

4
20



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES

"ZARAGOZA"

*ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS
ECUACIONES DE ESTADO DE SOAVE
Y MATHIAS*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N :

FLORES COTERA FIDEL
GARCIA YAÑEZ GUIDO



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1989



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

INTRODUCCION

1.- COMPORTAMIENTO PVT.

2.- TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO DE FASES.

2.1 RELACIONES TERMODINAMICAS.

3.- ECUACIONES DE ESTADO.

3.1 ECUACIONES DE ESTADO CUBICAS.

3.1.1 ECUACION DE VAN DER WAALS.

3.1.2 ECUACION DE REDLICH-KWONG.

3.1.3 ECUACION DE WILSON.

3.1.4 ECUACION DE SOAVE (1972).

3.1.5 ECUACION DE PENG-ROBINSON.

4.- ECUACION DE MATHIAS.

4.1 CALCULO DEL PARAMETRO POLAR.

4.2 DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE INTERACCION BINARIA.

5.- ECUACION DE SOAVE (1980).

5.1 PROCEDIMIENTOS PARA EL CALCULO DE M Y N.

6.- ANALISIS DE RESULTADOS.

7.- CONCLUSIONES.

8.- BIBLIOGRAFIA.

APENDICE

DIAGRAMAS DE FLUJO Y PROGRAMAS DE COMPUTO.

INTRODUCCION . -

Para una planta de procesos quimicos tipica se estima que del 50 al 60% de la inversion esta destinada a procesos de separación de mezclas. No obstante, que otros procesos se encuentran bajo un activo desarrollo, la mayoría de las separaciones a gran escala no siguen llevando a cabo mediante operaciones clásicas de contacto de fases: destilación, absorción y extracción. Por ello, como el diseño de equipo para estas operaciones requiere de estimados cuantitativos del equilibrio de fases, resulta evidente la importancia de contar con una herramienta, como las ecuaciones de estado, que nos permita evaluarla fácil y con precisión.

Combinada con las relaciones termodinámicas apropiadas una ecuación de estado, además de calcular el equilibrio, debe producir con una buena precisión también isotérmicos en la capacidad térmica, entropía, fugacidad y ofrecer asistencia en las correlaciones de las propiedades de transporte.

Actualmente, no obstante disponer de bastantes ecuaciones de estado, sobre todo semiempíricas, existen pocas que involucrando cálculos prácticos y sencillos proporcionar buenos resultados en los intervalos cada vez más amplios de aplicación industrial.

A juzgar por la atención que han recibido, destacan como un grupo especialmente importante las llamadas ecuaciones cúbicas de dos parámetros.

Con objeto de desarrollar nuevas y más versátiles ecuaciones sin desatender las ventajas de simplicidad, varios autores han tomado como base una de las más importantes ecuaciones pertenecientes a este grupo: la ecuación de Soave (1972).

Con la finalidad de extender la aplicación de la ecuación de Soave a compuestos polares y ligeros, en 1979 el mismo Soave y en 1983 F. Mathias dan a conocer dos nuevas modificaciones.

Desde luego, ya que al modificar una expresión semiempírica se corre el riesgo de no considerar el efecto que sobre una propiedad pudiera tener alguna característica especial de las moléculas, para cada una de estas modificaciones se hace necesaria una evaluación para establecer para que tipo de sustancias y bajo que condiciones estas ecuaciones son confiables.

ALCANCE Y OBJETIVO . -

Elegir el modelo más apropiado para cada aplicación es quizás el conocimiento más preciado en todas las ramas de la Ingeniería. El modelo más adecuado será aquel que proporcionándonos la precisión requerida sea el más sencillo, dicho en otras palabras, el equilibrio entre precisión y simplicidad.

Concientes de la necesidad de emplear ecuaciones de estado más adecuadas, los ingenieros han intensificado en los últimos años su desarrollo pretendiendo superar a las ya existentes. "Muy frecuentemente se deriva una nueva relación, se prueba para unos cuantos sistemas y se publica", menciona Adler (1977). Daubert dijo "Para que una ecuación sea generalmente válida, debe ser probada para compuestos en una amplia gama de pesos y tipos moleculares, en un amplio intervalo de composiciones, temperaturas y presiones".

La medida que se vaya comprobando la eficacia (relación precisión-simplicidad) de una ecuación de estado, esta podrá tener una mayor aceptación en el medio ingenieril, reemplazando así a los modelos anteriores menos adecuados.

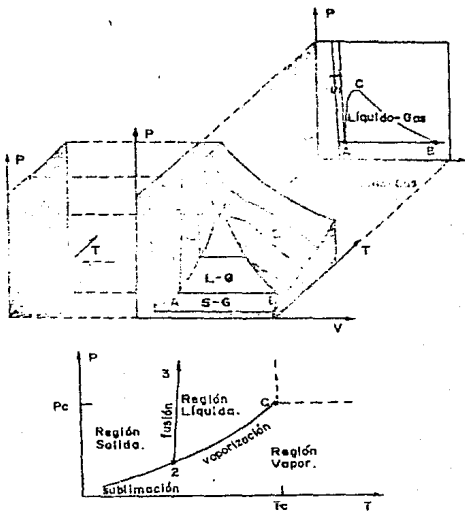
Para poder establecer la comparación entre las ecuaciones de Soave y Mathias, dado que se considera que el cálculo de propiedades de mezclas que contienen agua proporcionan un buen "test" para cualquier modelo, seleccionamos 10 sistemas binarios implicados en procesos industriales, 4 de los cuales son mezclas alcohol-agua y 4 alcohol-alcohol. Así mismo, utilizamos como criterios para la

comparación el tiempo de cómputo consumido en la evaluación de los parámetros requeridos por las dos ecuaciones con el sistema agua-n-butanol y la minimización de la suma de cuadrados de las diferencias entre las presiones experimentales y las calculadas.

1. COMPORTAMIENTO PVT .

La relación del volumen a temperatura y presión para una sustancia pura en equilibrio puede ser representada por una gráfica en tres dimensiones como la mostrada en la fig. (1.1).

Fig. 1.1 Representación PVT para una sustancia pura.



Con el propósito de facilitar su manejo y comprensión, este diagrama puede representarse en dos dimensiones como la proyección PV mostrada en la parte superior de la fig 1.1, en la cual, las curvas AC y CB dan la relación presión - volumen para el líquido y el vapor saturado respectivamente. El área localizada por debajo de la curva

ACB representa la región de dos fases, donde el líquido y vapor coexisten en equilibrio. El punto C es el punto crítico para el cual corresponden las coordenadas P_c , V_c y la isoterma LC, debajo de la cual, debido a su comportamiento las isothermas existentes se encuentran divididas en tres secciones. La sección media, en la cual coexisten dos fases, es horizontal debido a que el equilibrio de la mezcla para una temperatura dada tiene una presión fija, independiente de la cantidad de vapor y líquido presente, definida como la presión de vapor. Los puntos a lo largo de esta horizontal representan las diferentes proporciones de líquido y vapor, variando de 100% líquido en el lado izquierdo a 100% vapor en el lado derecho. Estas líneas horizontales progresivamente se acortan a medida que se aumenta la temperatura hasta que en el punto crítico solamente existe un punto de inflexión. A medida que la temperatura se acerca a T_c las propiedades de líquido y el vapor se hacen similares, hasta que en el punto crítico son idénticas. La sección de isothermas a la izquierda de la línea AC y a la derecha de la línea CB atraviesan las regiones donde sólo una fase, líquido o vapor, está presente. Es importante hacer notar que las isothermas localizadas en la región líquida tienen bastante pendiente debido a que los líquidos tienen la propiedad de ser prácticamente incompresibles, por lo que, grandes cambios de presión ocasionan pequeñas variaciones en el volumen.

2. TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO.

En referencia al equilibrio de fases en sistemas multicomponentes, sabemos que las relaciones termodinámicas que lo definen fueron introducidas por J. Willard Gibbs en 1875 basandose en el concepto denominado potencial químico. No obstante, dado que esta propiedad es una función que no puede ser expresada como una cantidad absoluta y a que sus valores numéricos son difícilmente asociables a cualquier cantidad física real, en 1901 G. M. Lewis desarrolla un nuevo concepto, la fugacidad, la cual resulta ser más conveniente debido a que esta propiedad puede considerarse como una pseudo presión.

A la fecha, se han desarrollado diversos métodos que utilizan este enfoque para el cálculo del equilibrio de fases, los cuales, básicamente los podemos dividir en dos grupos: métodos de coeficiente de actividad y métodos de ecuaciones de estado.

En los métodos de coeficiente de actividad se utiliza un modelo de coeficiente de actividad para representar la desviación de la idealidad en la fase líquida y una ecuación de estado para describir la desviación en la fase vapor. Por su parte, en los métodos de ecuaciones de estado, una sola ecuación es utilizada para representar el comportamiento de todas las fases coexistentes.

2.1 RELACIONES TERMODINAMICAS.

Para cada fase en un sistema multifase multicomponente, la energía libre de Gibbs (G) es una función de la temperatura (T), la presión (P) y del número de moles de cada componente (N_i) presente:

$$G = G(T, P, N_1, N_2, \dots, N_i) \quad 2.1$$

La diferencial total de G es

$$dG = \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_{P, N_i} dT + \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_{T, N_i} dP + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial G}{\partial N_i} \right]_{P, T, N_j} dN_i \quad 2.2$$

Sabemos que

$$\left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_{P, N_i} = -S \quad 2.3$$

y

$$\left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_{T, N_i} = V \quad 2.4$$

donde S es la entropía y V el volumen.

Definiendo el potencial químico μ de la especie i como

$$\mu_i = \left[\frac{\partial G}{\partial N_i} \right]_{P, T, N_j} = G_i \quad 2.5$$

y sustituyendo en la ecuación 2.2 tenemos que

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^p \mu_i dN_i \quad 2.6$$

Cuando la ecuación 2.6 es aplicada a un sistema de dos fases en equilibrio, a temperatura y presión uniformes, donde cada fase es un sistema abierto capaz de intercambiar materia con las otras:

$$dG = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^2 \mu_i^{(j)} dN_i^{(j)} = 0 \quad 2.6$$

$$dG = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^2 \mu_i^{(j)} dN_i^{(j)} + \sum_{i=1}^p \mu_i^{(1)} dN_i \quad 2.8$$

donde (j) se refiere a cada una de las p fases.

El balance de materia de cada especie requiere que

$$dN_i^{(1)} = - \sum_{j=2}^p dN_i^{(j)} \quad 2.9$$

Sustituyendo la ecuación 2.9 en 2.8

$$\sum_{i=1}^p \left[\sum_{j=1}^2 \left[\mu_i^{(j)} - \mu_i^{(1)} \right] dN_i^{(j)} \right] = 0 \quad 2.10$$

de donde, como es permitido intercambios de materia entre fases, el valor $dN_i^{(j)}$ será diferente de cero. Por tanto

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(p)} \quad 2.11$$

Lo cual indica que el potencial químico de cualquier especie en un

sistema multicomponente tendrá que ser el mismo en todas las fases en equilibrio físico.

Como se mencionó, el potencial químico es muy difícil de relacionar con cantidades físicas más fácilmente comprensibles, además, cuando la presión del sistema se aproxima a cero, tiende a valores infinitos negativos.

La ecuación 2.2 aplicada a 1 mol de fluido puro a temperatura constante, y dado que $\mu = G$, la ecuación se transforma en

$$d\mu = RT \, d \ln f, \quad 2.12$$

donde f es una nueva función, denominada fugacidad, que surge de la necesidad de expresar de alguna otra forma a P en sistemas que se desvían de la idealidad.

Definiendo la fugacidad de un componente en solución f_i de igual forma que la ecuación 2.12 e integrando tenemos que

$$\mu_i = RT \ln f_i + O, \quad 2.13$$

donde O es una constante que depende solo de la temperatura. Como en el equilibrio todas las fases están a la misma temperatura, aplicando la ecuación 2.13 en 2.11 obtenemos

$$f_1 = f_1^* = \dots = f_1 \quad 2.14$$

lo cual indica que para que un sistema multifase multicomponente a la misma T y P se encuentre en equilibrio, la fugacidad de cada componente en las ϕ fases debe ser la misma.

Finalmente, es conveniente representar las desviaciones de ambos tipos de idealidad definiendo

$$\phi_{i,v} = \frac{f_{i,v}}{Y_i P} \quad 2.15$$

$$\phi_{i,l} = \frac{f_{i,l}}{X_i P} \quad 2.16$$

los cuales son los coeficientes de fugacidad para un componente i en una mezcla líquida o vapor.

3. ECUACIONES DE ESTADO.

Una ecuación de estado es una expresión en la cual se va a establecer la relación que existe entre dos o más propiedades termodinámicas (P,V,T,S,H) de un sistema en equilibrio. Para un solo componente y una sola fase, de acuerdo con la regla de las fases, esta deberá incluir tres propiedades intensivas donde dos de ellas deberán ser independientes.

Por conveniencia, dada su interpretación física y su relativa facilidad de medición, las propiedades que más se han usadas en ecuaciones de estado han sido: la presión, la temperatura, y el volumen. Por este hecho, y no obstante que el término "ecuación de estado" puede ser aplicado a cualquier relación en función de cualquier propiedad de estado, se ha generalizado utilizar este término para referirse únicamente a relaciones en función de estas tres propiedades.

En general, una ecuación de estado es desarrollada primeramente para una sustancia pura y posteriormente es extendida a mezclas mediante el uso de reglas de mezclado que combinan los parámetros de los componentes puros.

La importancia de las ecuaciones de estado se ve reflejada en la abundancia de artículos que respecto al tema se han publicado. Sin embargo, a pesar de la cantidad de estas ecuaciones, ninguna a probado ser satisfactoria en todas las áreas de aplicación práctica y científica.

El amplio desarrollo de las ecuaciones de estado ha generado un buen número de ecuaciones. Se han elaborado, por ejemplo, desde ecuaciones muy simples como la del gas ideal, propuesta por Boyle (1662), hasta expresiones bastante complejas como la de Benedict-Webb-Rubin (ver tabla 2.1).

Tabla 2.1 Ecuaciones de estado.

NOMBRE	ECUACION
Ley del gas ideal	$P = RT/v$
Generalizada	$P = ZRT/v$
Virial	$P = \frac{RT}{v} \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \right)$
Van der Waals	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$
Beattie-Bridgeman	$P = \frac{RT}{v^2} \left[1 - \frac{c}{vT^3} \right] \left[v + B_0 \left[1 - \frac{b_1}{v} \right] \right] - \frac{A_0}{v^2} \left[1 - \frac{a_1}{v} \right]$
Benedict-Webb-Rubin	$P = \frac{RT}{v} \left[B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right] \frac{1}{v^2} + (bRT - a) \frac{1}{v} + \frac{ad}{v^2} + \frac{c(1 + d/v^2) \exp(-d/v^2)}{v^2 T^2}$
Redlich-Kwong	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5} v(v+b)}$

Desde el punto de vista de la aplicación industrial, la evolución de las ecuaciones de estado ha seguido básicamente por tres caminos:

1) Ecuación de Van der Waals (1873) ; Redlich-Kwong (1949) ; Wilson (1964) ; Soave (1972) ; Peng-Robinson (1973).

2) Beattie-Bridgeman (1928) ; Benedict-Webb-Rubin (1940) ; Starling (1971) ; Starling-Han (1972).

3) Thiele (1950) ; Carnahan-Starling (1969) ; Beret-Frausnitz (1975) ; Donahue-Frausnitz (1976).

Las ecuaciones en el primer grupo, discutidas en los siguientes apartados de este capítulo, y las del segundo, fueron obtenidas a partir de una descripción teórica y de ajustes mediante parámetros a datos experimentales, razón por la cual, se les conoce como semiempíricas. Las del tercer grupo, conocidas como teóricas, han sido obtenidas en base a una descripción de la conducta molecular real.

Como se mencionó con anterioridad, una ecuación de estado cúbica es la forma más simple capaz de representar el comportamiento PVT de las fases líquida y vapor. La mayoría de las ecuaciones derivadas de la de Van der Waals son de este tipo; pero, como desafortunadamente estas ecuaciones no son lo suficientemente precisas, ecuaciones más complejas, como la Benedict-Webb-Rubin, son requeridas para describir con más exactitud la relación PVT para fluidos reales. No obstante, la ecuaciones cúbicas han demostrado ser extremadamente valiosas en aplicaciones que implican predicciones del equilibrio de fases.

3.1 ECUACIONES DE ESTADO CUBICAS.

De entre el "sin número" de ecuaciones de estado que se han obtenido existe un grupo de ellas en el que el término de volumen se encuentra elevado a la tercera potencia. Estas ecuaciones generalmente expresan la presión como la suma de dos términos: una presión de repulsión y otra presión de atracción

$$P = P_r - P_a \quad 3.5$$

Las ecuaciones de Van der Waals(1673), Redlich-Kwong(1949) y Soave (1972) son ejemplos de este tipo de ecuaciones, en ellas, la presión de atracción ha sido expresada por

$$P_a = \frac{a}{g(v)} \quad 3.6$$

donde $g(v)$ es una función del volumen molar y de una constante (b), incluida para tomar en cuenta el tamaño finito de las moléculas. El parámetro "a" puede ser visto como una medida de las fuerzas de atracción molecular.

Elijiendo una función conveniente de $g(v)$, las predicciones obtenidas pueden tener una mayor aproximación a valores reales.

Las ecuaciones cúbicas se han convertido en la actualidad en las ecuaciones más ampliamente utilizadas, entre otras, las razones por las que han ganado popularidad son :

1) Una ecuación cúbica es el grado mínimo capaz de representar el comportamiento real de las fases líquida y vapor de una sustancia. Su solución proporciona una curva en forma de S, misma que, para cualquier isoterma por debajo del punto crítico y para una presión cualquiera, tendrá, dependiendo del número de fases presentes en la isoterma, de una a tres raíces. En la región de dos fases las raíces mayor y menor corresponderán al volumen del gas y del líquido, respectivamente.

2) Al aplicar la ecuación 3.5 al punto crítico (punto C en la figura 1.1) y desarrollando la primera y segunda derivada de la presión con respecto al volumen ($dP/dV=0$ y $d^2P/dV^2=0$) es posible obtener expresiones para "a" y "b" en términos de propiedades críticas.

3) La solución de estas ecuaciones es relativamente sencilla y poca consumidora de tiempo de cómputo.

4) El error en el que incurre al utilizar este tipo de ecuación simplificada, es despreciable para la gran mayoría de las aplicaciones prácticas, además, dicho error es compensado por las facilidades que se tienen en la manipulación de la ecuación, sobre todo a la hora de los cálculos.

3.1.1 ECUACION DE VAN DER WAALS (VDW).

En 1873 J.D. Van der Waals con la finalidad de incorporar mejoras a las predicciones hechas para algunas sustancias por la ecuación del gas ideal, propone una ecuación para definir el comportamiento de un sistema gaseoso

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad 3.7$$

donde

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad 3.7a$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad 3.7b$$

Con esta ecuación VDW pretendía mejorar las siguientes deficiencias que se tenían :

- 1) La suposición que establece que el volumen que las moléculas poseen en forma individual, es despreciable comparado con el volumen total del sistema.
- 2) El error obtenido al no considerar el efecto de las fuerzas intermoleculares, fundamentalmente a bajas temperaturas y presiones altas.

La constante "b" en esta ecuación prevee la existencia de un

volumen finito positivo (volumen molecular) para el gas a 0°K bajo cualquier presión. a/v^2 , en la misma ecuación, es la corrección debida a las fuerzas de atracción que existen entre moléculas; lógicamente este término tendrá un valor mayor a bajas temperaturas, ya que en estas condiciones las moléculas de un gas se mueven con menor rapidez y, por ende, se encuentran durante más tiempo a la distancia de acción de estas fuerzas.

Aunque la ecuación 3.7 representa un gran avance frente a la ecuación del gas ideal, no es muy precisa, sobre todo en cálculos cercanos a la región crítica. Quizás las mayores virtudes de ella sean haber predicho un estado crítico, aunque poco exacto, y establecer una excelente relación del comportamiento gas-líquido (fenómeno de licuefacción).

3.1.2 ECUACION DE REDLICH - KWONG (RK)

La ecuación de Redlich-Kwong (1969) es comúnmente considerada como una de las mejores ecuaciones de dos parámetros propuestas hasta ahora. Esta conserva las características básicas de la ecuación de VDW, con cambios orientados a mejorar la forma del término debido a las fuerzas de atracción (fuerzas de Van der Waals); generalmente, es expresada por

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1.5}V(V+b)} \quad 3.8$$

donde

$$a = 0.427480 R^2 T_c^{1.5} / P_c \quad 3.8a$$

$$b = 0.086640 R T_c / P_c \quad 3.8b$$

para mezclas

$$a = \sum \sum y_i y_j a_{ij}$$

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

$$b = \sum y_i b_i$$

No obstante obtener mejores resultados que la ecuación de VDW y poder utilizarse para calcular con buen grado de exactitud propiedades volumétricas de componentes gaseosos puros y algunas de sus mezclas,

La aplicación de esta ecuación en las predicciones de la fase líquida y del equilibrio líquido-vapor frecuentemente resultan con desviaciones considerables. Esta deficiencia no puede ser atribuida exclusivamente a la imperfección de las reglas de mezcla, sino que se tienen que considerar también el error en el que incurre al no representar acertadamente la influencia de la temperatura.

En su intento por desarrollar una ecuación de estado aplicable a ambas fases, sin descuidar las ventajas de su forma simple, muchos autores han tomado como modelo a esta ecuación, usualmente suponiendo para el término de atracción, una diferente dependencia de la temperatura e incorporando constantes empíricas determinadas de datos experimentales.

3.1.3 ECUACION DE WILSON.

Considerando las deficiencias de la ecuación de RA. Wilson (1964) proponer que el parámetro "a" del término debido a la atracción molecular sea una función de la temperatura. Con esta modificación, se intenta mejorar las predicciones de la presión de vapor de componentes puros y el equilibrio líquido-vapor en sistemas multicomponentes. En su forma generalizada la ecuación puede ser expresada como

$$Z = \frac{y}{V-b} - f \frac{b}{V+b} \quad 3.9$$

donde

$$f = \frac{0.42748}{0.08664} \left(1 + \frac{1}{Tr} (1.57 + 1.62w) \left(\frac{1}{Tr} - 1 \right) \right) \quad 3.9a$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad 3.9b$$

Propuesta para mostrar las ventajas que se tienen al correlacionar los datos de equilibrio de fases, esta ecuación fue ignorada por mucho tiempo no obstante haber probado obtener muy buenos resultados con varios sistemas, los cuales, inclusive contenían hidrógeno.

3.1.4 ECUACION DE SOAVE (SRK) .

Un aspecto de interés en el diseño de ecuaciones de estado para la correlación del equilibrio de fases fueron las ideas de D. Soave (1972) las cuales proponían como un prerrequisito la exacta determinación de la presión de vapor.

Este modelo, propuesto por Soave tomando como base las ecuaciones que derivan de la de RK, se considera como el más popular para la estimación del equilibrio líquido-vapor a altas presiones. Soave, concordando con las ideas de Wilson, propone que el parámetro "a" sea una función de la temperatura y del factor acéntrico $e(T, \omega)$.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V-b)} \quad 3.10$$

donde

$$a = a(0.42748 R^2 T_c^2 / P_c) \quad 3.11$$

$$e = (1 + m(1 - \omega)^2)^2 \quad 3.12$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad 3.13$$

$$b = 0.08664 R T_c / P_c \quad 3.14$$

Una forma más funcional de escribir la ecuación 3.10, es en función

del factor de compresibilidad

$$Z^3 + Z^2 + Z(a - B - B^2) - AB = 0 \quad 3.10a$$

donde

$$A = \frac{af}{R^2 T^2} \quad 3.10b$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad 3.10c$$

La solución de esta ecuación da de una a tres raíces, de las cuales, las raíces válidas son la positiva mayor y menor, correspondientes respectivamente, al factor de compresibilidad en la fase gaseosa y líquida. Con los valores de Z obtenidos, se puede calcular directamente el coeficiente de fugacidad de compuestos puros con la siguiente expresión

$$\ln(f/P) = Z - 1 \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln\left(\frac{Z + B}{Z}\right) \quad 3.10d$$

y, para mezclas

$$a = \sum_i x_i a_i \quad 3.15$$

$$a_{ij} = (1 - K_{ij})(a_{ij})^{0.7}$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad 3.16$$

donde

K_{ij} es el coeficiente empírico de interacción binaria del par i, j .

Por definición, esta ecuación reproduce la presión de vapor de

todas las sustancias en el punto crítico y a una temperatura reducida de 0.7. Sin embargo, la comparación con datos experimentales de compuestos polares muestra que en general esta ecuación sobre-predice los valores de presión de vapor a temperaturas reducidas entre 0.7 y 1.0 y que sub-predice a temperaturas reducidas menores de 0.7.

3.1.5 ECUACION DE PENG-ROBINSON (PR).

Desde la aparición de la ecuación de VDW en 1873 muchos investigadores han propuesto diversas modificaciones tendientes a mejorar la capacidad para estimar propiedades PVI de sustancias puras y las estimaciones para el equilibrio líquido-vapor. Con sus modificaciones Soave incorporó mejoras sensibles en las estimaciones de equilibrio, pero no proporcionó resultados satisfactorios para la densidad de la fase líquida. En 1976, teniendo como antecedentes estas limitaciones, Ding Yu Peng y Donald B. Robinson proponen la siguiente ecuación:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad 3.17$$

donde

$$a = \alpha(0.45724 R^2 T_c^2 / P_c) \quad 3.17a$$

$$\alpha = (1 + m(1 - T_r^{0.7}))^2$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.2699\omega^2$$

$$b = 0.0778 R T_c / P_c \quad 3.17b$$

y para mezclas

$$a = \sum \sum K_{ij} x_i a_{j,j} \quad 3.18$$

$$a_{j,j} = (1 - K_{j,j})(a_{j,j})^{0.7}$$

$$b = \sum_k b_k$$

3.19

donde

k_{ij} es el coeficiente de interacción binaria del par i,j .

Con la adición de término $b(V-b)$ la ecuación mostró obtener similares o mejores resultados en la predicción de la presión de vapor y del equilibrio líquido vapor. En todos los casos examinados aventajo a la ecuación de SRK en la predicción de la densidad de la fase líquida.

4. ECUACION DE MATHIAS .

La creciente aplicación de las computadoras al diseño de procesos ha generado gran interés en la representación analítica del comportamiento de todo tipo de sistemas. No obstante, aunque actualmente disponemos de buen número de ecuaciones, la mayoría de ellas solamente son aplicables en sistemas multicomponentes con sustancias poco o no polares. En 1980, Mathias, ampliando el alcance de la ecuación de SRK, publica su ecuación aplicable a sistemas que contienen compuestos polares tales como alcoholes y agua.

Conservando la ecuación original de RKS, Mathias modifica la ecuación para el cálculo de alfa introduciendo un nuevo parámetro, parámetro polar, y estableciendo una nueva función para la evaluación de m a temperaturas menores a la crítica.

$$a^{0.7} = 1 + m(1 - Tr^{0.7}) - pp(1 - Tr)(0.7 - Tr) \quad 4.1$$

donde

$$m = 0.48968 + 1.55191w - 0.15613w^2 \quad 4.2$$

Mediante la introducción del tercer término de la ecuación 4.1, Mathias mejora significativamente las estimaciones de la presión de vapor para las sustancias polares. Respecto a su evaluación, es improbable que éste pueda ser correlacionado en términos de otras cantidades, por ejemplo, como el momento dipolo, debido a que su valor es el resultado de la agrupación de diferentes efectos, incluyendo

entre ellos la insuficiencia de la ecuación de Nk; por lo tanto, dicho parámetro tiene que ser obtenido empíricamente mediante regresión de valores experimentales de presión de vapor.

Debido a que la expresión para α fue obtenida a partir de datos experimentales de componentes puros, el utilizar la misma ecuación a temperaturas superiores a la crítica implica extrapolar en dirección de una región desconocida. Por tal motivo, Boston-Mathias sugieren utilizar en estos casos la siguiente expresión

$$\alpha^* = \exp(C_1(1-T_c/T)^{d_1}) \quad 4.5$$

donde

$$C_1 = 1 + m/2 + 0.3p \quad 4.5a$$

$$d_1 = (C_1 - 1) / C_1 \quad 4.5b$$

Para el caso de mezclas las reglas originales de mezclado son reemplazadas por los promedios de la fracción molar cuadrática de los valores de los componentes puros

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad 4.6$$

$$b = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad 4.7$$

donde

$$a_{11} = (a_{12})^{0.5} (1 - K^0_{11} - K^1_{11} \frac{T}{1000}) \quad 4.8$$

$$b_{11} = \frac{b_1 + b_2}{2} (1 - K^0_{11} - K^1_{11} \frac{T}{1000}) \quad 4.9$$

los cuatro parámetros se igualan a cero cuando $\gamma = 1$.

El uso de cuatro parámetros binarios, puede considerarse excesivo, sin embargo, estos han sido definidos de tal manera que diferentes sistemas multicomponentes requieren de diferentes combinaciones de estos. Por ejemplo, Mathias observó que el equilibrio líquido-vapor del Hidrógeno es bastante bien correlacionado empleando únicamente los parámetros K^0_{11} y K^1_{11} . Por otro lado, es de esperarse que K^1_{11} tenga valores de cero para sistemas miscibles.

Finalmente, como en muchas aplicaciones del diseño de procesos los solventes son considerados como pseudocomponentes, generalmente constituidos por sustancias que tienen un estrecho intervalo de temperatura de ebullición, para el cálculo de los parámetros tendrá que utilizarse sólo la información disponible. Con este fin, Chao propone correlacionar los parámetros binarios con el parámetro de solubilidad

$$K^0_{11} = 1.061 - 0.8636 \quad 4.10$$

$$K^1_{11} = -2.79 + 0.236 \quad 4.11$$

4.1 PROCEDIMIENTOS PARA DETERMINAR EL PARÁMETRO POLAR DE LA ECUACION DE MATHIAS.

De manera similar a Soave, Mathias, para el cálculo de α introduce un parámetro (parámetro polar), el cual, también es obtenido a partir del ajuste de datos experimentales de presión de vapor. El procedimiento utilizado para su evaluación es el siguiente:

- 1) Leer propiedades físicas W , T_c y P_c
- 2) $M = 0.48508 + 1.5519W - 0.15613W^2$
- 3) Leer datos experimentales P y T
- 4) $b = 0.08664RT_c/P_c$
- 5) $B = bP / RT$
- 6) Estimaciones iniciales de alfa: $\alpha_n = 1 + M(1 - T_r^{0.5})^2$
 $\alpha_n = 1.01$

Para ambas fases calcular incisos 7 a 11

- 7) $a = \alpha(0.42748R^2T_c^2/P_c)$
- 8) $A = aP / R^2T^2$
- 9) Calcular ZV y ZL: $Z^3 + Z^2 + Z(A-B-B^2) - AB = 0$.
- 10) Calcular para ambas fases:
 $\ln(f/P) = Z - 1 - \ln(Z-B) - (A/B)\ln((Z+B)/Z)$
- 11) Si $f(\alpha) = \text{ABS}(f_v/P - f_l/P) \approx 0$, pasar al inciso 14
- 12) $\alpha_{n+1} = \alpha_{n-1} - f(\alpha_{n-1}) / (\alpha_{n-1} - \alpha_{n-2}) / (f(\alpha_{n-1}) - f(\alpha_{n-2}))$ y $\alpha_n = \alpha_{n-1}$.
- 13) Pasar al inciso 7.
- 14) Guardar la alfa calculada para este punto.

- 15) Si hay más datos experimentales para el índice i .
- 16) Calcular el parámetro ρ por el ajuste, por mínimos cuadrados, de las N alfas estimadas:

$$\rho = (N + \sum_{i=1}^N (1-\rho_i)^2)^{-1} \sum_{i=1}^N (1-\rho_i) (0.7-\rho_i) = 4.13$$

4.2 DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE INTERACCION BINARIA.

Una ecuación de estado cuando es aplicada a ambas fases y es combinada con las apropiadas reglas de mezclado proporciona buenos resultados en la predicción del equilibrio líquido-vapor. Los coeficientes de interacción binaria generalmente son incorporados en las reglas de mezclado para mejorar las predicciones realizadas por las ecuaciones de estado. El valor óptimo de estos coeficientes es obtenido a partir de datos experimentales de equilibrio, minimizando la diferencia entre los valores calculados y experimentales de la propiedad de equilibrio seleccionada. Para este trabajo, el criterio utilizado consistió en minimizar la suma de los cuadrados de la desviación de la presión en el punto de burbuja, el cual, según Graboski y Daubert (1978), representa el mejor criterio para seleccionar los parámetros óptimos :

$$SSD = \sum_{i=1}^n \frac{(P_{calc} - P_{exp})^2}{\sigma^2} \quad 4.12$$

donde

σ es la desviación estandar de la presión medida.

El procedimiento completo para el cálculo de estos parámetros, así como un programa de computo elaborado en FORTRAN, se muestran en el apendice.

5. MODIFICACION DE SOAVE.

Para mejorar las predicciones de la presión de vapor de compuestos puros, las estimaciones de densidades en la fase líquida y mejorar los cálculos del equilibrio de fases, la mayoría de las modificaciones a la ecuación de RK suponen que el término de atracción "a", y algunas veces el covolumen "b", deberá ser una función de la temperatura.

Soave, en su primera modificación (1972), desarrolla un juego de ecuaciones que resultan bastante adecuadas para el cálculo de propiedades de componentes no polares; pero que resultan inadecuadas para el tratamiento de sistemas con componentes polares.

Siguiendo la misma aproximación de la ecuación de RK, Soave en 1980 desarrolla una nueva expresión intentando extender su aplicación a compuestos polares

$$\alpha = 1 + m(1 - T_r) + n \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \quad 5.1$$

donde m, n son constantes empíricas que pueden ser obtenidas por la correlación de datos experimentales de presión de vapor de componentes puros.

Con la incorporación de los parámetros m y n se espera que la función a(T) sea la adecuada para utilizarse con compuestos polares, gases cuánticos y sus mezclas, desde el punto triple hasta la región crítica.

Con el objeto de entender la aplicación de una ecuación de estado a cálculos de equilibrio de fases, se requiere establecer las reglas de mezcla apropiadas. Las cuales, deben incluir como mínimo los parámetros de los compuestos puros y la composición de la mezcla.

Las reglas de mezcla propuestas por RK son satisfactorias para sistemas con componentes no polares. Para compuestos polares, un buen comportamiento es mostrado al expresar los parámetros de mezcla por medio de reglas cuadráticas y la incorporación de términos de corrección empíricos:

$$a = \sum_{i,j} x_i x_j a_{ij} \quad 5.2$$

donde
$$b = \sum_{i,j} x_i x_j b_{ij} \quad 5.3$$

$$a_{ij} = (1-D_{ij}) \frac{a_i + a_j}{2} \quad 5.4$$

y para b_{ij}

$$b_{ij} = (1-D_{ij}) \frac{b_i + b_j}{2} \quad 5.5$$

donde

$$D_{ij} = D_{ji} = 0 \quad \text{para toda } i = j$$

Estas reglas han tenido una buena aplicación a sistemas con compuestos polares. Desafortunadamente, varios autores han demostrado que aunque están bien soportadas teóricamente y completamente adecuadas a sistemas binarios, todavía fallan al ser aplicadas a mezclas multicomponentes. Por esto es necesario adoptar reglas de

mezclado de un nuevo tipo, las cuales hagan uso solamente de términos binarios, evitando la introducción de términos de orden mayor, y que puedan ser aplicadas tanto a sistemas binarios, como a sistemas multicomponentes.

Finalmente, como se mencionó con anterioridad, mediante la ecuación (5.10) y las apropiadas relaciones termodinámicas es posible calcular el coeficiente de distribución (k), mediante:

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} = \frac{f'_{11}(T,P,x)/(P x_1)}{f'_{11}(T,P,y)/(P y_1)}$$

donde el coeficiente de fugacidad esta dado por

$$\ln(f'_{11}/P x_1) = \left[\frac{PV}{RT} - 1 \right] \left[2 \frac{\sum X_j b_{1j}}{b} - 1 \right] - \ln \left[(V-b) \frac{P}{RT} \right] - \left[\frac{a}{RTb} \right] \ln(1+b/V) \left[1 + 2 \frac{\sum X_j a_{1j}}{a} - 2 \frac{\sum X_j b_{1j}}{b} \right] \quad 5.6$$

5.1 PROCEDIMIENTOS PARA DETERMINAR LOS PARÁMETROS M,N DE LA ECUACION DE SOAVE.

La ecuación propuesta por Soave, utiliza dos parámetros ajustables de datos experimentales (m,n), los cuales, son característicos de cada compuesto. El procedimiento para su cálculo consiste en encontrar los valores óptimos que minimicen la desviación estandard entre las presiones de vapor calculadas y las experimentales, teniendo la siguiente función error

$$s = \sum \left(\frac{P^{\circ}_{\text{calc}} - P^{\circ}_{\text{exp}}}{P^{\circ}_{\text{exp}}} \right) \quad 5.7$$

o suponiendo que el error porcentual es pequeño

$$s = \sum \left(\ln \frac{P^{\circ}_{\text{calc}}}{P^{\circ}_{\text{exp}}} \right)^2 \quad 5.8$$

donde los valores de P°_{calc} , dependen de los valores de m,n.

La búsqueda de los valores óptimos puede efectuarse por distintos métodos, los cuales, varían en el grado de complejidad y tiempo de computo utilizado, estos han sido denominados: Método riguroso, Método simplificado y Método directo.

A continuación se dan las secuencias de cálculo de cada uno de ellos, haciendo énfasis en la descripción del método utilizado en el presente trabajo.

I) PROCEDIMIENTO RIGUROSO .-

Por medio de un camino iterativo se obtienen los valores de m y n que minimizan la función error (ec. 5.7 ó 5.8). Sus etapas de cálculo son:

- 1) Suponer un par de valores m, n
- 2) Para cada punto, calcular los valores de P^{calc}
- 3) Calcular la función error ϵ
- 4) Modificar los valores supuestos de m y n hasta obtener el mínimo de la función. Si N_p es el número de puntos experimentales y N_{iter} es el número de iteraciones, el número total de cálculos iterativos es $N_p N_{\text{iter}}$, lo cual, requiere de un gran tiempo de cómputo.

II) PROCEDIMIENTO SIMPLIFICADO .-

El procedimiento de búsqueda puede ser directo si se supone que en los alrededores de cada punto experimental el logaritmo de las presiones de vapor, P^{calc} , varían linealmente con las alfas supuestas, las cuales, se relacionan directamente con los valores de m y n .

Sea α_{med} el valor que corresponde a la P°_{med} de cada punto, un cambio pequeño de δP° en la presión de vapor, da un nuevo valor de α' , para el cual la derivada $(\delta \text{Ln} P^{\circ} / \delta \alpha)$ puede ser obtenida numericamente

$$\left(\frac{\delta \text{Ln} P^{\circ}}{\delta \alpha} \right)_i = \frac{\text{Ln} \left(\frac{P^{\circ}_{\text{med},i} - \delta \text{Ln} P^{\circ}}{P^{\circ}_{\text{med},i}} \right)}{\alpha'_i - \alpha_{\text{med},i}} \quad 5.9$$

Para un par m, n dado corresponde un valor de α dado por la ecuación (1.A), el cual es ligeramente diferente al valor de α_{med} . El error en la presión de vapor esta ahora en términos de la ecuación 4.A, y la función error a minimizar quedan

$$e = \sum \left(\frac{\delta \text{Ln} P^{\circ}}{\delta \alpha} \right) \left[1 + (1 - T_{r,i}) (m + n T_{r,i-1}) - \alpha_{\text{med},i} \right] \quad 5.10$$

Diferenciando la función error con respecto a m, n e igualando las derivadas a cero (condición de punto mínimo) se tiene el siguiente sistema lineal de ecuaciones

$$m \sum \delta \alpha_i^2 (1 - T_{r,i})^2 + n \sum \delta \alpha_i^2 \frac{(1 - T_{r,i})^2}{T_{r,i}} = \sum \delta \alpha_i^2 (1 - T_{r,i}) (\alpha_{\text{med},i} - 1) \quad 5.11$$

$$m \sum \delta \alpha_i^2 \frac{(1 - T_{r,i})^2}{T_{r,i}} + n \sum \delta \alpha_i^2 \frac{1 - T_{r,i}}{T_{r,i}^2} = \sum \delta \alpha_i^2 \frac{1 - T_{r,i}}{T_{r,i}} (\alpha_{\text{med},i} - 1) \quad 5.12$$

donde

$$\delta k = \left(\frac{\delta \ln P^0}{\delta \alpha} \right) \quad 5.13$$

Las ecuaciones 5.11 y 5.12 son finalmente resueltas, dando los valores requeridos de m y n . La secuencia es :

- 1) Calcular para cada punto el valor de α_{calc} .
- 2) Incrementar o disminuir ligeramente el valor de la presión de vapor para obtener δP^0 , y calcular después el valor de δk .
- 3) Calcular la derivada para δk en cada punto, ecuación 5.9
- 4) Calcular las sumatorias en las ecuaciones 5.11 y 5.12
- 5) Resolver el sistema con respecto a m y n .

III) PROCEDIMIENTO DIRECTO .-

Un caso particular donde sólo se usan dos valores de presión de vapor a dos diferentes temperaturas se emplea para evaluar los valores de m y n .

Este método es atractivo porque ofrece una determinación directa, requiriéndose las temperaturas de ebullición experimentales a la presión de 10 mmHg (T_{10}) y a la presión atmosférica (T_{760}). Con estos valores se evalúan las alfas correspondientes,

α_{10} , α_{760} , obteniéndose un sistema de dos ecuaciones lineales, el cual, puede ser resuelto respecto de m y n .

$$m = (\alpha_{760} - 1)/(1 - Tr_{760}) = n/Tr_{760} \quad 5.14$$

$$n = \begin{bmatrix} \alpha_{10}-1 & \alpha_{760}-1 \\ 1-Tr_{10} & 1-Tr_{760} \end{bmatrix} / \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ Tr_{10} & Tr_{760} \end{bmatrix} \quad 5.15$$

El problema ahora es el cálculo directo de α_{10} y α_{760} . Esto ha sido resuelto efectuando un gran número de cálculos de α_{10} y α_{760} correlacionandolos con respecto a Tr_{10} , Pr_{10} , Tr_{760} y Pr_{760} . Para facilitar el trabajo Pr a 10 y 760 mmHg son reemplazados con los valores de un factor acéntrico ficticio derivado de una simple generalización de la ecuación de presión de vapor:

$$\log Pr^0 = 7/3 (1+W)(1-1/Tr) \quad 5.16$$

para la que se tiene que

$$W_{10} = 1 + 3/7 Tr_{10}/(Tr_{10}-1) \log Pr^0_{10} \quad 5.17$$

$$W_{760} = 1 + 3/7 Tr_{760}/(Tr_{760}-1) \log Pr^0_{760} \quad 5.18$$

Los valores W_{10} y W_{760} varían ligeramente de los valores reales, sin embargo, están limitados dentro de un intervalo de 0. a 1. cubriendo la mayoría de los compuestos con la excepción de hidrogeno y del helio que tienen valores negativos del factor

acéntrico. Además una segunda limitación es la presión crítica, la cual debe estar dentro del intervalo de 200 a 1200 Psia, esto incluye a la mayoría de los compuestos con excepción del agua.

Estos valores se relacionan con las siguientes ecuaciones:

$$a_{10} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^4 W_{10} \sum_{k=1}^4 (T_{10} C_{i,j}) \quad 5.19$$

$$a_{200} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^4 W_{200} \sum_{k=1}^4 (T_{200} D_{i,j}) \quad 5.20$$

donde los coeficientes $C_{i,j}$ y $D_{i,j}$ son listados en la siguiente tabla:

i	j	$C_{i,j}$	$D_{i,j}$
1	1	1.555092	1.506134
1	2	-0.276458	-0.062312
1	3	-0.736226	-1.001443
1	4	0.502181	0.556138
2	1	1.306669	1.736126
2	2	0.334701	-1.778567
2	3	-3.127539	0.433832
2	4	1.581320	-0.425687
3	1	-0.329170	-0.616658
3	2	1.321589	2.337301
3	3	-1.921613	-3.054739
3	4	0.997106	1.367791

El procedimiento ahora es muy simple:

- 1) Calcular I_{100} , I_{200} , I_{300} y I_{400} respectivamente
- 2) Calcular W_{10} y W_{20}
- 3) Evaluar g_{10} y g_{20}
- 4) Determinar los valores de m y n .

6. ANALISIS DE RESULTADOS.

Las ecuaciones de Soave y Mathias fueron aplicadas a diez sistemas binarios conteniendo agua y alcoholes; como se mencionó previamente, ésta selección fue hecha tomando en cuenta que se considera (Mathias 1983) que los sistemas que contienen agua proporcionan un buen "test" para cualquier modelo, ya que, generalmente, éstas mezclas presentan desviaciones considerables de la idealidad.

En las tablas 6.1 y 6.2, se dan las propiedades físicas de los componentes puros presentes en las mezclas estudiadas.

Tabla 6.1 Propiedades físicas y parametros M y N de componentes puros.

Sustancia	TC (°K)	PC (Bar)	M	N	Rango de Temp. (°K)	Num. datos
Agua	647.3	221.05	0.9157	0.1836	273-644	46
Etanol	512.9	61.48	1.0698	0.4519	292-503	44
Metanol	512.6	80.97	1.2378	0.2390	288-503	43
Isopropanol	508.4	47.60	0.6372	0.7885	326-362	17
Acetona	508.1	47.00	0.8147	0.2082	259-506	45
Amoniaco	730.2	107.12	0.6008	0.2638	397-526	45
1-butanol	562.8	44.16	0.4455	0.8314	352-399	18

Tabla 6.2 Propiedades físicas y parametro polar de componentes puros.

Sustancia	TC (°K)	PC (Bar)	W	PP	Rango de Temp. (°K)	Num. datos
Agua	647.3	221.05	0.348	0.1451	492-785	30
Etanol	512.9	61.48	0.646	0.1198	292-402	30
Metanol	512.6	80.97	0.565	0.2448	288-443	30
Isopropanol	508.4	47.60	0.633	-0.2515	325-362	17
Acetona	508.1	47.00	0.509	0.0878	259-355	30
Amoniaco	730.2	107.12	0.258	0.2492	397-526	30
1-butanol	562.8	44.16	0.590	0.3437	302-397	18

Las tablas 6.3 y 6.4 muestran un resumen de los resultados obtenidos por ambas ecuaciones.

Tabla 6.3 Resumen de parametros de interacción (ec. Soave).

Sistema	(1)	(2)	Rango de Temp. (°K)	Presión bar. (Bar)	SSO 1/2	Numero datos
Etanol-Agua	.1205	.1641	320-769	1.117	.005526	5
Isopropanol-Agua	.1209	.1796	316-409	1.119	.004300	5
Metanol-Agua	-.0266	.0328	310-776	1.117	.011918	5
Acetona-Metanol	.1591	.1669	293-777	1.121	.005585	18
Etanol-Isopropanol	.0819	.1133	350-776	1.117	.007026	4
Metanol-Isopropanol	-.0009	-.0260	308-760	1.117	.003269	13
Agua-n-Butanol	.1311	.1592	761-421	1.117	.009710	17
Etanol-n-Butanol	.0163	-.0271	761-766	1.117	.011970	17
Acetona-Agua	.1671	.1257	308-370	1.121	.0171	12
Metanol-Etanol	.0769	.1158	328-349	1.117	.0285	11

$$1/2 \text{ SSO} = 1/2((\text{Focal} - \text{Rango})/2) \times \text{N.º. datos}$$

Tabla 1.2 Resúmen de parámetros de interacción de los Modelos

Sistema	χ_{12}	χ_{13}	χ_{23}	χ_{12}^* (Modelo I)	χ_{12}^* (Modelo II)	χ_{12}^* (Modelo III)	χ_{12}^* (Modelo IV)
Etanol-Agua	-0.027	0.047	-0.070	0.07464	0.010	0.07464	5
Isopropanol-Agua	-0.070	0.066	0.041	0.04419	0.000	0.04419	5
Metanol-Agua	-0.070	0.041	0.074	0.07464	0.010	0.07464	5
Acetona-Metanol	0.071	0.066	0.074	0.07464	0.010	0.07464	10
Etanol-Isopropanol	-0.050	-0.041	-0.067	0.04419	0.000	0.04419	5
Metanol-Isopropanol	-0.040	-0.054	0.047	0.04419	0.000	0.04419	10
Agua-n-Butanol	0.460	0.550	-0.094	0.44474	0.010	0.44474	10
Etanol-n-Butanol	0.044	-0.054	0.060	0.04419	0.000	0.04419	10
Acetona-Agua	0.046	0.025	-0.095	0.04419	0.000	0.04419	10
Metanol-Etanol	-0.020	-0.054	0.047	0.04419	0.000	0.04419	10
	χ_{12}^*	χ_{13}^*	χ_{23}^*	χ_{12}			
Agua-n-Butanol	-0.0107	-0.0415	0.0508	0.0222		0.050803	
Acetona-Agua	-0.0961	0.0547	-0.0541	0.0102		0.052273	

$$\chi_{ij}^* = 1 - \frac{(\rho_{calc} - \rho_{exp})^2}{(\rho_{exp})^2} \quad / \quad \text{Mod. 1970}$$

El análisis de las mezclas estudiadas muestra que ambos modelos predicen con bastante exactitud el comportamiento de los sistemas en los cuales existen bajas y moderadas interacciones entre sus componentes. En el rango de temperatura seleccionado, la ecuación de Soave predice con mayor exactitud el comportamiento de los sistemas etanol-agua, metanol-agua, etanol-isopropanol y metanol-isopropanol, siendo esta diferencia solamente significativa en el caso de la mezcla etanol-agua.

Para los sistemas agua-nbutanol y acetona-agua, en los cuales existen fuertes interacciones moleculares capaces de lograr

separación en dos fases, el modelo de Mathias proporciona mayores ventajas, sin embargo, los resultados obtenidos, específicamente para la mezcla agua-butanol, son para ambos casos poco satisfactorio.

Intentando mejorar las predicciones para estos dos sistemas, se utilizó un cuarto parámetro de interacción, no obstante, como puede verse en la tabla 6.4, la incorporación de un parámetro más no mejora sustancialmente, para estos sistemas, las predicciones obtenidas con tres.

Finalmente, para el sistema agua-n butanol, en las tablas 6.5 y 6.6 se muestra la relación de tiempo de cómputo consumido, primero para la evaluación de los parámetros involucrados en el cálculo de alfa en cada una de las ecuaciones y, posteriormente, para el cálculo de los parámetros binarios con dos diferentes números de puntos experimentales, así como también con la adición de un cuarto parámetro para el caso de la ecuación de Mathias. El tiempo máximo consumido en la evaluación de los parámetros polar y m, n fue de 2 minutos para 30 datos, y para los parámetros binarios de 1 hora con 18 datos. Esto último nos indica que la diferencia entre una y otra ecuación es de aproximadamente un 7% (4 minutos) favorable a el modelo de Soave.

Tabla 6.5 Relación de tiempo de cómputo de los parámetros de compuestos puros

	No.Puntos	Parámetro Polar pp (Mathias)	Parámetros m,n (Soave)
n-butanol	18	1	1.58
agua	30	1	1.60

Tabla 6.6 Relación de tiempo de cómputo para los parámetros binarios .

Sistema : agua - n-butanol
Soave (dos parámetros) = 1

	No.Puntos	Mathias
tres parámetros	3	1.060
tres parámetros	17	1.070
cuatro parámetros	3	1.165
cuatro parámetros	17	1.168

7. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos mostraron que ambas ecuaciones predicen bastante bien el comportamiento de sistemas polares. Sin embargo, para los sistemas fuertemente polares elegidos, la ecuación de Mathias presenta una mayor precisión ya que, en general, las sumas de cuadrados de las desviaciones de la presión calculadas fueron menores a las obtenidas por el modelo de Soave.

La utilización de tres o cuatro parámetros de interacción binaria, lejos de lo que podría pensarse, no incrementan significativamente el tiempo de cómputo, por lo que, la ventaja que se gana por precisión en la ecuación de Mathias, no se pierde por el mayor tiempo de cómputo requerido. Además, si consideramos que el tiempo utilizado para la estimación de los parámetros m y n es mayor al requerido para calcular el parámetro polar, podemos concluir que la diferencia entre el tiempo de cómputo que consume una y otra ecuación es relativamente pequeña.

En base a lo anteriormente expuesto podemos decir que la ecuación de Mathias supera a la ecuación de Soave, por ser más precisa además de presentar una mayor versatilidad.

Es importante señalar que las conclusiones mencionadas, solamente son una generalización de los resultados obtenidos ya que, en forma independiente, se observó que la ecuación de Soave

proporciona mejores resultados para algunos sistemas.

Por último, no obstante que los resultados obtenidos fueron satisfactorios, creemos que un estudio más profundo puede llevarse a cabo considerando los siguientes puntos:

1) Los programas BURSOA y BURMAT pueden ser depurados a fin de optimizar el tiempo de cálculo requerido.

2) Para el cálculo de los parámetros estudiar la dependencia de estos con la presión, temperatura y composición.

3) Para el caso de la ecuación de Mathias, como el mismo sugiere, estudiar los resultados que se obtendrían al utilizar diferentes juegos de parámetros de interacción binaria.

4) Analizar a mayor detalle el comportamiento de ambas ecuaciones al ser empleadas en la evaluación de sistemas inmiscibles.

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

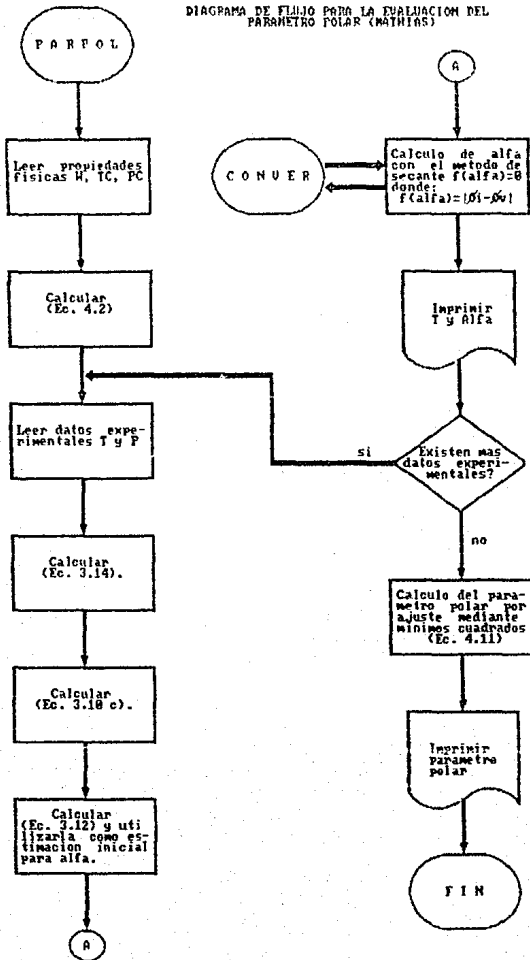
- Elliott J.K., Daubert T.E., " Revised Procedures for Phase Equilibrium Calculations with the Soave Equation of State ", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 3, 743 - 748 (1985).
- Graboski M.S., Daubert T.E., " A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations ", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17, 4, 443 - 447 (1978).
- Graboski M.S., Daubert T.E., " A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. Systems Containing CO₂, H₂S, N₂, CO ", Ind. Chem. Process Des. Dev., 17, 4, 448 - 454 (1978).
- Mathias P.M., " A Versatil Phase Equilibrium Equation of State " Ind. Chem. Process Des. Dev., 22, 3, 385 - 391 (1983).
- Mathias P.M., Boston J.F., Watanasiri S., " Effective Utilization of Equations of State for Thermodynamic Properties in Process Simulation ", AIChE Journal, 30, 2, 182 - 186 (1984).
- Mathias P.M., Benson M.S., " Computational Aspect of Equations of State: Fact and Fiction ", AIChE National Meeting, Nov. 10 - 14 (1985).
- Ozkardesh H., " A Practical Extension of Equations of State to Polar Systems ", Fluid Phase Equilibria, 29, 457-464 (1986).
- Paunovics R., Jovanovics S., Mihajlov A., " Rapid Computation of Binary Interaction Coefficients of an Equation of State for Vapor - Liquid Equilibrium Calculations ", Fluid Phase Equilibria, 4, 141 - 148 (1981).
- Peng D., Robinson D.B., " A New Two-Constant Equation of State " Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 1, 59 - 64 (1976).
- Prausnitz J.M., Anderson T.F., Grens E.A., " Computer Calculations for Multicomponent Vapor - Liquid and Liquid - Liquid Equilibria ", Prentice-Hall, N.J., 1979.
- Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K., " The Properties of Gases and Liquids", 3d. ed., McGraw - Hill, N.Y., 1977.
- Soave G., " Application of Cubic Equation of State to Vapour - Liquid Equilibria of Systems Containing Polar Compounds ", I. Chem. Eng. Symposium Series, 56, 1.2/1 - 1.2/17 (1979).
- Soave G., " Rigorous and Simplified Procedures for Determining the Pure-Component Parameters in the Redlich - Kwong - Soave

- Equation of State ", Chemical Eng. Sci. , 35 , B , 1725 - 1729 (1960).
- Soave G., " Improvement of the Vander Waals Equations of State " Chem. Eng. Sci., 39, 2. 357 - 369 (1984).
 - Trebble M.A., Bishnot F.R., " Accuracy and Consistency Comparison of Ten Cubic Equations of State for Polar and Non - Polar Compounds ", Fluid Phase Equilibria, 29, 465 - 474 (1986).
 - Wilson G.M., " Vapour-Liquid Equilibria, Correlation by Means of a Modified Redlich - Kwong Equation of State ", Adv. Cryog. Eng. 11, 392 (1966).

DATOS EXPERIMENTALES.

- Ambrose D., Sprake C.H.S., "Vapour Pressures and Normal Boiling Temperatures of Aliphatic Alcohols", J. Chem. Thermodynamics, 2, 631-645 (1970).
- Ambrose D., Sprake C.H.S., "The Vapour Pressure of Acetone ", J. Chem. Thermodynamics, 6, 693-700 (1974).
- Ambrose D., Sprake C.H.S. "Vapour Pressure of Methanol, Ethanol, Pentan-1-ol, Octan-1-ol" , J. Chem. Thermodynamics, 7 , 185-190 (1975).
- Cova D. R., Rains R. K., " Vapor-Liquid Equilibria", J.Chem.Eng. Data, 19, 2, 251 - 252 (1974).
- Dalager P., " Vapor-Liquid Equilibria of Binary System of Water with Methanol and Ethanol ", J. Chem. Eng. Data, 14, 3, 298 -301 (1969).
- Gmehling J., Onken U., " Vapor-Liquid Equilibria Data " , Coll. DECHEMA, Chem. Data Series, Vol. 1, Parte 2a sistemas contenedido alcoholes, West Germany, 1977.
- Wilson A., Simons E.L., " Vapor-Liquid Equilibria 2 - Propanol - Water System ", Ind. and Engineering Chemistry, 44 , 2214 - 2219 (1952).

A P E N D I C E




```

CALL NEWTON(A,B,ZV,20)
CALL NEWTON(A,B,ZI,10)
FL=ZL-1.-ALOG(IL-A)/A+ALOG(1.+B*ZL)/B
FV=ZV-1.-ALOG(LV-B)/A+ALOG(1.+B*ZV)/B
COM=ABS(FL-FV)
IF(COM.GT.0.0001) RETURN
LAB=2
RETURN
END

subroutine polar(n,w,pc,tc,m)
dimension t(70),ALFA(70)
PEAL M
OPEN(2,FILE='TAPE2.FID',STATUS='OLD')
DO 10 I=1,N
  read(2,20) t(i),alfa(i)
20 FORMAT(2F10.5)
10 CONTINUE
SUMA1=0.
SUMA2=0.
SUMA3=0.
DO 1 I=1,N
SUMA1=SUMA1+(1.-T(I)/TC)**.5
SUMA2=SUMA2+(1.-T(I)/TC)*(1.-T(I)/TC)
SUMA3=SUMA3+ALFA(I)**.5
1 CONTINUE
PARPOL=(N+M*SUMA1-SUMA3)/SUMA2
WRITE(*,*) 'PARPOL=',PARPOL
END

subroutine newton(za,zb,zeta,lv)
IMPLICIT REAL*8 (A,B,C,D,F,G,H,O-Y)
INTEGER EZET1,EZET2
DATA C1,PI/3.333333333333333D-1,2.094395102393195D07/
ZLMAX=.1
ZVMIN=.8
IF(LV.EQ.1) EZET1=0
IF(LV.EQ.2) EZET2=0
A=ZA
B=ZB
U=1.
W=0.
IF(B.I.T.1.D-05)GO TO 10
CUX=A+(W-U)*B**2-U*B
DUX=1.D0+B-U*B
AA=3.D0*CUX-DUX**2
BB=-DUX**3+4.5D0*CUX*DUX-13.5D0*A*B
AUX=AA**3
DEL=BB*BB+AUX
IF(DEL) 1,1,6
1 FI=DCOS(-RB/DSQRT(-AUX))/3.D0
GO TO(2,4),LV
2 ZETA=(DUX+2.D0*DSQRT(-AA)*DCOS(FI+PI))/3.D0
3 IF(ZETA.LE.ZLMAX) GO TO 31

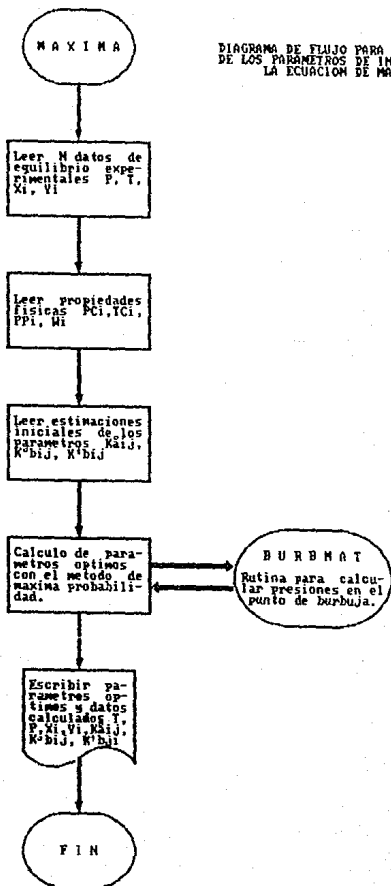
```

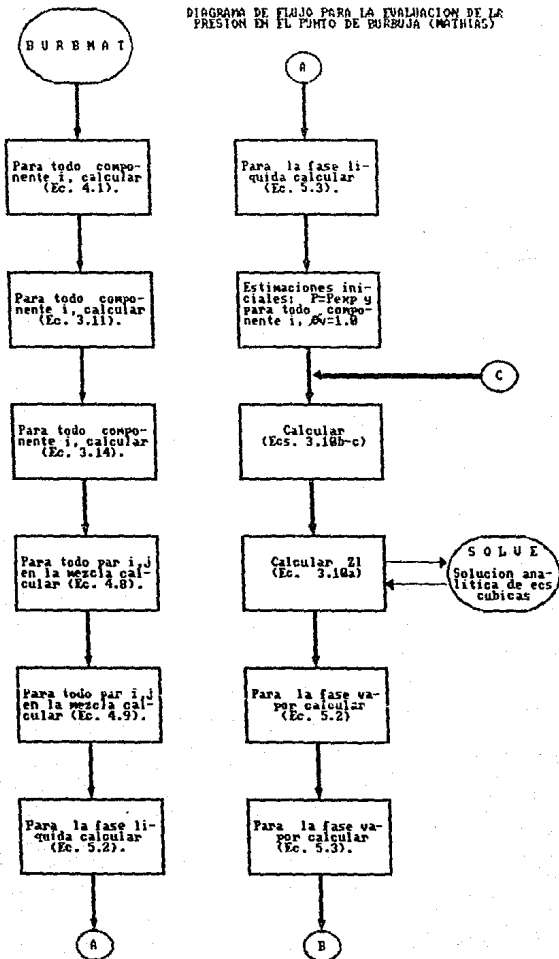
```

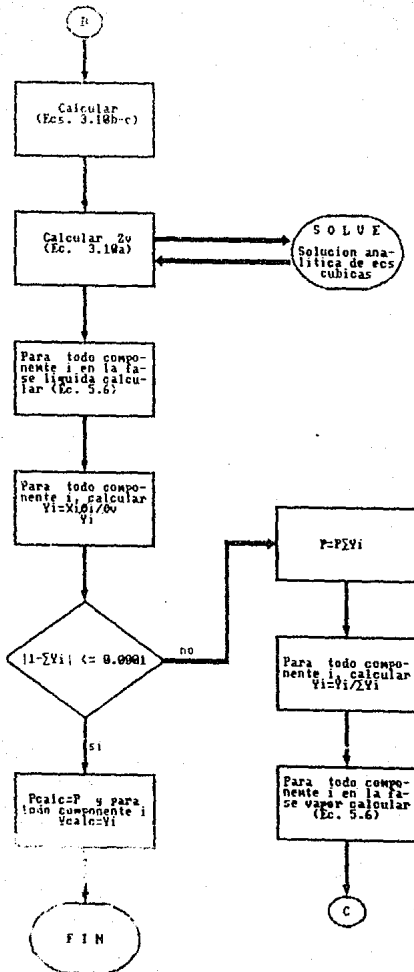
30 ZETA=ZLMA)
   ERT=1)
31 IF (BLE(ZETA).GT.B) GO TO 19
   ZETA= (1.D0+1.0-OS)*B
   GOTD(100,110),LV
100 ERT=1)2
   GOTD 15
110 ERT=2)
   GOTD 15
3 ZETA= (DUX+2.00*OSQRT(-AA)*DCOS(F1))/3.D0
5 IF (ZETA.GE.ZUMIN) GO TO 31
   ZETA=ZUMIN
   ERT=2)4)
   GOTD 11
6 AUX=OSQRT(DEL)
   BUX=-BE+AUX
   CUX=-BE-AUX
   IF (S(7), 7,8,9
7 BUX=-Z-BUX)**C1
   GOTD 16
8 BUX=0.D0
   GOTD 16
9 CUX=BUX**C1
10 IF (CUX) 11,12,13
11 CUX=-Z-CUX)**C1
   GOTD 14
12 CUX=0.D0
   GOTD 14
13 CUX= (X**C1
14 ZETA=(DUX+BUX+CUX)/3.D0
   GOTD (3,5),LV
16 GOTD(17,19),LV
17 AUX=A/B-2.D0-U
   BUX=AUX**2-d.D0*(1.D0+U+W)
   IF (BUX) 30,18,18
18 ZETA=B*(1.D0+(AUX-dSqrt(BUX))/2.D0)
   RETURN
19 ZETA=1.D0+B-A+A*(U**2+2.D0*B-A)
   GOTO 5
15 RETURN
END

```

DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA EVALUACION
DE LOS PARAMETROS DE INTERACCION DE
LA ECUACION DE MATHIAS.







SUBROUTINE BOPMAT(PAR,XV,A1,A2,B1,B2,IRP)

```

COMMON /ALL/ NN,LL,II,IRP
COMMON /ZET/ ZL,ZV
COMMON /PROP/ PC(3),TC(3),PB(3),WC(3)
DIMENSION X(2),Y(2)
DIMENSION XV(5),PAR(5)
DIMENSION A(3),AIJ(3,3),B(3),BIJ(3,3),CFUGL(3),CFUGV(3)
LOGICAL BAND
P=A1
T=XV(1)
X(1)=XV(2)
X(2)=1.-X(1)
Y(1)=A2
Y(2)=1.-Y(1)
N=83.143

```

CALCULO DE LOS PARAMETROS "A" (ENERGIA DE COHESION) Y "B" (COVOLUMEN)
DE LOS COMPONENTES PUROS.

```

DO 1 I=1,2
A(I)=(0.42748*E**24*TC(I)**2/PC(I))*(1+(0.48508+1.55191*W(I)-
& 0.15613*W(I)**2)*(1-(T/TC(I))**0.5)-PB(I)*(1-T/TC(I))
& *(0.7-T/TC(I))**2
B(I)=0.08664*E*TC(I)/PC(I)
CONTINUE

```

CALCULO DE LOS PARAMETROS "A" (ENERGIA DE COHESION) Y "B" (COVOLUMEN)
DEL PAR DE COMPONENTES DEFINIDO POR LAS VARIABLES I Y J.

```

DO 3 I=1,2
BAND=.FALSE.
DO 4 J=1,2
IF(I.EQ.J) THEN
AIJ(I,J)=A(I)
BIJ(I,J)=B(I)
BAND=.TRUE.
ELSE
IF(BAND) THEN
AIJ(I,J)=((A(I)*A(J))**0.5)*(1-PAR(1))
AIJ(J,I)=AIJ(I,J)
BIJ(I,J)=((B(I)+B(J))/2)*(1-PAR(2)-PAR(3))*T/1000.0
BIJ(J,I)=BIJ(I,J)
ENDIF

```

```

ENDIF
CONTINUE
CONTINUE

```

CALCULO DE LOS PARAMETROS "A" (ENERGIA DE COHESION) Y "B" (COVOLUMEN)
DE LA MEZCLA EN FASE LIQUIDA.

```

C
AMEZ1=0.
BME1=0.
DO 5 I=1,2
DO 6 J=1,2
BMEZ1=X(I)*Y(J)*BIJ(I,J)+BMEZ1
AMEZ1=X(I)*Y(J)*AIJ(I,J)+AMEZ1
4 CONTINUE
5 CONTINUE
DO 9 I=1,2
CFUGY(I)=1.
9 CONTINUE

```

```

C
C CALCULO DEL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD DE LA FASE LIQUIDA.
C

```

```

14 aa=(amez1*p)/(r*t)**2
bb=(bmez1*p)/(r*t)
CALL NEWTON(aa,bb,zl,1)

```

```

C
C CALCULO DE LOS PARAMETROS "A" (ENERGIA DE COHESION) Y "B" (COVOLUMEN)
C DE LA MEZCLA EN FASE VAPOR.
C

```

```

AMEZV=0.
BMEZV=0.
DO 25 I=1,2
DO 26 J=1,2
BMEZV=Y(I)*Y(J)*BIJ(I,J)+BMEZV
AMEZV=Y(I)*Y(J)*AIJ(I,J)+AMEZV
26 CONTINUE
25 CONTINUE

```

```

C
C CALCULO DEL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD DE LA FASE VAPOR.
C

```

```

aa=(amezv*p)/(r*t)**2
bb=(bmezv*p)/(r*t)
CALL NEWTON(aa,bb,zv,2)

```

```

C
C CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE FUGACIDAD DE LA FASE LIQUIDA.
C

```

```

DO 7 I=1,2
SUMAB=0.
SUMAA=0.
DO 8 J=1,2
SUMAB=X(J)*BIJ(I,J)+SUMAB
SUMAA=X(J)*AIJ(I,J)+SUMAA
8 CONTINUE
CFUGL(I)=(ZL-1)*(-1+2*SUMAB/BMEZ1)
& -(ALOG(P*(-bmez1+z1*r*t/p)/(r*t)))
& -AMEZ1/(r*t*bmez1)+ALOG(1+bmez1*p/(z1*r*t))
& *(1+(2*SUMAA/AMEZ1)-2*SUMAB/BMEZ1)
7 CFUGL(I)=EXP(CFUGL(I))
CONTINUE

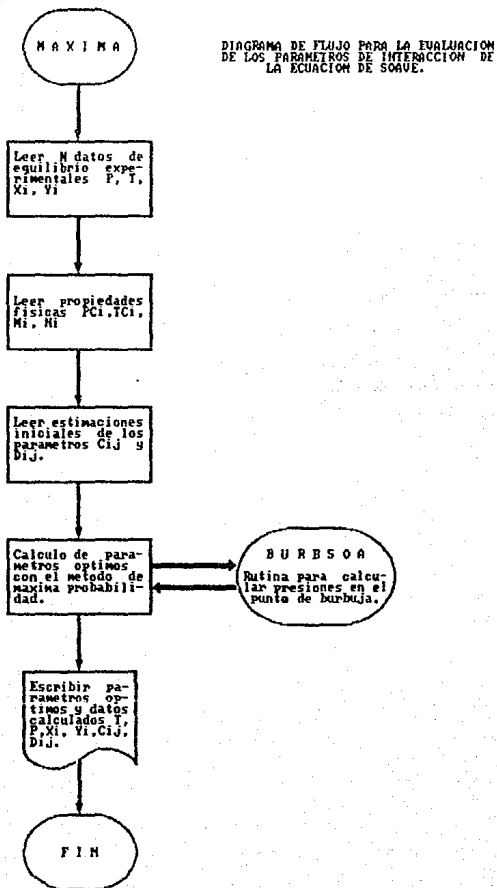
```

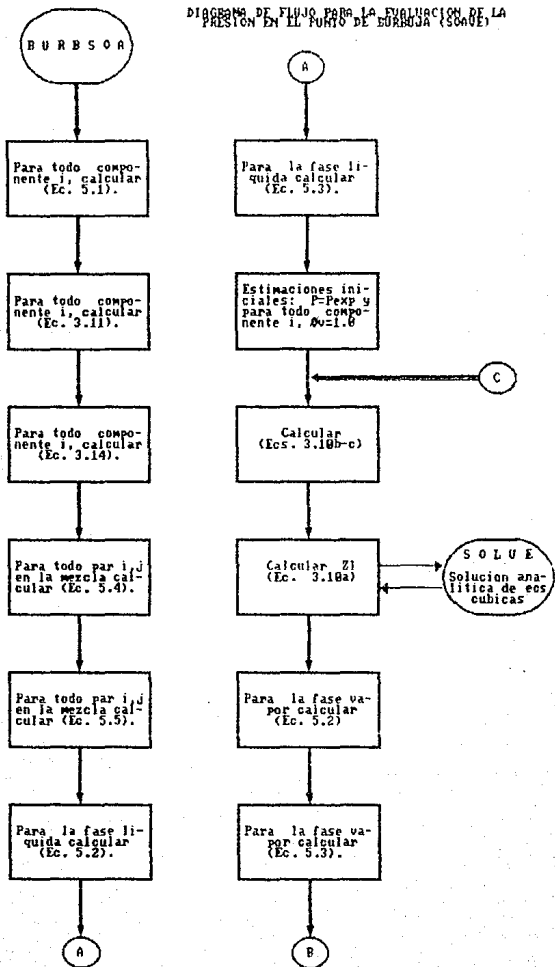


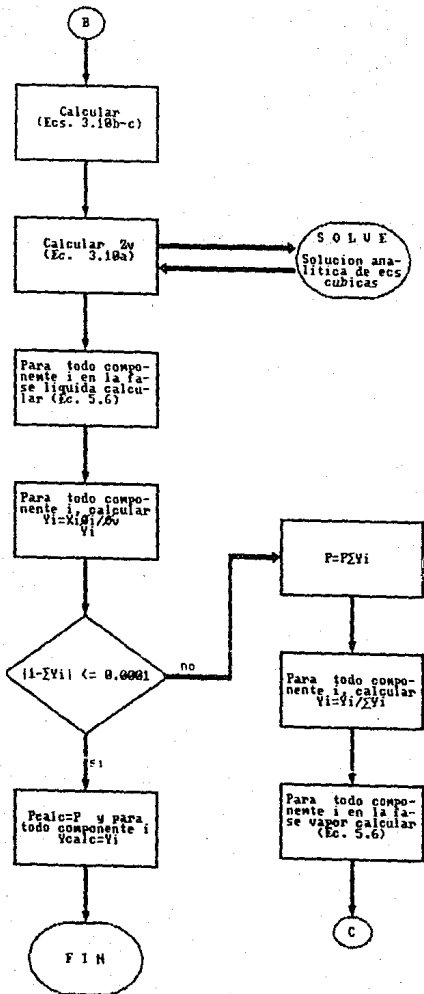
```

SUMAY=0.
DO 10 I=1,2
Y(I)=X(I)*CFUGL(I)/CFUGV(I)
SUMAY=Y(I)+SUMAY
10 CONTINUE
IF(ABS(1.-SUMAY).LE.0.0001) GOTO 15
DO 11 I=1,2
Y(I)=Y(I)/SUMAY
11 CONTINUE
p=p*sumay
C
C CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE FUGACIDAD DE LA FASE VAPOR.
C
DO 12 I=1,2
SUMAA=0.
SUMAB=0.
DO 13 J=1,2
SUMAB=Y(J)*BIJ(I,J)+SUMAB
SUMAA=Y(J)*AIJ(I,J)+SUMAA
13 CONTINUE
CFUGV(I)=(Zv-1)*(-1+2*SUMAB/BMEZV)
& -(alog(p*(-bmezv+zv*r*t/p)/(r*t)))
& -(amezv/(r*t*bmezv))*alog(1+bmezv*p/(zv*r*t))
& *(1+(2*sumaa/amezv)-2*sumab/bmezv)
CFUGV(I)=EXP(CFUGV(I))
12 CONTINUE
GOTO 14
15 B1=P
B2=Y(1)
RETURN
END

```







SUBROUTINE BURSQA(FSP,AV,A1,A2,B1,B2,IRK)

```

COMMON /ALL/ NN,LL,FF,IRPT
COMMON /ZET/ ZL,ZV
COMMON /P/PP,PC(3),PC(3),PC(3),PC(3),PC(3)
DIMENSION X(2),Y(2)
DIMENSION AV(5),PAX(5)
DIMENSION A(3),AIJ(3,3),B(3),BIJ(3,3),CFUGL(3),CFUGV(3)
LOGICAL BAND
P=A1
T=XV(1)
X(1)=XV(2)
X(2)=1.-X(1)
Y(1)=A2
Y(2)=1.-Y(1)
r=57.143

```

CALCULO DE LOS PARAMETROS "A" (ENERGIA DE COHESION) Y "B" (COVOLUMEN) DE LOS COMPONENTES PUROS.

```

DO 1 I=1,2
A(I)=(0.42748*E**2*TC(I)**2/PC(I))*
& (1+(1-T/TC(I))*(M(I)+N(I)*TC(I)/T))
B(I)=0.08664*R*TC(I)/PC(I)
CONTINUE

```

CALCULO DE LOS PARAMETROS "A" (ENERGIA DE COHESION) Y "B" (COVOLUMEN) DEL PAR DE COMPONENTES DEFINIDO POR LAS VARIABLES I Y J.

```

DO 3 J=1,2
BAND=.FALSE.
DO 4 J=1,2
IF(I.EQ.J) THEN
AIJ(I,J)=A(I)
BIJ(I,J)=B(I)
BAND=.TRUE.
ELSE
IF(BAND) THEN
AIJ(I,J)=(A(I)+A(J))/2*(1-PAR(1))
AIJ(J,I)=AIJ(I,J)
BIJ(I,J)=(B(I)+B(J))/2*(1-PAR(2))
BIJ(J,I)=BIJ(I,J)
ENDIF
ENDIF

```

```

CONTINUE
CONTINUE

```

CALCULO DE LOS PARAMETROS "A" (ENERGIA DE COHESION) Y "B" (COVOLUMEN) DE LA MEZCLA EN FASE LIQUIDA.

```

BMZ1=0.
BMZ1=0.
DO 9 I=1,2
DO 8 J=1,2
BMZ1=BMZ1+1.44*BMZ1*(1.0+BMZ1)
BMZ1=BMZ1+1.44*BMZ1*(1.0+BMZ1)

```

```

6 CONTINUE
9 CONTINUE
DO 9 I=1,2
CFUNC=0.01
CONTINUE

```

CALCULO DEL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD DE LA FASE LIQUIDA.

```

Z=Z+BMZ1*AB/CONST**2
Z=Z+BMZ1*AB/CONST
CALL NEWTON(Z, BMZ1, I)

```

CALCULO DE LOS PARAMETROS DE ENERGIA DE COHESION Y "R" (COVOLUMEN) DE LA MOLECULA EN FASE VAPOR.

```

BMZ1=0.
BMZ1=0.
DO 25 I=1,2
DO 26 J=1,2
BMZ1=BMZ1+1.44*BMZ1*(1.0+BMZ1)
BMZ1=BMZ1+1.44*BMZ1*(1.0+BMZ1)

```

```

26 CONTINUE
25 CONTINUE

```

CALCULO DEL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD DE LA FASE VAPOR.

```

Z=Z+BMZ1*AB/CONST**2
Z=Z+BMZ1*AB/CONST
CALL NEWTON(Z, BMZ1, I)

```

CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE FUGACIDAD DE LA FASE LIQUIDA.

```

DO 7 I=1,2
SUMA=0.
SUMA=0.
DO 8 J=1,2
SUMA=SUMA+1.44*BMZ1*(1.0+BMZ1)
SUMA=SUMA+1.44*BMZ1*(1.0+BMZ1)

```

```

8 CONTINUE
COG11=1+1.44*BMZ1*(1.0+BMZ1)
1 -1.44*BMZ1*(1.0+BMZ1)
6 -1.44*BMZ1*(1.0+BMZ1)
1 -1.44*BMZ1*(1.0+BMZ1)
1 -1.44*BMZ1*(1.0+BMZ1)
CONTINUE
SUMA=0.

```

```

DO 10 I=1,2
Y(I)=X(I)*(FUG(I)/CFUGV(I))
SUMAY=Y(I)+SUMAY
10 CONTINUE
IF (ABS(1.-SUMAY),LE.0.0001) GOTO 15
DO 11 I=1,2
Y(I)=Y(I)/SUMAY
11 CONTINUE
p=p4*sumay
C
C CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE FUGACIDAD DE LA FASE VAPOR.
C
DO 12 I=1,2
SUMAA=0.
SUMAB=0.
DO 13 J=1,2
SUMAB=Y(J)*BIJ(I,J)+SUMAB
SUMAA=Y(J)*AIJ(I,J)+SUMAA
13 CONTINUE
CFUGV(I)=(Zv-1)*(-1+2*SUMAB/BMEZV)
&      -(alog(p*(-bmezv+zv*r*t/p)/(r*t)))
&      -(amezv/(r*t*bmezv))*alog(1+bmezv*p/(zv*r*t))
&      *(1+(2*sumaa/amezv)-2*sumab/bmezv)
12 CFUGV(I)=EXP(CFUGV(I))
CONTINUE
GOTO 14
15 B1=P
B2=Y(1)
RETURN
END

```

PROGRAMA PARA LA EVALUACION DE LOS PARAMETROS DE LA
EQUACION DE SOAVE DE LOS DATOS DE COMPUESTOS Puros.

REAL M

INICIALIZACION DE DATOS

W=0.565

TC=305.4

PC=48.2

R=0.08246

AA1=0.

BB1=0.

CC1=0.

DD1=0.

EE1=0.

FF1=0.

T=170.

WRITE(*,*) 'CUANTOS DATOS'

READ(*,*) NCOMP

DO 9! I=1,NCOMP

label=1

T=10.+T

IF(T.GE.TC)T=305.0

PVL=16.316-(1074.8/T)-(3.1434*ALOG10(T))-0.0045534*T+

& 10.373E-6*T**2

P=EXP(PVL*ALOG(10.))/760.

WRITE(*,*) 'P=' ,P

DO 8! JJ=1,2

TR=T/TC

PR=P/PC

IF(JJ.EQ.2) PR=(P-.10)/PC

WRITE(*,*) 'TR,PR'

WRITE(*,*) TR,PR

B=0.08664*PR/TR

M=.48508+1.5519*W-.15613*W**2.

ALINIC=1.1*M*(1.-TR**5)**2.

ALNUEVA=INT(ALINIC)

WRITE(*,*) 'ALINIC,ALNUEVA'

WRITE(*,*)ALINIC,ALNUEVA

LLAMADA A LA SUBROUTINA DE EVALUACION DE FACTORES
DE COMPRESIBILIDAD CON LOS ESTIMADOS DE ALFA

100 CALL CONVER(TR,PR,ALNUEVA,B,COMMUE,P,R,T,LABEL,ZV,ZL)
CALL CONVER(TR,PR,ALINIC,B,COMINIC,P,R,T,LABEL,ZV,ZL)

IF(LABEL.EQ.2) GO TO 5

EVALUACION DE LOS NUEVOS ESTIMADOS DE ALFA


```

C
ALPASO=ALNUEVA
ALNUEVA=ALNUEVA-COMNUE*( (ALNUEVA-ALINIC) / (COMNUE-COMINIC) )
ALINIC=ALPASO
GO TO 100
5 IF (JJ.EQ.2) THEN
ALK=ALNUEVA
GO TO 1005
ENDIF
ALEX=ALNUEVA
1005 label=1
81 CONTINUE

```

```

C
C
C
C
EVALUACION DE LAS SUMATORIAS PARA ESTIMAR EL
SISTEMA DE ECUACIONES LINEALES

```

```

DERP=ALOG((P-.10)/P)/(ALK-ALEX)
DP2=DERP*DERP
AA1=DP2*(1.-TR)**2.+AA1
BB1=DP2*(1.-TR)**2./TR+ BB1
CC1=DP2*(1.-TR)*(ALEX-1.)+CC1
DD1=DP2*(1.-TR)**2./TR+DD1
EE1=DP2*((1.-TR)/TR)**2.+EE1
FF1=DP2*((1.-TR)/TR)*(ALEX-1.)+FF1
IF(T.SE.300.)GO TO 441
CONTINUE
91 DTG=AA1*EE1-DD1*BB1
441 DTM=CC1*EE1-FF1*BB1
DTN=AA1*FF1-DD1*CC1
PARN=DTM/DTG
PARN=DTN/DTG
WRITE(*,*) 'DTG,DTM,DTN,M,N'
WRITE(*,*) DTG,DTM,DTN,PARN,PARN
END

```

```

C
C
C
C
SUBROUTINE PARA EVALUAR LOS COEFICIENTES DE
FUGACIDAD Y CHECAR EL CRITERIO DE CONVERGENCIA
SUBROUTINE CONVER(TR,PR,ALFA,B,COM,F,R,T,LABEL,ZU,ZL)

```

```

C
C
C
C
SOLUCION DE LA ECUACION CUBICA POR EL METODO DE
CARDAN

```

```

A=.427448*ALFA*PR/TR**2.
PI=3.14159
A1=-1.
B1=A-B**2.
C1=-A*B
CD=A1/3.
CP=CD*CD-B1/3.
CO=(CD*B1-C1)/2. -CD*CD*CD
CY=CO*CO-CP*CP

```