	0.460	0.014	1.062	10.123	1.017	0.009	0.009	0.009	0.009
		ERROR ABS. EN DENSI.	10.141	0.709	10.141	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
		ERROR MAX. EN P.VAP.	0.333	0.307	0.333	0.000	0.297	0.272	0.061	0.061	0.061	0.061	0.061
ERROR MAX. EN DENSI.	23.063	12.963	22.063	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		

5.1.1 Presión de vapor.

Como se puede observar en la tabla 5.1, se obtienen mejores resultados con ecuaciones que contienen parámetros de ajuste a partir de datos de presión de vapor. A continuación se presenta un análisis detallado de este aspecto.

Tanto de la ecuación de Soave (SRK) como la de Peng-Robinson (P-R) se obtienen resultados bastante aceptables para hidrocarburos -en su mayoría ligeros-, con errores no mayores al 6%, dándose para agua y metanol por su naturaleza polar los mayores errores. Es importante hacer notar que la ecuación de Soave se utiliza con los coeficientes de Graboski (19) para la evaluación de n .

La ecuación de Schmidt y Wenzel (S-W) presenta un comportamiento similar al de las ecuaciones de SRK y P-R, resultando ligeramente mejor, el error que se obtiene para los compuestos polares es mayor que para cualquiera de los otros compuestos, por las interacciones moleculares producto de su naturaleza polar. La ecuación de S-W disminuye los errores en las ecuaciones de SRK y P-R gracias a su dependencia del parámetro 'm' con respecto a la temperatura y a que el factor de compresibilidad es función de cada sustancia.

Es recomendable el empleo de la ecuación de S-W en lugar de las ecuaciones de SRK y P-R, ya que :

- No necesita parámetros adicionales,
- Es casi tan rápida como las anteriores,
- No da problemas de convergencia, y
- Se puede reducir a cualquier ecuación (SRK ó P-R).

Como era de esperarse, la modificación de Mathías a la ecuación de Soave proporciona un menor error para todos los compuestos, reduciendo el error hasta en un 600% para el agua y el metanol, gracias a que utiliza un parámetro de ajuste empírico.

La ecuación de Teja-Patel (T-P) presenta dos casos: uno para sustancias no polares en el que a partir de los tres parámetros característicos de cada sustancia (T_c , P_c y w) se correlacionan, los otros dos parámetros que la ecuación requiere (m' y ζ_c) obteniendo resultados favorables, aunque resulta ser mejor la ecuación de S-W (el error promedio para los compuestos excluyendo los compuestos polares, es de 1.460% para S-W y de 2.350% para T-P).

El segundo caso se presenta cuando se requiere el ajuste de datos experimentales tanto de densidad del líquido, como presión de vapor, además del conocimiento de los tres parámetros normales. La metodología seguida implicaría el contar con información experimental de la presión de vapor, de las densidades de líquido y vapor a las condiciones de saturación y posteriormente ajustar ambos parámetros considerando la minimización del error en las tres va--

riables. Debido a la poca información disponible (no se contaba con la densidad de vapor a las condiciones de saturación), la función a minimizar no podía contener a las dos variables (ρ_L , ρ_V), ya que un mejor ajuste en la densidad del líquido afecta inversamente a la densidad del vapor, por tanto se optó por una minimización únicamente del error en presión de vapor y un ajuste externo del parámetro ζ .

Para comprobar los avances que la inclusión del parámetro 'm' tiene sobre el ELV, se ajustó éste con un valor de $\zeta=0.3074$ para todos los compuestos con lo cual la ecuación se transforma en la ecuación de P-R con la única diferencia de que 'm' depende de los datos de presión de vapor; los resultados obtenidos (tabla 5.2) muestran que existe un menor error para todos los compuestos 1.05% para T-P y 2.89% para P-R). Sin embargo este error es mayor al proporcionado por la ecuación de Soave Mathias (.978%), realizando tanto el ajuste externo de densidad, como el interno de presión de vapor se encontró un error de 1.0% comparable con el de Soave-Mathias, tal vez sea posible reducir aún más el error, pero eso equivale a incrementar en ocasiones el error en densidad de líquido.

**TABLA 5.2 COMPARACION DE ERRORES PORCENTUALES
EN PRESION DE VAPOR, CON $\zeta_c = 0.3074$**

COMPUESTO	PENG-ROBINSON	TEJA-PATEL
Nitrógeno	0.535	0.4794
Etileno	2.621	1.3556
Etano	5.434	2.0601
Propano	5.963	1.2125
Propileno	1.311	1.1697
CO ₂	0.645	0.1431
N-Pentano	1.913	1.0276
Tolueno	4.070	1.5900
Agua	3.539	2.0624
N-Heptano	1.206	0.8141
N-Octano	3.606	1.7584
Metanol	5.142	5.119
Etanol	1.577	0.7337
T O T A L	2.889	1.0502

Al igual que en la ecuación de Teja-Patel, la modificación de Soave a la ecuación de Van Der Waals (VDW-S) se dividió en tres casos, dependiendo si se trata de compuestos polares y de la información experimental con que se cuenta.

En la forma generalizada (útil para compuestos no polares y con solo tres parámetros requeridos) se encontró un comportamiento similar a la ecuación de estado de SRK, con errores de la misma magnitud (2.676); en los otros dos casos, la diferencia existente es debida a que en uno se ajustan parámetros de presión de vapor a partir de una serie de datos experimentales, mientras que en el otro sólo se requieren dos pares de datos de presión de vapor y temperatura, para correlacionarlos y así obtener los parámetros de presión de vapor (m y n).

Cuando se hace uso de sólo dos de los valores de presión de vapor, la expresión es bastante buena para todas las sustancias, sin embargo para hidrocarburos no se justifica su utilización, ya que la forma generalizada proporciona resultados similares.

Cuando se ajustan los parámetros a partir de todos los datos experimentales se obtienen muy buenos resultados, sobre todo para los compuestos polares 1.230%, mientras que el error global es de 0.810%, sin embargo al ajustar dos variables la convergencia es mucho más lenta.

Como se puede observar, la corrección de todas las ecuaciones de estado, se basa en modificar el término de atracción de dichas ecuaciones, específicamente en la funcionalidad de α con respecto a la presión de vapor como se vió anteriormente, tratando de buscar cuál de las expresiones de α representa mejor el compor-

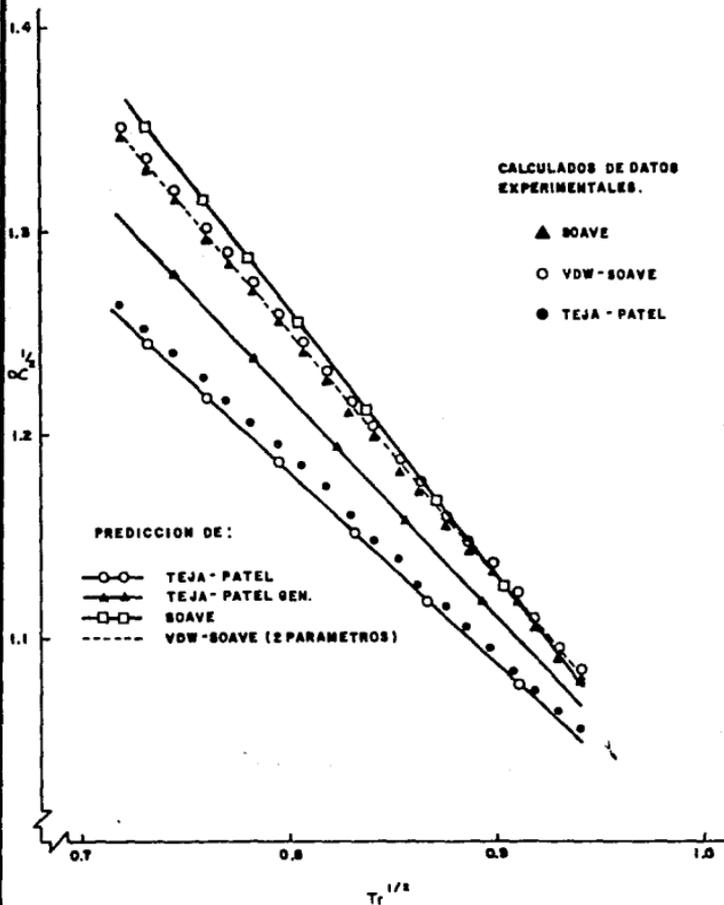
tamiento de la presión de vapor con respecto a la temperatura, se obtuvieron para dos compuestos, los valores experimentales de $\alpha^{1/2}$ VS $TR^{1/2}$, dichos compuestos fueron el metanol (una sustancia polar), y el propano (un hidrocarburo), los resultados obtenidos se muestran en las figuras 5.1 y 5.2, así como en la tabla 5.3.

Se observa que para ambos casos el tipo de función que se tiene es aproximada a una línea recta, esto sugiere que independientemente del tipo de compuesto, el modelo propuesto por Soave es el acertado y que la evaluación de la pendiente es quizá la que requiera realizarlo a través de otra propiedad y no sólo en función del factor acéntrico. También en las dos gráficas se observa que tanto las ecuaciones del tipo SRK y VDW obtienen valores similares para $\alpha^{1/2}$, mientras tanto las ecuaciones del tipo Peng-Robinson tienen valores experimentales de $\alpha^{1/2}$ menores.

Para el propano, se observa que las ecuaciones que tienen parámetros ajustados y las que son puramente predictivas proporcionan casi el mismo valor de α para una cierta temperatura reducida, lo que proporciona mayor información para suponer que para hidrocarburos no tiene objeto ajustar un tercer o un cuarto parámetro con datos experimentales, esto se puede observar en la figura 5.1 y en la tabla 5.3

Para el metanol, se puede notar que aunque la función parece ajustarse al modelo anterior se tiene una ligera convexidad la que no logran ajustar los modelos sencillos.

FIG. 5.1 $\propto V_a Tr^{1/6}$ PARA METANOL.



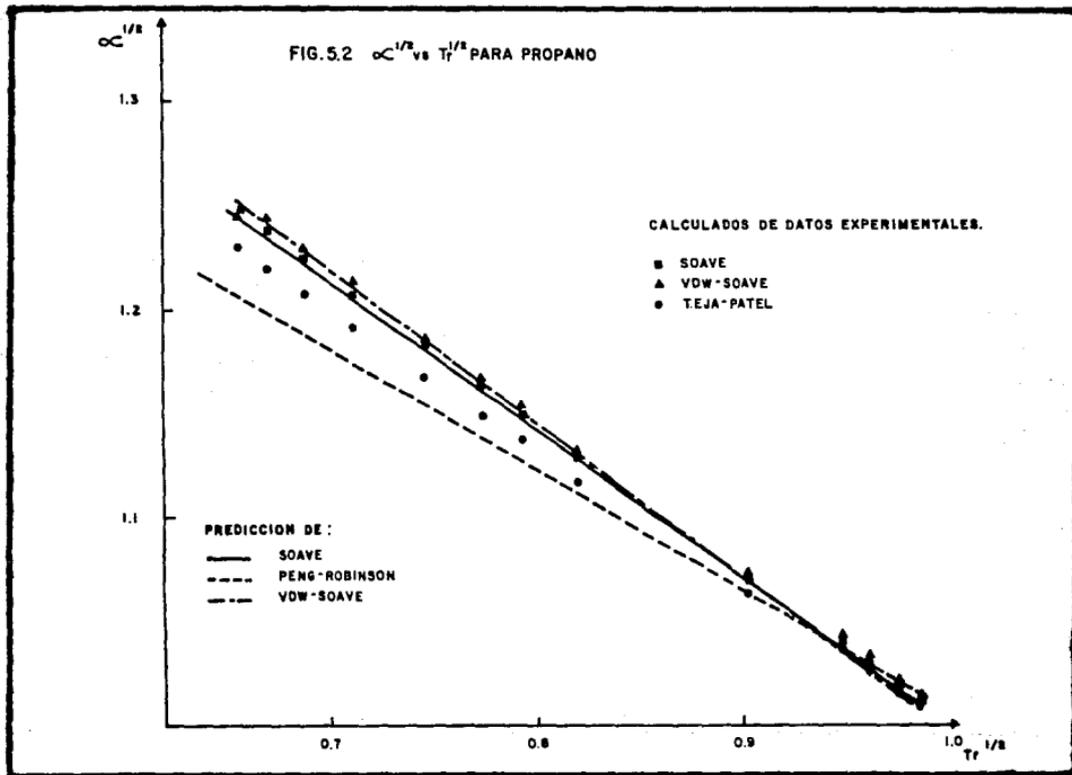


TABLA 5.3 VALORES DE $\mu^{1/2}$ ESTIMADOS PARA PROPANO.

TR ^{1/2}	SOAVE	SOA-MAT	SCH-WEN	TEJA-PAT	TEJA-GEN	SOA-VDW	SVW-GEN
0.654	1.245	1.247	1.228	1.229	1.221	1.253	1.252
0.668	1.235	1.237	1.218	1.219	1.212	1.243	1.242
0.685	1.223	1.224	1.206	1.207	1.201	1.229	1.229
0.710	1.205	1.206	1.189	1.191	1.185	1.212	1.211
0.744	1.181	1.182	1.166	1.168	1.163	1.187	1.186
0.772	1.161	1.162	1.148	1.149	1.145	1.167	1.166
0.791	1.148	1.149	1.136	1.137	1.133	1.154	1.152
0.818	1.128	1.128	1.118	1.117	1.116	1.132	1.132
0.901	1.070	1.071	1.066	1.064	1.063	1.073	1.072
0.947	1.038	1.041	1.037	1.037	1.034	1.043	1.039
0.960	1.029	1.031	1.028	1.027	1.026	1.032	1.029
0.974	1.019	1.020	1.018	1.018	1.017	1.021	1.019
0.948	1.012	1.013	1.011	1.011	1.010	1.013	1.012

Los modelos de ajuste de α , como se puede observar a continuación tienen diferentes enfoques para la resolución de este problema, así tenemos que :

SOAVE - MATHIAS :

$$\alpha = (1 + m(1-TR)^{1/2} - P(1-TR)(0.7-TR))^{1/2}$$

$$m = F(W)$$

$$P = F(PV)$$

TEJA - PATEL :

$$\alpha = 1 + m(1-TR)^{1/2} \cdot 1/2$$

$$m = F(PV)$$

VDW - SOAVE :

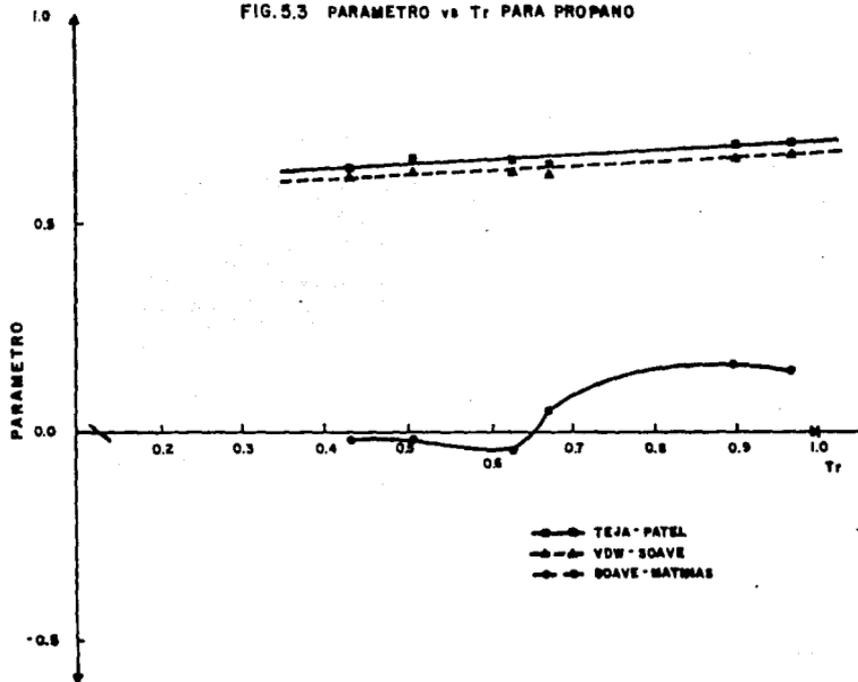
$$\alpha = (1 + m(1-TR) + n(1/TR-1))$$

$$m, n = F(PV)$$

Como se vió anteriormente (Cap. 4) y por lo observado en las figuras 5.1 y 5.2, la dependencia de α con respecto a TR sugiere que los mejores modelos serían el de Teja-Patel y el de VDW-Soave.

Otro aspecto de importancia al hablar de los parámetros de ajuste, es su congruencia desde el punto de vista matemático, de -

FIG. 5.3 PARAMETRO vs T_r PARA PROPANO



esta forma se graficó la variación de los parámetros con respecto a la TR (figs. 5.3 y 5.4) encontrándose que tanto los modelos de Teja-patel como de VDW-Soave tienen una relación casi constante con respecto a la temperatura, lo que proporciona una gran estabilidad al modelo, no siendo así para el parámetro propuesto por Mathias, que toma valores extremos, sobre todo a TR cercanas a 0.7, debido a que el tercer término de la expresión tiende a cero sin importar el valor de 'P'.

De lo hasta ahora expuesto, se puede concluir que :

- a) Las ecuaciones que utilizan la forma tradicional de 3 parámetros (PC, Tc, w) y no requieren ajuste de datos experimentales son muy buenas para hidrocarburos ligeros, destacándose sobre todo la ecuación de Schmidt y Wenzel.
- b) Para compuestos polares, un parámetro empírico ajustado a partir de datos de presión de vapor y que sustituye al factor acéntrico, proporciona resultados superiores a los de las ecuaciones predictivas para todo tipo de compuestos, para compuestos no polares, sin embargo, no se justifica su empleo ya que no hay una mejora substancial y se requiere mayor información y consumo de tiempo (figs. 5.5 a 5.7).
- c) Dentro de las ecuaciones con ajuste de parámetros, el modelo propuesto por Soave en la ecuación de VDW es el que mejor predice el comportamiento, proporciona una mejor variación -

FIG. 5.5 % ERROR EN PRESION DE VAPOR vs Tr PROPANO.

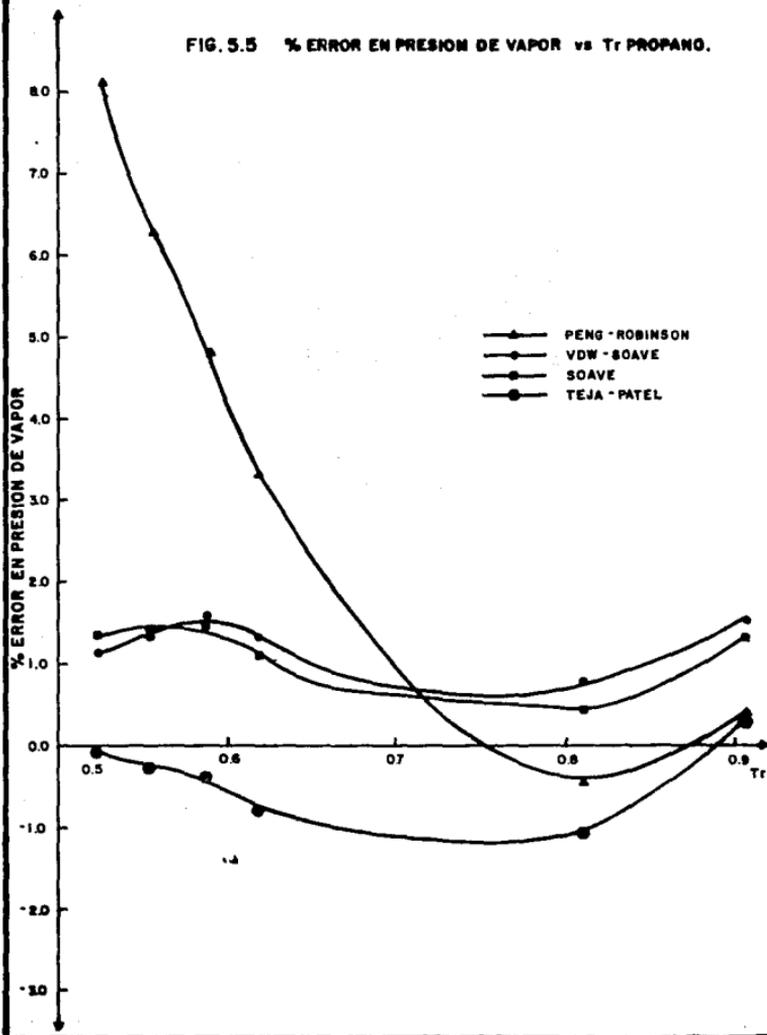


FIG. 5.4 PARAMETRO DE LA ECUACION vs Tr PARA METANOL

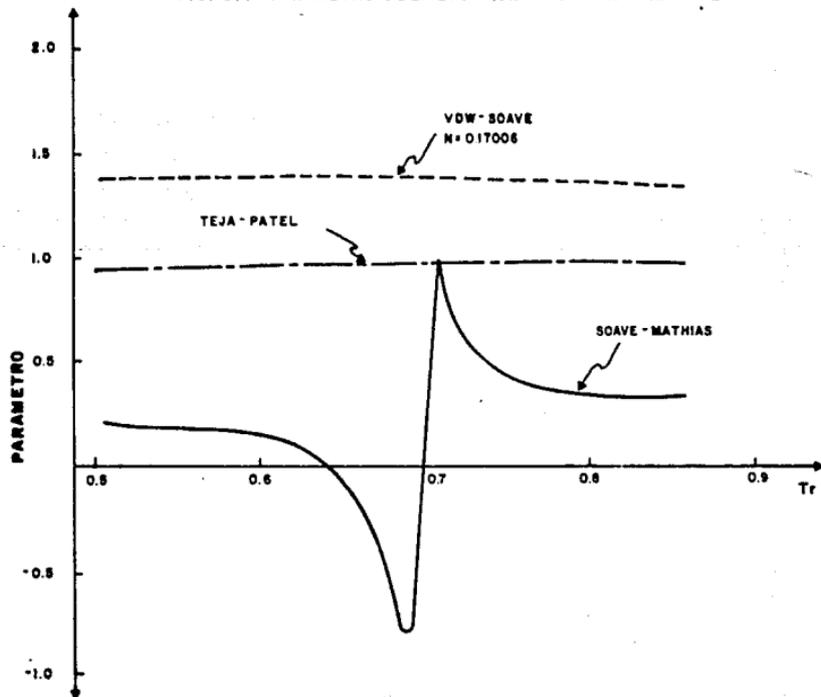


FIG. 5.6 % ERROR EN PRESION DE VAPOR vs Tr PARA METANOL.

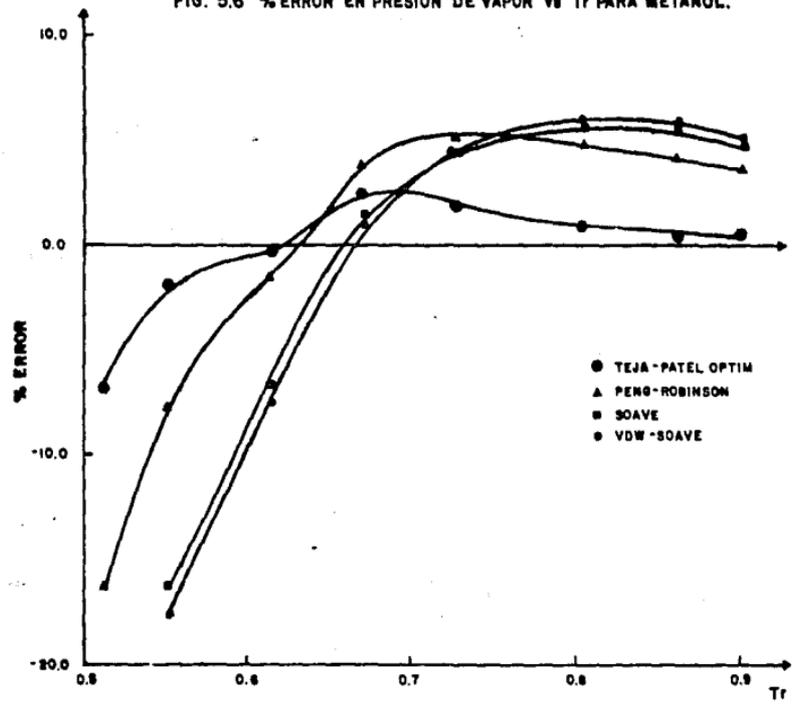
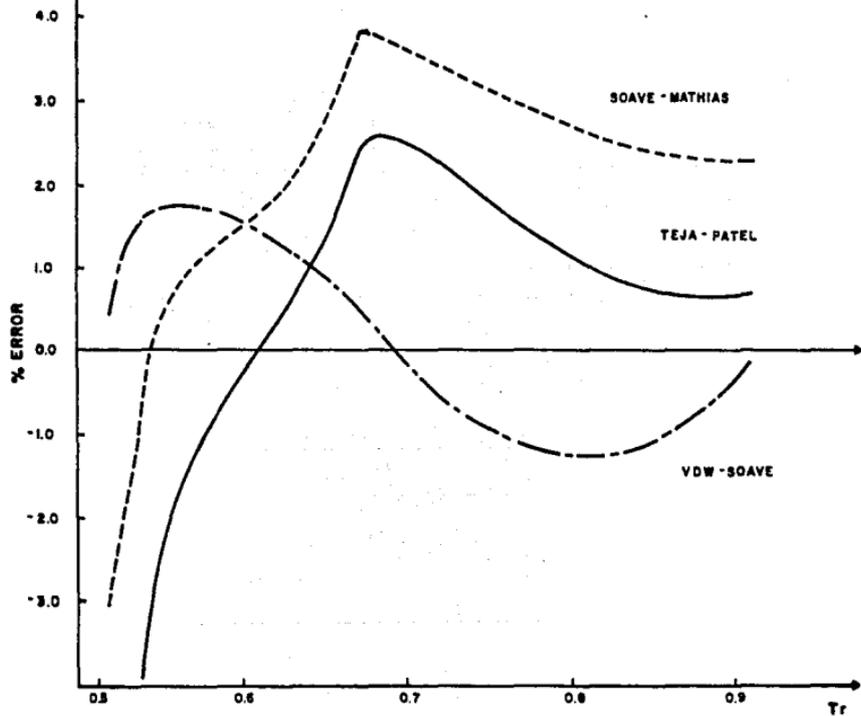


FIG. 5.7 % ERROR EN PRESION DE VAPOR vs T_r PARA METANOL



de α con respecto a la temperatura y resulta matemáticamente estable. El parámetro de Teja-Patej aunque resulta muy estable, cuando se encuentra ajustado da sólo una pendiente más aproximada al comportamiento real pero sigue considerando un modelo lineal con respecto a TR, por lo que no se compensan los errores. La modificación de Mathías por el contrario tiene una dependencia de α con la temperatura, lo que le proporciona mayor flexibilidad, sin embargo el comportamiento del parámetro respecto a la temperatura muestra una inestabilidad que podría ser grave si se tiene un rango limitado de temperaturas.

5.1.2 Densidad de líquido.

En la tabla 5.1 también se observa el error encontrado en densidad de líquido, del cual obtenemos el siguiente análisis :

Como Schmidt y Wenzel sugieren en su artículo (9), para compuestos cuyo factor acéntrico es pequeño, la ecuación de Soave por su forma da mejores resultados que la ecuación de P-R, sin embargo conforme w se incrementa, la segunda proporciona mejores resultados (tabla 5.4).

TABLA 5.4 ERROR PROMEDIO PORCENTUAL EN p_L COMO FUNCION DE w .

FACTOR ACENTRICO	SOAVE	PENG-ROB	SCHMIDT-WEN
0.04 $\leq w \leq$ 0.148	4.46	7.74	1.10
0.14 $\leq w \leq$ 0.635	16.56	6.69	5.67
0.04 $\leq w \leq$ 0.635	11.90	7.09	3.91

Los errores que se presentan cuando se compara Soave contra Soave-Mathías, y P-R contra T-P (manteniendo $\{c = 0.3074\}$), son de magnitudes similares, lo cual demuestra que la adición de un factor que pueda corregir la presión de vapor no afecta significativamente el cálculo de la densidad de un compuesto, independientemente del modelo que se trate.

Como se puede observar en las tablas 5.1 y 5.4, el modelo de S-W mejora considerablemente con respecto a los modelos mostrados con anterioridad, aun dentro del rango en el que cualquiera de ellos aplica, ésto se debe a que el valor de Z_c no esta fijo por la ecuación de estado, sino que es función de w para cada sustancia. Los errores promedio obtenidos se observan en la tabla 5.4, y si eliminamos el agua para el cual el modelo no aplica el error sería de 2.62%.

En el modelo propuesto por Teja-Patel (tabla 5.1 y 5.5) se observa que aún la forma generalizada proporciona el menor error comparada con las ecuaciones de Soave y P-R, gracias a la funcionalidad de Z_c con respecto a cada compuesto, sin embargo para sustancias polares se requiere de un ajuste a partir de datos de densidad para reducir el error.

TABLA 5.5 ERROR PROMEDIO PORCENTUAL EN P_v .

COMPUESTO	TEJA-PATEL	TEJA-PATEL GENERALIZADA	TEJA-PATEL $\zeta_C = 0.3074$
Nitrógeno	2.21	2.77	10.57
Etileno	2.96	0.51	8.02
Etano	3.12	0.77	7.52
Propano	0.61	1.07	6.20
Propileno	1.15	2.04	6.99
CO ₂	4.14	4.07	4.16
N-Pentano	2.38	2.29	2.56
Tolueno	0.26	0.35	0.44
Agua	1.90	16.38	19.96
N-Heptano	1.93	2.90	1.64
N-Octano	0.86	3.18	3.05
Metanol	5.55	2.88	16.54
Etanol	2.39	15.68	5.14
Promedio	2.27	4.18	7.13

La modificación para la densidad propuesta por Soave a la ecuación de VDW puede proporcionar resultados similares, sin embargo dado que su correlación fué utilizada para ajustar ρ_L con un solo dato experimental, los resultados obtenidos parecerían no ser tan precisos, sin embargo si se realiza un ajuste con todos los datos - los resultados son parecidos a los que se obtienen con T-P, como se puede observar en las tablas 5.6 y 5.7

TABLA 5.6 EFECTO DEL PARAMETRO DE CORRECCION EN LA ρ_L Y LA PRESION DE VAPOR PARA PROPILENO EN LA ECUACION DE VDW - SOAVE

C	% ERROR EN P VAPOR	% ERROR EN ρ_L
0.00	0.4602	30.24
0.03	0.46015	12.63
0.04	0.4601	4.59
• 0.04505	0.46007	1.028
0.05	0.4600	5.106
0.06	0.4602	17.014
0.07	0.4601	32.01

**TABLA 5.7 EFECTO DEL PARAMETRO DE CORRECCION EN LA ρ_L
Y LA PRESION DE VAPOR PARA PROPILENO EN LA
ECUACION DE TEJA - PATEL**

ζC	% ERROR EN P VAPOR	% ERROR EN ρ_L
0.286	2.4733	19.32
0.297	1.7373	12.70
0.3025	1.4063	9.61
0.308	1.1447	6.67
• 0.319	0.8438	1.15
0.333	0.8903	3.92

• Valor reportado en la Tabla 5.1

Como se puede observar, la modificación propuesta por Soave, permite ajustar la densidad de líquido sin modificar el ajuste en presión de vapor, mientras que la ecuación de Teja - Patel modifica ambas variables, y no siempre en el mismo sentido.

En suma podemos decir que :

- a) De las ecuaciones de estado que no utilizan un ajuste de datos por ρ_L la mejor es la de Schmidt-Wenzel, siendo malos los otros dos modelos comúnmente usados, aunque para compuestos que a condiciones normales se encuentran en fase líquida la ecuación de P-R resulta mejor que la de Soave.

- b) En los modelos que tratan de corregir por medio de ajuste de datos experimentales la ρ_L , se estudiaron dos caminos diferentes :
- El factor de compresibilidad crítico ζ_c , dependiente de la naturaleza de cada compuesto.
 - Una modificación a la forma de la ecuación, que permite la dependencia de ésta de un nuevo parámetro.

Notando en las tablas 5.6 y 5.7 que el primer camino nos puede alterar el cálculo del equilibrio en forma sustancial, mientras que la segunda forma lo mantiene constante.

5.2 Evaluación del comportamiento en mezclas.

5.2.1 Mezclas binarias.

Como se sabe y se puede observar en la figura 5.8, los sistemas que manejan hidrocarburos son bien modelados por las ecuaciones de estado cúbicas, sin embargo para sistemas que contienen -- compuestos con características polares, dichas ecuaciones no aplican (fig. 5.9), con el fin de tratar de ajustar dicho comportamiento, -- diversos autores (49, 52, 53) han propuesto el uso de un parámetro de ajuste empírico, al que generalmente se conoce como parámetro de interacción binaria (PIB) obtenido a partir de datos de equilibrio líquido-vapor de sistemas de dos componentes, el cual es en la actualidad ampliamente usado.

Con este parámetro se ha podido simular el comportamiento de sistemas polares con un buen grado de aproximación, sin embargo, en ocasiones el empleo de este parámetro no es suficiente -como - reconocen Mathias y Soave (53, 54)-, actualmente varios autores -- (18, 26, 27) han propuesto incorporar un modelo de solución en la regla de mezclado de las ecuaciones de estado, un estudio bastante extenso a este respecto puede ser encontrado en el trabajo de tesis desarrollado por García N. (26); en este estudio se discute la posibilidad de mejorar cualquier ecuación de estado con un modelo de solución.

Por lo expuesto anteriormente, se consideró conveniente evaluar el comportamiento de las ecuaciones de estado de mezclas haciendo uso únicamente de los parámetros de interacción binaria, - tomando en cuenta que si del análisis realizado alguna de las ecuaciones resulta mejor, se puede llevar a cabo la implementación de un modelo de solución con resultados similares.

Para la obtención de los parámetros de interacción se utilizó un método de búsqueda multivariable, basado en el principio de - direcciones conjugadas, teniendo como función objetivo la minimización del error en la presión de burbuja y en la composición del vapor, la cual se representa por :

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NDAT} \left(\frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{cal}} \right)_i^2 + (Y_{exp} - Y_{cal})_i^2$$

Todo esto se realizó para datos de sistemas binarios, cuyos resultados se muestran en la tabla 5.8.

En la tabla se pueden observar dos tipos de sistemas, los que son de hidrocarburos y aquellos en que uno o dos de los componentes del sistema son considerados como polares. En los sistemas de hidrocarburos observamos que para cualquier modelo el error obtenido es bajo, y que por supuesto, al ajustar un parámetro de interacción al sistema, el error se reduce alrededor de 5 veces, sin embargo en estos casos el ajuste de un PIB no mejora substancialmente el equilibrio, como se puede observar en el sistema propano-pentano (fig. 5.8).

Para los sistemas que manejan algún compuesto polar el error es mucho menor cuando se da un PIB, llegando a ser hasta mil veces más pequeño.

Analizando los resultados arrojados por las ecuaciones de Soave y Soave-Mathías, encontramos errores similares, sin embargo en los sistemas cuyos componentes son característicamente polares, se obtienen mejores resultados con la ecuación de Soave-Mathías; la misma tendencia se observa al comparar las ecuaciones de Peng-Robinson y Teja-Patel.

Comparando la ecuación de Soave con su modificación a la ecuación de Van Der Waals, se observa para hidrocarburos un compor

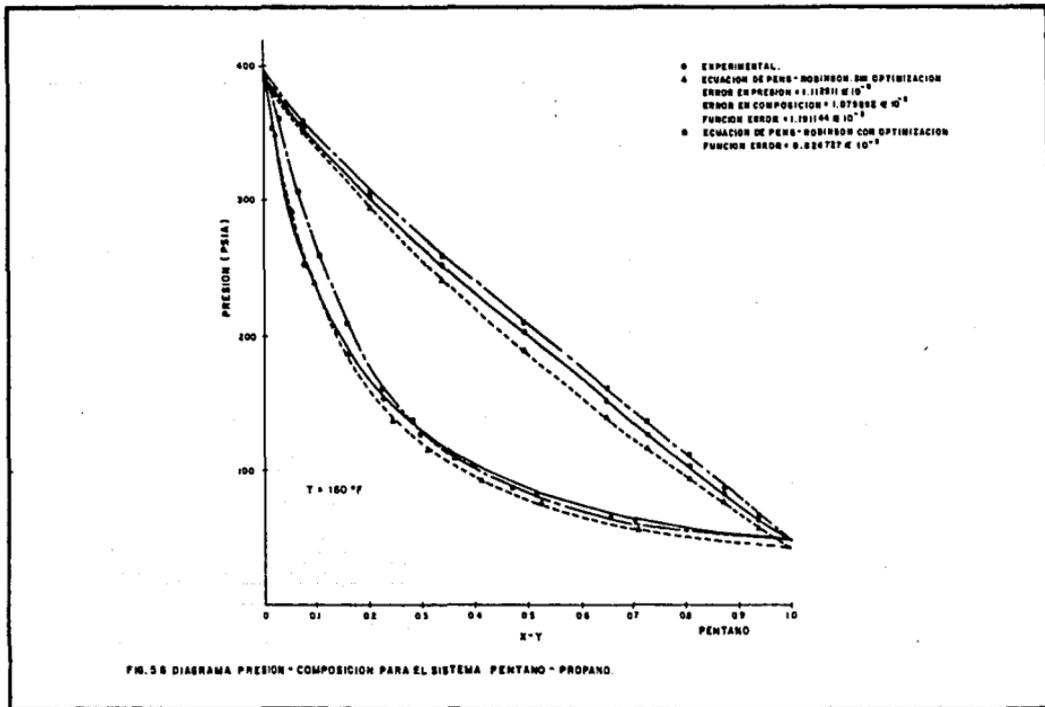


TABLA 8.8 PARÁMETROS DE INTERACCIÓN DE SISTEMAS BINARIOS

SISTEMA		SORBE	PERO-ROB	SORBE-NRTH	SORBE-MEN	TEJA-PRF	TEJA MEN	VAN-SORBE	VAN-S MEN
METANO-PROPANO 15 PUNTOS -225. < T < -175. 0.002 < P < 213.2	FUNCION ERROR # 10 ³	5.360	23.670	6.340	10.55	4.810	10.520	6.350	4.220
	KI, J	0.015	0.018	0.017	-0.020	-0.0001	0.001	-0.002	0.013
	FUNCION ERROR # 10 ³	1.500	17.840	1.360	2.260	4.800	8.920	6.270	1.170
BENCENO-ACETONITRILLO 12 PUNTOS T = 113. 4.35 < P < 5.37	FUNCION ERROR # 10 ³	54.820	49.590	35.750	44.210	30.370	60.410	42.830	56.320
	KI, J	0.063	0.059	0.067	0.040	0.056	0.059	0.071	0.080
	FUNCION ERROR # 10 ³	7.660	4.540	0.240	29.400	0.090	134.440	0.460	2.150
PROPANO-DECANO 17 PUNTOS 160. < T < 460. 50. < P < 800.	FUNCION ERROR # 10 ³	0.740	72.240	0.441	106.610	75.030	81.820	0.530	0.795
	KI, J	-0.0006	0.002	-0.0015	-0.046	0.058	0.040	-0.002	-0.001
	FUNCION ERROR # 10 ³	0.770	140.270	0.440	40.330	132.640	161.01	0.480	0.792
CCl ₄ -BENCENO 12 PUNTOS 50. < T < 203. 0.852 < P < 24.61	FUNCION ERROR # 10 ³	3.040	1.640	3.340	1.550	2.310	2.310	8.300	3.350
	KI, J	0.012	0.005	0.012	0.005	0.009	0.009	0.023	0.014
	FUNCION ERROR # 10 ³	2.820	1.630	2.810	1.300	1.560	1.290	3.770	1.640
CO ₂ -HEPTANO 11 PUNTOS 175. < T < 250. 61.5 < P < 734.	FUNCION ERROR # 10 ³	68.970	464.180	65.990	350.580	470.380	469.170	149.870	8.980
	KI, J	0.107	0.096	0.105	0.068	0.087	0.056	0.086	0.111
	FUNCION ERROR # 10 ³	2.980	2.940	3.050	3.620	3.010	4.170	4.170	2.990
ETANOL-AGUA 34 PUNTOS 104. < T < 157.6 1.45 < P < 10.6	FUNCION ERROR # 10 ³	4255.4	5242.9	3019.2	2994.9	4252.1	2994.9	3574.0	4144.8
	KI, J	-0.105	-0.112	-0.108	-0.038	-0.111	-0.098	-0.112	-0.104
	FUNCION ERROR # 10 ³	11.080	5.730	4.740	20.420	4.220	40.150	4.070	12.350
PENTANO-PROPANO 18 PUNTOS 160. < T < 310. 60. < P < 500.	FUNCION ERROR # 10 ³	1.310	1.880	1.310	0.220	1.160	1.340	1.490	1.210
	KI, J	0.017	0.020	0.017	-0.001	0.153	0.016	0.019	0.016
	FUNCION ERROR # 10 ³	0.240	0.190	0.220	0.210	0.170	0.180	0.150	0.260
ACETONA-CLOROFORMO 25 PUNTOS 77.3 < T < 131. 3.6 < P < 14.2	FUNCION ERROR # 10 ³	16.570	20.970	17.820	23.100	9.163	15.010	16.800	16.880
	KI, J	-0.050	-0.050	-0.054	-0.031	-0.054	-0.044	-0.046	-0.040
	FUNCION ERROR # 10 ³	9.370	7.400	7.240	20.140	7.930	11.930	3.260	5.170
ETANOL-TOLUIDNO 23 PUNTOS T = 131. 2.22 < P < 8.48	FUNCION ERROR # 10 ³	91.910	77.240	89.190	94.020	91.090	2994.9	90.640	94.260
	KI, J	0.123	0.114	0.122	0.036	0.118	-0.098	0.098	0.101
	FUNCION ERROR # 10 ³	56.818	67.830	98.280	81.08	57.870	40.15	18.920	17.888

FIG 5 9 DIAGRAMA PRESION - COMPOSICION PARA EL SISTEMA ETANOL - AGUA CON PARAMETROS DE INTERACCION

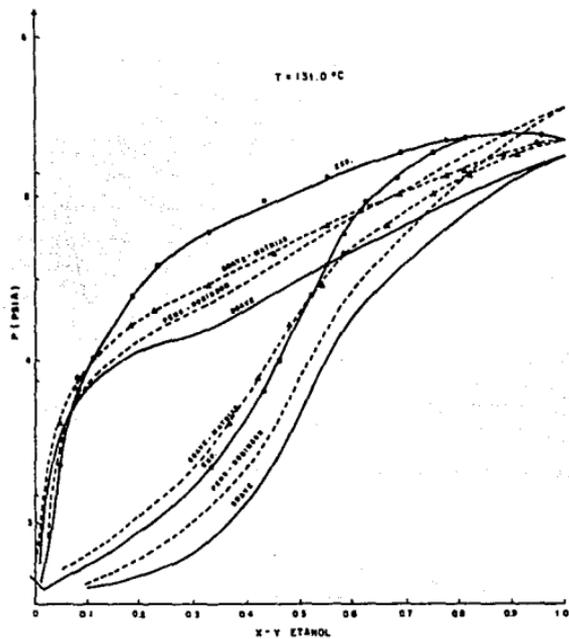
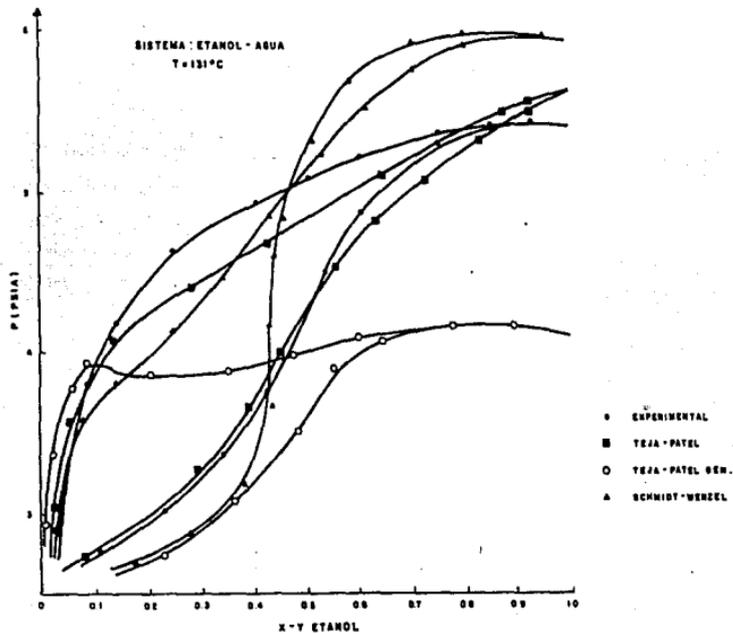


FIG. 5 10 DIAGRAMA PRESION - COMPOSICION PARA EL SISTEMA ETANOL - AGUA SIN PARAMETROS DE INTERACCION.



tamiento similar, mientras que para sistemas polares los mejores resultados se obtienen utilizando la modificación de Soave con ajuste de parámetros.

La ecuación de Schmidt y Wenzel presenta los mayores errores para cualquier sistema, ésto quizá sea debido a la linealidad asumida para la regla de mezclado en los parámetros 'W' y 'U'.

Las conclusiones que podemos obtener del análisis de esta tabla son las siguientes :

- a) El ELV no se afecta con los parámetros de ajuste de densidad de líquido, y si mejora (en ocasiones levemente) cuando se emplean los parámetros de ajuste de presión de vapor.
- b) Cualquier ecuación de estado presenta un comportamiento similar, por lo que puede resultar conveniente implementar una expresión que utilice parámetros de ajuste y en caso de no contar con ellos se tenga la suficiente versatilidad para reducirse a una forma generalizada.
- c) También se puede observar que dado un sistema, se podría utilizar un mismo parámetro de interacción en diferentes ecuaciones, obteniéndose errores similares a los que se tendrían si se utilizará el PIB de cada ecuación.

- d) El agregar un mayor número de parámetros de interacción, como propone Mathías (11) a las reglas de mezclado nos lleva a obtener una mayor aproximación al ELV para sistemas polares, sin embargo el consumo de tiempo de ejecución se incrementa en forma considerable, quedando entonces limitado su uso a aquellos sistemas que realmente requieran mayor precisión.

5.2.2 Comportamiento en mezclas multicomponentes.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para algunos sistemas de hidrocarburos y uno que maneja compuestos polares, de los que se obtuvo el siguiente análisis:

En el sistema presentado en la tabla 5.9.1 se observa que para la presión de burbuja y la composición todas las ecuaciones predicen aceptablemente el ELV de este sistema (+/- 7%), excepto S-W que sobreestima con un error aproximado del 15%.

En la tabla 5.9.2 T-P y S-M predicen mejor el comportamiento de la mezcla, S-W y P-R llegan a tener problemas de convergencia, cuando no los tienen, junto con VDW-Soave predicen con un error mayor que los modelos anteriormente mencionados..

El sistema proporcionado en la tabla 5.9.3 presenta resultados similares al anterior, aunque se tienen mayores problemas en -

la convergencia de la función.

El sistema de 6 componentes, representado en la tabla 5.9.4 muestra que las ecuaciones de S-M y T-P resultan ser las mejores en la predicción de este ELV creando problemas en otros modelos.

El sistema compuesto por elementos polares (tabla 5.9.5) nos presenta la falla de la regla de mezclado para la predicción de sistemas multicomponentes, ya que ninguno de los modelos proporciona un resultado aceptable, por lo que resulta imposible sugerir la utilización de alguno de ellos sin una mejora previa en la regla de mezclado; el empleo de reglas como las propuestas por Mathías (11) no tiene influencia perceptible en la predicción de este tipo de equilibrios.

En resumen, se puede concluir que :

- 1.- Las ecuaciones de Soave-Mathías y Teja-Patel generalmente proporcionan mejores resultados que los obtenidos con los -- otros modelos, sin embargo para el caso del sistema polar ninguno de ellos puede ser utilizado con confiabilidad.
- 2.- La ecuación de Schmidt y Wenzel no debe ser utilizada en -- mezclas, a menos que se tenga una mejor regla de mezclado para 'U' y 'W'.

TABLE 5.9
 SISTEMA : METANO - ETANO - PROPANO

T = -75.0 F P [-] psia		VALOR EXP.	SOAVE	PENG- ROBINSON	SOAVE- MATHIAS	SCHMIDT- WENZEL	TEJRA - AJUSTADA	PATEL GENERALIZADA	VDH - AJUSTADA	SOAVE GENERALIZADA
X EXP.	P. BURB. Y EXP.	200.0	192.7	185.7	200.2	235.7	194.6	197.0	188.8	203.1
0.1777	0.9036		0.9049	0.9002	0.9077	0.9171	0.9046	0.9047	0.9028	0.9087
0.1834	0.0645		0.0629	0.0653	0.0610	0.0553	0.0637	0.0626	0.0649	0.0602
0.6389	0.0319		0.0321	0.0343	0.0311	0.0274	0.0316	0.0326	0.0322	0.0311
X EXP.	P. BURB. Y EXP.	200.0	200.3	196.1	206.3	226.6	201.6	202.3	198.3	201.6
0.1624	0.7142		0.7255	0.7182	0.7313	0.7535	0.7211	0.7245	0.7191	0.7620
0.7963	0.2836		0.2722	0.2794	0.2664	0.2445	0.2766	0.2732	0.2786	0.2717
0.0413	0.0021		0.0022	0.0023	0.0021	0.0019	0.0021	0.0022	0.0022	0.0022
X EXP.	P. BURB. Y EXP.	400.0	394.7	382.7	410.3	474.7	397.7	400.0	385.8	411.2
0.3720	0.9440		0.9479	0.9457	0.9487	0.9522	0.9474	0.9470	0.9473	0.9490
0.1412	0.0345		0.0322	0.0332	0.0316	0.0295	0.0328	0.0324	0.0329	0.0312
0.4868	0.0215		0.0198	0.0209	0.0195	0.0182	0.0197	0.0204	0.0196	0.0197
X EXP.	P. BURB. Y EXP.	400.0	396.9	388.6	410.4	451.8	398.8	399.6	390.2	400.4
0.3725	0.8673		0.8706	0.8672	0.8723	0.8814	0.8618	0.8699	0.8582	0.8113
0.5190	0.1270		0.1244	0.1275	0.1227	0.1141	0.1271	0.1258	0.1268	0.1236
0.1062	0.0057		0.0049	0.0052	0.0049	0.0045	0.0050	0.0052	0.0049	0.0050

TABLA 5.9

SISTEMA : METANO - ETANO - PROPANO - BUTANO - PENTANO

T = 100.0 F P (-) psia		VALOR EMP.	SOAVE	PENRO- ROBINSON	SOAVE- MATHIAS	SCHMIDT- WENZEL	TEJA - AJUSTADA	PATEL GENERALIZADA	VDN - AJUSTADA	SOAVE GENERALIZADA
X EMP.	P. BURB. Y EMP.	517.0	475.3	465.3	497.9	632.9	506.2	505.7	460.0	475.0
0.1479	0.8398		0.8296	0.8256	0.8345	0.8478	0.8334	0.8337	0.7874	0.8268
0.0438	0.0663		0.0616	0.0622	0.0594	0.0562	0.0601	0.0602	0.0625	0.0614
0.0814	0.0331		0.0413	0.0421	0.0401	0.0375	0.0401	0.0402	0.0419	0.0445
0.1522	0.0267		0.0279	0.0287	0.0271	0.0243	0.0271	0.0271	0.0660	0.0277
0.5714	0.0341		0.0394	0.0413	0.0386	0.0334	0.0390	0.0387	0.0419	0.0394
X EMP.	P. BURB. Y EMP.	946.0	918.6		962.0	1236.1	969.4	667.4	870.6	916.2
0.2866	0.8543		0.8483		0.8508	0.8490	0.8471	0.8473	0.8190	0.8469
0.0718	0.0627		0.0661		0.0647	0.0638	0.0657	0.0659	0.0601	0.0662
0.0780	0.0287		0.0308	(1)	0.0302	0.0308	0.0307	0.0308	0.0316	0.0326
0.1323	0.0161		0.0223		0.0220	0.0228	0.0227	0.0226	0.0468	0.0221
0.4313	0.0382		0.0320		0.0320	0.0331	0.0330	0.0333	0.0343	0.0319

(1) NO SE ENCONTRO SOLUCION, POR PROBLEMAS EN LA CONVERGENCIA

TABLA 3.9

SISTEMA : METANO - ETANO - PROPANO - PENTANO - HEXANO

T = 100.0 F P [C] psia		VALOR EXP.	SORVE	PENRO- ROBINSON	SORVE- RATHIAS	SCHMIDT- MENZEL	TEJRA AJUSTADA	PATEL GENERALIZADA	VDH AJUSTADA	SORVE GENERALIZADA
K EXP.	P. BURB. Y EXP.	1046.0	1046.0		1090.9	1412.4	1091.6	1096.2		1043.9
0.3042	0.7801		0.7748		0.7761	0.7625	0.7727	0.7724		0.7754
0.1311	0.1102		0.1163		0.1138	0.1162	0.1158	0.1160		0.1163
0.2026	0.0787		0.0833	(1)	0.0822	0.0900	0.0838	0.0841	(1)	0.0831
0.2021	0.2230		0.0183		0.0184	0.0221	0.0195	0.0194		0.0181
0.1600	0.0087		0.0071		0.0072	0.0089	0.0079	0.0078		0.0069
K EXP.	P. BURB. Y EXP.	1235.0	1193.2		1243.6	1635.5	1240.9	1246.1		1189.6
0.3472	0.8040		0.7823		0.7848	0.7481	0.7786	0.7781		0.7830
0.1325	0.1039		0.1125		0.1105	0.1177	0.1125	0.1126		0.1125
0.1853	0.0700		0.0791	(1)	0.0784	0.0943	0.0802	0.0806	(1)	0.0788
0.1613	0.0140		0.0161		0.0169	0.0248	0.0181	0.0180		0.0165
0.1697	0.0081		0.0091		0.0093	0.0148	0.0104	0.0102		0.0089

(1) NO SE ENCONTRO LA SOLUCION, POR PROBLEMAS EN LA CONVERGENCIA

TABLA 5.9 SISTEMAS MULTICOMPONENTES

SISTEMA : METANO - ETANO - PROPANO - PENTANO - HEXANO - DECANO

T = 150.0 F P (C) psia		VALOR EXP.	SORVE	PENG- ROBINSON	SORVE- RATHIUS	SCHMIDT- WENZEL	TEJRA AJUSTADA	PADEL GENERALIZADA	UDH AJUSTADA	SORVE GENERALIZADA
K EXP.	P. BURB. V EXP.	200.0	159.1	155.9	168.4	260.3	184.8	200.2	155.2	158.7
0.0460	0.9099		0.9071	0.9049	0.9117	0.9178	0.9142	0.9175	0.8646	0.9069
0.0161	0.0263		0.0274	0.0277	0.0261	0.0249	0.0263	0.0261	0.0219	0.0215
0.0129	0.0073		0.0005	0.0086	0.0080	0.0077	0.0080	0.0078	0.0085	0.0085
0.1425	0.0379		0.0379	0.0388	0.0359	0.0335	0.0341	0.0326	0.0388	0.0319
0.1583	0.0162		0.0173	0.0179	0.0164	0.0148	0.0156	0.0145	0.0581	0.0173
0.5226	0.0024		0.0016	0.0018	0.0016	0.0010	0.0016	0.0012	0.0018	0.0016
K EXP.	P. BURB. V EXP.	500.0	423.4	415.0	450.6	702.7	491.9	532.5	402.3	422.37
0.1202	0.9203		0.9243	0.9223	0.9216	0.9280	0.9271	0.9293	0.9021	0.9242
0.0172	0.0340		0.0367	0.0372	0.0350	0.0342	0.0355	0.0354	0.0381	0.0368
0.0130	0.0115		0.0107	0.0109	0.0102	0.0103	0.0104	0.0102	0.0110	0.0107
0.1410	0.0222		0.0183	0.0190	0.0175	0.0179	0.0173	0.0169	0.0191	0.0133
0.1629	0.0103		0.0089	0.0092	0.0084	0.0086	0.0084	0.0080	0.0283	0.0087
0.5457	0.0018		0.0009	0.0011	0.0009	0.0007	0.0010	0.0009	0.0011	0.0009
K EXP.	P. BURB. V EXP.	1000.0	977.2	959.2	1041.9	1700.1	1134.2	1231.4	918.5	974.3
0.2612	0.9370		0.9428	0.9407	0.9446	0.9353	0.9417	0.9410	0.9299	0.9430
0.0266	0.0350		0.0310	0.0316	0.0298	0.0313	0.0308	0.0311	0.0322	0.0310
0.0152	0.0081		0.0077	0.0079	0.0074	0.0086	0.0078	0.0079	0.0079	0.0077
0.1089	0.0120		0.0111	0.0117	0.0102	0.0145	0.0115	0.0118	0.0114	0.0110
0.1253	0.0066		0.0060	0.0064	0.0059	0.0083	0.0064	0.0065	0.0170	0.0059
0.4628	0.0033		0.0011	0.0014	0.0012	0.0018	0.0015	0.0015	0.0013	0.0011

TABLA 5.9

SISTEMA : METANO - ETANO - PROPANO - PENTANO - HEXANO - DECANO

T = 250.0 F P (psia)		VALOR EXP.	SORVE	PENRO- ROBINSON	SORVE- MATHIAS	SCHMIDT- MENZEL	TEJA - AJUSTADA	PATEL GENERALIZADA	VDH - AJUSTADA	SORVE GENERALIZADA
K EXP.	P. BURB. Y EXP.	200.0	206.6	205.6	221.3	310.2	236.2	251.9	210.3	205.7
0.0461	0.7736		0.7810	0.7798	0.7937	0.8097	0.7991	0.8064	0.7358	0.7801
0.0044	0.0268		0.0274	0.0275	0.0264	0.0259	0.0256	0.0261	0.0277	0.0275
0.0039	0.0106		0.0113	0.0113	0.0105	0.0106	0.0109	0.0107	0.0112	0.0114
0.1643	0.1092		0.1104	0.1105	0.1035	0.0967	0.1000	0.0972	0.1082	0.1110
0.1682	0.0573		0.0560	0.0563	0.0525	0.0477	0.0505	0.0480	0.1026	0.0562
0.6130	0.0219		0.0136	0.0143	0.0129	0.0091	0.0126	0.0108	0.0142	0.0135
K EXP.	P. BURB. Y EXP.	500.0	472.5	470.2	510.2	733.5	545.3	584.2	468.0	470.0
0.1130	0.8416		0.8668	0.8646	0.8741	0.8787	0.8741	0.8771	0.8408	0.8666
0.0107	0.0345		0.0318	0.0320	0.0305	0.0299	0.0307	0.0308	0.0330	0.0319
0.0089	0.0142		0.0128	0.0129	0.0121	0.0121	0.0124	0.0122	0.0130	0.0129
0.1415	0.0640		0.0512	0.0519	0.0481	0.0468	0.0475	0.0456	0.0515	0.0514
0.1536	0.0356		0.0287	0.0293	0.0270	0.0259	0.0267	0.0257	0.0325	0.0287
0.5722	0.0106		0.0083	0.0091	0.0080	0.0063	0.0083	0.0073	0.0089	0.0083
K EXP.	P. BURB. Y EXP.	702.0	623.8	620.6	673.8	971.7	716.9	766.4	614.8	620.6
0.1746	0.8612		0.8688	0.8660	0.8753	0.8769	0.8737	0.8758	0.8450	0.8681
0.0161	0.0383		0.0380	0.0382	0.0365	0.0359	0.0368	0.0370	0.0395	0.0381
0.0129	0.0139		0.0152	0.0153	0.0143	0.0146	0.0148	0.0146	0.0155	0.0152
0.1423	0.0485		0.0443	0.0452	0.0418	0.0418	0.0419	0.0413	0.0448	0.0444
0.1583	0.0288		0.0261	0.0268	0.0247	0.0245	0.0248	0.0241	0.0470	0.0360
0.5226	0.0092		0.0075	0.0082	0.0072	0.0061	0.0077	0.0070	0.0080	0.0073

TABLA 5.9

SISTEMA : ACETONITRULO - BENCENO - TETRAFLUORURO DE CARBONO

T = 113.0 F P (-) psia		VALOR EXP.	SORVE	PENG- ROBINSON	SORVE- MATHIAS	SCHMIDT- WENZEL	TEJA - AJUSTADA	PATEL GENERALIZADA	VDH - AJUSTADA	SORVE GENERALIZADA
K EXP.	P. BURB. V EXP.	5.26	4.22	4.38	4.92	4.39	4.37	4.22	8.25	5.01
0.1560	0.2560	0.1320	0.1320	0.2450	0.1020	0.1550	0.1272	0.0800	0.2390	
0.7670	0.6500	0.7760	0.7770	0.6900	0.7980	0.7560	0.7810	0.8730	0.6840	
0.0770	0.0940	0.0910	0.0900	0.0640	0.0990	0.0880	0.0910	0.0460	0.0760	
K EXP.	P. BURB. V EXP.	5.87	4.12	4.27	5.05	4.36	4.43	4.08	6.58	5.12
0.3960	0.4020	0.3440	0.3430	0.4110	0.2790	0.3780	0.3330	0.2490	0.3130	
0.4340	0.3640	0.4500	0.4500	0.4660	0.4850	0.4270	0.4560	0.6210	0.4830	
0.1700	0.2340	0.2050	0.2050	0.1230	0.2350	0.1940	0.2090	0.1280	0.1430	
K EXP.	P. BURB. V EXP.	6.73	5.82	6.04	5.28	12.34	6.33	5.81	6.65	6.11
0.5630	0.4430	0.3470	0.3460	0.4210	0.2890	0.3460	0.3300	0.3470	0.3430	
0.0990	0.0840	0.0730	0.0730	0.1060	0.0770	0.0730	0.0740	0.1450	0.1240	
0.6520	0.4730	0.5790	0.5800	0.4720	0.6330	0.5800	0.5950	0.5070	0.5320	
K EXP.	P. BURB. V EXP.	7.05	4.23	4.39	4.08	4.56	4.60	4.20	4.79	4.43
0.4970	0.4270	0.4210	0.4210	0.4960	0.3430	0.4540	0.4090	0.4250	0.4120	
0.0560	0.0430	0.0560	0.0560	0.0580	0.0600	0.0530	0.0570	0.1100	0.1020	
0.4470	0.5300	0.3220	0.3220	0.4450	0.5950	0.4920	0.5330	0.4630	0.4840	

- 3.- La modificación de Soave a la ecuación de VDW proporciona buenos resultados, pero quizá la forma del modelo no es tan eficiente en la predicción de equilibrios multicomponentes.
- 4.- Tanto la ecuación de Peng-Robinson como la de Soave proporcionan resultados aceptables, aunque para estos sistemas la ecuación de Soave resulta superior, ya que no se tienen problemas en su convergencia.

5.3 Conclusiones y Recomendaciones.

5.3.1 Conclusiones.

Del análisis de los resultados obtenidos podemos concluir :

- 1.- De las ecuaciones de estado estudiadas, los modelos que presentan una mejora en presión de vapor, son los de Teja y Patel, la modificación de Mathfas a la ecuación de Soave, y la modificación de Soave al modelo de VDW, comportándose cuando menos en forma similar a los modelos de Soave y Peng-Robinson.
- 2.- En cuanto a la densidad de líquido, las ecuaciones de Schmidt y Wenzel, Teja y Patel, y VDW-Soave la mejoran en forma apreciable, sin embargo el modelo de Schmidt y Wenzel no puede ser usado en sistemas polares.

- 3.- La modificación de Soave a la ecuación de VDW, resultó equivalente en general a los modelos propuestos por Soave-Mathias y Teja-Patel, sin embargo, debido a la sencillez inherente en el modelo de la ecuación cúbica; los resultados obtenidos en mezclas multicomponentes no son tan buenos como los de los modelos antes mencionados.

5.3.2 Recomendaciones.

Es conveniente contar con una ecuación de estado versátil, del tipo de Teja - Patel, capaz de mejorar tanto la presión de vapor - como la densidad de líquido si se cuenta con los parámetros necesarios o con datos experimentales suficientes, de no ser así, la ecuación de estado puede funcionar como la ecuación de Soave o Peng-Robinson.

Resultaría interesante contar tanto con la regla de mezclado normalmente empleada en ecuaciones de estado, así como la que hace uso de modelos de solución dentro de la misma; lo que proporcionaría una mayor confiabilidad, cuando se trabaje con mezclas.

Es conveniente aplicar las mejoras que Soave propuso a la -- ecuación de VDW en un modelo de mayor complejidad (P. ej. Peng y Robinson), y comparar los resultados obtenidos con los de los modelos analizados. Lo observado en este trabajo parece sugerir que

se puede representar con mayor precisión y de manera confiable - tanto la presión de vapor como la densidad de líquido, sin afectar el equilibrio.

Existe la necesidad de probar, para uso a nivel industrial el comportamiento tanto de las ecuaciones de Soave-Mathias como de Teja - Patel en forma exhaustiva, así como su comportamiento con fracciones del petróleo y en operaciones en que el cálculo del equilibrio resulta difícil con los métodos empleados hasta la fecha, para poder considerar su implementación en simuladores de proceso.

APENDICE A

DERIVACION DE LAS EXPRESIONES PARA EL COEFICIENTE DE FUGACIDAD Y PROPIEDADES TERMODINAMICAS

A.1 Derivación de las Expresiones del Coeficiente de Fugacidad.

Partiendo de la expresión general para el coeficiente de fugacidad:

$$RT \ln \hat{\phi}_i = - \int_{\infty}^V \left(\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln Z \quad (\text{A.1-1})$$

y de las reglas de mezclado propuestas para cada ecuación, se derivará la expresión del coeficiente de fugacidad para cada modelo.

Ecuación de Peng-Robinson.

$$P = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a(T)}{\bar{v}(\bar{v}+b) + b(\bar{v}-b)} \quad (\text{A.1-2})$$

$$\text{si } V = n \bar{V} \quad (\text{A.1-3}) \quad \text{y } dV = n d\bar{v} \quad (\text{A.1-4})$$

multiplicando el primero y segundo término de la ec. (A.1-2) por n y n^2 respectivamente y sustituyendo (A.1-3)

$$P = \frac{n RT}{V - nb} - \frac{n^2 a(T)}{V^2 + 2 n V b - n^2 b^2} \quad (\text{A.1-5})$$

sustituyendo las reglas de mezclado:

$$P = \frac{n RT}{V - n \sum x_i b_i} - \frac{n^2 \sum \sum x_i x_j a_{ij}}{V^2 + 2 n V \sum x_i b_i - n^2 (\sum x_i b_i)^2} \quad (\text{A.1-6})$$

derivando (A.1-6) con respecto a n_i y sustituyendo (A.1-4)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right) = \frac{RT}{n(\bar{v} - b)} + \frac{RT b_i}{n(\bar{v} - b)^2} + \frac{2 a b_i (\bar{v} - b_i)}{n(\bar{v}^2 + 2 b \bar{v} - b^2)^2} - \frac{2 \sum x_j a_{ij}}{n(\bar{v} + 2 b \bar{v} - b^2)} \quad (\text{A.1-7})$$

Sustituyendo (A.1-7) en (A.1-1)

$$RT \ln \hat{\beta}_i = - \int_{\infty}^{\bar{v}} \left(\frac{RT}{n(\bar{v}-b)} \right) + \frac{RT b_i}{n(\bar{v}-b)^2} + \frac{2 a b_i (\bar{v}-b_i)}{n(\bar{v}^2+2b\bar{v}-b^2)^2} - \frac{2 \sum x_j a_{ij}}{n(\bar{v}^2+2b\bar{v}-b^2)} - \frac{RT}{\bar{v}} \right) d\bar{v} - RT \ln Z \quad (\text{A.1-8})$$

Dividiendo por RT y multiplicando por (A.1-4) a (A.1-8)

$$\ln \hat{\beta}_i = - \int_{\infty}^{\bar{v}} \left(\frac{d\bar{v}}{\bar{v}-b} \right) + \frac{b_i d\bar{v}}{(\bar{v}-b)^2} + \frac{2a b_i (\bar{v}-b) d\bar{v}}{(\bar{v}^2+2b\bar{v}-b^2)RT} - \frac{2 \sum x_j a_{ij} d\bar{v}}{RT(\bar{v}^2+2b\bar{v}-b^2)} - \frac{d\bar{v}}{\bar{v}} \right) - \ln Z \quad (\text{A.1-9})$$

Integrando:

$$\ln \hat{\beta}_i = - \ln(\bar{v}-b) + \frac{b_i}{\bar{v}-b} + \ln \bar{v} - \frac{a b_i (\bar{v}+b)}{bRT(\bar{v}^2+2b\bar{v}-b^2)} - \frac{a b_i}{2 \sum x_j a_{ij}} \ln \frac{\bar{v}-0.414b}{\bar{v}+0.414b} + \frac{\sum x_j a_{ij}}{\sqrt{2} b RT} \ln \frac{\bar{v}-0.414b}{\bar{v}+0.414b} - \ln Z \quad (\text{A.1-10})$$

Simplificando.

$$\ln \hat{\beta}_i = \ln \left(\frac{\bar{v}}{\bar{v}-b} \right) + \frac{b_i}{\bar{v}-b} + \left(\frac{\sum x_j a_{ij}}{\sqrt{2} b RT} - \frac{a b_i}{2 \sqrt{2} b^2 RT} \right) \ln \frac{\bar{v}-0.414b}{\bar{v}+0.414b} - \frac{a b_i (\bar{v}+b)}{b RT (\bar{v}^2+2b\bar{v}-b^2)} - \ln Z \quad (\text{A.1-11})$$

Sustituyendo las siguientes expresiones en (A.1-11)

$$A = \frac{a P}{R^2 T^2} \quad (\text{A.1-12})$$

$$B = \frac{b P}{RT} \quad (\text{A.1-13})$$

$$Z = \frac{p \bar{V}}{RT} \quad (\text{A.1-14})$$

Se obtiene la expresión:

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2} B} \left(\frac{\sum_j x_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \frac{Z + \frac{2.414 B}{Z}}{Z - \frac{2.414 B}{Z}} + \frac{b_i}{b} (Z-1)^* \quad (\text{A.1-15})$$

Ecuación de Schmitz - Wenzel.

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{V^2 + u b \bar{V} + W b^2} \quad (\text{A.1-16})$$

Multiplicando primero y segundo términos por n y n^2 respectivamente y sustituyendo (A.1-3)

$$P = \frac{n RT}{\bar{V}-nb} - \frac{n^2 a}{V^2 + ubn\bar{V} + W n^2 b^2} \quad (\text{A.1-17})$$

Sustituyendo las reglas de mezclado

$$P = \frac{n RT}{\bar{V}-n \sum X_i b_i} - \frac{n^2 \sum \sum X_i X_j a_{ij}}{V^2 + u n \sum X_i b_i + W n^2 (\sum X_i b_i)^2} \quad (\text{A.1-18})$$

Derivando (A.1-18) con respecto a n_i y sustituyendo (A.1-4)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right) = \frac{RT}{n(\bar{V}-b)} + \frac{RT b_i}{n(\bar{V}-b)^2} + \frac{a b_i (u\bar{V} + 2 W b)}{n(V^2 + ub\bar{V} + W b^2)^2} - \frac{2 \sum X_j a_{ij}}{n(V^2 + ub\bar{V} + W b^2)} \quad (\text{A.1-19})$$

Sustituyendo (A.1-19) en (A.1-1)

$$RT \ln \hat{\phi}_i = - \int_{00}^{\bar{V}} \left(\frac{RT}{n(\bar{V} - b)} + \frac{RT bi}{n(\bar{V} - b)^2} + \frac{a b_i (u\bar{V} + 2 W b)}{n(\bar{V}^2 + ub\bar{V} + W b^2)^2} - \frac{2 \sum X_j a_{ij}}{n(\bar{V}^2 + ub\bar{V} + W b^2)} - \frac{RT}{\bar{V}} \right) d\bar{V} - RT \ln Z \quad (A.1-20)$$

Dividiendo por RT y multiplicando por (A.1-4) a (A.1-20)

$$\ln \hat{\phi}_i = - \int_{00}^{\bar{V}} \left(\frac{d\bar{V}}{(\bar{V} - b)} + \frac{bi}{(\bar{V} - b)^2} - \frac{a b_i (u\bar{V} + 2 W b)}{RT(\bar{V}^2 + ub\bar{V} + W b^2)^2} - \frac{2 \sum X_j a_{ij}}{RT(\bar{V}^2 + ub\bar{V} + W b^2)} - \frac{d\bar{V}}{\bar{V}} \right) - \ln Z \quad (A.1-21)$$

Integrando y reordenando los términos:

$$\ln \hat{\phi}_i = - \ln(\bar{V} - b) + \ln \bar{V} - \ln Z + \frac{bi}{\bar{V} - b} + \left(-\frac{2 a b_i W}{b^2 RT(u^2 - 4W)} - \frac{a b_i u}{b^2 RT(u^2 - 4W)^{3/2}} + \frac{2 \sum X_j a_{ij}}{b RT(u^2 - 4W)^{1/2}} \right) \ln \frac{2\bar{V} + b(u - \sqrt{u^2 - 4W})}{2\bar{V} + b(u + \sqrt{u^2 - 4W})} - \frac{a b_i \bar{V}}{RT(\bar{V}^2 + ub\bar{V} + W b^2)} \quad (A.1-22)$$

Sustituyendo (A.1-12), (A.1-13) y (A.1-14) en (A.1-22) y reordenando -- términos se obtiene:

$$\ln \hat{\phi}_i = - \ln(A-B) + \frac{bi}{b} \frac{B}{(Z-b)} - \frac{A b_i Z}{Z^2 + uBZ + W B^2} + \left(\frac{A b_i}{B b} \frac{(2W-u)}{(u^2 - 4W)^{3/2}} + \frac{2A \sum X_j a_{ij}}{aB(u^2 - 4W)^{1/2}} \right) \ln \frac{2Z+B(u - \sqrt{u^2 - 4W})}{2Z+B(u + \sqrt{u^2 - 4W})} \quad (A.1-23)$$

Ecuación de Teja-Patel.

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}(\bar{V} + b) + c(\bar{V} - b)} \quad (A.1-24)$$

Multiplicando primero y segundo términos por n y n^2 respectivamente y --
sustituyendo (A.1-3)

$$P = \frac{n RT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2 + n(b+c)V - n^2 cb} \quad (\text{A.1-25})$$

sustituyendo las reglas de mezclado

$$P = \frac{n RT}{V - n \sum X_i b_i} - \frac{n^2 \sum \sum X_i X_j a_{ij}}{V^2 + n(\sum X_i b_i + \sum X_i c_i)V - n^2 (\sum X_i b_i)(\sum X_i c_i)} \quad (\text{A.1-26})$$

Derivando (A.1-26) con respecto a n_i y sustituyendo (A.1-4)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right) = \frac{RT}{n(\bar{V}-b)} + \frac{RT b_i}{n(\bar{V}-b)^2} + \frac{a b_i (\bar{V}-c)}{n(\bar{V}^2 + (b+c)\bar{V} - bc)^2} + \frac{a c_i (\bar{V}-b)}{n(\bar{V}^2 + (b+c)\bar{V} - bc)^2} \\ - \frac{2 \sum X_j a_{ij}}{n(\bar{V}^2 + (b+c)\bar{V} - bc)} \quad (\text{A.1-27})$$

Sustituyendo (A.1-27) en (A.1-1)

$$\ln \hat{\beta}_i = - \int_{\infty}^{\bar{V}} \left(\frac{RT}{n(\bar{V}-b)} + \frac{RT b_i}{n(\bar{V}-b)^2} + \frac{a b_i (\bar{V}-c)}{n(\bar{V}^2 + (b+c)\bar{V} - bc)^2} \right. \\ \left. + \frac{a c_i (\bar{V}-b)}{n(\bar{V}^2 + (b+c)\bar{V} - bc)^2} - \frac{2 \sum X_j a_{ij}}{n(\bar{V}^2 + (b+c)\bar{V} - bc)^2} - \frac{RT}{\bar{V}} \right) d\bar{V} - RT \ln Z \quad (\text{A.1-28})$$

Dividiendo por RT y multiplicando por (A.1-4) a (A.1-28)

$$\ln \hat{\beta}_i = - \int_{\infty}^{\bar{V}} \left(\frac{d\bar{V}}{(\bar{V}-b)} + \frac{b_i d\bar{V}}{(\bar{V}-b)^2} + \frac{a b_i (\bar{V}-c) d\bar{V}}{RT(\bar{V}^2 + (b+c)\bar{V} - bc)^2} + \frac{a c_i (\bar{V}-b) d\bar{V}}{RT(\bar{V}^2 + (b+c)\bar{V} - bc)^2} \right. \\ \left. - \frac{2 \sum X_j a_{ij} d\bar{V}}{RT(\bar{V}^2 + (b+c)\bar{V} - bc)^2} - \frac{d\bar{V}}{\bar{V}} \right) - \ln Z \quad (\text{A.1-29})$$

Integrando

$$\begin{aligned} \ln \hat{\rho}_i = & -\ln(\bar{v}-b) + \frac{bi}{(\bar{v}-b)} + \frac{abi}{RT} \left(-\frac{(c^2+c)(3\bar{v}-b)+b\bar{v}}{(b^2+6cb+c^2)(\bar{v}^2+(b+c)\bar{v}-bc)} \right. \\ & - \frac{(3c+b)}{(b^2+6cb+c^2)^{3/2}} \ln \frac{2\bar{v}+(b+c) - \sqrt{b^2+cb+c^2}}{2\bar{v}+(b+c) + \sqrt{b^2+cb+c^2}} \\ & \left. + \frac{a}{RT} \left(-\frac{(b^2+b(3\bar{v}-c) + c\bar{v})}{(b^2+6cb+c^2)(\bar{v}^2+(b+c)\bar{v}-bc)} - \frac{(3b+c)}{(b^2+6cb+c^2)^{3/2}} \right. \right. \\ & \left. \ln \frac{2\bar{v}+(b+c) - \sqrt{b^2+6cb+c^2}}{2\bar{v}+(b+c) + \sqrt{b^2+6cb+c^2}} \right) + \left(\frac{2 \sum x_j a_{ij}}{RT(b^2+6cb+c^2)^{1/2}} \right. \\ & \left. \ln \frac{2\bar{v}+(b+c) - \sqrt{b^2+6cb+c^2}}{2\bar{v}+(b+c) + \sqrt{b^2+6cb+c^2}} \right) + \ln \bar{v} - \ln Z \quad (\text{A.1-30}) \end{aligned}$$

Reduciendo términos

$$\begin{aligned} \ln \hat{\rho}_i = & -\ln\left(\frac{(\bar{v}-b)Z}{\bar{v}}\right) + \frac{bi}{(\bar{v}-b)} - \frac{a}{RT} \left(\frac{\bar{v}(bi(3c+b)+c_i(3b+c))+(c_i b + b c_i)(b-c)}{(b^2+6cb+c^2)(\bar{v}^2+(b+c)\bar{v}-bc)} \right) \\ & - \left(\frac{a}{RT(b^2+6cb+c^2)^{3/2}} (bi(3c+b)+c_i(3b+c)) \times \ln \frac{2\bar{v}+(b+c) - \sqrt{b^2+6cb+c^2}}{2\bar{v}+(b+c) + \sqrt{b^2+6cb+c^2}} \right) \\ & + \frac{2 \sum x_j a_{ij}}{RT(b^2+6cb+c^2)^{1/2}} \ln \frac{2\bar{v}+(b+c) - \sqrt{b^2+6cb+c^2}}{2\bar{v}+(b+c) + \sqrt{b^2+6cb+c^2}} \end{aligned}$$

Simplificando:

$$\begin{aligned} * \ln \hat{\rho}_i = & -\ln(Z-B) + \frac{bi}{b} \frac{B}{(Z-B)} - \frac{\sum x_j a_{ij}}{RT d} \ln \left(\frac{Q+d}{Q-d} \right) \\ & - \frac{a(b_i+c_i)}{2(Q^2-d^2) RT} + \frac{a}{8RT d^3} (c_i(3b+c) + b_i(3c+b)) \times \\ & \left(\frac{2 Qd}{Q^2-d^2} \right) + \ln \left(\frac{Q+d}{Q-d} \right) * \quad (\text{A.1-31}) \end{aligned}$$

Donde:

$$Q = V + \frac{b+c}{2}; \quad B = \frac{bP}{RT}; \quad d = \sqrt{bc + \frac{(b+c)^2}{4}}$$

Ecuación de Mathías.

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}(\bar{V}+b)} \quad (\text{A.1-32})$$

Multiplicando primero y segundo términos por n y n^2 respectivamente y -- sustituyendo (A.1-3)

$$P = \frac{n RT}{\bar{V}-nb} - \frac{n^2 a}{\bar{V}^2 + nb\bar{V}} \quad (\text{A.1-33})$$

Sustituyendo las reglas de mezclado

$$P = \frac{n RT}{V-n \sum \sum x_i x_j b_{ij}} - \frac{n^2 \sum \sum x_i x_j a_{ij}}{V^2 + nV \sum \sum x_i x_j b_{ij}} \quad (\text{A.1-34})$$

Derivando (A.1-33) con respecto a n_i y sustituyendo (A.1-4)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right) = \frac{RT}{n(\bar{V}-b)} - \frac{RT(2 \sum x_j b_{ij}-b)}{n(\bar{V}-b)^2} + \frac{a\bar{V}(2 \sum x_j b_{ij}-b)}{n(\bar{V}^2+b\bar{V})^2} - \frac{2 \sum x_j a_{ij}}{n(\bar{V} + b\bar{V})} \quad (\text{A.1-35})$$

Sustituyendo (A.1-35) en (A.1-1)

$$RT \ln \hat{\phi}_i = - \int_0^V \left(\frac{RT}{n(\bar{V}-b)} - \frac{RT(2 \sum x_j b_{ij}-b)}{n(\bar{V}-b)^2} + \frac{aV(2 \sum x_j b_{ij}-b)}{n(\bar{V}^2 + b\bar{V})^2} - \frac{2 \sum x_j a_{ij}}{n(\bar{V} + b\bar{V})} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln Z \quad (\text{A.1-36})$$

Dividiendo por RT y multiplicando por (A.1-4) a (A.1-36)

$$\ln \hat{\phi}_i = - \int_{\infty}^{\bar{V}} \left(\frac{d\bar{V}}{(\bar{V}-b)} - \frac{(2 \sum x_j b_{ij}-b) d\bar{V}}{(\bar{V}-b)^2} + \frac{a\bar{V}(2 \sum x_j b_{ij}-b)d\bar{V}}{RT(\bar{V}+b\bar{V})^2} \right. \\ \left. - \frac{2 \sum x_j a_{ij}}{RT(\bar{V}+b\bar{V})} - \frac{d\bar{V}}{\bar{V}} \right) - \ln Z \quad (\text{A.1-37})$$

Integrando:

$$\ln \hat{\phi}_i = - \ln(\bar{V}-b) + (2 \sum x_j b_{ij}-b) \frac{1}{(\bar{V}-b)} + \frac{a(2 \sum x_j b_{ij}-b)}{RT b^2} \times \\ \left(\ln \frac{(\bar{V}+b)}{\bar{V}} - \frac{b}{(\bar{V}+b)} \right) - \frac{2 \sum x_j a_{ij}}{RTb} \ln \frac{(\bar{V}+b)}{\bar{V}} + \ln \bar{V} - \ln Z \quad (\text{A.1-38})$$

Sustituyendo (A.1-12), (A.1-13), y (A.1-14) en (A.1-38) y reordenando -- términos se obtiene:

$$* \ln \hat{\phi}_i = (2 \sum x_j b_{ij}-b) \left(\frac{B}{b(Z-B)} + \frac{A}{bB} \left(\ln \frac{Z+B}{Z} - \frac{B}{Z+B} \right) \right) \\ - \frac{2A}{aB} \left(\sum x_j a_{ij} \right) \ln \frac{Z+B}{Z} - \ln(Z-B)^* \quad (\text{A.1-39})$$

Ecuación de G. Soave.

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a(T)}{\bar{V}^2} \quad (\text{A.1-40})$$

Aplicando las siguientes reglas de mezclado:

$$b = \sum x_i b_i \quad (\text{A.1-41})$$

$$\frac{a}{RTb} = \sum x_i \frac{a_i}{RT b_i} - \frac{g_{00}^E}{RT} \quad (\text{A.1-42})$$

Y utilizando la expresión (A.1-1) se obtiene:

$$\ln \hat{\phi}_i = - \left(\frac{P(V-b)}{RT} \right) + \frac{b_i(p\bar{V}}{b \cdot RT} - 1) - \left(\frac{a}{RTb} + \left(\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{a}{RTb} \right)_{T,n_j} \right) \right) \frac{b}{V} \quad (\text{A.1-43})$$

Sustituyendo (A.1-12), (A.1-13), y (A.1-14) y simplificando se obtiene - la expresión:

$$\ln \hat{\phi}_i = - \ln(Z-B) + \frac{b_i}{b}(Z-1) - \left(\frac{A}{B} + \left(\frac{\partial A/B}{\partial n_i} \right)_{T,n_j} \right) \frac{B}{Z} \quad (\text{A.1-44})$$

Donde:

$$\begin{aligned} \frac{A}{B} + \left(\frac{\partial A/B}{\partial n_i} \right)_{T,n_j} &= \frac{A_i}{B_i} - \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{G_{oo}^E}{RT} \right) \\ &= \frac{A_i}{B_i} - \ln \gamma_i^{oo} \end{aligned} \quad (\text{A.1-45})$$

$$\text{y } A_i = \frac{a_{ip}}{R^2 T^2} ; \quad B_i = \frac{b_{ip}}{RT}$$

$\ln \gamma_i^{oo}$ se determina mediante algún modelo de solución (Margules, Van Laar, Wilson, NRTL, Uniquac ó Unifac).

A.2 DERIVACION DE LAS EXPRESIONES PARA LA EVALUACION DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS.

Las ecuaciones que definen las propiedades termodinámicas a evaluar corresponden a las expresiones.

Entropía.

$$(S-S^*) = \int_{\infty}^{\bar{v}} \left(\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{R}{V} \right) dV + R \ln \frac{\bar{v}}{V^0} \quad (\text{A.2-1})$$

Energía Libre de Helmholtz.

$$(A-A^*) = - \int_{\infty}^{\bar{v}} \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \frac{\bar{v}}{V^0} \quad (\text{A.2-2})$$

Energía Interna

$$(U-U^*) = (A-A^*) + T(S-S^*) \quad (\text{A.2-3})$$

Entalpía.

$$H-H^* = (U-U^*) + RT(Z-1) \quad (\text{A.2-4})$$

Ecuación de Peng-Robinson.

i) Derivación de la Función de Entropía.

Derivando la ecuación (A.1-2) con respecto a la temperatura.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b} - \frac{da/dT}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (\text{A.2-5})$$

Substituyendo esta expresión en la ecuación (A.2-1)

$$(S-S^*) = \int_{\infty}^{\bar{v}} \left(\frac{R}{V-b} - \frac{da/dT}{V^2 + 2bV - b^2} - \frac{R}{V} \right) dV + R \ln \frac{\bar{v}}{V^0}$$

Integrando y simplificando términos:

$$*(S-S^*) = R \ln \left(\frac{V-b}{V_0} \right) + \frac{da/dT}{2\sqrt{2}b} \ln \frac{V+2.414b}{V-0.414b} \quad (A.2-6)$$

ii) Derivación de la función de energía libre de Helmholtz.

Substituyendo la ecuación (A.1-2) en (A.2-2)

$$(A-A^*) = - \int_{\infty}^V \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \frac{V}{V_0}$$

Integrando y simplificando términos.

$$*(A-A^*) = - RT \ln \left(\frac{V-b}{V_0} \right) - \frac{a}{2\sqrt{2}b} \ln \frac{V+2.414b}{V-0.414b} \quad (A.2-7)$$

iii) Derivación de la función de energía interna.

Substituyendo (A.2-6) y (A.2-7) en (A.2-3) y simplificando.

$$*(U-U^*) = \frac{T da/dT - a}{2\sqrt{2}b} \ln \frac{V+2.414b}{V-0.414b} \quad (A.2-8)$$

iv) Derivación de la función de Entalpía.

Substituyendo (A.2-8) en (A.2-4)

$$*(H-H^*) = RT(Z-1) + \frac{T da/dT - a}{2\sqrt{2}b} \ln \frac{V+2.414b}{V-0.414b} \quad (A.2-9)$$

Ecuación de Schimidt - Wenzel.

i) Derivación de la Función de Entropía

Derivando la ecuación (A.1-16) con respecto a la temperatura.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b} - \frac{da/dT}{V^2 + UbV + Wb^2} \quad (A.2-10)$$

Substituyendo esta expresión en la ecuación (A.2-1)

$$(S-S^*) = \int_{\infty}^{\bar{V}} \left(\frac{R}{V-b} - \frac{da/dT}{V^2 + UbV + Wb^2} - \frac{R}{V} \right) dV + R \ln \frac{V}{V^0}$$

Integrando y simplificando términos.

$$*(S-S^*) = R \ln \left(\frac{V-b}{V^0} \right) - \frac{da}{dT} \left(\frac{1}{b \sqrt{U^2 - 4W}} \ln \frac{2V + b(U - \sqrt{U^2 - 4W})}{2V + b(U + \sqrt{U^2 - 4W})} \right) \quad (A.2-11)$$

ii) Derivación de la función de energía libre de Helmholtz.

Substituyendo la ecuación (A.1-16) en (A.2-2)

$$(A-A^*) = - \int_{\infty}^{\bar{V}} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + UbV + Wb^2} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \frac{V}{V^0}$$

Integrando y simplificando términos.

$$*(A-A^*) = - RT \ln \left(\frac{V-b}{V^0} \right) + \frac{a}{b \sqrt{U^2 - 4W}} \ln \frac{2V + b(U - \sqrt{U^2 - 4W})}{2V + b(U + \sqrt{U^2 - 4W})} \quad (A.2-12)$$

iii) Derivación de la función de energía interna.

Substituyendo (A.2-11) y (A.2-12) en (A.2-3) y simplificando

$$*(U-U^*) = \frac{a-T da/dT}{b \sqrt{U^2 - 4W}} \ln \frac{2V + b(U - \sqrt{U^2 - 4W})}{2V + b(U + \sqrt{U^2 - 4W})} \quad (A.2-13)$$

iv) Derivación de la función de Entalpía.

Substituyendo (A.2-13) en (A.2-4)

$$*(H-H^*) = RT(Z-1) + \frac{a-T da/dT}{b \sqrt{U^2 - 4W}} \ln \frac{2V + b(U - \sqrt{U^2 - 4W})}{2V + b(U + \sqrt{U^2 - 4W})} \quad (A.2-14)$$

Ecuación de Teja-Pattel.

i) Derivación de la función de Entropía

Derivando la ecuación (A.1-24) con respecto a la temperatura.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} - \frac{da/dT}{V^2 + (b+c)V - cb} \quad (\text{A.2-15})$$

Substituyendo esta expresión en la ecuación (A.2-1)

$$(S-S^*) = \int_{\infty}^V \left(\frac{R}{V-b} - \frac{da/dT}{V^2 + (b+c)V - cb} - \frac{R}{V} \right) dV + R \ln \frac{V}{V^0}$$

Integrando y simplificando términos.

$$*(S-S^*) = R \ln \left(\frac{V-b}{V^0} \right) - \frac{da/dT}{\sqrt{b^2+6cb+c^2}} \ln \frac{2V+(b+c) - \sqrt{b^2+6cb+c^2}}{2V+(b+c) + \sqrt{b^2+6cb+c^2}} \quad (\text{A.2-16})$$

ii) Derivación de la función de Energía libre de Helmholtz.

Substituyendo la ecuación (A.1-24) en (A.2-2)

$$(A-A^*) = - \int_{\infty}^V \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + (b+c)V - cb} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \frac{V}{V^0}$$

Integrando y simplificando términos

$$*(A-A^*) = -RT \ln \left(\frac{V-b}{V^0} \right) + \frac{a}{\sqrt{b^2+6cb+c^2}} \ln \frac{2V+(b+c) - \sqrt{b^2+6cb+c^2}}{2V+(b+c) + \sqrt{b^2+6cb+c^2}} \quad (\text{A.2-17})$$

iii) Derivación de la función de Energía Interna.

Substituyendo (A.2-16 y (A.2-17 en (A.2-3) y simplificando

$$*(U-U^*) = \frac{a-T}{\sqrt{b^2+6cb+c^2}} \ln \frac{2V+(b+c) - \sqrt{b^2+6cb+c^2}}{2V+(b+c) + \sqrt{b^2+6cb+c^2}} \quad *$$

(A.2-18)

iv) Derivación de la función de Entalpía.

Substituyendo (A.2-18) en (A.2-4)

$$*(H-H^*) = RT(Z-1) + \frac{a-Tda/dT}{\sqrt{b^2+6cb+c^2}} \ln \frac{2V+(b+c) - \sqrt{b^2+6cb+c^2}}{2V+(b+c) + \sqrt{b^2+6cb+c^2}} \quad *$$

(A.2-19)

Ecuación de Mathías.

i) Derivación de la Función de Entropía.

Derivando la ecuación (A.1-32) con respecto a la temperatura.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R(V-b)+RT(db/dT)}{(V-b)^2} - \frac{da/dT V(V+b) + a db/dT V}{V^2(V+b)^2}$$

(A.2-20)

Substituyendo esta expresión en la ecuación (A.2-1)

$$(S-S^*) = \int_{\infty}^{\bar{V}} \left(\frac{R(V-b)+RT(db/dT)}{(V-b)^2} - \frac{da/dT V(V+b)+a db/dT V}{V^2(V+b)^2} \right) dV + R \ln \frac{V}{V^0}$$

Integrando y simplificando términos:

$$*(S-S^*) = R \ln \left(\frac{V-b}{V^0} \right) + \frac{1}{b} \frac{da}{dT} \ln \left(\frac{V+b}{V} \right) + \frac{db}{dT} \left(\frac{a}{b} \right) \left(\frac{1}{V+b} - \frac{1}{V} \right) - \frac{RT}{V-b} \quad *$$

(A.2-21)

ii) Derivación de la función de energía libre de Helmholtz

Substituyendo la ecuación (A.1-32) en (A.2-2)

$$(A-A^*) = - \int_{\infty}^{\bar{V}} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + bV} - \frac{RT}{V} \right) dV - R \ln \frac{V}{V^0}$$

Integrando y simplificando términos

$$*(A-A^*) = - RT \ln \left(\frac{V-b}{V^0} \right) - \frac{a}{b} \ln \left(\frac{V+b}{V} \right)^* \quad (A.2-22)$$

iii) Derivación de la función de energía interna

Substituyendo (A.2-21) y (A.2-22) en (A.2-3) y simplificando

$$*(U-U^*) = \ln \left(\frac{V+b}{V^0} \right) \left(\frac{1}{b} \left(T \frac{da}{dT} - a \right) \right) + T \frac{db}{dT} \left(\frac{a}{V+b} \right) - \frac{1}{b} \ln \left(\frac{V+b}{V} \right) - \frac{RT}{V-b} \quad (A.2-23)$$

iv) Derivación de la función de Entalpía

Substituyendo (A.2-23) en (A.2-4)

$$*(H-H^*) = \ln \left(\frac{V+b}{V} \right) \left(\frac{1}{b} \left(T \frac{da}{dT} - a \right) \right) + T \frac{db}{dT} \left(\frac{a}{V+b} - \frac{1}{b} \right) \ln \left(\frac{V+b}{V} \right) - \frac{RT}{V-b} + RT (Z-1)^* \quad (A.2-24)$$

Ecuación de G. Soave

i) Derivación de la función de Entropía.

Derivando la ecuación (A.1-40) con respecto a la temperatura

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b} - \frac{da/dT}{V^2} \quad (A.2-25)$$

Substituyendo esta expresión en la ecuación (A.2-1)

$$(S-S^*) = \int_{\infty}^V \left(\frac{R}{V-b} - \frac{da/dT}{V^2} - \frac{R}{V} \right) dV + R \ln \frac{V}{V^a}$$

Integrando y simplificando términos

$$*(S-S^*) = R \ln \left(\frac{V-b}{V^a} \right) + \frac{da}{dT} \frac{1}{V} \quad (\text{A.2-26})$$

ii) Derivación de la función de energía libre de Helmholtz.

Substituyendo la ecuación (A.1-40) en (A.2-2)

$$(A-A^*) = - \int_{\infty}^V \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \frac{V}{V^a}$$

Integrando y simplificando términos.

$$*(A-A^*) = - RT \ln \left(\frac{V-b}{V^a} \right) - \frac{a}{V} \quad (\text{A.2-27})$$

iii) Derivación de la función de energía interna.

Substituyendo (A.2-26) y (A.2-27) en (A.2-3) y simplificando

$$*(U-U^*) = \frac{1}{V} \left(\frac{da}{dT} - a \right)^* \quad (\text{A.2-28})$$

iv) Derivación de la función de entalpía

Substituyendo (A.2-28) en (A.2-4)

$$*(H-H^*) = \frac{1}{V} \left(\frac{da}{dT} - a \right) + RT(Z-1)^* \quad (\text{A.2-29})$$

Expresiones que definen a: da/dT y db/dT .

- Ecuación de Peng Robinson.

$$a = \sum \sum X_i X_j a_{ij} \quad (4.1-16)$$

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) a_i^{1/2} a_j^{1/2} \quad (4.1-18)$$

$$a_i = a_i(T_c) \alpha_i \quad (4.1-10)$$

$$\alpha_i^{1/2} = 1 + K_i (1 - Tr_i)^{1/2} \quad (4.1-14)$$

Substituyendo (4.1-18) en (4.1-16)

$$a = \sum \sum X_i X_j (1 - \delta_{ij}) a_i^{1/2} a_j^{1/2} \quad (4.2-30)$$

Substituyendo (4.1-10) y (4.1-14) en (4.2-30)

$$a = \sum \sum X_i X_j (1 - \delta_{ij}) a_i^{1/2}(T_c) (1 + K_i (1 - Tr_i)^{1/2}) a_j^{1/2}(T_c) (1 + K_j (1 - Tr_j)^{1/2}) \quad (A.2-31)$$

$$\text{Si } C_1 = \sum \sum X_i X_j (1 - \delta_{ij}) a_i^{1/2}(T_c) a_j^{1/2}(T_c) \quad (A.2-32)$$

$$\therefore a = C_1 \sum \sum (1 + K_i (1 - Tr_i)^{1/2}) (1 + K_j (1 - Tr_j)^{1/2}) \quad (A.2-33)$$

Substituyendo $Tr = T/T_c$ y desarrollando

$$a = C_1 \sum \sum (a + K_i (1 - T^{1/2}/T_{c_i}^{1/2}) + K_j (1 - T^{1/2}/T_{c_j}^{1/2}) + K_i K_j (1 - (T/T_{c_i})^{1/2} - (T/T_{c_j})^{1/2} + T/T_{c_i} T_{c_j}^{1/2})) \quad (A.2-34)$$

Derivando (A.2-34) y simplificando

$$\begin{aligned} \frac{da}{dT} &= - C_1 \sum \sum \left(\frac{K_i (1 + K_j)}{(T/T_{c_i})^{1/2}} + \frac{K_j (1 + K_i)}{(T/T_{c_j})^{1/2}} \right. \\ &\quad \left. - \frac{2 K_i K_j}{(T_{c_i} T_{c_j})^{1/2}} \right) \quad (A.2-35) \end{aligned}$$

Ecuación de Teja-Patel.

Realizando un desarrollo similar al efectuado en la ecuación de Peng Robinson:

$$a_i = \prod_{ij} a_i^{1/2} a_j^{1/2} \quad (4.3-14)$$

$$\alpha_i^{1/2} = 1 + F_i (1 - Tr_i)^{1/2} \quad (4.3-8)$$

$$C_2 = \sum \sum x_i x_j a_i^{1/2}(Tc) a_j^{1/2}(Tc) f_{ij} \quad (A.2-36)$$

$$\begin{aligned} \frac{da}{dT} = & - C_2 \sum \sum \left(\frac{F_i (1 + f_j)}{(T Tc_j)^{1/2}} + \frac{F_j (1 + f_i)}{(T Tc_i)^{1/2}} \right. \\ & \left. - \frac{2 F_i F_j}{(Tc_i Tc_j)^{1/2}} \right) \quad (A.2-37) \end{aligned}$$

Ecuación de Schmidt-Wenzel

Utilizando las expresiones que define Peng-Robinson:

Para $Tr > 1$

$$K = Ko + \frac{(4 - 3 Ko)^2}{70} \quad (A.2-13)$$

$K \neq F(T)$ y . . .

La expresión que define a $\frac{da}{dT}$ es (A.2-35)

Para $Tr \leq 1$

$$K = Ko + \frac{(5 Tr - 3 Ko - 1)^2}{70} \quad (A.2-12)$$

$$\therefore \frac{da}{dT} = C_1 \sum \sum \left(\alpha_i^{1/2} \frac{d\alpha_j^{1/2}}{dT} + \alpha_j^{1/2} \frac{d\alpha_i^{1/2}}{dT} \right) \quad (A.2-38)$$

Donde:

$$\alpha^{1/2} = 1 + (K_0 + \frac{(5 Tr - 3 K_0 - 1)^2}{70})(1 - Tr)^{1/2} \quad (A.2-39)$$

$$\frac{d\alpha^{1/2}}{dT} = \frac{1}{70} (Tr)^{1/2} (1 - \frac{62.5}{Tc} + 45 K_0 + 15) + 50 \frac{Tr}{Tc} - Tr^{1/2} (4.5 K_0^2 + 38 K_0 + 1/2) - \frac{1}{Tc} (3K_0 - 10) \quad (A.2-40)$$

Ecuación de Mathías.

$$a = \sum \sum X_i X_j a_{ij} \quad (4.4-11)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - K_{0A} - K_{1A} \frac{T}{1000}) \quad (A.4-13)$$

$$a_i = a_i(Tc) \alpha_i \quad (A.A-2)$$

$$b = \sum \sum X_i X_j b_{ij} \quad (A.A-12)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - K_{0B} - K_{1B} \frac{T}{1000}) \quad (A.A-14)$$

Realizando un desarrollo análogo a las expresiones anteriores:

$$\begin{aligned} \frac{da}{dT} = & C_3 \sum \sum (\frac{1}{2} (1 - K_{0A} - K_{1A} \frac{T}{1000})) (\frac{\alpha_i}{\alpha_j})^{1/2} \frac{d\alpha_i}{dT} \\ & + (\frac{\alpha_i}{\alpha_j})^{1/2} \frac{d\alpha_j}{dT} - \frac{K_{1A}}{1000} (\alpha_i \alpha_j)^{1/2} \end{aligned} \quad (A.2-41)$$

$$\frac{db}{dT} = - \frac{K_{1B}}{1000} \sum \sum X_i X_j (\frac{b_i + b_j}{2}) \quad (A.2-42)$$

Donde:

$$C_3 = \sum \sum X_i X_j (a_i(T_c) a_j(T_c))^{1/2} \quad (\text{A.2-43})$$

$$= (1+m(1-Tr)^{1/2}) - P (1-Tr) (0.7-Tr)^2 \quad (\text{A.2-44})$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{2}{T_c} \alpha^{1/2} (p(1.7-2 Tr) - \frac{m}{2} Tr^{-1/2}) \quad (\text{A.2-45})$$

Ecuación de Soave.

$$\frac{a}{RTb} = \sum \frac{X_i a_i}{RT b_i} - \frac{g_{oo}^E}{RT} \quad (\text{4.5.2-6})$$

$$a_i = a_i(T_c) \alpha_i \quad (\text{4.1-10})$$

$$\alpha_i = 1 + m(1-Tr) + n(1/Tr - 1) \quad (\text{4.5.1-6})$$

Combinando las expresiones anteriores

$$a = b \sum \frac{X_i a_i(T_c) \alpha_i}{b_i} - RTb \frac{g_{oo}^E}{RT} \quad (\text{A.2-46})$$

Si

$$C_4 = b \sum \frac{X_i a_i(T_c)}{b_i}$$

$$a = C_4 \sum \alpha_i - RTb \frac{g_{oo}^E}{RT} \quad (\text{A.2-47})$$

∴

$$\begin{aligned} \frac{da}{dT} &= C_4 \sum \frac{d\alpha_i}{dT} - RTb \frac{d(g_{oo}^E/RT)}{dT} \\ &\quad - Rb \frac{g_{oo}^{E*}}{RT} \end{aligned} \quad (\text{A.2-48})$$

Donde:

$$\frac{d \ln i}{dT} = -\frac{m}{T_c} - \frac{n}{TrT} \quad (\text{A.2-49})$$

La expresión $\frac{d (g_{oo}^E/RT)}{dT}$ es función del modelo de solución a de
terminar.

APENDICE B

DIAGRAMAS DE BLOQUES DE LOS

PROGRAMAS IMPLEMENTADOS

DESCRIPCION

A continuación se presentan los diagramas de bloques de los programas que se realizaron para el análisis y estudio de las ecuaciones de estado, tratadas en el presente trabajo.

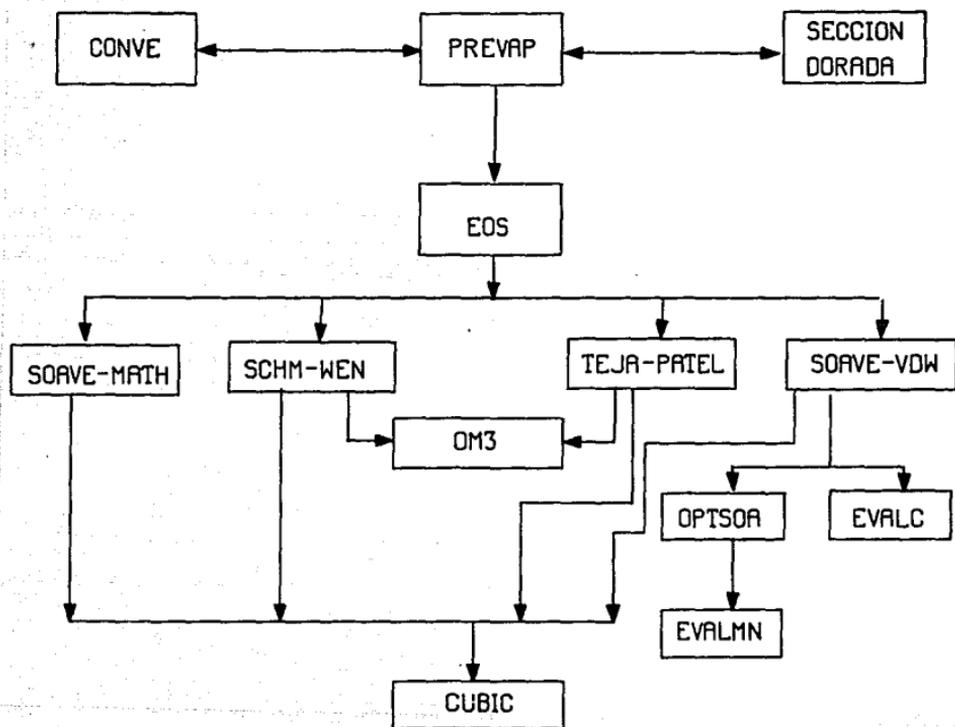
Los diagramas de bloques estan divididos de la siguiente manera :

- B.1 Programa de ajuste de parámetros de compuesto puro.
- B.2 Programa de ajuste de parámetros de interacción.
- B.3 Programa de equilibrio multicomponente.

Aunque dichos diagramas presentan rutinas en común, se consideró conveniente clasificarlos de ésta manera, ya que facilita tanto su manejo como la comprensión de los mismos.

La implementación de los programas fué ejecutada en lenguaje Fortran en una computadora Univac - 1100.

B.1 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROGRAMA DE AJUSTE DE PARAMETROS DE COMPUESTO PURO



Este programa calcula la presión de vapor de un compuesto por medio de las ecuaciones de estado mencionadas, adicionalmente puede encontrar los parámetros de ajuste de presión de vapor de los modelos usados a partir de datos experimentales de presión de vapor, teniendo como función objetivo el error absoluto promedio en la misma.

PREVAP

Programa principal que realiza la lectura de los datos requeridos, controla el tipo de cálculo a realizar, e imprime los resultados finales.

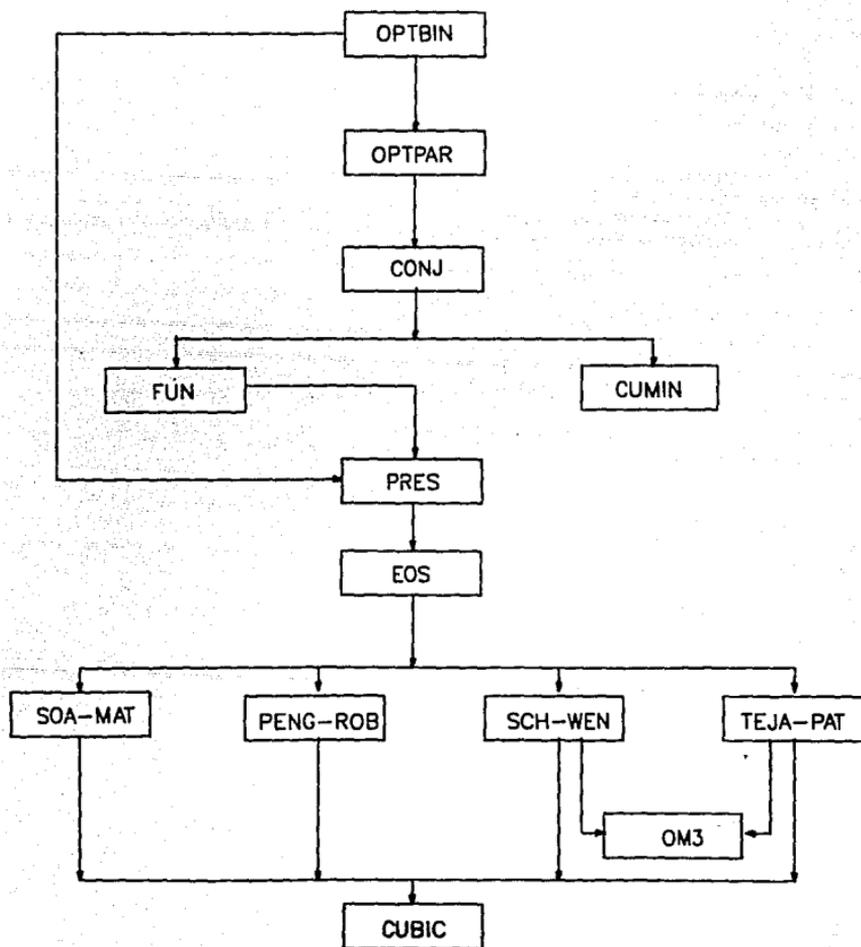
CONVER

Método que realiza la convergencia de las distintas funciones requeridas, utilizando para ello el método de convergencia de Regula-falsi.

DORADA

Método de búsqueda univariable empleado en el ajuste de los parámetros dependientes de la presión de vapor de los modelos existentes.

B.2 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROGRAMA DE AJUSTE DE PARAMETROS DE INTERACCION



Este programa calcula las presiones de burbuja y rocío para una mezcla binaria por medio de ecuaciones de estado cúbicas. También se puede utilizar para un ajuste de parámetros de interacción, empleando un método de optimización multivariable para el ajuste de dichos parámetros.

OPTBIN

Programa principal que realiza la lectura de los datos requeridos, controla el tipo de cálculo a realizar, e imprime los resultados finales.

OPTPAR

Rutina que asigna el número y variable a optimizar, así como el escalamiento requerido por el método de ajuste.

CONJ

Rutina que realiza la búsqueda de las variables que minimizan la función objetivo, por el método de direcciones conjugadas.

CUMIN

Rutina que interpola el tamaño de paso óptimo en la búsqueda de la mejor dirección de ajuste.

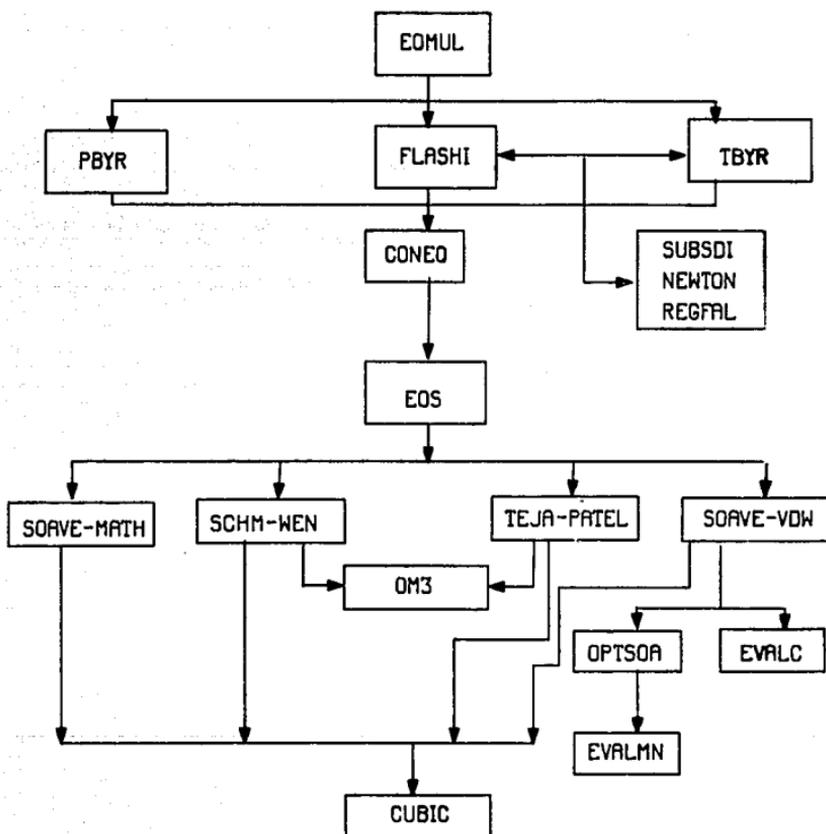
F U N

Evalúa la función objetivo, realizando los llamados adecuados de las rutinas de equilibrio, y comparando contra los valores experimentales.

P R E S

Evaluación de las presiones de burbuja y/o rocío, así como de las composiciones en equilibrio.

B.3 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROGRAMA DE EQUILIBRIO MULTICOMPONENTE



Este programa puede realizar equilibrios físicos de sistemas multicomponentes, ya sea con ecuaciones que no requieren parámetros adicionales o aquellas que sí los necesitan. Los cálculos que puede realizar son de :

- Presión de burbuja y rocío.
- Temperatura de burbuja y rocío.
- Flash isotérmico.

EQMUL

Lee la información necesaria, rige los cálculos a realizar e imprime los resultados finales.

P B Y R

Evalúa las presiones de burbuja y/o rocío, y calcula las composiciones en equilibrio.

T B Y R

Evalúa las temperaturas de burbuja y/o rocío, calculando las composiciones en equilibrio.

FLASHI

Calcula por medio de la ecuación de Rachford-Rice la vaporización y composiciones en equilibrio a una cierta temperatura y presión.

CONVER

Realiza la convergencia de las funciones anteriores por los métodos de sustitución directa, Newton-Raphson de primer orden y Regula-falsi.

CONEQ

Evalúa las constantes de equilibrio requeridas en cada cálculo, ya sea en forma ideal (suposición inicial) o con ecuación de estado.

RUTINAS COMUNES A LOS PROGRAMAS

E O S

Rutina que se encarga de llamar a la ecuación de estado requerida para el cálculo de los coeficientes de fugacidad del líquido y del vapor.

SOAVE - MATH

Rutina que utiliza el modelo de Soave o la modificación de Mathias -- para evaluar los coeficientes de fugacidad de la fase líquida y la fase vapor.

S C H M - W E N

Modelo de Schmidt y Wenzel para calcular los coeficientes de fugacidad de ambas fases.

TEJA - PATEL

Rutina que utiliza el modelo de Peng y Robinson, o el de Teja y Patel en el cálculo de las fugacidades del líquido y del vapor.

SOAVE - VdW

Modelo de Van der Waals modificado por Soave utilizado en el cálculo de fugacidades.

O M 3

Función que evalúa el valor de los coeficientes a , b y c en las ecuaciones de Schmidt y Wenzel, y Teja y Patel.

OPTSOA

Permite el ajuste de los parámetros m y n del modelo de Soave-VdW, ó los evalúa por medio de la función EVALMN.

EVALMN

Función que permite evaluar los parámetros de Soave-VdW a partir de datos de presión de vapor, temperatura y presión críticas de cada compuesto.

EVALC

Función que evalúa el parámetro de ajuste densidad de líquido del modelo de Soave - VdW, a partir de un dato de densidad de líquido, temperatura y presión críticas de cada compuesto.

CUBIC

Función que evalúa por el método de Cardano las raíces de las distintas ecuaciones de estado.

APENDICE C

METODOS DE AJUSTE DE PARAMETROS

UTILIZADOS.

En este apéndice se muestran brevemente los algoritmos empleados en el ajuste de parámetros, dichos métodos son algoritmos de búsqueda utilizados generalmente en la optimización de variables.

C1. Sección Dorada.

Para ajustar los parámetros característicos de cada ecuación de estado, se implementó este método de búsqueda univariable que cuenta con las siguientes características :

- a) Es un método que requiere que la región de búsqueda se encuentre acotada.
- b) Resulta eficiente sólo cuando se tiene una función unimodal.
- c) Requiere únicamente de dos evaluaciones de la función objetivo - para iniciar su búsqueda, posteriormente sólo usa una nueva evaluación.
- d) Es de fácil programación y tiene una buena velocidad de convergencia.

El procedimiento que utiliza se puede resumir en las siguientes etapas :

- 1a. Dada la región factible, se colocan dos puntos a una distancia de 0.618 L de cada extremo del intervalo.

- 2a.** Se evalúa la función objetivo en ambos puntos, eliminándose la región con mayor valor de la función.
- 3a.** Se calcula el nuevo punto como $0.618 L$ (siendo L la nueva región factible), se evalúa la función objetivo.
- 4a.** Se revisa la convergencia, si ya se alcanzó, el procedimiento termina. De otra forma se repiten los pasos 3º a 5º.
- 5a.** Tomando en cuenta el nuevo punto y el mejor punto anterior se vuelve a reducir la región de búsqueda.

C2. Método de Powell.

El ajuste de los parámetros de interacción binaria se realizó con el algoritmo SSQMIN, desarrollado por M.J.D. Powell*. Las características que lo distinguieron para su elección fueron :

- a) Corrige la dirección de búsqueda por la técnica de direcciones conjugadas, permitiéndole ésto realizar una búsqueda eficiente de funciones de forma cuadrática.
- b) En la evaluación de derivados numéricos, modifica la solución de las ecuaciones lineales, incorporando un procedimiento que permite cambiar sólo un renglón y una columna en cada etapa del cálculo. Por tanto la velocidad del cálculo es mejorada.
- c) Realiza una búsqueda univariable, para encontrar el tamaño óptimo de paso en cada una de las direcciones de búsqueda.

El procedimiento, se ejemplifica a continuación :

- KUESTER J., MIZE J. "OPTIMIZATION TECHNIQUES WITH FORTRAN", ED. Mc. GRAW HILL, 1973, pág. 251

1o. Dada una función :

$$\hat{y} = \hat{A}_1 + \exp(\hat{A}_2 X_2)$$

y una función objetivo :

$$F_{OBJ} = \underset{\text{NDAT}}{\Sigma}_{i=1} (y_i - \hat{y}_i)^2$$

2o. Se calculan los vectores :

$$\underline{y - \hat{y}} = \begin{bmatrix} y_1 - \hat{y}_1 \\ y_2 - \hat{y}_2 \\ \vdots \\ y_n - \hat{y}_n \end{bmatrix}$$

$$\underline{A} = \begin{bmatrix} \frac{\partial \hat{y}_1}{\partial A_1} & \frac{\partial \hat{y}_1}{\partial A_2} \\ \frac{\partial \hat{y}_2}{\partial A_1} & \frac{\partial \hat{y}_2}{\partial A_2} \\ \vdots & \vdots \\ \frac{\partial \hat{y}_3}{\partial A_1} & \frac{\partial \hat{y}_3}{\partial A_2} \end{bmatrix}$$

3o. Para $\underline{\Delta A}$, se resuelve la ecuación lineal :

$$(\text{Tr } A) \underline{\Delta \hat{A}} = \text{Tr} (y - \hat{y})$$

- 4o. Se calcula el vector \underline{M} para proporcionar nuevas direcciones de búsqueda, donde cada componente del vector se calcula como :

$$M_{\kappa} = \frac{\Delta \hat{A}_{\kappa}}{\left(\sum_{j=1}^m \Delta \hat{A}_j^2 \right)^{1/2}} \quad \kappa = 1, 2, \dots, N_{\text{coef.}}$$

- 5o. Se lleva a cabo una minimización univariable del tamaño de paso S en cada nueva dirección, encontrando :

$$\dot{A}_{i,\text{nueva}} = A_i + S M_i$$

- 6o. Se revisa la convergencia global, en la tolerancia en la función -- objetivo, si no se ha llegado a la solución, se actualiza el vector de direcciones.
- 7o. El vector mencionado en el punto anterior se actualiza corrigiendo la A_{κ} que corresponde al máximo de el siguiente producto :

$$| b_L \Delta \hat{A}_{\kappa} | \quad \kappa = 1, 2, \dots, N_{\text{coef.}}$$

siendo :

b_i : el elemento correspondiente al producto $\underline{A}_r \cdot (\underline{y} - \hat{\underline{y}})$

$\Delta \hat{A}_i$: los elementos de $\underline{\Delta \hat{A}}$.

80. Se resuelve nuevamente el Sistema de ecuaciones lineales.

\hat{y}_i : valores experimentales, $i = 1, \text{NDAT}$.

y_i : valores calculados, $i = 1, \text{NDAT}$.

\underline{A}_T : transpuesta de la matriz \underline{A} .

El '•' representa los valores calculados inicialmente, dados unos coeficientes (\underline{A}_i) iniciales.

La Bibliografía presentada en este trabajo estará dada en dos secciones:

En la primera sección, la bibliografía será presentada en orden cronológico, obedeciendo a las necesidades mismas del trabajo, es decir; dentro del capítulo uno se expone una tabla donde se presentan 54 ecuaciones de estado, iniciando con la ecuación propuesta por Redlich O., Kwong en 1949, hasta la expresión propuesta por G. Soave en 1984.

Cabe hacer notar que esta primera sección es únicamente de carácter puramente informativo, ya que por no ser una parte fundamental del trabajo, estas referencias no fueron revisadas en su mayoría. La información que se encuentra contenida en esta primera sección y que es realmente de interés para el desarrollo del trabajo, será también expuesta en la segunda sección.

La segunda sección estará conformada por el material que integró la parte medular del trabajo, además de la bibliografía y material de consulta y apoyo.

BIBLIOGRAFIA

PRIMERA SECCION

1. Redlich O., Kwong J.N.S. "On The Thermodynamics of solutions: V. An Equation of State. Fugacities of Gaseus Solutions". Chem. Rev. 44; 233-244 (1949).
- 2, 3, 4, 5, 6. Moreno Molina L. F. "Tesis: Comparación de 30 Ecuaciones de Estado para predecir propiedades de sustancias puras y de - - Mezclas", U.N.A.M., México (1984)
7. Redlich O., Dunlop A.K. "An Improved Equation of State". Chem. Eng. Symp. S. 59 (44); 95 (1963).
8. Ackerman F.J., M.S. Thesis. UCRL-10 650, Univ. of California, Berkeley, Calif. (Feb. 1963)
9. Wilson G.M., "Vapor - Liquid Equilibrium", Adv. Cryog. Eng. 9 ; 168 (1964)

10. Robinson R.L. Jr., Jacoby R.H., "A correlation of vaporization - Equilibrium ratios for gas processing streams". Hydro.Proc. 44; 141 (1965).
11. Shan K. K., Thodos G. "A comparison of Equations of State", Ind. Eng. Chem. 57 (3); 30-37 (1965)
12. Redlich O., Ackerman F. J., Gunn R.D., Jacobson M., Lau S., "On the three-parameter representation of the equations of state", Ind. Eng. Chem. F. 4; 363 (1965)
13. Barner H.E., Pigford L., Schreiner W.C., "Three - Parameter Formulation of the equation of state". Am. P. Inst. Proc. 46; 244 (1966)
14. Wilson G. M., Adv. Cryog. Eng. 11; 392 (1966).
15. Estes J. M., Tully P. C., Aiche J. 13; 192 (1967).
16. Chueh P. L., Prausnitz J.M., "Vapor-liquid equilibria at high pressures", Ind. Eng. Chem. Fund. 6; 492-498 (1967).
17. Chueh P. L., Prausnitz J.M., "Vapor-phase fugacity coefficients in non-polar gas mixtures", Aiche J. 13; 1099 (1967)

18. Chueh P.L., Prausnitz J. M., "Vapor-phase fugacity coefficients in quantum-gas mixtures". Aiche J. 13; 1107 (1967)
19. Chueh P.L., Prausnitz J. M., "Calculation of high-pressure vapor-liquid equilibria"., Ind. Eng. Chem 60 (3); 34-52 (1968)
20. Ngo V.B.T., M.S. Thesis UCRL-18510, Univ. of California Berkeley, Calif. (1968).
21. Prausnitz J.M., "Molecular Thermodynamics of fluid phase equilibria". Prentice-Hall, New Jersey (1969)
22. Zudkevitch D., Joffe J., "Correlation and prediction of Vapor-Liquid equilibria with the Redlich-Kwong equation of state", Aiche J. 16; 112-119 (1970)
23. Sugie H., Lu B. C. Y., Ind. Eng. Chem. Fund. P.; 428 (1970)
24. Joffe J., Schroeder G. Zudkevitch D., "Prediction of critical properties of mixtures", Aiche J., 16; 496 (1970)
25. Shinn-Der Chang, Lu B.C.Y., Can. J. of Chem. 48; 261 (1970)
26. Gray R. D. Jr., Rent N. H., Zudkevitch D., "A modified Redlich-Kwong equation of state". Aiche J. 16 (6); 991 (1970)

27. Volg W. F., Hall K. R., "A modified Redlich-Kwong equation for supercritical helium and hydrogen", Aiche J. 16 (6); 985 (1970)
28. Volg W. F., Hall K. R., "Generalized temperature dependence of Redlich-Kwong constants", Aiche J. 16 (6); 1103 (1970)
29. Redlich O., Ngo V.B.T., "An improved equation of state", Ind. Eng. Chem. Fund. 9; 287-290 (1970)
30. Hsi C., Lu B. C. Y., Can. J. Chem. Eng. 49; 134 (1971)
31. Sugie H., Lu B. C.Y., Aiche J. 17; 1068 (1971)
32. Lee B. I., Edmister W. C., "Compressibility factors and fugacity coefficients from the Redlich-Kwong equation of state", Ind. Eng. Chem. F. 10; 32 (1971)
33. Skameca D.G., Tassios D. P., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop. 10; 59 (1971)
34. Alesandrini C. G., Scott L., Prausnitz J.M., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop. 11; 253 (1972).
35. Soave G., "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state", Chem. Eng. Sc. 27 (6); 1197 (1972).

36. Carnahan N. F., Starling K.E., "Intermolecular Repulsions and the equation of state for fluids", Aiche J. 18 (6); 1184 (1972).
37. Chaudron J., Asselineau L., Renon, "A new Modification of the Redlich-Kwong equation of state based on the analysis of a charge set of pure component data", Chem. Eng. Sc. 28; 839 (1973).
38. De santis R. Breedveld G. J. F., Prausnitz J. M., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop. 13; 374 (1974).
38. BIS. De santis R., Marrelli L., Sandulli M., Chem. Eng. Sc. 30 ; 659 (1975)
39. Mateo A., Kurata F., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop. 14; 137 (1975).
40. Redlich O., Ind. Eng. Chem. F. 14; 257 (1975).
41. Simonet R., Behar E., "A modified Redlich-Kwong equation of state for accurately representing pure component data". Chem. Eng. Sc. 31; 37-43 (1976)

42. Peng. D. Y., Robinson D.B., "A new two-constant equation of state", Ind. Eng. Chem. Fundam. 15 (1); 59 (1976)
43. Fuller G. G., "A modified Redlich-Kwong Soave equation of state capable of representing the liquid state", Ind. Eng. Chem. Fundam. 15 (4); 254-257 (1976)
44. Nakamura R., Breedveld G. J. F., Prausnitz J. M., "Thermodynamic properties of gas mixtures containing common polar and non polar components", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 15 (4); 557 (1976)
45. Kato M., Chung W.K., Elshayal I. M., Lu B. C. Y., "Modified parameters for the Redlich-Kwong equation of state", Can. J. Chem. Eng 54; 441-445 (1976)
46. Haman S.E.M., Chung W.K., Elshayal I.M., Lu B. C. Y., "Generalized temperature-dependent parameters of the Redlich-Kwong equation of state for vapor-liquid equilibrium calculations", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 16; 51-59 (1977)
47. Djordjevic B. D., Mihajlov A.N., Gorzdanic D. K., Tasic A. Z., Horvat A.L., "A simple three-parameter equation of state with critical compressibility-factor correlation", Chem. Eng. Sc. 32; 1103 (1977)

48. Chung W. K., Lu B. C. Y., "On the representation of liquid properties of pure polar compounds by means of a modified Redlich-Kwong equation of state", Can J. Chem. Eng. 55; 707-711 (1977)
49. Graboski M. S., Daubert T. E., "A modified Soave equation of state for phase equilibrium calculations. 1: Hydrocarbon Systems", Ind. Eng. Chem. Proc. Dev. 17; 443-448 (1978)
50. Medani M. S., Hasan M. A., "Phase equilibria calculations with a modified Redlich-Kwong equation of state", Can. J. Chem Eng., 56; 251 (1978)
51. Schmidt G., Wenzel H., "A modified Van Der Waals type equation of state", Chem. Eng. Sc., 35; 1503 (1980)
52. Patel Navin D., Teja Aryn S., "A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures", Chem. Eng. Sc. 37; (1); 463 (1982)
53. Mathias Paul M., "A versatile phase equilibrium equation of state", Ing. Eng. Chem. Prod. Des. Dev. 22 (3); 385 (1983)
54. Soave G., "Improvement of the Van Der Waals equation of state", Chem. Eng. Sc. 39 (2); 357 (1984)

SEGUNDA SECCION

1. Smith J. M., Van Ness H. C., "Introduction to chemical Engineering thermodynamics", Mc. Graw - Hill, 3a. Ed. U.S.A. (1975)
2. Gmehling J., Onken U., Artl W., "Vapor-Liquid equilibrium data collection", Chemistry Data Series., Dechema (1979)
3. Riddick John A. and Bunger William B., "Techniques of Chemistry. Vol. II. Organic Solvents", Third Edition.
4. Weast Robert C., "Handbook of chemistry and physics", CRC-PRESS. 58th. Edition, U.S.A. (1977-1978)
5. Henley Ernest J. and Seader J. D., "Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering", John Wiley, U.S.A. (1981)
6. Reid R.C., Prausnitz J. M., Poling B. E., "The properties of gases and liquids", Mc. Graw-Hill, Fourth Edition, U.S.A. (1986)

7. Soave G., "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state", Chem. Eng. Sc. 27 (6); 1197 (1972)
8. Peng, D. Y., Robinson D. B., "A new two-constant equation of state", Ind. Eng. Chem. Fundam. 15 (1); 59 (1976)
9. Schmidt G., Wenzel H., "A modified Van Der Waals type equation of state", Chem. Eng. Sc. 35; 1503 (1980)
10. Patel Navin C., Teja Aryn S., "A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures", Chem. Eng. Sc. 37 (1); 463 (1982)
11. Mathias Paul M., "A versatile phase equilibrium equation of state", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 22 (3); 385 (1983)
12. Soave G., "Improvement of the Van Der Waals equation of state", Chem. Eng. Sc. 39 (2); 357 (1984)
13. Sánchez J.C., Leiva M.A., "Estudio comparativo de ecuaciones de estado: Modificaciones a la ecuación de estado de Redlich - Kwong", Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, XII (2); 24 (1980)

14. Sabe B. H., Lacey W. N., "Phase equilibria in hydrocarbon systems"., Ind. and Eng. Chem. 32 (7); 992-996 (1940)
15. Ramer H. H., Sage B. H., "Phase equilibria in hydrocarbon systems: volumetric and phase behavior of the propane-n-decane system", J. of Chem. and Eng. Data 11 (1); 17-24 (1966)
16. Wichterle I., Kobayashi R., "Vapor-liquid equilibrium of Metane-Propane system at low temperature and high pressures", J. of Chem. and Eng. Data 17 (1); 4-12 (1972)
17. Kalra H., Kubota H., Robinson D. B., "Equilibrium phase properties of the carbon dioxide-n-heptane system", J. of Chem. and Eng. Data 23 (4); 317-320 (1978)
18. Bazua E., "Algunos estudios recientes en la termodinámica de - sustancias polares". Depto. de Ing. Quim. Div. de Est. Sup. Fac. de Química, U.N.A.M.
19. Newman S. A., "Chemical Engineering thermodynamics", Ann Arbor Science, U. S. A.
20. Martin J. J., "Equations of state", Applied thermodynamics Symposium, 59 (12); 34 (1967)

21. Mathias P. M., Boston J. F., Watanasiri S., "Effective utilization of equations of state for thermodynamic properties in process simulation", Aiche J. 30 (2); 182 (1984)
22. Abbott M. M., "Equations of state in engineering and research", Advances in chemistry series. 182; U.S.A. (1979)
23. Leiva M. A., Lira R., Malo J. M., "Estudio Comparativo de ecuaciones de estado: Estudio de sustancias puras", Revista del Instituto Mexicano del Petróleo. XIII (3); 50-66 (1981)
24. Gray R.D. Jr., "Equations of state in engineering an research", Advances in Chemistry series. 182; U.S.A. (1979)
25. Van Ness H. C., Abbott M. M., "Classical Thermodynamics of non-electrolyte solutions with applications to phase equilibria", Mc., Gray - Hill.
26. Epstein L. F., "Redlich - Kwong equation of state: Exact critical constant relations", Chem. Eng. Sc. 31; 87 (1976)
27. García Negrete F., "Estudio de Reglas de mezclado en ecuaciones de estado cúbicas, predicción de equilibrio líquido-vapor y -- entalpías de mezclado", Tesis, U.N.A.M., México (1984)