

23
24



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**LAS ECUACIONES DE ESTADO TIPO VAN DER WAALS
Y EL CALCULO DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JOSE ANTONIO ESCAMILLA CORTES



MEXICO, D. F.

1989
EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

C O N T E N I D O

	Pag.
INTRODUCCION	1
CAPITULO I. GENERALIDADES	3
I.1 Fundamentos de las ecuaciones de estado tipo van der Waals	3
I.2 La ecuación de estado de Giorgio Soave	13
I.3 La ecuación de estado de D. Y. Peng y D. B. Robinson	19
I.4 Nuevas correlaciones para fluidos polares	24
I.4.1 Modificación de P. M. Mathias a la ecuación de Soave	25
I.4.2 Modificación de R. Stryjek y J. H. Vera a la ecuación de Peng-Robinson	29
I.4.3 Modificación de R. M. Gibbons y A. P. Laughton a la ecuación de estado de Soave	31
CAPITULO II. EL EQUILIBRIO ENTRE FASES DE FLUIDOS PUROS	34
II.1 Algoritmo matemático para el cálculo del equilibrio líquido-vapor	36
II.2 Cálculo de los parámetros característicos de las ecuaciones de estado de Soave y de Peng-Robinson	43
CAPITULO III. EL EQUILIBRIO ENTRE FASES DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES	54
III.1 Las ecuaciones de estado para sistemas multicomponentes	57
III.1 Estimación de los parámetros de interacción a_{ij} y b_{ij}	60

INTRODUCCION

En el presente trabajo se efectuó un análisis de las ecuaciones de estado tipo van der Waals y su utilización en el cálculo de equilibrio entre fases de sistemas multicomponentes. Este análisis permitió crear una infraestructura de modelos y programas de cómputo que permiten abordar los problemas relacionados con la predicción de las propiedades termodinámicas involucradas en el equilibrio físico.

Esta tesis esta estructurada de la siguiente manera: en el capítulo I se abordan los fundamentos de las ecuaciones de estado tipo van der Waals, en especial la ecuación de estado de G. Soave y de Peng-Robinson. Posteriormente se estudian nuevas correlaciones para extender la aplicabilidad de estas ecuaciones a fluidos polares.

En el capítulo II se describen los algoritmos matemáticos que permiten el cálculo de los parámetros característicos de las ecuaciones de estado de Soave y de Peng-Robinson. Así mismo se describe el algoritmo que se utilizó para el cálculo del equilibrio físico.

En el capítulo III se describe la metodología que se utilizó

CAPITULO I

GENERALIDADES

I.1 FUNDAMENTOS DE LAS ECUACIONES DE ESTADO TIPO
VAN DER WAALS

La predicción de las propiedades termodinámicas de fluidos puros ha llamado poderosamente la atención de varios investigadores, desde la proposición de las diferentes leyes para los gases que condujeron a la ecuación de estado del gas ideal en 1811:

$$P V = R T \quad (I.1)$$

Esta ecuación conjuga los esfuerzos realizados durante casi 150 años por: Boyle (1662), Charles (1787), Gay-Lussac (1802), Avogadro (1811), etc. la importancia de esta ecuación radica en el hecho de que todos los fluidos sea cuál sea el grado de complejidad de las moléculas que los integran, obedecen a esta ecuación cuando la presión tiende a cero. Este resultado es de gran utilidad ya que constituye un excelente estado de referencia para el estudio de los gases reales.

En 1873 van der Waals propone un modelo particularmente interesante y cuyos principios siguen teniendo vigencia en la actualidad. El punto de partida es la propia ecuación del gas ideal cuyas hipótesis son las siguientes⁽¹⁾:

- a) En un gas ideal las partículas se consideran puntuales.
- b) Las fuerzas intermoleculares se consideran nulas.

van der Waals removi6 las dos hipótesis anteriores al considerar que las partículas ocupan un volumen en el espacio accesible a ellas a través de un parámetro b :

$$P (v - b) = RT \quad (I.2)$$

Para el cálculo de la constante b , van der Waals considera argumentos meramente geométricos para su estimación, esto es:

Sea un recipiente de volumen v ocupado por un mol de un gas a una presión y temperatura dadas (figura 1). Siendo el lado del cubo igual a $v^{1/3}$. Si se considera que las moléculas son esféricas, de diámetro igual a σ y radio $r = \sigma / 2$. Entonces si el recipiente contiene solo una molécula, para el movimiento de su centro es accesible todo el volumen del recipiente menos el de la capa de espesor r , ya que el centro de la molécula no puede aproximarse a la pared a una distancia menor que r . (en la figura 1 esta capa se representada por la línea punteada).

Esto significa que la molécula puede moverse en el volumen de un cubo con el lado σ menor que el lado del cubo real del recipiente.

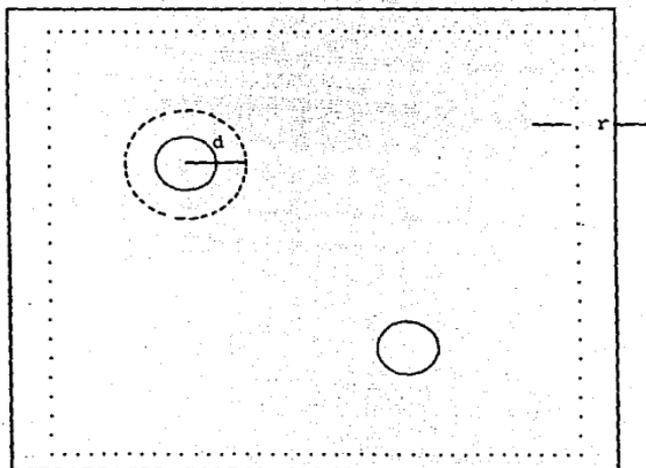


figura 1

Este volumen es igual a:

$$(\sqrt[3]{V} - \sigma)^3$$

Si se introduce ahora la segunda molécula el centro de cual-

quiera de las dos moléculas tiene a su disposición el mismo volumen que antes, menos el volumen complementario que se ha hecho inaccesible debido a la presencia de la segunda molécula, en la figura 1 con línea punteada se muestra el volumen que rodea a cada molécula dentro de cuyos límites no puede caer el centro de la otra molécula. Este volumen es igual a $4/3 \pi \sigma^3$. Por consiguiente, para cualquiera de las dos moléculas resulta ser accesible un volumen igual a:

$$(\sqrt[3]{v} - \sigma)^3 - 4/3 \pi \sigma^3$$

Si se continúa este procedimiento hasta las N_0 moléculas (N_0 es el número de Avogadro) que componen a un mol, cada una de ellas tendrá la posibilidad de moverse en un volumen igual a:

$$(\sqrt[3]{v} - \sigma)^3 - 4/3 \pi \sigma^3 N_0 \quad (1.3)$$

En este cálculo no se ha tenido en cuenta el hecho de que en cada aproximación (choque) toman parte dos moléculas, esto es, se toma en cuenta sólo la mitad de la esfera de aproximación prohibida. Por tanto, si se aplica esta situación a cualquier par de todas las N_0 moléculas, entonces en la expresión (1.3) en lugar de N_0 se deberá escribir $N_0/2$.

Finalmente el volumen libre para el movimiento de cualquier molécula resulta ser igual a:

$$v' = (\sqrt[3]{v} - \sigma)^3 = 4/3 \pi \sigma^3 N_0/2$$

Como siempre $\sigma \ll \sqrt[3]{v}$, entonces, despreciando σ en comparación con $\sqrt[3]{v}$ ($\sqrt[3]{v}$ es el lado del recipiente y σ es el diámetro de la molécula) se tiene:

$$v' = v - 2/3 \pi \sigma^3 N_0 = v - 16/3 \pi r^3 N_0$$

que corresponde a la magnitud $(v - b)$ de la ecuación de van der Waals y, por consiguiente:

$$b = 2/3 \pi \sigma^3 N_0 \quad (I.4)$$

La segunda hipótesis de van der Waals consiste en tomar en cuenta las fuerzas intermoleculares. Las fuerzas intermoleculares tienen efecto, entre otros, sobre la presión realizada por las moléculas del gas sobre las paredes del recipiente, por ejemplo, en igualdad de condiciones termodinámicas la presión de un gas real será menor que en el caso del gas ideal.

Para tomar en cuenta las fuerzas intermoleculares van der Waals introduce el modelo del campo promedio molecular, que consiste en que el efecto de las fuerzas intermoleculares de las $N_0 - 1$ moléculas sobre una molécula en particular, se toma como un campo de potencial promedio que interactúa con la molécula en cuestión. Esta hipótesis simplifica notablemente el tratamiento de las fuerzas intermoleculares y permite un estudio similar al

del gas ideal.

Esta disminución en la presión para un gas real es proporcional al cuadrado de la densidad de las moléculas esto es:

$$P = \frac{R T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (I.5)$$

donde:

a , es el coeficiente de proporcionalidad cuyo valor numérico depende del carácter de las fuerzas de atracción entre las moléculas.

Esta ecuación relaciona la presión el volumen y la temperatura del gas. En ella se tienen en cuenta tanto las fuerzas de atracción (término de corrección a / v^2) como también las fuerzas de repulsión (corrección b) entre las moléculas.

La ecuación de van der Waals representa cualitativamente bien, tanto los datos experimentales referentes a los gases reales como la forma de las funciones termodinámicas. En esta expresión los coeficientes a y b se consideran magnitudes constantes cuyos valores numéricos son diferentes para los distintos gases.

Experimentalmente las isotermas de los gases reales están representadas en la figura 2 en el espacio $P - V^{(2)}$:

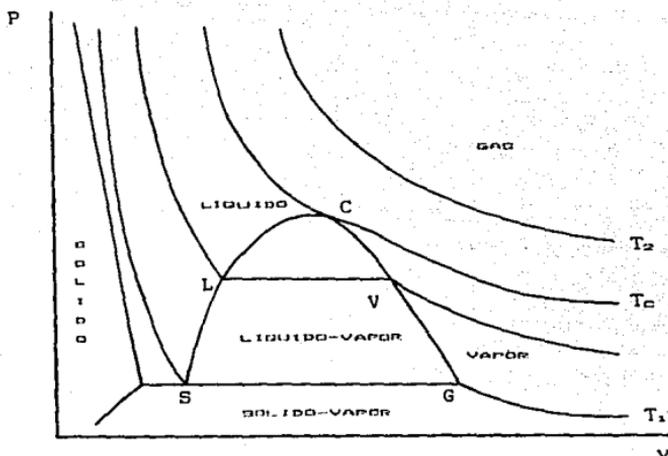


figura 2

En esta gráfica se muestran tres isotermas en donde:

$$T_1 < T_c < T_2$$

La isoterma T_c corresponde a la temperatura crítica del fluido y existe un punto llamado 'punto crítico' C, caracterizado porque cuando su presión y temperatura coinciden con las del gas éste pasa súbitamente a su estado líquido. La envolvente SLCVG define la región en la cual las fases líquida y gaseosa coexisten en estado de equilibrio. En esta región la presión de vapor y la del líquido son iguales y su valor se conoce como presión de vapor o de saturación y es función únicamente de la temperatura. La

envolvente SLC se denomina frontera líquida, la cual se caracteriza porque cuando se calienta un líquido a presión atmosférica, llega a un estado de equilibrio con su vapor el cual representa un punto de la envolvente correspondiente a la temperatura de ebullición, de manera análoga la porción CVG es la envolvente gaseosa que caracteriza a un gas que al condensarse llega a un punto en el cual coexisten en equilibrio con el líquido, correspondiéndole la temperatura de condensación.

Para estimar los parámetros de la ecuación de van der Waals se toma en cuenta el hecho de que el punto crítico es un punto de inflexión que está determinado por las condiciones:

$$\left[\frac{\delta P}{\delta v} \right]_{T=T_c} = 0 \quad \left[\frac{\delta^2 P}{\delta v^2} \right]_{T=T_c} = 0$$

Estas condiciones conducen al siguiente resultado:

$$a = \Omega_a \frac{(R T_c)^2}{P_c} \quad \text{con;} \quad \Omega_a = \frac{27}{64}$$

y:

$$b = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c} \quad \text{con;} \quad \Omega_b = \frac{1}{8}$$

Es conveniente expresar la ecuación de van der Waals en términos del factor de compresibilidad Z :

$$Z = \frac{P v}{R T}$$

Sustituyendo este valor en la ecuación (I.5) conduce a la ecuación cúbica en Z :

$$Z^3 - (B + 1)Z^2 + \gamma BZ - \gamma B = 0$$

donde:

$$\gamma = \frac{a}{R T b}$$

y:

$$B = \frac{P b}{R T}$$

La ecuación de estado de van der Waals representa cualitativamente bien las funciones termodinámicas, así como también el comportamiento de un fluido cuando éste es sometido a diversos procesos. Como se verá posteriormente para la estimación del equilibrio entre fases, Maxwell introduce una hipótesis complementaria que permite la estimación de las transiciones entre fases. Pese a esta gran contribución de van der Waals la representación cuantitativa de las propiedades termodinámicas y del equilibrio

no son satisfactorias.

Durante más de 114 años se han propuesto numerosas modificaciones a la ecuación de van der Waals; más aún, se han propuesto innumerables ecuaciones multiparamétricas, se han hecho también diversas hipótesis sobre la dependencia de los parámetros con respecto a la temperatura, pero quizás las modificaciones más importantes han sido las de G. Soave y en 1976 las de D. Y. Peng y D.B. Robinson. A continuación se describirán brevemente los fundamentos de estas dos ecuaciones.

I.2 LA ECUACION DE ESTADO DE GIORGIO SOAVE.

O. Redlich y J. N. S. Kwong en 1949 propusieron una modificación al término atractivo que mejoró notablemente la calidad predictiva de la ecuación de estado de van der Waals, esta ecuación tiene la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b) T^{1/2}} \quad (I.2.1)$$

Hasta 1972 esta ecuación fué la más utilizada en los cálculos de ingeniería. Soave^[2] preserva la misma forma de la dependencia del término atractivo en el volumen introduciendo la hipótesis de que el parámetro a depende de la temperatura a través de una función α que incluye el término $T^{1/2}$ de Redlich-Kwong.

La ecuación de Soave tiene la forma siguiente:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)} \quad (I.2.2)$$

donde:

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

por tanto:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a_c \alpha(T_r)}{v(v + b)} \quad (I.2.3)$$

Tanto el parámetro b como el parámetro a_c de la ecuación (I.2.3) son constantes y se evalúan a través de las condiciones impuestas por la isoterma crítica, los cuales se obtienen como:

$$a_c = \Omega_a \frac{(R T_c)^2}{P_c}$$

y:

$$b = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c}$$

dando como resultado:

$$\Omega_a = 0.42747$$

y:

$$\Omega_b = 0.08664$$

$\alpha(T_r)$ es una función que depende de la temperatura con la condición $\alpha(T_r=1) = 1$. Soave correlacionó la función $\alpha(T_r)$ de tal manera que la ecuación de estado fuera capaz de predecir la presión de saturación experimental tomando en cuenta las condiciones termodinámicas del equilibrio; esto es, para cada isoterma se obtiene un valor particular de $\alpha(T_r)$. Posteriormente al conjunto de valores obtenidos para diferentes sustancias observó que podían ser descritos por una ecuación de la forma:

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

donde:

$$Tr_1 = T_1 / T_c$$

y k es la pendiente característica para cada sustancia que se obtiene a partir de la relación:

$$k = 0.480 + 1.574 w - 0.176 w^2$$

donde w es el factor acéntrico.

Una forma alternativa pero equivalente para evaluar los parámetros a_c y b es expresando la ecuación (I.2.2) en forma polinomial en función del volumen, esto es:

$$v^3 - \frac{RT}{P} v^2 + \frac{1}{P} \left[a(T) - bRT - Pb^2 \right] v - \frac{a(T)b}{P}$$

Como una función cúbica en términos del factor de compresibilidad Z se tiene:

$$Z^3 - \frac{Z}{Z - B} - \frac{y B}{Z + B} \quad (I.2.4)$$

con:

$$y = \frac{a}{RTb} \quad y: \quad B = \frac{Pb}{RT}$$

La relación (I.2.4) es la ecuación cúbica en Z que tiene la forma:

$$Z^3 - Z^2 + (yB - B^2 - B)Z - yB^2 = 0 \quad (\text{I.2.5})$$

En el punto crítico las tres raíces de la ecuación (I.2.5) deberán ser iguales, esto es:

$$(Z - Z_c)^3 = 0$$

Comparando esta ecuación con la anterior conduce al siguiente sistema de ecuaciones:

$$3Z_c = 1 \quad (\text{I.2.6.a})$$

$$3Z_c^2 = yB - B^2 - B \quad (\text{I.2.6.b})$$

$$Z_c^3 = yB^2 \quad (\text{I.2.6.c})$$

de la ecuación (I.2.6.a) se despeja el valor de Z_c y se sustituye en la ecuación (I.2.6.b); posteriormente de la ecuación resultante se despeja el valor de y y finalmente se sustituyen ambos valores en la ecuación (I.2.6.c) dando como resultado:

$$27B^3 + 27B^2 + 9B - 1 = 0$$

sumando y restando uno para completar el binomio al cubo:

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

lo cual conduce al resultado:

$$B = \frac{1}{3} \left[\sqrt[3]{2} - 1 \right]$$

definiendo:

$$x = \frac{1}{\sqrt[3]{2} - 1}$$

quedando finalmente:

$$B = \frac{1}{3x}$$

que corresponde a Ω_b esto es:

$$\Omega_b = 0.08664$$

de la ecuación (I.2.6.b) se calcula el valor de y :

$$y = \frac{x^2}{3}$$

como $a = y R T b$ se tiene:

$$a = \frac{x}{9} \frac{(R T)^2}{P}$$

esto es:

$$\Omega_n = \frac{x}{9} = 0.42748$$

Finalmente de la ecuación (I.2.6.a) se observa que el valor para Z_n es igual a $1/3$, el cual es un valor demasiado grande comparado con los valores experimentales ($Z_{c-HB} < 0.29$).

Graboski y Daubert⁴³ en 1978 modifican los coeficientes de la pendiente k de la siguiente manera:

$$k = 0.48508 + 1.55177 w - 0.156137 w^2$$

esto, con la finalidad de mejorar la calidad predictiva del modelo y extender su validez a un mayor número de sustancias.

I.3 LA ECUACION DE ESTADO DE
D. Y. PENG Y D. B. ROBINSON.

En un intento por mejorar la calidad predictiva en el cálculo del equilibrio líquido-vapor obtenido a partir de la ecuación de Soave. Peng y Robinson^[2] proponen en 1976 una ecuación de estado que tiene la forma:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (I.3.1)$$

En la cuál se conserva la dependencia del término atractivo con la temperatura:

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

sin embargo, se observa de la ecuación, que se modifica la dependencia con respecto al volumen.

De manera análoga al tratamiento realizado para la ecuación de Soave los parametros a y b en este modelo se determinan de acuerdo con las condiciones del punto crítico obteniéndose las relaciones:

$$a_c = \Omega_a \frac{(R T_c)^2}{P_c} \quad \text{y:} \quad b = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c}$$

Para temperaturas por debajo del punto crítico, el parámetro $\alpha(\text{Tr})$ se correlaciona con el factor acéntrico de acuerdo con la relación:

$$\alpha(\text{Tr})^{1/2} = 1 + k(1 - \text{Tr}^{1/2})$$

en donde la pendiente k es función sólo del factor acéntrico dada por:

$$k = 0.37464 + 1.542267 w - 0.269927 w^2$$

Como se mencionó en el apartado anterior una manera de evaluar los parámetros a y b de la ecuación (I.3.1) consiste en expresar a ésta como una función del factor de compresibilidad Z quedando como:

$$Z = \frac{Z}{Z - B} - \frac{y B Z}{Z^2 + 2BZ - B^2} \quad (\text{I.3.2})$$

Desarrollando la ecuación anterior, se obtiene una relación cúbica en Z que tiene la forma:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (y - 3B - 2)BZ - B^2(y - B - 1) = 0$$

Al aproximarse al punto crítico las tres raíces de la ecuación tienden a un mismo valor, esto es:

$$(Z - Z_c)^3 = Z^3 - 3Z_c Z^2 + 3Z_c^2 Z - Z_c^3 = 0$$

Como las expresiones en términos de Z_c son representativas del mismo fenómeno físico, se relacionan los términos de éstas y así se obtiene:

$$3Z_c = 1 - B \quad (I.3.a)$$

$$3Z_c^2 = (y - 3B - 2)B \quad (I.3.b)$$

$$Z_c^3 = (y - B - 1)B^2 \quad (I.3.c)$$

Sustituyendo de la relación (I.3.a) el valor de Z_c en la relación (I.3.b) y despejando el valor de y se obtiene:

$$y = \frac{(1 - B)^2}{3B} + 3B + 2 \quad (I.3.3)$$

Igualando esta última relación con el valor de y obtenido de la relación (I.3.c), se tiene una ecuación cúbica para B de la forma:

$$B^3 + \frac{3}{32} B^2 + \frac{3}{16} B - \frac{1}{64} = 0$$

de donde:

$$B = 0.077796$$

que es el valor de la raíz real positiva que satisface la ecuación a partir de la cual, se evalúa γ de la relación (I.3.3), dando como resultado:

$$\gamma = 5.877364$$

En relación con las condiciones del punto crítico y de acuerdo con las relaciones:

$$B = \frac{P b}{R T} \quad \text{y} \quad \gamma = \frac{a_c}{R T b}$$

se obtiene:

$$b = B \frac{R T_c}{P_c} = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c}$$

con:

$$\Omega_b = 0.077796$$

y:

$$a_c = \gamma B \frac{(R T_c)^2}{P_c} = \Omega_a \frac{(R T_c)^2}{P_c}$$

con:

$$\Omega_a = 0.45723$$

Extensión a mezclas multicomponentes.

En el caso de sistemas multicomponentes, tanto Soave como Peng-Robinson utilizan las siguientes reglas de mezclado para los parámetros a y b :

$$a = \sum_{i,j} x_i x_j a_{i,j}$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

donde:

$$a_{i,j} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{i,j})$$

el parámetro $k_{i,j}$ se supone que es función lineal de la temperatura.

Las reglas de mezclado descritas anteriormente se han utilizado intensamente en la caracterización termodinámica de diversas mezclas multicomponentes de interés tecnológico; en la literatura existe una gran información acerca de la funcionalidad del parámetro $k_{i,j}$.

Como comentario final se puede mencionar que las ecuaciones de Soave y de Peng-Robinson son en la actualidad las de mayor importancia tecnológica y las más utilizadas en la estimación del equilibrio entre fases de sistemas multicomponentes.

I.4 NUEVAS CORRELACIONES PARA FLUIDOS POLARES

Como se había mencionado en la introducción de este trabajo hasta hace poco tiempo las ecuaciones de estado estaban restringidas al caso de fluidos no-polares. La manera de calcular las propiedades termodinámicas y del equilibrio entre fases de sistemas multicomponentes cuyos componentes podían ser fluidos polares se resolvían mediante modelos de solución. En lo que va de este siglo se han propuesto infinidad de modelos de solución y se ha acumulado una cantidad incalculable de los parámetros característicos de estos modelos. Entre los modelos que se utilizan intensamente en la actualidad se pueden mencionar los de: Wilson, NRTL, UNIFAC, y UNIQUAC. Quizá, como se mencionó, la desventaja de utilizar estos modelos en el cálculo de equilibrio entre fases, es que necesariamente se tiene que utilizar un modelo diferente para la fase gaseosa, además de incluir correlaciones empíricas para extender su validez a presiones moderadas.

I.4.1 MODIFICACION DE P. M. MATHIAS A LA ECUACION DE SOAVE

Recientemente P. M. Mathias¹⁴³, modifica la ecuación de estado de Soave al introducir un nuevo parámetro k_0 en la correlación del parámetro α de la siguiente manera:

$$\alpha^{1/2} = 1 + k_0(1 - Tr_1^{1/2}) - k_1(1 - Tr_1)(0.7 - Tr_1) \quad (I.4.1)$$

Como puede observarse esta modificación preserva la definición del factor acéntrico para la temperatura reducida $Tr = 0.7$. Así mismo para $Tr = 1.0$ se preservan las mismas características impuestas por las condiciones del punto crítico.

La inclusión del parámetro k_1 permite estimar la presión de vapor de fluidos polares con una muy buena aproximación con respecto a los valores experimentales. Para el parámetro k_0 Mathias utiliza la correlación de Graboski y Daubert (1978) ya mencionada en este capítulo. Para la región supercrítica Boston y Mathias sugieren una manera particularmente interesante para el parámetro α , esto es:

$$\alpha^{1/2} = \exp [c_1 (1 - Tr_1^{d_1})] \quad (I.4.2)$$

donde:

$$d_1 = 1 + \frac{k_0}{2} + 0.3k_1 \quad (I.4.3)$$

$$c = \frac{d-1}{d} \quad (\text{I.4.4})$$

Estos parámetros se estiman empatando las expresiones (I.4.1) y (I.4.2) en $\text{Tr} = 1$, mediante el siguiente procedimiento:

El punto de partida son las relaciones (I.4.1) y (I.4.2):

Para $T \leq T_c$:

$$\alpha^{1/2}(\text{Tr}) = 1 + k_0(1 - \text{Tr}^{1/2}) - k_1(1 - \text{Tr})(0.7 - \text{Tr})$$

Para $T \geq T_c$:

$$\alpha^{1/2}(\text{Tr}) = \exp [c(1 - \text{Tr}^d)]$$

las primeras derivadas:

Si $T \leq T_c$:

$$\frac{d \alpha^{1/2}}{d \text{Tr}} = \frac{1}{2} k_0 \text{Tr}^{-1/2} - k_1(-1.7 + 2\text{Tr}) \quad (\text{I.4.5})$$

Con $T \geq T_c$:

$$\frac{d \alpha^{1/2}}{d \text{Tr}} = - \alpha^{1/2}(\text{Tr}) c d \text{Tr}^{d-1} \quad (\text{I.4.6})$$

la segunda derivada de (I.4.6) es:

$$\frac{d^2 \alpha^{1/2}}{d \text{Tr}^2} = \alpha^{1/2} (cd)^2 \text{Tr}^{d(d-1)} - \alpha^{1/2} cd (d-1) \text{Tr}^{d-2}$$

siendo ésta;

$$\frac{d^2 \alpha^{1/2}}{d \text{Tr}^2} = 0$$

entonces:

$$(cd)^2 - cd(d-1) = 0$$

de donde:

$$c = \frac{d-1}{d}$$

Identificando (I.4.5) con (I.4.6):

$$\frac{1}{2} k_0 \text{Tr}^{-1/2} - k_1 (-1.7 + 2\text{Tr}) = -\alpha^{1/2} (\text{Tr}) (cd) \text{Tr}^{d-1}$$

para $\text{Tr} = 1$:

$$\frac{1}{2} k_0 + 0.3 k_1 = cd$$

por tanto:

$$d = 1 + \frac{1}{2} k_0 + 0.3 k_1$$

La tabla 1 muestra los resultados que obtuvo P. Mathias para la presión de vapor de fluidos polares comparados con la ecuación original de Soave.

TABLA 1

SUSTANCIA	T _c (*K)	P _c (atm)	w	k ₁	intervalo en T (*K)	% DESVIACION			
						p = 0		p estim	
						max	prom	max	prom
agua	647.30	218.3	0.3439	0.1277	273-647	-33.6	10.2	0.9	0.3
acetona	508.10	46.38	0.3070	0.0715	259-508	- 9.1	2.5	0.9	0.4
metanol	512.64	79.91	0.5650	0.2359	288-513	-19.4	4.6	0.9	0.4
etanol	513.92	60.68	0.6460	0.1006	293-514	- 9.4	1.5	1.7	0.7
1-pentanol	588.15	38.58	0.5850	-0.2615	348-512	17.9	5.3	1.7	0.7
1-octanol	652.50	28.23	0.5980	-0.2109	386-554	17.9	4.0	4.5	2.2

I.4.2 MODIFICACION DE R. STRYJEK Y J.H. VERA
A LA ECUACION DE PENG-ROBINSON.

R. Stryjek y J. H. Vera¹⁹⁷³, mejoran la calidad predictiva de la ecuación de estado de Peng-Robinson y extienden su aplicación a compuestos polares siguiendo las ideas de Mathias, esto es, se preserva la forma de factor α (Tr):

$$\alpha (Tr) = [1 + k(1 - Tr^{1/2})]^2 \quad (I.4.7)$$

donde k es función del factor acéntrico y la temperatura reducida dada por:

$$k = k_0 + k_1(1 + Tr^{1/2})(0.7 - Tr) \quad (I.4.8)$$

el parámetro k_0 se correlaciona con el factor acéntrico sobre una gran variedad de sustancias, incluidas las polares. El resultado obtenido es expresado mediante:

$$k_0 = 0.378893 + 1.489715 w - 0.17131848 w^2 + 0.0196554 w^3$$

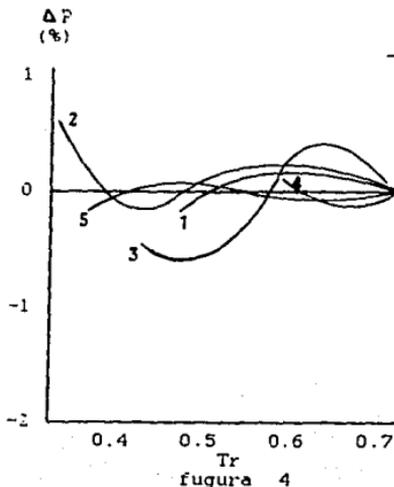
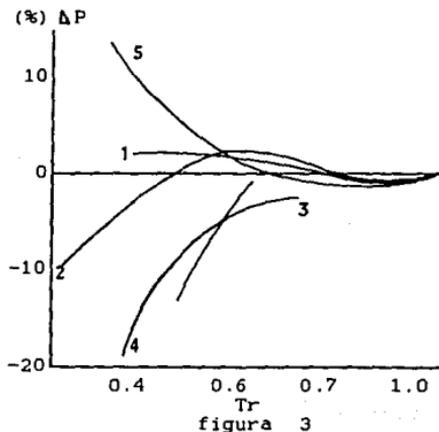
k_1 es un parámetro ajustable mediante datos de presión de vapor y es característico de cada componente puro.

Para sustancias polares la relación (1.4.8) tiene aplicaciones desde temperaturas reducidas bajas hasta la temperatura reducida que corresponde al punto crítico.

Para las sustancias no-polares se mejoran ligeramente los resultados para temperaturas reducidas por encima de 0.7.

Los resultados obtenidos por Stryjek y Vera, para una gran variedad de sustancias se dan en el Apendice 1.

La figura 3 muestra las desviaciones en (%) para la presión de vapor, utilizando la ecuación original de Peng-Robinson para algunas sustancias.



En cambio la figura 4 muestra dichas desviaciones utilizando la modificación de Stryjek y Vera.

- | | |
|--------------|-------------|
| 1 acetona | 4 1-butanol |
| 2 oxígeno | 5 agua |
| 3 hexadecano | |

I.4.3 MODIFICACION DE R. M. GIBBONS Y A. P. LAUGHTON
A LA ECUACION DE ESTADO DE SOAVE

En 1984, R. M. Gibbons y A. P. Laughton^[12]; proponen una modificación a la forma funcional del parámetro α con respecto a la temperatura para extender el rango de aplicación de la ecuación de Soave a fluidos polares y no polares tanto de sustancias puras como de mezclas. Estos autores toman la forma original de la expresión de α propuesta por Soave:

$$\alpha (Tr) = [1 + k_{\alpha}(1 - Tr^{1/2})]^2 \quad (I.4.9)$$

Desarrollando la expresión cuadrática, α tiene la forma funcional con respecto a la temperatura reducida dada por:

$$\alpha = 1 + X(Tr - 1) + Y(Tr^{1/2} - 1)$$

donde; X y Y son parámetros que dependen de la sustancia en cuestión. De tal manera que los parámetros X y Y se pueden relacionar con el parámetro k_{α} de la ecuación (I.4.9) mediante las expresiones:

$$X = k_{\alpha}^2$$

$$Y = -2 k_{\alpha} (k_{\alpha} + 1)$$

Gibbons y Laughton (GL) calculan de manera independiente para cada sustancia los valores de X y Y mediante un procedimiento de mínimos cuadrados vía el cálculo de la presión de vapor. La tabla 2 muestra las constantes X y Y para 12 sustancias tanto polares como no-polares, también en esta tabla se comparan los resultados con la ecuación original de Redlich-Kwong-Soave (RKS).

TABLA 2

SUSTANCIA	X	Y	GL % error	RKS % error
H ₂	-0.590	0.884	0.8	50.1
HCl	0.007	-1.468	0.8	2.3
H ₂ O	0.165	-2.456	0.5	14.1
CH ₃ -OH	-0.444	-2.112	1.1	13.9
Antraceno	-1.863	0.528	0.5	23.2
CO ₂	0.196	-2.102	0.2	0.5
C ₆ H ₆	0.728	-3.048	0.9	1.2
CH ₄	-0.070	-0.907	0.4	1.6
n-C ₅ H ₁₂	0.567	-2.895	0.7	1.6
n-C ₆ H ₁₄	0.900	-4.012	1.2	2.7
CS ₂	0.112	-1.566	1.3	10.3
C ₂ H ₆	0.262	-1.810	0.5	1.4

Como puede apreciarse la mejoría en la predicción de la presión de vapor es evidente, comparada con la ecuación de Soave.

Los resultados obtenidos por Gibbons y Laughton muestran que esta metodología se puede aplicar para una gran variedad de sustancias tanto polares como no polares incluyendo virtualmente algunos ácidos. Para el cálculo del equilibrio entre fases de mezclas, utilizan las reglas de mezclado originales de Soave para a y b , y no requieren ninguna regla especial para los parámetros X y Y .

$$a = \sum_{i,j} x_i x_j a_{i,j}$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

$$a_{i,j} = (a_i \alpha_i a_j \alpha_j)^{1/2} (1 - k_{i,j})$$

Como comentario final de este capítulo, es necesario hacer hincapié en que la utilización adecuada de las ecuaciones de estado de Soave y de Peng-Robinson, con sus respectivas modificaciones, requiere de ajustar los parámetros característicos de estas ecuaciones para aquellos fluidos no considerados en las correlaciones propuestas por los respectivos autores. El cálculo de estos parámetros se desarrollará en el capítulo siguiente.

CAPÍTULO II

EL EQUILIBRIO ENTRE FASES DE FLUIDOS PUROS

En este capítulo se describirán los algoritmos matemáticos que se utilizarán en la estimación de los parámetros característicos para las ecuaciones de estado de Soave y de Peng-Robinson, para fluidos polares. Es común notar en la literatura diferencias en los valores de las propiedades críticas (T_c , P_c , V_c , factor acéntrico w) de una sustancia en particular, este hecho se refleja, por consiguiente, en los valores de los parámetros característicos.

No existe un criterio generalizado respecto a la elección de los valores más probables de las propiedades críticas, solo en algunos casos los autores proporcionan esta información. En este aspecto, la compilación quizás más completa de las propiedades críticas es la proporcionada por Reid, Prausnitz y Sherwood^[7], que para efectos prácticos, este banco de datos es el más utilizado.

Recientemente, D. Ambrose^[10] llevó a cabo una revisión exhaustiva de estas propiedades. Desde el punto de vista experimen-

tal se muestran diferencias notables en los valores de estos parámetros con respecto al banco de datos de Prausnitz. En este trabajo se utilizaron ambos bancos de datos, indicándose en cada caso la fuente de estos parámetros.

Este capítulo está estructurado de la siguiente manera: en la primera parte se describe el algoritmo matemático que se utilizó para la determinación del equilibrio entre fases para sustancias puras. Posteriormente se describe el algoritmo que permite estimar los parámetros característicos de las ecuaciones de estado de Soave y de Peng-Robinson.

II.1 ALGORITMO MATEMATICO PARA EL CALCULO DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

Bajo ciertas condiciones de presión y temperatura en un sistema coexisten en equilibrio la fase líquida y la fase vapor. Las isothermas descritas en un espacio termodinámico P-v con temperatura menor que la temperatura crítica, deberán pasar por los puntos de saturación de este espacio generándose la envolvente de equilibrio líquido-vapor. En cualquier punto de esta envolvente se deberán cumplir las siguientes condiciones de equilibrio:

_ La temperatura de ambas fases deberá ser la misma, de no cumplirse ésto existiría un gradiente de temperatura que se manifestaría como un flujo de calor entre las fases.

_ La presión de la fase líquida y la del vapor deberán ser iguales, si ésto no se cumple, existirá una diferencia de presión lo cual desplazaría la frontera que separa a las dos fases.

_ Los potenciales químicos de las fases deberán ser iguales, si esta condición no se cumple, existirá una acumulación de materia en alguna de las fases.

Estas condiciones de equilibrio pueden expresarse matemáticamente de la manera siguiente:

$$T_L = T_g = T \quad (\text{II.1.1a})$$

$$P_L (T, V) = P_g (T, V) \quad (\text{II.1.1b})$$

$$\mu_L (T, V) = \mu_g (T, V) \quad (\text{II.1.1c})$$

donde el subíndice L denota fase líquida y el subíndice g denota fase vapor.

Por definición la energía libre de Helmholtz se expresa como:

$$dA = -P dV - S dT$$

como se está considerando una isoterma, la temperatura es constante, por tanto, la relación anterior puede expresarse como:

$$A = -p dV$$

Por otro lado, el potencial químico μ por mol, es la energía libre de Gibbs y ésta tiene la forma:

$$G = A - V \left[\frac{\delta A}{\delta V} \right]_T$$

entonces se puede expresar al potencial químico como una función

de la energía libre de Helmholtz como:

$$\mu = A - V \left[\frac{\delta A}{\delta v} \right]_T$$

y de acuerdo con la condición de equilibrio (II.1.1c) se tiene:

$$A_L - A_L \left[\frac{\delta A}{\delta v} \right]_T = A_G - v_G \left[\frac{\delta A}{\delta v} \right]_T$$

por definición se tiene:

$$- \left[\frac{\delta A}{\delta v} \right]_T = P$$

entonces:

$$A_L - v_L P = A_G - v_G P$$

La presión de la fase líquida y la del vapor están en equilibrio, esto es, la presión de ambas fases deberá ser la misma; $P = P_F$ por tanto la relación última queda como:

$$P_F = \frac{A_G - A_L}{V_G - V_L} \quad (\text{II.1.2})$$

La ecuación anterior permite calcular la presión que resulta de la energía libre de Helmholtz cuando se conocen los volúmenes del líquido y del vapor, por tanto, el sistema de ecuaciones denotadas por (II.1.1), permiten calcular el equilibrio líquido vapor para una temperatura dada, ajustando la presión de saturación P con la presión de equilibrio P_E . El procedimiento matemático que se sigue se describe a continuación:

i) Para una isoterma dada y una presión inicial P_0 sugerida, se calculan los volúmenes de saturación v_L y v_G a partir de la ecuación de estado.

ii) Se calcula la energía libre de Helmholtz (referida en el apéndice 3) para las dos fases A_L y A_G .

iii) A partir de estos resultados y de la relación (II.1.2) se obtiene la presión de equilibrio P_E , la cual se compara con la P_0 inicial.

Dado que existe un número infinito de soluciones para el equilibrio dadas por la línea $P = P_E$, (figura 5), se presentan en este momento dos casos:

- En el primer caso; si las presiones son iguales $P_0 = P_E$, la presión sugerida es la correcta y el equilibrio está resuelto para esa temperatura (figura 5).

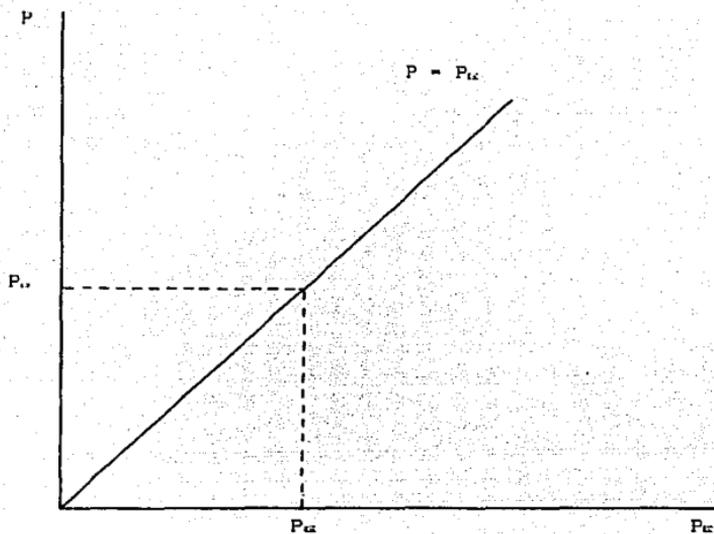


figura 5

Para completar los puntos de la envolvente se barre el intervalo de temperaturas del sistema.

- El segundo caso se presenta cuando la presión inicial P_0 , no coincide con la de equilibrio P_c , por lo que el proceso se hace iterativo. Se incrementa entonces la presión inicial en ΔP :

$$P_1 = P_0 + \Delta P$$

con la cual, se calculan nuevamente los volúmenes v_L y v_G , así

como la energía libre de Helmholtz para el líquido y el gas, referidos en los puntos i y ii respectivamente, a partir de estos valores se obtiene un nuevo valor para la presión, dado por P_{E1} , (figura 6).

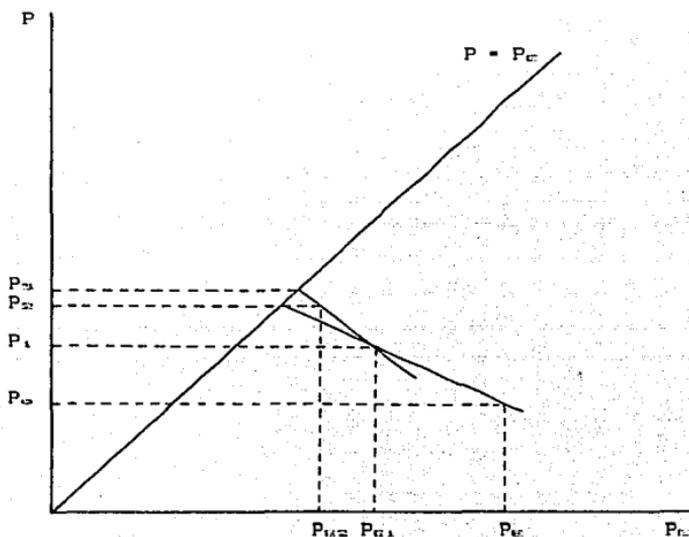
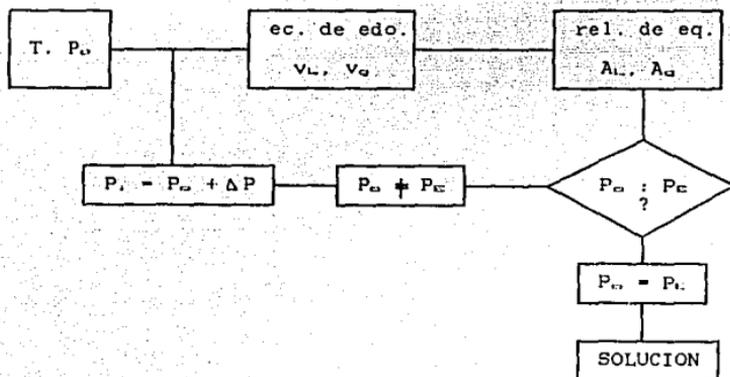


figura 6

Con estos dos valores (P_E y P_{E1}) se traza una recta la cual se interseca con la línea de equilibrio. El punto de intersección da un nuevo valor de presión P_2 , que es un valor muy próximo a la presión de equilibrio, a partir de éste se calcula el valor de equilibrio correspondiente P_{E2} , siguiendo el algoritmo ya descrito. Con este punto (P_{E2}) y el inmediato anterior (P_{E1}) se

traza una nueva línea con objeto de intersectar la de equilibrio, con lo cual se obtiene un punto P_2 , que es aún más próximo al valor real de equilibrio, el proceso se repite hasta lograr la autoconsistencia, esto es, hasta que $P_i = P_e$. Para completar la envolvente de equilibrio se barre el intervalo de temperaturas del sistema. Dada la versatilidad de este procedimiento mediante tres o cuatro iteraciones, es posible calcular el equilibrio líquido-vapor de una manera relativamente rápida.

De manera gráfica el algoritmo matemático se puede representar de la siguiente manera:



Para estar en condiciones de utilizar el algoritmo descrito anteriormente es necesario calcular la energía libre de Helmholtz para las ecuaciones de estado de Soave y de Peng-Robinson. En el apéndice 2 se deducen estas expresiones.

II.2 CALCULO DE LOS PARAMETROS CARACTERISTICOS
DE LAS ECUACIONES DE ESTADO DE SOAVE Y DE PENG-ROBINSON

A continuación se describe el algoritmo que se utilizó para calcular los parámetros característicos de las ecuaciones de estado de Soave y de Peng-Robinson. El punto de partida es la propia ecuación de estado y la diferencia de la energía libre de Helmholtz entre ambas fases, esto es, para la ecuación de Soave:

$$Z = \frac{Z}{Z - B} - \frac{y B}{v + B} \quad (\text{II.2.1})$$

y para la ecuación de Peng-Robinson:

$$Z = \frac{Z}{Z - B} - \frac{y B Z}{Z^2 + 2BZ - B^2} \quad (\text{II.2.2})$$

La energía libre de Helmholtz para Soave y Peng-Robinson es respectivamente:

$$\frac{A_L - A_G}{R T} = y \ln \frac{Z_L (Z_G + B)}{Z_G (Z_L + B)} + \ln \frac{Z_G - B}{Z_L - B} \quad (\text{II.2.3})$$

$$\frac{A_L - A_G}{R T} = \ln \frac{(Z_G - B)}{(Z_L - B)} + \frac{y_c \alpha(T_r)}{2 \sqrt{2}} \left[\ln \frac{Z_L + B (1 - \sqrt{2})}{Z_L + B (1 + \sqrt{2})} - \ln \frac{Z_G + B (1 - \sqrt{2})}{Z_G + B (1 + \sqrt{2})} \right] \quad (\text{II.2.4})$$

Como se había visto en el capítulo I:

$$y = y_e \alpha(\text{Tr}) / \text{Tr}$$

por tanto, las ecuaciones (II.2.1) y (II.2.2) tienen la siguiente forma:

$$Z = Z_{\text{vap}} - \alpha(\text{T}) Z_{\text{atrac}} \quad (\text{II.2.5})$$

Entonces las ecuaciones (II.2.3) y (II.2.4) quedan como:

$$\frac{A_L - A_G}{RT} = A_{\text{vap}} - \alpha(\text{Tr}) A_{\text{atrac}} \quad (\text{II.2.6})$$

Según la relación del equilibrio entre fases dada por la ecuación (II.1.2):

$$\frac{A_L - A_G}{RT} = P_E \left(\frac{v_G - v_L}{RT} \right) = Z_E^G - Z_E^L \quad (\text{II.2.7})$$

Sustituyendo la expresión (II.2.6) en la (II.2.7) se tiene que:

$$\alpha(\text{Tr}) = \frac{A_{\text{vap}} + Z_E^L - Z_E^G}{A_{\text{atrac}}} \quad (\text{II.2.8})$$

La ecuación anterior permite calcular la función $\alpha(\text{Tr})$ si se conoce la presión de vapor en función de la temperatura.

El procedimiento matemático que se sigue para el cálculo de $\alpha(\text{Tr})$ es el que a continuación se detalla:

i) Para una presión de saturación inicial P_0 y su correspondiente temperatura se calcula Z_L y Z_U tomando como valor inicial $\alpha(\text{Tr}) = 1$.

ii) Los valores calculados de Z_L y Z_U se substituyen en la expresión (II.2.8) para estimar un nuevo valor de $\alpha(\text{Tr})$.

iii) Posteriormente se repite el procedimiento descrito en los puntos (i) e (ii) con el nuevo valor de $\alpha(\text{Tr})$, tomando como criterio:

$$| \alpha(\text{Tr})_n - \alpha(\text{Tr})_{n-1} | < \epsilon$$

iv) Los valores de $\alpha(\text{Tr})$ obtenidos mediante este procedimiento para una sustancia y para cada temperatura se muestran en las tablas (3.a, ..., g). En general se observó que en una o dos iteraciones se obtenía el valor de $\alpha(\text{Tr})$ apropiado para cada temperatura.

v) Se toma la expresión general de la función $\alpha(\text{Tr})$ propuesta por M. Mathias:

$$\alpha(\text{Tr})^{1/2} = 1 + k_0(1 - \text{Tr}^{1/2}) - k_1(1 - \text{Tr})(0.7 - \text{Tr})$$

vi) Por un procedimiento de mínimos cuadrados se estimaron los parámetros k_0 y k_1 .

El algoritmo descrito anteriormente es general en el sentido de que puede ser aplicado a cualquier ecuación de estado cúbica en el volumen, cuando se conoce ésta y la energía libre de Helmholtz asociada a dicha ecuación de estado.

En el siguiente capítulo se abordará el equilibrio entre fases de sistemas multicomponentes en los cuales uno o más de los componentes pueden ser polares o no-polares.

TABLA (3.a)

CALCULO DEL PARAMETRO ALFA DE LA ECUACION DE ESTADO
DE SOAVE

Sustancia: Agua

T	P	P(cal)	VL	VG
TC - 647.300	PC - 217.600	VC - 56.000	W - .344	
628.595	174.245	174.245	50.658	159.230
609.890	138.338	138.338	43.579	226.927
572.480	84.180	84.180	36.516	418.660
553.775	64.196	64.196	34.348	563.977
497.660	25.129	25.129	30.084	1460.852
460.250	11.703	11.703	28.245	3043.066
452.998	9.888	9.888	27.938	3570.610
422.840	4.677	4.677	26.852	7047.114
373.150	1.000	1.000	25.454	29088.245
366.725	.789	.789	25.299	36211.786
348.020	.377	.377	24.883	71993.422
343.152	.308	.308	24.791	86948.776

Valor promedio de la desviación en la presión

Dp - .002 %

No	TR	ALFA	POLAR
1	.9711030	1.0162854	.0017253
2	.9422061	1.0320415	.0027030
3	.8844122	1.0627179	.0031265
4	.8555152	1.0779331	.0028443
6	.7688243	1.1242463	.0010243
7	.7110304	1.1561457	-.0006896
8	.6998270	1.1628526	-.0006549
9	.6532365	1.1889385	-.0029062
11	.5764715	1.2336526	-.0071846
12	.5665457	1.2397060	-.0076987
13	.5376487	1.2571019	-.0097574
14	.5301282	1.2613483	-.0106593

Salida por variación débil de los parámetros

No. Iter - 6 S - .0016702 K1 - .0400320

TABLA (3.b)

Sustancia: Etanol

TC - 516.200	PC - 63.000	VC - 167.000	W - .635	
T	P	P(cal)	VL	VG
500.714	47.479	47.479	132.226	491.758
485.228	35.391	35.391	112.760	752.169
469.742	26.015	26.015	101.698	1099.400
454.256	18.796	18.796	94.250	1585.851
438.770	13.298	13.298	88.783	2290.924
407.798	6.139	6.139	81.146	4983.607
392.312	3.963	3.963	78.336	7622.891
376.826	2.453	2.452	75.969	11977.501
363.147	1.558	1.558	74.209	18167.731
361.340	1.443	1.443	73.943	19515.444
345.854	.801	.801	72.186	33674.864
343.149	.713	.713	71.886	37511.088
330.368	.414	.414	70.646	62190.903
323.150	.291	.291	69.956	86578.966

Valor promedio de la desviación en la presión

Dp - .001 %

No	TR	ALFA	POLAR
1	.9700000	1.0251052	.0038326
2	.9400000	1.0492657	.0063888
3	.9100000	1.0726922	.0078635
4	.8800000	1.0955871	.0084416
5	.8500000	1.1181412	.0082952
6	.7900000	1.1629066	.0064244
7	.7600000	1.1854169	.0049520
8	.7300000	1.2081772	.0032515
9	.7035006	1.2274115	.0004577
10	.7000000	1.2312785	.0013839
11	.6700000	1.2548288	-.0005756
12	.6647598	1.2595235	-.0003950
13	.6400000	1.2789204	-.0025717
14	.6260170	1.2918270	-.0020332

Salida por variación débil de los parámetros

No. Iter - 2 S - .0001628 K1 - .1640142

TABLA (3.c)

Sustancia: Dimetil Eter

TC - 400.000	PC - 53.000	VC - 178.000	W - .192	
T	P	P(cal)	VL	VG
393.150	46.020	46.020	139.192	347.656
373.150	32.134	32.134	108.282	610.580
353.150	22.137	22.137	94.916	958.626
333.150	14.419	14.419	86.113	1528.021
313.150	8.882	8.882	79.900	2499.923
293.150	5.142	5.142	75.284	4252.696
280.000	3.425	3.425	72.795	6256.400
273.150	2.517	2.517	71.221	8432.857
260.700	1.681	1.681	69.587	12088.685
256.400	1.412	1.412	68.963	14151.536
252.100	1.179	1.179	68.367	16667.803
248.300	1.000	1.000	67.864	19355.784
247.800	.978	.978	67.798	19758.362
243.500	.805	.805	67.252	23581.982
239.200	.658	.658	66.730	28349.211

Valor promedio de la desviación en la presión

Dp - .000 %

No	TR	ALFA	POLAR
1	.9828750	1.0114025	.0047186
2	.9328750	1.0326096	.0060700
3	.8828750	1.0506510	.0037160
4	.8328750	1.0708199	.0029035
5	.7828750	1.0915534	.0020156
6	.7328750	1.1120797	.0002184
7	.7000000	1.1260749	-.0008816
8	.6828750	1.14116854	.0067252
9	.6517500	1.1504642	.0006956
10	.6410000	1.1559221	.0009571
11	.6302500	1.1613877	.0011826
12	.6207500	1.1661817	.0013084
13	.6195000	1.1668601	.0013700
14	.6087500	1.1723384	.0015171
15	.5980000	1.1778222	.0016226

Salida por variación débil de los parámetros

No. Iter - 2 S - .0001463 K1 - -.0132345

TABLA (3.d)

Sustancia: Anilina

TC -	699.000	PC -	52.400	VC -	274.000	W -	.382
T	P	P(cal)	VL	VG			
683.273	43.835	43.835	236.430	660.528			
667.545	36.489	36.489	205.240	895.679			
651.818	30.193	30.193	186.507	1165.423			
620.363	20.213	20.213	163.445	1892.938			
604.635	16.312	16.312	155.552	2400.318			
588.908	13.020	13.020	149.073	3051.313			
557.453	7.974	7.974	138.955	5028.858			
541.725	6.097	6.097	134.897	6554.722			
525.997	4.578	4.578	131.330	8660.128			
494.543	2.421	2.421	125.333	15914.693			
478.815	1.697	1.697	122.785	21998.430			
463.088	1.155	1.155	120.481	31250.631			
431.633	.484	.484	116.475	69557.700			
415.905	.295	.295	114.723	109946.881			

Valor promedio de la desviación en la presión

Dp = .001 %

No	TR	ALFA	POLAR
1	.9775000	1.0137094	.0017725
2	.9550000	1.0270290	.0030171
3	.9325000	1.0400419	.0038119
4	.8875000	1.0654762	.0043595
5	.8650000	1.0780473	.0042505
6	.8425000	1.0906117	.0039689
7	.7975000	1.1159480	.0030878
8	.7750000	1.1288146	.0025682
9	.7525000	1.1418627	.0020344
10	.7075000	1.1686061	.0009904
11	.6850000	1.1823274	.0004866
12	.6625000	1.1962897	-.0000118
13	.6175000	1.2249879	-.0000915
14	.5950000	1.2397481	-.0014760

Salida por variación débil de los parámetros

No. Iter = 2 S = .0000792 K1 = .0580831

TABLA (3.e)

CALCULO DEL PARAMETRO ALFA DE LA ECUACION DE ESTADO
DE PENG-ROBINSON

Sustancia: Metanol

TC - 512.580	PC - 79.900	VC - 118.000	W - .565	
T	P	P(cal)	VL	VG
497.222	61.005	61.004	93.693	359.803
481.844	46.078	46.078	79.434	549.714
451.088	25.146	25.146	66.018	1145.748
435.710	18.047	18.047	62.097	1640.571
404.954	8.606	8.606	56.672	3482.985
373.150	3.484	3.484	52.955	8349.630
356.828	2.030	2.030	51.480	13704.860
353.150	1.796	1.796	51.198	15326.344
341.553	1.162	1.162	50.306	22919.682
337.867	1.007	1.007	50.043	26164.039
336.934	.970	.970	49.979	27065.399
333.964	.862	.862	49.778	30200.375

Valor promedio de la desviación en la presión

Dp = .002 %

No	TR	ALFA	POLAR
1	.9700378	1.0198139	.0021546
2	.9400367	1.0391290	.0035121
3	.8800343	1.0769268	.0045134
4	.8500332	1.0956665	.0043843
5	.7900308	1.1333255	.0032788
6	.7279839	1.1726767	.0009626
7	.6961411	1.1936155	-.0001729
8	.6889656	1.1976791	-.0011528
9	.6663409	1.2132448	-.0016641
10	.6591498	1.2179967	-.0020791
11	.6573296	1.2191847	-.0022035
12	.6515354	1.2229926	-.0025851

Salida por variación débil de los parámetros

No. Iter = 8 S = .0002195 K1 = .0066146

TABLA (3.g)

Sustancia: Etanol

TC	PC	VC	W	
513.920	60.680	167.000	.644	
T	P	P(cal)	VL	VG
500.714	47.479	47.479	126.020	456.519
485.228	35.391	35.391	105.232	718.094
469.742	26.015	26.015	94.050	1065.216
454.256	18.796	18.796	86.739	1551.219
438.770	13.298	13.298	81.483	2255.679
423.284	9.173	9.173	77.477	3310.663
407.798	6.139	6.139	74.301	4946.766
392.312	3.963	3.963	71.708	7585.060
376.826	2.453	2.452	69.544	11977.502
363.147	1.558	1.558	67.949	18167.731
361.340	1.443	1.443	67.709	19515.444
351.440	1.000	1.000	66.680	27395.881
345.854	.801	.801	66.130	33674.864
343.149	.713	.713	65.862	37511.088
330.368	.414	.414	64.757	62190.903

Valor promedio de la desviación en la presión

Dp - .001 %

No	TR	ALFA	POLAR
1	.9743034	1.0191340	.0026720
2	.9441703	1.0404448	.0043997
3	.9140372	1.0613279	.0053846
4	.8839041	1.0819195	.0057471
5	.8537710	1.1023590	.0056097
6	.8236379	1.1227789	.0050863
7	.7935048	1.1433060	.0042834
8	.7633717	1.1640535	.0032918
9	.7332386	1.1851202	.0021859
10	.7066217	1.2029510	.0000494
11	.7031055	1.2065780	.0010108
12	.6838418	1.2203363	.0000451
13	.6729724	1.2285170	-.0001736
14	.6677090	1.2329107	.0001282
15	.6428394	1.2510191	-.0013187

Salida por variación débil de los parámetros

No. Iter - 2 S - .0000943 K1 - .0947047

CAPITULO III

EL EQUILIBRIO ENTRE FASES DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES

El cálculo del equilibrio entre fases de sistemas multicomponentes ocupa un lugar predominante en las aplicaciones tecnológicas de la termodinámica, el conocimiento de estos cálculos permite estudiar una gran variedad de operaciones unitarias que manejen fluidos. Hasta hace relativamente poco tiempo las ecuaciones de estado estaban restringidas al cálculo del equilibrio entre fases de sistemas no-polares. El método alternativo que se utiliza para sistemas polares es el de los modelos de solución.

Los modelos de solución han sido propuestos desde finales del siglo pasado y la literatura especializada en este sentido es abundante. Entre estos modelos podemos mencionar el de Margules, Van Laar, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, ASOG, etc. Todos estos modelos son aplicables a fluidos polares. Quizás la desventaja más importante de estos modelos en el cálculo del equilibrio entre fases, es que necesariamente se tiene que utilizar un modelo diferente para caracterizar la fase vapor. Más aún, es necesario introducir hipótesis suplementarias para extender su validez a presiones elevadas (corrección de Poynting)¹¹¹.

$$P_{oy} = \exp \left[\int_{p_i^c}^p \frac{v_i^c dp}{R T} \right]$$

donde, para un componente puro el superíndice s se refiere a la saturación y el superíndice c a la condensación.

Las condiciones del equilibrio entre fases para sistemas multicomponentes para ambos métodos, se pueden resumir como:

$$T_L = T^u \quad (\text{III.1.a})$$

$$P(T, v_L, x_i) = P(T, v_u, y_i) \quad (\text{III.1.b})$$

$$\mu_L(T, v_L, x_i) = \mu^u(T, v_u, y_i) \quad (\text{III.1.c})$$

con las contricciones:

$$\sum x_i = 1 \quad (\text{III.1.d})$$

$$\sum y_i = 1 \quad (\text{III.1.e})$$

En el caso particular cuando se utilizan modelos de solución la última condición es común expresarla como:

$$\theta_i P y_i = \tau_i f_i^L x_i P_{oy} \quad (\text{III.2})$$

donde θ_i es el coeficiente de fugacidad de la fase vapor, P es la

presión del sistema, y_i la fracción mol del componente i en la fase vapor, τ_i es el coeficiente de actividad del componente i , f_i^L es la fugacidad de referencia del componente i en el líquido, x_i es la fracción mol del componente i en la fase líquida y Poy es la corrección de Poynting.

Por el contrario si se utilizan las ecuaciones de estado la condición (III.1.c) se puede describir en términos de la fugacidad del componente i en la mezcla esto es:

$$f_i^L = f_i^0$$

o bien

$$\phi_i^L = \phi_i^0 \quad (\text{III.3})$$

En este trabajo, se aplicarán los recientes desarrollos para extender la aplicabilidad de las ecuaciones de estado a mezclas de fluidos polares.

III.1 LAS ECUACIONES DE ESTADO PARA SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Es un hecho bien conocido que, del conocimiento de las propiedades termodinámicas de las sustancias puras es posible, utilizando la teoría de 1-fluido, extender mediante una elección adecuada de las reglas de mezclado, la validez de la ecuación de estado al tratamiento de sistemas multicomponentes.

La extensión de las ecuaciones de estado de sustancias puras a mezclas, basadas en la teoría de 1-fluido de van der Waals, supone que la mezcla se comporta como un fluido hipotético cuyos parámetros característicos a y b obedecen a una regla de mezclado en particular. En este trabajo se seleccionaron reglas de mezclado cuadráticas en la composición para ambos parámetros, es decir:

$$a = \sum x_i x_j a_{i,j} \quad (\text{III.4.a})$$

$$b = \sum x_i x_j b_{i,j} \quad (\text{III.4.b})$$

para los parámetros de interacción $a_{i,j}$ y $b_{i,j}$ se utilizan las siguientes reglas de combinación:

$$a_{i,j} = [a_i a_j]^{1/2} (1 - k^{a_{i,j}}) \quad (\text{III.5.a})$$

$$b_{i,j} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - k^{b_{i,j}}) \quad (\text{III.5.b})$$

Los parámetros $k^{a_{i,j}}$ y $k^{b_{i,j}}$ dependen en general de la

temperatura y son característicos de la mezcla en estudio. Por otra parte, las reglas de mezclado (III.4) se aplican a cualesquiera de las ecuaciones de estado objeto de este trabajo.

Para aplicar las condiciones de equilibrio entre fases es necesario conocer las expresiones del coeficiente de fugacidad para las distintas ecuaciones de estado. Este cálculo se describe en el apéndice 4. De esta manera para el componente i , el coeficiente de fugacidad para la ecuación de Soave-Mathias-Gibbons, se expresa como:

$$\ln \phi_i = - \ln \frac{P(v-b)}{R T} + Z - 1 + \frac{a}{R T b} \ln \frac{v}{v+b} + \left[\frac{2}{R T b} \ln \frac{v}{v+b} \right] (a_m - \sum_k x_k a_{ik}) + \frac{1}{2} \left[(Z - 1) - \frac{a}{R T b} \ln \frac{v}{v+b} \right] (b_m - \sum_k x_k b_{ik}) \quad (\text{III.6})$$

y para la ecuación de Peng-Robinson, se tiene:

$$\ln \phi_i = - \ln \frac{P(v-b)}{R T} + \left[\frac{2}{2\sqrt{2}RTb} \ln \frac{v+b(1-\sqrt{2})}{v+b(1+\sqrt{2})} \right] (a_m - \sum_k x_k a_{ik}) - \frac{1}{b} \left[Z - 1 - \frac{a}{2\sqrt{2}RTb} \ln \frac{v+b(1-\sqrt{2})}{v+b(1+\sqrt{2})} \right] (b_m - 2\sum_k x_k b_{ik}) \quad (\text{III.7})$$

Las ecuaciones (III.1.a,b) y (III.3) forman un sistema de ecuaciones no lineales. La solución depende de las condiciones a la frontera que se propongan para su solución, esto es; flash isotérmico, isobárico, etc. y la única información adicional que se requiere es acerca de los parámetros de interacción. Sobre este aspecto tratará la siguiente sección.

III.2 ESTIMACION DE LOS PARAMETROS DE INTERACCION

$a_{i,j}$ y $b_{i,j}$

Las reglas de mezclado descritas por (III.4) son extremadamente sensibles a la elección de las reglas de combinación seleccionadas para $a_{i,j}$ y $b_{i,j}$, esta elección ha sido objeto de innumerables estudios y por lo general para el parámetro $a_{i,j}$ se toma aquella propuesta por Lorentz:

$$a_{i,j} = [a_i a_j]^{1/2} (1 - k^{a_{i,j}})$$

donde el parámetro $k^{a_{i,j}}$ es característico de la mezcla ij . Para el caso de fluidos polares este parámetro depende fuertemente de la temperatura.

Para el parámetro $b_{i,j}$ se elige la media aritmética expresada por:

$$b_{i,j} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - k^{b_{i,j}})$$

Se ha demostrado que para una gran variedad de mezclas el parámetro $k^{b_{i,j}}$ es cero y la regla de mezclado para b se reduce a una regla de mezclado lineal en la composición:

$$b = \sum x_i b_i$$

Para mezclas en las cuales alguno de los componentes es polar, el parámetro k^{12} , depende de la temperatura.

En este trabajo para la estimación de los parámetros k^{12} y k^{21} se utilizó el modelo propuesto por J. Schwartzentruber, L. Ponce y H. Renon.^[12] Este modelo consiste en empatar la energía libre de Gibbs de exceso calculada mediante alguna ecuación de estado, y aquella calculada con algún modelo de solución, tal como: (UNIFAC, UNIQUAC, NRLT, WILSON, ...), de esta manera el resultado que se obtiene para la ecuación de Soave es:

$$\frac{a_{12}}{RT} = y_1 y_2 \frac{(1 - A_1) b_2 F_1 - (1 - A_2) b_1 F_2}{A_2 (1 - A_1) y_1 - A_1 (1 - A_2) y_2} \quad (\text{III.8})$$

y:

$$b_{12} = \frac{b_1 y_1 A_2 F_2 - b_2 y_2 A_1 F_1}{A_2 (1 - A_1) y_1 - A_1 (1 - A_2) y_2} \quad (\text{III.9})$$

donde:

$$y_1 = \frac{a_1}{RT b_1} \quad \text{y} \quad A_1 = y_1 \ln \frac{\delta_1 + 1}{\delta_1}$$

$$F_1 = \frac{1}{2} \left[\ln \frac{\delta_1 - 1}{\delta_1 + 1} + \ln \frac{b_1}{b_2} + A_1 - A_2 + 2 - \ln \tau_1 \right]$$

En se calcula intercambiando los índices 1 y 2. δ_1 es la solución de la ecuación de 2° grado que se obtiene cuando $P = 0$; esto es, la solución para $v_L = \delta b$:

$$\delta = -\frac{1}{2} \{ 1 - y(\text{Tr}) + Q(y) \} = 0$$

donde:

$$Q(y) = (y^2 - 6y + 1)^{1/2}$$

Como puede observarse las ecuaciones (III.8 y 9) son generales, esto es, del conocimiento de los coeficientes de actividad a dilución infinita ($\tau_{1,2}^\infty$) se puede estimar $a_{1,2}/RT$ y $b_{1,2}$.

Para la ecuación de Peng-Robinson R Cabrales¹³³ obtiene expresiones similares:

$$\frac{a_{1,2}}{RT} = \frac{y_1 y_2 \{ -b_{22} C_1 (\lambda_1 + 2) + b_{11} C_2 (\lambda_2 + 2) \}}{-\lambda_2 y_1 (\lambda_1 + 2) + \lambda_1 y_2 (\lambda_2 + 2)} \quad (\text{III.10})$$

$$b_{1,2} = \frac{y_1 b_{11} \lambda_2 C_2 - y_2 b_{22} \lambda_1 C_1}{-\lambda_2 y_1 (\lambda_1 + 2) + \lambda_1 y_2 (\lambda_2 + 2)} \quad (\text{III.11})$$

C_2 , se calcula intercambiando los subíndices 1 y 2. δ_i es la solución de la ecuación de estado para $P = 0$; esto es, $v_L = \delta b_i$, dando como resultado:

Los coeficientes de actividad a dilución infinita se pueden estimar mediante algún modelo de solución o bien, se pueden tomar los valores experimentales directamente. En base a las expresiones (III.8), (III.9), (III.10) y (III.11) se pueden calcular los parámetros de interacción $k_{i,j}$ mediante:

$$k_{i,j}^a = 1 - \frac{a_{i,j}}{(a_i a_j)^{1/2}}$$

y:

$$k_{i,j}^b = 1 - \frac{2b_{i,j}}{(b_i + b_j)}$$

En el siguiente capítulo, se presentan los resultados del cálculo del equilibrio entre fases de mezclas polares, aplicando la metodología anteriormente mencionada.

C A P I T U L O I V

ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La contribución quizás más valiosa de esta tesis, es que permitió crear una infraestructura en el cálculo de propiedades termodinámicas y del equilibrio entre fases de sistemas multicomponentes, en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Esto es, se dispone de métodos, bases de datos y programas de cómputo que permiten un estudio sistemático de las propiedades termofísicas relevantes en los procesos industriales.

Los resultados que se presentan en este capítulo corresponden a 10 mezclas binarias cuyos componentes en la mayoría de los casos son polares. Previamente se calcularon los parámetros característicos de las ecuaciones de estado utilizadas, en particular el parámetro polar. En la siguiente sección se resumen los resultados obtenidos de este estudio.

IV.1 SUSTANCIAS PURAS

La aplicación del algoritmo matemático para calcular el parámetro polar para las ecuaciones de estado de Soave-Mathias y de Peng-Robinson-Vera y las constantes X y Y de la ecuación de Gibbons, es ilustrado en las tablas (IV.1, 2 y 3).

Se observó en general, que la estimación del parámetro polar es sensible a los valores empleados para las propiedades críticas. Por tanto, para aplicar de una manera consistente las ecuaciones de estado es importante tener cuidado en el uso de los bancos de constantes físicas que se utilizan para la correlación de los parámetros característicos de una ecuación de estado. Sólo en unos cuantos artículos los autores indican el banco de constantes que han utilizado para sus correlaciones.

La tabla (IV.1) resume los parámetros polares para la ecuación de Soave utilizando el banco de constantes críticas de Prausnitz y la tabla (IV.2) resume los parámetros polares para la ecuación de Peng-Robinson utilizando el banco de constantes críticas de D. Ambrose de las sustancias que intervienen en las mezclas consideradas en el cálculo del equilibrio líquido vapor. En cambio las tablas (IV.3a y b) resumen los valores de los parámetros X y Y para la ecuación de estado de Soave-Gibbons utilizando tanto el banco de constantes críticas de Ambrose como el de Prausnitz. Como puede observarse en ambas tablas existen grandes diferencias entre los valores de ambas constantes.

Por último, en el apéndice 2 se ilustra los coeficientes característicos de la ecuación de Antoine generalizada empleados en el cálculo de la presión de vapor que se utilizó para generar los parámetros referidos anteriormente.

TABLA (IV.1)

Cálculo del parámetro polar para la ecuación de Soave - Mathias utilizando constantes críticas del banco de datos de Prausnitz.

PARAMETRO POLAR, ECUACION DE ESTADO DE SOAVE - MATHIAS					
SUSTANCIA	Tc °K	Pc kPa	w	PARAMETRO POLAR *CAL.	**SPR
n-Heptano	540.2	2735.775	0.351	-0.06822	0.06894
o-Xileno	630.2	3728.760	0.314	-0.06279	---
MeOH	512.6	8095.868	0.559	-0.00716	0.16870
EtOH	516.2	6383.475	0.635	0.16401	0.08745 **0.10060
Agua	647.3	22048.320	0.344	0.04003	0.14220 **0.12770
Acetona	508.1	4701.480	0.309	-0.08008	0.11510
Cloroformo	563.4	5471.550	0.216	-0.02912	---
Benceno	562.1	4893.997	0.212	-0.02932	0.02709
Acetonitrilo	548.0	4833.202	0.321	-0.01364	0.18630
Isopropanol	508.3	4762.275	0.724	-0.63031	0.06409
Anilina	699.0	5309.430	0.382	-0.05716	0.08335

*Calculado mediante el algoritmo propuesto.

**Tomado del artículo de: Schwartzentruber, Ponce y Renon¹⁹⁷³.

**Tomados del artículo de: P. M. Mathias¹⁹⁷³.

TABLA (IV.2)

Cálculo del parámetro polar para la ecuación de Peng - Robinson utilizando el banco de datos de D. Ambrose.

PARAMETRO POLAR, ECUACION DE ESTADO DE PENG - ROBINSON					
SUSTANCIA	T_c °K	P_c kPa	w	PARAMETRO POLAR *CAL.	**VERA
n-Heptano	540.10	2735.75	0.35022	0.00000	-0.04648
o-Xileno	630.30	3730.00	0.31000	-0.02073	---
DME	400.10	5240.00	0.18909	-0.97410	-0.05717
MeOH	512.58	8095.79	0.56533	0.12978	0.16816
EtOH	513.92	6148.00	0.64439	0.07067	0.03374
Agua	647.29	22089.75	0.34380	0.03427	0.06635
Acetona	508.10	4696.00	0.30667	---	0.00888
Cloroformo	563.40	5471.55	0.21800	-0.02261	---
Benceno	562.16	4898.00	0.20929	0.00000	-0.07019
Acetonitrilo	545.50	4830.00	0.33710	-0.13384	0.13991
Isopropanol	508.40	4664.25	0.66372	---	-0.23264
Anilina	699.00	5310.00	0.38400	0.00016	---

*Calculado mediante el algoritmo propuesto.

**Tomado del artículo de: J. H. Vera²³.

TABLA (IV.3a)

Parámetros X y Y obtenidos a partir de la relación de Soave - Gibbons utilizando propiedades críticas de Prausnitz.

SUSTANCIA	T _c	P _c	w	GIBBONS	
				X	Y
Etileno	282.40	49.70	0.085	0.365104	-1.950995
Etano	305.40	48.20	0.098	-0.103796	-1.146692
Cloruro de vinilo	429.70	55.30	0.122	0.742747	-2.788305
Propileno	365.00	45.60	0.148	0.399078	-2.208116
1,3-Butadieno	425.00	42.70	0.195	0.401049	-2.395834
Oxido de etileno	469.00	71.00	0.200	0.658262	-2.855444
Benceno	562.10	48.30	0.212	0.493228	-2.624294
Ciclohexano	553.40	40.20	0.213	0.482323	-2.605482
1,1-Dicloroetano	523.00	50.00	0.248	1.939099	-5.294888
Amoniaco	405.60	111.30	0.250	0.402375	-2.584193
1,2-Butadieno	443.70	44.40	0.255	-0.180380	-1.530297
Estireno	647.00	39.40	0.257	1.434213	-4.426967
Tolueno	591.70	40.60	0.257	0.346077	-2.539452
1,2-Dicloroetano	561.00	53.00	0.286	-0.014231	-1.949265
n-Hexano	507.40	29.30	0.296	0.792878	-3.449360
Etilbenceno	617.10	35.60	0.301	0.534086	-3.012816
Acetaldehido	461.00	55.00	0.303	-0.535986	-1.062952
Acetona	508.10	46.40	0.309	0.482505	-2.927307
o-Xileno	630.20	36.80	0.314	0.372895	-2.750166
p-Xileno	616.20	34.70	0.324	-0.415671	-1.352439
m-Xileno	617.00	35.00	0.331	0.154446	-2.396649
Acetonitrilo	548.00	47.70	0.321	-0.312241	-1.500432
Agua	647.30	217.60	0.344	0.177797	-2.482313
n-Heptano	540.20	27.00	0.351	0.672669	-3.418452
n-Octano	568.80	24.50	0.394	0.377533	-3.048416
Metanol	512.60	79.90	0.559	-0.079067	-2.778518
1-Butanol	562.90	43.60	0.590	4.028406	--
1-Propanol	536.70	51.00	0.624	0.429730	-3.925522
Etanol	516.20	63.00	0.635	-0.063653	-3.058979
Isopropanol	508.30	47.00	0.724	3.073278	-8.857303

T_c = Temperatura crítica en grados Kelvin.

P_c = Presión crítica en Atmósferas.

w = Factor acéntrico.

TABLA (IV.3b)

Parámetros X y Y obtenidos a partir de la relación de Soave - Gibbons utilizando propiedades críticas de D. Ambrose.

SUSTANCIA	T _c	P _c	w	GIBBONS	
				X	Y
Etileno	282.40	49.70	0.085	0.335484	-1.900881
Etano	305.40	48.20	0.098	-0.070323	-1.205552
Propileno	365.00	45.60	0.148	0.426592	-2.257151
1,3-Butadieno	425.00	42.70	0.195	0.401049	-2.395834
Oxido de etileno	469.00	71.00	0.200	0.658262	-2.855643
Benceno	562.10	48.30	0.212	0.490855	-2.619727
Ciclohexano	553.40	40.20	0.213	0.504091	-2.642536
1,1-Dicloroetano	523.00	50.00	0.248	1.939099	-5.294888
Amoniaco	405.60	111.30	0.250	0.285314	-2.385058
Tolueno	591.70	40.60	0.257	0.412229	-2.653791
1,2-Dicloroetano	561.00	53.00	0.286	-0.014231	-1.949265
n-Hexano	507.40	29.30	0.296	0.651678	-3.288448
Etilbenceno	617.10	35.60	0.301	0.592357	-3.113363
Acetona	508.10	46.40	0.309	0.484457	-2.930585
o-Xileno	630.20	36.80	0.314	0.388452	-2.776434
p-Xileno	616.20	34.70	0.324	-0.380337	-1.414894
m-Xileno	617.00	35.00	0.331	0.181811	-2.445451
Acetonitrilo	548.00	47.70	0.321	-0.723201	-0.824385
Agua	647.30	217.60	0.344	0.154894	-2.444709
n-Heptano	540.20	27.00	0.351	0.687495	-3.442773
n-Octano	568.80	24.50	0.394	0.349760	-2.999299
Metanol	512.60	79.90	0.559	-0.057219	-2.816082
1-Butanol	562.90	43.60	0.590	4.036801	--
1-Propanol	536.70	51.00	0.624	0.448719	-3.957924
Etanol	516.20	63.00	0.635	-0.029604	-3.147620
Isopropanol	508.30	47.00	0.724	3.073278	-8.857303

T. = Temperatura crítica en grados Kelvin.

P. = Presión crítica en Atmósferas.

w = Factor acéntrico.

IV.2 MEZCLAS MULTICOMPONENTES

Para el cálculo del equilibrio entre fases de sistemas multicomponentes el punto de partida son las ecuaciones del equilibrio físico expresados por (III.1) y (III.3). Para la solución de este sistema de ecuaciones se elaboró un programa de cómputo para la determinación de las temperaturas y presiones de burbuja y rocío. Este programa está diseñado de tal manera que permite un estudio comparativo de las calidades predictivas de las ecuaciones de estado, permitiendo además ensayar diferentes reglas de mezclado.

En este trabajo se seleccionaron tanto para la ecuación de estado de Soave, como para la de Peng-Robinson, las reglas de mezclado dadas por las expresiones (III.4) y las reglas de combinación para los parámetros de interacción a_{ij} y b_{ij} dados por las ecuaciones (III.5).

El procedimiento que se diseñó para el cálculo del equilibrio entre fases, comprende una serie de programas de cómputo que permite enlazar los diferentes métodos descritos en los capítulos anteriores. Este procedimiento consiste en lo siguiente:

a) Se elaboró un programa de cómputo para la estimación de los coeficientes de actividad a dilución infinita utilizando el modelo de solución de Wilson y el modelo de contribución de grupos UNIFAC. A título de ejemplo, la tabla (IV.4) muestra un resultado

típico de este programa para el sistema n-heptano - o-xileno a diferentes temperaturas. La tabla (IV.5) resume los coeficientes de actividad a dilución infinita para los 10 sistemas que se consideraron en este estudio. En esta tabla se indica en cada caso su procedencia.

b) Se elaboró un programa de cómputo para la estimación de los parámetros de interacción a_{ij} y b_{ij} , tanto para la ecuación de Soave como para la ecuación de Peng-Robinson, dados por las ecuaciones (III.8.9) y (III.10.11) respectivamente. En las tablas (IV.6a y b) se muestra un resultado de esta estimación para el sistema n-heptano - o-xileno, utilizando ambas ecuaciones. Se resume en las tablas (IV.7a y b) el cálculo de los parámetros de interacción tanto calculados como experimentales para ambas ecuaciones.

c) Se determinó la presión de burbuja de 10 sistemas con la finalidad de llevar a cabo un estudio comparativo de las calidades predictivas de las ecuaciones de estado de Soave y Peng-Robinson. A manera de ejemplo, las tablas (IV.8a y b) muestran resultados que se obtuvieron para el sistema n-Heptano -o-Xileno a diferentes temperaturas. La tabla (IV.9) ilustra este estudio con la ecuación de estado de Soave-Mathias. Esta comparación se llevó a cabo de la siguiente manera:

Sistema: n-Heptano - o-Xileno.

El estudio de este sistema se hizo a tres temperaturas y pa-

ra las constantes características de la ecuación de estado de Soave se utilizaron las indicadas en la tabla (IV.1). Los resultados que aparecen en la columna Soave-Mathias, fueron generados utilizando para el cálculo de los parámetros de interacción los valores experimentales de los coeficientes de actividad a dilución infinita; en tanto los resultados que aparecen en la columna <trabajo> fueron generados utilizando el método de UNIFAC para el cálculo de los coeficientes de actividad. Ambos resultados son satisfactorios.

Sistema: Etanol - Agua.

Para este sistema se utilizaron tanto los parámetros característicos de la ecuación de estado de Soave-Mathias, como los parámetros de interacción que aparecen en la referencia [6].

Sistema: Acetona - Cloroformo.

Para este sistema se utilizó el banco de datos de Prausnitz para generar los parámetros polares. El cálculo de los parámetros de interacción se llevó a cabo utilizando valores experimentales de coeficientes de actividad a dilución infinita tomados de la referencia [16].

Sistemas: Metanol-Agua, Acetonitrilo-Benceno, Acetonitrilo-Anilina, Metanol-Anilina y Benceno-n-Heptano.

Las constantes críticas para estos sistemas se tomaron del banco de datos de Prausnitz. Tanto el parámetro polar como los parámetros de interacción fueron tomados de la referencia [12].

Sistema: Acetona - Isopropanol.

Las constantes críticas fueron tomadas del banco de datos de Prausnitz, el parámetro polar para ambas sustancias corresponde a los reportados en la referencia [12]. los parámetros de interacción fueron calculados utilizando los coeficientes de actividad a dilución infinita obtenidos éstos mediante el modelo UNIFAC.

TABLA (IV.4)

Coefficientes de actividad a dilución infinita
modelo de contribución de grupos UNIFAC.

Sistema: n-Heptano - o-Xileno

Num. Componentes = 2 Num. Grupos = 4

Matriz de grupos:

	R_i	Q_i
CH ₃	0.9011	0.848
CH ₂	0.6744	0.540
ACH	0.5313	0.400
ACCH ₃	1.2663	0.968

Matriz de componentes: V(NG,NCOMP)

	n-Heptano	o-Xileno
CH ₃	2.0	0.0
CH ₂	5.0	0.0
ACH	0.0	4.0
ACCH ₃	0.0	2.0

Matriz de interacción de grupos: A(NG,NG)

	CH ₃	CH ₂	ACH	ACCH ₃
CH ₃	0.00	0.00	61.13	76.50
CH ₂	0.00	0.00	61.13	76.50
ACH	-11.12	-11.12	0.00	167.00
ACCH ₃	-69.70	-69.70	-146.80	0.00

T [K]	GAMMA(1)	GAMMA(2)
348.10	1.39469	1.45335
358.10	1.38917	1.44113
368.10	1.38384	1.42974

TABLA (IV.5)

COEFICIENTES DE ACTIVIDAD A DILUCION INFINITA						
SISTEMA	T(K)	EXP		CAL		REF.
		τ_1^*	τ_2^*	τ_1^*	τ_2^*	
n-Heptano - o-Xileno	348.10	1.551	1.397	1.395	1.453*	14
	358.10	1.497	1.367	1.389	1.441	
	368.30	1.404	1.313	1.384	1.430	
DME - MeOH	313.15			2.648	2.954	15
	333.15			2.510	2.806	
	353.15			2.122	2.312	
EtOH - Agua	303.15			4.087	2.496	15
	323.15			4.964	2.521	
	343.15			5.587	2.538	
	363.15			5.966	2.473	
Acetona - Cloroforno	298.15	0.517	0.543			16
	308.32	0.406	0.497			
Benceno - Acetonitrilo	343.15	3.090	3.560	2.828	2.701*	17
MeOH - Agua	333.15			2.281	1.657*	
	338.15			2.284	1.663	
	348.15			2.289	1.675	
	373.15			2.295	1.698	
Acetona - Isopropanol	298.15			2.177	2.245*	
n-Heptano - Benceno	333.15	1.820	1.350			18
Acetonitrilo - Anilina	293.15	0.974	1.371			19
	343.15	0.880	1.388			
	393.15	1.042	1.470			
MeOH - Anilina	293.15	2.392	2.846			19
	338.15	2.203	2.774			
	385.15	1.981	2.612			

*Calculados mediante el modelo de contribución de grupos UNIFAC.

TABLA (IV.6a)

Parámetros de interacción para el sistema n-Heptano - o-Xileno calculados con la ecuación de Soave mediante el algoritmo de cálculo propuesto, utilizando gamma's que se calcularon con el modelo de contribución de grupos, UNIFAC.

Sistema: n-Heptano - o-Xileno

T [K]	GAMMA 1	GAMMA 2
348.10	1.39469	1.45335
358.10	1.38917	1.44113
368.30	1.38384	1.42974

Sustancia	T _c [K]	P _c [kPa]	w	POLAR
n-Heptano	540.20	2735.775	0.35100	-0.06822
o-Xileno	630.20	3728.760	0.31400	-0.06280

B(1) - 142.24060	SM(1) - 1.0104948
B(2) - 121.74842	SM(2) - .9569231
B(3) - 131.99451	SM(3) - .9837624

T	A1	A2	A12	B12
348.10	1570.089	1698.899	1590.790	128.868
358.10	1495.726	1623.249	1517.825	128.933
368.30	1424.861	1551.009	1448.018	128.989

T	K(A)	K(B)	K(Y)
348.10000	.2598190D-01	.2368898D-01	.5358857D-02
358.10000	.2590049D-01	.2319140D-01	.5782423D-02
368.30000	.2595162D-01	.2277166D-01	.6261627D-02

GAMMA: Coeficiente de actividad a dilución infinita

K(A) y K(B): Parámetros de interacción del componente A y B respectivamente.

TABLA (IV.6b)

Parámetros de interacción para el sistema n-Heptano - o-Xileno calculados con la ecuación de Peng-Robinson mediante el algoritmo de cálculo propuesto, utilizando gamma's obtenidas con el medelo de contribución de grupos, UNIFAC.

Sistema: n-Heptano - o-Xileno

	T	GAMMA 1	GAMMA 2	
	348.10	1.39469	1.45335	
	358.10	1.38917	1.44113	
	368.30	1.38384	1.42974	
Sustancia	T _c (K)	P _c (kPa)	Omega	P. Polar
n-Heptano	540.10	2735.750	0.35022	-0.04648
o-Xileno	630.30	3730.000	0.31000	-0.01277

B(1) = 127.69855	SM(1) = .8804524
B(2) = 109.30163	SM(2) = .8248265
B(3) = 118.50009	SM(3) = .8527009

T	A1	A2	A12	B12
348.10	1606.447	1710.637	1607.661	115.036
358.10	1534.005	1638.659	1538.159	115.103
368.30	1464.863	1569.792	1471.603	115.163

T	K(A)	K(B)	K(Y)
348.10	0.3019980D-01	0.2922963D-01	0.4013667D-02
358.10	0.2983998D-01	0.2866342D-01	0.4224923D-02
368.30	0.2955417D-01	0.2816077D-01	0.4446745D-02

GAMMA: Coeficiente de actividad a dilución infinita.

K(A) y K(B): Parámetros de interacción del componente A y B respectivamente.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA₇₉

Las siguientes tablas muestran los parámetros de interacción tanto experimentales como calculados.

TABLA (IV.7a)

PARAMETROS DE INTERACCION ECUACION DE SOAVE - MATHIAS

Sistema	T(K)	Parámetros de interacción				REF.
		Experimentales		Calculados		
		$k_{1,1}$	$k_{1,2}$	$k_{1,1}$	$k_{1,2}$	
n-Heptano - o-Xileno	348.10	-0.00672	-0.01028	0.02598	0.02369*	14
	358.10	-0.00529	-0.00808	0.02590	0.02319	
	368.30	-0.00335	-0.00387	0.02595	0.02277	
EtOH - Agua	303.15	0.00790	0.11409			6
	323.15	0.00790	0.11268			
	343.15	0.00790	0.11128			
	363.15	0.00790	0.10987			
Acetona - Cloroformo	298.15	-0.06177	-0.02491			16
MeOH - Agua	333.15	-0.03276	0.05140			12
	373.15	-0.02153	0.06101			
Benceno - Acetonitrilo	343.15	-0.06371	-0.15877			12
Acetona - 2-Propanol	298.15			0.04304	0.00839*	
Acetonitrilo - Anilina	293.15	0.02913	0.04392			12
	343.15	0.02322	0.04040			
	393.15	0.01882	0.03778			
MeOH - Anilina	293.15	-0.01728	-0.05300			12
	338.15	-0.00593	-0.05261			
	365.15	0.00309	-0.05231			
Benceno - n-Heptano	333.15	-0.10243	-0.11710			
	348.15	-0.11392	-0.13194			
	353.15	-0.11754	-0.13661			

TABLA (IV.7b)

SISTEMA	T °K	Parámetros de Interacción				REF.
		Experimentales		Calculados		
		$k^*_{1,1}$	$k^*_{1,2}$	$k^*_{1,1}$	$k^*_{1,2}$	
n-Heptano - o-Xileno	348.10	-0.00415	-0.01198	0.03019	0.02923*	14
	358.10	-0.00326	-0.00981	0.02984	0.02866	
	368.30	-0.00276	-0.00587	0.02955	0.02816	
DME / MeOH	333.15	0.03499	0.03758	0.03807	0.03527*	15
	353.15			0.00288	0.01206	
EtOH / Agua	303.15	0.09959	0.20522	0.10415	0.20871*	20
	323.15	0.08479	0.18644	0.09079	0.10981	
	343.15	0.08018	0.17745	0.08726	0.18244	
	363.15	0.06891	0.16332	0.07655	0.16845	
Acetona - Cloroformo	298.15	-0.07157	-0.03334	—	—	16
Benceno - Acetonitrilo	343.15	0.11832	0.05241	0.13351	0.07500	17
MeOH - Agua	333.91	-0.04086	0.04507	-0.02973	0.05295*	
	373.15	-0.01683	0.06448	-0.01383	0.06588	
Acetona - Isopropanol	298.15	—	—	0.05155	0.01302*	
Acetonitrilo - Anilina	293.15	0.03749	0.05326	—	—	19
	343.15	0.04034	0.05562	0.04178	0.05634	
	393.15	0.03944	0.04868	—	—	
MeOH - Anilina	293.15	-0.01634	-0.05223	-0.01444	-0.05068	19
	338.15	0.00156	-0.04713	0.00304	-0.04558	
	365.15	0.02491	-0.03498	0.02583	-0.03414	
Benceno - n-Heptano	333.00	0.20033	0.21940	0.18137	0.19794	18

La referencia indica el origen de los coeficientes de actividad a dilución infinita a partir de los cuales fueron calculados los parámetros de interacción.

*Calculados a partir del modelo de contribución de grupos UNIFAC.

TABLA (IV.8a)

Equilibrio líquido-vapor para el sistema n-Heptano - o-Xileno utilizando la ecuación de Soave-Mathias.

CALCULO DEL EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR
 ECUACION DE SOAVE-MATHIAS (GRABOSKI-DAUBERT)

Sustancia	T _c [K]	P _c [kPa]	w	Polar
n-Heptano	540.20	2735.77500	.35100	-.06822
o-Xileno	630.20	3728.76000	.31400	-.06280

Parámetros de interacción

$$k_{1,2} = 0.0259819 \quad k'_{1,2} = 0.0236890$$

$$\text{Temp.} = 348.10 \text{ [K]}$$

x(1)	y(1)		Dy	P. [kPa]		Dp/p %
	cal	exp		cal	exp	
.0000	.0000	.0000	.0000	10.00	10.22	2.15
.0080	.0542	.0510	.0032	9.77	10.63	8.12
.0330	.1926	.1930	.0004	11.17	12.16	8.17
.0750	.3552	.3480	.0072	13.41	14.53	7.68
.1520	.5358	.5160	.0198	17.22	18.40	6.41
.2380	.6538	.6290	.0248	21.05	22.04	4.47
.3640	.7588	.7390	.0198	26.03	26.89	3.20
.4850	.8249	.8090	.0159	30.29	30.97	2.20
.6230	.8810	.8650	.0160	34.77	35.50	2.05
.7300	.9174	.9060	.0114	38.12	39.04	2.36
.8720	.9615	.9580	.0035	42.58	43.66	2.48

VALOR PROMEDIO DE LA DESVIACION ABSOLUTA

$$Dp/p = 4.4810186 \%$$

VALOR PROMEDIO DE LA DESV. REL. ABSOLUTA

$$Dy = .0110905$$

TABLA (IV.8a) Continuación

Parámetros de interacción

$$k^{*}_{1,1} = 0.0259005 \quad k^{*}_{1,2} = 0.0231914$$

$$\text{Temp.} = 358.10 \text{ [K]}$$

x(1)	y(1)		Dy	P [kPa]		Dp/p %
	cal	exp		cal	exp	
.0000	.0000	.0000	.0000	14.02	15.30	8.39
.0070	.0443	.0400	.0043	14.57	15.77	7.62
.0820	.3583	.3460	.0123	20.16	21.58	6.56
.1530	.5179	.4970	.0209	24.97	26.27	4.93
.2270	.6234	.6010	.0224	29.55	30.74	3.88
.3650	.7451	.7250	.0201	37.12	38.05	2.45
.4950	.8185	.7980	.0205	43.42	44.06	1.45
.6050	.8660	.8540	.0120	48.38	49.04	1.35
.7350	.9135	.9050	.0085	54.02	54.84	1.49
.8610	.9553	.9540	.0013	59.49	60.54	1.74
1.0000	1.0000	1.0000	.0000	65.73	66.93	1.80

VALOR PROMEDIO DE LA DESVIACION ABSOLUTA

$$Dp/p = 3.7866465 \%$$

VALOR PROMEDIO DE LA DESV. REL. ABSOLUTA

$$Dy = .0111076$$

TABLA (IV.8a) Continuación

Parámetros de interacción

$$k'_{1,1} = 0.0259516 \quad k'_{1,2} = 0.0227717$$

$$\text{Temp.} = 368.30 \text{ [K]}$$

x(1)	y(1)		Dy	P [kPa]		Dp/p %
	cal	exp		cal	exp	
.0000	.0000	.0000	.0000	20.70	22.19	6.71
.0480	.2301	.2190	.0111	25.68	27.01	4.92
.0830	.3437	.3280	.0157	29.12	30.52	4.60
.1500	.4935	.4720	.0215	35.27	36.62	3.69
.2270	.6054	.5840	.0214	41.73	42.97	2.88
.3720	.7354	.7190	.0164	52.50	53.56	1.99
.4930	.8062	.7930	.0132	60.46	61.26	1.30
.5980	.8544	.8420	.0124	66.92	67.31	.58
.7310	.9063	.8990	.0073	74.79	75.21	.55
.8620	.9526	.9500	.0026	82.52	83.17	.78
1.0000	1.0000	1.0000	.0000	90.92	91.98	1.15

VALOR PROMEDIO DE LA DESVIACION ABSOLUTA

$$Dp/p = 2.6492070 \%$$

VALOR PROMEDIO DE LA DESV. REL. ABSOLUTA

$$Dy = .0110663$$

TABLA (IV.8b)

Equilibrio líquido-vapor para el sistema n-Heptano - o-Xileno
utilizando la ecuación de Peng-Robinson-Vera.

CALCULO DEL EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR
ECUACION DE PENG-ROBINSON-VERA

Sustancia	T_c [K]	P_c [kPa]	w	Polar
n-Heptano	540.10	2735.75000	.35022	-.04648
o-Xileno	630.30	3730.00000	.31000	-.02073

Parámetros de interacción

$$k_{1,2} = 0.0301998 \quad k_{2,1} = 0.0292296$$

$$\text{Temp.} = 348.10 \text{ [K]}$$

x(1)	y(1)		Dy	P [kPa]		Dp/p %
	cal	exp		cal	exp	
.0000	.0000	.0000	.0000	10.40	10.22	1.76
.0080	.0481	.0510	.0029	10.84	10.63	1.98
.0330	.1741	.1930	.0189	12.19	12.16	.27
.0750	.3285	.3480	.0195	14.38	14.53	1.01
.1520	.5082	.5160	.0078	18.14	18.40	1.43
.2380	.6304	.6290	.0014	21.96	22.04	.34
.3640	.7417	.7390	.0027	26.99	26.89	.35
.4850	.8124	.8090	.0034	31.30	30.97	1.07
.6230	.8727	.8650	.0077	35.84	35.50	.96
.7300	.9117	.9060	.0057	39.22	39.04	.45
.8720	.9588	.9580	.0008	43.68	43.66	.06
1.0000	1.0000	1.0000	.0000	47.84	47.96	.24

VALOR PROMEDIO DE LA DESVIACION ABSOLUTA

$$Dp/p = .8291330 \%$$

VALOR PROMEDIO DE LA DESV. REL. ABSOLUTA

$$Dy = .0059054$$

TABLA (IV.8b) Continuación

Parámetros de interacción

$$k_{1,1} = 0.0298399 \quad k_{1,2} = 0.0286634$$

$$\text{Temp.} = 358.10 \text{ [K]}$$

x(1)	y(1)		Dy	P [kPa]		Dp/p %
	cal	exp		cal	exp	
.0000	.0000	.0000	.0000	15.43	15.30	.82
.0070	.0395	.0400	.0005	15.95	15.77	1.16
.0820	.3332	.3460	.0128	21.35	21.58	1.00
.1530	.4921	.4970	.0049	26.05	26.27	.82
.2270	.6007	.6010	.0003	30.58	30.74	.51
.3650	.7287	.7250	.0037	38.16	38.05	.28
.4950	.8069	.7980	.0089	44.50	44.06	1.00
.6050	.8577	.8540	.0037	49.48	49.04	.91
.7350	.9083	.9050	.0033	55.14	54.84	.55
.8610	.9526	.9540	.0014	60.59	60.54	.08
1.0000	1.0000	1.0000	.0000	66.76	66.93	.25

VALOR PROMEDIO DE LA DESVIACION ABSOLUTA

$$Dp/p = .6782196 \%$$

VALOR PROMEDIO DE LA DESV. REL. ABSOLUTA

$$Dy = .0035919$$

TABLA (IV.8b) Continuación

Parámetros de interacción

$$k_{1,2} = 0.0295542 \quad k_{2,1} = 0.0281608$$

$$\text{Temp.} = 368.30 \text{ [K]}$$

x(1)	y(1)		Dy	P [kPa]		Dp/p %
	cal	exp		cal	exp	
.0000	.0000	.0000	.0000	22.43	22.19	1.07
.0480	.2118	.2190	.0072	27.17	27.01	.60
.0830	.3211	.3280	.0069	30.48	30.52	.14
.1500	.4699	.4720	.0021	36.46	36.62	.45
.2270	.5844	.5840	.0004	42.81	42.97	.37
.3720	.7206	.7190	.0016	53.52	53.56	.08
.4930	.7956	.7930	.0026	61.49	61.26	.38
.5980	.8467	.8420	.0047	67.95	67.31	.95
.7310	.9015	.8990	.0025	75.81	75.21	.79
.8620	.9503	.9500	.0003	83.47	83.17	.37
1.0000	1.0000	1.0000	.0000	91.76	91.98	.24

VALOR PROMEDIO DE LA DESVIACION ABSOLUTA

$$Dp/p = .4938537 \%$$

VALOR PROMEDIO DE LA DESV. REL. ABSOLUTA

$$Dy = .0025833$$

Las gamma's se calcularon por el método de contribución de grupos UNIFAC

TABLA (IV.9)

SUMARIO DEL EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR

TABLA COMPARATIVA ECUACION DE ESTADO DE SOAVE-MATHIAS

Sistema	T [K]	Soave-Mathias		Trabajo	
		% Δ P/P	Δ Y	% Δ P/P	Δ Y
n-Heptano - o-Xileno	348.10	5.38	0.90	4.48	1.10
	358.10	4.92	0.83	3.79	1.11
	368.30	4.33	0.64	2.65	1.11
EtOH - Agua	303.15	2.90	2.56		
	323.15	1.84	1.16		
	343.15	1.86	0.91		
	363.15	2.00	0.75		
Acetona - Cloroformo	298.15	4.92	1.45		
MeOH - Agua	333.91	1.37	1.01		
	373.15	2.42	1.13		
Acetonitrilo - Benceno	343.15	1.86	0.49		
Acetona - Isopropanol	298.15	3.09	3.88		
Acetonitrilo - Anilina	293.15	2.72	0.36		
	343.15	1.43	0.26		
	393.15	0.83	0.22		
MeOH - Anilina	293.15	1.89	0.13		
	338.15	0.94	0.11		
	385.15	1.66	0.09		
Benceno - n-Heptano	333.15	1.29	0.65		
	348.15	1.24	0.51		
	353.15	1.49	0.45		

d) La tabla (IV.10) ilustra el estudio comparativo para la ecuación de estado de Peng-Robinson, tomando como base el cálculo de la presión de burbuja de los mismos 10 sistemas. Para las sustancias que integran estos 10 sistemas se utilizó el banco de datos de Stryjek-Vera -reproducido en el apéndice 1- con excepción del o-Xileno, el Cloroformo y la Anilina, cuyos parámetros polares fueron generados mediante el algoritmo presentado en este trabajo, y utilizando el banco de datos de D. Ambrose. Como contribución a este estudio los resultados que aparecen en la columna «trabajo» fueron generados utilizando el banco de datos de D. Ambrose. Para el cálculo de los parámetros de interacción se utilizaron los datos de la tabla (IV.5) de los coeficientes de actividad a dilución infinita, tanto para los resultados que aparecen en la columna PRV como para los que aparecen en la columna « trabajo », exceptuando de los sistemas n-Heptano-o-xileno y Benceno-Acetonitrilo, en los cuales se utilizó el modelo UNIFAC. En general, esta comparación es satisfactoria.

TABLA (10)

SUMARIO DEL EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR
TABLA COMPARATIVA ECUACION DE PENG-ROBINSON

Sistema	T [K]	J.H.V.		Trabajo	
		% $\Delta P/P$	Δy	% $\Delta P/P$	Δy
n-Heptano - o-Xileno	348.10	0.88	0.24	0.83	0.59
	358.10	0.37	0.18	0.68	0.36
	368.30	0.88	0.42	0.49	0.26
DME - MeOH	333.15	1.95	2.30	3.48	2.45
EtOH - Agua	303.15	0.65	1.10	2.83	1.32
	323.15	0.45	0.19	3.19	0.47
	343.15	0.76	0.32	3.01	0.56
	363.15	0.50	0.39	3.59	0.53
Acetona - Cloroformo	298.15	4.59	1.24	--	--
MeOH - Agua	333.15	0.88	0.94	4.05	1.04
	373.15	2.16	1.16	4.48	0.75
Benceno - Acetonitrilo	343.15	4.04	2.71	2.09	1.15
Acetona - Isopropanol	298.15	1.24	2.76	--	--
Acetonitrilo - Anilina	293.15	1.99	0.24	--	--
	343.15	3.40	0.07	1.94	0.07
	393.15	4.91	0.56	--	--
MeOH - Anilina	293.15	1.70	0.03	2.29	0.04
	338.15	1.31	0.03	2.56	0.12
	385.15	1.27	0.18	2.23	0.29
Benceno - n-Heptano	333.00	0.70	0.57	2.23	0.67

CONCLUSIONES

1. Se dispone de una infraestructura tanto de métodos como de programas de cómputo, que permite abordar los problemas relacionados con el cálculo de los parámetros característicos de las ecuaciones de estado, tanto de sustancias puras como su aplicación a mezclas multicomponentes en el cálculo del equilibrio entre fases.

2. Esta metodología permite hacer un análisis comparativo de las calidades predictivas de las ecuaciones de estado, permitiendo incorporar nuevas ecuaciones.

3. Los resultados que se obtuvieron del equilibrio líquido-vapor de 10 sistemas, son satisfactorios y permitirán sistematizar esta metodología para abordar problemas del sector productivo, sobretodo de la industria petrolera y petroquímica en general.

4. Como trabajo futuro, sería deseable integrar paquetes de cómputo de propiedades termodinámicas y del equilibrio entre fases por tipo de industria. En estos paquetes se incorporarían, los métodos de cálculo más convenientes, así como también sus propios bancos de datos.

APENDICE 1

La tabla muestra los resultados obtenidos por Stryjek y Vera
para una gran variedad de sustancias.

SUSTANCIA	Tc (K)	Pc(kPa)	rango		P (%) T (K)	Tr≤0.7	Tr≥0.7
			w	k _t			
Inorgánicos							
Nitrogeno	126.20	3400.00	0.03726	0.01996	64-126	0.148	0.238
Oxigeno	154.77	5090.00	0.02128	0.01512	56-154	0.226	0.611
Dioxido de C.	304.21	7382.43	0.22500	0.04285	218-304	---	0.544
Amoniaco	405.55	11289.52	0.25170	0.00100	195-400	0.105	0.120
Agua	647.28	22069.75	0.34380	-0.06635	274-623	0.033	0.290
Ac. clorhidrico	324.60	8308.57	0.12606	0.01989	159-309	0.852	1.237
Hidrocarburos							
Metano	190.55	4595.00	0.01045	-0.00159	92-190	0.109	0.458
Etano	305.43	4879.76	0.09781	0.02669	120-193	0.280	0.472
Propano	365.57	4664.55	0.14080	0.04400	140-365	0.587	0.241
Propan	369.82	4249.53	0.15416	0.03136	128-363	0.782	0.405
Butano	425.16	3796.61	0.20096	0.03443	182-413	0.545	0.278
Pentano	469.70	3369.02	0.25143	0.03946	196-453	0.783	0.251
Neopentano	433.75	3196.27	0.19633	0.04303	259-433	0.089	0.277
Hexano	507.30	3012.36	0.30075	0.05104	232-503	1.106	0.823
Heptano	540.10	2735.75	0.35022	0.04648	254-533	0.885	0.417
Octano	568.76	2486.49	0.39822	0.04464	258-563	0.546	0.363
Nonano	594.56	2287.90	0.44517	0.04104	292-563	0.533	0.521
Decano	617.50	2103.49	0.49052	0.04510	310-563	0.618	0.900
Undecano	638.73	1965.69	0.53631	0.02919	348-499	0.370	0.157
Dodecano	658.20	1823.83	0.57508	0.05426	312-520	1.030	0.131
Tridecano	675.80	1722.51	0.62264	0.04157	336-540	0.671	0.350
Tetradecano	691.80	1621.18	0.66735	0.02686	345-559	0.768	0.804
Pentadecano	706.80	1519.86	0.70694	0.01892	337-577	0.513	0.987
Hexadecano	720.60	1418.54	0.74397	0.02665	324-594	0.646	0.844
Heptadecano	733.40	1317.21	0.76976	0.04048	401-610	0.840	1.079
Octadecano	745.20	1215.89	0.79278	0.08291	413-625	1.417	0.790
Ciclohexano	553.64	4075.00	0.20877	0.07023	280-553	0.363	0.231
Biciclohexil	731.40	2563.50	0.39361	0.01805	424-577	0.597	1.261
Benceno							
Benceno	562.16	4898.00	0.20929	0.07019	279-543	0.541	0.319
Tolueno	591.80	4106.00	0.26323	0.03849	286-583	0.363	0.346
Etilbenceno	617.20	3606.00	0.30270	0.03994	306-603	0.303	0.400
p-Xileno	616.23	3511.00	0.32141	0.01277	308-603	0.317	0.584
n-Propilbenceno	638.32	3200.00	0.34513	0.02715	324-633	0.342	0.113
Trimetilbenceno	637.25	3127.00	0.39970	-0.01384	330-633	0.184	0.206
Naftaleno	748.35	4050.93	0.30295	0.03297	360-523	0.432	---
1-Metil-naftaleno	766.00	3566.60	0.37666	-0.01842	424-593	0.133	0.359

APENDICE I (continuación)

SUSTANCIA	Tc (K)	Pc(KPa)	w	ks	rango T (K)	P Tr50.7	(%) Tr20.7
2-Metil-naftaleno	761.00	3505.81	0.37119	-0.01637	424-639	0.260	1.115
Bifenil	769.15	3120.78	0.38095	0.11487	293-366	0.444	---
Difenilmetano	770.20	2857.34	0.43724	0.05955	425-647	0.751	1.194
Cetonas							
Acetona	508.10	4696.00	0.30667	-0.00883	259-553	0.125	0.435
Butanona	536.78	4207.00	0.32191	0.00554	316-553	0.096	0.796
2-Pentanona	561.08	3694.00	0.34719	0.01681	336-385	0.076	---
3-Pentanona	561.46	3729.00	0.34377	0.03558	330-384	0.080	---
Metilbutanona	555.00	3790.00	0.31314	0.04113	329-377	0.058	---
2-Hexanona	587.00	3320.00	0.39385	0.06984	308-428	0.328	0.101
3-Hexanona	582.82	3319.00	0.37931	0.02321	349-407	0.081	---
Dimetilbutanona	567.00	3470.00	0.32293	0.04005	289-405	0.363	0.038
2-Heptanona	611.50	2990.00	0.42536	0.02731	328-452	0.319	0.030
5-Nonanona	640.00	2329.00	0.51374	0.02002	358-458	0.235	0.129
Alcoholes							
Metanol	512.58	8095.79	0.56533	-0.16816	288-485	0.274	0.915
Etanol	513.92	6148.00	0.64439	-0.03374	293-458	0.463	0.949
1-Propanol	536.71	5169.55	0.62013	0.21419	333-378	0.196	0.076
2-Propanol	508.40	4764.25	0.66372	0.23264	325-362	0.099	0.082
1-Butanol	562.98	4412.66	0.59022	0.33431	352-397	0.064	0.067
2-Butanol	535.95	4248.52	0.58254	0.39045	341-380	0.016	0.071
Dimetil-1-Propanol	547.73	4295.12	0.59005	0.37200	343-389	0.052	0.049
Dimetil-2-Propanol	506.15	3971.90	0.61365	0.43099	330-363	0.108	0.006
1-Pentanol	588.15	3909.00	0.57839	0.36781	348-514	0.073	1.124
1-Hexanol	591.23	3468.15	0.77526	-0.00237	313-438	0.280	0.809
1-Octanol	648.80	2860.00	0.32420	0.82940	328-554	0.180	3.302
1-Decanol	717.84	2394.87	0.38355	0.80698	313-503	0.705	0.079
Eteres							
Dimetil eter	400.10	5240.00	0.18909	0.05717	183-503	0.452	0.720
Metil etil eter	437.80	4410.00	0.23479	0.16948	273-428	0.303	1.862
Metil n-propil eter	476.25	3801.00	0.27215	0.02300	254-333	0.330	---
Metil isopropil eter	464.48	3762.00	0.26600	0.04123	250-325	0.154	---
Metil butil eter	512.78	3371.00	0.31672	0.01622	266-367	0.270	0.027
Metil tbutil eter	497.10	3430.00	0.26746	0.05129	288-351	0.068	0.112
Etil n-propil eter	500.23	3370.00	0.33612	-0.01668	261-359	0.495	0.178
Di-n-propil eter	530.60	3028.00	0.37070	-0.03162	293-380	0.351	0.391
Di-i-propil eter	500.32	2832.00	0.33168	0.03751	285-365	0.160	0.063
Metil fenil eter	645.60	4250.00	0.34817	0.01610	383-427	0.122	---
Varios							
Nitrometano	580.00	6312.49	0.34700	-0.10299	244-374	1.189	---
Acetonitrilo	545.50	4830.00	0.33710	-0.13991	280-530	0.260	5.632
Acido acético	592.71	5786.00	0.45940	-0.19724	304-415	0.379	0.023
Dimetilformamida	660.07	5240.66	0.26600	0.18999	303-363	0.748	---
2-Metoxietanol	574.39	5348.38	0.65629	-0.42503	329-397	0.275	---

APENDICE I (continuación)

SUSTANCIA	Tc (K)	Pc (KPa)	w	k ₁	rango T (K)	P (%)	
						Tr≤0.7	Tr≥0.7
1-Propilamina	497.00	4742.00	0.28037	0.14326	296-351	0.112	0.222
2-Propilamina	476.00	5066.20	0.28530	0.06001	277-334	0.334	0.031
2-Metoxipropio- nitrilo	636.11	3602.55	0.47656	-0.09508	293-436	0.733	—
2-Metil-2-prop- pil amina	483.90	3840.00	0.27417	0.13440	292-238	0.135	0.429
Tetrahidrofurano	540.10	5190.00	0.22550	0.03961	296-373	0.136	—
Piridina	620.00	5595.26	0.23716	0.06946	340-426	0.116	—
Fur-fural	652.48	4345.45	0.39983	-0.03471	329-434	3.067	—
N-Metilpirroli- dona	719.33	4057.72	0.34478	0.11367	373-478	1.407	—
Hexafluorobenceno	516.70	3273.00	0.39610	0.02752	278-387	0.282	0.021
Nitrotolueno	743.00	3207.00	0.42200	-0.00901	417-499	0.133	—
m-Cresol	705.15	4559.58	0.44492	0.24705	401-594	1.439	2.099
Tionafteno	752.00	3880.71	0.29356	0.06043	424-631	0.367	1.924

APENDICE 2

COEFICIENTES CARACTERISTICOS DE LA ECUACION DE ANTOINE
 PARA EL CALCULO DE LA PRESION DE VAJOR

SUSTANCIA	ANT 1	ANT 2	ANT 3	ANT 4	ANT 5	ANT 6	ANT 7	Pef
Etileno	-0.178846D+4	0.778189D+5	0.831193D+2	-0.578615D+0	0.309458D+3	0.363721D-6	0.300000D+1	1
Etano	-0.204103D+4	0.945954D+5	0.887397D+2	-0.606491D+0	0.346027D+3	0.317439D-6	0.300000D+1	1
Cloruro de vinilo	0.781310D+4	-0.257995D+6	0.126761D+3	0.612285D+0	-0.552017D+3	-0.954988D-7	0.300000D+1	1
Propileno	-0.249579D+6	0.117998D+6	0.940789D+2	-0.852842D+0	0.427641E+5	0.357829E-3	0.200000D+1	1
1,3-Butadieno	0.208655D+2	-0.214266D+4	-0.243000D+2	0.0	0.0	0.0	0.0	1
Óxido de etileno	0.167400D+2	0.256761D+4	-0.290103D+2	0.0	0.0	0.0	0.0	2
Benceno	-0.376755D+2	-0.169752D+4	-0.925225D+2	-0.149477D-1	0.994522E+1	0.104165D-16	0.600000D+1	1
Ciclohexano	-0.165999D+3	-0.134163D+0	-0.276599D+3	-0.106276D+0	0.762454D+2	0.480130D+4	0.200000D+1	1
1,1-Dicloroetano	0.160842D+2	0.259729D+4	-0.450300D+2	0.0	0.0	0.0	0.0	2
Acetico	-0.368910D+2	-0.803438D+3	-0.661615D+2	-0.207952D-1	3.165878D+2	0.771218D-16	9.600000D+1	1
1,2-Butadieno	0.209967D+2	-0.239726D+4	-0.308800D+2	0.0	0.0	0.0	0.0	1
Estireno	0.209121D+2	-0.332857D+4	-0.637200D+2	0.0	0.0	0.0	0.0	1
Tolueno	-0.226479D+2	-0.187419D+4	-0.729214D+2	-0.108364E-1	0.748515D+1	0.756723D-17	0.600000D+1	1
1,2-Dicloroetano	0.161764D+2	0.292717D+4	-0.502200D+2	0.0	0.0	0.0	0.0	2
n-Hexano	0.158266D+2	0.269755D+4	-0.489780D+2	0.0	0.0	0.0	0.0	2
Etilbenceno	-0.129317D+2	-0.339026D+4	-0.365089D+2	-0.155392D-1	0.660266D+1	3.714407D-11	0.400000D+1	1
Acetaldehído	0.211409D+2	-0.246515D+4	-0.271506D+2	0.0	0.0	0.0	0.0	1
Acetona	0.215441D+2	-0.294346D+4	-0.259395D+2	0.0	0.0	0.0	0.0	1
n-Álileno	0.806110D+1	-0.342405D+4	-0.508154D+2	-0.524634D-2	0.247659D+1	0.481654D-17	0.600000D+1	1
p-Xileno	-0.436379D+4	0.333976D+6	0.164508D+3	-0.761782D+0	0.677509D+3	0.180444D-3	0.200000D+1	1
m-Xileno	-0.374472D+4	0.243024D+6	0.163362D+3	-0.588476D+0	0.506855D+3	0.144443D-3	0.200000D+1	1
Acetonitrilo	-0.300573D+4	0.250391D+6	0.175084D+6	-0.369563D+0	0.455663D+3	0.465555D-10	0.400000D+1	1
Água	-0.313974D+2	-0.204637D+4	-0.754022D+2	-0.129544D-1	0.916575D+1	0.487919D-17	0.600000D+1	1
n-Heptano	0.158737D+2	0.283506D+4	-0.536090D+2	0.0	0.0	0.0	0.0	2
n-Octano	-0.117378D+3	-0.156412D+4	-0.607392D+2	-0.866895D-1	0.267971D+2	0.413982D-4	0.200000D+1	1
Metanol	0.437449D+2	-0.467494D+4	-0.271205D+2	-0.680664D+3	-0.291414D-1	0.178420D-16	0.600000D+1	1
1-Butanol	0.221098E-2	-0.313702D+4	-0.944509D+2	0.0	0.0	0.0	0.0	1
i-Propanol	0.398264D+3	-0.220992D+5	0.281341E+2	0.552742D-1	-0.595667D+2	0.320383D-5	0.200000D+1	1
Etanol	-0.757609D+2	-0.319065D+4	-0.405006D+2	-0.881408D-1	0.208121D+2	0.504533D-4	0.200000D+1	1
Isopropanol	0.235857D+2	-0.364020D+4	-0.535406D+2	0.0	0.0	0.0	0.0	1

1 Coeficientes tomados de: Stanley M. Walas, "Phase Equilibria in Chemical Engineering", Butterworth Publishers, 1985.

$$\ln(P) = ANT1 + ANT2/T + ANT3 + ANT4T + ANT5 \ln(T) + ANT6/T + ANT7$$

Con P = Presión de vapor en kPa y T en grados Fahrenheit.

2 Coeficientes tomados de: Reid, Prausnitz & Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill Book Company, Third Edition.

$$\ln(P) = ANT1 - ANT2/T + ANT3$$

Con P = Presión de vapor en mmHg y T en grados Kelvin

APENDICE 3

ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ.

ECUACION DE SOAVE.

La energía libre de Helmholtz, puede expresarse de la siguiente manera:

$$\frac{A - A_{v,s}}{R T} = - \int_{\infty}^v (Z - 1) \frac{dv}{v} - \ln \frac{v}{v_{v,s}} \quad (1)$$

donde $v_{v,s}$ es el volumen de referencia.

A partir de la ecuación de estado de Soave (ec. 1.2.2) dada en el capítulo I, se obtiene una relación para el factor de compresibilidad Z , en función del volumen de la forma:

$$Z = \frac{v}{v - b} - \frac{y b}{v + b}$$

restando 1 de esta ecuación se obtiene:

$$Z - 1 = \frac{b}{v - b} - \frac{y b}{v + b}$$

sustituyendo en la relación (1):

$$\frac{A - A_0}{R T} = - \int_{v_0}^v \frac{b}{v - b} - \frac{y b}{v + b} \frac{d v}{v} = \ln \frac{v}{v_0}$$

integrando esta ecuación queda:

$$\frac{A - A_0}{R T} = y \ln \frac{v + b}{v} + \ln \frac{v}{v - b} - \ln \frac{v}{v_0} \quad (2)$$

evaluando la diferencia en la energía libre de helmholtz de la fase líquida y la fase gaseosa se tiene:

$$\frac{A_L - A_G}{R T} = \frac{A - A_0}{R T} \Big|_L - \frac{A - A_0}{R T} \Big|_G$$

dando como resultado:

$$\frac{A_L - A_G}{R T} = y \ln \frac{v_L (v_L + b)}{v_G (v_L + b)} + \ln \frac{v_G - b}{v_L - b} \quad (3)$$

o en términos del factor de compresibilidad Z:

$$\frac{A_1 - A_{1s}}{R T} = y \ln \frac{Z_1 (Z_{1s} + B)}{Z_{1s} (Z_1 + B)} + \ln \frac{Z_{1s} - B}{Z_1 - B} \quad (4)$$

donde:

$$B = \frac{P b}{R T}$$

ECUACION DE PENG-ROBINSON

De la forma de la energía libre de Helmholtz dada por la relación (1) y de la ecuación de estado de Peng-Robinson en función de Z descrita por la relación (I.3.2) del capítulo I, se tiene:

$$\frac{A - A_{1s}}{R T} = - \int_{\infty}^v \left[\frac{v}{v - b} - \frac{a(T) v}{R T (v^2 + 2vb - b^2)} - 1 \right] \frac{dv}{v} - \ln \frac{v}{v_{1s}}$$

separando variables e integrando:

$$\frac{A - A_{1s}}{R T} = \ln \frac{v}{v - b} + \frac{y_{1s}}{2 \sqrt{2}} \ln \frac{v + b(1 - \sqrt{2})}{v + b(1 + \sqrt{2})} - \ln \frac{v}{v_{1s}}$$

donde:

$$y_{1s} = \frac{a_{1s}}{R T_{1s} b}$$

evaluando la energía libre entre las fases:

$$\frac{A_L - A_G}{R T} = \frac{A - A_G}{R T} \Big|_L - \frac{A - A_G}{R T} \Big|_G$$

en el punto crítico con $a(T) = a_c$, $\alpha(\text{Tr})$, la energía libre en función de Z se obtiene como:

$$\frac{A_L - A_G}{R T} = \ln \frac{Z_G - B}{Z_L - B} + \frac{y_G \alpha(\text{Tr})}{2 \sqrt{2}} \left[\ln \frac{Z_L + B(1 - \sqrt{2})}{Z_L + B(1 + \sqrt{2})} - \ln \frac{Z_G + B(1 - \sqrt{2})}{Z_G + B(1 + \sqrt{2})} \right]$$

APENDICE 4

COEFICIENTE DE FUGACIDAD

La definición de la fugacidad parcial de una mezcla es:

$$RT \, d \ln f_i = v_i \, dP = \left[\frac{\delta nv}{\delta n_i} \right] dP \quad (1)$$

La diferencial de la presión se elimina en base a la regla de la cadena, quedando como:

$$\left[\frac{\delta nv}{\delta n_i} \right] dP = - \left[\frac{\delta P}{\delta n_i} \right] d(nv)$$

Sustituyendo en 1 y restando $RT \, d \ln (v / RT)$ en cada lado de la expresión:

$$RT \, d \ln \frac{f_i v}{RT} = \left[\frac{\delta P}{\delta n_i} - \frac{RT}{nv} \right] d(nv) = RT \ln \frac{v}{RT} \quad (2)$$

Como:

$$\lim_{v \rightarrow 0} \ln \frac{f_i v}{R T} = \ln \frac{f_i}{y_i}$$

entonces, integrando 2:

$$R T \ln \frac{f_i}{y_i} = \int_v^{\infty} \left[\frac{\delta P}{\delta n_i} - \frac{R T}{n v} \right] d(nv) - R T \ln \frac{v}{R T}$$

Restando $R T \ln P$ en cada lado y definiendo al coeficiente de fugacidad ϕ como: $\phi_i = f_i / y_i P$ se tiene:

$$R T \ln \phi_i = \int_v^{\infty} \left[\frac{\delta P}{\delta n_i} - \frac{R T}{n v} \right] d(nv) - R T \ln Z$$

$$\text{es: } \left[\frac{\delta P}{\delta n_i} \right]_{T, n, v, n_{j \neq i}} = \frac{P}{n Z} \left[\frac{\delta (n Z)}{\delta n_i} \right]_{T, n, v, n_{j \neq i}}$$

$$\text{y como: } P = Z \frac{R T}{v} \quad \text{entonces:}$$

$$\ln \phi_1 = \int_v^{\infty} \left[\frac{\delta(nZ)}{\delta n_1} - 1 \right] \frac{d v}{v} - \ln Z$$

de donde:

$$\ln \phi_1 = \int_v^{\infty} \left[Z + n \frac{\delta Z}{\delta n_1} - 1 \right] \frac{d v}{v} - \ln Z$$

rearrreglando:

$$\ln \phi_1 = \int_v^{\infty} (Z - 1) \frac{d v}{v} - \ln Z + \int_v^{\infty} n \left[\frac{\delta Z}{\delta n_1} \right] \frac{d v}{v}$$

$$\ln \phi_1 = \ln \phi - Z + 1 + \int_v^{\infty} n \left[\frac{\delta Z}{\delta n_1} \right] \frac{d v}{v} \quad (3)$$

Para un componente puro:

$$\ln \phi = \frac{\Lambda - \Lambda_{12}}{R T} + \ln \frac{v}{v_{12}} + (Z - 1) - \ln Z$$

entonces la ecuación 3 queda como:

$$\ln \phi_1 = \frac{A - A_{11}}{RT} + \ln \frac{v}{v_{11}} - \ln Z + n \int_v^{\infty} \left[\frac{\delta Z}{\delta n_1} \right] \frac{d v}{v} \quad (4)$$

Ecuación de Soave:

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

evaluando la integral de 4:

$$\frac{\delta Z}{\delta n_1} = \frac{v}{(v - b)^2} \frac{\delta b}{\delta n_1} + \frac{a}{RT(v + b)^2} \frac{\delta b}{\delta n_1} - \frac{1}{RT(v + b)} \frac{\delta a}{\delta n_1}$$

$$N \int \left[\frac{\delta Z}{\delta n_1} \right] \frac{d v}{v} = \left[\frac{1}{v - b} - \frac{1}{b(v + b)} - \frac{1}{b^2} \ln \frac{v + b}{v} - \frac{a}{RT} \right] N \frac{\delta b}{N_1}$$

$$- \left[\frac{1}{RT b} \ln \frac{v + b}{v} \right] N \frac{\delta a}{\delta n_1}$$

Entonces:

$$\ln \theta_1 = \frac{A - A_{10}}{R T} + \ln \frac{v}{v_{10}} - \ln Z + \left[\frac{1}{v - b} - \frac{a}{R T b(v + b)} + \frac{a}{R T b^2} \ln \frac{v + b}{v} \right] N \frac{\delta b}{\delta N_1} + \left[\frac{1}{R T b} \ln \frac{v + b}{v} \right] N \frac{\delta a}{\delta N_1} \quad (5)$$

Para una mezcla binaria con reglas de mezclado dadas por:

$a = \sum x_i y_i a_{ij}$ y $b = \sum x_i y_i b_{ij}$, la parcial de a y b con respecto a N_1 es respectivamente:

$$\frac{\delta a}{\delta N_1} = - \frac{2}{N} \left[a_m - \sum_k x_k a_{1k} \right]$$

$$\frac{\delta b}{\delta N_1} = - \frac{2}{N} \left[b_m - \sum_k x_k b_{1k} \right]$$

De tal manera que la relación 5 queda como:

$$\ln \theta_1 = \frac{A - A_{10}}{R T} + \ln \frac{v}{v_{10}} - \ln Z + 2 \left[\frac{1}{v - b} - \frac{a}{R T b(v + b)} + \frac{a}{R T b^2} \ln \frac{v + b}{v} \right] b_m - \sum_k x_k b_{1k} + \left[\frac{2}{R T b} \ln \frac{v + b}{v} \right] a_m - \sum_k x_k a_{1k}$$

Ecuación de Peng-Robinson:

$$Z = \frac{v}{v - b} - \frac{av}{RT(v^2 + 2vb - b^2)}$$

A partir de la relación 4 se evalúa $\delta / \delta x_i$ para la energía libre de Helmholtz dada en el apéndice 3:

$$\frac{\delta}{\delta x_i} \left[\frac{A - A_{id}}{RT} \right] = \frac{1}{b} \left[(Z - 1) - \frac{a}{2\sqrt{2}RTb} \ln \frac{v + b(1 - \sqrt{2})}{v + b(1 + \sqrt{2})} \right]$$

$$b_m = \sum_k x_k b_{ik}$$

$$+ \left[\frac{2}{2\sqrt{2}RTb} \ln \frac{v + b(1 - \sqrt{2})}{v + b(1 + \sqrt{2})} \right] \sum_k x_k a_{ik}$$

de tal manera que:

$$\ln \phi_i = - \ln \frac{P(v - b)}{RT} + \left[\frac{1}{2\sqrt{2}RTb} \ln \frac{v + b(1 - \sqrt{2})}{v + b(1 + \sqrt{2})} \right] \sum_k x_k a_{ik}$$

$$- \frac{1}{b} \left[(Z - 1) - \frac{a}{2\sqrt{2}RTb} \ln \frac{v + b(1 - \sqrt{2})}{v + b(1 + \sqrt{2})} \right] b_m = \sum_k x_k b_{ik}$$

REFERENCIAS

1. I. Kikoin, A Kikoin
"Física Molecular"
Ed. Mir
Moscú (1971).
2. García-Colín S. L.
"Introducción a la Termodinámica Clásica"
Ed. Trillas
3a. edición
Mexico (1986)
3. Soave, G. "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State". Chemical Engineering Science, 1972. 27 (1197-1203).
4. Graboski, M. S.; Daubert, T. F. Ind. Chem. Process Des. Dev. 1978. 17. 443.
5. Valdivieso, T. M.; Ponce, R. L.; Vizcaino T. R. "Análisis Numérico de la Ecuación de Estado de Peng-Robinson", Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, 1984, vol.16, num.1, pag.21.
6. Mathias, P. M. "A Versatile Phase Equilibrium Equation of State" Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1983, 22. 385-391.
7. Stryjek, R.; Vera J. H. "PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures" The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1986, 64, 323-333.
8. Gibbons, R. M.; Laughton, A. P. "An Equation of State for Polar and Non-Polar Substances and Mixtures" Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 1984, 80, 1019-1038.
9. Reid C. R., Prausnitz J. M., Sherwood T. K.
"The Properties of Gases and Liquids"
McGraw-Hill Book Company
Third Edition
10. D. Ambrose
"Vapor - Liquid Critical Properties"
National Physical Laboratory, Division of Chemical Standards

11. John M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. Gomez de Azevedo
"Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria"
Prentice-Hall International Series
Second Edition
12. Schwartzentruber, J.; Ponce, R. L.; Renon, H. "Prediction
of the Binary Parameters of a Cubic Equation of State
from a Group-Contribution Methods" Ind. Eng. Chem.
Process Des. Dev. 1986, 25, 804-809
13. R. Cabrales, tesis: " Cálculo del Equilibrio entre Fases de
Sistemas Multicomponentes utilizando la Ecuación de Es-
tado de Peng-Robinson". Escuela Superior de Física y Ma-
temáticas, Instituto Politécnico Nacional. (por presen-
tar).
14. J. Chem. Eng. Data 1980, 25, 329-331. " Vapor-Liquid Equi-
libria for the System n-Heptane - o-Xylene at 349.1,
358.1 and 368.3°K ".
Patricio C. Praust, Alberto L. Ramírez and Juan B. Yia-
natos
15. J. Chem. Eng. Data 1982, 27, 293-298, "Vapor-Liquid Equili-
brium in the System Dimethyl Ether / Methanol from 0 to
180°K and at Pressures to 6.7 MPa
Elaine Chang, Jorge G. Calado, and William B. Streett
16. Fluid Phase Equilibria, 4 (1980) 229-255. "Thermodynamics
of Acetone-Chloroform Mixtures"
Alexander Apelblat, Abraham Tamir and Mosle Wagner
17. J. Chem. Eng. Data 1983, 28, 24-27, "Vapor-Liquid Equili-
bria for Benzene-Acetonitrile and Toluene-Acetonitrile
Mixtures at 343.15°K".
Jean-Pierre Monfort
18. Fluid Phase Equilibria, 8 (1982) 149-160, "Correlation for
the Ratio of Limiting Activity Coefficients for Binary
Liquid Mixtures"
Georgianna M. Lobien and John M. Prausnitz
19. J. Chem. Data 1980, 25, 61-68. " Vapor-Liquid Equilibria
for Binary System of Aniline with Acetone, Acetonitrile,
Chloroform, Methanol and Pentene"
Patrick J. Maher and Buford D. Smith
20. J. Chem. Thermodynamics 1978, 10, 867-888, "Thermodynamic
Properties Mixtures II. Vapor Pressures and Excess
Gibbs Energies for Water + Ethanol at 303.15 to 363.15°K
determined by an Accurate Static Method"
R. C. Pemberton and C. J. Mash