



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**Evaluación de Entalpias, Entropías y Constantes de
Equilibrio de Hidrocarburos**

E S I S
Que para obtener el título de:
INGENIERO QUIMICO
P r e s e n t a
José Luis Cano Domínguez
México, D. F. 1974



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta 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.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE	ING. RUDI PRIMO STIVALET CORRAL
VOCAL	ING. ENRIQUE JIMENEZ RUIZ
SECRETARIO	ING. GERARDO BAZAN NAVARRETE
PRIMER SUPLENTE	ING. CARLOS H. MENA BRITO FLORES
SEGUNDO SUPLENTE	ING. GERARDO RODRIGUEZ ALONSO

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO

SUSTENTANTE:

JOSE LUIS CANO DOMINGUEZ

ASESOR DEL TEMA:

ING. RUDI PRIMO STIVALET CORRAL

Dedico esta tesis a todas las personas que, con su apoyo y afecto, han contribuido a su realización. A mis padres, - a mis hermanos, a mis amigos.

INDICE

	Pág.
I.- Introducción	1
II.- Métodos de evaluación de entalpia	3
Entalpia de gas ideal	4
Entalpia de gas real	6
II.1 Métodos que emplean diagramas de entalpia de componentes puros	7
II.1.1 Métodos de componente equivalente de una mezcla	7
II.1.2 Métodos de estimación de entalpias molares parciales	8
II.2 Métodos basados en el cálculo de la desviación isotérmica de entalpia	10
II.2.1 Correlaciones generalizadas	11
II.2.2 Métodos basados en el principio de estados correspondientes	12
II.2.3 Métodos basados en la aplicación de una ecuación de estado	35
III.- Métodos de evaluación de entropia	67
Entropia de gas ideal	72
Entropia de mezcla ideal	74

	Pág.
Entropia de gas real o líquido	75
III.1 Métodos basados en el principio de estados correspondientes	77
III.2 Métodos basados en la aplicación de una ecuación de estado	80
IV.- Equilibrio Físico	84
Constante de equilibrio	90
IV.1 Métodos empíricos	90
IV.2 Métodos termodinámicos	92
V.- Comparación de métodos	101
Tablas de resultados	109
VI.- Conclusiones	113
Bibliografía	116

CAPITULO I

INTRODUCCION

El diseño adecuado de las plantas de procesamiento de hidrocarburos requiere de la aplicación de procedimientos de diseño confiables que utilicen la información fundamental disponible. De esa información básica puede destacarse por su gran importancia la información referente a propiedades termodinámicas de los hidrocarburos. Los campos de aplicación de las propiedades seleccionadas para este estudio se muestran a continuación:

1.- Entalpias.

- a) Balances de energía en sistemas.
- b) Diseño térmico de cambiadores de calor.
- c) Diseño de compresores y expansores.

2.- Entropías.

- a) Diseño de compresores y expansores.

3.- Equilibrio de fases.

- a) Especificación de temperaturas de operación.

b) Balances de material y energía

c) Diseño de equipos de transferencia de masa

La información básica referente a propiedades termodinámicas requerida para el diseño de una planta puede ser obtenida mediante un estudio experimental a las condiciones de interés del sistema, o bien aplicando métodos generalizados semi teóricos de predicción de esas propiedades. El estudio experimental produce resultados más exactos, pero es mucho más lento y costoso que la aplicación de métodos generalizados; por tanto, resulta conveniente el empleo de métodos generales de predicción de propiedades termodinámicas siempre que la exactitud de sus resultados se considere adecuada para el diseño.

Por muchos años los datos termodinámicos obtenidos de los métodos generalizados fueron más precisos que los procedimientos de diseño. Posteriormente, la competencia condujo al procesamiento de hidrocarburos a bajas temperaturas y altas presiones; los procedimientos de diseño se implementaron, pero el valor de estas mejoras ha quedado limitado por la falta de información termodinámica confiable y la falla de los métodos de predicción disponibles bajo estas condiciones. La inexactitud de los datos puede ser compensada utilizando un factor de sobrediseño en los equipos, pero esta solución es antieconómica. Por estas razones, ha surgido un gran interés por desarrollar - -

métodos adecuados para la predicción de propiedades termodinámicas.

El propósito de esta tesis es hacer una revisión de los métodos presentados para la evaluación de dichas propiedades, y seleccionar los métodos más adecuados comparando los valores obtenidos por diversos métodos con valores experimentales reportados en la literatura.

En los capítulos siguientes se presenta una discusión teórica de cada una de las propiedades termodinámicas seleccionadas y de los métodos disponibles para su predicción, incluyéndose posteriormente la comparación numérica de los resultados de esos métodos con valores obtenidos experimentalmente.

Problema.
PlanTEAMIENTO del

otra.

CAPITULO II

METODOS DE EVALUACION DE ENTALPIAS.

Se define a la entalpia de un sistema como la suma de su energía interna mas el producto presión-volumen.

$$H = E + PV \quad (2.1)$$

Como la energía interna y el volumen, la entalpia es una propiedad termodinámica extensiva; es decir, que depende de la masa del sistema considerado.

Considerando que el cambio de entalpia de un sistema solo depende del estado inicial y final del mismo, ya que la entalpia es una propiedad punto, de la ecuación (2.1) se obtiene la siguiente expresión para la variación de entalpia en cualquier proceso:

$$dH = dE + d(PV) \quad (2.2)$$

En un proceso a presión constante

$$dH = dE + PdV \quad (2.3)$$

En el caso en que el único trabajo efectuado sea del tipo presión-volumen, el cambio de energía interna del sistema es:

$$dE = \bar{d}q - \bar{d}W = \bar{d}q - PdV \quad (2.4)$$

Sustituyendo esta expresión para dE en la ecuación (2.3)

$$dH = \bar{d}q \quad (2.5)$$

Esto significa que el calor absorbido en un proceso a presión constante es igual al cambio de entalpia del sistema, cuando el único trabajo que se efectúa es del tipo presión-volumen.

Definiendo a la entalpia como una función de temperatura y presión y recordando las propiedades de una diferencial exacta, la diferencial total resulta: ∞

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (2.6)$$

En donde el primer término representa el efecto isobárico de la temperatura y el segundo el efecto isotérmico de la presión sobre la entalpia. Esta expresión representa la variación de la entalpia en un proceso termodinámico-cualquiera.

ENTALPIA DE GAS IDEAL. - El comportamiento de gas ideal, representado por la ley de los gases perfectos, - -

se obtiene cuando la presión se reduce y las fuerzas de atracción intermoleculares se vuelven despreciablemente pequeñas. Todos los gases en condiciones de presión cero se comportan como gas ideal.

Para un gas ideal

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \quad (2.7)$$

Y por lo tanto el efecto isotérmico de la presión en la entalpía de un gas ideal es:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2.8)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - \left(\frac{R}{P}\right) T = 0 \quad (2.9)$$

De aquí se deduce que la entalpía de un gas ideal no depende de la presión y es sólo función de la temperatura del sistema.

En el estado de gas ideal la entalpía molar parcial de un componente es igual a la entalpía del componente puro, es decir, se produce una mezcla ideal. La entalpía de la mezcla resulta entonces:

$$H_m^\circ = \sum_{i=1}^n Y_i H_i^\circ \quad (2.10)$$

donde

Y_i fracción mol del componente i en la mezcla.

H_i entalpia ideal del componente i a la temperatura de la mezcla.

H_m entalpia de la mezcla en el estado de gas ideal.

ENTALPIA DE GAS REAL. - La entalpia de un componente puro en el estado de gas real o de líquido ha sido determinada experimentalmente con gran exactitud para numerosos compuestos, y publicada en forma de gráficas o tablas. - Se dispone, por tanto, de información confiable al respecto en la mayoría de los casos.

Es posible tambien determinar experimentalmente la entalpia de mezclas en el estado de gas real o de líquido, pero la cantidad de sistemas de interés es tal que resulta totalmente imposible obtener datos experimentales para todos ellos. Consecuentemente se han desarrollado gran cantidad de métodos generales de predicción de entalpias de mezclas. - La discusión que se presenta a continuación se refiere en general a mezclas de componentes identificables.

En general, los métodos de predicción de entalpías pueden clasificarse en dos categorías:

- II.1) Métodos basados en el uso de diagramas de entalpías de componentes puros.
- II.2) Métodos basados en el cálculo de la desviación isotérmica de entalpía.

MÉTODOS QUE EMPLEAN DIAGRAMAS DE ENTALPIA DE COMPONENTES PUROS.- Los métodos pertenecientes a esta categoría pueden clasificarse en:

II.1.1).- Métodos de componente equivalente de una mezcla.- Estos métodos son los de mas simple aplicación, puesto que implican el empleo de un solo parámetro. Están basados en el concepto de "componente equivalente", el cual indica que una mezcla de hidrocarburos se comporta en igual forma que un componente puro a la misma temperatura y presión - que tenga igual valor para alguna propiedad representativa, - tal como peso molecular, densidad o temperatura de ebullición promedio.

La correlación se desarrolla a partir de información de entalpías de componentes puros, y está limitada usualmente a mezclas de componentes de una serie homóloga. Estos métodos no toman en cuenta los calores de mezcla, y su confiabilidad se reduce al acercarse a la región crítica.

Un método de este tipo es el de Scheibel y Jenny -- (6), quienes presentan una serie de nomogramas para entalpías -- de mezclas de hidrocarburos utilizando como parámetro el peso -- molecular promedio de la mezcla.

II.1.2).- Métodos de estimación de entalpías molares -- parciales. -- La entalpía de una mezcla puede ser determinada -- con exactitud si se conocen las entalpías molares parciales de -- los componentes individuales, por medio de la expresión termodi -- námica rigurosa

$$H_m = \sum_{i=1}^n Y_i \bar{H}_i \quad (2.11)$$

en donde

Y_i fracción mol del componente i en la mezcla

\bar{H}_i entalpía molar parcial del componente i

La entalpía molar parcial de cada componente es -- función de la composición y , por tanto, una propiedad de mezcla. Debido a que no existe mucha información de este tipo, han sido propuestos varios métodos de estimación de entalpías molares -- parciales. Para fluidos no polares es suficientemente adecuado suponer que la entalpía molar parcial es independiente de la -- composición y es igual a la entalpía del componente puro a la -- misma temperatura y presión parcial.

En este método se presenta frecuentemente el problema de calcular la entalpía de un componente en fase líquida o vapor que, aunque estable en la mezcla, está en la región inestable para la sustancia pura. Varios procedimientos han sido propuestos para solucionar el problema, pero carecen de fundamento teórico.

Maxwell (7) representa la entalpía molar parcial en fase líquida arriba de la temperatura crítica por medio de una línea en el diagrama de entalpías del componente puro. Este método está limitado al rango de temperaturas de -200° a 1200°F y a presiones inferiores a 150 atmósferas.

Peters (8) correlaciona la entalpía molar parcial de hidrocarburos arriba de su temperatura crítica, determinada aproximadamente a partir de calores parciales de evaporación, con la temperatura de ebullición promedio molar (MABP) de la mezcla:

$$\text{MABP} = \sum_{i=1}^n x_i T_{b_i} \quad (1.12)$$

en donde

x_i fracción mol del componente i en la mezcla

T_{b_i} temperatura normal de ebullición del componente i

Los resultados de la correlación aparecen graficados -

por Peters en los diagramas de entalpia de los componentes puros. Este procedimiento está restringido a temperaturas entre -260 y 420°F y a presiones hasta de 600 psia.

Los métodos de predicción de entalpias de mezclas por estimación de entalpias molares parciales dan resultados aceptables para mezclas gaseosas a temperaturas altas y presiones relativamente bajas, y para mezclas de líquidos no polares.

II.2 MÉTODOS BASADOS EN EL CÁLCULO DE LA DESVIACION ISOTERMICA DE ENTALPIA. - Como se vio anteriormente, la variación de entalpia de un sistema depende solamente del estado inicial y final del mismo, y no es afectada por el camino que se siga para realizar el proceso.

Para el estado inicial del sistema, correspondiente a una temperatura de referencia y presión cero, se asigna a la entalpia el valor de cero; el estado final corresponde a las condiciones de presión y temperatura a las cuales se desea evaluar la entalpia, $H(T,P)$. Puesto que el cambio de entalpia es independiente de la forma en que se realice el proceso, podemos dividir a éste en dos etapas:

- 10.- Variación de la temperatura desde el valor de referencia hasta el valor final del sistema, en un proceso isobárico a presión cero. La entalpia del sistema en estas condiciones, $H(T,0)$, puede ser calculada aprovechando la

disponibilidad de información sobre entalpías de gases puros a bajas presiones en función de la temperatura. Para una mezcla la entalpía se obtiene aplicando la ecuación (2.10) de mezcla ideal.

20.- Compresión isotérmica desde presión cero hasta la presión del sistema.

El cambio de entalpía en este proceso, $H(T,P) - H(T,0)$, se denomina desviación isotérmica de entalpía.

El cambio de entalpía total en el proceso es la suma de los cambios de entalpía en las dos etapas consideradas.

Los métodos propuestos para la determinación de la desviación isotérmica de entalpía se clasifican en:

- II.2.1) Correlaciones generalizadas, empleando algún parámetro de composición.
- II.2.2) Métodos basados en el principio de estados correspondientes.
- II.2.3) Métodos basados en la aplicación de una ecuación de estado.

II.2.1).- Correlaciones generalizadas.- En estos métodos la desviación isotérmica de entalpía para mezclas de hi-

drocarburos se correlaciona con algún parámetro de composición de la mezcla, considerándose que dos mezclas en iguales condiciones de presión y temperatura y con el mismo valor para ese parámetro presentarán desviaciones de entalpia aproximadamente iguales.

En el método de Canjar y Peterka (9) el parámetro de correlación es la temperatura de ebullición promedio molar de la mezcla (MABP), definida anteriormente. El resultado de la correlación se presenta en una serie de gráficas en las que aparece la desviación isotérmica de entalpia en función de la temperatura y presión, para diferentes valores de MABP.

Las gráficas de Canjar y Peterka están restringidas a temperaturas entre -200° y 500°F y presiones abajo de 1500 psia, para mezclas con valores de MABP entre -270 y 190°F .

II.2.2).- Métodos basados en el principio de estados correspondientes.- El principio de estados correspondientes se originó en el trabajo publicado por Van der Waals en 1873, en donde aparece por primera vez su famosa ecuación de estado. Cuando se aplican a dicha ecuación de estado las condiciones del punto crítico, el factor de compresibilidad aparece como una función universal de la temperatura y presión reducidas.- Este resultado concuerda con la observación de que las isoter

mas presión-volumen resultan muy similares para todos los - -
fluidos.

El principio de estados correspondientes, en su for-
ma simplificada, indica que el factor de compresibilidad de -
cualquier fluido es el mismo bajo iguales condiciones reduci-
das de presión y temperatura.

$$Z = f(T_r, P_r) \quad (2.13)$$

en donde

Tr Temperatura reducida, igual a tempera-
tura/temperatura crítica.

Pr Presión reducida, igual a presión/pre-
sión crítica.

Las funciones termodinámicas de exceso pueden ser -
expresadas también como funciones universales de la temperatu-
ra y presión reducidas, aplicando extensiones del principio -
de estados correspondientes. Los valores para las funciones-
termodinámicas de exceso pueden ser obtenidos a partir de la-
información volumétrica generalizada aplicando relaciones ter-
modinámicas adecuadas.

Los métodos generalizados basados en el principio -

el método

de estados correspondientes permiten evaluar las propiedades-termodinámicas de gran cantidad de compuestos utilizando los valores conocidos para un número limitado de sustancias.

La forma simplificada del principio de estados correspondientes equivale a considerar que las moléculas del --
fluído interactúan por pares con un potencial intermolecu--
lar con dos parámetros, relacionados con la energía máxima de atracción y con el tamaño de las moléculas. Las limitaciones de la expresión presentada como ecuación (2.13) resultan aparentes si se considera que dicha expresión indica que el factor de compresibilidad en el punto crítico es una constante universal; los valores experimentales de factor de compresibilidad crítico varían entre 0.23 y 0.30 aproximadamente.

Se obtienen mejores resultados si se generaliza el principio de estados correspondientes clasificando a las sustancias en grupos, de acuerdo con el principio de equivalencia mecánica de Kamerlingh-Onnes, y aplicando el principio de estados correspondientes dentro de cada grupo de sustancias con propiedades similares. Esta generalización se logra mediante la introducción en la correlación de un tercer parámetro, y equivale a suponer que las moléculas interactúan de acuerdo a un potencial con tres parámetros, estando el tercer parámetro relacionado con la forma o con el momento dipolar -

de la molécula.

Para la mayoría de los fluidos, la dependencia funcional del factor de compresibilidad respecto a presión, temperatura y propiedades moleculares puede expresarse aproximadamente como:

$$z = \phi \left(\frac{KT}{\epsilon}, \frac{P\rho_0^3}{\epsilon}, \frac{a}{\rho_0}, \frac{\mu^2}{\epsilon \rho_0^3}, \frac{h}{\rho_0(m\epsilon)^{1/2}} \right) \quad (2.14)$$

en donde los grupos adimensionales que aparecen en la función representan, respectivamente, la energía máxima de interacción entre moléculas, el tamaño de las mismas, efectos de forma, interacciones dipolo-dipolo y efectos cuánticos.

K constante de Boltzmann, $1.3805 \times 10^{-6} \frac{\text{erg}}{^\circ\text{K}}$

T temperatura, $^\circ\text{K}$

ϵ energía máxima de atracción, erg.

P presión, atm.

ρ_0 distancia mínima entre núcleos para energía potencial igual a cero.

a parámetro característico de forma

μ momento dipolar de la molécula, Debyes

h constante de Planck

m masa molecular.

En general, los efectos cuánticos sólo aparecen en-

algunas moléculas (H_2 , He, Ne) a bajas temperaturas, y las co
rrelaciones generalizadas no cubren a estos fluidos cuánticos,
sobre los cuales existe además suficiente información termodi
námica.

Si en la función se emplean solamente los dos prime
ros grupos adimensionales, la ecuación resultante es correcta
estrictamente sólo para los llamados fluidos simples (metano,
Argón, Kriptón y Xenón), caracterizados por la esfericidad de
sus moléculas y por un potencial intermolecular con dos pará-
metros, del tipo del potencial de Lennard-Jones.

La inclusión del tercer grupo adimensional en la --
función permite aplicar la ecuación (2.14) a los llamados ---
fluidos normales, caracterizados por su baja polaridad y por
un potencial intermolecular que incluye un parámetro de forma,
tal como el potencial de Kihara para un forma de núcleo dada.
En la clasificación de fluidos normales se encuentran las pa-
rafinas, las isoparafinas y las olefinas ligeras.

n-Butano

Si se incluye el cuarto grupo adimensional en la --
función general de la ecuación (2.14), puede aplicarse la co
rrelación a fluidos moderadamente polares, siempre que no pre
senten asociación molecular debida a polaridad, a formación -
de puentes de hidrógeno o a interacciones de tipo químico. El

quinto grupo de la ecuación permite incluir una corrección -- por efectos cuánticos a la función general para el factor de compresibilidad.

Aplicando a la ecuación (2.14) las condiciones del punto crítico, se encuentra que el término \mathcal{E}/K es directamente proporcional a la temperatura crítica, y el término \mathcal{E}/ρ_0^3 directamente proporcional a la presión crítica. Representando además a los grupos adimensionales a/ρ_0 , $\mu^2/\mathcal{E}\rho_0^3$, $h/\rho_0 - - (m\xi)^{1/2}$ por medio de los parámetros macroscópicos w , x , y , -- relacionados con los efectos de forma, de polaridad, y cuánticos, respectivamente, el factor de compresibilidad queda expresado como una función universal de las condiciones reducidas y de los parámetros considerados.

$$Z = f_1(\text{Tr}, \text{Pr}, w, x, y) \quad (2.15)$$

Si los efectos de forma, de polaridad y cuánticos -- se consideran despreciables, esta expresión general se reduce a la ecuación (2.13) y a la forma simplificada del principio de estados correspondientes.

De la discusión anterior se concluye que el comportamiento termodinámico de los hidrocarburos puede ser representado por medio de correlaciones generalizadas basadas en el principio de estados correspondientes, utilizando uno o --

n - Botano

más parámetros adicionales para considerar los efectos de forma y de polaridad de las moléculas.

Para aplicar estos métodos a mezclas, es necesario definir los valores de T_c , P_c y el tercer parámetro para la mezcla. Debido a que las constantes críticas reales de la -- mezcla no tienen el mismo significado físico y termodinámico que las propiedades críticas de un componente puro, no se emplean normalmente en estos métodos. El procedimiento usual es definir las constantes críticas de la mezcla a partir de -- las constantes críticas de los componentes que la forman, empleando reglas de mezcla adecuadas. Las constantes así definidas para la mezcla se denominan constantes pseudocríticas.

Las principales reglas de mezcla presentadas para el cálculo de las constantes pseudocríticas son:

1.- Regla de Kay.- Kay sugiere para la determinación de las constantes pseudocríticas una combinación lineal en fracción mol de las constantes críticas de los componentes de la mezcla. Las ecuaciones propuestas por Kay son:

$$T'_c = \sum_{i=1}^n x_i T_{c_i} \quad (2.16)$$

$$P'c = \sum_{i=1}^P x_i P_{c1} \quad (2.17)$$

$$Z'c = \sum_{i=1}^P x_i Z_{c1} \quad (2.18)$$

en donde

$T'c, P'c, Z'c$ constantes pseudocríticas de la mezcla

x_i fracción mol del componente i

T_{c1}, P_{c1}, Z_{c1} constantes críticas del componente i

2.- Reglas de Pitzer-Hultgren.- Basándose en un estudio realizado para mezclas binarias, Pitzer y Hultgren -- proponen la utilización de un término cuadrático en fracción-mol en la determinación de las constantes pseudocríticas. Es te método requiere del empleo de un parámetro de interacción de los componentes del sistema binario. Las ecuaciones presentadas por Pitzer y Hultgren para un sistema binario son

$$T'c = x_1 T_{c1} + x_2 T_{c2} + 2x_1x_2 (2T_{cm} - T_{c1} - T_{c2}) \quad (2.19)$$

$$P'c = x_1 P_{c1} + x_2 P_{c2} + 2x_1x_2 (2P_{cm} - P_{c1} - P_{c2}) \quad (2.20)$$

en donde T_{cm} y P_{cm} son las constantes críticas de la mez

cla equimolar

$$(x_1 = x_2 = 0.5)$$

Las reglas de Pitzer y Hultgren pueden ser generalizadas para permitir su uso en mezclas de multicomponentes; la principal dificultad que se presenta se deriva de la necesidad de conocer los valores de los parámetros de interacción de todos los sistemas binarios presentes.

3.- Reglas de Prausnitz y Gunn.- Estudiando las propiedades volumétricas de diez mezclas de multicomponentes, Prausnitz y Gunn encontraron que la regla de Kay para temperatura pseudocrítica da resultados satisfactorios, pero se presentan errores notables en el cálculo de la presión pseudocrítica por ese método. Considerando que una combinación lineal en fracción mol da resultados adecuados para el volumen pseudocrítico, Prausnitz y Gunn recomiendan utilizar la regla de Kay para determinar los valores de la temperatura, el volumen y el factor de compresibilidad pseudocríticos, y calcular la presión pseudocrítica aplicando la ecuación:

$$P'_c = \frac{R T'_c}{V'_c} Z'_c$$

Prausnitz y Gunn indican que estas reglas deben producir errores menores al 5% para la mayoría de las mezclas de

componentes no polares. Se obtiene mayor exactitud, especialmente a bajas temperaturas y para mezclas de componentes disimilares, aplicando otras reglas de mezcla mas complicadas que utilizan términos de interacción binaria (10).

4.- Reglas de Leland y Mueller.- Las reglas de mezcla de Leland y Mueller (11) son una modificación de las ecuaciones presentadas por Joffe para el cálculo de constantes pseudocríticas, con base en las reglas de combinación de las constantes de la ecuación de estado de Van der Waals. Las expresiones presentadas por Leland y Mueller son:

$$T'c = \frac{\left[\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n X_i X_j \left(\frac{Z_c T_c^{\alpha+1}}{P_c} \right)_i^{1/2} \left(\frac{Z_c T_c^{\alpha+1}}{P_c} \right)_j^{1/2} \right]^{1/\alpha}}{\left[\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n X_i X_j \left[\frac{1}{2} \left(\frac{Z_c T_c}{P_c} \right)_i^{1/3} + \frac{1}{2} \left(\frac{Z_c T_c}{P_c} \right)_j^{1/3} \right]^3 \right]}$$

$$P'c = \frac{T'c \sum_{i=1}^n X_i Z_{c_i}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n X_i X_j \left[\frac{1}{2} \left(\frac{Z_c T_c}{P_c} \right)_i^{1/3} + \frac{1}{2} \left(\frac{Z_c T_c}{P_c} \right)_j^{1/3} \right]^3}$$

$$Z'c = \sum_{i=1}^n X_i Z_{c_i}$$

(2.21)

donde α es un exponente empírico expresado como función de $(T P' c_k) / (P T' c_k)$, y $P' c_k$ y $T' c_k$ son las constantes pseudo-críticas calculadas por la regla de Kay. Los valores de α son:

$(T P' c_k) / (P T' c_k)$	α
0.40	2.20
0.50	2.06
0.60	1.98
0.70	1.91
0.80	1.84
0.90	1.76
1.00	1.69
1.10	1.61
1.20	1.54
1.30	1.47
1.40	1.39
1.50	1.32
1.60	1.24
1.70	1.17
1.80	1.09
1.90	1.02
2.00	1.00

Es conveniente hacer notar que las constantes pseu-

do críticas calculadas utilizando las ecuaciones (2.21) no son constantes para una mezcla de composición constante, sino que varían con temperatura y presión.

Los métodos de predicción de la desviación isotérmica de entalpia basados en el principio de estados correspondientes pueden ser clasificados de acuerdo al tercer parámetro utilizado en la correlación. Han sido utilizados con éxito como tercer parámetro de correlaciones generalizadas:

El factor de compresibilidad en el punto crítico.

Algún parámetro basado en la curva de presión de vapor, tal como el factor acéntrico de Pitzer.

Métodos que utilizan a Z_c como tercer parámetro. - -

Puesto que una de las fallas del principio de estados correspondientes simplificado es la predicción de un valor universal para el factor de compresibilidad en el punto crítico, resulta lógico proponer al valor experimental de Z_c como un tercer parámetro empírico en los métodos basados en el principio de estados correspondientes.

La utilización de Z_c como tercer parámetro fue sugerida inicialmente por Meissner y Seferian (12) en 1951, y desarrollada posteriormente por Lydersen, Greenkorn y Hougen

(13), en 1955.

El factor de compresibilidad crítico, considerado - como tercer parámetro en el principio de estados correspon---dientes, presenta las siguientes características:

- 1) Existe una cierta relación entre el valor de Z_c y el número de coordinación efectivo o promedio del fluido; éste, a su vez, depende de la polaridad y forma de las moléculas. El factor de - compresibilidad crítico, es por tanto, un pará- metro que representa los efectos combinados de- forma y polaridad de las moléculas. Es de espe- rarse, por consiguiente, que las correlaciones- desarrolladas empleando a Z_c como tercer paráme- tro presenten gran versatilidad, siendo aplica- bles tanto a fluidos no polares como a fluidos- polares.

La combinación de los efectos de polaridad y de forma en un sólo parámetro se traduce, por otra parte, en una pérdida de exactitud para ambos - tipos de fluidos; algunas sustancias con marca- das diferencias estructurales tienen valores de Z_c muy similares.

- 2) Los valores experimentales de Z_c difieren sólo en un 20% para fluidos tan disímiles como el argón y el agua; por tanto, es necesario correlacionar notables desviaciones del principio de estados correspondientes simplificado con pequeñas variaciones en este parámetro.
- 3) El volumen crítico de un fluido es un dato particularmente inexacto, sujeto a considerable -- error experimental; esta inexactitud en el tercer parámetro reduce la confiabilidad de los resultados obtenidos por estos métodos.
- 4) Puesto que el principio de estados correspon---dientes con tres parámetros es solo una aproximación, el tercer parámetro seleccionado debe - optimizar el ajuste de la correlación en alguna región del diagrama temperatura reducida-pre---sión reducida. El empleo de Z_c optimiza el a--juste en el punto crítico, dejando al resto del diagrama sujeto al error inherente a una aproximación con tres parámetros.

Entre las correlaciones presentadas para el cálculo de la desviación isotérmica de entalpia utilizando a Z_c como

tercer parámetro, las más importantes son:

- 1.- El método de Lydersen, Greenkorn y Hougen.
- 2.- El método de Yen y Alexander.

En el método de Lydersen, Greenkorn y Hougen (13) - los fluidos son clasificados de acuerdo a su valor de Z_c , formándose cuatro grupos de sustancias con propiedades similares. Los valores nominales de Z_c para estos cuatro grupos son: --- 0.29, 0.27, 0.25 y 0.23.

donde
La correlación entre las condiciones reducidas y una desviación isotérmica de entalpía reducida, $(H^{\circ} - H)/T_c$, está presentada en forma de gráficas y tablas para cada uno de los grupos mencionados. Generalmente el valor de Z_c de un compuesto dado no corresponde exactamente con ninguno de los valores nominales considerados; los autores indican que puede utilizarse la gráfica para el valor nominal de Z_c más cercano al real, sin que el error introducido por esta aproximación afecte notablemente al resultado.

El método está restringido a presiones reducidas menores a 30 y a temperaturas reducidas en el rango de 0.5 a 15, siendo aplicable tanto a fluidos no polares como a fluidos polares. Para el cálculo de entalpías de mezclas, puede-

emplearse este método en conjunción con la regla de Kay, obteniéndose resultados satisfactorios para mezclas no polares.

El método de Yen y Alexander es una modificación y extensión del método de Lydersen, Greenkorn y Hougen. Utilizando datos experimentales de entalpías de compuestos puros, Yen y Alexander (14) implementaron las gráficas de desviación de entalpía de Lydersen et al, y ajustaron después ecuaciones analíticas a las correlaciones gráficas extendidas. Las correlaciones modificadas son válidas para temperaturas reducidas en el rango de 0.5 a 25 y para presiones reducidas inferiores a 30.

El método puede ser aplicado a mezclas, calculando las constantes pseudocríticas por medio de la regla de Kay.

El método de Yen y Alexander presenta una importante ventaja sobre el método de Lydersen et al: aunque se necesitan más de 40 ecuaciones para representar las correlaciones gráficas modificadas, el método de Yen y Alexander es fácilmente programable para su uso en computadora, mientras que el método de Lydersen et al, por su carácter tabular y gráfico, resulta inadecuado para este fin.

Métodos que utilizan un tercer parámetro basado en la curva de presión de vapor.- La pendiente de la curva de presión de vapor está íntimamente relacionada con la entropía de vaporización, y puede ser considerada como una medida indirecta de la desviación del potencial intermolecular respecto al del fluido simple.

Pitzer (15) utilizó los modelos propuestos por Lennard-Jones y por Kihara para estudiar el efecto de la forma y polaridad de las moléculas en la curva de potencial intermolecular, y determinó que el efecto esencial es un estrechamiento de la región de potencial mínimo con respecto a la curva de potencial intermolecular del fluido simple.- Este estrechamiento de la región de potencial mínimo disminuye la probabilidad (y por tanto la entropía) de agrupación de las moléculas para un valor dado de la relación E/kT .

Puesto que el estado líquido está caracterizado por la agrupación de las moléculas, el efecto mencionado debe ser más marcado en el equilibrio líquido-vapor. Para los fluidos formados por moléculas no esféricas, la disminución de la entropía durante la condensación es mayor que para los fluidos simples, y la temperatura debe ser menor, relativamente, para que se produzca la condensación; además, la variación de la -

presión de vapor con la temperatura será mas rápida para esos fluidos que para el fluido simple. En consecuencia, una buena medida de la desviación de un fluido del comportamiento indicado por el principio de estados correspondientes simplificado la constituye el exceso en la pendiente de su curva de presión de vapor reducida sobre la pendiente de la curva del fluido simple.

Los principales parámetros basados en la curva de presión de vapor del fluido son:

1).- Factor acéntrico.- Pitzer et al (16) indican que el valor de la presión de vapor reducida para una temperatura reducida dada es una medida de la pendiente de la curva de presión de vapor reducida. El valor de temperatura reducida seleccionado como referencia es 0.7; un valor suficientemente alejado del punto crítico, y arriba de la temperatura de fusión para la mayoría de las sustancias. El parámetro propuesto por Pitzer, llamado factor acéntrico, es definido como

$$W = (-\log P_r^{\circ} - 1.000)_{T_r=0.7} \quad (2.22)$$

Para los fluidos simples la presión de vapor reducida en este punto es casi exactamente 0.1, y, por consiguiente,

su factor acéntrico es cero.

2).- Parámetro de Riedel.- El parámetro propuesto por Riedel es la pendiente logarítmica de la curva de presión de vapor reducida en el punto crítico

$$\alpha_K = \left(\frac{d \ln P_r^\circ}{d \ln T_r} \right)_{T_r = 1} \quad (2.23)$$

El valor del parámetro de Riedel para un fluido simple es 5.811.

Método de Curl y Pitzer.- En el método de Curl y Pitzer (17), que utiliza al factor acéntrico como tercer parámetro de correlación, la desviación isotérmica de entalpia adimensional, $(H^\circ - H)/RT_c$, es presentada como la suma de dos términos:

$$\left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right) = \left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(0)} + w \left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(1)} \quad (2.24)$$

El primer término representa la desviación isotérmica de entalpia del fluido simple, y el segundo, el efecto de la desviación del comportamiento del fluido respecto al del -

fluido simple. Las expresiones que aparecen entre paréntesis en la ecuación (2.24) son funciones generalizadas de temperatura y presión reducidas, presentadas por los autores en forma tabular.

Los valores de la desviación de entalpia fueron calculados por Curl y Pitzer utilizando las tablas generalizadas de factor de compresibilidad de Pitzer et al (16) para aplicar la expresión termodinámica

$$\left(\frac{H^{\circ} - H}{RT_c}\right) = Tr^2 \int_0^{Pr} \frac{1}{Pr} \left(\frac{\partial Z}{\partial Tr}\right) dPr \quad (2.25)$$

El valor de esta expresión fue obtenido empleando métodos gráficos de diferenciación y de integración. Las funciones generalizadas fueron calculadas después ajustando una ecuación lineal en factor acéntrico a la desviación isotérmica de entalpia de diversos fluidos bajo las mismas condiciones reducidas de presión y temperatura.

El método es aplicable en la región $0.8 \leq Tr \leq 4$ y $Pr \leq 9$. Una modificación posterior presentada por Yarborough (19) extiende la región de aplicación a $0.5 \leq Tr \leq 4$ y $Pr \leq 10$.

Para aplicar el método de Curl y Pitzer al cálculo de la desviación de entalpia de mezclas, las constantes pseu-

docríticas y el factor acéntrico de la mezcla pueden ser determinados utilizando las reglas propuestas por Pitzer y -- Hultgren (18).

Flúidos normales.- Los flúidos normales son aquellos cuyo comportamiento volumétrico y termodinámico puede ser representado adecuadamente por medio de correlaciones generalizadas, utilizando como parámetros a las condiciones reducidas y a un tercer parámetro estructural (tal como el factor acéntrico o el factor de compresibilidad crítico).

Curl y Pitzer sugieren como criterio de normalidad de un flúido a la ecuación

$$\frac{\sigma_c V_0^{2/3}}{T_c} = 1.86 + 1.18 W \quad (2.26)$$

Indicando que los flúidos normales cumplen esta ecuación con una desviación menor al 5%. En esa ecuación

- σ_c tensión superficial del líquido hipotético a 0°K, dinas/cm
- V_0 volumen molar del líquido hipotético a 0°K, cm³/g-mol
- T_c temperatura crítica, °K

Los valores de \bar{U}_c y V_c pueden ser estimados utilizando los métodos propuestos por Riedel (20).

Aplicando este criterio de normalidad quedan caracterizados como fluidos normales: las n-parafinas, las isoparafinas, las olefinas ligeras, y otros hidrocarburos.

Métodos de multiparámetros.- El más importante desarrollo en el campo de las correlaciones generalizadas con más de tres parámetros es el presentado por Hirschfelder, Buehler, Sutton y McGee (21) en forma de ecuaciones de estado generalizadas.

Con el objeto de emplear una ecuación simplificada para el gas a bajas densidades, y de representar adecuadamente el comportamiento del fluido en las regiones de alta densidad, Hirschfelder et al. dividen al diagrama PVT en tres regiones definidas por:

- 1.- Gas. Densidad reducida ≤ 1 .
- 2.- Gas denso. Temperatura reducida ≥ 1 , densidad reducida ≥ 1 .
- 3.- Líquido. Temperatura reducida ≤ 1 , densidad reducida ≥ 1 .

En las regiones 1 y 2 (gas y gas denso) se emplean-

dos parámetros además de la temperatura y presión reducidas: el factor de compresibilidad crítico y el parámetro de Riedel. En la región líquida aparecen dos parámetros más, los coeficientes c y d en la ecuación de densidad reducida del líquido saturado:

$$(\rho_r)_L = 1 + c(1 - Tr)^{1/3} + d(1 - Tr) \quad (2.27)$$

Los valores de los coeficientes c y d para un fluido pueden ser determinados si se conocen dos valores experimentales de densidad del líquido saturado; si no se dispone de esta información, pueden emplearse los valores propuestos por Riedel para fluidos normales

$$c = 1.93 + 0.2(\alpha_K - 7)$$

$$d = 0.85$$

A partir de estas ecuaciones de estado, Hirschfelder et al obtienen expresiones generalizadas para las funciones termodinámicas de exceso en cada región del diagrama. -- Las expresiones generalizadas para la desviación isotérmica de entalpia pueden ser consideradas como una formulación analítica de las tablas de Curl-Pitzer y de Lydersen-Greenkorn-Hougen, produciendo resultados de una exactitud comparable a la obtenida por esos métodos.

El empleo de una ecuación de estado para el cálculo de la desviación isotérmica de entalpia da una mayor continuidad en los resultados, y permite aplicar el método a cálculos por medio de computadoras.

Para el cálculo de entalpías de mezclas por este método, las constantes pseudocríticas de la mezcla pueden ser determinadas aplicando la regla de Kay. El método de Hirschfelder et al es aplicable a fluidos polares y no polares, para temperaturas reducidas entre 0.5 y 3 y densidades reducidas inferiores a 4.

II.2.3).- Métodos basados en la aplicación de una ecuación de estado.- Se define como ecuación de estado a la relación de equilibrio entre presión, temperatura, volumen molar, y composición, de una sustancia pura o una mezcla uniforme. Puesto que las propiedades termodinámicas son función del estado del sistema, de una ecuación de estado pueden derivarse expresiones analíticas para su evaluación.

De acuerdo con las bases de su derivación, las ecuaciones de estado pueden ser clasificadas en:

- 1.- Ecuaciones con fundamento teórico, derivadas de la teoría cinética o de la mecánica esta--

dística. De este tipo son las ecuaciones de estado de Van der Waals, de Lennard-Jones y Devonshire, y de Hirschfelder, Bird y Spatz.

- 2.- Ecuaciones con base empírica o semiteórica. - En este grupo quedan incluidas las ecuaciones de estado de: Clausius, Dieterici, Berthelot, Wohl, Redlich-Kwong, Beattie-Bridgeman, Martin-Hou, y Benedict-Webb-Rubin, entre otras. Hasta el momento, las mejores representaciones del comportamiento PVT de un fluido han sido obtenidas por medio de ecuaciones de este tipo.

Otra clasificación de las ecuaciones de estado depende del número de constantes utilizadas por la ecuación. - El número de constantes arbitrarias requeridas por una ecuación de estado de alta precisión depende del rango de densidad que se desea cubrir con ella. Para representar al comportamiento del fluido hasta una densidad de $1/50$ de la densidad crítica, se requieren dos constantes (además de la constante universal de los gases R); para extender la región de aplicación hasta $1/2$ de la densidad crítica, es necesario utilizar 4 o 5 constantes; para llegar hasta la densidad crítica, deberán emplearse aproximadamente 6 constantes; y será necesario-

utilizar unas 12 constantes si se desea representar adecuadamente al comportamiento del fluido hasta 1.5 o 2 veces la densidad crítica.

Una clasificación más de las ecuaciones de estado se refiere a la variable dependiente seleccionada. Para determinar el estado de un sistema es suficiente con fijar dos de las tres variables intensivas: presión, temperatura, y volumen molar (o densidad). Es conveniente, pues, presentar a una ecuación de estado como una expresión explícita en una de estas variables.

Desde el punto de vista de Ingeniería, lo mas conveniente sería tener a la presión y la temperatura como variables independientes; es decir, una ecuación de estado explícita en densidad. Este tipo de ecuación presenta además una importante ventaja: la teoría estadística indica que la variable con mayor error experimental en su medición (en este caso la densidad) debe ser la variable dependiente en la correlación.

En favor de la ecuación de estado explícita en presión puede indicarse que las líneas de volumen constante son casi rectas en un diagrama presión-temperatura, y que las de-

rivadas que caracterizan a los rápidos cambios en las cercanías del punto crítico tienden a cero si se toman en la presión con respecto al volumen, mientras que tienden a infinito si se toman en el volumen con respecto a la presión.

Onnes (22), basándose en un estudio de las fuerzas intermoleculares por medio de la mecánica estadística, propone para una ecuación de estado de alta precisión el calcular la presión con una expansión de potencias de densidad, siendo los coeficientes de las potencias funciones de la temperatura. La ecuación virial de Onnes tiene la forma

$$P = RT/V + f_2(T)/V^2 + f_3(T)/V^3 + \dots + f_n(T)/V^n \quad (2.28)$$

Las ecuaciones de estado que mejor representan al comportamiento volumétrico de los fluidos son de la forma de la ecuación virial de Onnes. Por tanto, se deduce que lo más adecuado es utilizar una ecuación de estado explícita en presión, y obtener los parámetros de la ecuación en el desarrollo de la correlación por medio de una regresión implícita -- con la densidad como variable dependiente.

Expresión termodinámica de la desviación isotérmica

de entalpia.- Para una ecuación de estado explícita en volumen, la expresión para la desviación isotérmica de entalpia puede ser deducida de la siguiente manera:

$$dH = TdS + VdP \quad (2.29)$$

Expresando a la entropía como una función de temperatura y presión, y transformando a la ecuación resultante para la variación total de entropía en un proceso, obtenemos

$$dS = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP + \frac{C_p}{T} dT \quad (2.30)$$

$$dH = \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP + C_p dT \quad (2.31)$$

A temperatura constante

$$dH = VdP - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \quad (2.32)$$

Integrando entre los límites de presión cero y P -- (a los que corresponden las entalpias $H(T,0)$ y $H(T,P)$, respectivamente), obtenemos la siguiente expresión para la desviación isotérmica de entalpia:

$$H(T,P) - H(T,0) = \int_0^P \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP \quad (2.33)$$

En donde el término $(\partial V/\partial T)_P$ puede ser evaluado a partir de alguna ecuación de estado.

Para una ecuación de estado explícita en presión, es necesario transformar la ecuación (2.32) en términos de dV

$$VdP = d(PV) - PdV \quad (2.34)$$

$$\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \right]_T = - \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \right]_T \quad (2.35)$$

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación - - - (2.32)

$$dH = d(PV) + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right]_T dV \quad (2.36)$$

Integrando esta ecuación entre los límites de volumen V (entalpía $H(T,V)$) y volumen infinito (entalpía $H(T,\infty)$ y $PV = RT$) se llega a la expresión

$$H(T,\infty) - H(T,V) = RT - PV + \int_{\infty}^V \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]_T dV \quad (2.37)$$

En donde el término $(\partial P/\partial T)_V$ puede ser evaluado -

aplicando una ecuación de estado explícita en presión.

La expresión general de una ecuación de estado es $f(P, T, \rho, x) = 0$; usualmente, sin embargo, las ecuaciones de estado son desarrolladas para sustancias puras, reduciéndose la expresión a la forma $f(P, T, \rho) = 0$. Para aplicar la ecuación de estado a una mezcla se considera que la dependencia funcional entre las variables para la mezcla es la misma que para una sustancia pura; los parámetros de la ecuación de estado son determinados entonces en función de los parámetros de los componentes puros y de la composición de la mezcla.

Las ecuaciones de estado más simples son las que utilizan solamente 2 o 3 constantes arbitrarias en su desarrollo. Las más importantes ecuaciones de este tipo son las de: Van der Waals, Clausius, Berthelot, Dieterici, Wohl, y Redlich-Kwong. Estas ecuaciones presentan las siguientes características:

- 1.- Los valores de las constantes pueden ser determinados aplicando las condiciones del punto crítico; en consecuencia, no se requiere más información que las constantes críticas del fluido.

- 2.- Las líneas de volumen constante son rectas en el diagrama presión-temperatura.
- 3.- En general, estas ecuaciones dan sólo una idea cualitativa del comportamiento volumétrico del fluido, presentando notables errores, especialmente en la región crítica.

De este grupo de ecuaciones, la que da los mejores resultados es la ecuación de dos parámetros de Redlich-Kwong. Esta ecuación combina las características de simplicidad y de exactitud razonable en amplios rangos de presión y temperatura.

La ecuación de estado propuesta por Redlich y Kwong (23) es de naturaleza semiempírica, basada en consideraciones teóricas y prácticas. La forma de la ecuación es

$$P = \frac{R T}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5} V(V+b)} \quad (2.38)$$

Redlich y Kwong indican que su ecuación da buenos resultados arriba de la temperatura crítica para cualquier presión. La ecuación ha sido empleada en la región líquida por Edmister, con algún éxito.

Los valores de las constantes a y b de la ecuación-

de estado de Redlich-Kwong pueden ser obtenidos aplicando a -
ésta las condiciones del punto crítico:

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

Los valores obtenidos de esta manera son

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (2.39)$$

$$b = 0.08664 \frac{R T_c}{P_c} \quad (2.40)$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación (2.38) se encuentra que la ecuación de Redlich-Kwong predice un valor -
universal de 1/3 para el factor de compresibilidad en el punto crítico.

Otra forma de la ecuación de Redlich-Kwong, más adecuada para su aplicación, es

$$Z^3 - Z^2 - ZP(B^2 P + B - A^2) - A^2 B P^2 = 0 \quad (2.41)$$

en donde

$$A^2 = \frac{0.42748 T_c^{2.5}}{P_c T}$$

$$B = \frac{0.08664 T_c}{P_c T}$$

Se analizarán Para aplicar esta forma de la ecuación de estado a una mezcla, los parámetros de la ecuación se calculan o se aplican do las reglas

$$A = \sum_{i=1}^n y_i A_i \quad (2.42)$$

$$B = \sum_{i=1}^n y_i B_i \quad (2.43)$$

En la región de coexistencia de fases, la ecuación (2.41) produce tres raíces para el factor de compresibilidad; el valor mayor de Z corresponde a la fase vapor, y el menor a la fase líquida. En las regiones de existencia de una sola fase la ecuación tiene sólo una raíz real. Edmister (24) presenta un método para la solución directa de la ecuación en ambos casos.

Aplicando esta ecuación de estado a la ecuación (2.37), la desviación isotérmica de entalpía queda definida como

$$H(T,V) - H(T,\infty) = -RT(1 - Z + \frac{3}{2} \frac{A^2}{B} \ln(1 + \frac{BP}{Z})) \quad (2.44)$$

Muchas modificaciones han sido propuestas para mejo

rar la ecuación de estado de Redlich-Kwong, haciéndola más -- flexible mediante la introducción de un tercer parámetro, y -- conservando al mismo tiempo el buen comportamiento de la ecuación original a altas temperaturas y altas presiones. Las -- principales ecuaciones modificadas son las de: Redlich et al (25), Wilson (26), Redlich y Dunlop (27), Barner, Pigford y -- Schreiner (28), Sugie y Lu (29), y Redlich y Ngo (30). Estas modificaciones emplean como tercer parámetro al factor acén-- trico de Pitzer o al factor de compresibilidad crítico.

La modificación propuesta por Barner et al consiste en una corrección al segundo coeficiente virial de la ecuación con el objeto de mejorar las predicciones de desviación isotérmica de entalpia, especialmente a bajas temperaturas. - Esta corrección se manifiesta en un cambio en la dependencia de temperatura para el término de atracción de la ecuación. - El tercer parámetro seleccionado es el factor acéntrico, y la forma de la ecuación es

$$P = \frac{R T}{V-b} - \frac{\alpha T^{-0.5} + \gamma T^{-2}}{V(V+b)} \quad (2.45)$$

en donde b es igual a la b de la ecuación de Redlich-Kwong y los valores de α y γ son

$$\alpha = \frac{0.42748 R^2 T_c^{2.5}}{(1 + 4.73 \omega^{1.5}) P_c}$$

$$\gamma = \frac{2.02 R^2 T_c^4 \omega^{1.5}}{(1 + 4.73 \omega^{1.5}) P_c}$$

Otra forma de la ecuación de Barner et al es

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A^2 + C^2}{B} \frac{h}{1+h} \quad (2.46)$$

$$h = \frac{B P}{Z} \quad A^2 = \frac{\alpha}{R^2 T^{2.5}}$$

$$B = \frac{b}{R T} \quad C^2 = \frac{\gamma}{R^2 T^4}$$

Para una mezcla, los autores recomiendan calcular - los parámetros de la ecuación (2.46) como

$$\begin{aligned} A &= \sum_{i=1}^n y_i A_i \\ B &= \sum_{i=1}^n y_i B_i \\ C &= \sum_{i=1}^n y_i C_i \end{aligned} \quad (2.47)$$

La expresión para la desviación isotérmica de entalpia derivada de la ecuación de estado de Barner et al es

$$H(T,V) - H(T,\infty) = -RT \left(1 - Z + \frac{3}{B} \left(\frac{A^2}{2} + C^2 \right) \ln \left(1 + \frac{BP}{Z} \right) \right) \quad (2.48)$$

Puesto que esta modificación implica solamente una corrección al segundo coeficiente virial, la ecuación presentará desviaciones al empezar a contribuir significativamente el tercer coeficiente virial. Por esta razón, los autores indican que su ecuación es confiable para densidades hasta de 0.4 de la densidad crítica.

Las raíces de la ecuación (2.46) pueden ser calculadas aplicando el método de Edmister (24).

Método de Chao-Seader. - De las correlaciones de Chao y Seader (31) para el cálculo de equilibrios líquido-vapor se deriva un método de predicción de entalpías de hidrocarburos.

En el método de Chao-Seader las propiedades de la fase vapor se determinan por medio de la ecuación de estado de Redlich y Kwong; la desviación isotérmica de entalpia en

esta fase queda definida por la ecuación (2.44).

El coeficiente de fugacidad de un componente i en la fase líquida es calculada como el producto de dos términos

$$f_i^L = \gamma_1^c \gamma_i \quad (2.49)$$

γ_1^c coeficiente de fugacidad del componente pu
ro en fase líquida

γ_i coeficiente de actividad del componente --
 i en la mezcla.

Chao y Seader proponen que el coeficiente de fugaci-
dad en fase líquida γ_1^c , como propiedad del componente puro, -
sea calculada por medio de correlaciones generalizadas basa--
das en el principio de estados correspondientes con tres pará-
metros

$$\log \gamma_1^c = (\log \gamma_1^c)^{(c)} + \omega_1 (\log \gamma_1^c)^{(i)} \quad (2.50)$$

en donde $(\log \gamma_1^c)^{(c)}$ y $(\log \gamma_1^c)^{(i)}$ son funciones gene-
ralizadas de presión y temperatura reducidas, y ω_1 es el fac-
tor acéntrico del componente i .

El coeficiente de actividad γ_1 se deriva de la teo

ría de soluciones regulares de Hildebrand, que considera que la no idealidad de la mezcla se debe al calor de solución. - La expresión resultante para el coeficiente de actividad es

$$\ln \gamma_1 = \frac{V_1 (\delta_1 - \bar{\delta})^2}{RT} \quad (2.51)$$

V_1 volumen molar líquido del componente 1

δ_1 parámetro de solubilidad del componente 1

$$\bar{\delta} = \left(\sum_{i=1}^n x_i V_i \delta_i \right) / \left(\sum_{i=1}^n x_i V_i \right)$$

De las ecuaciones (2.49), (2.50) y (2.51) puede obtenerse una expresión para la entalpia molar parcial del componente 1, aplicando la relación termodinámica

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial T} \right)_P = \frac{H_1^\circ - \bar{H}_1}{RT^2} \quad (2.52)$$

La expresión final para la entalpia de una mezcla - en fase líquida es

$$H_m = \sum_{i=1}^n x_i \bar{H}_i$$

$$\begin{aligned} \bar{H}_1 = H_1^\circ - 2.3026 RT \left[-A_1/\text{Tr}_1 + A_2 \text{Tr}_1 + 2A_3 \text{Tr}_1^2 \right. \\ + 3A_4 \text{Tr}_1^3 + (A_6 \text{Tr}_1 + 2A_7 \text{Tr}_1^2) \text{Pr}_1 \\ + A_9 \text{Tr}_1 \text{Pr}_1^2 + W_1 (3.65809\text{Tr}_1 + 1.2206/ \\ \left. \text{Tr}_1 - 9.45672\text{Tr}_1^3) \right] - 1.8 V_1 (\delta_1 - \bar{\delta})^2 \end{aligned} \quad (2.53)$$

en donde A_1, A_2, \dots, A_9 son constantes de la función generalizada ($\log V_1^C$), definidas por Chao y Seader para H_2 , metano, e hidrocarburos más pesados, y

$$\text{Tr}_1 = T/Tc_1 \qquad \text{Pr}_1 = P/Pc_1$$

La región de aplicación del método de Chao-Seader, según sus autores, es: para hidrógeno y metano, temperaturas entre -100 y $+500$ °F, y presiones hasta de 8000 psia; para hidrocarburos más pesados, temperaturas reducidas entre 0.5 y 1.3, y presiones hasta de 2000 psia.

Como principales debilidades del método de Chao-Seader pueden mencionarse:

- 1).- Una ecuación de estado con dos constantes es poco precisa para el cálculo de propiedades --

termodinámicas. Esta dificultad se obvia en parte en este método al emplear la ecuación de estado solo para la fase vapor.

- 2).- Las correlaciones generalizadas para el cálculo de la fugacidad del componente puro en fase líquida γ_1^o predicen valores erróneos al ser aplicadas fuera de los límites de su obtención. Por tanto, no es posible extrapolar el método más allá de los límites indicados anteriormente.
- 3).- La teoría de soluciones regulares sólo puede dar un valor aproximado del coeficiente de actividad.

Han sido presentadas varias modificaciones al método original de Chao y Seader, principalmente con el objeto de extender la región de aplicación de las correlaciones.

En la fase vapor puede emplearse alguna modificación a la ecuación de Redlich-Kwong; la ecuación de Barner, Schreiner y Pigford, por ejemplo, da mejores resultados a temperaturas bajas.

Grayson y Streed (32) modifican las correlaciones-

generalizadas para el cálculo de γ_1^o , extendiendo el límite superior de temperatura del método a 800 °F para sistemas hidrógeno-hidrocarburos. Las correlaciones modificadas conservan la forma de las originales, cambiando solamente los valores de las constantes A_0, A_1, \dots, A_9 ; en consecuencia, es aplicable la ecuación (2.53).

Ecuación de estado de Beattie-Bridgeman.- La ecuación de estado propuesta por Beattie y Bridgeman (33), de naturaleza semiempírica, utiliza 5 constantes arbitrarias en su desarrollo. Para determinar los valores de estas constantes se requiere de datos experimentales del comportamiento volumétrico del fluido. La forma de la ecuación de Beattie-Bridgeman es

$$P = \frac{RT}{V} \left(1 - \frac{c}{VT^3} \right) \left[V + B_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] - \frac{A_0}{V^2} \left(1 - \frac{a}{V} \right) \quad (2.54)$$

La desviación isotérmica de entalpía, aplicando la ecuación (2.37), resulta en este caso

$$\begin{aligned} H(T, V) - H(T, \infty) = PV - RT - \frac{1}{V} \left(A_0 + \frac{3cR}{T^2} \right) \\ + \frac{1}{V^2} \left(\frac{aA_0}{2} - \frac{3cB_0R}{2T^2} \right) + \frac{bcB_0 R}{T^2 V^3} \end{aligned} \quad (2.55)$$

Para la aplicación de la ecuación de Beattie-Bridgeman a mezclas, los parámetros de la ecuación son calculados a partir de la composición y de los parámetros de los componentes puros, aplicando las reglas

$$A_{0m} = \left(\sum x_i A_{0i}^{1/2} \right)^2$$

$$a_m = \sum x_i a_i$$

$$B_{0m} = \sum x_i B_{0i}$$

$$b_m = \sum x_i b_i$$

$$c_m = \sum x_i c_i$$

La ecuación de Beattie-Bridgeman es exacta en los rangos de presión, temperatura y volumen en que fueron determinadas las constantes, estando limitada a densidades menores a 1/2 de la densidad crítica. El método no es aplicable a la fase líquida.

Ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin.- En 1940, Benedict, Webb y Rubin (34), presentan una ecuación de estado de tipo semiempírico, desarrollada originalmente para el cálculo de fugacidades de hidrocarburos ligeros. La ecuación

ción puede ser considerada como una modificación a la ecuación de Beattie-Bridgeman, utilizando ocho constantes arbitrarias para representar al comportamiento volumétrico del fluido para densidades hasta de 2 veces la densidad crítica. La ecuación fundamental presentada es común para las fases líquido y vapor, de acuerdo con la teoría de continuidad de Van der Waals.

El objetivo fundamental del trabajo de Benedict, -- Webb y Rubin, fue la obtención de una expresión para el contenido residual de trabajo o energía libre de Helmholtz, definida como

$$A = E - TS \quad (2.56)$$

El contenido residual de trabajo es la diferencia entre el contenido de trabajo de 1 mol de hidrocarburos a la temperatura T y densidad molar d, y su contenido de trabajo a la misma temperatura y densidad en el estado hipotético de gas ideal. La ecuación rigurosa para el contenido residual de trabajo es

$$\tilde{A} = A - RT \ln d - \lim_{d \rightarrow 0} (A - RT \ln d) \quad (2.57)$$

La importancia de una expresión para el contenido -

de trabajo consiste en que, cuando las variables independientes son la densidad molar y la temperatura, la única función-termodinámica que produce una ecuación fundamental es la función de trabajo, A . Se define como ecuación fundamental a -- cualquier relación entre variables termodinámicas independientes de la cuál todas las demás propiedades termodinámicas pueden ser obtenidas por medio de operaciones matemáticas.

Una ecuación de estado de la forma $P = f(T, d)$ no es una ecuación fundamental porque para obtener a partir de ella propiedades termodinámicas tales como entalpías, entropías y fugacidades, es necesario conocer los valores de las constantes de integración, no contenidas en la ecuación de estado. - La ecuación de estado, en cambio, puede ser obtenida a partir de la expresión de contenido residual de trabajo, aplicando - la relación

$$P = RTd + d^2 \left(\frac{d\bar{A}}{d} \right)_T \quad (2.58)$$

La ecuación fundamental propuesta para el contenido residual de trabajo es

$$\begin{aligned} \bar{A} = & (BoRT - Ao - Co/T^2)d + (bRT - a)d^2/2 + a\alpha d^5/5 \\ & + \frac{cd^2}{T^2} \frac{1 - \exp(-\gamma d^2)}{\gamma d^2} - \frac{\exp(-\gamma d^2)}{2} \end{aligned} \quad (2.59)$$

La ecuación de estado derivada de esta ecuación fundamental queda expresada como

$$P = RTd + \left(BoRT - Ao - \frac{Co}{T^2}\right) d^2 + (bRT - a) d^3 + a\alpha d^6 + \frac{cd^3 (1 + \gamma d^2) \exp(-\gamma d^2)}{T^2} \quad (2.60)$$

La forma funcional de la ecuación de estado fue obtenida por Benedict, Webb y Rubin estudiando el comportamiento de las líneas isométricas de hidrocarburos. La ecuación propuesta para las isométricas tiene la forma

$$\frac{P - RTd}{d^2} = RT B(d) - A(d) - \frac{C(d)}{T^2} \quad (2.61)$$

Esta es la misma forma de las líneas isométricas de la ecuación de Beattie-Bridgeman. Las funciones de densidad en la ecuación (2.61) son representadas por las ecuaciones

$$B(d) = Bo + bd$$

$$A(d) = Ao + ad(1 - \alpha d^3)$$

$$C(d) = Co - cd(1 + \gamma d^2) \exp(-\gamma d^2)$$

Estas ecuaciones representan a las líneas isométricas

cas del fluido desde gas hasta líquido comprimido.

Los valores originales de los parámetros de la ecuación para los hidrocarburos ligeros fueron determinados a partir de:

- 1.- Datos del comportamiento volumétrico del gas y líquido hasta valores de densidad de 1.8 veces la densidad crítica.
- 2.- Propiedades críticas.
- 3.- Presiones de vapor entre una atmósfera y la presión crítica.

En la región de coexistencia de fases la ecuación - (2.60) presenta un número impar de raíces mayor o igual a 3, correspondiendo el valor mayor de densidad al líquido y el menor al vapor. El método presentado por Johnson y Colver (35) puede ser utilizado para obtener las raíces de la ecuación.

La desviación isotérmica de entalpia del fluido se obtiene de la ecuación fundamental por medio de la relación

$$H(T,d) - H(T,0) = -T^2 \left(\frac{\partial \bar{A}/T}{\partial T} \right)_d + \frac{P}{d} - RT \quad (2.62)$$

Aplicando esta relación a la ecuación (2.59) obtenemos la siguiente expresión para la desviación isotérmica de -

entalpia:

$$\begin{aligned}
 H(T, d) - H(T, 0) = & (BoRT - 2Ao - 4Co/T^2) d \\
 & + (2bRT - 3a) d^2/2 + 6a\alpha d^5/5 \\
 & + \frac{cd^2}{T^2} \left[3 \frac{1 - \exp(-\gamma d^2)}{d^2} \right. \\
 & \left. - \frac{\exp(-\gamma d^2)}{2} + \gamma d^2 \exp(-\gamma d^2) \right] \quad (2.63)
 \end{aligned}$$

Se considera que la ecuación (2.59) expresa el contenido residual de trabajo tanto de mezclas como de hidrocarburos puros; su aplicación a una mezcla requiere de la determinación de los 8 parámetros de la ecuación a partir de la composición de la mezcla y de los parámetros de los componentes puros.

El contenido residual de trabajo de una mezcla, de acuerdo con el tratamiento mecánico-estadístico de Mayer, puede ser expresado como una serie de potencias de densidad:

$$\bar{A} = d \sum_{ij} x_i x_j Q'_{ij} + d^2 \sum_{ijk} x_i x_j x_k Q'_{ijk} + \dots \quad (2.64)$$

donde Q' y Q'' son funciones de temperatura. De aquí -

se deduce la dependencia en composición de seis de los parámetros de la ecuación

$$B_0 = \sum_{ij} x_i x_j B_{0ij}$$

$$A_0 = \sum_{ij} x_i x_j A_{0ij}$$

$$C_0 = \sum_{ij} x_i x_j C_{0ij}$$

$$b = \sum_{ijk} x_i x_j x_k b_{ijk}$$

$$a = \sum_{ijk} x_i x_j x_k a_{ijk}$$

$$c = \sum_{ijk} x_i x_j x_k c_{ijk}$$

En estas ecuaciones, las constantes con sufijos repetidos, tales como B_{011} , se refieren a los componentes puros y sus valores son conocidos; las constantes con sufijos disímilares (B_{012} , por ejemplo) son propiedad de la mezcla, y se denominan constantes de interacción. Las siguientes suposiciones sobre las constantes de interacción

$$b_{ijk} = (b_i b_j b_k)^{1/3}$$

$$a_{ijk} = (a_i a_j a_k)^{1/3}$$

$$c_{ijk} = (c_i c_j c_k)^{1/3}$$

$$A_{0ij} = (A_{0i} A_{0j})^{1/2}$$

$$C_{0ij} = (C_{0i} C_{0j})^{1/2}$$

$$B_{0ij} = \frac{(B_{0i}^{1/3} + B_{0j}^{1/3})^3}{8} \quad \text{ó} \quad B_{0ij} = (B_{0i} + B_{0j})/2$$

y dos hipótesis adicionales sobre γ y α conducen a las siguientes reglas de combinación de los parámetros de la ecuación:

$$B_0 = \sum_i x_i B_{0i} \quad (\text{Combinación lineal})$$

$$B_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j (B_{0i}^{1/3} + B_{0j}^{1/3})^3 \quad (\text{Combinación de Lorentz})$$

$$A_0 = \left[\sum_i x_i (A_{0i})^{1/2} \right]^2$$

$$C_0 = \left[\sum_i x_i (C_{0i})^{1/2} \right]^2$$

$$b = \left[\sum_i x_i (b_i)^{1/3} \right]^3$$

$$a = \left[\sum_i x_i (a_i)^{1/3} \right]^3$$

$$c = \left[\sum_i x_1 (c_1)^{1/3} \right]^3$$

$$\gamma = \left[\sum_i x_1 (\gamma_1)^{1/2} \right]^2$$

$$\alpha = \left[\sum_i x_1 (\alpha_1)^{1/3} \right]^3$$

Entre las dos combinaciones propuestas para el parámetro B_0 de la mezcla, la combinación de Lorentz da los mejores resultados superando ligeramente a la combinación lineal; sin embargo, la combinación empleada normalmente, por razones de simplicidad, es la lineal.

Las principales desventajas del método de Benedict, Webb y Rubin para el cálculo de entalpías son:

1).- La ecuación está limitada a temperaturas reducidas arriba de 0.6 y a densidades reducidas inferiores a - - 2.0; la extrapolación del método más allá de estos límites no es recomendable.

2).- El método sólo es aplicable a los hidrocarburos cuyas constantes han sido determinadas.

3).- Los valores originales de los parámetros de -

la ecuación fueron determinados utilizando datos experimentales de presión de vapor arriba de 20 a 30 psia; cuando algún componente se encuentra abajo de su temperatura normal de ebullición, la presión de vapor calculada con la ecuación de estado resulta baja, y la entalpia calculada por la ecuación -- (2.63) es muy alta.

Las modificaciones propuestas a la ecuación de estado de Benedict, Webb y Rubin han tenido por objeto el mejorar el comportamiento de la ecuación en las regiones de alta densidad y baja temperatura, o el aplicar la ecuación a componentes no incluidos en el desarrollo original de la misma.

Cooper y Goldfrank (36) obtienen una forma reducida de la ecuación B-W-R, relacionando presión reducida, temperatura reducida, y un volumen reducido modificado. Los ocho parámetros de la ecuación son presentados en función de temperatura reducida, presión reducida y factor acéntrico. Este método es aplicable a hidrocarburos y no hidrocarburos.

Para aplicar la ecuación B-W-R en las regiones de alta densidad y baja temperatura, Benedict et al recomiendan que se haga variar al parámetro C_0 con la temperatura. Los métodos de Barner y Adler (37) y de Barner y Schreiner (38) -

siguen esta indicación, presentando tablas de C_o en función de la temperatura, y utilizando métodos numéricos de diferenciación e integración.

Orye (39) presenta correlaciones analíticas entre C_o y T , obtenidas utilizando datos de presión de vapor desde 0.1 psia, y extrapolando a temperaturas más bajas para los hidrocarburos pesados. La expresión para la desviación isotérmica de entalpia contiene un término de variación de C_o con respecto a la temperatura que puede ser calculado de las correlaciones analíticas.

Cox (40) presenta una modificación en la cual los parámetros C_o y a son expresados como funciones lineales de $1/T$; los parámetros de la ecuación modificada para el metano fueron determinados por Cox utilizando datos volumétricos y de entalpia.

La ecuación de estado modificada por Starling (41) utiliza un total de 11 parámetros en su desarrollo, con el objeto de aplicar la ecuación a temperaturas reducidas arriba de 0.3 y densidades reducidas hasta de 3.0; el uso de expansiones en potencias de $1/T$ en la ecuación está basado en la teoría de perturbaciones de la mecánica estadística, de - - -

Zwanzig. La forma de la ecuación propuesta por Starling es:

$$\begin{aligned}
 P = & \rho RT + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \rho^2 \\
 & + \left(bRT - a - \frac{d}{T} \right) \rho^3 + \alpha \left(a + \frac{d}{T} \right) \rho^6 \\
 & + \frac{c \rho^3}{T^2} (1 + \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2)
 \end{aligned}
 \tag{2.65}$$

Para utilizar esta ecuación es necesario determinar los valores de los once parámetros independientes que aparecen en la misma. Starling ajusta los valores de los parámetros para 18 componentes utilizando datos experimentales del comportamiento volumétrico y de la entalpia del fluido, y puntos de la curva de presión de vapor, por medio del análisis de propiedades. De esta manera, existe el mismo grado de exactitud en la predicción de diversas propiedades del fluido.

La expresión termodinámica de la desviación isotérmica de entalpia derivada de la ecuación de estado de Starling es la siguiente:

$$\begin{aligned}
 H(T, \rho) - H(T, 0) = & \left(B_0 RT - 2A_0 - \frac{4C_0}{T^2} + \frac{5D_0}{T^3} - \frac{6E_0}{T^4} \right) \rho \\
 & + 1/2 \left(2bRT - 3a - \frac{4d}{T} \right) \rho^2 + \frac{\alpha}{5} \left(6a + \frac{7d}{T} \right) \rho^5 \\
 & + \frac{c}{\gamma T^2} \left[3 - \left(3 + \frac{\gamma \rho^2}{2} - \gamma^2 \rho^4 \right) \exp(-\gamma \rho^2) \right]
 \end{aligned}
 \tag{2.66}$$

Las ecuaciones (2.65) y (2.66) pueden ser aplicadas a sistemas de multicomponentes definiendo los parámetros de las ecuaciones de acuerdo a las siguientes reglas de mezcla:

$$A_o = \sum_{i=1}^n \sum_{j=i}^n X_i X_j (A_{o_i} A_{o_j})^{1/2} (1 - k_{ij})$$

$$B_o = \sum_{i=1}^n X_i B_{o_i}$$

$$C_o = \sum_{i=1}^n \sum_{j=i}^n X_i X_j (C_{o_i} C_{o_j})^{1/2} (1 - k_{ij})^3$$

$$D_o = \sum_{i=1}^n \sum_{j=i}^n X_i X_j (D_{o_i} D_{o_j})^{1/2} (1 - k_{ij})^4$$

$$E_o = \sum_{i=1}^n \sum_{j=i}^n X_i X_j (E_{o_i} E_{o_j})^{1/2} (1 - k_{ij})^5$$

$$a = \left[\sum_{i=1}^n X_i a_i^{1/3} \right]^3$$

$$b = \left[\sum_{i=1}^n X_i b_i^{1/3} \right]^3$$

$$c = \left[\sum_{i=1}^n X_i c_i^{1/3} \right]^3$$

$$d = \left[\sum_{i=1}^n X_i d_i^{1/3} \right]^3$$

$$\alpha = \left[\sum_{i=1}^n X_i \alpha_i^{1/3} \right]^3$$

$$\gamma = \left[\sum_{i=1}^n X_i \gamma_i^{1/2} \right]^2$$

En estas ecuaciones, k_{ij} representa al parámetro de interacción del sistema binario formado por los componentes i, j . Para aplicar el método de Starling a un sistema de multicomponentes es, por tanto, necesario conocer los valores de los parámetros de interacción de todos los sistemas binarios que se presentan en la mezcla. Este requerimiento representa la desventaja mas importante del método de Starling, y limita notablemente su aplicación.

Otra desventaja importante del método original de Starling, la necesidad de disponer de los valores de los parámetros de los componentes puros, ha sido solucionada por el mismo Starling en colaboración con Han presentando correlaciones generalizadas para el cálculo de los 11 parámetros de la ecuación de estado en función de la temperatura crítica, densidad crítica y factor acéntrico del componente. La ecuación de estado generalizada de Starling-Han requiere relativamente de poca información y es de una precisión notable en la predicción de propiedades termodinámicas.

El método de Starling-Han es altamente apropiado para su empleo en computadoras digitales de alta velocidad.

CAPITULO III

METODOS DE EVALUACION DE ENTROPIA

Proceso espontáneo es aquel que se realiza sin interferencias externas. En cualquier proceso espontáneo es posible, en principio, producir un medio para aprovechar un trabajo realizable por el sistema. En consecuencia, al realizarse un proceso espontáneo, el sistema pierde capacidad para realizar trabajo. Aún manteniéndose constante la energía total del sistema, su disponibilidad para realizar un trabajo disminuye por degradación de esa energía.

Para medir esta disponibilidad de la energía de un sistema, se define una nueva propiedad termodinámica, la entropía, de tal modo que una disminución en la disponibilidad de la energía de un sistema está expresada cuantitativamente por un aumento en su entropía. La propiedad así definida es una propiedad punto, es decir, que es función del estado del sistema, independientemente del camino que haya seguido el sistema para llegar a esas condiciones. Puesto que la entropía de un sistema depende de la cantidad de materia que contenga, la entropía es una propiedad extensiva.

La entropía de un sistema es aumentada por la adición de calor por cualquier medio, ya sea por transferencia de calor del exterior hacia el sistema o por degradación de su propia energía; el aumento de entropía es proporcional a la cantidad de calor recibida por el sistema. Además, la disponibilidad de la energía disminuye al disminuir la temperatura a la que se realiza la adición de calor.

La expresión propuesta para el cambio de entropía en un proceso, tomando en cuenta esas consideraciones, es:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (3.1)$$

Siendo la entropía una propiedad punto, el cambio de entropía en un proceso depende solamente del estado inicial y final del sistema; el calor, en cambio, depende del tipo de proceso realizado. Por lo tanto, para que la ecuación (3.1) sea correcta, es necesario especificar la naturaleza del proceso. La expresión (3.1) es correcta para un proceso reversible, que no produce aumento en la entropía de un sistema cerrado. Para un proceso irreversible:

$$Tds > dQ \quad (3.2)$$

La temperatura que aparece en las ecuaciones (3.1) y (3.2) es una temperatura termodinámica cuya escala satisface las condiciones de enunciación de dichas ecuaciones. Es posible demostrar que esa temperatura termodinámica es igual a la temperatura absoluta obtenida para los gases ideales.

Todos los procesos irreversibles producen un aumento en la entropía de un sistema cerrado. Aunque es posible realizar un proceso para una parte del sistema en dirección de la disminución de su entropía, el resto del sistema tendrá un aumento de entropía correspondiente, resultando un cambio neto de entropía para el sistema igual a cero, para un proceso reversible, o mayor que cero, para un proceso irreversible.

Relación entre entropía y probabilidad.- Todos los procesos espontáneos suceden en la dirección de mayor probabilidad y de mayor entropía, siendo las condiciones de equilibrio del sistema las de máxima probabilidad y entropía. Es lógico pensar entonces que existe una cierta relación entre entropía y probabilidad de un sistema.

Si consideramos dos sistemas con valores de entropía S_1 y S_2 , y con un número de estados con igual probabilidad W_1 y W_2 , para la unión de ambos sistemas tendremos un número

de estados con igual probabilidad igual a $W_1 \times W_2$, y una entropía igual a la suma de las entropías individuales. Por lo tanto, considerando a la entropía como una función de la probabilidad, tenemos:

$$S_{12} = S_1 + S_2 \quad (3.3)$$

$$f(W_1 \times W_2) = f(W_1) + f(W_2) \quad (3.4)$$

Estas ecuaciones indican una relación logarítmica entre entropía y probabilidad. La expresión propuesta por Boltzmann es:

$$S = k \ln W \quad (3.5)$$

donde:

K constante de Boltzmann

W número de estados probables del sistema.

Puesto que el estado más probable de un sistema es un estado totalmente aleatorio, éste tiene el valor máximo de entropía, disminuyendo este valor para estados más ordenados del sistema. Por tanto, se puede considerar a la entropía como una medida del desorden de un sistema.

La entropía puede considerarse también como una medida de la distribución de la energía interna en la materia al estado de equilibrio. Por medio de métodos estadísticos se ha calculado la entropía de gases a partir de la distribución de la energía en sus diversas formas (movimientos externos e internos de las moléculas, estados cuánticos, etc.)

El mayor ordenamiento posible es el de un cristal perfecto a la temperatura de cero absoluto, con sólo un estado probable. Nernst indica que la entropía de cualquier cristal perfecto a esa temperatura será igual a cero. Esta proposición de Nernst constituye la tercera ley de la termodinámica clásica, y permite determinar valores absolutos de entropía. De esta manera, las cuatro propiedades de referencia de la materia (presión, volumen, temperatura y entropía) pueden ser presentadas como valores absolutos, mientras que los contenidos de energía sólo pueden ser presentados como valores relativos a un estado de referencia.

En la proposición de Nernst se ignoran las contribuciones a la entropía por rotación del núcleo y por mezcla de diferentes isótopos de un elemento.

Entropía de gas ideal. - Considerando a la entropía como una función de presión y temperatura, podemos obtener la siguiente expresión para la variación total de entropía en un proceso:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \quad (3.6)$$

Para un gas ideal tenemos que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \frac{R}{P}$$

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \frac{R}{P} dP \quad (3.7)$$

Integrando la ecuación (3.7) entre los límites representados por las condiciones iniciales (T_1, P_1) y finales (T_2, P_2), obtenemos para el cambio de entropía de un gas ideal

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (3.8)$$

Podemos ver en la ecuación (3.8) que la entropía de un gas ideal a diferencia de su entalpía, no es independiente de la presión. Además, resulta aparente que la entropía de un gas ideal a presión cero tiene un valor infinito, y resulta

imposible calcular la entropía de un gas ideal referida a su entropía a presión cero.

Para solucionar este problema se introduce una función de entropía definida como $S + R \ln p$. Para esta función

$$\left(\frac{\partial(S + R \ln p)}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial(S + R \ln p)}{\partial p}\right)_T = \frac{R}{p} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Por lo tanto, la función de entropía así definida es independiente de la presión para un gas ideal. El límite a presión cero de esta función de entropía se denomina entropía en el estado de gas ideal a presión unitaria.

$$\lim_{p \rightarrow 0} (S + R \ln p) = S^0 \quad (3.9)$$

Para definir las unidades que se deben emplear para la presión en esta función de entropía, analizamos el cambio de esta función en un proceso

$$\Delta (S + R \ln p) = \Delta S + R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (3.10)$$

De la ecuación (3.10) deducimos que las unidades de presión se cancelan, y que puede emplearse cualquier sistema de unidades, siempre que su empleo sea consistente en cualquier caso, incluyendo el estado de referencia.

Entropía de mezcla ideal.- El cambio de entropía en un proceso de mezcla ideal, en el cual se considera que no hay interacción entre las moléculas, puede ser calculado dividiendo a dicho proceso irreversible en dos etapas reversibles, y evaluando los cambios de entropía en esas etapas. En la condición inicial tenemos dos gases ideales a presión P y temperatura T , y en la condición final tenemos una mezcla de ambos gases, de fracción mol X_A y X_B , a la misma presión y temperatura.

1a. etapa.- Expansión de ambos gases desde la presión P hasta su presión parcial en la mezcla

$$\Delta S_A = -X_A R \ln \frac{X_A P}{P} = -X_A R \ln X_A$$

$$\Delta S_B = -X_B R \ln \frac{X_B P}{P} = -X_B R \ln X_B$$

$$\Delta S = -X_A R \ln X_A - X_B R \ln X_B$$

2a. etapa.- Difusión de ambos gases a través de membranas semipermeables, entrando a un gran volumen de gas a presión P y temperatura T , cuya composición es la de la mezcla

final. Este proceso es reversible, y, por tanto, el cambio de entropía es cero.

El cambio de entropía en la mezcla ideal es la suma de los cambios de entropía en las dos etapas, o sea:

$$\Delta S_T = - R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad (3.11)$$

$$S_M = \sum_{i=1}^n X_i S_i - R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad (3.12)$$

Entropía de gas real o líquido. La entropía de una sustancia en el estado de gas real o líquido a una temperatura y presión, $S(T, P)$, puede ser calculada como la entropía de esa sustancia en el estado de referencia, mas el cambio de entropía en el proceso de pasar del estado de referencia hasta las condiciones de temperatura y presión al estado de gas real o líquido.

La entropía en el estado de referencia puede tener un valor absoluto o arbitrario. La escala absoluta de entropía se tiene cuando se toma como estado de referencia el indicado por la tercera ley de la Termodinámica (entropía cero para un cristal perfecto a 0°R). Sin embargo, muchas veces se selecciona como estado de referencia el de gas ideal a 0°R y presión unitaria. Para los hidrocarburos se define que

la entropía en el estado de gas ideal a 0°R y 1 psia es igual a 1.

El cambio de entropía entre el estado de referencia y el estado de gas real o líquido a la temperatura y presión del sistema, se calcula como la suma de los cambios de entropía de los siguientes procesos parciales.

a).- Variación de la temperatura desde 0°R hasta la temperatura del sistema, en el estado de gas ideal. El cambio de entropía en este paso se calcula a partir de la información disponible de entropía de gas ideal en función de la temperatura.

b).- Mezcla ideal de los componentes del sistema a la temperatura del mismo y a presión unitaria; el cambio de entropía en este proceso se calcula aplicando la ecuación - - (3.11).

c).- Compresión isotérmica desde la presión unitaria hasta la presión del sistema, en el estado de gas ideal. El cambio de entropía correspondiente es

$$\Delta S = - R \ln \frac{P}{P^*} = - R \ln P \quad (3.13)$$

d).- A la temperatura y presión del sistema, paso del estado de gas ideal al de gas real o líquido. El cambio de entropía en este paso, $[S(T, P) - S^*(T, P)]$, se denomina desviación isotérmica de entropía.

Los métodos de cálculo de la desviación isotérmica de entropía se dividen en dos grupos:

1. Métodos basados en el principio de estados correspondientes.

2. Métodos basados en la aplicación de alguna ecuación de estado.

III.1 Métodos basados en el principio de estados correspondientes.- La expresión termodinámica para la desviación isotérmica de entropía se obtiene a partir de la ecuación

$$dS = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP + \frac{C_P}{T} dT \quad (3.14)$$

que representa la variación total de entropía en un proceso.

La ecuación (3.14) se integra a temperatura constante entre los límites de presión cero y presión P.

$$(S_P - S_O^*)_T = - \left[\int_0^P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \right]_T \quad (3.15)$$

La misma ecuación se integra para un gas ideal, obteniéndose

$$(S_P^* - S_O^*)_T = - \left[R \int_O^P \frac{dP}{P} \right]_T \quad (3.16)$$

Combinando las ecuaciones (3.15) y (3.16) obtenemos la siguiente expresión para la desviación isotérmica de entropía

$$(S_P^* - S_P)_T = \int_P^O \left[\frac{R}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]_T dP \quad (3.17)$$

$$(S_P^* - S_P)_T = R \int_f^c \left[\frac{1-Z}{P} - \frac{T}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \right]_T dP \quad (3.18)$$

Expresando la ecuación (3.18) en términos de propiedades reducidas

$$(S_P^* - S_P)_T = R \int_0^{P_r} (Z - 1 + Tr \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{Pr}) \frac{dPr}{Pr} \quad (3.19)$$

La preparación de las tablas de desviación isotérmica de entropía basadas en el principio de estados correspondientes implica, por tanto, un proceso de diferenciación e integración gráfica a partir de las tablas de factor de compresibilidad.

Lydersen, Greenkorn y Hougen (13) presentan tablas de desviación isotérmica de entropía en función de temperatura y presión reducidas, utilizando a Z_c como tercer parámetro. Los valores están tabulados para temperaturas reducidas entre 0.5 y 2.0 y presiones reducidas hasta 30.0; el método puede presentar graves errores en la región crítica debido principalmente a los errores inherentes a la diferenciación e integración gráfica.

Curl y Pitzer (17), utilizando como tercer parámetro de la correlación al factor acéntrico, presentan tablas de desviación isotérmica de entropía aplicables en la forma

$$\left(\frac{Sp^* - Sp}{R}\right) = \left(\frac{Sp^* - Sp}{R}\right)(0) + W \left(\frac{Sp^* - Sp}{R}\right)(1) \quad (3.20)$$

en donde el primer término del segundo miembro representa el valor de la función termodinámica de exceso para el fluido simple, y el segundo término la desviación del comportamiento del fluido respecto al del fluido simple.

Las tablas de Curl y Pitzer cubren la región de temperaturas reducidas entre 0.8 y 4.0, y presiones reducidas hasta de 9; el método es aplicable a sistemas de multicomponentes utilizando alguna regla de mezclas para definir las -



QUINCE

propiedades pseudocríticas de la mezcla.

Las ecuaciones de estado generalizadas de Hirschfelder, Buehler, Sutton y McGee (21) producen formulaciones analíticas para la desviación isotérmica de entropía, siguiendo un modelo derivado del principio de estados correspondientes de multiparámetros. El método es aplicable a fluidos polares y no polares, en la región de temperaturas reducidas entre 0.5 y 3 y densidades reducidas hasta de 4; puede utilizarse para sistemas de multicomponentes aplicando una regla de mezclas apropiada para el cálculo de las constantes pseudocríticas de la mezcla.

III.2 Métodos basados en la aplicación de una ecuación de estado.- La variación total de entropía en un proceso termodinámico puede expresarse como

$$dS = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV + \frac{C_V}{T} dT \quad (3.21)$$

La desviación isotérmica de entropía puede ser evaluada analíticamente integrando la ecuación (3.21) a temperatura constante entre los límites de densidad cero y densidad ρ , efectuando la integración en los estados de gas real, y de gas ideal.

La integración analítica de la ecuación (3.21) en el estado de gas real requiere de una expresión matemática que represente el comportamiento PVT del fluido adecuadamente; dicha expresión matemática se denomina ecuación de estado.

Para una ecuación de estado explícita en presión, la expresión obtenida aplicando la ecuación (3.21) al cálculo de la desviación isotérmica de entropía es la siguiente:

$$(S_p - S_o^*)_T = -R \ln (\rho RT) - \int_0^{\rho} \left[\rho R - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho} \right] \frac{d\rho}{\rho^2} \quad (3.22)$$

Esta última ecuación nos permite calcular el cambio de entropía del fluido al pasar, a temperatura y composición constantes, de las condiciones iniciales de gas ideal a presión unitaria a las condiciones finales de gas real o líquido a la presión del sistema.

De la ecuación de estado de Benedict Webb-Rubin se obtiene la siguiente ecuación para la desviación isotérmica de entropía

$$(S_p - S_o^*)_T = -R \ln (\rho RT) - \left(B_o R + \frac{2C_o}{T^3} \right) \rho - \frac{bR\rho^2}{2} + \frac{2c\rho^2}{T^3} \left[\frac{1 - \exp(-\gamma\rho^2)}{\gamma\rho^2} - \frac{\exp(-\gamma\rho^2)}{2} \right] \quad (3.23)$$

La ecuación de Benedict-Webb-Rubin (34) es aplicable a sustancias puras o mezclas para temperaturas reducidas arriba de 0.6 y densidades reducidas hasta de 2. El método se discute mas ampliamente en el Capítulo II.

De la ecuación de estado de Starling (41) se obtiene la siguiente expresión termodinámica para la desviación isotérmica de entropía:

$$\begin{aligned}
 (S_p - S_o^*)_T = & -R \ln (\rho RT) - (BoR + \frac{2Co}{T^3} - \frac{3Do}{T^4} + \frac{4Eo}{T^5}) \rho \\
 & - 1/2 (bR + \frac{d}{T^2}) \rho^2 + \frac{\alpha d \rho^5}{5T^2} \\
 & + \frac{2c}{\gamma T^3} \left[1 - \left(1 + \frac{1}{2} \gamma \rho^2 \right) \exp (-\gamma \rho^2) \right]
 \end{aligned}
 \tag{3.24}$$

Por consistencia termodinámica, el valor de densidad ρ empleado en esta ecuación debe ser el obtenido como solución de la ecuación (2.65). El método es aplicable a sustancias puras y a mezclas, para temperaturas reducidas arriba de 0.3 y densidades reducidas hasta de 3. Debido al empleo de análisis de multipropiedades para determinar los parámetros de la ecuación de estado, los valores calculados de desviación isotérmica de entropía presentan errores comparables al error experimental.

Los métodos basados en la aplicación de una ecuación de estado son muy adecuados para su empleo en programas de cálculo por medio de computadoras digitales, mientras que los métodos basados en el principio de estados correspondientes, por su carácter tabular o gráfico, resultan mas convenientes para cálculos de escritorio.

CAPITULO IV

EQUILIBRIO FISICO

Concepto de equilibrio.- Se dice que un sistema está en equilibrio cuando no puede producirse ningún cambio espontáneo en el estado del mismo. En estas condiciones, los potenciales que podrían producir cambios en el estado del sistema están totalmente balanceados. El equilibrio es estable si después de un desplazamiento finito el sistema regresa a su estado original al desaparecer la fuerza que causó el desplazamiento.

Desde el punto de vista termodinámico, para que un sistema se encuentre en equilibrio es necesario que cualquier cambio infinitesimal se produzca en forma reversible, sin que haya un cambio de entropía para el sistema y sus alrededores.

J. W. Gibbs demuestra que un criterio fundamental de equilibrio de un sistema es el de que la energía libre del sistema tendrá un valor mínimo en el estado de equilibrio. Matemáticamente, el criterio de equilibrio de Gibbs se expresa como

$$dG = 0$$

(4.1)

La ecuación (4.1) está expresada a temperatura y presión constantes, y la variable termodinámica G se denomina energía libre de Gibbs.

En un sistema de multicomponentes en equilibrio físico, y siendo la energía libre de Gibbs una función de temperatura, presión y número de moles de los n componentes del sistema, podemos expresar la variación total de energía libre de Gibbs en cada fase como

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

(4.2)

Cada una de las derivadas parciales que aparecen en la sumatoria de la ecuación (4.2) representa una propiedad de mezcla denominada propiedad molar parcial, en este caso, energía libre molar parcial de Gibbs. Debido a su importancia en la definición de equilibrio físico, Gibbs propuso que esta propiedad termodinámica fuera llamada "potencial químico":

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T, P, N_j} = \bar{G}_i \quad (4.3)$$

Aplicando el criterio de equilibrio al sistema de ecuaciones de la forma de la (4.2) (una ecuación para cada fase

en equilibrio), se obtienen las siguientes condiciones que definen a un sistema en equilibrio físico:

a).- La temperatura debe ser la misma en todas las fases, para que el sistema esté en equilibrio térmico.

b).- Todas las fases en equilibrio deben tener la misma presión.

c).- El potencial químico de cada uno de los componentes del sistema debe ser igual para todas las fases.

Una forma mas conveniente de definir el equilibrio físico utiliza el concepto termodinámico de fugacidad. La variación total de la energía libre de Gibbs en un proceso está dada por

$$dG = -SdT + VdP \quad (4.4)$$

A temperatura constante, y aplicando a la ecuación (4.4) las condiciones de gas ideal, obtenemos

$$dG = RT \frac{dP}{P} = RT d \ln P \quad (4.5)$$

La ecuación (4.5) es correcta unicamente para un gas ideal. Lewis y Randall definen una nueva variable termo-

dinámica, la fugacidad o tendencia al escape, como la variable que hará que la ecuación (4.5) sea correcta para un proceso en el estado de gas real o de líquido

$$dG = RT d \ln f \quad (4.6)$$

La fugacidad tiene unidades de presión, pero no puede ser considerada una presión. La relación entre la fugacidad de un componente en una fase y su presión (o presión parcial) se denomina coeficiente de fugacidad ϕ , y nos indica la desviación de la idealidad en el comportamiento PVT del fluido. En el estado de gas ideal, la fugacidad se hace igual a la presión, o, expresado matemáticamente:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f}{P} \right) = 1 \quad (4.7)$$

A partir de la ecuación (4.4), y utilizando en la deducción propiedades molares parciales, obtenemos la siguiente relación termodinámica entre la fugacidad de un componente en una mezcla y su potencial químico:

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (4.8)$$

A temperatura y presión constantes y utilizando el concepto de fugacidad, la condición para que un sistema esté - -

en equilibrio físico es que la fugacidad de cada componente sea igual en todas las fases.

Fugacidad en una mezcla ideal.- Se define a una solución ideal como aquella en la cual la fugacidad de cada componente es igual al producto de su fracción mol por la fuga cidad del componente puro a las mismas condiciones de temperatura, presión y estado de agregación.

$$f_i = X_i f_i^c \quad (4.9)$$

En una solución ideal el único efecto que se presen ta es el cambio de entropía de mezcla ideal.

De acuerdo a los efectos de mezcla que se presentan, puede hacerse la siguiente clasificación de soluciones:

- 1.- Soluciones ideales.
- 2.- Soluciones semi-ideales atérmicas, con desvia- ción de la idealidad en el cambio de entropía.
- 3.- Soluciones regulares, ideales en el cambio de entropía, pero con un calor de mezcla positivo.
- 4.- Soluciones asociadas, con gran desviación de la

idealidad, calor de mezcla positivo y entropía de mezcla mayor que la ideal.

5.- Soluciones solvatadas, altamente no ideales, calor de mezcla negativo y entropía de mezcla menor que la ideal.

Para las soluciones no ideales, la fugacidad se define por medio de una ecuación de la forma de la (4.9), utilizando en lugar de la fracción mol del componente una propiedad termodinámica de mezcla denominada actividad.

$$f_i = a_i f_i^c \quad (4.10)$$

Otra expresión termodinámica para la actividad se obtiene integrando la ecuación (4.8) a temperatura constante, entre los límites de las condiciones del componente en la mezcla, y sus condiciones en un estado standard seleccionado.

$$\mu_i - \mu_i^c = RT \ln \frac{f_i}{f_i^c} = RT \ln a_i \quad (4.11)$$

Al cociente de la actividad de un componente en una mezcla entre su fracción mol se le conoce como coeficiente de actividad γ . El valor del coeficiente de actividad de un componente en una mezcla nos indica el grado de desviación de la idealidad de la mezcla. El coeficiente de actividad de los componentes de una solución gaseosa es usualmente muy cercano a

la unidad, correspondiente a soluciones casi ideales.

Los problemas de equilibrio físico se resuelven frecuentemente seleccionando modelos para el cálculo de fugacidad en cada fase, y aplicando estos modelos al cálculo de una variable auxiliar, la constante de equilibrio o coeficiente de distribución entre fases, definida para cada componente como:

$$K_i = \left(\frac{Y_i}{X_i} \right)_{EQ} \quad (4.12)$$

Las constantes de equilibrio son muy útiles para la solución de balances de materia en sistemas en equilibrio físico.

Los métodos de cálculo de constantes de equilibrio físico se dividen en:

IV.1. Métodos empíricos, en los cuales la constante de equilibrio de cada componente se calcula en función de temperatura, presión, y un parámetro dependiente de la composición del sistema.

Como parámetro representativo de los efectos de composición de la mezcla se han empleado la temperatura de ebullición promedio molar (MABP), definida por la ecuación (2.12), y la presión de convergencia.

Se define como presión de convergencia de un sistema a una temperatura dada al valor de presión en el cual las constantes de equilibrio de todos los componentes convergerían aparentemente a un valor de 1.0; si la temperatura seleccionada es la temperatura crítica del sistema, la presión de convergencia se hace idéntica a la presión crítica del mismo.

El concepto de presión de convergencia se deriva de la observación de que, al aumentar la presión de un sistema a temperatura constante, las constantes de equilibrio de los componentes tienden al valor unitario, dificultando la separación entre fases.

La presión de convergencia es función de la temperatura y de la composición de la mezcla, y resulta un parámetro adecuado para representar los efectos de composición. Lenoir y White (45) presentan un método simple y confiable para la de terminación de la presión de convergencia de sistemas de hidrocarburos, basado en la consideración de mezclas pseudobinarias. Para mezclas que contienen hidrógeno y/o metano, Lenoir (46) de sarrolla un método de corrección de las constantes de equilibrio de los hidrocarburos.

Los métodos de cálculo de presión de convergencia se emplean en conjunción con gráficas de constantes de equilibrio de cada componente en función de temperatura y presión, para valores constantes de presión de convergencia (47). La aplicación del método constituye un proceso iterativo con interpolaciones gráficas en cada iteración; por este motivo, el método no es adaptable a cálculos por computadora.

Los métodos de este tipo dan buen resultado para presiones hasta de 0.8 de la presión de convergencia; sin embargo, están limitados a sistemas de los componentes incluidos en los juegos de gráficas disponibles.

IV.2 Métodos termodinámicos, basados en el concepto de igualación de fugacidades. En este tipo de métodos se determina el valor de las variables independientes del sistema que hacen que se cumpla el criterio de equilibrio físico (igualdad de temperatura, presión y fugacidad de cada uno de los componentes en las fases en equilibrio). La fugacidades son calculadas analíticamente por métodos derivados de la Termodinámica clásica.

Los métodos termodinámicos de cálculo de constantes de equilibrio físico pueden dividirse en dos grandes grupos:

1.- Métodos que aplican el mismo modelo termodinámico al cálculo de la fugacidad en ambas fases.

2.- Métodos que emplean modelos termodinámicos diferentes para el cálculo de la fugacidad en cada una de las fases.

En los métodos del primer grupo, el modelo termodinámico general de cálculo de fugacidad es, normalmente, una expresión analítica derivada de una ecuación de estado. Los requerimientos que debe cumplir una ecuación de estado para ser empleada en un método de este tipo son:

a).- La ecuación debe representar correctamente el comportamiento volumétrico del fluido, tanto en la fase vapor como en la fase líquida.

b).- Las reglas de mezcla propuestas para los parámetros de la ecuación de estado deben representar adecuadamente los efectos de composición en la no idealidad de la solución.

Las principales ecuaciones de estado que cumplen con estos requerimientos son las de Benedict - Webb - Rubin (34) y de Starling-Han (41). Las características, reglas de mezcla y

regiones de aplicación de estas ecuaciones de estado se presentan en el Capítulo II, en la sección correspondiente a desviación isotérmica de entalpía.

Para una ecuación de estado explícita en presión, la expresión termodinámica para la fugacidad de un componente i en una mezcla es la siguiente:

$$RT \ln f_i = RT \ln (p^* x_i) + \int_c^f \left[p \left(\frac{\partial PV}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j} - p^* RT \right] \frac{dp}{p^2} \quad (4.13)$$

donde N_i es el número de moles del componente i en la mezcla, p es la densidad molar de la fase en que se está calculando la fugacidad.

Combinando la ecuación (4.13) con la ecuación de estado seleccionada, en la cual los parámetros se expresan en función de los parámetros individuales de los componentes y de la composición, se obtiene una expresión analítica para la fugacidad de un componente en una mezcla, en términos de composición, de los parámetros individuales del componente, de los parámetros de la mezcla, de la densidad molar de la fase de interés, y, en el caso de la ecuación de Starling-Han, de los parámetros -

de interacción binaria del componente con los demás componentes del sistema. Por consistencia termodinámica, la densidad de la fase que aparece en la ecuación de fugacidad debe ser obtenida como solución de la ecuación de estado correspondiente.

En los métodos del segundo grupo, la fugacidad en fase vapor se calcula mediante la aplicación de una ecuación de estado relativamente simple (de dos o tres parámetros).

La fugacidad del componente en fase líquida se calcula mediante una combinación de los siguientes factores:

1.- Fugacidad del componente en la mezcla en el estado de gas ideal.

2.- Coeficiente de fugacidad del componente puro en fase líquida a la temperatura y presión del sistema. Siendo ésta una propiedad del componente puro, puede ser calculada aplicando una correlación empírica generalizada basada en el principio de estados correspondiente de tres parámetros.

Opcionalmente, la fugacidad del componente en la mezcla ideal puede ser calculada a una presión de referencia (por ejemplo, la presión de saturación), aplicándose después una corrección por presión denominada efecto Poynting.

3.- Coeficiente de actividad del componente en la mezcla no ideal, calculado aplicando algún modelo de no idealidad de mezcla.

La aplicabilidad de un método de este tipo al cálculo del equilibrio físico de un sistema determinado depende de la validez de las suposiciones inherentes al método en el sistema considerado.

El método de Chao-Seader (31) utiliza la ecuación de estado de 2 parámetros de Redlich-Kwong para el cálculo de los coeficientes de fugacidad en fase vapor. El coeficiente de fugacidad del componente puro en fase líquida, γ_i^c , se obtiene de una correlación generalizada basada en el principio de estados correspondientes, siguiendo el modelo de Pitzer, con el factor acéntrico como tercer parámetro. La actividad del componente en la mezcla líquida se calcula de acuerdo a la teoría de soluciones regulares de Hildebrand (50) y Scatchard (51). La ecuación de igualdad de fugacidades correspondiente a este método es:

$$\phi_i P y_i = f_i = \gamma_i v_i^o P x_i \quad (4.14)$$

Las expresiones para v_i^o y γ_i están dadas en las ecuaciones (2.50) y (2.51). El método se discute mas amplia-

mente en el Capítulo II.

El método de Chao-Seader se considera adecuado para sistemas de hidrocarburos no polares, a presiones hasta de 1000 psia, y en un rango aproximado de temperaturas de -60 a 500°F.

Una modificación al método de Chao-Seader que extiende la región de aplicación del mismo, es el método de Grayson-Streed (32). La modificación consiste en un cambio en los valores numéricos de las constantes de la correlación generalizada de coeficiente de fugacidad del líquido puro.

El método de Grayson-Streed es aplicable a sistemas hidrógeno-Hidrocarburos, a presiones hasta de 1000 psia y temperaturas entre -60 y 800°F.

El método de Lee-Edmister (48) utiliza la ecuación de estado de tres parámetros de los mismos autores para el cálculo del coeficiente de fugacidad en fase vapor. El modelo termodinámico de coeficiente de fugacidad del líquido puro es similar al de Chao y Seader, con el factor acéntrico como tercer parámetro. El coeficiente de actividad se deriva de un modelo semiteórico de energía libre molar parcial de exceso similar al propuesto para soluciones regulares.

La igualdad de fugacidades en el método de Lee-Edmister está expresada por la ecuación (4.14).

El método de Lee-Edmister está limitado a presiones hasta de 0.9 de la presión crítica de la mezcla, temperaturas entre 0.5 de la temperatura crítica del componente y 500°F, y una composición máxima de 20% mol de gases ligeros en el líquido.

Prausnitz y Chueh (49) desarrollan un método de predicción de equilibrio físico a altas presiones, caracterizado por dividir a los componentes en condensables o solventes ($T < T_{c_i}$), y no condensables o solutos ($T > T_{c_i}$). Los autores proponen modelos termodinámicos diferentes para la fugacidad en cada caso.

Para los componentes condensables, la ecuación de igualación de fugacidades es:

$$\phi_i^L P Y_i = f_i = \gamma_i^{(o)} f_i^{L(o)} X_i \exp \int_0^P \frac{\bar{V}_i^L}{RT} dP \quad (4.15)$$

La ecuación para los componentes no condensables es:

$$\phi_j P Y_j = f_j = \gamma_j^{(0)} H_j^{(0)} X_j \exp \int_0^P \frac{\bar{V}_j^L}{RT} dP$$

(4.16)

En estas ecuaciones, la fugacidad en fase vapor es evaluada por medio de una ecuación de estado del tipo de la de Redlich-Kwong. Las fugacidades en fase líquida son calculadas en el estado hipotético de la temperatura del sistema y presión cero, y el último término de cada ecuación, el efecto Poynting, representa la corrección de la fugacidad desde la presión cero hasta la presión del sistema. La nomenclatura de las ecuaciones es:

- ϕ_i coeficiente de fugacidad del componente i en fase vapor
- $\gamma_i^{(0)}$ coeficiente de actividad del componente i en fase líquida a presión cero
- $f_i^{L(0)}$ fugacidad de referencia del componente i a presión cero
- \bar{V}_i^L volumen molar parcial del componente i en fase líquida
- $H_j^{(0)}$ constante de Henry del componente j a presión cero

$\gamma_{j^*}^{(0)}$ coeficiente de actividad definido relativo a la constante de Henry del componente j , a presión cero

El método de Prausnitz y Chueh es especialmente adecuado para el cálculo de equilibrio físico a altas presiones, cerca del punto crítico.

Conclusiones

CAPITULO V

COMPARACION DE METODOS

Los métodos de predicción de propiedades termodinámicas consideradas en la comparación con valores experimentales, fueron seleccionados tomando en cuenta los siguientes factores:

a) Un estudio preliminar de tipo teórico, para definir - en principio si el método es aplicable al cálculo de propiedades termodinámicas de sistemas de hidrocarburos.

b) La comparación se restringe a métodos que sean programables para el cálculo de propiedades por medio de computadoras, debido a la gran cantidad de cálculos requerida para efectuar dicha comparación.

Esta restricción elimina la mayor parte de los métodos tabulares o gráficos; sin embargo, se incluye por su importancia el método de Curl-Pitzer para el cálculo de entalpías, programado con lectura de valores tabulados de desviación isotérmica de entalpia, e interpolaciones de Lagrange entre esos valores tabulados en función de temperatura y presión reducida.

c) Cuando existan variantes en un método, como pueden ser la aplicación de distintas reglas de mezcla al cálculo de las constantes pseudocríticas del sistema, se incluirán en la comparación final la variante básica del método y aquella o aque

llas variantes cuyos resultados presenten diferencias significativas respecto a los de la variante básica en una comparación preliminar más reducida.

d) No se incluyen en la comparación algunos métodos que no estaban plenamente desarrollados al momento de efectuarse este estudio. Entre los métodos no incluidos por esta razón, los más importantes son dos de reciente publicación y considerados entre los mejores para el cálculo de propiedades termodinámicas de hidrocarburos:

1) La ecuación de estado generalizada de Starling-Han, de 11 parámetros, desarrollada para el cálculo de propiedades termodinámicas de hidrocarburos ligeros en amplios rangos de presión y temperatura.

2) La ecuación de estado de Soave, de 3 parámetros, del tipo de la ecuación de estado de Redlich-Kwong. Es aplicable al cálculo de propiedades termodinámicas de hidrocarburos, tanto en fase líquida como en fase vapor, y utiliza parámetros de interacción binaria entre los componentes del sistema.

n-bolano

De acuerdo a los criterios de selección considerados, los métodos incluidos en la comparación final son los siguientes:

A. Equilibrio Físico.

A.1 Fase líquida: correlaciones de Chao-Seader.

Fase vapor: ecuación de estado de Redlich-Kwong

A.2 Fase líquida: correlaciones de Chao-Seader

Fase vapor: ecuación de estado de Barner-Schreiner-Pigford.

A.3 Fase líquida: correlaciones de Grayson-Streed

Fase vapor: ecuación de estado de Redlich-Kwong

A.4 Fase líquida: correlaciones de Grayson-Streed

Fase vapor: ecuación de estado de Barner-Schreiner-Pigford.

A.5 Fases líquida y vapor: ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin.

Se utilizaron en la comparación datos experimentales de equilibrio físico de los sistemas metano-etano-n-pentano y metano-propano-n pentano (53, 54), comparándose los valores experimentales y calculados de la constante de equilibrio físico de cada componente.

B. Entalpias.

Para el estudio de los métodos de predicción de esta propiedad termodinámica, es conveniente dividir el diagrama PVT del fluido en 4 regiones:

1. Región líquida.

Densidad $>$ Densidad crítica.

Temperatura $<$ Temperatura crítica.

En esta región los métodos comparados son:

Método de Chao-Seader.

Método de Grayson-Streed.

Método de Benedict-Webb-Rubin.

Método de Curl-Pitzer (reglas de mezcla de Kay).

Método de Curl-Pitzer (reglas de mezcla de Leland-Mueller)

Método de Yen-Alexander (reglas de mezcla de Kay)

2. Región vapor.

Densidad $<$ Densidad crítica.

Presión $<$ Presión crítica.

Los métodos estudiados en esta región son:

Método de Redlich-Kwong.

Método de Barner-Schreiner-Pigford.

Método de Benedict-Webb-Rubin.

Método de Curl Pitzer (reglas de mezcla de Kay).

Método de Curl-Pitzer (reglas de mezcla de Leland-Mueller).

Método de Yen-Alexander (reglas de mezcla de Kay).

3. Región de coexistencia de fases.

En esta región, el equilibrio físico fué calculado utilizando un sólo método, con el fin de minimizar el efecto de ese cálculo en los valores de entalpia obtenidos por cada uno de los métodos seleccionados. El método empleado para el cálculo del equilibrio físico fué el de Starling-Han, por ser considerado el más confiable. Los métodos de cálculo de entalpias comparados son los siguientes:

Fase líquida	Fase vapor
Método de Chao-Seader	Método de Redlich-Kwong
Método de Chao-Seader	Método de Barner-Schreiner-Pigford
Método de Grayson-Streed	Método de Redlich-Kwong
Método de Grayson-Streed	Método de Barner-Schreiner-Pigford
	Método de Benedict-Webb-Rubin
	Método de Curl-Pitzer (reglas de Kay)

4. Región supercrítica.

Temperatura > Temperatura crítica.

Presión > Presión crítica.

Los métodos comparados en esta región son los mismos empleados en la región vapor.

Los datos experimentales de entalpias utilizados en la comparación corresponden a una mezcla metano-propano (52), a tem

peraturas entre -280 y 300°F y presiones hasta de 2000 psia. En la región líquida, la mayor parte de los métodos están fuera de su región de aplicación, y pueden presentarse notables errores en los cálculos de entalpia. No obstante, se efectúa la comparación de esos métodos para estudiar su comportamiento en una región de particular interés para los procesos criogénicos.

En los datos experimentales se reportan ^{que} la entalpia total de la mezcla respecto a un estado de referencia particular, y ^{hubo} no la desviación isotérmica de entalpia; ^{n-butano} por otra parte, no fue posible conciliar la diferencia entre entalpias experimentales y calculadas, debido a la diferencia de estados de referencia.

Por estas razones, y tomando en cuenta que el interés principal de la Ingeniería Química en el cálculo de entalpias se presenta en el cálculo del calor transferido en un proceso, se hará de propiedades residuales la comparación entre valores experimentales y calculados de diferencias de entalpias a dos temperaturas a presión constante, obteniéndose la entalpia ideal de los componentes por medio de las ecuaciones polinómicas presentadas en el API Technical Data Book.

El error reportado para cada método, en esta forma de comparación, lleva englobado el error en el cálculo de entalpia ideal. Este punto de vista está justificado si se considera que el objetivo del método es el cálculo de la entalpia total, más

que el cálculo de la desviación isotérmica de entalpia.

C. Entropias.

También aquí es conveniente dividir el diagrama PVT del fluido en cuatro regiones (líquida, vapor, dos fases y super crítica), definidas de igual manera que en el cálculo de entalpias. El equilibrio físico en la región de dos fases se calcula aplicando el método de Starling-Han.

El método de predicción de entropias basado en la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin es el único seleccionado para el estudio comparativo con valores experimentales. El método es aplicable en principio al cálculo de entropias en las cuatro regiones del diagrama PVT del fluido.

Los datos experimentales corresponden a una mezcla de composición nominal 94.8 % mol metano, 5.2% mol propano (52), a temperaturas entre -280 y 300°F y presiones hasta de 2000 psia. Parte de los datos en la región líquida están fuera del rango de aplicación del método de Benedict-Webb-Rubin, pero son incluidos en la comparación para estudiar el comportamiento del método en la zona de extrapolación.

Debido a que no se reportan valores de desviación isotérmica de entropia, y a que no se obtiene un resultado adecuado para la diferencia entre entropias experimentales y calculadas debida a la diferencia de estados de referencia, la comparación

se hará de forma similar a la efectuada para entalpías, calculando la diferencia de entropías de la mezcla a distintas temperaturas y a presión constante.

El error reportado para el método de predicción de entropías estudiado incluye el error en el cálculo de la entropía en el estado de gas ideal, obtenida aplicando las ecuaciones polinómicas del API Technical Data Book, que presentan errores apreciables abajo de 0°F.

Los valores calculados de las propiedades termodinámicas consideradas por medio de los distintos métodos seleccionados fueron obtenidos de programas de computadora de tipo digital. Se anexan en este estudio copias de los datos experimentales de propiedades termodinámicas empleados en la comparación.

Los resultados del estudio comparativo (error absoluto promedio y desviación standard) para los métodos seleccionados se presentan en las tablas anexas.

TABLA 1

COMPARACION METODOS ESTIMACION DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO FISICO

Compo- nente	Método Presión (psia)	5		4		3		2		1	
		$\bar{\epsilon}$	S	$\bar{\epsilon}$	S	$\bar{\epsilon}$	S	$\bar{\epsilon}$	S	$\bar{\epsilon}$	S
Metano	500	1.574	1.480	21.322	3.780	21.837	5.030	14.286	4.437	13.447	4.822
	1000	3.486	2.094	7.278	5.825	6.872	6.188	6.842	4.727	7.216	5.053
	1500	5.529	1.251	9.197	7.850	9.199	7.931	6.518	4.516	8.449	6.858
	2000	5.908	0.866	17.625	8.010	17.446	8.023	16.538	8.031	16.271	8.050
	Global	4.060	2.232	13.233	8.732	12.876	8.733	10.566	6.737	10.780	6.849
Etano	500	1.364	1.046	0.981	0.725	1.419	0.704	3.293	0.645	2.872	0.616
	1000	6.244	4.300	1.876	0.376	3.687	0.612	8.255	1.655	7.135	0.740
	1500	10.158	2.239	6.312	2.176	1.561	2.589	20.359	2.369	16.071	2.816
	2000	14.496	2.142	14.580	3.073	13.295	7.621	23.184	13.864	17.284	13.144
	Global	6.826	5.228	4.638	5.296	4.340	5.258	11.566	9.539	9.249	7.620
Propano	500	8.760	7.164	4.463	2.838	3.459	2.434	4.647	4.646	4.001	3.882
	1000	3.951	2.803	11.420	4.711	7.267	3.987	12.977	3.958	8.855	3.813
	1500	12.444	4.978	27.113	3.783	18.061	4.616	26.361	4.227	19.557	5.764
	2000	12.025	10.858	46.588	2.446	35.598	2.989	45.046	2.555	33.410	3.212
	Global	9.925	6.764	21.530	15.447	15.180	11.964	21.400	14.675	15.823	11.292
n-Pentano	500	19.304	9.482	13.121	3.118	13.676	5.423	7.399	3.386	9.103	6.991
	1000	12.549	6.027	36.112	11.194	28.894	14.480	27.453	13.569	22.165	16.155
	1500	21.161	4.976	57.572	9.180	45.032	14.126	50.074	12.989	34.718	18.234
	2000	24.707	7.563	74.628	7.600	63.616	9.965	71.305	8.052	55.033	13.123
	Global	19.367	7.944	43.394	23.508	35.919	20.907	36.825	24.940	28.398	21.062

Métodos	Fase líquida	-	Fase vapor	
1	Chao Seader	-	Redlich Kwong	
2	Chao Seader	-	Barner, Schreiner, Pigford	
3	Grayson, Streed	-	Redlich-Kwong	$\bar{\epsilon}$ Errores medios en %
4	Grayson, Streed	-	Barner, Schreiner, Pigford	S Desviación estandar de los errores
5	Benedict-Webb-Rubin	-	Benedict-Webb-Rubin	

TABLE 2
COMPARACION METODOS DE ESTIMACION DE ENTALPIAS (FASE LIQUIDA)

Método	1		2		3		4		5		6	
Presión (psia)	E	s	E	s	E	s	E	s	E	s	E	s
250	83.561	3.038	101.586	1.812	126.007	106.535	55.040	14.652	53.900	13.916	46.017	29.833
400	81.930	3.781	100.759	2.205	109.174	104.287	49.766	15.987	48.939	15.920	42.370	31.982
500	80.750	4.009	100.000	2.606	95.595	104.846	44.583	18.106	44.841	16.969	64.960	27.682
650	79.792	4.253	99.175	2.920	85.890	101.160	40.483	19.293	41.971	17.652	36.759	32.618
800	78.948	4.479	98.339	3.257	74.304	100.419	40.219	19.262	38.441	22.156	35.575	32.549
1000	77.889	4.731	97.484	3.483	69.013	97.035	33.607	20.611	32.843	21.793	35.941	33.666
1500	104.370	14.034	103.085	12.800	71.051	79.772	32.188	29.412	32.811	29.678	114.344	64.268
2000	102.374	15.568	100.743	14.211	73.571	79.995	36.017	32.511	36.018	32.156	118.006	60.349
Global	87.228	13.886	100.062	7.740	83.792	91.608	39.426	23.289	39.229	23.428	55.316	46.085

TABLE 3
COMPARACION METODOS DE ESTIMACION DE ENTALPIAS (FASE VAPOR)

Método	7		8		3		4		5		6	
Presión (psia)	E	s	E	s	E	s	E	s	E	s	E	s
250	11.024	2.013	10.930	1.981	9.749	1.818	10.693	4.314	10.273	4.503	25.906	39.587
400	7.899	5.174	7.830	5.188	7.290	3.936	9.731	4.449	9.313	4.329	8.505	3.698
500	4.777	4.624	4.778	4.603	4.018	4.638	5.869	5.442	5.700	5.194	4.647	4.656
650	10.224	1.486	10.298	1.498	8.566	0.830	11.102	3.199	9.824	3.397	9.041	1.460
800	10.383	1.981	10.618	1.970	8.516	2.118	11.303	2.626	9.240	2.934	8.296	3.684
1000	4.482	4.533	4.813	5.027	3.527	3.408	6.146	5.214	4.950	3.559	4.211	2.389
Global	6.755	4.761	6.862	4.859	5.713	4.198	7.886	5.166	7.090	4.633	8.239	15.033

TABLA 4
COMPARACION METODOS DE ESTIMACION DE ENTALPIAS (REGION SUPERCRITICA)

Método Presión (psia)	7		8		3		4		5		6	
	$\bar{\epsilon}$	S	$\bar{\epsilon}$	S	$\bar{\epsilon}$	S	$\bar{\epsilon}$	S	$\bar{\epsilon}$	S	$\bar{\epsilon}$	S
1150	92.398	4.388	90.535	4.367	7.749	2.473	16.530	2.064	8.086	1.806	19.616	1.578
1500	18.229	31.835	17.759	31.081	3.030	2.811	7.212	6.053	5.191	3.350	5.240	3.793
1700	45.980	38.742	44.461	39.000	5.386	1.701	12.312	3.399	8.148	1.801	7.832	4.071
2000	24.938	34.549	24.344	34.063	3.073	2.292	8.311	4.467	5.794	3.140	5.904	3.452
Global	30.256	37.516	29.471	36.936	3.749	2.731	9.096	5.467	6.110	3.126	6.853	4.951

TABLA 5
COMPARACION METODOS DE ESTIMACION DE ENTALPIAS (DOS FASES)

Método Presión (psia)	1 y 7		1 y 8		2 y 7		2 y 8		3		4	
	$\bar{\epsilon}$	S	$\bar{\epsilon}$	S	$\bar{\epsilon}$	S	$\bar{\epsilon}$	S	$\bar{\epsilon}$	S	$\bar{\epsilon}$	S
250	32.692	35.926	32.566	36.014	27.133	17.674	27.007	17.749	28.235	34.195	29.139	32.301
400	12.341	11.774	12.126	11.895	9.449	10.045	9.243	9.970	9.606	3.583	7.036	6.877
500	12.871	9.637	12.587	9.726	19.105	12.704	18.822	12.793	9.894	10.984	12.245	13.241
650	18.608	24.343	18.369	24.506	22.171	25.347	23.167	25.450	16.785	25.217	17.828	25.497
800	8.043	6.047	8.243	6.492	11.221	7.533	11.421	7.978	5.328	7.298	8.386	7.853
Global	18.166	21.548	18.008	21.623	18.288	15.656	18.363	15.764	15.129	20.338	15.731	20.270

Métodos

1
2
3
4
5
6
7
8

Correlaciones

Chao-Seader
Grayson-Streed
Benedict-Webb-Rubin
Curl-Pitzer (Kay)
Curl-Pitzer (LM)
Yen-Alexander
Redlich-Kwong
Barner-Schreiner-
Pigford

Fase

L
L
L y V
L y V
L y V
L y V
V
V

$\bar{\epsilon}$
S

Errores medios en %
Desviación estandar de los errores

TABLA 6

ERRORES MEDIOS Y DESVIACIONES ESTANDAR EN LA ESTIMACION DE ENTROPIA CON
LA ECUACION DE ESTADO DE B-W-R

Región	Líquida		Vapor		Supercrítica		Dos Fases	
	$\bar{\epsilon}$ %	S	$\bar{\epsilon}$ %	S	$\bar{\epsilon}$ %	S	$\bar{\epsilon}$ %	S
250	176.269	123.825	4.245	4.299	-	-	51.167	28.680
400	155.942	121.983	4.825	7.325	-	-	10.402	4.351
500	139.320	123.706	0.496	1.635	-	-	9.800	11.014
650	123.539	123.619	1.639	1.362	-	-	7.197	8.551
800	110.745	121.474	2.393	1.269	-	-	5.519	7.390
1000	102.372	119.013	0.618	0.786	-	-	-	-
1150	-	-	-	-	2.447	1.930	-	-
1500	35.078	38.739	-	-	0.950	0.931	-	-
1700	-	-	-	-	1.226	1.114	-	-
2000	34.847	39.432	-	-	0.682	0.711	-	-
Global	100.003	108.711	1.715	3.264	0.990	1.022	19.269	23.716

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

En general, puede decirse que los métodos de predicción de propiedades termodinámicas estudiados en esta tesis no son adecuados para efectuar cálculos de proceso a bajas temperaturas y altas presiones, condiciones de operación que se presentan en los procesos criogénicos de recuperación de hidrocarburos ligeros. A continuación se presenta una discusión de los resultados obtenidos en este estudio.

Equilibrio Físico.

El método más adecuado, en base a estos resultados, es el de Benedict-Webb-Rubin, que presenta un error aproximado de 4 a 20% en el cálculo de las constantes de equilibrio en los sistemas considerados. El error aumenta al aumentar la presión del sistema, y es mayor para los hidrocarburos más pesados, debido posiblemente a la dificultad de medir experimentalmente la pequeña fracción mol de estos componentes en fase vapor.

Entalpia.

Se obtienen errores del orden de 5 a 8% en los cálculos de entalpia en la región vapor, y de 4 a 9% en la región supercrítica. En ambos casos, los mejores resultados se obtienen con el método de Benedict-Webb-Rubin (5.7% y 3.7% de error promedio respectivamente).

En la región de coexistencia de fases se presentan errores del orden de 15 a 18%, similares para todos los métodos; ésto puede deberse en parte a errores en el cálculo del equilibrio de la mezcla.

Ninguno de los métodos estudiados da resultados correctos en la región líquida, presentándose errores superiores al 30% en todos los métodos; el error aumenta al disminuir la temperatura del sistema.

Entropía.

El método de Benedict-Webb-Rubin presenta errores promedio de 1.7% y 1% en el cálculo de entropías en las regiones vapor y supercrítica. En la región de dos fases el error es de 5.5% a 51%, siendo mayor el error a bajas presiones. Se presentan errores promedio de 100% en los cálculos de entropía en la región líquida, aumentando el error al disminuir la temperatura del sistema.

En base a lo anterior, se recomienda que se efectúe un estudio del comportamiento del método de Starling-Han, considerando que este método puede dar buenos resultados en el cálculo de propiedades termodinámicas a bajas temperaturas y altas presiones. Debe recordarse que el método de Starling-Han es básicamente una modificación al método de Benedict-Webb-Rubin, que corrige los errores que presenta este método a bajas temperaturas y altas presiones.

Continuamente se presentan nuevos métodos de cálculo de propiedades termodinámicas, usualmente en la forma de modificaciones o ajustes a los métodos ya conocidos. Es posible que en el futuro se desarrollen métodos enfocados desde otro punto de vista, basados en un mejor conocimiento de la naturaleza de los fenómenos fisicoquímicos; métodos que den resultados con mayor precisión que la requerida en los cálculos de Ingeniería Química. Este desarrollo en los métodos de cálculo nos permitirá aprovechar más adecuadamente los recursos naturales de que disponemos.

ANEXO.- DATOS EXPERIMENTALES

TABLE 1.—Experimentally Determined Compositions of Coexisting Phases:

Pressure, Psi	Gas Phase,			Liquid Phase,		
	Methane	Ethane	n-Pentane	Methane	Ethane	n-Pentane
100°F						
500	0.004*	0.0377	0.0583	0.154	0.284	0.818
	0.622	0.207	0.0510	0.115	0.223	0.662
	0.817	0.431	0.0511	0.0947	0.327	0.578
	0.275	0.681	0.0340	0.0550	0.514	0.431
0.000	0.905	0.0349	0.0000	0.736	0.264	
1,000	0.762	0.128	0.0499	0.263	0.211	0.526
	0.674	0.282	0.0454	0.246	0.314	0.440
	0.596	0.300	0.0443	0.237	0.390	0.368
	0.529	0.405	0.0278	0.224	0.454	0.311
	0.483	0.473	0.0435	0.213	0.515	0.271
	0.304	0.562	0.0441	0.198	0.602	0.200
	0.190*	0.758	0.0450*	0.190*	0.759*	0.0451*
	0.000	0.900	0.000	0.000	0.000	0.000
1,500	0.811	0.125	0.0608	0.470	0.152	0.428
	0.689	0.244	0.0670	0.412	0.291	0.297
	0.588	0.334	0.0779	0.413	0.378	0.209
	0.451*	0.443*	0.0553*	0.403*	0.443*	0.0525*
	0.000	0.900	0.000	0.000	0.000	0.000
2,000	0.809	0.0173	0.0833	0.580	0.0217	0.390
	0.821	0.0251	0.101	0.587	0.116	0.297
	0.703	0.121	0.116	0.599	0.140	0.261

* Compositions are expressed as mol fraction.
 † Single phase present.

TABLE 1.—Experimentally Determined Compositions of Coexisting Phases at 100°F.

Pressure, Lb per Sq. In. Abs.	Gas Phase			Liquid Phase		
	Methane	Propane	n-pentane	Methane	Propane	n-pentane
500	0.755*	0.218	0.027	0.130	0.446	0.415
	0.607	0.174	0.010	0.130	0.743	0.121
	0.790	0.164	0.040	0.147	0.324	0.529
	0.895	0.054	0.051	0.156	0.105	0.739
1000	0.716	0.262	0.023	0.300	0.589	0.105
	0.723	0.257	0.020	0.311	0.548	0.141
	0.811	0.088	0.041	0.302	0.220	0.478
	0.922	0.030	0.024	0.311	0.087	0.602
1500	0.812	0.142	0.043	0.460	0.263	0.282
	0.811	0.142	0.044	0.468	0.200	0.233
	0.808	0.148	0.044	0.470	0.301	0.229
	0.754	0.201	0.042	0.403	0.304	0.143
2000	0.852	0.085	0.053	0.454	0.187	0.259
	0.918	0.030	0.057	0.446	0.068	0.486
	0.819*	0.104	0.078	0.820	0.103	0.077
	0.850*	0.051	0.180	0.658	0.151	0.181
2000	0.850	0.057	0.087	0.609	0.090	0.295
	0.798	0.097	0.105	0.611	0.140	0.230
	0.875	0.042	0.083	0.606	0.066	0.334
	0.875	0.042	0.083	0.606	0.066	0.334

* Compositions are expressed as mol fraction.
 † Single-phase region.

TABLE 2.—Equilibrium Constants for Components of Methane-propane-n-pentane System at 100°F.

Pressure, Lb per Sq. In. Abs.	C*	Equilibrium Constants			Composition Gas Phase			Composition Liquid Phase		
		Methane	Propane	n-pentane	Methane	Propane	n-pentane	Methane	Propane	n-pentane
500	0	5.88	0.503	0.072	0.910*	0.000	0.060	0.160	0	0.840
	0.2	5.71	0.503	0.072	0.866	0.085	0.049	0.152	0.170	0.678
	0.4	5.51	0.504	0.075	0.788	0.173	0.030	0.143	0.143	0.514
	0.6	5.24	0.504	0.087	0.708	0.263	0.030	0.135	0.519	0.346
	0.8	4.87	0.522	0.125	0.613	0.365	0.022	0.126	0.690	0.175
1.0	4.36	0.549	0	0.510	0.484	0	0.118	0.882	0	
1000	0	3.08	0.403	0.077	0.947	0	0.053	0.308	0	0.692
	0.2	2.94	0.403	0.078	0.901	0.056	0.023	0.306	0.139	0.555
	0.4	2.80	0.404	0.084	0.853	0.112	0.035	0.304	0.278	0.418
	0.6	2.65	0.410	0.097	0.799	0.174	0.027	0.302	0.419	0.279
	0.8	2.39	0.458	0.155	0.713	0.255	0.022	0.304	0.557	0.139
1.0	1.99	0.53	0	0.64	0.36	0	0.321	0.679	0	
1500	0	3.14	0.437	0.105	0.941	0	0.059	0.439	0	0.561
	0.2	2.94	0.441	0.115	0.900	0.040	0.051	0.448	0.110	0.442
	0.4	2.86	0.458	0.147	0.853	0.099	0.048	0.459	0.116	0.325
	0.6	2.70	0.501	0.214	0.794	0.160	0.046	0.467	0.320	0.213
	0.8	2.40	0.620	0.432	0.711	0.240	0.043	0.508	0.394	0.098
2000	0	1.58	0.572	0.204	0.914	0	0.086	0.579	0	0.421
	0.2	1.44	0.581	0.263	0.871	0.046	0.083	0.606	0.079	0.315
	0.4	1.38	0.646	0.460	0.801	0.090	0.103	0.628	0.149	0.223
	0.4	1.38	0.646	0.460	0.801	0.090	0.103	0.628	0.149	0.223

* See equation 1.
 † Compositions are expressed as mol fraction.

TABLES OF THERMODYNAMIC DATA

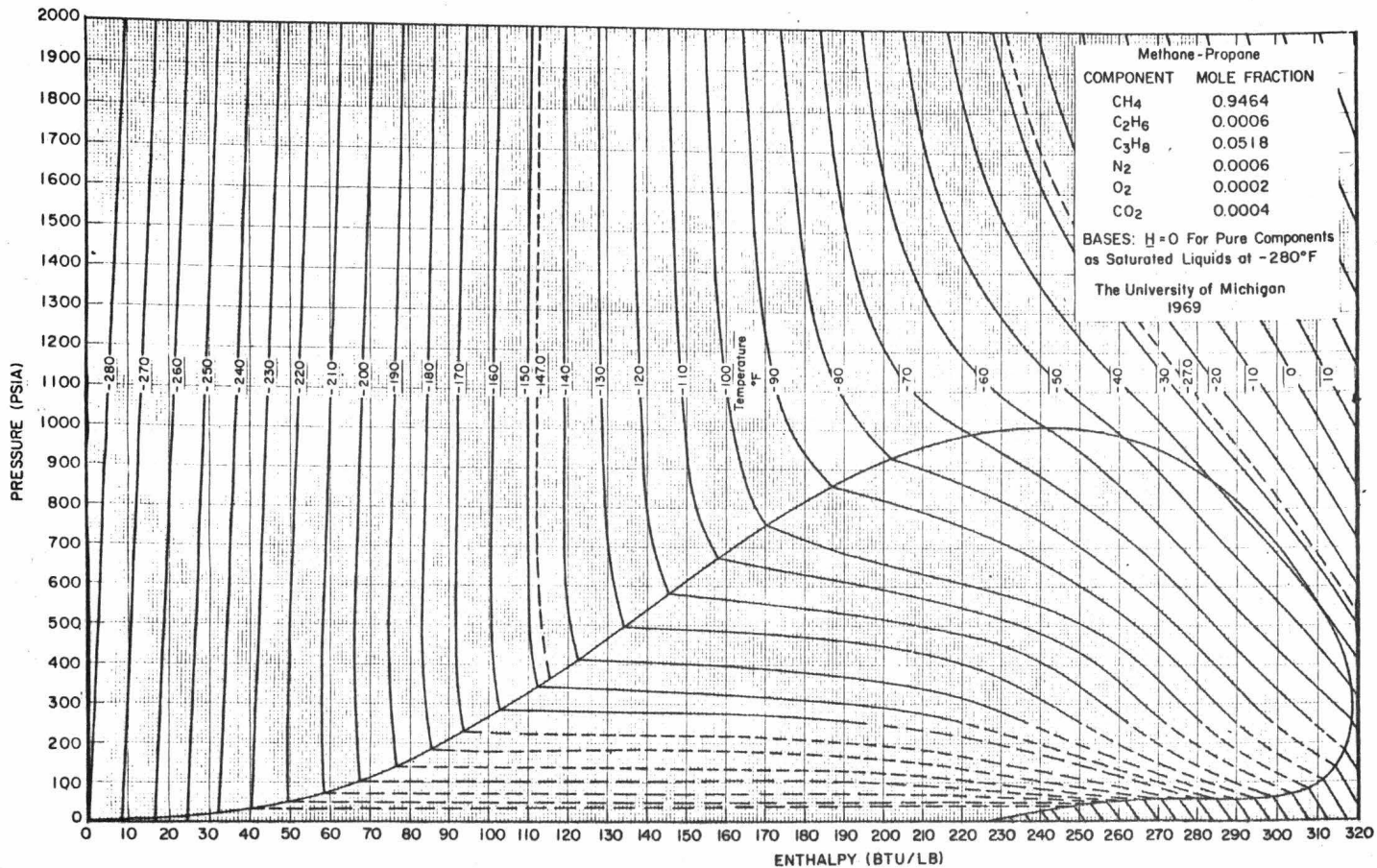
Mixture of Methane and Propane Containing

Approximately 5.2 Percent Propane

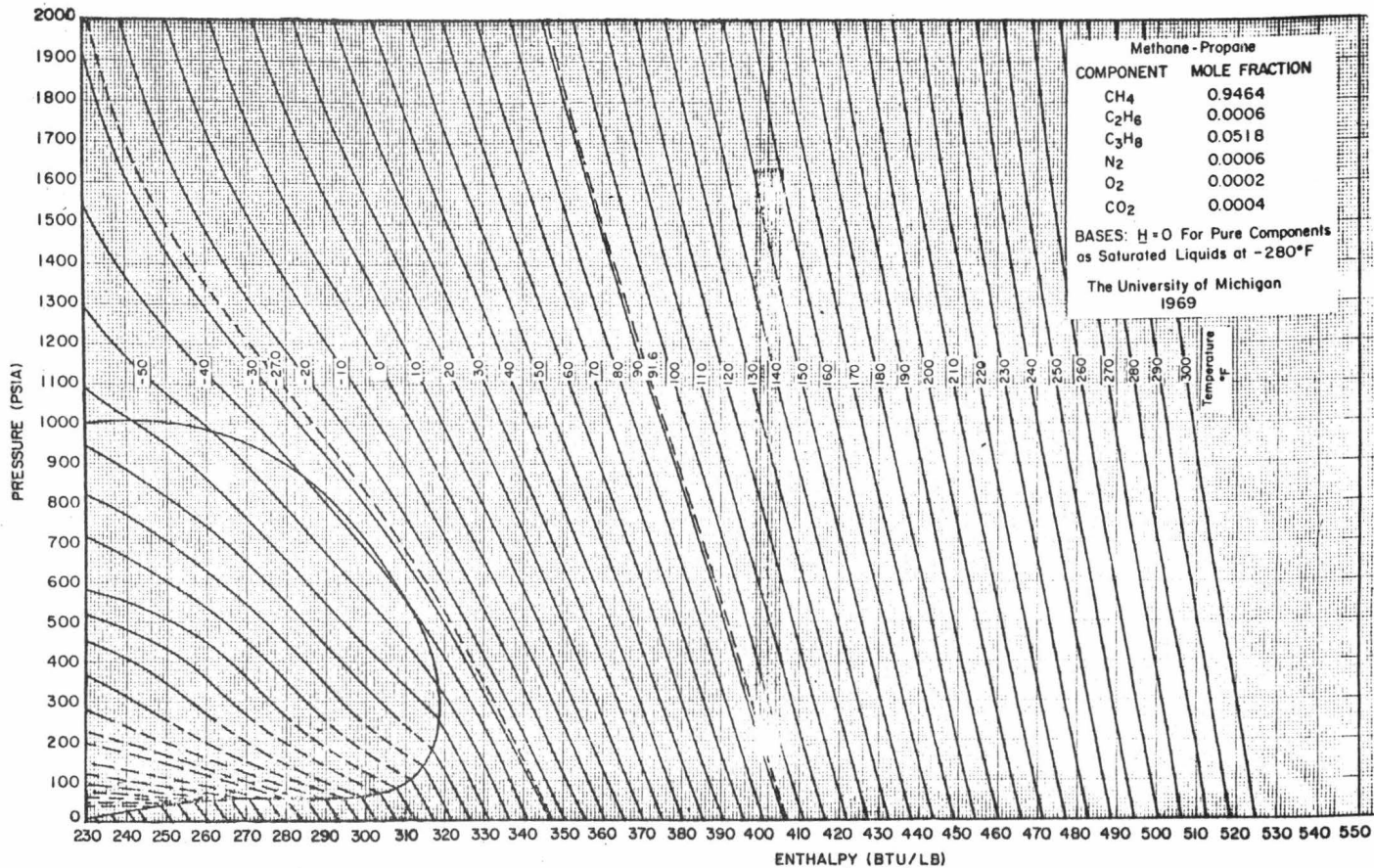
Values at the Pressures

of Isobaric Determinations

P = 1000 psia				P = 1100 psia			P = 1200 psia			P = 1500 psia			P = 1700 psia			P = 2000 psia			Temperature	
Temperature	C _p Btu/lb°F	H Btu/lb	S Btu/lb°R	C _p Btu/lb°F	H Btu/lb	S Btu/lb°R	C _p Btu/lb°F	H Btu/lb	S Btu/lb°R	C _p Btu/lb°F	H Btu/lb	S Btu/lb°R	C _p Btu/lb°F	H Btu/lb	S Btu/lb°R	C _p Btu/lb°F	H Btu/lb	S Btu/lb°R	Temperature	
-280	3.7694	5.442	0.990754																-280	
-270	0.7704	13.136	1.032348																-270	
-260	0.7714	28.840	1.073883																-260	
-250	0.7745	28.564	1.109558																-250	
-240	0.7765	36.318	1.145629																-240	
-230	0.7805	44.113	1.180278																-230	
-220	0.7885	51.958	1.213660																-220	
-210	0.7925	59.863	1.245907																-210	
-200	0.8015	67.848	1.277211																-200	
-190	0.8145	75.933	1.307711																-190	
-180	0.8316	84.148	1.337566																-180	
-170	0.8516	92.564	1.367094																-170	
-160	0.8726	101.135	1.395148																-160	
-150	0.9030	109.993	1.421919																-150	
-147.4	0.9062	112.377	1.432896																-147.4	
-140	0.9231	119.145	1.454261																-140	
-130	0.9780	128.676	1.483773																-130	
-120	1.0404	138.806	1.513815																-120	
-110	1.1817	146.749	1.544633																-110	
-100	1.2974	161.820	1.579786																-100	
-90	1.6277	176.260	1.619080																-90	
-80	2.4152	196.028	1.671691	1.6048	188.525	1.648935	1.42939	170.978	1.590847	1.4920	184.898	1.635853	1.29297	170.978	1.610485	1.62945	187.174	1.62945	-80	
-70	2.4631	220.723	1.735745	2.1077	207.585	1.698431	1.7332	201.069	1.677944	-70	1.2605	190.816	1.642077	1.5992	198.771	1.656319	1.65929	210.958	1.65929	-70
-60	1.9321	282.589	1.791282	1.9266	228.361	1.751010	1.8523	219.261	1.723975	-60	1.3597	203.905	1.675166	1.2447	210.958	1.686407	1.6933	205.100	1.6933	-60
-50	1.4700	299.404	1.832686	1.7554	247.196	1.797520	1.7402	237.444	1.768904	-50	1.4209	217.856	1.709617	1.2829	223.605	1.716888	1.2829	210.958	1.716888	-50
-40	1.2206	272.746	1.864843	1.3725	262.488	1.834382	1.4710	253.505	1.807620	-40	1.4319	232.217	1.744219	1.2829	223.605	1.744219	1.2829	210.958	1.744219	-40
-30	1.0609	284.101	1.891336	275.408	1.864997	1.2288	265.524	1.839202	-30	1.3607	246.218	1.777159	1.2807	236.445	1.747111	1.2807	210.958	1.747111	-30	
-27	1.0202	297.153	1.908813	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	-27	1.3292	250.150	1.786275	1.2710	240.318	1.756286	1.2710	210.958	1.756286	-27	
-20	0.9487	284.274	1.919009	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	-20	1.2621	259.324	1.807260	1.2358	249.191	1.776300	1.2358	210.958	1.776300	-20	
-10	0.8731	303.353	1.935249	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	-10	1.1861	271.516	1.834645	1.1797	261.209	1.804870	1.1797	210.958	1.804870	-10	
0	0.8169	311.768	1.948827	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	0	1.0970	282.672	1.859603	1.1182	272.717	1.828718	1.1182	210.958	1.828718	0	
10	0.7756	310.729	1.970904	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	10	1.0095	293.453	1.882379	1.0547	283.509	1.852100	1.0547	210.958	1.852100	10	
20	0.7438	327.315	1.983684	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	20	0.9439	303.256	1.903201	0.9926	293.816	1.873631	0.9926	210.958	1.873631	20	
30	0.7180	334.623	1.991293	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	30	0.8762	312.334	1.921742	0.9396	303.465	1.893546	0.9396	210.958	1.893546	30	
40	0.6986	346.597	2.001607	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	40	0.8085	320.834	1.938917	0.8866	312.627	1.912084	0.8866	210.958	1.912084	40	
50	0.6852	348.607	2.009890	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	50	0.7777	328.957	1.955004	0.8505	321.343	1.929304	0.8505	210.958	1.929304	50	
60	0.6702	355.361	2.020323	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	60	0.7473	336.811	1.970258	0.8095	329.675	1.945081	0.8095	210.958	1.945081	60	
70	0.6603	362.003	2.032678	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	70	0.7254	344.456	1.984850	0.7930	337.721	1.959680	0.7930	210.958	1.959680	70	
80	0.6513	368.566	2.047344	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	80	0.7136	351.922	1.997778	0.7745	345.555	1.973443	0.7745	210.958	1.973443	80	
90	0.6444	375.050	2.063817	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	90	0.7258	359.239	2.012368	0.7485	353.215	1.985484	0.7485	210.958	1.985484	90	
91.6	0.6426	376.077	2.061701	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	91.6	0.7242	360.392	2.014291	0.7562	354.417	1.991692	0.7562	210.958	1.991692	91.6	
100	0.6389	381.467	2.091408	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	100	0.7159	366.446	2.025502	0.7435	360.749	2.003666	0.7435	210.958	2.003666	100	
110	0.6399	387.896	2.102685	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	110	0.7074	373.559	2.037798	0.7043	366.464	1.997568	0.7043	210.958	1.997568	110	
120	0.6399	394.175	2.117115	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	120	0.7004	380.594	2.050036	0.7056	372.572	1.979311	0.7056	210.958	1.979311	120	
130	0.6399	400.514	2.124550	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	130	0.6930	387.561	2.061949	0.7046	378.531	1.973548	0.7046	210.958	1.973548	130	
140	0.6399	406.842	2.132001	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	140	0.6855	394.458	2.072742	0.7056	384.346	1.968284	0.7056	210.958	1.968284	140	
150	0.6399	413.170	2.139465	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	150	0.6779	401.285	2.083481	0.7056	390.211	1.963521	0.7056	210.958	1.963521	150	
160	0.6319	419.408	2.159283	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	160	0.6750	408.052	2.092849	0.7195	397.436	1.959080	0.7195	210.958	1.959080	160	
170	0.6319	423.810	2.166660	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	170	0.6715	414.780	2.106630	0.7146	404.601	1.954723	0.7146	210.958	1.954723	170	
180	0.6316	432.130	2.176616	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	180	0.6690	421.487	2.117177	0.7101	411.717	1.950248	0.7101	210.958	1.950248	180	
190	0.6316	438.460	2.185151	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	190	0.6665	428.164	2.127531	0.7056	418.803	1.945744	0.7056	210.958	1.945744	190	
200	0.6342	444.770	2.192467	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	200	0.6656	434.820	2.137698	0.7055	425.859	1.941250	0.7055	210.958	1.941250	200	
210	0.6350	451.105	2.200993	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	210	0.6658	441.500	2.147743	0.7045	432.924	1.936756	0.7045	210.958	1.936756	210	
220	0.6368	457.445	2.210397	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	220	0.6660	448.180	2.157640	0.7030	439.964	1.932262	0.7030	210.958	1.932262	220	
230	0.6365	463.800	2.220564	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	230	0.6665	454.859	2.167383	0.7020	446.974	1.927768	0.7020	210.958	1.927768	230	
240	0.6390	470.175	2.230937	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	240	0.6670	461.525	2.176980	0.7020	453.974	1.923274	0.7020	210.958	1.923274	240	
250	0.6440	476.585	2.241930	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	250	0.6675	468.195	2.186542	0.7000	460.974	1.918780	0.7000	210.958	1.918780	250	
260	0.6470	483.035	2.250921	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	260	0.6685	474.875	2.195895	0.7010	467.984	1.914286	0.7010	210.958	1.914286	260	
270	0.6490	489.515	2.259899	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	270	0.6715	481.575	2.205127	0.7015	474.994	1.909792	0.7015	210.958	1.909792	270	
280	0.6500	496.015	2.268879	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	280	0.6745	488.295	2.214270	0.7020	482.004	1.905298	0.7020	210.958	1.905298	280	
290	0.6520	502.525	2.277472	275.408	1.879576	1.1768	271.527	1.849175	290	0.6765	495									



Pressure-Temperature-Enthalpy Diagram for Nominal 5 Percent Propane in Methane Mixture (Low Temperatures).



Pressure-Temperature-Enthalpy Diagram for Nominal 5 Percent Propane in Methane Mixture (High Temperatures).

BIBLIOGRAFIA

- (1) Hougen, O. A., K. H. Watson y R. A. Ragatz, CHEMICAL PROCESS PRINCIPLES, Part II (Thermodynamics) 2a. Edición, John Wiley & Sons, Inc., New York
- (2) Dodge, B. F., CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS, International Student Edition Mc Graw-Hill Book Company, Inc. Kogakusha Company, Ltd.
- (3) Lewis, G. N. y M. Randall, THERMODYNAMICS, International Student Edition, 2a. Edición, Mc Graw-Hill Book Company, Inc.
- (4) Van Winkle, M. DISTILLATION, Chemical Engineering Series Mc. Graw-Hill Book Company, Inc.
- (5) Edmister, W. C., THERMODYNAMICS, Composition and Enthalpy prediction for coexisting vapor and liquid mixtures. The College of Engineering, Oklahoma State University, Abril 1971.
- (6) Scheible, E. G. y F. J. Jenny, Ind. Eng. Chem., Vol. 37, pág. 990 (1945).
- (7) Maxwell, J. B., DATA BOOK ON HYDROCARBONS, D. Van Nostrand, Princeton (1950).
- (8) Peters, H. F., Pet. Refiner, Vol. 28, No. 5, pág. 109 (1949).
- (9) Canjar, L. N. y V. J. Peterka, AICHE Journal, Vol. 2, pág. 343 (1956).
- (10) Prausnitz, J. M. y R. D. Gunn, AICHE Journal, Vol. 4, pág. 430 (1958).
- (11) Leland, T. W. y W. H. Mueller, "Application to the Theory of Corresponding States to Multicomponent Systems", reunión del AICHE en Atlantic City, Marzo 1959.

- (12) Meissner, H. P. y R. Seferian, Chem, Eng. Prog., Vol. 47 pág. 579 (1951).
- (13) Lydersen, A. L., Greenkorn, R. A., Hougen, O. A., "Generalized Thermodynamic Properties of Pure Fluids", University of Wisconsin Engrg. Sta. Rept. No. 4 (1955).
- (14) Yen, L. C. y R. E. Alexander, AICHE Journal Vol. 11, pág. 334 (1965).
- (15) Pitzer, K. S., J. Am. Chem. Soc., Vol. 77, pág. 3427 (1955).
- (16) Pitzer, K. S., Lippman, D. Z., Curl, R. F. Jr., Huggins, C. M., Petersen, D. E., J. Am. Chem. Soc., Vol. 77, pág. 3433 (1955).
- (17) Pitzer, K. S. y R. F. Curl, Jr., J. Am. Chem. Soc., Vol. 79, pág. 2369 (1957).
- (18) Pitzer, K. S. y G. O. Hultgren, J. Am. Chem. Soc., Vol. 80, pág. 4793 (1958).
- (19) Yarborough, L., ENGINEERING DATA BOOK, Natural Gas Processors Suppliers Assoc., 8a. Edición (1966), pág. 203.
- (20) Riedel, L., Chemie.- Ing. Technik, Vol. 26, págs. 83, - 259, 679 (1954), y Vol. 27, pág. 209 (1955).
- (21) Hirschfelder, J. O. Buehler, R. J., Mc Gee, H. A., Jr., Sutton, J. R., Ind. Eng. Chem. Vol. 50, págs. 375, 386 (1958).
- (22) Onnes, H. K., Commun. Phys. Lab., Leiden, Holanda, Vol. 71 (1901).
- (23) Redlich, O. y J. N. S. Kwong, Chem. Rev., Vol. 44, Pág. 233 (1949).
- (24) Edmister, W. C., Hydrocarbon Processing, Vol. 47, No. 9, pág. 239, Sept. 1968.
- (25) Redlich, O., Ackerman, F. J., Gunn, R. D., Jacobson, M., Lau, S., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, Vol. 4, pág. 369 (1965).

- (26) Wilson, G. M., Cryogenic Eng., Vol. 9, pág. 168 (1964).
y Vol. 11, pág. 392 (1966).
- (27) Redlich, O. y A. K. Dunlop, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser.
Vol. 59, No. 44, pág. 95 (1963).
- (28) Barner, H.E., Pigford, R.L., Schreiner, W.C., API Houston
Meeting, págs. 38-66, Mayo de 1966.
- (29) Sugie, H. y B.C.Y. Lu, Ind. Eng. Chem. Fundamentals, Vol.
9, No. 3 pág. 428 (1970).
- (30) Redlich, O. y V.B.T. Ngo, Ind. Eng. Chem. Fundamentals,
Vol 9, No. 2, pág. 287 (1970).
- (31) Chao, K.C. y J.D. Seader, AIChE Journal Vol. 7, pág. 598
(1961).
- (32) Grayson, H.G. y C.W. Streed, Sixth World Petroleum Congress,
Frankfort/Main, Junio 19-26, 1963.
- (33) Beattie, J. A. y O. C. Bridgeman, Proc. Am. Acad. Arts
Sci. 63, 229 (1928).
- (34) Benedict, M., Webb, G.B., Rubin, L.C. Journal of Chemical
Physics, Vol. 8, pág. 334 (1940), vol. 10, pág. 747 (1942);
Chem. Eng. Progr. Vol. 47 (1951) No. 8, pág. 419. No. 9,
pág. 449. No. 11, pág. 571. No. 12, pág. 609.
- (35) Johnson, D. W. Colver, C. P., Hydrocarbon Processing, Vol.
47, No. 12, pág. 79 (1968).
- (36) Cooper, H. W., Goldfrank, J. C., Hydrocarbon Processing,
Vol. 46, No. 12, pág. 141 (1967).
- (37) Barner, H. E., Addler, Natural Gas Processors Association,
Proceedings of Forty-Seventh Annual Convention.
- (38) Barner, H. E., Schreiner, Hydrocarbon Processing Vol. 45
No. 6 págs. 161-166 (1966).
- (39) Orye, Ind. Eng. Chem. Vol. 8 No. 4 págs. 579-588 (1969).
- (40) Cox, K. W., M.S.Ch.E. Thesis, University of Oklahoma, 1968.

- (41) Starling, K. E., Fluid Thermodynamic Properties for Light Petroleum Systems, Gulf Publishing Company.
- (42) Martin, Ind. Eng. Chem. Vol. 59 No. 12, págs. 34-52 (1967).
- (43) Stiel, Ind. Eng. Chem. Vol. 60 No. 5, págs. 50-60 (1968).
- (44) Leland, T. W., Chappellear, P.S. Ind. Eng. Chem. Vol. 40 No. 7, págs. 15-43 (1968).
- (45) Lenoir, J. M., White, G. A., Petrol. Refiner (marzo, 1958) pág. 173.
- (46) Lenoir, J. M., Hydrocarbon Processing-Petrol. Refiner - (marzo, 1965) pág. 139.
- (47) N.G.P.A. ENGINEERING DATA BOOK, Natural Gasoline Suppliers and Processors Association, Tulsa, Oklahoma, 1957.
- (48) Lee, Byung-IK, Edmister, W.C., AICHE Meeting, Houston, marzo 1971.
- (49) Prausnitz, J.M., Chueh, P.L., COMPUTER CALCULATIONS FOR HIGH-PRESSURE VAPOR-LIQUID EQUILIBRIA, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1968).
- (50) Hildebrand, J., J. Am. Chem. Soc., 38, 1452 (1916).
- (51) Scatchard, G., Chem. Rev., 8, 321 (1931).
- (52) J. E. Powers, Vasant Bhirvd. Abstract, Thermal Properties of Fluid Laboratory. The University of Michigan, Ann Arbor, Michigan.
- (53) Billman, Sage y Lacey. New York Meeting, march 1947. Issued as TP. Petroleum Technology. julio (1947)
- (54) Carter, Sage y Lacey. Los Angeles Meeting, Octubre 1940. Issued as TP. Petroleum Technology, noviembre 1940.