

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

APLICACION DE LA ECUACION DE SANTIS-GIRONI -
MARRELLI EN EL ESTUDIO DEL EQUILIBRIO FISICO
EN MEZCLAS DE BUTANOS.

GUADALUPE PATRICIA DE LA GUARDIA MENDOZA

INGENIERO QUIMICO

1 9 7 8



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.

CLAS TESIS 1978

AÑO M. T. ~~209~~ ~~209~~

FECHA _____

PROG. _____

OTRO _____

205 815



PRESIDENTE Armando Manjarrez M.
V O C A L Juan M. Lomelín G.
SECRETARIO Francisco Barnés de C.
1er. SUPLENTE Gildardo Acosta
2o. SUPLENTE Agustín López M.

TEMA DESARROLLADO EN: Instituto Mexicano del Petróleo.

S U S T E N T A N T E : Guadalupe Patricia de la Guardia Mendoza.

ASESOR DEL TEMA: Armando Manjarrez Moreno

AGRADEZCO LA PARTICIPACION EN EL PRESENTE TRABAJO
A MIS COMPAÑEROS: RAFAEL ESPINOSA V., JORGE GASCA
R., VICENTE HERNANDEZ V. Y RENE HERNANDEZ.

LA REALIZACION DE ESTA TESIS SE DEBIO EN PARTE, A
LAS FACILIDADES OTORGADAS EN LA SUBDIRECCION DE -
I. B. P. DEL INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO.

MI RECONOCIMIENTO MAS PROFUNDO AL DR. RAUL ACOSTA
POR SU DIRECCION Y APOYO.

Patricia.

A MIS PADRES

A MI HERMANA

A MIS AMIGOS

T A B L A D E C O N T E N I D O .

RECONOCIMIENTOS	i
TABLA DE CONTENIDO	iii
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE GRAFICAS	vii
LISTA DE TABLAS	viii
NOMENCLATURA	x
RESUMEN	1
I INTRODUCCION	2
II GENERALIDADES	4
2.1 Problema General del Equilibrio líquido-vapor	5
2.1.1 Equilibrio líquido-vapor	8
2.1.2 Ecuaciones de Estado	10
2.1.3 Ecuaciones de Estado - Modelos de Solución	11
2.1.4 Correlaciones Generalizadas	12
2.2 Ecuaciones de Estado	14
2.2.1 Ecuación de Redlich-Kwong	17
2.2.3 Ecuación de Redlich-Kwong-Soave	18
2.2.3 Ecuación de Peng-Robinson	19
2.2.4 Ecuación de Santis-Gironi-Marrelli	20
2.2.5 Ecuación de Benedict-Webb-Rubin	21
2.2.6 Ecuación de Beattie-Bridgeman	22

2.2 7 Ecuación Virial	22
2.3 Modelos de Solución	23
2.3.1 Ecuación de Margules.	25
2.3.2 Ecuación de Van-Laar	25
2.3.3 Ecuación de Bonhan	27
2.3.4 Ecuación de Wilson	28
2.3.5 UNIQUAC	29
2.3.6 UNIFAC	30
2.3.7 NRTL	31
2.4 Correlaciones Generalizadas	32
2.4.1 Correlación de Chao-Seader	33
2.4.2 Correlación de Han- Starling	36
2.5 Problema de Separación de Butanos	39
2.5.1 Butadieno	40
2.5.2 Aspecto Económico	42
2.5.3 Destilación Extractiva	43
2.5.4 Obtención del 1-3 Butadieno mediante Destilación Extractiva	48
2.5.5 Datos de Equilibrio	53
III MODELO TERMODINAMICO DEL EQUILIBRIO FISICO	57
3.1 Descripción de la Ecuación de trabajo	57
3.2 Ecuación de Santis-Gironi-Marrelli	60
3.3 Equilibrio líquido-vapor	63

3.4	Determinación de parámetros	65
3.5	Comparación de resultados	74
3.6	Conclusiones sobre los parámetros	78
3.7	Dificultad en el uso de la ecuación	87
IV	DISCUSION Y CONCLUSIONES	95
	BIBLIOGRAFIA	98
APENDICES		
I	DESARROLLO MATEMATICO PARA LA OBTENCION DE LA EXPRESION DE LA FUGACIDAD DEL COMPONENTE (i) EN LA MEZCLA	107
II	TABLAS Y GRAFICAS DEL ASPECTO ECONOMICO DE HULE Y BUTADIENO EN MEXICO.	114
III	PROGRAMAS DE COMPUTACION	125
	AIII.1 Ajuste de parámetros	126
	AIII.2 Obtención de Ω_1 y Ω_2	135
	AIII.3 Obtención de los parámetros críticos	137
	AIII.4 Descripción del equilibrio líquido-vapor	140
IV	DESARROLLO PARA LA OBTENCION DE LOS PARAMETROS CRITICOS	145

L I S T A D E F I G U R A S

2.1	Diagrama simplificado del proceso de destilación extractiva de 1-3 butadieno	49
3.1	Potencial de energía de Lenard-Jones	58
3.2	Potencial de energía de Gas Ideal	58
3.3	Potencial de energía de Esferas Rígidas	59
3.4	Diagrama de flujo del ajuste original	68
3.5	Diagrama de flujo del ajuste volumétrico	70
3.6	Diagrama de flujo del ajuste con fugacidades	71
3.7	Diagrama de flujo del programa principal de presión de burbuja (equilibrio-líquido-vapor)	72
3.8	Equilibrio líquido-vapor N ₂ -Ar (112 K)	75
3.9	Equilibrio líquido-vapor N ₂ -Ar (100 K)	75
3.10	Equilibrio líquido-vapor C ₂ H ₆ - C ₃ H ₆ (277 K)	77
3.11	Equilibrio líquido-vapor C ₂ H ₄ - C ₃ H ₈ (K)	77
3.12	Equilibrio líquido-vapor N ₂ - Ar (112 K)	83
3.13	Equilibrio líquido-vapor N ₂ - Ar (100 K)	83

L I S T A D E G R A F I C A S

2.1 Estructura del consumo de hule (Ton)	115
2.2 Estructura del consumo de hules sintéticos (Ton)	116
2.3 Consumo aparente global de elastómeros (Ton)	117
2.4 Producción de elastómeros (Ton)	118
2.5 Consumo aparente global de butadieno (Ton)	122

L I S T A D E T A B L A S

2.1 Estructura del consumo de hules (%)	119
2.2 Estructura del consumo de hules sintéticos (%)	119
2.3 Estructura del consumo de hules sintéticos en dos grupos (%)	120
2.4 Usos principales de butadieno (Ton)	121
2.5 Usos principales de butadieno (% Ton)	121
2.6 Consumo aparente global de butadieno (Ton)	123
2.7 Valor de la Importación	123
2.8 Consumo y programa de producción (Ton)	124
2.9 Volatilidades relativas de los hidrocarburos C ₄	51
2.10 Datos de equilibrio de los hidrocarburos C ₃	54
3.1 Valores de las constantes de las ecuaciones 3.22 y 3.23	66
3.2 Presiones de vapor experimentales y calculadas Etano - Propileno (260 K)	76
3.3 Presiones de vapor experimentales y calculadas Etileno - Propano (373 k)	76
3.4 Diferentes parámetros para N ₂ y Ar	79
3.5 Datos P.V.T en saturación para N ₂ y Ar	80
3.6 Desviación del volumen con diferentes parámetros	80

3.7	Desviación del coeficiente de fugacidad con diferentes parámetros y volúmenes calculados.	82
3.8	Valor de las constantes a y b de la ecuación S.G.M - en el punto crítico	85
3.9	Valor de los parámetros a y b de la ecuación S.G.M- con a(Tc) y b(Tc) modificados.	86
3.10	Desviación en el volumen con parámetros recalculados	86
3.11	Parámetros del ajuste Vol-Equilibrio (Ar)	89
3.12	Parámetros del ajuste Vol-Equilibrio (N ₂)	89
3.13	Parámetros del ajuste Vol-Equilibrio (n-butano)	90
3.14	Parámetros del ajuste Vol-Equilibrio (buteno)	90
3.15	Parámetros del ajuste Vol-Equilibrio (1,3-butadieno)	91
3.16	Variación de la presión con la densidad	92
3.17	Sensibilidad de la ecuación S.G.M con el volumen	93

N O M E N C L A T U R A

a	Constante de atracción.
a	Constante empírica. ecs. (2.30, 2.31)
a_i	Actividad del componente (i).
a_{ij}	Parámetros binarios.
A _o	Constante empírica. ecs. (2.30, 2.31)
b	Covolumen de las moléculas.
b_o, B_o	Constantes empíricas. ecs. (2.30, 2.31)
B	Constante que refleja la interacción entre el grupo-funcional de las series homólogas con el disolvente- (esta constante es únicamente función del disolvente)
C_o, C	Constantes empíricas. ecs. (2.30, 2.31)
C	Constante característica de un grupo funcional. (Independiente del disolvente)
f_i	Fugacidad del componente (i).
\bar{f}_i	Fugacidad del componente (i) en la mezcla.
$\Delta \bar{G}^E$	Energía libre de exceso.
ΔH_v	Energía de vaporización.
K	Constante que es función del disolvente y las series homólogas. ec. (2.73)
K_i	Relación de distribución de equilibrio.
K_{ij}	Parámetro de interacciones binarias.
m	Cualquier propiedad parcial molar.

p°	Presión de vapor del componente puro.
p°	Presión arbitraria. ec. (2.14).
q_i	Volumen molar efectivo del componente
q	Parámetro de área del componente puro.
Q	Fracción segmento del componente
r	Distancia entre dos moléculas.
r	Parámetro de volumen del componente puro.
R	Constante universal de los gases.
S_{ij}	Selectividad.
T	Temperatura.
V	Volumen.
v	Volumen molar.
x°	Composición arbitraria. ec. (2.14).
x_i	Fracción mol en la fase líquida.
y	Densidad reducida.
y_i	Fracción mol en la fase vapor.
z	Factor de compresibilidad.
z_a	Factor de compresibilidad de atracción.
z_{hs}	Factor de compresibilidad de repulsión (esferas rígidas).
z_i	Fracción volumen efectivo.

SUBINDICES

- c Crítica.
- i Representa todos los componentes tomados uno a la vez.
- i,j,k Componentes.
- i Hidrocarburo. ec. (2.72).
- j Componente a extraer. ec. (2.72).
- l Líquido.
- r Reducida.
- R Repulsión.
- s Solvente.
- t Total.
- v Vapor.

SUPRAINDICES

- c Combinatorial.
- E Exceso.
- R Residual.

LETRAS GRIEGAS

- α Constante empírica. ec. (2.57, 2.57).
- $\alpha_i(T)$ Factor adimensional es=1 a $T=T_{ci}$
- α_{ij} Volatilidad relativa.

α, β	Fases.
$\beta(T)$	Segundo coeficiente virial.
$\gamma(T)$	Tercer coeficiente virial.
γ_{il}	Coeficiente de actividad del componente en la mezcla líquida.
γ	Coeficiente de actividad a disolución infinita.
Γ_k	Coeficiente de actividad residual del grupo k
$\Gamma_k^{(i)}$	Coeficiente del grupo k en solución.
Γ	Energía Potencial.
δ_i	Parámetro de solubilidad.
$\bar{\delta}$	Valor medio de los parámetros de solución.
θ	Fracción área del componente
λ	Energía de cohesión (no Polar).
μ_i	Potencial químico.
μ_i°	Potencial químico en estado standard.
ν_i	Coeficiente de fugacidad del componente (i) en el líquido puro.
$\nu_i^{(i)}$	Factor de corrección del coeficiente de fugacidad.
	Fracción mol del componente
ρ	Densidad.
σ	Diámetro de las moléculas.
τ	Energía de cohesión (polar).
ϕ_i	Coeficiente de fugacidad del componente (i) en la mezcla vapor.

R E S U M E N

En el presente trabajo se plantea el uso de la ecuación de Santis-Gironi-Marrelli para estudiar el comportamiento termodinámico en las fases vapor y líquido de un sistema formado por hidrocarburos C_4 .

Al aplicar esta ecuación de estado, se encontró divergencia en los parámetros descritos por los autores con aquellos obtenidos con las constantes universales de la ecuación.

Con parámetros adecuados se encuentran desviaciones del orden de 0.2% en volumen respecto de valores experimentales y de 2.5% cuando se trabaja el equilibrio termodinámico al igualar fugacidades de las fases líquida y vapor.

La ecuación de Santis-Gironi-Marrelli no se recomienda para uso directo en el diseño de columnas de destilación extractiva, ya que esto exige el conocer una gran cantidad de datos de saturación durante el proceso iterativo de cálculo.

C A P Í T U L O I

INTRODUCCION

El aumento en el consumo de elastómeros ha originado el crecimiento de la Industria Hulera, en la cual el 1-3 - butadieno puede considerarse como un producto importante, ya que los polímeros obtenidos a partir de éste, constituyen un alto porcentaje del consumo y producción total de hules.

El 1-3 butadieno puede obtenerse a partir de la fracción de la corriente C_4 del petróleo, sin embargo, esto no es sencillo, ya que la mezcla consta de componentes con -- puntos de ebullición muy cercanos. por lo cual se plantean dos alternativas de tratamiento, a saber: Superfracciona--ción y Destilación Extractiva.

Un aspecto importante para los cálculos de balance - de materia y energía es contar con propiedades termodinámicas de los componentes y mezclas del sistema en estudio. - éstas pueden ser descritas en términos de correlaciones ge

neralizadas, combinación de modelos de solución y ecuaciones de estado, o bien, de una ecuación de estado para todo el intervalo de densidades.

Por todas las alternativas anteriormente mencionadas se tuvo la necesidad de hacer una revisión de los métodos existentes que se pudieran aplicar al problema de separación de los hidrocarburos C_4 .

En este trabajo se presenta dicha revisión y su análisis; del cual surgió la ecuación de Santis-Gironi-Marrelli como la más atractiva por su aplicabilidad a todo el intervalo de densidades y por su supuesta sencillez al mencionar el uso de solamente dos parámetros.

También se presenta el estudio de la ecuación de S-G-M., para ver situaciones tales como reproductividad de datos volumétricos y comportamiento en el equilibrio líquido-vapor y su manejo dentro de los cálculos en diseño de columnas de extracción.

Finalmente se presentan los resultados obtenidos de este análisis así como las recomendaciones y conclusiones que resultan de éstos.

C A P I T U L O I I

GENERALIDADES

En el presente capítulo se trata el problema General del Equilibrio Líquido-Vapor, así como las metodologías - para el cálculo del mismo, a saber: a) Una Ecuación de Estado que describa tanto el comportamiento de la fase Líquida como el de la fase Vapor, b) Una Ecuación de Estado para definir a la fase vapor, acoplada a un Modelo de Solución para la fase Líquida y c) Mediante Correlaciones - Generalizadas.

Se plantea también, dada la importancia del producto en la Industria Hulera (62), el problema de la separación del 1-3 Butadieno de los Hidrocarburos C_4 , en el cual se aplica el Método de Ecuaciones de Estado para la predicción de las propiedades Termodinámicas requeridas en los cálculos de Balance.

2.1 PROBLEMA GENERAL DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

En vista de que gran parte de los procesos Industriales consisten o incluyen la interacción entre dos o más fases, se analizará el mecanismo.

Cuando dos o más fases se ponen en contacto, existe una tendencia al intercambio de sus componentes, hasta cierto valor constante en cada fase; cuando este valor es alcanzado, se dice que las fases están en equilibrio (48) -- donde las composiciones dependen de muchas variables a saber: Temperatura, Presión, Naturaleza y Concentración de las sustancias involucradas.

Ahora, si se considera un sistema cerrado (no hay intercambio de masa con los alrededores) el sistema estará en equilibrio cuando solamente puede experimentar cambios no espontáneos, esto es, cuando no existen o están balanceadas todas las fuerzas o potenciales tendientes a promover cambios en el sistema.

Si la temperatura y la presión permanecen constantes el cambio de Energía Libre (56) es cero en el equilibrio, así de la expresión:

$$dG = -S^a dT + V^a dP + \sum \mu_i^a dn_i^a + S^e dT + V^e dP + \sum \mu_i^e dn_i^e + \dots \quad (2.1)$$

a T y P constantes resulta que:

$$dG = \sum \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \sum \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} + \dots = 0$$

pero para un sistema cerrado

$$\sum dn_i^{\alpha} = \sum dn_i^{\beta} = \dots = 0$$

y por lo tanto

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

⋮

$$\mu_k^{\alpha} = \mu_k^{\beta} = \dots = \mu_k^{\alpha}$$

Esto es, si el sistema está en equilibrio, el Potencial Químico (μ) (definido por Gibbs (48) de cada constituyente, es igual en todas las fases (55).

G.W.Lewis estableció el concepto de fugacidad (48). mediante la relación:

$$\mu_i - \mu_i^{\circ} = RT \ln f_i / f_i^{\circ} \quad (2.3)$$

En donde tanto la fugacidad como el potencial químico dependen de la temperatura, composición y presión del sistema.

Para componentes de una mezcla ideal, la fugacidad será igual a la presión parcial; si se trata de una mezcla de gases reales, la fugacidad representará la corrección con respecto a la idealidad.

Tomando la ec. (2.3) para dos diferentes fases:

$$\begin{aligned}\mu_i^a - \mu_i^{\circ a} &= RT \ln f_i^a / f_i^{\circ a} \\ \mu_i^e - \mu_i^{\circ e} &= RT \ln f_i^e / f_i^{\circ e}\end{aligned}$$

como

$$\mu_i^a = \mu_i^e$$

entonces

$$\mu_i^{\circ a} + RT \ln f_i^a / f_i^{\circ a} = \mu_i^{\circ e} + RT \ln f_i^e / f_i^{\circ e}$$

Asumiendo como estado de referencia al componente puro a la presión y temperatura del sistema se tiene que:

$$\mu_i^{\circ a} = \mu_i^{\circ e} \quad ; \quad f_i^{\circ a} = f_i^{\circ e}$$

por lo tanto

$$f_i^a = f_i^e \quad (2.4)$$

La ec. (2.4) es equivalente a la ec. (2.2) y representa la relación del equilibrio entre fases.

A continuación se aplica esta ecuación al problema del equilibrio entre un líquido y su vapor.

2.1.1 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

La coexistencia Líquido-Vapor puede evaluarse mediante la relación de distribución en el equilibrio de fases (17) definida por:

$$K_i = y_i / x_i \quad (2.5)$$

La expresión de K_i en función de las fugacidades es:

$$K_i = \frac{\bar{f}_{iL} / x_i}{f_{iV} / y_i} \quad (2.6)$$

$$K_i = \frac{\bar{f}_{iL} / f_{iL} x_i}{f_{iV} / P y_i} \left(\frac{f}{P} \right)_{i,L}$$

$$K_i = \frac{\gamma_{iL} v_i}{\phi_i} \quad (2.7)$$

$$v_i = \left(\frac{f}{P} \right)_{i,L} ; \quad \gamma_{iL} = \left(\frac{\bar{f}}{f_V} \right)_{i,L} ; \quad \phi_i = \left(\frac{\bar{f}}{P_V} \right)_{i,V}$$

El coeficiente de Fugacidad (48), es usado más frecuentemente para la fase vapor. y el coeficiente de actividad (48) para la fase líquida; por convención el símbolo (x_i) es usado para representar la fracción mol en esa fase. y (y_i) en la fase vapor.

Para el cálculo del equilibrio Líquido-Vapor existen diferentes métodos, dependiendo del sistema a tratar, de la -- disponibilidad y confiabilidad de parámetros y del mayor -- entendimiento que se tenga ya sea del comportamiento de -- las fases por separado (Teoría de Líquidos) o del fenómeno interfacial de coexistencia:

1. Una ecuación de Estado para representar tanto la -- fase vapor, como la fase líquida (48,57,23).
2. Una ecuación de Estado para la fase vapor acoplada a un Modelo de solución (48), que defina la fase -- Líquida, y
3. Con el uso de Correlaciones Generalizadas (8).

En las próximas secciones se hace un breve estudio de dichos métodos.

2.1.2 ECUACIONES DE ESTADO

Para definir el equilibrio Líquido-Vapor se hace uso de la condición de igualdad de fugacidades en ambas fases:

$$f_{il} = f_{iv} \quad (2.8)$$

El coeficiente de fugacidad tanto en la fase líquida como vapor, puede ser obtenido mediante una ecuación de estado que tenga suficiente exactitud y generalidad (que cubra todo el intervalo de densidades incluyendo la región de dos fases).

Las Ecuaciones de Estado pueden clasificarse en dos tipos (48):

1. Si el volumen es expresado como una función de la Temperatura, Presión y Número de Moles, la ecuación es explícita en Volumen.
2. La presión expresada en función de la temperatura - el volumen y el número de moles, es una ecuación -- explícita en presión.

Definiendo

$$\phi_i = f_i / P y_i \quad ; \quad \lim_{P \rightarrow 0} \phi \rightarrow 1 \quad (2.9)$$

Para el primer tipo de ecuaciones (48):

$$RT \ln \phi_i = \int_0^P \left[v_i - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (2.10)$$

Para las ecuaciones explícitas en presión (48):

$$RT \ln \phi_i = \int_v^{\infty} \left[\left(\frac{dP}{dn_i} \right)_{T, V, n_j \neq i} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad (2.11)$$

Con estas ecuaciones y la ecuación de Estado se determinan los coeficientes de fugacidad en ambas fases y así se puede aplicar la ecuación fundamental del equilibrio. En este caso los parámetros de la Ecuación deben ser ajustados con los datos experimentales.

2.1.3 ECUACION DE ESTADO - MODELO DE SOLUCION

El Equilibrio Líquido-Vapor se puede tratar también - definiendo el comportamiento de la fase vapor con una ecuación de Estado y el de la fase Líquida con un Modelo de Solución que se vale del Coeficiente de Actividad.

Podría decirse que el Coeficiente de Actividad (48) - es el factor de corrección del comportamiento de las soluciones reales con respecto a las ideales (Ley de Raoult) - () lo cual puede ser descrito en términos de Funciones de Exceso (*) (48).

(*) Funciones de Exceso son propiedades Termodinámicas de las soluciones que están en exceso en comparación con la solución ideal vs. (48)

$$\Delta G^{Ex} = G(\text{real a } T, P, x) - G(\text{solución ideal a la misma } T, P, x)$$

para soluciones ideales

$$\gamma_i = 1$$

entonces

$$a_i = x_i \quad (2.16)$$

En este caso la ecuación de trabajo es la ecuación (2.7) donde se supone a la fase líquida como incompresible, sin embargo en esa ecuación puede incorporarse la corrección de Poynting (48,42).

2.1.4 CORRELACIONES GENERALIZADAS

Para la representación del comportamiento de todos los gases y en todo el intervalo de densidades van der Waals (8) expresó que los puntos críticos (*) para todos los compuestos son puntos correspondientes, eligiendo ciertas invariantes como parámetros reducidos.

$$\bar{T}_r = \frac{T}{T_c} \quad ; \quad \bar{P}_r = \frac{P}{P_c} \quad ; \quad \bar{V}_r = \frac{V}{V_c} \quad (2.16)$$

en donde para dos gases reales 1 y 2

$$\bar{T}_{r1} = \bar{T}_{r2} \quad ; \quad \bar{P}_{r1} = \bar{P}_{r2} \quad ; \quad \bar{V}_{r1} = \bar{V}_{r2} \quad (2.17)$$

(*) Punto Crítico (8) es el Estado de Presión y temperatura en el que coexisten las fases líquida y vapor, teniendo como coordenadas, Temperatura Crítica (T_c), Presión Crítica (P_c), Volumen Crítico (V_c).

Con lo anterior puede expresarse una ecuación de Estado en su forma reducida que no contiene cantidades dependientes de un determinado compuesto, por lo que se les conoce como Correlaciones Generalizadas:

$$P_r = f(T_r, V_r) \quad (2.18)$$

Generalmente para este tratamiento se utiliza la aproximación mencionada en la sección anterior con la salvedad de que los parámetros tanto de la ecuación de Estado como del Modelo de Solución se determinan con parámetros reducidos o sea, aplicando el principio de estados Correspondientes. así la ecuación de trabajo para determinar el equilibrio sigue siendo la ecuación (2.7).

2.2 ECUACIONES DE ESTADO

La representación, relación y predicción de las propiedades Termodinámicas de las sustancias, puede ser desarrollada, mediante una ecuación de estado (48) que puede describirse como una relación de equilibrio, en ausencia de campos de fuerzas especiales, entre la presión, la temperatura, el volumen y la composición de una sustancia, - que puede estar pura o en mezcla uniforme.

Se han desarrollado múltiples ecuaciones para describir apropiadamente los datos experimentales. La complejidad y el número de constantes empíricas depende de la precisión deseada y/o requerida, el intervalo de densidad y condiciones de trabajo (aunque en algunas ocasiones la -- complejidad no implica precisión).

Si se dispone de una Ecuación de Estado adecuada que tenga suficiente exactitud y generalidad, puede cubrirse todo el intervalo de densidades (incluyendo la región de dos fases).

Mediante el uso de una ecuación de Estado para todo el intervalo de densidades se tiene la ventaja de que la expresión de fugacidad (48) será la misma en el equilibrio (sin tener que recurrir a las actividades (36) para-

la fase líquida). eliminando así la heterogeneidad en el tratamiento de las desviaciones con respecto a la idealidad en las dos fases, lo que causa frecuentemente discrepancias en el punto crítico.

Para las Ecuaciones explícitas en presión (que son las más frecuentes) se tiene:

$$RT \ln \phi = \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_k} \right)_{V, T, n_j \neq k} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z \quad (2.19)$$

Evaluando $\left(\frac{\partial P}{\partial n_k} \right)_{V, T, n_j \neq k}$ puede obtenerse la expresión para los coeficientes de fugacidad en ambas fases.

Ahora bien, para definir el equilibrio se tiene:

$$f_{iv} = f_{il} \quad (2.20)$$

como

$$\phi_{iv} = \frac{f_{iv}}{P_v y_i} \quad , \quad f_{iv} = \phi_{iv} P_v y_i \quad (2.21)$$

$$\phi_{il} = \frac{f_{il}}{P_L x_i} \quad , \quad f_{il} = \phi_{il} P_L x_i$$

$$\phi_{iv} P_v y_i = \phi_{il} P_L x_i \quad (2.22)$$

A continuación se mencionan algunas de las ecuaciones de estado más conocidas.

La Ecuación general propuesta para el comportamiento de los gases ideales (35) es:

$$Pv = nRT \quad (2.23)$$

Esta ecuación fue desarrollada de la observación del comportamiento de los gases a bajas presiones, sin embargo, cuando la presión es elevada, no se obtiene una des--cripción real. Un factor que expresa la desviación con --respecto a la idealidad es conocido como factor de Compresibilidad (Z). (26)

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (2.24)$$

Siendo Z=1 para gas ideal (aquél que satisface la ec. (2.23)).

A mayor presión o menor temperatura Z 1. Existen --también valores menores que la unidad, lo cual fue explicado por Van der Waals en 1879 (26), representado la presión como una función que incluyera las fuerzas de interacción entre las moléculas (fuerzas de atracción y de repulsión), quedando la expresión P como:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.25)$$

El término (v-b) proviene de la falsa suposición en la ley de los gases ideales que una molécula puede moverse libremente en todo el volumen ocupado por el gas (las moléculas se consideran puntuales). Van der Waals toma en cuenta el volumen y forma de las moléculas, diciendo que --por cada mol de gas hay un espacio (v-b) disponible para el libre movimiento de las moléculas. Mediante la ec. ---

(2.25) se obtiene una presión menor que la esperada para un gas ideal.

2.2.1 ECUACION DE REDLICH-KWONG

La Ecuación de Estado de Redlich-Kwong fue propuesta por primera vez en 1949 (51) y es comúnmente considerada como la mejor ecuación de estado de dos parámetros --- (27,67); es usada para el cálculo de propiedades volumétricas y térmicas para compuestos puros y para mezclas --- con buena exactitud. sin embargo. su aplicación para ---- equilibrio Líquido-Vapor dá pobres resultados.

La expresión de la ecuación de estado es:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{1/2}v(v+b)} \quad (2.26)$$

En donde las constantes (a) y (b) tienen como significado físico que el parámetro (a) está relacionado con las fuerzas intermoleculares de atracción y la constante (b) dá una indicación aproximada del tamaño molecular. Estas constantes, están relacionadas con las constantes críticas por:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (2.26a)$$
$$b = \frac{\Omega_b R T_c}{P_c}$$

Para mezclas las constantes (a) y (b) están definidas como dependientes de la composición de la siguiente manera:

$$a_{mezcla} = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij}$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2}$$

$$b_{mezcla} = \sum_j y_j b_j$$

La ecuación de Redlich-Kwong ha sido modificada desde diferentes puntos de vista: Modificando la dependencia del parámetro (a) con la temperatura (68, 4,58), variando la forma de obtener los parámetros (70) o bien, adicionando términos de corrección a la ecuación original (51,52).

2.2.2 ECUACION DE ESTADO DE REDLICH-KWONG-SOAVE

Giorgio Soave en 1972 propuso una modificación de la ecuación de Redlich-Kwong, expresando la constante atractiva como una función de la temperatura en una forma más general. (60)

$$P = \frac{RT}{v+b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (2.23)$$

$$a_i(T) = a_{ci} \alpha_i(T)$$

donde $\alpha_i(T)$ es un factor adimensional que se convierte en la unidad cuando $T = T_{ci}$.

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

$$m_i = \frac{\alpha_i^{1/2}(0.7) - 1}{1 - 0.7^{1/2}}$$

$$m_i = 0.48 + 1.57 w_i - 0.176 w_i^2$$

teniendo para las condiciones críticas:

$$a_i(T_{ci}) = a_{ci} = 0.42747 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}}$$

$$b_i = 0.0866 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}$$

2.2.3 ECUACION DE ESTADO DE PENG-ROBINSON

La ecuación de estado propuesta por Ding-du Peng Robinson en 1976 (46), es una modificación de la ecuación de van der Waals en el término de atracción:

$$P = P_r + P_a$$

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

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (2.28)$$

En el punto crítico los parámetros se definen como:

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b(T_c) = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c}$$

donde:

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, w)$$

que es la misma función usada por Soave (60), reportando para las sustancias examinadas la siguiente expresión para el parámetro α :

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

$$k = 0.3764 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2$$

2.2.4 ECUACION DE ESTADO SANTIS-GIRONI-MARRELLI

Esta ecuación fue desarrollada en 1976 por Santis, F. Gironi y L. Marrelli (57) y tiene la forma de la ecuación de van der Waals, combina un modelo de esferas rígidas (48) para el término de repulsión, con el término de atracción - modificado, teniendo para el factor de compresibilidad la siguiente expresión:

$$Z = \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} - \frac{a}{RT(v + b)} \quad (2.29)$$

donde

$$y = b/4v$$

2.2.5 ECUACION DE BENEDICT-WEBB-RUBIN

La ecuación B.W.R., propuesta en 1940 es una de las que más aplicaciones ha tenido en la industria del petróleo, a causa de que fue deducida y probada con datos de hidrocarburos. (6). Contiene ocho constantes que varían de un compuesto a otro, su forma explícita en presión es:

$$P = RT\rho + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + (bRT - a) \rho^3 + C \rho^3 \left(\frac{1 + \gamma \rho^2}{T^2} \right) \exp(-\gamma \rho^2) + a \alpha \rho^6 \quad (2.30)$$

Las reglas de mezcla publicadas por los autores son:

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

$$B_0 = \left(\sum_i x_i B_{0i} \right)$$

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

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

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

$$c = \left(\sum_i x_i c_i^{1/3} \right)^3$$

$$\alpha = \left(\sum_i x_i \alpha_i^{1/3} \right)^3$$

$$\gamma = \left(\sum_i x_i \gamma_i^{1/2} \right)^2$$

2.2.6 ECUACION DE BEATTIE-BRIDGEMAN

La ecuación de Beattie-Bridgeman propuesta en 1927, (5) para presiones elevadas contiene cinco constantes que son características para cada gas y deben ajustarse a -- partir de datos experimentales, su expresión para la presión es la siguiente:

$$PV^2 = RT \left[V + B_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] \left(1 - \frac{c}{VT^2} \right) - A_0 \left(1 - \frac{a}{V} \right) \quad (2.31)$$

2.2.7 ECUACION VIRIAL DE ESTADO

La ecuación virial fue propuesta por Kamerrlingh -- Onnes (2) en 1901, explicando las fuerzas intermolecula-- res mediante mecánica estadística.

$$PV = RT + \frac{\alpha(T)}{V} + \frac{\beta(T)}{V^2} + \dots \quad (2.32)$$

En donde las funciones $\alpha(T)$, $\beta(T)$. . . , se denominan coeficientes viriales y son función únicamente de la temperatura y pueden relacionarse con las fuerzas de -- atracción y repulsión entre las moléculas, expresados como una función de las distancias intermoleculares.

2.3 MODELOS DE SOLUCION

Para la representación del comportamiento de la fase líquida, se han desarrollado ecuaciones tanto empíricas como semiempíricas que describan la dependencia de la composición y la temperatura con el coeficiente de actividad y se conocen como Modelos de Solución.

La relación entre los coeficientes de actividad de los componentes individuales en una mezcla puede ser representada mediante la ecuación de Gibbs-Duhem (36), que es una ecuación fundamental en la termodinámica de soluciones, que permite correlacionar y extender los datos experimentales.

$$s dT - V dP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (2.33)$$

a P, T ctes

$$\sum_i x_i d\bar{m}_i = 0$$

Para soluciones reales puede escribirse en términos de funciones parciales de exceso, como:

$$\sum_i x_i d\bar{m}_i^E = 0 \quad (2.34)$$

La aplicación de la ecuación de Gibbs-Duhem puede verse con claridad mediante el concepto de energía libre de exceso de Gibbs (48), que está relacionada directamente con el coeficiente de actividad mediante la siguiente relación:

$$\bar{\phi}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2.35)$$

Por el teorema de Euler (47)

$$M = \sum n_i \bar{m}_i \quad (2.36)$$

se tiene que:

$$G^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i \quad (2.37)$$

Se han desarrollado algunas expresiones matemáticas para relacionar la Energía Libre de Exceso con la Composición, que mediante la diferenciación de la ecuación de Gibbs - Duhem dan origen a los diferentes Modelos de Solución, para obtener los coeficientes de actividad a cualquier composición.

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P, n_{j \neq i}} \quad (2.38)$$

A continuación se presentan algunos de los Modelos de Solución más conocidos, con el objeto de hacer patente la gran amplitud de elección que se tiene en la representación del coeficiente de actividad.

2.3.1 ECUACION DE MARGULES

Este modelo (48), es uno de los más frecuentemente usados para la obtención de los coeficientes de actividad. Para sistemas binarios la expresión de la energía libre de exceso para la ecuación de dos sufijos es:

$$g^E = A x_1 x_2 \quad (2.39)$$

Obteniendo para los coeficientes de actividad:

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_1 &= A x_2^2 \\ RT \ln \gamma_2 &= A x_1^2 \end{aligned} \quad (2.40)$$

En la ecuación de tres sufijos se tiene:

$$g^E = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2)] \quad (2.41)$$

$$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3 \quad (2.42)$$

$$RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3$$

2.3.2 ECUACION DE VAN-LAAR

Esta ecuación hace un estudio de los cambios termodinámicos ocurridos durante el mezclado de los líquidos puros (68), proponiendo para g^E :

$$g^E = \frac{2a_{12} x_1 x_2 \phi_1 \phi_2}{x_1 \phi_1 + x_2 \phi_2} \quad (2.43)$$

$$A = 2\phi_1 a_{12} \quad ; \quad B = 2\phi_2 a_{12}$$

Entonces:

$$RT \ln \gamma_1 = A \left(1 + \frac{A}{B} \frac{x_1}{x_2} \right)^{-2} \quad (2.44)$$

$$RT \ln \gamma_2 = B \left(1 + \frac{B}{A} \frac{x_2}{x_1} \right)^{-2}$$

Los parámetros A y B puede estar definidos en función - de las constantes de van der Waals (26), como:

$$A = b_1 / b_2$$

$$B = \frac{b_1}{R} \left[\frac{a_1}{b_1} \frac{1}{2} - \frac{a_2}{b_2} \frac{1}{2} \right]^2$$

La modificación de Carlson y Colburn (10) define nuevos parámetros:

$$\bar{A}_{12} = \frac{B_{12}}{2.303 T}$$

$$\bar{A}_{21} = \frac{B_{12}}{2.303 A_{12} T}$$

Obteniendo para los coeficientes de actividad las expresiones:

$$\log \gamma_1 = \frac{\bar{A}_{12}}{\left(1 + \frac{x_1}{x_2} \frac{\bar{A}_{12}}{\bar{A}_{21}} \right)^2} \quad (2.45)$$

$$\log \gamma_2 = \frac{\bar{A}_{21}}{\left(1 + \frac{x_2}{x_1} \frac{\bar{A}_{21}}{\bar{A}_{12}} \right)^2}$$

La extensión a sistemas ternarios de la ecuación de --- Carlson y Colburn fue hecha por Wohl (72)

$$\log y_1 = \left[x_2^2 \bar{A}_{12} \left(\frac{\bar{A}_{21}}{\bar{A}_{12}} \right)^2 + x_3^2 \bar{A}_{13} \left(\frac{\bar{A}_{31}}{\bar{A}_{13}} \right)^2 + \right. \quad (2.46)$$

$$\left. x_2 x_3 \frac{\bar{A}_{21} \bar{A}_{31}}{\bar{A}_{12} \bar{A}_{13}} \left(\bar{A}_{12} + \bar{A}_{13} - \bar{A}_{32} \frac{\bar{A}_{13}}{\bar{A}_{31}} \right) \right] / \left[x_1 + x_2 \frac{\bar{A}_{21}}{\bar{A}_{12}} + x_3 \frac{\bar{A}_{31}}{\bar{A}_{13}} \right]^2$$

En donde debe satisfacerse:

$$\frac{\bar{A}_{12}}{\bar{A}_{21}} \times \frac{\bar{A}_{23}}{\bar{A}_{32}} \times \frac{\bar{A}_{31}}{\bar{A}_{13}} = 1.$$

2.3.3 ECUACION DE BONHAN

Esta ecuación (34) es la extensión para multicomponentes de la ecuación de Van-Laar (68).

Para sistemas Ternarios:

$$\begin{aligned} \ln y_1 &= \frac{(x_2 B_{12}^{1/2} + x_3 A_{32} B_{12}^{1/2})^2}{(x_1 A_{12} + x_2 + x_3 A_{32})^2} \\ \ln y_2 &= \frac{(x_1 A_{12} B_{21}^{1/2} + x_3 A_{32} B_{23}^{1/2})^2}{(x_1 A_{12} + x_2 + x_3 A_{32})^2} \\ \ln y_3 &= \frac{(x_1 A_{12} B_{31}^{1/2} + x_2 B_{32}^{1/2})^2}{(x_1 A_{12} + x_2 + x_3 A_{32})^2} \end{aligned} \quad (2.47)$$

Teniendo las siguientes relaciones para los parámetros:

$$A_{ji} = \frac{1}{A_{ij}} \quad ; \quad B_{ji} = \frac{B_{ij}}{A_{ij}}$$

2.3.4 ECUACION DE WILSON

La ecuación de Wilson (34) representa gran parte de las soluciones líquidas no ideales con buena precisión, excepto a las soluciones electrolíticas y soluciones que exhiben -- una miscibilidad limitada. Esta ecuación representa la ventaja que aún en sistemas de multicomponentes sólo requiere parámetros de interacción binarios.

Wilson propone una expansión logarítmica para la energía molar de exceso.

$$\frac{G^E}{RT} = - \sum_{i=1}^n x_i \ln \left[\sum_{j=1}^n \Lambda_{ij} x_j \right] \quad (2.48)$$

En donde:

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j^L}{v_i^L} \exp \left[- \frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ji})}{RT} \right]$$

Obteniendo para los coeficientes de Actividad de multi componentes:

$$\ln y_i = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right] - \sum_{k=1}^n \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{kj}} \quad (2.49)$$

Que aplicada a sistemas binarios toma la forma:

$$\ln y_1 = - \ln (x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right]$$

$$\ln y_2 = - \ln (x_2 + \Lambda_{21} x_1) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right]$$

La ecuación de Wilson tiene la ventaja que sólo involucra dos parámetros por binario: $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ y $(\lambda_{ij} - \lambda_{jj})$ y la su posición de la independencia de los parámetros con la temperatura.

2.3.5 UNIQUAC

Este modelo es uno de los más recientes (32) para --- predecir coeficientes de actividad y está basado en el modelo de Guggenheim (48) que está fundamentado en su teoría -- Cuasiquímica de mezclas líquidas, lo que dá el nombre al modelo (Universal Quasi-Chemical) (*).

El modelo UNIQUAC toma en cuenta las interacciones entre grupos estructurales y contiene una parte combinatorial (debida al tamaño y forma de las moléculas en la mezcla) y una parte residual (que toma en cuenta a las energías de interacción)

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.50)$$

(*) Guggenheim (28) desarrolló para moléculas de igual tamaño que forman mezclas, la teoría Láttice (48) que explica el comportamiento del estado líquido considerándolo como si fuese un sólido en estado cuasicristalino, en - el cual las moléculas no se mueven caóticamente como en un gas, pero donde cada molécula tiende a estar en una pequeña región (aproximadamente el espacio en que vibra) El modelo cuasiquímico del estado líquido supone moléculas en un arreglo regular en el espacio (regilla=Látice).

$$\ln y_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \phi_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.51)$$

$$\ln y_i^R = \phi_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j r_{ij} \right) - \sum_j \left(\theta_j r_{ij} / \sum_k \theta_k z_{kj} \right) \right] \quad (2.52)$$

$$\theta_i = \phi_i x_i / \sum_j \phi_j x_j$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$$

$$r_{ij} = \exp \left[\frac{u_{ji} - u_{ij}}{RT} \right]$$

2.3.6 UNIFAC

Este modelo (58) tiene las mismas bases que UNIQUAC - y toma la misma parte combinatorial, los parámetros (r_i) - y q_i son calculados como la suma de los parámetros de volumen y área de grupo (R_k) y (Q_k) (estos valores están tabulados) (53).

$$\ln y_i = \ln y_i^C + \ln y_i^R \quad (2.53)$$

$$r_i = \sum_k V_k^{(i)} R_k$$

$$\phi_i = \sum_k V_k^{(i)} Q_k$$

La parte residual toma el concepto de solución de grupos, quedando como:

$$\ln y^R = \sum_k \nu_k^{(i)} \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (2.54)$$

2.3.7 MODELO NRTL

Este modelo fue propuesto por Renon (54) y está basado en un razonamiento similar al modelo de Wilson, sin embargo se tiene la ventaja de que puede ser aplicado tanto a sistemas con componentes parcialmente miscibles como a sistemas completamente miscibles. En este modelo la expresión para la energía libre de exceso es:

$$\frac{\Phi^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad (2.55)$$

Donde:

$$\tau_{12} = \frac{\phi_{12} - \phi_{22}}{RT} \quad ; \quad \tau_{21} = \frac{\phi_{12} - \phi_{11}}{RT}$$

$$\ln G_{12} = -\alpha_{12} \tau_{12} \quad ; \quad \ln G_{21} = -\alpha_{12} \tau_{21}$$

Obteniendo para los coeficientes de actividad:

$$\ln y_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (2.56)$$

$$\ln y_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$$

2.4 CORRELACIONES GENERALIZADAS

Las Ecuaciones Generalizadas (48), intentan ser válidas para todos los gases, por lo que son expresadas en función de parámetros no dependientes del compuesto o reducidos.

Van der Waals (8) eligió ciertas propiedades reducidas como parámetros invariantes, obteniendo la siguiente relación:

$$P_r = f(T_r, V_r) \quad (2.57)$$

Sin embargo, pueden obtenerse muchas relaciones del tipo de la relación generalizada (2.43) valiéndose de diferentes cantidades físico-químicas, por ejemplo: Viscosidad reducida, Conductividad Térmica reducida, Presión de Vapor reducida, etc.

La ecuación de Van der Waals expresada en términos de propiedades reducidas queda de la forma:

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) (3V_r - 1) = 8T \quad (2.58)$$

Y la ecuación de Redlich-Kwong (8).

$$P_r = \frac{T_r}{P_c V_c / R T_c} Y_r - 0.08664 - \frac{0.42748}{T_r^{0.5} V_r (P_c V_c / R T_c)^2 \left[V_r + (0.08664 R T_c / P_c V_c) \right]} \quad (2.59)$$

En las siguientes secciones, se muestran algunas correlaciones Generalizadas conocidas.

2.4.1 CORRELACION DE CHAO-SEADER

Esta Correlación Generalizada para el equilibrio Líquido-Vapor, fue desarrollada para mezclas de hidrocarburos. -- en vista del incremento en la importancia de mezclas de pa rafinas, olefinas, aromáticos, naftas y/o gases inertes -- (16).

La relación de distribución (K_i) del componente (i) en una mezcla es calculada mediante la combinación de tres -- cantidades termodinámicas:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = v_i \frac{\gamma_i}{\phi_i} \quad (2.60)$$

En esta correlación, las soluciones líquidas de hidrocarburos son consideradas como soluciones regulares (*) -- (48) y cualquier desviación de la idealidad es debida solamente al calor de solución.

(*) Las soluciones regulares son caracterizadas por que el cambio de Entropía de exceso es igual a cero.

El coeficiente de actividad es calculado mediante la ecuación propuesta por Hilderbrand (Z).

$$\ln y_i = \frac{V_i (\bar{d}_i - \bar{d})^2}{RT} \quad (2.61)$$

$$\bar{d}_i = \left(\frac{\Delta H_{vi} - RT}{V} \right)^{1/2}$$

$$\bar{d} = \frac{\sum x_i V_i \bar{d}_i}{\sum x_i V_i}$$

Los parámetros de solubilidad y volúmenes molares son función de la temperatura, sin embargo, esta correlación los considera constantes, ya que el error introducido no es grande.

En la definición de las condiciones de referencia, si a las condiciones del sistema cada componente puro existe como líquido, su coeficiente de fugacidad para el líquido puro estará completamente en términos de presión y temperaturas reducidas; sin embargo, si el componente no existe como líquido puro, la cantidad (f_i^0) es hipotética y no puede calcularse con las correlaciones comunes. El método de cálculo está basado en el trabajo de Pitzer (*).

$$\log v_i^0 = \log v_i^{(0)} + w \log v_i^{(1)} \quad (2.62)$$

$$\log v_i^0 = f(T_r, P_r)$$

(*)

$$-w_i = \log_{10} \left(\frac{P_i^0}{P_{r,i}} \right) - 10$$

$$\log v_i^{(L)} = f(T_r, P_r)$$

$$\log v^{(L)} = A_0 + A_1/T_r + A_2 T_r + A_3 T_r^2 + A_4 - \log P_r + (A_5 + A_6 T_r + A_7 T_r^2) P_r + (A_8 + A_9 T_r) P_r^2 \quad (2.63)$$

$$\log v^{(L)} = -4.23893 + 8.6808 T_r - 1.2206/T_r - 3.15224 T_r^3 - 0.025 (P_r - 0.6) \quad (2.64)$$

Los coeficientes de la ecuación (2.49) están tabulados (Z).

El coeficiente de fugacidad en la fase vapor es calculado mediante la ecuación de Redlich-Kwong en su forma reducida (ec. 2.37), que también puede expresarse como:

$$z = \frac{1}{1-h} - \frac{A^2}{B} \frac{h}{1+h} \quad (2.65)$$

$$h = \frac{BP}{z}$$

$$A = \sum y_i A_i$$

$$A_i = \left(0.4278 \frac{T_{ci}^{2.5}}{P_{ci} T_{ci}^3} \right)^{1/2}$$

$$B = \sum y_i B_i$$

$$B_i = 0.0867 \frac{T_{ci}}{P_{ci} T}$$

obteniendo la siguiente expresión:

$$\log \phi = (z-1) \frac{B_i}{B} - \ln(z-BP) - \frac{A^2}{B} \left[2 \frac{A_i}{A} - \frac{B_i}{B} \right] \ln \left(1 + \frac{BP}{z} \right) \quad (2.66)$$

2.4.2 CORRELACION DE HAN-STARLING

Esta correlación es supuestamente, aplicable a todas-- las mezclas y condiciones encontradas en los procesos de -- la Industria de Hidrocarburos, su comparación con los datos experimentales muestra una exactitud satisfactoria (61). Es ta correlación toma como base la modificación de Starling a la ecuación B.W.R resultando una correlación consistente -- que para el cálculo de fugacidades tanto del líquido como - del vapor toma la forma:

$$\begin{aligned}
 RT \ln f_i &= RT \ln (\rho RT x_i) + \rho (B_o + B_{oi}) RT + \\
 &\frac{2}{2\rho} \sum x_i \left[- (A_{oi} A_{oi})^{1/2} (1 - K_{ij}) - \frac{(C_{oi} - C_{oj})^{1/2}}{T^2} (1 - K_{ij})^3 + \frac{(D_{oi} D_{oj})^{1/2}}{T^3} (1 - K_{ij})^4 \right. \\
 &\left. - \frac{(E_{oi} - E_{oj})^{1/2}}{T^4} (1 - K_{ij})^5 \right] + \frac{\rho^3}{2} \left[3(b^2 b_i)^{1/3} RT - 3(a^2 - a_i)^{1/3} - \frac{3(d^2 d_i)^{1/3}}{T} \right] \\
 &+ 3 \frac{(c^2 c_i)^{1/3}}{T^2} \rho^2 \left[\frac{1 - \exp(-\gamma \rho^2)}{\gamma \rho^2} - \frac{\exp(-\gamma \rho^2)}{2} \right] \\
 &+ \frac{a \rho^5}{5} \left[3(a^2 a_i)^{1/3} + \frac{3(d^2 d_i)^{1/3}}{T} \right] + \frac{3}{5} \rho^5 \left(a + \frac{d}{T} \right) (\alpha^2 x_i)^{1/3} \\
 &- \frac{2c}{\gamma T^2} \left(\frac{\gamma_i}{\gamma} \right)^{1/2} \left[1 - \exp(-\gamma \rho^2) \left(1 - \gamma \rho^2 + \frac{1}{2} \gamma^2 \rho^4 \right) \right] \quad (2.67)
 \end{aligned}$$

en donde las reglas de mezclado para los parámetros son:

$$A_o = \sum_i \sum_j x_i x_j A_{oi}^{1/2} A_{oj}^{1/2} (1 - K_{ij})$$

$$B_o = \sum x_i B_{oi}$$

$$C_o = \sum_i \sum_j x_i x_j (C_{oi}^{1/2} C_{oj}^{1/2} (1 - K_{ij}))^3$$

$$D_o = \sum_i \sum_j x_i x_j D_{oi}^{1/2} D_{oj}^{1/2} (1 - k_{ij})^4$$

$$E_o = \sum_i \sum_j x_i x_j E_{oi}^{1/2} E_{oj}^{1/2} (1 - k_{ij})^5$$

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

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

$$c = \left[\sum_i x_i c_i^{1/3} \right]^3$$

$$d = \left[\sum_i x_i d_i^{1/3} \right]^3$$

$$\alpha = \left[\sum_i x_i \alpha_i^{1/3} \right]^3$$

$$\gamma = \left[\sum_i x_i \gamma_i^{1/2} \right]^2$$

y los parámetros están correlacionados de la siguiente manera:

$$\rho_{ci} B_{oi} = A_1 + B_1 w_i$$

$$\frac{\rho_{ci} A_{oi}}{RT_{ci}} = A_2 + B_2 w_i$$

$$\frac{\rho_{ci} C_{oi}}{RT_{ci}^3} = A_3 + B_3 w_i$$

$$\rho_{ci}^2 \gamma_i = A_4 + B_4 w_i$$

$$\rho_{ci}^2 b_i = A_5 + B_5 w_i$$

$$\frac{\rho_{ci}^2 a_i}{RT_{ci}} = A_6 + B_6 w_i$$

$$\rho_{ci}^2 \alpha_i = A_7 + B_7 w_i$$

$$\frac{\rho_{ci}^2 c_i}{RT_{ci}^3} = A_8 + B_8 w_i$$

$$\frac{P_i D_{oi}}{RT^4 c_i} = A_9 + B_9 w_i$$

$$\frac{P_i d_i}{RT^2 c_i} = A_{10} + B_{10} w_i$$

$$\frac{P_i E_{oi}}{RT^5 c_i} = A_{11} + B_{11} w_i \exp(-3.8 w_i)$$

Los parámetros A_j y B_j ($j = 1, 2, \dots, 11$) (Tabla 2.67) fueron determinados usando simultáneamente datos de diferentes parafinas normales (metano- n-octano), de un análisis - de multipropiedades de datos PVT, entalpía y presión de vapor.

	VALOR DEL PARAMETRO	
	A_j	B_j
1	0.443690	0.115449
2	1.284380	-0.920731
3	0.356306	1.708710
4	0.544979	-0.270896
5	0.528629	0.349261
6	0.484011	0.754130
7	0.070523 ₃	-0.044448
8	0.504087	1.322450
9	0.307452	0.179433
10	0.0732828	0.463492
11	0.006450	-0.022143

TABLA 2.67 VALOR DE LOS PARAMETROS A_j Y B_j

2.5 PROBLEMA DE SEPARACION DE BUTANOS

El incremento en el consumo de hule sintético (75) ha creado la necesidad de ampliar la producción del 1-3 butadieno, ya que este producto es fundamental en la fabricación de elastómeros.

Actualmente existen plantas industriales que lo obtienen por destilación extractiva, en el cual un factor muy importante es el conocimiento del equilibrio líquido-vapor sin embargo, se tiene el problema de que el rendimiento no es el mejor, debido al uso incorrecto del solvente de extracción.

En este trabajo se estudiará el sistema 1-3 butadieno, n-butano, 1-buteno, como el representativo del problema general de la separación del 1-3 butadieno de los hidrocarburos C_4 .

En el Apéndice 2 se muestra el panorama del consumo de hule y 1-3 butadieno en México.

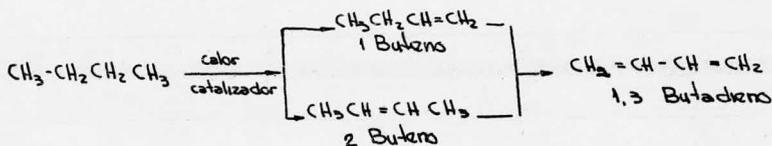
2.5.1 BUTADIENO

El 1-3 butadieno es un gas inflamable, incoloro y altamente reactivo, no se le considera venenoso, la concentración máxima permisible que se recomienda es de 1000 ppm. En concentraciones elevadas tiene efectos narcóticos e irritantes sobre la piel, ojos y aparato respiratorio. Por su bajo punto de ebullición (-4.5 C), en estado líquido causa quemadura al contacto. Es fácilmente polimerizable lo que genera sus principales usos que están en la industria del hule sintético.

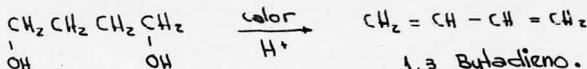
2.5.1.1 OBTENCION

El butadieno puede obtenerse a partir de diferentes métodos como son: deshidrogenación de n-butileno, deshidrogenación de n-butano, desintegración de hidrocarburos como subproducto en el proceso de obtención de etileno, deshidrogenación de alcoholes, etc. (73)

1. Deshidrogenación. La deshidrogenación se efectúa mediante adición de calor y en presencia de un catalizador, si se parte de butanos o butenos, el catalizador puede ser a base de cromo sobre alúmina (43).



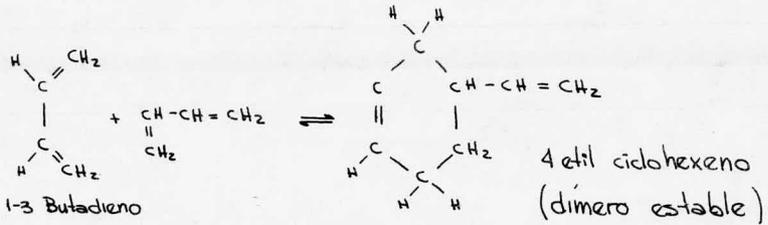
Las condiciones de la deshidrogenación de alcoholes, -
conteniendo dos grupos -OH son: Adición de calor y medio-
ácido.



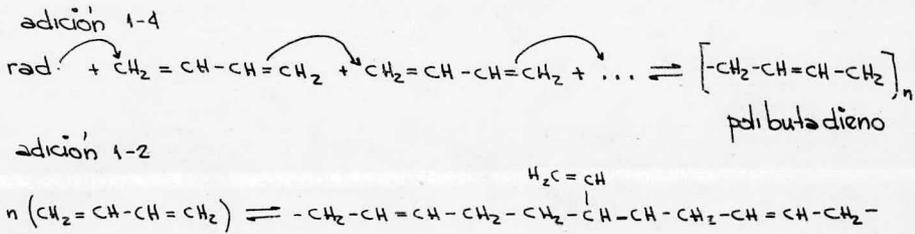
2.5.1.2 POLIMERIZACION

El butadieno sufre diferentes tipos de polimeriza --
ción, a saber:

1. Polimerización indeseable: Esta polimerización es
debida al contacto con el oxígeno libre, producien
do en polímero resinoso bastante duro, conocido co
mo pop-corn que es insoluble y al crecer tapona el
equipo, lo cual puede ocasionar pandeamiento y/o -
ruptura.
2. Polimerización térmica: Este tipo de polimeriza --
ción produce un dímero cíclico, mediante una con--
densación de Diels-Alder.



3. Polimerización en Cadena: Esta reacción se lleva a cabo vía Radicales libres, ya sea por Adición-1-4 o bien adición 1-2.



Puesto que son deseables unicamente las polimerizaciones para la producción de hule sintético, se han estudiado diversos métodos de inhibición para el control de la misma.

2.5.2 ASPECTO ECONOMICO

El butadieno es esencialmente usado como materia prima en la elaboración de hule y látex de estireno-butadieno (SBR), hule polibutadieno, resinas ABS y hule nitrilo. (Tablas 2.4 2.5)

Su consumo en México aumentó en 1965 con un incremento promedio anual de 5.7% hasta 1975, año a partir del cual se produce en México en una planta localizada en la refinería de Madero, con una capacidad anual de 55,000 Ton.

En la primera década de su demanda, ésta era satisfecha mediante importación (Apéndice 2 Tablas 2.6, 2.7, Graf. 2.5), pero debido al crecimiento de su consumo, en el sector secundario se han otorgado permisos petroquímicos para aumentar la capacidad instalada de producción de hule SBR - en 15,000Ton/año y en 5,000 toneladas anuales la producción de látex SBR.

Para satisfacer la demanda futura, con una tasa promedio de 12.3% en el período 1976-1981 y de 10.6% en el período 1981-1985, Petroleos Mexicanos tiene como proyecto una planta de producción de 1-3 butadieno mediante destilación extractiva de la fracción C₄ proveniente de las plantas de etileno de Pajaritos y la Cangrejera, con una capacidad de 33,000 Ton/año. Esta planta se construiría en un nuevo complejo petroquímico localizado en la Zona Sur. La inversión estimada es de 150 millones de pesos (*) y su arranque sería en 1981; sin embargo, ya que en el período de pronóstico considerado la demanda es mayor que la producción ---

(*) Estimación antes de la primera devaluación el 1º de Septiembre de 1976.

se requeriría una tercera planta de la que se ha propuesto una capacidad de 55 000 Toneladas anuales con una inversión estimada de 722 millones de pesos (*) y localización aún no definida para entrar en operación en 1983. (Apéndice 2 Tabla (2.8)).

2.5.3 DESTILACION EXTRACTIVA

La rápida expansión de las industrias químicas, petroquímica y de hule sintético, en los últimos años, ha favorecido el desarrollo de la destilación extractiva como un proceso comercial para mezclas con puntos de ebullición muy cercanos, por ejemplo; la purificación del tolueno del metil ciclo-hexano y parafinas en presencia de fenol (72), la separación de butadieno de los hidrocarburos C_4 , usando diferentes disolventes (9,14,63) la acetona de cloroformo con isobutil-acetona (37), etc.

La destilación extractiva se apoya en el incremento de la no-idealidad de los componentes cuando se encuentran disueltos en un agente (disolvente), causando una diferente distribución de los compuestos entre las fases líquida y vapor en contacto en equilibrio, haciendo factible una separación práctica ya que para obtener una alta pureza mediante destilación directa (24) en sistemas cuyos componentes tienen puntos de ebullición muy cercanos se requiere un eleva

do número de etapas.

La distribución diferente en las fases, puede ser explicada por el cambio de volatilidad relativa (24) producido por la adición del solvente y, en vista de que esta alteración no es la misma para cada componente, la diferencia de volatilidades que resulta facilita la fraccionación de los componentes alimentados

Como se mencionó con anterioridad, la introducción del disolvente incrementa la desviación de la idealidad y cuanto mayor sea ésta, mayor será el aumento de la relación de volatilidades, pero mayor será la tendencia del disolvente a formar una fase líquida insoluble con uno de los componentes, lo cual debe ser evitado. La adición del disolvente generalmente se hace cerca de la parte superior de la columna para mantener una concentración apreciable del agente separador en el líquido sobre la mayoría de los platos (o empaque) de la columna, y es eliminado con uno de los componentes a separar como producto de los fondos.

Uno de los problemas en el desarrollo de la ingeniería química, es encontrar métodos cuantitativos para valorar diferentes disolventes con el fin de seleccionar el más eficiente en un proceso de destilación extractiva dado.

Por ejemplo, en la separación de α -metilacetileno de los hidrocarburos C_4 existe un gran número potencial de disolventes comerciales que pueden ser convenientes, sin embargo, para seleccionar el óptimo debe tenerse en cuenta una serie de factores que afectarán tanto en la pureza del producto como en la eficiencia del proceso.

2.5.3.1 SELECCION DEL DISOLVENTE

Una de las propiedades más importantes a considerar del disolvente es la selectividad para el componente deseado (65), que expresa la capacidad del mismo para interactuar más fuertemente con uno de los constituyentes de la mezcla. Esta interacción puede ser de naturaleza física, química, o bien de ambas.

La selectividad del disolvente está definida como:

$$S_{ij} = \frac{y_i}{y_j} \quad (2.68)$$

Y está relacionada con la volatilidad relativa (α_{ij}) de los componentes por la relación:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = (y_i/y_j)(P_i^*/P_j^*) \quad (2.69)$$

$$\alpha_{ij} = S_{ij} (P_i^*/P_j^*) \quad (2.70)$$

La selectividad del disolvente puede evaluarse - -
mediante los coeficientes de actividad a dilución infinita:

$$\log S_{ab}^* = \log (\gamma_a^* / \gamma_b^*) \quad (2.71)$$

2.5.3.2 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD A DILUCIÓN INFINITA

1. MÉTODO DE WEIMER-PRASNITZ.

Este modelo toma en cuenta la interacción dipolo-dipolo y dipolo inducido presentes en un binario polar no polar, expresando γ^* para el componente polar como:

$$RT \ln \gamma_i^* = V_i \left[(\lambda_+ - \lambda_i)^2 + \epsilon_+ - 2\psi_{3i} \right] + RT \left[\ln (V_i/V_3) + 1 - V_i/V_3 \right] \quad (2.72)$$

2. MÉTODO DE PIEROTTI-DEAL-DERR.

Este método correlaciona los coeficientes de actividad de dilución infinita con los grupos estructurales de los sistemas (metilo, hidroxilo, etc) (47)

Para miembros de series homólogas de compuestos alquilo, la expresión del coeficiente es:

$$\log y^* = k \cdot B n_i + C/n_i \quad (2.73)$$

Otras propiedades del disolvente que deben analizarse son:

- a) Capacidad.- Qué tanto del componente deseado es capaz de separar.
- b) Fácil separación soluto-solvente.- Esto es, debe tener un punto de ebullición suficientemente más alto que los de los componentes de la mezcla, pero de preferencia no muy elevado para que el consumo de vapor no sea excesivo en la recuperación del solvente.
- c) Estabilidad térmica y química.- Que no se descomponga o reaccione con los componentes de la mezcla.
- d) Corrosividad.
- e) Viscocidad.
- f) Costo y Disponibilidad.

2.5.4 OBTENCION DE 1-3 BUTADIENO MEDIANTE DESTILACION EXTRACTIVA

En la mayoría de los procesos de producción de 1-3 -- butadieno a partir de petróleo, se tiene como corriente de extracción mezclas de hidrocarburos con puntos de ebullición muy cercanos, por lo cual generalmente el proceso

se lleva a cabo mediante destilación extractiva, la que es frecuentemente usada en combinación con uno o más pasos de destilación convencional. La figura (2.1) muestra un diagrama simplificado del proceso de destilación extractiva de 1-3 butadieno a partir de una corriente de hidrocarburos C_4 .

Este proceso ha sido ampliamente tratado dada la importancia del producto, su tratamiento ha sido mediante diferentes disolventes y/o condiciones. Entre los disolventes estudiados se encuentran: dimetil formamida (63), furfural (9, 25, 32), acetonitrilo (22), metilcelosolve (18), dimetilacetamida (14), metoxipropionitrilo (19,49,50), metilpirrolidina (21), etc.

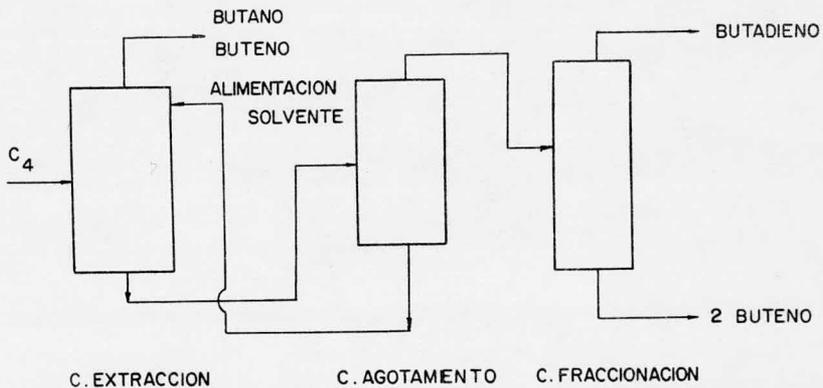


FIG. 2.1 DIAGRAMA SIMPLIFICADO DEL PROCESO DE DESTILACION
EXTRACTIVA DEL 1-3 BUTADIENO.

La adición del disolvente, facilita la separación de los componentes de la alimentación, por la alteración producida a las volatilidades relativas que generalmente -- son incrementadas del hidrocarburo más saturado al menosaturado. Esto puede observarse en la tabla (2.9)

La selección del disolvente, que es un factor muy importante para la eficiencia del proceso, se trató desde el punto de vista bibliográfico, por la falta de datos PVT. Este estudio fue efectuado en los disolventes mencionados anteriormente, obteniéndose los siguientes resultados:

1. Los solventes con poca selectividad como el furfural, metilcelosolve, dimetil formamida, etc. no producen concentrados de butadieno libre de trans 2-buteno o aun en altas relaciones de solvente-carga, mientras que con acetonitrilo y β -alcohoxipropionitrilos es posible separar este isómero con menores relaciones de reflujo.
2. El furfural tiene la desventaja de reaccionar consigo mismo formando un polímero y con el butadieno para formar un codímero. Esto ocasiona grandes pérdidas. Otra desventaja adicional, es la alta relación de reflujo necesaria 12:1

SIN SOLVENTE	CON SOLVENTE
Isobutano.	Isobutano.
Isobutileno.	n-Butano.
1- Buteno.	Isobutileno.
1-3 Butadieno.	1- Buteno.
n- Butano.	Trans 2 Buteno.
Trans 2 Buteno.	Cis 2 Buteno.
Cis 2 Buteno.	1-3 Butadieno.

TABLA 2.9 VOLATILIDADES RELATIVAS DE LOS C4.

3. Para el metil-celosolve la relación de reflujo es del mismo orden que la anterior, pero tiene la ventaja de ser térmica y químicamente estable.
4. El acetonitrilo, que es el solvente usado en el proceso PEMEX, representa graves desventajas: la relación de reflujo requerida es alta y es inestable térmicamente arriba de 290°F, produciendo en presencia de agua ácido acético que es altamente corrosivo, como producto de descomposición se tiene amoníaco, que contamina los productos, requiriéndose por lo tanto una purificación posterior con agua.
5. La serie de los β -alcohoxi-propionitrilos, presentan amplia selectividad, siendo el de mayor el β -metoxi-propionitrilo. Este disolvente refleja los mejores resultados, ya que no es corrosivo, es estable térmicamente hasta 338°F, no reacciona con si mismo ni con el butadieno, su relación de reflujo es del orden de 5 ó 6 a 1. Aunque hasta ahora se produce industrialmente como intermedio, su obtención es sencilla, ya que el acrilonitrilo reacciona rápidamente con alcoholes alifáticos (metanol) en presencia de catalizadores fuertemente alcalinos.

2.5.5 DATOS DE EQUILIBRIO

La revisión de los datos de los hidrocarburos C_4 -- existentes en la literatura está condensada en la tabla (2.10), mencionando autor, sistema tratado, intervalo de operación porcentaje de error reportado, el año de su publicación y número de referencia. A partir de estos datos y la bibliografía referente a la separación de este sistema se plantean dos posibilidades debido a la cercanía de sus puntos de ebullición, a saber: superfraccionación y destilación extractiva. Rivas (56) hace una comparación de ambos métodos y calcula para la superfraccionación un total de 650 etapas aproximadamente, de la destilación extractiva reporta un total de 400 etapas reales proponiendo factible económicamente a la separación mediante superfraccionación. Sin embargo, en la literatura encontrada referente a este problema (sección 2.5.4) se plantea la solución mediante destilación extractiva para mezclas con puntos de ebullición cercanos, por lo que en este trabajo se propone este tratamiento.

- 54 -

AUTOR	SISTEMA	TEMA	INTERVALO DE OPERACION	ERROR REPORTADO	TRATAMIENTO	AÑO	REF
Steele Poling	1-buteno - isobutano - 1-3 butadieno	Presiones de vapor	40-160 F 20-160 Psia	± 0.05	Experimental ec. de Gibbs - Duhem	1976	62
Laurence Swift	n-butano - 1-buteno - 1-3 butadieno	Equilibrio Líquido - vapor	100-150 F 20-500 Psia	0.1 %	Experimental ec. gral. de coexistencia	1974	39
Sage Lacey	1-buteno - n-butano	Composición en coexist. de fases	100-200 F	± 0.005	Experimental	1948	57
Kay	n-butano	PVT en saturación	125-306 F	0.1 F T 0.4 % P 0.15% v	Experimental	1940	38
Olds Sage	1-buteno	Comportamiento volumétrico	100-340 F 14-10000 Psia	0.1 % P 0.2 % v 0.05F T	Experimental	1946	45
Tarum Reid	isobutano	Propiedades termodin. PVT	261-408 K	± 0.1 atm 0.00056 g/cc ± 40 cal/m ± 0.3 % S	Correlacionados	1973	65
Olds Reamen	n-butano	Comportamiento volumétrico	10-300 F 10-10000 Psia	0.25 % P 0.01 F T 0.1 % v	Experimental	1944	44

TABLA 2.10 DATOS DE EQUILIBRIO DE LOS HIDROCARBUROS C₄.

AUTOR	SISTEMA	TEMA	INTERVALO DE OPERACION	ERROR REPORTADO	TRATAMIENTO	AÑO	REF
Meyers	1-3 butadieno	Tabla de Mollier. Prop. - termodin.	-164 -305.6 F	0.003 % Pv 0.010 % D1 0.001 % H,S	Correlacionados	1947	41
Scott Meyers	1-3 butadieno	Propiedades Termodinámic.	1-22 C 1-152 F -80 +40 C Tc 15-300 C	0.10 % Cp 0.10 % H ±0.2 mm Hg 0.1-0.2 D 1-2 d,H 0.1-0.2 Hs	Experimental Correlación Correlación	1945	59
Sage Lacey Webster	n-butano	Propiedades Termodinámic. en sat.	19-116 C	_____	Experimental	1 37	57
API 44	n-butano isobutano	Propiedades termodinámic. " " "	460-2600 R 0-10000 Psia 460-2600 R 0- 5000 Psia	tabla II des API " "	Correlacionados	1972	1
Reid Prauznitz Sherwood	n-butano isobutano 1-buteno 1-3 butadieno	Propiedades físicas	_____	_____	Experimentales y correlacion.	1977	54
Hachmuth Hanson	12 hidrocarb. C4	Presiones de vapor	-100 -120 F	_____	Correlacionados		30

55 -
TABLA 2.10 Cont...

AUTOR	SISTEMA	TEMA	INTERVALO DE OPERACION	ERROR REPORTADO	TRATAMIENTO	AÑO	REF
Yaws	1-3 butadieno	Propiedades Físicas y termodinámicas.	-150-300 C 0-100 C 1160-280 C (1) 0-1000 C (v)-160-280 C	<hr/> 3.9 % Cp 0.16 % D 1.0 % Visc. 1.1 % Cond T.	Corr Antoine-Cox Correlacionados.	1976	75

C A P I T U L O I I I

MODELO TERMODINAMICO DEL EQUILIBRIO FISICO

En este capítulo se estudia la ecuación de estado - Santis-Gironi-Marrelli. analizando tanto el manejo de la ecuación como los resultados reportados por los autores, - ésto es, la reproducción de las propiedades volumétricas, y el equilibrio líquido-vapor; (presiones de burbuja y -- rocío) y por lo tanto su posible aplicación en el problema de la representación de los datos termodinámicos útiles para el estudio de la separación del butadieno.

3.1. DESCRIPCION DE LA ECUACION DE TRABAJO

Desde el punto de vista práctico y en particular en los cálculos de ingeniería relacionados con la evaluación de las propiedades termodinámicas, es deseable disponer de una ecuación que: a) contenga el menor número de parámetros, b) cubra un intervalo de densidades desde un valor cercano a cero hasta el correspondiente fluido altamente comprimido y c) prediga las propiedades con una desviación no mayor de $\pm 5\%$.

Un sistema real puede representarse con bastante exactitud para el estudio del comportamiento de gases densos y líquidos, recurriendo al modelo de Lenard-Jones (48) que expresa las interacciones de las moléculas (fuerzas intermoleculares principalmente de atracción y repulsión) como una función de la energía potencial (48).

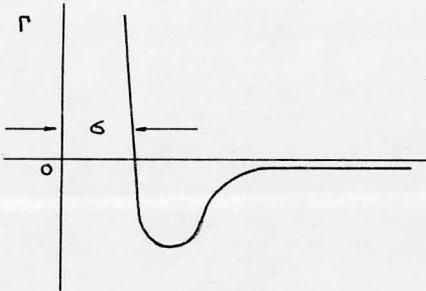


FIG. 3.1 POTENCIAL DE ENERGIA DE LENARD JONES.

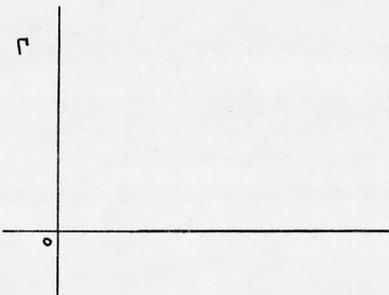


FIG. 3.2 POTENCIAL DE ENERGIA DEL GAS IDEAL.

Sin embargo, su tratamiento matemático es muy complicado por lo que se han desarrollado modelos más sencillos con los que se obtiene buena precisión.

Un sistema consistente en esferas rígidas (48) es un modelo conveniente puesto que presenta cierta similitud con un sistema real.

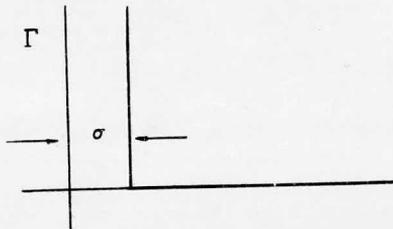


FIG. 3.3 POTENCIAL DE ENERGIA DE ESFERAS RIGIDAS.

Este modelo supone a las moléculas como bolas de billar de diámetro (σ), o sea toma en cuenta el tamaño de las moléculas, considera que las fuerzas de repulsión son infinitamente grandes cuando las moléculas están en contacto (se encuentran a una distancia (σ) o menor), pero desprecia las fuerzas de atracción. La función energía potencial está dada por:

$$\begin{aligned} \Gamma(r) &= 0 && \text{para } r > \sigma \\ \Gamma(r) &= \infty && \text{para } r \leq \sigma \end{aligned} \quad (3.1)$$

Se han desarrollado varias ecuaciones de estado para esferas rígidas, entre las que se tiene: Las ecuaciones de Everett-Thielle (66), Peng-Robinson (46), Ree-Hoover (13), Carnahan-Starling (11, 12, 13), Longuett Higgins (40) Guggenheim (29), Santis-Gironi-Marrelli (57) etc. Esta última ecuación fue seleccionada pues sus autores proponen que puede emplearse tanto para el líquido como para el vapor con una desviación menor del 2% con respecto a los datos experimentales.

3.2 ECUACION DE ESTADO SANTIS-GIRONI-MARRELLI

La Ecuación de Estado de Santis-Gironi-Marrelli publicada en 1976, es un modelo de esferas duras con dos constantes, es del tipo Van der Waals, éste es, consta de dos términos; uno relacionado con las fuerzas de repulsión y el otro que toma en cuenta las fuerzas de atracción despreciadas en la teoría original de esferas rígidas, dándole así mayor exactitud y generalidad.

La ecuación para el coeficiente de compresibilidad tiene la forma:

$$Z = Z_{hs} - Z_a$$

(3.2)

El factor de compresibilidad de repulsión seleccionado por los autores fue desarrollado en 1969 por Carnhan-Starling (13) y puede obtenerse partiendo de la expansión virial de Ree-Hoover (11).

$$Z = 1 + 4y + 10y^2 + 18.36y^3 + 28.2y^4 + 39.5y^5 + \dots \quad (3.3)$$

si los coeficientes se definen como:

$$B_n = (n^2 + n - 2) \quad (3.4)$$

cortando la serie en el sexto término, (Z) puede expresarse como:

$$Z = 1 + \sum_{n=0}^{\infty} (n^2 + 3n) y^n \quad (3.5)$$

lo que da finalmente para el término repulsivo:

$$Z_{hs} = \frac{1 + 4y + y^2 - y^3}{(1-y)^3} \quad (3.6)$$

$$y = b/4v$$

La caracterización completa de la ecuación de estado requiere la definición de el término de atracción (a) lo cual fue hecho suponiendo al coeficiente de compresibilidad de atracción como la relación entre una función de la temperatura y una función del volumen.

$$Z_a = Z_a(v, T) = \frac{F_1(T)}{F_2(v)} \quad (3.7)$$

La evaluación de las funcionalidades se hizo con el siguiente procedimiento:

1. Seleccionar una expresión analítica para $F_2(v)$
2. Mediante las propiedades del punto crítico obtener el valor de (b) que aparece en (y) y el valor de la función $F_1(T)$ a la temperatura crítica T_c , lo cual es posible ya que todos los términos de la ecuación de estado son conocidos en este punto.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c, T_c} = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c, T_c} = 0 \quad (3.8)$$

$$Z = \frac{1 + 4 + 4^2 - 4^3}{(1 - 4)^3} - \frac{F_1(T)}{F_2(v)} \quad (3.9)$$

3. La función F_1 es supuesta dependiente unicamente de la temperatura y se evalúa para diferentes isothermas experimentales.
4. Se repiten los pasos 1 2 y 3 para diferentes expresiones de la función $F_2(v)$ y se selecciona la de mayor exactitud.

La expresión final para el término atractivo en la ecuación de Santis-Gironi-Marrelli es similar a la de Redlich-Kwong (51).

$$F_2(v) = v + b$$

$$F_1(T) = a/RT \quad (3.10)$$

Teniendo por lo tanto para el coeficiente de compresibilidad la siguiente expresión:

$$z = \frac{1+y+y^2-y^3}{(1-y)^3} - \frac{a}{RT(v+b)} \quad (3.11)$$

En donde las constantes (a) y (b) son parámetros ajustados mediante las condiciones de equilibrio Líquido-Vapor y las propiedades volumétricas en saturación.

3.3 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

Para componentes puros de acuerdo con las condiciones de equilibrio se tiene:

$$f_{il}(v_L, T, a, b) = f_{iv}(v_V, T, a, b) \quad (3.12)$$

$$F(P_s, v_L, T, a, b) = 0 \quad (3.13)$$

Para multicomponentes:

$$f_{il}(P, T, x_1, \dots, x_n) = f_{iv}(P, T, y_1, \dots, y_n) \quad (3.14)$$

La dependencia de los parámetros (a) y (b) de la mezcla con la composición está dada mediante reglas de mezcla de los componentes puros. Las seleccionadas por los autores son:

$$b = \sum_{i=1}^n b_i(T) \xi_i \quad (3.15)$$

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij}(T) \xi_i \xi_j \quad (3.16)$$

$$a_{ij}(T) = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_{ii}(T) \cdot a_{jj}(T)} \quad (3.17)$$

La obtención de la expresión del coeficiente de fugacidad puede hacerse mediante la definición siguiente (48)

$$RT \ln \varphi_k = \int_0^V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_k} \right)_{T, V, n_{j \neq k}} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z \quad (3.18)$$

Llegando a obtener para φ_k después de aplicar las reglas de mezclado (3.15 3.16 y 3.17) la siguiente expresión: (Apéndice 1)

$$\begin{aligned} \ln \varphi_k = & \frac{4y - 3y^2}{(1-y)^2} + \frac{b^k}{b} \frac{4y - 2y^2}{(1-y)^2} + \frac{z}{RTb} \sum_{i=1}^n \xi_i a_{ik} \ln \frac{v}{v+b} \\ & + \frac{b_k a}{RTb^2} \ln \frac{v+b}{v} - \frac{1}{RT} \frac{b_k a}{bv + b^2} - \ln z \end{aligned} \quad (3.19)$$

Para componentes puros puede obtenerse aplicando la relación termodinámica siguiente, o bien poniendo en la ecuación (3.19) $\xi_k = 1$

$$\ln \frac{f}{P} = \int_0^P \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad (3.20)$$

$$\ln \varphi_k = \frac{8y - 9y^2 + 3y^3}{(1-y)^3} + \frac{a}{RTb} \ln \frac{v}{v+b} - \frac{1}{RT} \frac{a}{b+v} - \ln z \quad (3.21)$$

3.4 DETERMINACION DE PARAMETROS

Para la estimación e interpretación del equilibrio líquido-vapor mediante la ecuación de estado Santis-Gironi-Ma^rrelli, es necesario conocer los dos parámetros (a) relacionado con la atracción y (b) con volumen, relacionado con la repulsión) que incluye la ecuación (3.9)

El ajuste original desarrollado para componentes puros está hecho forzando la ecuación de estado usando las propiedades volumétricas experimentales del líquido saturado y las condiciones de equilibrio líquido-vapor de los resultados obtenidos los autores proponen las siguientes funciones de los parámetros con la temperatura:

$$\ln \frac{a(T)}{a(T_c)} = \alpha (1 - T_r) \quad (3.22)$$

$$\frac{b(T)}{b(T_c)} = \frac{\beta - T_r}{\beta - 1} \quad (3.23)$$

Los valores de α , β , $a(T_c)$, $b(T_c)$ están tabulados para algunos parámetros. tabla 3.1

COMPONENTE	$a(tc)$	$b(tc)$	α	β
METANO.	2.379	0.033	1.007	1.890
ETANO.	5.666	0.049	1.157	1.851
PROPANO.	9.632	0.070	1.197	1.918
BUTANO.	14.222	0.090	1.284	1.907
ISOBUTANO.	13.526	0.089	1.311	1.826
PENTANO.	19.482	0.111	1.319	1.918
ISOPENTANO.	18.901	0.110	1.277	1.927
HEXANO	25.503	0.133	1.325	1.959
HEPTANO	31.255	0.154	1.427	1.927
OCTANO.	38.099	0.178	1.469	1.954
ETILENO.	4.57	0.045	1.115	1.919
PROPILENO.	8.682	0.064	1.198	1.912
ACETILENO.	4.622	0.040	1.201	1.965
BENCENO.	19.225	0.092	1.250	1.957
CICLOHEXANO.	22.396	0.108	1.303	1.881
ARGON	1.428	0.026	0.982	1.927
NITROGENO.	1.423	0.031	1.073	1.886
CO	1.543	0.031	1.081	1.902
CO ₂	3.744	0.033	1.306	1.924
CCI	20.261	0.98	1.251	1.922
AMONIACO	4.138	0.027	1.112	2.230

TABLA 3.1 VALOR DE LAS CONSTANTES DE LAS ECUACIONES

3.22 y 3.23

El procedimiento del ajuste se menciona a continuación:

1. Suponer un valor del parámetro (b).
2. Calcular el parámetro (a) mediante la ecuación de estado en la saturación con las propiedades del líquido:

$$F(P_s, v_L, T, a, b) = 0 \quad (3.24)$$

$$a = \left[\frac{1 + 4 + 4^2 - 4^3}{(1 - 4)^3} - \frac{P_s v}{RT} \left(RT (v + b) \right) \right] \quad (3.25)$$

3. Conocidos los dos parámetros (a) y (b) obtener el volumen del vapor en la saturación.

$$F(P_s, v_v, T, a, b) = 0 \quad (3.26)$$

4. El volumen del vapor obtenido en 3 se verifica con la condición de equilibrio.

$$f_L(v_L, T, a, b) = f_V(v_V, T, a, b) \quad (3.27)$$

5. Si la igualdad de fugacidades no es obtenida se inicia nuevamente el proceso con otra estimación de (b).

En la figura 3.4 se muestra el diagrama de flujo:

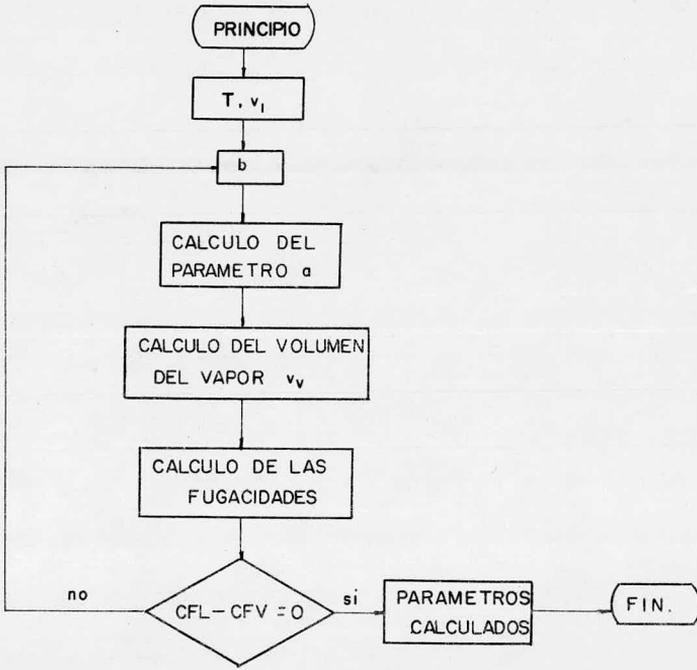


Fig. 3.4 Diagrama de Flujo del Ajuste Original.

La obtención de parámetros a diferentes temperaturas - para componentes que no están incluidos en la tabla 3.1 puede hacerse mediante un ajuste, sin embargo, puesto que no se dá ningún criterio para la variación del parámetro (b) en el ajuste original y ya que generalmente con la estimación inicial no se obtiene la condición de igualdad de fugacidades, - se modificó el método de obtención de parámetros haciendo - el ajuste de la siguiente forma:

1. Se implementó un programa para obtener ajuste volumétrico, empleando el método de Newton-Raphson con una función objetivo $F1 = PCLIQ - PCVAP$, tomando para las estimaciones iniciales de componentes incluidos en la tabla 3.1 - los reportados por los autores para las condiciones críticas para los otros componentes se tomaron valores de algunos compuestos semejantes al criterio de convergencia pedido es de 10^{-3} . Se calculan los coeficientes de fugacidad para el líquido y el vapor y se evalúa la función $F2 = CFLIQ - CFVAP$;
2. Si ésta diferencia es mayor de 10^{-3} , se hace un ajuste con una función a minimizar $F2$, los valores iniciales son los parámetros obtenidos en el ajuste volumétrico;
3. Si la diferencia de los coeficientes es del orden de la convergencia pedida (en el punto 1, o bien en el punto 2) los parámetros ajustados son alimentados a un programa en el cual se debe satisfacer tanto la volumetría como el equilibrio.

Las figuras (3.5, 3.6, 3.7) muestran los diagramas de flujo de los ajustes volumétrico, equilibrio y vol-equilibrio, y en el apéndice II se encuentra un listado de los programas.

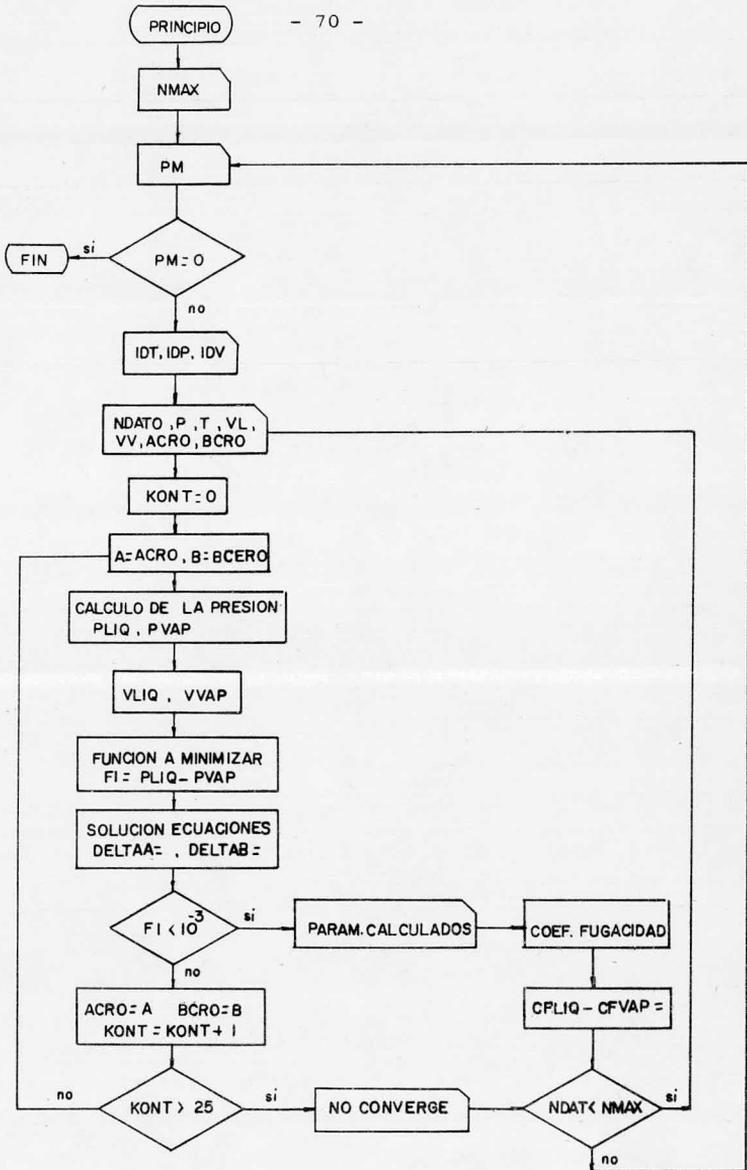


FIG 3.5 DIAGRAMA DE FLUJO DEL AJUSTE VOLUMETRICO.

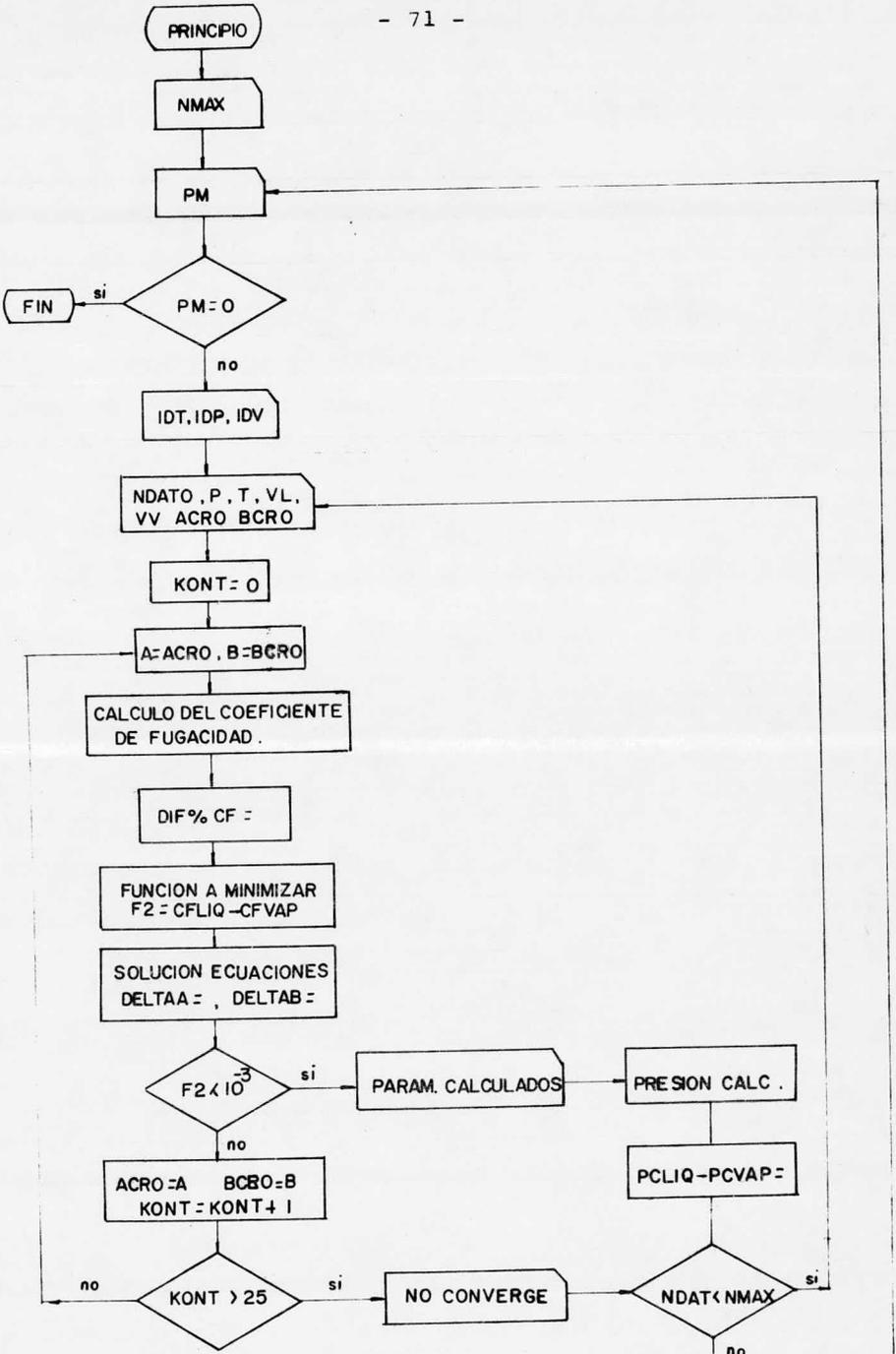


FIG. 3.6 DIAGRAMA DE FLUJO DEL AJUSTE CON FUGACIDADES .

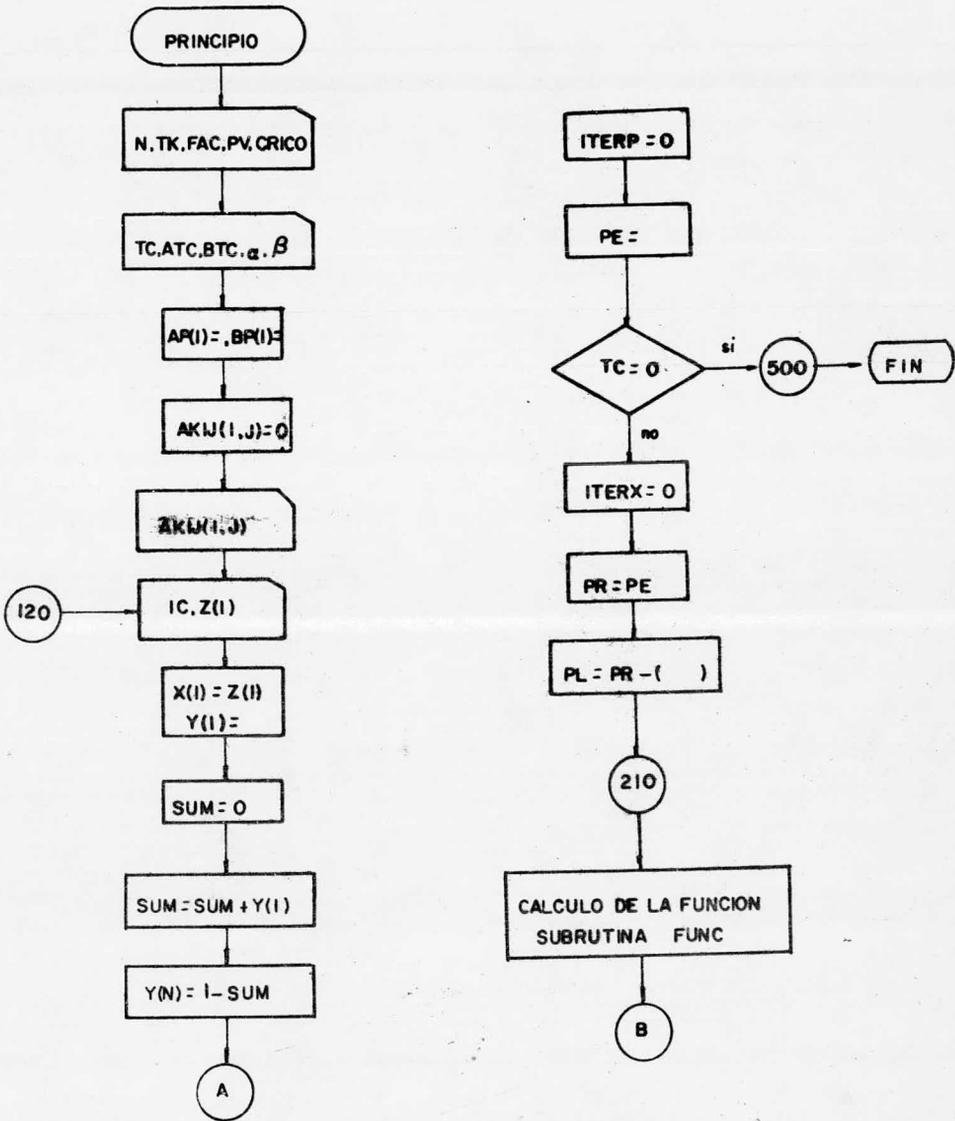
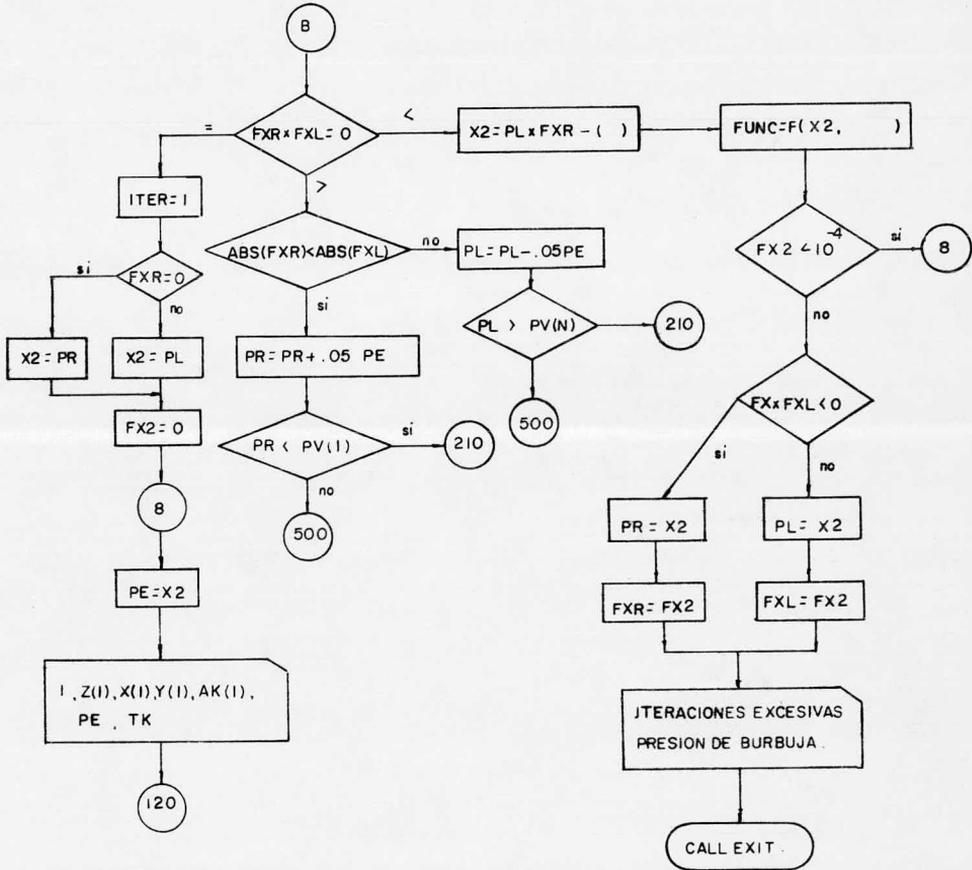


FIG. 3.7 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROGRAMA PRINCIPAL PRESION DE BURBUJA



CONT. FIG. 3.7

3.5 COMPARACION DE RESULTADOS

Para el estudio de la confiabilidad de la ecuación, se intentó reproducir los resultados reportados por los autores para los diagramas de presión vs. composición a temperatura constante de los sistemas N_2 -Ar ($100^\circ K$), Etileno-propano ($273.06^\circ K$) y Etano-propileno ($266.94^\circ K$), teniendo como resultado que mediante los parámetros obtenidos con las funcionalidades propuestas por S.G.M. los datos experimentales para el caso de N_2 - Ar (112 100 $^\circ K$) se reproducen con un alto porcentaje de error como puede verse en las figuras (3.8 y 3.9), para el sistema Etano-propileno ($277^\circ K$) el error es menor (3.03%), fig 3.10, sin embargo a ($260^\circ K$) no se reproducen presiones dentro del intervalo de componentes puros para todas composiciones de etano, como muestra la tabla (3.2), éste es el mismo caso del sistema Etileno-propano ($273^\circ K$) (tabla 3.3) mientras que a ($198^\circ K$) se reproduce completamente el diagrama pero con un alto error como se ve en la figura (3.11). En el Apéndice 2 se encuentra el listado del programa implementado para este fin.

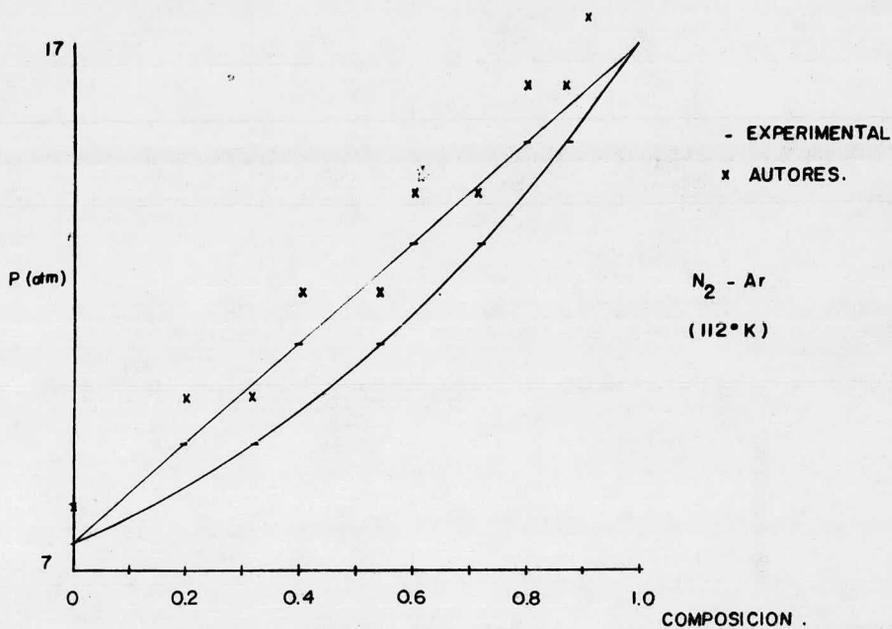


FIG.3.8 EQUILIBRIO LIQ VAP N_2 -Ar

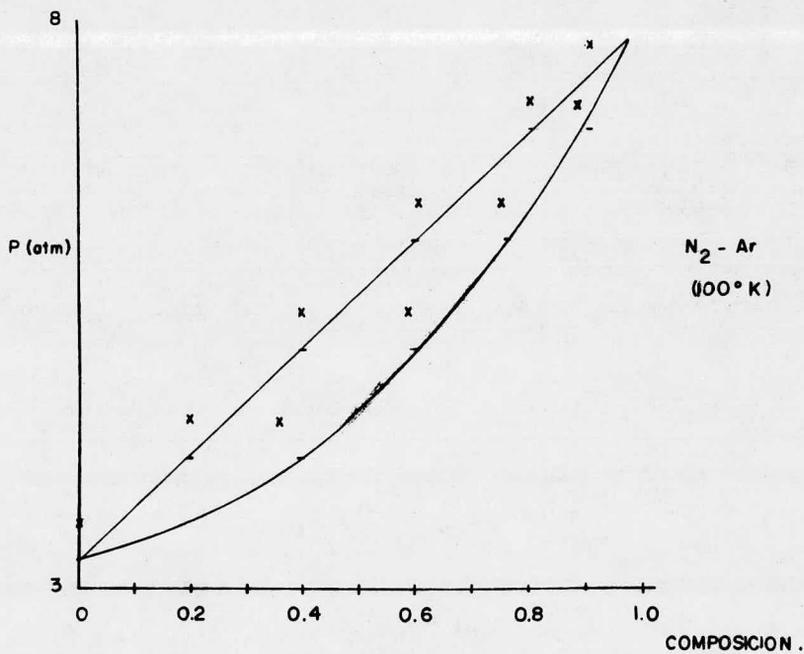


FIG. 3.9 EQUILIBRIO LIQ-VAP. N_2 -Ar

X	P _{exp} (atm)	P _{calc} (atm)	DIF (%)
0.00	3.958	4.004	1.0
0.05	4.650	4.586	2.0
0.10	5.00	5.176	3.0
0.15	5.90	5.77	4.0
0.20	6.45	fuera de límites	—

TABLA 3.2 PRESIONES DE VAPOR EXPERIMENTALES
Y CALCULADAS (ETANO-PROPILENO)
(260 °K)

X	P _{exp} (atm)	P _{calc} (atm)	DIF (%)
0.00	5.417	fuera de límites	—
0.05	6.85	6.184	10.8
0.10	8.125	7.554	7.6
0.15	9.54	8.942	6.7
0.20	11.04	10.362	7.0
0.25	12.40	fuera de límites	—
0.30	13.96	13.236	5.0
0.35	14.73	fuera de límites	—

TABLA 3.3 PRESIONES DE VAPOR EXPERIMENTALES
Y CALCULADAS (ETILENO-PROPANO)
(273 °K)

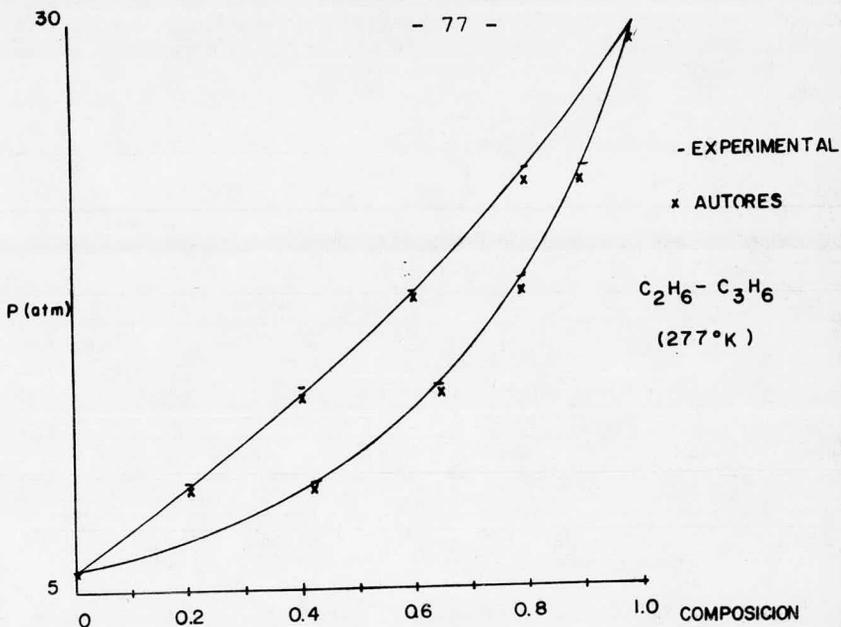


FIG. 3.10 EQUILIBRIO LIQ VAP $C_2H_6 - C_3H_6$

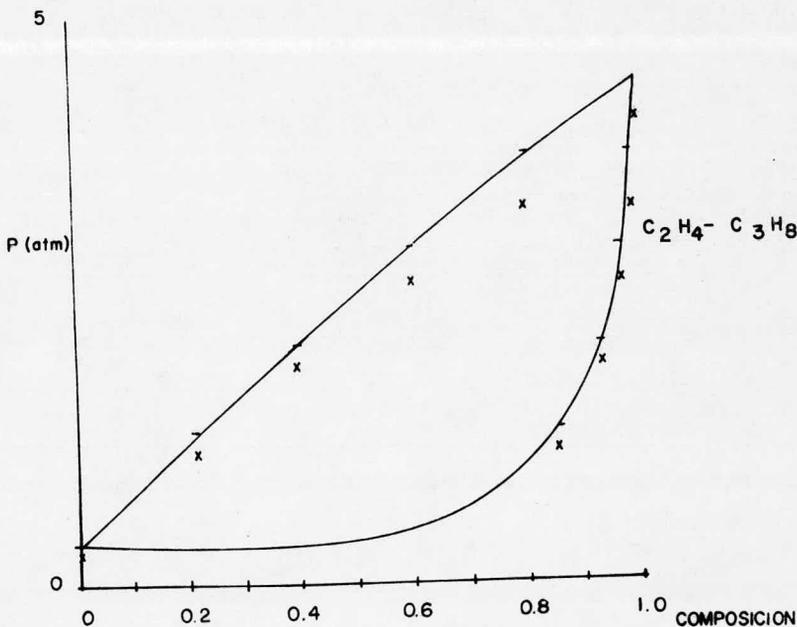


FIG. 3.11 EQUILIBRIO LIQ VAP $C_2H_4 - C_3H_8$

3.6 CONCLUSIONES SOBRE LOS PARAMETROS.

Del análisis de resultados se vió la necesidad de nuevos parámetros con los que se reprodujera el -- equilibrio, para lo cual se hizo un análisis de la influencia de los parámetros (autores, ajuste volumétrico y ajuste vol-equilibrio (tabla 3.4) en la reproducción de las propiedades volumétricas en la condición de igualdad de fugacidades y en los diagramas de presión vs. composición, esto fue hecho únicamente en los sistemas N_2 -Ar 112°K y N_2 -Ar 100°K (tabla 3.5) debido a la falta de datos PVT en saturación -- para los componentes de los otros sistemas tratados por los autores.

La desviación obtenida en el volumen no -- explica la discrepancia en la reproducción de los diagramas de presión vs. composición con los parámetros de los auto-- res ya que como se ve en la tabla (3.6), la magnitud de és-

	T (°K)	a (atm ^{1/2} /mol ²)	b (l/mol)
ARGON			
Autores .	112	1.8372323	0.033197099
	100	1.9867023	0.0354310671
Ajuste Volumétrico	112	1.6826699	0.0311067067
	100	1.7782789	0.033050323
Ajuste Vol-Eq.	112	1.8544726	0.032904126
	100	1.9958464	0.035040986
NITROGENO			
Autores	112	1.6038368	0.03489010
	100	1.7768939	0.03822210
Ajuste Volumétrico	112	1.5494099	0.03345886
	100	1.6522802	0.03597683
Ajuste Vol-Eq.	112	1.630622	0.03474566
	100	1.8042671	0.03799489

TABLA 3.4 DIFERENTES PARAMETROS PARA N₂ y Ar



COMPONENTE	T (°K)	p (atm)	v _l (l/mol)	v _v (l/mol)
ARGON	112	7.49269	0.03265338	1.0570981
	100	3.20974	0.03045605	2.3614758
NITROGENO	112	16.42857	0.04650464	0.3877427
	100	7.68707	0.04068063	0.8770996

TABLA 3.5 DATOS P.V.T EN SATURACION N₂ y Ar.

	T (°K)	v _l calc.	DIF (%)	v _v calc.	DIF (%)
ARGON					
Autores.	112	0.0337265	3.18	1.03777	1.83
	100	0.0312687	2.67	2.33500	1.12
Ajuste Vol.	112	0.0326532	—	1.057098	—
	100	0.0304561	—	2.3614758	—
Ajuste Vol-Eq.	112	0.0326653	—	1.057098	—
	100	0.0304551	0.03	2.3614758	—
NITROGENO					
Autores.	112	0.049335	6.09	0.3797	2.07
	100	0.042285	3.94	0.8600	1.95
Ajuste Vol.	112	0.046508	0.006	0.03878	0.014
	100	0.040681	—	0.87709	—
Ajuste Vol-Eq.	112	0.046405	0.2	0.37235	3.97
	100	0.040683	0.02	0.87710	—

TABLA 3.6 DESVIACION EN EL VOLUMEN CON DIFERENTES PARAMETROS

ta no es muy grande, sin embargo, en los coeficientes de - fugacidad obtenidos con los volúmenes calculados se observa un alto porcentaje de error (tabla 3.7) lo cual si --- afecta directamente en el cálculo de la composición en el equilibrio definida por:

$$y_i = \frac{k_i}{x_i} \quad (3.28)$$

en donde

$$k_i = \frac{\phi_{il}}{\phi_{iv}} \quad (3.29)$$

para componente puro

$$\phi_{il} = \phi_{iv} \quad (3.30)$$

De donde como puede verse en la tabla (3.7)- los parámetros ajustados con vol-equilibrio para componente puro son los que mejor reproducen la condición de equilibrio ($\phi_{il} = \phi_{iv}$) que al ser aplicados a mezclas la precisión en la reproducción de las presiones de vapor y burbuja es mayor que con los parámetros de los autores esto puede observarse en las figuras (3.12. 3.13).

En el planteamiento de implementación de la ecuación de estado S.G.M. para la obtención de datos termodinámicos en la separación de los butanos se observó -- que aunque con los parámetros ajustados se mejora la reproducción del equilibrio la necesidad de parámetros a dife--

	T(°K)	COEF FUG LIQ	COEF FUG VAP	DIF (%)
ARGON				
Autores .	112	0.911391	0.865855	5.26
	100	1.082909	0.0911116	18.60
Ajuste Vol.	112	1.064581	0.08777	17.60
	100	1.286475	0.92867	28.10
Ajuste Vol-Eq.	112	0.864504	0.85552	1.04
	100	0.909938	0.909938	—
NITROGENO				
Autores .	112	0.819126	0.751519	8.25
	100	0.945647	0.823608	14.47
Ajuste Vol.	112	0.796422	0.765539	4.03
	100	0.97596	0.84763	13.15
Ajuste Vol-Eq.	112	0.740539	0.740478	0.08
	100	0.818799	0.8181695	0.07

TABLA 3.7 DESVIACION DEL COEFICIENTE DE FUGACIDAD CON
DIFERENTES PARAMETROS Y VOLUMENES CALCULADOS .

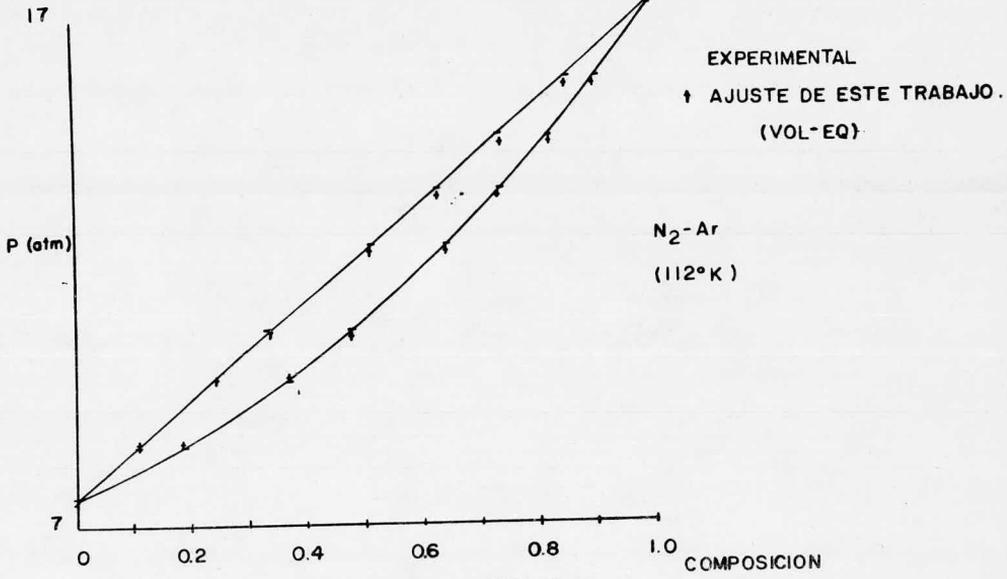


FIG. 3.12 EQUILIBRIO LIQ-VAP N_2 -Ar

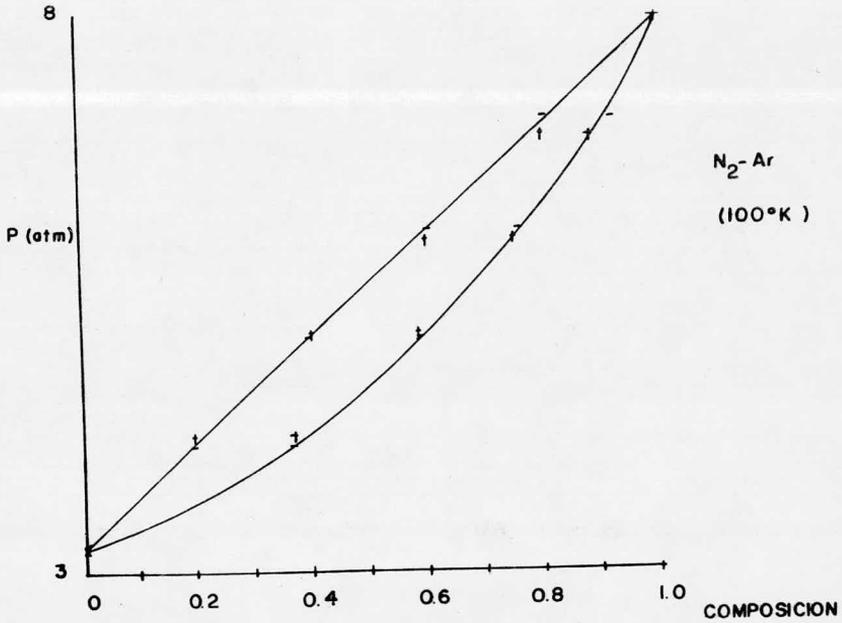


FIG. 3.13 EQUILIBRIO LIQ VAP N_2 -Ar

rentes condiciones de temperatura en los cálculos de destilación requeriría del ajuste de parámetros a cada temperatura, resultando impráctico por el tiempo de máquina y cantidad de datos requeridos o la escasez de los mismos. Por lo cual se pensó en una modificación a las funcionalidades $a(T)$ y $b(T)$, para este fin se recalcularon los parámetros en las condiciones críticas (*) sin embargo, los parámetros obtenidos con las expresiones originales y los nuevos parámetros $a(T_c)$ y $b(T_c)$ (Tabla 3.9) se reprodujo la volumetría con mayor error que con los parámetros de los autores; esto puede verse en la Tabla (3.10), por lo que se propone hacer una nueva determinación de las funcionalidades para un trabajo posterior.

(*) El desarrollo se encuentra en el Apéndice 3 y la Tabla (3.8) muestra los parámetros $a(T_c)$ y $b(T_c)$.

COMPONENTE	Pc atm	Tc (°K)	a(Tc)	b (Tc)
METANO .	45.40	190.40	2.4838549	0.036137352
ETANO .	48.20	305.40	6.0192064	0.054596806
PROPANO .	41.90	369.80	10.1523830	0.076049807
BUTANO .	37.50	425.20	14.9969670	0.097702849
ISOBUTANO .	36.00	408.10	14.3905990	0.097680828
PENTANO .	33.30	469.60	20.5996640	0.121514770
ISOPENTANO .	33.40	460.40	19.7411460	0.118777470
HEXANO .	29.30	507.40	27.332635	0.14922036
HEPTANO .	27.00	540.20	33.6196810	0.172399520
OCTANO .	24.50	568.80	41.077244	0.2000509
PROPILENO .	45.60	225.40	3.4657016	0.042592615
ETILENO .	49.70	282.40	4.9913865	0.048961368
ACETILENO .	60.60	308.30	4.878908	0.043837536
BENCENO .	48.30	353.30	8.0387466	0.063029191
CICLOHEXANO .	40.20	553.40	23.697387	0.118620120
ARGON .	48.10	150.80	1.4436264	0.02701478
NITROGENO .	33.50	126.20	1.4788431	0.03246084
CO	34.50	132.90	1.5924986	0.033193353
CO ₂	72.80	304.20	3.9539870	0.03600585
CCl ₄	45.00	556.40	21.3998110	0.10654175

TABLA 3.8 VALORES DE LAS CONSTANTES A Y B DE LA ECUACION
DE ESTADO SANTIS GIRONI MARRELLI EN EL PUNTO CRITICO

	T(°K)	a	b
ARGON			
Autores .	112	1.8372323	0.033197099
	100	1.9867023	0.035431067
Con parametros cri- ticos modificados .	112	1.8585960	0.03451290
	100	2.0096580	0.03683191
NITROGENO			
Autores .	112	1.6038368	0.0348901
	100	1.7780719	0.0382639
Con parametros cri- ticos modificados .	112	1.6686148	0.0365833
	100	1.8478492	0.0400671

TABLA 3.9 VALORES DE LOS PARAMETROS A y B DE LA ECUACION
S.G.M CON A(Tc) y B(Tc) MODIFICADOS .

	T(°K)	v_l calc .	DIF (%)	v_v calc	DIF (%)
ARGON					
	112	0.036411	11.5	1.035	1.9
	100	0.038433	26.2	2.673	13.2
NITROGENO					
	112	0.05265	16.5	0.37	4.6
	100	0.04486	10.3	0.85	3.1

TABLA 3.10 DESVIACION EN EL VOLUMEN CON PARAMETROS RECALCULADOS .

3.7 DIFICULTAD EN EL USO DE LA ECUACION.

En las secciones anteriores se menciona el tratamiento volumétrico de la ecuación ya que es necesario, tanto para el ajuste de parámetros como para la descripción del equilibrio. Debido a que la ecuación de estado S.G.M. es de 5°orden en la densidad no es posible resolverla analíticamente se recurre a métodos numéricos para su solución.

Inicialmente se empleó el método desarrollado por Cooper y Goldfrank (15) que supone conocer los valores de presión y temperatura a los que se desea calcular la densidad. Para la fase vapor se toma un valor de cero como estimación inicial y para la fase líquida un valor alto, en el caso de la ecuación de S.G.M., se tiene:

$$z h_3 = \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} \quad (3.31)$$

entonces

$$0 \leq y < 1 \quad (3.32)$$

en donde:

$$y = \frac{b\rho}{4} \quad (3.33)$$

por lo tanto:

$$0 \leq \rho \leq \frac{4}{b} \quad (3.34)$$

Si el valor del parámetro (b), es muy pequeño, como es el caso del N_2 , Ar, n-butano, buteno, butadieno, Tablas --- 3.11, 3.12, 3.13, 3.14, 3.15, el límite superior de la densidad toma valores demasiado grandes que están muy alejados de la solución, por lo que para encontrar un valor inicial-adeecuado, se hicieron cálculos de la variación de la presión con la densidad y encontrar los cambios de signo, los resultados se encuentran en la Tabla (3.6) en donde se ve que un valor menor del 50% del máximo puede ser tomado como estimación inicial para la densidad del líquido.

Sin embargo, se obserbó que con éste método iterativo-la solución se alcanza con lentitud, por lo que se implemen-mentó el método Régula-Falsi, en el cual la convergencia se logra rápidamente, en este método se requieren para cada fa-se dos estimaciones iniciales que varían aumentando el in-tervalo para encontrar la raiz, para la fase vapor se toman los valores de cero y de la densidad ideal como límites del primer intervalo, y para el líquido $DR = 0.5(b/4)$ y $DL = 0.05(DR)$.

Para ver la influencia de los parámetros en la determi-nación del volumen, la tabla (3.6) fue generada con un pro-grama para reproducir la presión experimental modificando - el volumen, en este estudio aparte de los resultados espera

T(°K)	P (atm)	v_l (l/mol)	v_v (l/mol)	a (atm l/mol)	b (l/mol)
100.0	7.687	0.040680631	0.8770996	1.80267	0.03799489
111.11	15.435	0.045822551	0.04171251	1.646273	0.03505656
66.67	0.227	0.032792856	23.715793	2.350505	0.0467766
72.22	0.521	0.033702311	11.0551280	2.245585	0.04521535
77.78	1.052	0.03473419	5.7977769	2.1475609	0.0437156
83.33	1.918	0.03590599	3.3212605	2.055045	0.0422541
88.89	3.233	0.03725269	2.0357805	1.967868	0.04082566
97.78	6.567	0.0398936	1.026460	1.835962	0.0385599
105.56	11.075	0.0429367	0.6014647	1.725599	0.0365532
116.67	20.905	0.0498277	0.2871779	1.562500	0.0334429

TABLA 3.11 PARAMETROS DE AJUSTE DE VOL-EQ (Ar)

T(°K)	P(atm)	v (l/mol)	v (l/mol)	a (atm l/mol)	b (l/mol)
83.80	0.68	0.02823853	9.8664087	2.2117420	0.0380893
84.0	0.69	0.02826184	9.659969	2.288634	0.0380499
85.0	0.77	0.02837982	8.7045079	2.1945552	0.0378535
100.0	3.21	0.0304560	2.3614758	1.995862	0.0350409
110.0	6.59	0.0322198	1.1964127	1.876234	0.033236
115.0	9.01	0.0332618	0.8831971	1.8119186	0.0323401
120.0	11.99	0.0344502	0.663266	1.7633716	0.0314426
125.0	15.64	0.0358347	0.5041415	1.7081578	0.0305373
135.0	25.19	0.0395828	0.294852	1.595565	0.028659
140.0	31.29	0.0424002	0.222651	1.534421	0.027643

TABLA 3.12 PARAMETROS DE AJUSTE DE VOL-EQ (N₂)

T (°K)	P (atm)	v_l (l/mol)	v_v (l/mol)	a (atm ² /mol ²)	b (l/mol)
305.05	5.102	0.1074714	4.535313	19.224453	0.11314472
336.49	6.803	0.11054921	3.522576	18.767924	0.1108964
345.66	8.503	0.11327766	2.790964	18.165941	0.1085939
353.88	10.204	0.11603150	2.296361	17.683152	0.10650608
361.22	11.905	0.11884339	1.929922	17.243324	0.10459671
367.99	13.605	0.1217337	1.664837	16.902835	0.10304028
373.99	15.306	0.1245107	1.468927	16.633547	0.10176487
379.44	17.007	0.1273081	1.295805	16.3115060	0.10027882
384.72	18.707	0.1303703	1.1445575	15.988576	0.09877858
389.38	20.408	0.1334398	1.030757	15.742499	0.097611705

TABLA 3.13 PARAMETROS DE VOL-EQ (N-BUTANO)

T (°K)	P (atm)	v_l (l/mol)	v_v (l/mol)	a (atm ² /mol ²)	b (l/mol)
329.10	6.80	0.1036346	3.377489	17.331427	0.10455212
346.49	10.20	0.1090036	2.247497	16.496871	0.10089572
359.83	13.65	0.11381077	1.660027	15.824106	0.09779132
371.12	17.01	0.11849301	1.2998026	15.280822	0.09512019
380.38	20.41	0.1234251	1.050081	14.782041	0.0927255
389.27	23.81	0.1290438	0.8640379	14.363965	0.09060325
396.94	27.21	0.135786	0.7154533	13.952314	0.08861986
403.88	30.61	0.144339	0.5899680	13.535147	0.08661986
410.16	34.01	0.1557641	0.4788418	13.078047	0.08446197
415.99	37.42	0.1739313	0.37146136	—	—

TABLA 3.14 PARAMETROS DE VOL-EQ (BUTENO)

T (°K)	P (atm)	v_l (l/mol)	v_v (l/mol)	a (atm ² /mol ²)	b (l/mol)
330.94	6.83	0.09478642	3.7412137	16.921366	0.09876639
348.16	10.20	0.09933462	2.2727536	15.651278	0.09387288
361.49	13.55	0.10357895	1.683883	15.046022	0.09118409
373.16	17.10	0.10804284	1.301996	14.516835	0.08876273
390.94	23.79	0.11706487	0.875201	13.685041	0.08484837
398.72	27.29	0.12250112	0.727646	13.294032	0.08298242
330.38	6.733	0.0956513	3.45961	16.513195	0.0982345
3315	6.92	0.094918	3.36709	16.421611	0.0971626
3476	10.07	0.09917	2.30213	15.677541	0.09398775
348.7	10.33	0.099497	2.24405	15.625864	0.09376171

TABLA 3.15 PARAMETROS DE VOL-EQ (BUTADIENO)

NITROGENO	T = 112 °K	T = 100 °K
	b = 0.0348901 l/mol	b = 0.038222097 l/mol
ρ	P (atm)	P (atm)
	16.428571 *	7.6870748*
4/b \approx 110		
75		
50	1.75×10^3	1.89×10^3
30	14.86	
20	-6.49	-4.73
10	-8.09	-2.79
1.0	7.72	6.58
0.5	4.22	3.68

TABLA 3.16 VARIACION DE LA PRESION CON LA DENSIDAD .

* Experimental

ARGON			
T = 100°K			
v_1 (l/mol)	P (atm)	v_v (l/mol)	P (atm)
0.03045605 *	3.2097 *	2.3614758 *	3.2097 *
*	233	x	3.59
0.03	260	2.36	3.60
0.033	120	2.4	3.58
0.04	-13.7	2.6	3.29
0.037	23	2.9	2.97
0.038	8.8	2.65	3.23
0.039	-3	2.67	3.21
0.0385	2.3		
0.0383	4		
0.0384	3.6		
0.03845	2.9		
0.03843	3.2075		

TABLA 3.17 SENSIBILIDAD DE LA ECUACION S G M. CON EL VOLUMEN.

* Experimental

dos antes mencionados (sec. 3.5) se vió la sencibilidad de-
de la ecuación, esto es, muy pequeños cambios en el valor -
den volumen producen grandes variaciones en la presión, por
ejemplo: para el Argón (100 K) a un volumen de líquido de -
0.03 l/mol de corresponde un valor de presión de 260 atm, -
mientras que para $v_1 = 0.4$ l/mol ; $P = -13.7$ atm. En la fa-
se vapor las variaciones en la presión no son del mismo or-
den, ésto puede verse en la Tabla (3.14)

C A P I T U L O I V

DISCUSION Y CONCLUSIONES

En base a los diferentes análisis efectuados en los capítulos precedentes pueden hacerse las siguientes observaciones para los cálculos de balance de materia y energía en el diseño de equipo, y de los datos necesarios, que pueden ser obtenidos mediante diferentes métodos (Cap. II) - de los cuales fue seleccionado el método de ecuaciones de estado para todo el intervalo de densidades tratando la ecuación de Santis-Gironi-Marrelli.

- 1) La descripción del equilibrio mediante la ecuación de S.G.M., como proponen los autores, trata el comportamiento termodinámico (desviaciones con respecto a la idealidad) de las fases líquida y vapor mediante una expresión única, esto puede considerarse como una ventaja ya que no hay discordancia en la predicción en ninguna zona del intervalo de densidades.
- 2) Durante el desarrollo del presente trabajo, se pudo apreciar que la ecuación adolece en las bases teóricas,

no solamente por el término de atracción que es completamente empírico sino por las funcionalidades de los parámetros con la temperatura que fueron propuestas en base a los parámetros a las condiciones críticas (lo cual carece de información en el artículo original). -- Esto se refleja en la discrepancia que hay entre los parámetros ajustados con los obtenidos con dichas funciones y por lo tanto en los resultados predichos en este trabajo con los reportados por los autores.

- 3) Sin embargo, a pesar de ello, mediante los parámetros ajustados en este estudio, la descripción que se obtiene con la ecuación S.G.M., es bastante buena, teniendo para el comportamiento volumétrico una desviación menor del 0.2% y para la desviación del equilibrio (tomando como criterio la igualdad de fugacidades en ambas fases) un error del orden de 2.5%.
- 4) La aplicación directa de la ecuación de estado en el diseño del proceso de destilación extractiva no es recomendable debido a que para obtener una buena descripción del equilibrio sería necesaria una gran cantidad de datos de saturación (para el ajuste de parámetros) por el tipo de métodos de cálculo (iterativo) en el ---

equipo, por ello se propone una modificación a la ecuación en las funcionalidades de los parámetros con la temperatura.

- 5) Otro tipo de modificación que se vislumbra en la ecuación de estado, es con respecto a las reglas de mezcla ya que las usadas en este trabajo son las originales de Redlich-Kwong y por otro lado existe la modificación propuesta por Barnés (54).

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

1. API 44. Selected values of properties of Hydrocarbons - and related compounds. Ap 30 vol A61 (Butane), vol A62- (Isobutane).
2. Balzhier R., Samuels M., Eliassen. J. of Chemical --- Engineering Thermodynamics. Prentice Hall. Inc. (1972)
3. Bannister R., Buck. Butadiene recovery via Extractive Distillation. Chem. Eng. Prog. 65(9), 65 (1969).
4. Barner H. E. API. may 10 (1966).
5. Beattie and Bridgeman. J. Am. Chem. Soc. 49, 1665 (19 27).
6. Benedict M., Webb G., Rubin., An empirical equation for thermodynamic properties of Light Hydrocarbons and their Mixtures. part I J. of Phys. 8, 334 (1940).
7. Berg: L. Selecting the agent for Distillation. Chem. - Eng. Prog. 65(9) 52 (1969).
8. Bretsnajder S., Prediction of Transport and other Physical Properties of Fluids. Pergamon Press (1971).

9. Buell C. K., Boatright R. Furfural Extractive Distillation. Ind. Eng. Chem. 39(6), 695 (1945).
10. Carlson H. C., Colburn. A. P. Ind. Eng. Chem. 34, 581- (1942).
11. Carnahan N., Starling K. Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres. The J. of Chem. Phys. 51(2), 15 jul (1969).
12. Ibid. Analytical Equation for Rigid Spheres. Physical Review. I(6), 1672 (1970).
13. Ibid. Intermolecular Repulsions and the Equation of -- State of Fluids. AIChE 18(4), 1184 (1972).
14. Coogler W. Butadiene from Special Distillation. Hydrocarbon Proc. 46(5), 167 (1967).
15. Cooper H. W., Goldfrank I. C. Hydrocarbon Proc. 46 -- (12), 144 (1967).
16. Chao K. C., Seader . A General Correlation of Vapor-Liquid Equilibria in Hydrocarbon Mixtures AIChE. J. 7(4) 598(1961).
17. Chueh D. L. Prausnitz. AIChE. J. 13(6), 1107 (1967).

18. Davis G., Makin E. Solvent Effects on Phase Equilibrium of C₄ Hydrocarbons-Solvent Systems. I & Eng. Process -- Design and Dev. 8(4), 588 (1969).
19. Ibid. Refining Petroleum for Chemicals. Jan 12 1970.
20. Deal G. H., Evans H., Papadopoulos. A Better Way to --- Extract Aromatics. Petroleum Refiner. 38(9). 185 (1959)
21. Ellwood. New Solvent Make Debut in Butadiene Recovery - 107 Process Flowsheets. Chem. Eng. Mc. Graw-Hill (5).
22. Evans H., Sarno. Acetonitrile as an Distillation Sol -- vent. Petroleum Congress 7th World 5, 259.
23. Fuller G. G. A modified Redlich-Kwong-Soave Equation of State capable.
24. Garner G. B. Ellis. Applicability of Vapour-Liquid Equilibrium Relationships to Extractive Distillation. Trans. - Ind. Chem. Engrs. 29, 45 (1951).
25. Gerster J., Tokuro. Plant Performance of 13 ft Diameter - Extractive Distillation Column. AIChE 1(4), 536 (1955).

26. Getman F., Daniels F. Tratado Moderno de Fisicoquímica
John Wiley & Sons. Inc. (1950).
27. Gray R., Rent N. A Modified Redlich-Kwong Equation of State. AIChE. 16(6), 991 (1970).
28. Guggenheim E. A. Applications of Statistical Mechanical
University Press. (1966).
29. Ibid. The New Equation of State of Longuet-Higgins and Widom. nov, (1964).
30. Hachmulth K., Hanson. Vapor Presures of Twelve Four-Carbon-Atom Hydrocarbons. AIChE. 975.
31. Hala. E., Pick J. Vapour-Liquid Equilibrium. Pergamon Press (1958).
32. Happel J. and Cornerl. Extractive Distillation-Separation of C₄ Hydrocarbons using Furfural. AIChE 189.
33. Hilderbrand J. H., Scott. The Solubility of Nonelectrolytes. Reinhold. New York. (1950).
34. Holmes M., Van Winkle. Prediction of Ternary Vapor-Liquid Equilibrium from binary Data. Ind Eng. Chem. 62(1) 21 (1970).

35. Hougen O., Watson K., Ragatz R. Chemical Process Principles. (II). John Wiley & Sons. Inc New York (1969).
36. Null H. Phase Equilibrium in Process Design. John Wiley & Sons. Inc. (1970).
37. Karr. A., Browsers. Chem Eng News. 28, 792 (1950).
38. Kay W. B. Pressure-Volume-Temperature Relation for n-butane. Ind. Eng. Chem. 32(3),558 (1940).
39. Laurence D., Switt G. Vapor-Liquid Equilibria in the three Binary and ternary Systems composed of n-butane, butene-1 and Butadiene 1-3. J of Chem. Eng. Data. 19(1), 61 (1974).
40. Longuet-Higgins and Widom. A Rigid Sphere Model for Melting of Argon. Ap. (1964).
41. Meyers C., Cragoe C., Mueller E. Table and Molliere Chart of the Thermodynamic Properties of 1-3 Butadiene. NBS Research. Paper RPI844, 39, dec. (1947).
42. Modell M., Reid R. Thermodynamics and Its Applications. Prentice Hall. Inc. (1974).
43. Morrison and Boyd. Organic Chemistry. 3th Edition. Allyn and Bacon. Inc. (1973).

44. Olds. Sage Reamer Lacely. Phase Equilibria in Hydrocarbon System (Volumetric Behavior of N-Butane). Ind. Eng. Chem.-36(3), 282(1944).
45. Ibid. Volumetric Behavior of 1-Butene. Ind. Eng. Chem. 38-(3), 301(1946).
46. Peng. D. Robinson D. A New Two-Constant Equation of State Ind. Eng. Chem. Fundam. 15(1), 59(1976).
47. Pierrotti G.T. Deal Derr. Ind. Eng. Chem. 51, 95(1959).
48. Prausnitz J.M. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase --- Equilibria. Prentice-Hall Inc. (1969).
49. Rakesh K. Kuchhal and Mallik. Studies on β -Alkoxy Propio nitriles as Solvents for Extractive Distillation. J. Appl. Chem. Biotechnol 26, 67(1976).
50. Rawat, Mallik, Gulaty. Study of Solvents for Butadiene -- Extraction by Gas Chromatography. J. Appl. Chem. Biotechnol 22, 1001 (1972).
51. Redlich O. Kwong Chem. Rev. 44, 233(1949).
52. Ibid. Ind. Eng. Chem. Fundam. 4, 4369(1965).
53. Redlich O. and A. Dunlop. Chem. Eng. Prog. Symposium 50(69) 95(1963).

54. Reid Prausnitz and Sherwood. The Properties of Gases and Liquids. Mc. Graw-Hill 3a. Edición (1977).
55. Renon H. Prausnitz Local Compositions in Thermodynamic-Excess Functions for Liquid Mixtures. AICHE 14 135(1968)
56. Rivas Orlando. Separation of 1-3-Butadiene from N-Butane and 1-Butene by Superfractionation and Extractive Distillation.
57. Sage B. and Lacey W. System 1-Butene - N-Butane Compositions of Coexisting Phases. Ind. and Eng. Chem. 40(7), -- 1299(1945).
58. Santis R. Gironi F. Marrelli L. Vapour-Liquid Equilibrium from Hard-Sphere Equation of State. Ind. Eng. Chem. Fundam 15(3), 184(1976).
59. Scott R. Meyers C. etal. Thermodynamic Properties of 1-3-Butadiene in the Solid, Liquid and Vapor States NBS. Research paper 1661 35 Jul (1945).
60. Soave G. Chem. Eng. Sci 27 1197 (1972).
61. Starling Kenneth E. Fluid Thermodynamic Properties for -- Light Petroleum Systems. Gulf Publishing Co. (1973).

62. Steele K. Poiling B., Manley D. Vapor Presures for the Sistem 1-Butene, Isobutane and 1-3 Butadiene. J. of -- Chem. Eng Data. 21(4), 399 (1967).
63. Stobaugh R. B. Butadiene: How, Where, Who-Future. Hydrocarbon Proc. 45(6), 141 (1967).
64. Takao S. DMF: Newest Butadiene Solvent. Hydrocarbon - Proc. 45(11) 151 (1967).
65. Tarum R. and Reid Ch. P.V.T Surface and Thermodynamic-Properties of Isobutane. J. of Chem Eng. Data 18(3), - 263(1973).
66. Tassios., Dimitrios. Choosing Solvent for Extractive - Distillation. Chem. Eng. feb, 10, 122 (1969).
67. Thiele., Everett. Equation of State for Hard-Spheres.- J. of Chem. Phys. 39(2), 474 (1963).
68. Torres P. R. Equilibrio Líquido-Vapor en procesos de - Separación. Revista I.M.P. I (1974).
69. Van Laar J. J. Phys. Chem. 185, 35 (1929).
70. Wilson G. M. Advan. Cryog. Eng. 9, 169 (1964).
71. Ibid. Advan. Cryog Eng. 11, 492 (1965).

72. White R., Drickner., Brown. Trans. AIChE. 41, 555 (1945)
73. Whitby., Davis., Dunbrook. Synthetic Rubber. John Wiley & Sons. Inc. New York. (1954).
74. Wohl K. Trans. AIChE 42, 215 (1946).
75. Yaws C. Physical and Thermodynamic Properties. "Butadiene, Isoprene and Chloroprene". Chem Eng. march 1, 107 -- (1976).
76. Yoshimura. How to make cheaper Butadiene by new Extractive Distillation. Chem. Eng. may 9, 134 (1966)'

APENDICE I

DESARROLLO MATEMATICO PARA LA OBTENCION DE LA EXPRESION DE LA FUGACIDAD DE COMPONENTE I EN LA MEZCLA .

$$RT \ln \phi_i = \int_V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq i} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z \quad (1)$$

$$z = \frac{1 + 4 + 4^2 - 4^3}{(1 - 4)^3} - \frac{a}{RT(v + b)} \quad (2)$$

$$4 = b/4v \quad (3)$$

$$a = \sum_i \sum_j a_{ij}(T) \xi_i \xi_j \quad (4)$$

$$b = \sum_i b_i(T) \xi_i \quad (5)$$

$$z = \frac{Pv}{RT} = \frac{Pv}{n_T RT} \rightarrow P \cdot n_T z = \frac{PT}{V} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial n_j} \right)_{T, V, n_j \neq i} &= \frac{PT}{V} \left[z \frac{\partial n_T}{\partial n_i} + n_T \frac{\partial z}{\partial n_i} \right] = \\ &= z \frac{PT}{V} + \frac{PT}{V} n_T \frac{\partial z}{\partial n_i} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial z}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\frac{1 + 4 + 4^2 - 4^3}{(1 - 4)^3} - \frac{a n_T}{RT(V + b n_T)} \right]$$

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left[\frac{1 + 4 + 4^2 - 4^3}{(1 - 4)^3} \right] - \frac{1}{RT} \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\frac{a n_T}{V + b n_T} \right]$$

$$\frac{\partial z}{\partial n_i} = \frac{(1 - 4)^3 \frac{\partial}{\partial n_i} (1 + 4 + 4^2 - 4^3) - (1 + 4 + 4^2 - 4^3) \frac{\partial}{\partial n_i} (1 - 4)^3}{(1 - 4)^6}$$

$$\frac{(V + b n_T) \frac{\partial}{\partial n_i} a n_T - a n_T \frac{\partial}{\partial n_i} (V + b n_T)}{RT} \quad (7)$$

$$\frac{\partial}{\partial n_i} (1 + 4 + 4^2 - 4^3) = \frac{\partial}{\partial n_i} (1 + 24 - 34^2)$$

$$\frac{\partial}{\partial n_i} (1-y)^3 = 3(1-y)^2 \left(-\frac{\partial y}{\partial n_i}\right)$$

$$y = b/4V \tag{3}$$

$$y = \frac{n_T b}{4V} = \frac{(n_1 + n_2 + \dots + n_s) b}{4V}$$

$$\frac{\partial y}{\partial n_i} = \frac{n_T}{4V} \frac{\partial b}{\partial n_i} + \frac{b}{4V}$$

$$b = \sum_{j=1}^s b_j \xi_j \tag{5}$$

$$\frac{\partial b}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \sum_j b_j \frac{n_j}{n_1 + n_2 + \dots + n_s}$$

$$= \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\frac{1}{n_T} \sum_j b_j n_j \right]$$

$$= \frac{n_T b_i - \sum_j b_j n_j}{n_T^2}$$

$$= \frac{b_i}{n_T} - \frac{1}{n_T} \sum_j b_j \xi_j$$

$$\frac{\partial b}{\partial n_i} = \frac{b_i - b}{n_T}$$

$$\frac{\partial y}{\partial n_i} = \frac{n_T}{4V} \frac{b_i - b}{n_T} + \frac{b}{4V}$$

$$\frac{\partial y}{\partial n_i} = \frac{b_i}{4V}$$

$$\frac{\partial}{\partial n_i} (1+y+y^2-y^3) = (1+2y-3y^2) \frac{b_i}{4V} \tag{8}$$

$$\frac{\partial}{\partial n_i} (1-y)^3 = -3(1-y)^2 \frac{b_i}{4V} \tag{9}$$

$$a = \sum_j \sum_k a_{jk} \frac{n_j n_k}{(n_1 + n_2 + \dots + n_s)^2}$$

$$a n_T = \frac{1}{n_T} \sum_j \sum_k a_{jk} n_j n_k$$

$$\frac{z(4q+1) \Delta z}{(4q+1)z - (z^2 + e^{-1})}$$

$$- \frac{\Delta z (h-1) \epsilon (h-2+4h+1) + \Delta z (zh^2 - h^2 + 1) \epsilon (h-1)}{q(h-1)} = \frac{4q}{z^2}$$

$$!q = \frac{4q}{4q^2}$$

$$!u !q \sum^r = 4q$$

$$\frac{4}{!u} !q \sum^r = q$$

$$\frac{4q}{4q^2} = \frac{4q}{(4q+1)^2}$$

(01)

$$\sum^r z + e^{-1} = \frac{4q}{4q^2}$$

$$!e !u \sum^r z \frac{4}{!} + e^{-1} = \frac{4q}{4q^2}$$

$$!e = !e$$

$$!u !e \sum^r + !e !u \sum^r \frac{4}{!} + e^{-1} = \frac{4q}{4q^2}$$

$$\frac{4q}{!u} !u !e \sum^r \sum^r + \frac{4q}{!u !e} !u \sum^r \frac{4}{!} + e^{-1} =$$

$$\left[\frac{4q}{!u} (!u !e \sum^r) + \frac{4q}{!u !e} e !u \sum^r \frac{4}{!} + e^{-1} =$$

$$\frac{4q}{!u !e \sum^r} !e \sum^r \frac{4}{!} + e^{-1} =$$

$$\frac{4q}{!u !e \sum^r} \frac{4}{!} + e^{-1} =$$

$$\frac{4q}{!u !e \sum^r} \frac{4q}{!} + \left(\frac{4q}{!u !e} \right) !u !e \sum^r \sum^r =$$

$$!u !e \sum^r \sum^r \frac{4q}{!} \frac{4}{!} + \frac{4q}{\left(\frac{4}{!} \right) e} !u !e \sum^r \sum^r = \frac{4q}{!u !e}$$

$$\frac{\partial z}{\partial n_i} = \frac{b_i}{4V} \frac{(1-4)(1+24-34^2) + 3(1+4+4^2-4^3)}{(1-4)^4} - \frac{1}{RT} \frac{-a + 2 \sum a_{ik} \xi_k}{V + b n_T} - \frac{a n_T b_i}{(V + b n_T)^2}$$

$$\frac{\partial P}{\partial n_i} = \frac{1+4+4^2-4^3}{(1-4)^3} \frac{RT}{V} - \frac{a}{V(V+b)} + \frac{RT n_T}{V} \left[\frac{2b_i}{4V} \frac{2+24-4^2}{(1-4)^4} - \frac{1}{RT} \left(\frac{-a}{V+b n_T} + \frac{2 \sum a_{ik} \xi_k}{V+b n_T} \frac{a n_T b_i}{(V+b n_T)^2} \right) \right]$$

$$\frac{\partial P}{\partial n_i} = \frac{1+4+4^2-4^3}{(1-4)^3} \frac{RT}{V} + \frac{RT n_T}{V} \left[\frac{b_i}{2V} \frac{2+24-4^2}{(1-4)^4} + \frac{2 \sum a_{ik} \xi_k}{V+b n_T} - \frac{a n_T b_i}{(V+b n_T)^2} \right] \quad (12)$$

sustituyendo (12) en (1)

$$RT \ln \phi = RT \int_V^{\infty} \left[\frac{1+4+4^2-4^3}{(1-4)^3} - \frac{(1-4)^3}{(1-4)^3} \right] \frac{dV}{V} + RT n_T \int_V^{\infty} \left[\frac{b_i}{2V} \frac{2+24-4^2}{(1-4)^4} + \frac{2 \sum a_{ik} \xi_k}{V+b n_T} - \frac{a n_T b_i}{(V+b n_T)^2} \right] \frac{dV}{V} - RT \ln z \quad (13)$$

$$\frac{1+4+4^2-4^3}{(1-4)^3} - \frac{(1-4)^3}{(1-4)^3} = \frac{1+4+4^2-4^3-1+34-34^2+4^3}{(1-4)^3} = \frac{44-24^2}{(1-4)^3}$$

$$\int_V^{\infty} \frac{44-24^2}{(1-4)^3} \frac{dV}{V} =$$

$$V = \frac{b n_T}{44}$$

$$dV = -\frac{b n_T}{44} \frac{d4}{4^2}$$

$$\frac{dV}{V} = -\frac{d4}{4}$$

$$\begin{aligned} \int_0^4 \frac{4y - 2y^2}{(1-y)^3} dy &= 2RT \int_0^4 \frac{2y - y^2}{4(1-y)^3} dy \\ &= 2RT \left[\int_0^4 \frac{2 dy}{(1-y)^3} - \int_0^4 \frac{y dy}{(1-y)^3} \right] \\ &= 2RT \left[\frac{2}{(1-y)^2} - \frac{1-2y}{(1-y)^2} \right] \\ &= RT \left[\frac{3-3y}{(1-y)^2} \right]_0^4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_0^4 \frac{4y - 2y^2}{4(1-y)^3} dy &= \left[\frac{3-2y}{(1-y)^2} - 3 \right] \\ &= \frac{3-2y}{(1-y)^2} - \frac{3(1-y)^2}{(1-y)^2} = \frac{3-2y-3+6y-3y^2}{(1-y)^2} \\ &= \frac{4y-3y^2}{(1-y)^2} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\frac{n_T}{V} \frac{b_i}{z} \frac{dy}{b_T} \frac{2+2y-y^2}{(1-y)^4} = \frac{z}{V} \frac{b_i}{b} \frac{y(2+2y-y^2)}{(1-y)^4}$$

$$\begin{aligned} \frac{2b_i}{b} \int_V^{\infty} \frac{y(2+2y-y^2)}{(1-y)^4} \frac{dV}{V} &= -2 \frac{b_i}{b} \int_0^4 \frac{(2+2y-y^2)}{(1-y)^4} dy \\ &= 2 \int_0^y \frac{dy}{(1-y)^4} + 2 \int_0^y \frac{y dy}{(1-y)^4} - \int_0^y \frac{y^2 dy}{(1-y)^4} \end{aligned}$$

$$\psi = 1-y \quad y = 1-\psi \quad dy = -d\psi$$

$$2 \left(-\frac{d\psi}{\psi^4} \right) + 2 \left(\frac{(1-\psi)(-d\psi)}{\psi^4} \right) - \left(\frac{(1-2\psi+\psi^2)(-d\psi)}{\psi^4} \right) =$$

$$\begin{aligned} -2\psi^{-4} d\psi - 2\psi^{-4} d\psi + 2\psi^{-3} d\psi + \psi^{-4} d\psi - 2\psi^{-3} d\psi + \psi^{-2} d\psi = \\ -3\psi^{-4} d\psi + \psi^{-2} d\psi \end{aligned}$$

$$-3 \left(\frac{d\psi^{-3}}{-3} \right) + \left(\frac{d\psi^{-1}}{-1} \right) = \psi^{-3} + \psi^{-1} = \left[\frac{1}{(1-y)^3} - \frac{1}{(1-y)} \right]$$

$$\begin{aligned} 2 \frac{b_i}{b} \int_0^1 \frac{2+2y-y^2}{(1-y)^4} dy &= 2 \frac{b_i}{b} \left[\frac{1}{(1-y)^3} - \frac{1}{(1-y)} \right]_0^1 \\ &= 2 \frac{b_i}{b} \left[\frac{1-(1-y)^2}{(1-y)^3} \right] = \\ &= \frac{b_i}{b} \left[\frac{4y-2y^2}{(1-y)^3} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_v^\infty \frac{n_T}{V} \left[\frac{2 \sum a_{ik} \xi_k}{V + b n_T} - \frac{a n_T b_i}{(V + b n_T)^2} \right] dV &= \\ \int_v^\infty \left[\frac{2 \sum a_{ik} \xi_k n_T}{V(V + b n_T)} - \frac{a n_T^2 b_i}{V(V + b n_T)^2} \right] dV &= \\ 2 \sum_k a_{ik} \xi_k n_T \int_v^\infty \frac{dV}{V(V + b n_T)} = 2 \sum_k a_{ik} \xi_k n_T \left[\frac{1}{b n_T} \ln \frac{V}{V + b n_T} \right]_v^\infty \end{aligned}$$

cuando

$$V \rightarrow \infty \ln \frac{V}{V + b n_T} \rightarrow 0$$

$$2 \sum_k a_{ik} \xi_k n_T \int_v^\infty \frac{dV}{V(V + b n_T)} = 2 \sum_k a_{ik} \xi_k \frac{1}{b} \ln \left(\frac{V}{V + b} \right) \quad (16)$$

$$-a n_T^2 b_i \int_v^\infty \frac{dV}{V(V + b n_T)^2} = \left[\frac{b_i a n_T}{b(V + b n_T)} + \frac{b_i a n_T^2}{b^2 n_T^2} \ln \left(\frac{V}{V + b n_T} \right) \right]_v^\infty$$

cuando

$$V \rightarrow \infty \frac{b_i a n_T}{b(V + b n_T)} \rightarrow 0$$

$$\begin{aligned} -a n_T^2 b_i \int_v^\infty \frac{dV}{V(V + b n_T)^2} &= \frac{b_i a}{b(V + b)} + \frac{b_i a}{b^2} \ln \left(\frac{V}{V + b} \right) \\ &= \frac{-b_i a}{bV + b^2} - \frac{b_i a}{b^2} \ln \left(\frac{V}{V + b} \right) \quad (17) \end{aligned}$$

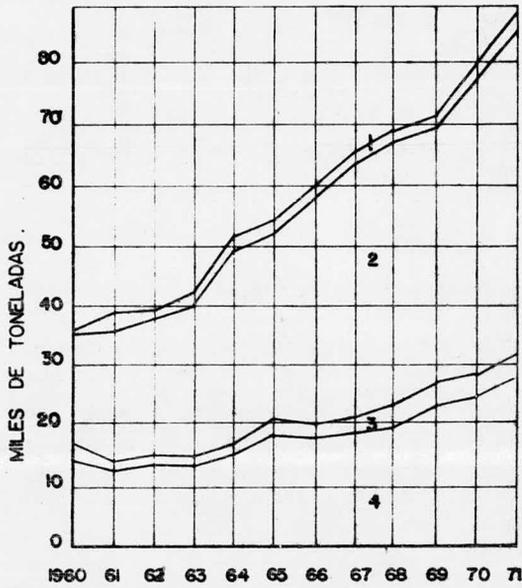
sustituyendo las ecuaciones (14, 15, 16 y 17) en la ecuación (13) se tiene la expresión para el coeficiente de fugacidad del componente i en una mezcla.

$$\ln \phi_k = \frac{4y - 3y^2}{(1-y)^2} - \frac{bk}{b} \frac{4y - 2y^2}{(1-y)^2} + \frac{2}{RTb} \sum_k (\epsilon_{ik} a_{ik} \ln \left(\frac{v}{v+b} \right))$$
$$+ \frac{bk a}{RT b^2} \ln \frac{v+b}{v} - \frac{1}{RT} \frac{bk a}{v b + b^2} - \ln z \quad (18)$$

APENDICE II

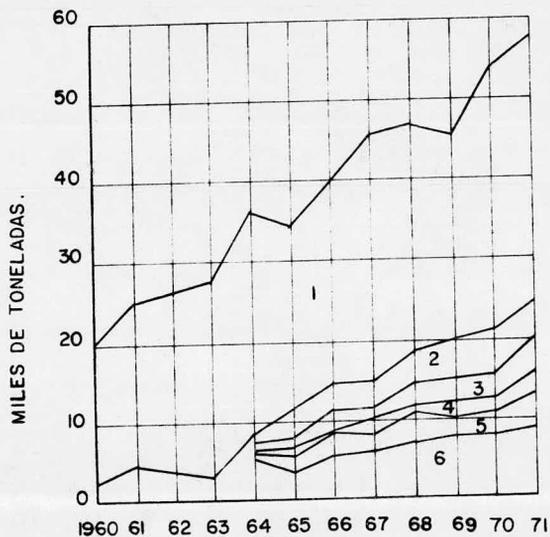
PANORAMA ECONOMICO DE HULE

Y. 1-3 BUTADIENO EN MEXICO. (TABLAS Y GRAFICAS)



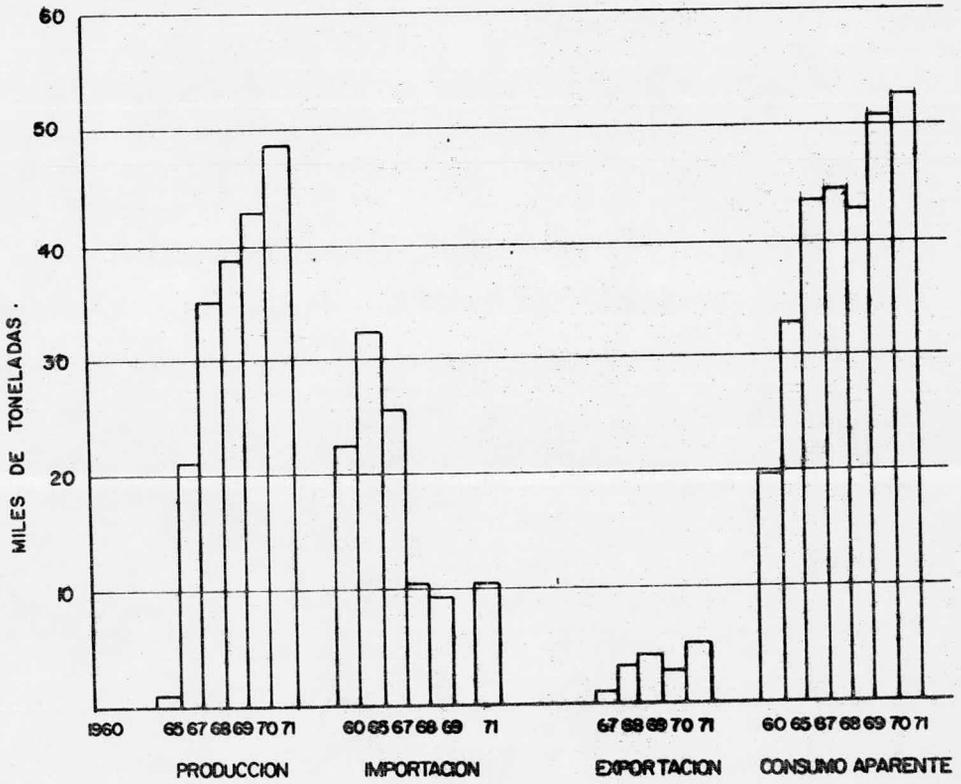
GRAFICA 2.1 ESTRUCTURA DEL CONSUMO DE HULE.
(TONELADAS)

- 1 Otros Hules.
- 2 Hules Sinteticos.
- 3 Latex Hule Natural.
- 4 Hule Natural Solido.

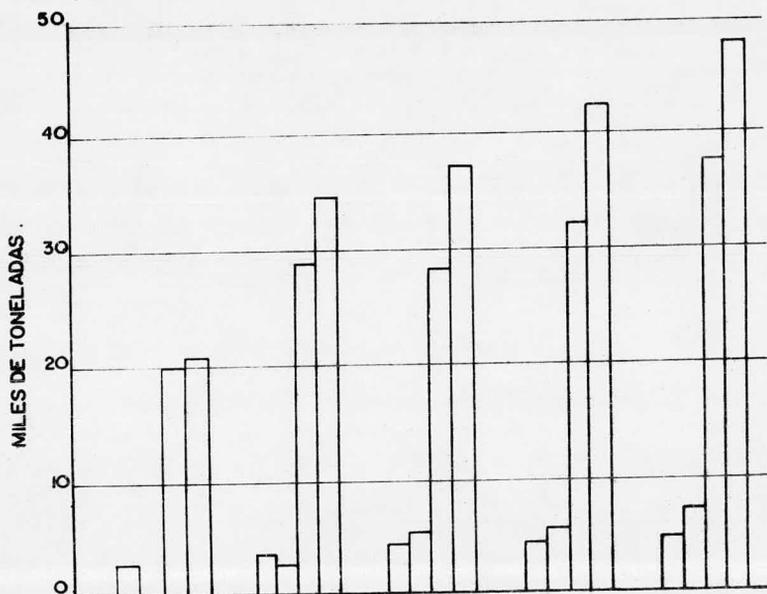


GRAFICA 2.2 ESTRUCTURA DEL CONSUMO DE
HULE SINTETICO (TONELADAS)

- 1 Hule SBR
- 2 Latex SBR
- 3 Otros Hules Sinteticos .
- 4 Neopreno .
- 5 Hule Butilo .
- 6 Polibutadieno.



GRAFICA 2.3 CONSUMO APARENTE GLOBAL DE ELASTOMEROS (TON)



GRAFICA. 2.4 PRODUCCION DE ELASTOMEROS .

(TONELADAS) 1967 - 1971.

1 Latex Estireno Butadieno.

2 Polibutadieno.

3 Hule S. B. R.

4 PRODUCCION TOTAL (incluye Hule Nitrilo.)

AÑO	GRUPO 1 (%)	GRUPO 2 (%)
1966	87.1	12.9
1967	88.8	11.2
1968	86.5	13.5
1969	85.8	14.2
1970	86.1	13.9
1971	83.3	16.7

TABLA 2.3 ESTRUCTURA DEL CONSUMO DE HULES .

GRUPO 1

Hule SBR

Látex SBR

Polibutadieno

GRUPO 2

Hule Nitrilo

Hule Butilo

Neopreno

Polibutadieno

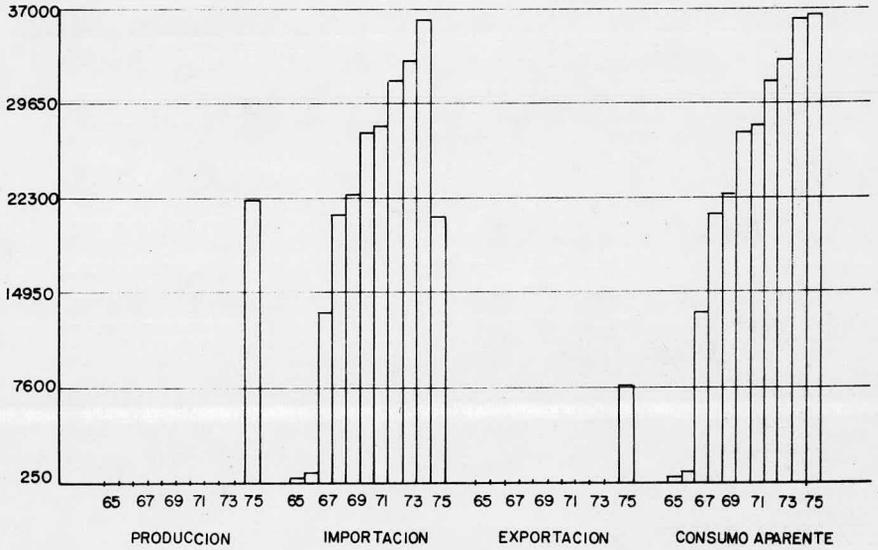
Otros .

APLICACION	1970	1974	1981	1985
Resinas ABS y SAN	190	1 203	2 328	4 072
Copolímero Estireno But. Hule SBR.	17 410	26 836	51 249	78 031
Copolímero Estireno But. Látex SBR.	920	1 600	5 554	8 973
Hule Polibutadieno	6 160	9 342	21 416	29 197
Hule Nitrilo	71	599	1 070	1 509
TOTAL	24 751	39 580	81 617	121 782

TABLA 2.4 USOS PRINCIPALES DEL BUTADIENO (TON)

APLICACION	1970	1974	1981	1985
Resinas ABS y SAN	0.77	3.04	2.85	3.34
Copolímero Estireno But. Hule SBR.	70.34	67.80	62.79	64.07
Copolímero Estireno But. Látex SBR	3.72	4.04	6.8	7.37
Hule Polibutadieno	24.89	23.60	26.24	23.97
Hule Nitrilo	0.29	1.51	1.31	1.24
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00

TABLA 2.5 USOS PRINCIPALES DEL BUTADIENO (% TON)



GRAFICA 2.5 CONSUMO APARENTE DE BUTADIENO (TON)

AÑO	PRODUCCION	IMPORTACION	EXPORTACION	C. APARENTE
1 965	--	273	--	273
1 966	--	534	--	534
1 967	--	13 208	--	13 208
1 968	--	20 913	--	20 913
1 969	--	22 278	--	22 278
1 970	--	27 347	--	27 347
1 971	--	27 740	--	27 740
1 972	--	31 240	--	31 240
1 973	--	32 818	--	32 818
1 974	--	35 991	--	35 991
1 975	22 037	21 552	7 489	36 070

TABLA 2.6 CONSUMO APARENTE GLOBAL DE BUTADIENO (TON)

AÑO	MILES DE PESOS
1 965	873
1 966	1 608
1 967	38 086
1 968	55 200
1 969	59 797
1 970	75 999
1 971	65 644
1 972	67 612
1 973	83 511
1 974	221 304
1 975	149 924

TABLA 2.7 VALOR DE LA IMPORTACION

	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985
CONSUMO										
En la elaboración de										
Hules SBR	29 085	32 575	36 482	40 858	45 759	51 249	57 397	64 282	70 938	78 031
Látex SBR	1 650	2 650	3 650	3 650	4 829	5 554	6 387	7 153	7 650	8 973
Poliisopreno	13 232	14 722	16 287	17 924	19 634	21 416	23 270	25 187	27 165	29 197
Resinas ABS	1 044	1 232	1 454	1 717	2 024	2 328	2 677	3 079	3 541	4 072
Hule Nitrilo	642	719	790	945	1 037	1 070	1 070	1 301	1 401	1 509
TOTAL	45 653	51 898	58 663	65 094	73 283	81 617	90 801	101 002	110 695	121 782
OFERTA										
Producción										
Planta I	44 000	49 500	55 000	55 000	55 000	55 000	55 000	55 000	55 000	55 000
Planta II	-	-	-	-	-	30 000	30 000	30 000	30 000	30 000
Planta III (1983)	-	-	-	-	-	-	-	22 000	49 500	55 000
PRODUCCION TOTAL	44 000	49 500	55 000	55 000	55 000	85 000	85 000	107 000	134 500	140 000
DEFICIT	1 653	2 398	3 663	10 094	18 283	-	5 801	-	-	-
EXCEDENTE	-	-	-	-	-	3 383	-	5 998	23 805	18 218

TABLA 2.8 CONSUMO Y PROGRAMA DE PRODUCCION
(TONELADAS)

A P E N D I C E I I I

P R O G R A M A S D E C O M P U T A C I O N

AIII.1 AJUSTE DE PARAMETROS.

```

C          PROGRAMA PRINCIPAL
C          DIMENSION V(3),Y(3),Z(3)
C          COMMON IDP,IDI,IUV,PM
C          NAMELIST /PRE/AA,BB,P,PCLIQ,PCVAP
C          NAMELIST /VOL/V(1),VLIQ,DPCVL,V(2),VVAP,DPCVV
C          NAMELIST /CF/NDATO,CFLIQ,CVAP,DPCCF

```

C ECUACION DE SANTIS MARELLI

```

C          READ(5,91)IBMAX,GA,GB
C          PRINT 10
C          PRINT 999,GA,GB
999      FORMAT(10X,'GA=' ,F10.5,'GB=' ,F10.5)
1000    READ(5,92)PM
        IF (PM.EQ.0.0)GO TO 8000
C          READ(5,93)IDP,IDI,IUV
C          READ(5,4+4)AIC,BTC,ALFA,BETA,TC
C          READ(5,4)NDATO,P,T,(V(I),I=1,2),ACRO,PCPO
C          NDATO=0
5000    READ(5,4)T,P,(V(I),I=1,2),AA,BB
        NDATO = NDATO+1

```

```

C          *****
C          *          NOMENCLATURA          *
C          *          P=PRESION EN ATM.      *
C          *          T=TEMPERATURA EN GRADOS K. *
C          *          V(1)=VOLUMEN MOLAR DE LIQUIDO EN L/GMOL. *
C          *          V(2)=VOLUMEN MOLAR DE VAPOR EN L/GMOL *
C          *          ACRO,BCRO= VALORES INICIALES DE LAS CONSTANTES A,B *
C          *          A=PARAMETRO DE ATRACCION. *
C          *          B=COVOLUMEN. *
C          *          Y=DENSIDAD REDUCIDA. *
C          *          Z=COEFICIENTE DE COMPRESIBILIDAD *
C          *****

```

C CAMBIO DE UNIDADES.

```

C          ***** UNIDADES REQUERIDAS EN LA ECUACION SANTIS*GIRONI*MARELLI*****
C          *          PRESION EN ATMOSFERAS          *
C          *          TEMPERATURA EN GRADOS KELVIN    *
C          *          VOLUMEN EN L/GMOL              *
C          *          *****IDENTIFICADORFS*****
C          *          PRESION
C          *          SI IDP=1 LA PRESION ESTA EN ATMOSFERAS *
C          *          SI IDP=2 LA PRESION ESTA EN LP/IN2 *
C          *          SI IDP=3 LA PRESION ESTA EN KG/CM2 *
C          *          TEMPERATURA
C          *          SI IDI=1 LA TEMPERATURA ESTA EN GRADOS KELVIN *
C          *          SI IDI=2 LA TEMPERATURA ESTA EN GRADOS CENTIGRADOS *
C          *          SI IDI=3 LA TEMPERATURA ESTA EN GRADOS FAHRENHEIT *
C          *          SI IDI=4 LA TEMPERATURA ESTA EN GRADOS RANKIN *

```

```
*
*      SI IDV=1 EL VOLUMEN ESTA EN LT/GMOL
*      SI IDV=2 EL VOLUMEN ESTA EN M3/KG
*      SI IDV=3 EL VOLUMEN ESTA EN CM3/KG
*      SI IDV=4 EL VOLUMEN ESTA EN FT3/LB
*      SI IDV=5 EL VOLUMEN ESTA EN FT3/LBMOL
*      SI IDV=6 EL VOLUMEN ESTA EN CM3/MOL
*****
```

VOLUMEN

```
IF (IDV.EQ.1) GO TO 77
CALL UNIDAD(V(1))
CALL UNIDAD(V(2))
```

PRESION Y TEMPERATURA

```
77 IF (IDT.EQ.1.AND.IDP.EQ.1) GO TO 88
CALL UNIDPT(P,T)
```

```
88 PRINT 111
PRINT 20,NDATO,P,T,(V(1),I=1,2)
KONT=0
R=0.082065
```

```
0000 AA=ALFA*EXP(T/TC*(1.-T))
C      BB=(T/TC-T)*BETA/(T/TC-1.)
```

CALCULO DE VOLUMEN Y DE PRESION

```
0000 CALL VOLIQ(AA,BB,P,T,DLIQ,PCLIQ)
CALL VOGAS(AA,BB,P,T,DVAP,PCVAP)
VLIQ=1./DLIQ
VVAP=1./DVAP
CALL CFUG(R,T,P,VLIQ,AA,BB,CFLIQ)
CALL CHUG(R,T,P,VVAP,AA,BB,CFVAP)
DPCVL=(V(1)-VLIQ)/V(1)*100.
DPCVV=(V(2)-VVAP)/V(2)*100.
```

CALCULO DE LAS FUNCIONES A MINIMIZAR

```
F1=PCLIQ-PCVAP
DPCLIQ=(P-PCLIQ)/P
DPCVAP=(P-PCVAP)/P
```

CALCULO DE LAS DERIVADAS DE LAS FUNCIONES

```
N1=V(1)+BB
N2=V(2)+BB
Y(1)=BB/(4.+V(1))
Y(2)=BB/(4.+V(2))
YY1=(1.-Y(1))
YY2=(1.-Y(2))
```

```

DF1X1=1./ (V(2)*W2)-1./ (V(1)*W1)
DF1X2=2.*R+T/BB*((Y(1)*(2.+2.*Y(1)-Y(1)**2)/(V(1)*YY1**4))-(Y(2)
N*(2.+2.*Y(2)-Y(2)**2)/(V(2)*YY2**4)))-(AA*(1./ (V(1)*W1**2)-1./ (V(
(2)*W1**2)))
Z(1)=((1.+Y(1)+Y(1)**2-Y(1)**3)/(1-Y(1)**3)-(AA/(R*T*(V(1)+BB)))
Z(2)=((1.+Y(2)+Y(2)**2-Y(2)**3)/(1-Y(2)**3)-(AA/(R*T*(V(2)+BB)))

```

RESOLUCION DE LAS ECUACIONES

```

DELTA A=-F1/DF1X1
DELTA B=-F1/DF1X2

```

COMPROBAR CONVERGENCIA

```

IF (ABS(F1)).LE.1.0E-03 GO TO 3000
IF (ABS(DPCVL).LT.1.0.AND.ABS(DPCVV).LT.1.0) GO TO 3000

```

SI NO CONVERGE ESTIMAR NUEVOS PARAMETROS A Y B

```

PRINT 601
WRITE (6,PRE)
WRITE (6,VOL)
AA=AA+DELTA A/GA
BB=BB+DELTA B/GB
KONT=KONT+1
IF (KONT.GT.50) GO TO 7000
GO TO 6000

```

```

3000 PRINT 61
PRINT 40,DATA0,KONT,DELTA A,DELTA B,AA,PB

```

CALCULO DEL COEFICIENTE DE FUGACIDAD

```

CALL CFUG(R,T,P,VLIQ,AA,BB,CFLIQ)
CALL CFUG(R,T,P,VVAP,AA,BB,CFVAP)
DPCCF=(CFLIQ-CFVAP)/CFLIQ*100.
WRITE (6,PRE)

```

```

WRITE (6,VOL)
WRITE (6,CF)
GO TO 5000

```

```

7000 PRINT 70
CALL CFUG(R,T,P,VLIQ,AA,BB,CFLIQ)
CALL CFUG(R,T,P,VVAP,AA,BB,CFVAP)
DPCCF=(CFLIQ-CFVAP)/CFLIQ*100.
WRITE (6,PRE)
WRITE (6,VOL)
WRITE (6,CF)

```

```

3000 IF (DATA0.LT.100.AX) GO TO 5000
GO TO 1000

```

5000 STOP

```
91 FORMAT(I2,2F10.0)
92 FORMAT(F10.0)
444 FORMAT(5F10.0)
93 FORMAT(3I1)
4  FORMAT(6F10.0)
26 FORMAT(//,I10,6F15.8,/)
36 FORMAT(I10,6E15.8,/)
40 FORMAT(5X,15,2X,14,4E15.8,/)
50 FORMAT(I10,6E15.8,/)
99 FORMAT(6X,'PCLIO',6X,'PCVAP',9X,'F1',6X,'DIF * P LIO',5X,'DIF * PR
NVAP')
81 FORMAT(//,40X,'PARAMETROS CALCULADOS',//)
83 FORMAT(6E15.8)
76 FORMAT(/,20X,'NO CONVERGE')
16 FORMAT(I10,4(/,10X,'AJUSTE DE LOS PAPAMETROS AA Y BB DE LA ECUACI
201. SANTIAGO IRIARTE-MARELLI',//)
111 FORMAT(8X,'DATO',4X,'PRESION',6X,'TEMPERATURA',4X,'VOL DE LTG',5X
N      ',VOL DE VAP')
602 FORMAT(15X,'VALOR DE LAS FUNCIONES A MINIMIZAR CUÁNDO AUN NO
100 CONVERGE',//,9X,'A',15X,'B',9X,'PCAL LIO',6X,'PCAL VAP',10X,'F1')
END
```

```
SUBROUTINE UNIDPT(P,T)
COMMON IDP, IDT, IDV, PM
```

ESTA SUBROUTINA HACE CAMBIO DE UNIDADES DE PRESTON Y TEMPERATURA

```
60 TO(1,2,3), IDP
1  P=
60 TO 60
2  P= /14.7
60 TO 60
3  P= /1.013
```

```
TEMPERATURA
60 TO(100,200,300,400), IDT
100 T=
60 TO 500
200 T=+273.15
60 TO 500
300 T= T-32.0 /1.8 +273.15
60 TO 500
400 T= /1.8
500 CONTINUE
RETURN
END
```

SUBROUTINE UNIDAD(VOL)
COMMON IDP, IDT, IDV, PM
ESTA SUBROUTINA HACE CAMBIO DE UNIDADES DEL VOLUMEN

4 GO TO(10,20,30,40,50,60),IDV
10 VOL=VOL
GO TO 70
20 VOL=VOL*PM
GO TO 70
30 VOL=VOL*PM/1000.
GO TO 70
40 VOL=VOL*PM*28.3168466/453.6
GO TO 70
50 VOL=VOL*28.318466/453.6
GO TO 70
60 VOL=VOL/1000.
70 CONTINUE
RETURN
END

```

SUBROUTINE PARAM(A,B,Z,AIJ,AP,BP,N,AKIJ)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION AP(2),BP(2),AIJ(2,2),Z(2),AKIJ(2,2)
NAMELIST /AA/A,B,Z,AIJ
WRITE(6,111)
C111 FORMAT(10X,10(' '), 'P A R A M',10(' '))
DO 10 I=1,N
DO 10 J=1,N
10 AIJ(I,J)=0.00+000
DO 11 I=1,N
I1 AIJ(I,1)=AP(I)
DO 14 I=1,N
K=I+1
KK = N + 1
IF ( K .EQ. KK ) GO TO 14
DO 12 J=K,N
AIJ(I,J)=(1.0-AKIJ(I,J))*SQRT(AP(I)*AP(J))
AIJ(J,1)=AIJ(I,J)
12 CONTINUE
14 CONTINUE
A=0.00+0
B=0.00+0
DO 13 I=1,N
B=B+BP(I)*Z(I)
DO 13 J=1,N
A=A+AIJ(I,J)*Z(I)*Z(J)
13 CONTINUE
WRITE(6,AA)
RETURN
END

```

```

DOUBLE PRECISION FUNCTION PCAL(A,B,D,T)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
NAMELIST/AA/A,B,D,T,PCAL
WRITE(6,111)
C111 FORMAT(10X,10(' '), 'P C A L',10(' '))
K=8.20650-002
YE=B*D/4.00+000
IF (YE.GE.1.00+000) GO TO 10
C=K*T*D
F=(1.00+000+YE+(YE**2)-(YE**3))/(1.00+000-YF)**3
E=A*D*D/(1.00+000+B*D)
PCAL=C*F-E
WRITE(6,AA)
RETURN
10 WRITE(6,20) A,B,PCAL,T,D,YE
20 FORMAT(10X,'****PROGRAMA DETENIDO EN PCAL ****'/5X,6D20.7)
STOP
END

```

```
SUBROUTINE VOGAS(A,B,P,T,RHO,PCVAP)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C
C   NAMELIST /AA/A,B,RHO,PCVAP
C   WRITE(6,411)
C111  FORMAT(10X,10(' '), 'V O G A S',10(' '))
      INT=0
      K=0.20050-002
      D=P/(R*T)
      DL=0.00+0
      DR=D
15     FXL=P-PCAL(A,B,DL,T)
      FXR=P-PCAL(A,B,DR,T)
2     IF (FXL*FXR)5,3,2
      DR=DR+1.0D-001*D
      INT=INT+1
      IF (INT.LE.100) GO TO 15
      WRITE(6,201)
      CALL EXIT
3     ITER=1
      IF (FXL.NE.0.0D+0) GO TO 4
      X2=DL
      FX2=0.0D+0
      GO TO 8
4     X2=DR
      FX2=0.0D+0
      GO TO 8
5     DO 7 ITER=1,500
      X2=(DL*FXR-DR*FXL)/(FXR-FXL)
      FX2=P-PCAL(A,B,X2,T)
      IF (DABS(FX2).LE.1.D-4) GO TO 8
      IF (FX2*FXL.LT.0.0D+0) GO TO 6
      DL=X2
      FXL=FX2
      GO TO 7
6     DR=X2
      FXR=FX2
7     CONTINUE
      WRITE(6,202)
      CALL EXIT
8     RHO=X2
      PCVAP=P-FX2
201  FORMAT(10X,'***** INT EXCEDE 100 EN VOGAS *****',/)
C
C111  WRITE(6,AA)
202  FORMAT(10X,'*:*:*:ITER MAXIMA EN VOGAS:*:*')
      RETURN
      END
```

```
SUBROUTINE VOLIQ(A,B,P,T,RHO,PCLIQ)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C
C NAMELIST /AA/A,B,RHO,PCLIQ
C WRITE(6,111)
C111 FORMAT(10X,10('*'),'V O L I Q',10('*'))
      INT=0
      R=8.20650-002
      D=4./B
      U=0.500*U
      DR=D
      DL=DR-5.00-002*D
      FXR=P-PCAL(A,B,DR,T)
15     FXL=P-PCAL(A,B,DL,T)
      IF (FXL*FXR)5,3,2
2      DL=DL-5.00-002*D
      IF (DL.GT.0.00+0) GO TO 10
C     WRITE(6,204)DR,DL
      WRITE(6,203)
      CALL EXIT
10     INT=INT+1
      IF (INT.LE.100) GO TO 15
      WRITE(6,201)
      CALL EXIT
3     ITER=1
      IF (FXL.NE.0) GO TO 4
      X2=DL
      FX2=0.00+0
      GO TO 8
4     X2=DR
      FX2=0.00+0
      GO TO 8
5     DO 7 ITER=1,500
      X2=(DL*FXR-DR*FXL)/(FXR-FXL)
      FX2=P-PCAL(A,B,X2,T)
      IF (DABS(FX2).LE.1.00-001) GO TO 8
      PRE=P-FX2
      IF (FX2*FXL.LT.0.00+0) GO TO 6
      UL=X2
      FXL=FX2
      GO TO 7
6     UR=X2
      FXR=FX2
7     CONTINUE
      WRITE(6,202)
      CALL EXIT
8     RHO=X2
      PCLIQ=P-FX2
201  FORMAT(10X,'***** INT EXCEDE 100 EN VOLIQ *****',/)
202  FORMAT(10X,'***:ITER MAXIMA EN VOLIQ:***')
203  FORMAT(10X,'***** EXPANSION EXCESIVA *****')
204  FORMAT(10X,'DR = ',E15.8,'2X','DL = ',E15.8)
C     WRITE(6,AA)
      RETURN
      ENL
```

AIII.2 OBTENCION DE Ω_1 Y Ω_2

```
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
PROGRAMA PARA CALCULAR OMEGA (1 Y 2) EN LA ECUACION DE
ESTADO DE SAINTIS-GIRONI-MARRELLI
ESCRITURA DE LA FINALIDAD DEL PROGRAMA
WRITE(6,115)
DATOS DE ENTRADA
READ(5,120) X1,X2,ERRE
CALCULO DE LAS FUNCIONES
LOOP = 0
F1 = (X1-X2)**4 + 2.0*X2*(2.0*X1**2+2.0*X1*X2-X2**2) + (X1-X2)*
1(X1*(X1-X2)**3-X1**3-X1**2*X2-X1*X2**2+X2**3)/(X1+4.0*X2)
F2 = 2.0*X2*(2.0*X1**2+5.0*X1*X2-X2**2) + (X1-X2)**2*(X1*(X1-X2)
1**3-X1**3-X1**2*X2-X1*X2**2+X2**3)/((X1+4.0*X2)**2)
CALCULO DE LAS DERIVADAS PARCIALES DE LAS FUNCIONES : F1 , F2
PF1X1 = 4.0*(X1-X2)**3 + 4.0*X2*(2.0*X1+X2) + (X1-X2)*(4.0*X1-
1X2)*(X1-X2)**2-3.0*X1**2-2.0*X1*X2-X2**2)/(X1+4.0*X2) + 5.0*X2*
2(X1*(X1-X2)**3-X1**3-X1**2*X2-X1*X2**2+X2**3)/((X1+4.0*X2)**2)
PF1X2 = -4.0*(X1-X2)**3 + 2.0*(2.0*X1**2+4.0*X1*X2-3.0*X2**2) -
1(X1-X2)*(3.0*X1*(X1-X2)**2+X1**2+2.0*X1*X2-3.0*X2**2)/(X1+4.0*
2X2) - 5.0*X1*(X1*(X1-X2)**3-X1**3-X1**2*X2-X1*X2**2+X2**3)/((
3X1+4.0*X2)**2)
PF2X1 = 2.0*X2*(4.0*X1+5.0*X2) + ((X1-X2)/(X1+4.0*X2))**2*((X1-
1X2)**2*(4.0*X1-X2)-3.0*X1**2-2.0*X1*X2-X2**2) + 2.0*(X1-X2)*5.0*
2X2*(X1*(X1-X2)**3-X1**3-X1**2*X2-X1*X2**2+X2**3)/((X1+4.0*X2)**3)
```

```
PF2X2 = 2.0*(2.0*X1**2+10.0*X1*X2-3.0*X2**2) - ((X1-X2)/(X1+4.0*X2  
1)**2*(3.0*X1*(X1-X2)**2+X1**2+2.0*X1*X2-3.0*X2**2) - 2.0*(X1-X2  
2)*5.0*X1*(X1*(X1-X2)**3-X1**3-X1**2*X2-X1*X2**2+X2**3)/((X1+4.0*  
3X2)**3)
```

```
C  
C  
C  
DESARROLLO DEL ALGORITMO DE NEWTON RAPHSON DE CONVERGENCIA  
MULTIVARIABLE DE ECUACIONES NO LINEALES
```

```
UETER = PF1X1*PF2X2 - PF1X2*PF2X1  
DX1 = (F2*PF1X2 - F1*PF2X2)/UETER  
DX2 = (F1*PF2X1 - F2*PF1X1)/UETER  
XN1 = DX1 + X1  
XN2 = DX2 + X2  
IF (ABS((XN1-X1)/X1).LT.ERRE.AND.ABS((XN2-X2)/X2).LT.ERRE)
```

```
160 TO 30
```

```
LOOP = LOOP + 1
```

```
IF (LOOP.GT. 50) GO TO 25
```

```
X1 = XN1
```

```
X2 = XN2
```

```
GO TO 20
```

```
25 WRITE(6,125)
```

```
GO TO 35
```

```
30 X2B = 4.*X2
```

```
X3 = ((X1**3+X1**2*X2+X1*X2**2-X2**3)/((X1-X2)**3)-X1)*(X1+4.*X2)
```

```
WRITE(6,130) X1,X2,F1,F2,PF1X1,PF1X2,PF2X1,PF2X2,DETER,DX1,DX2  
N,XN1,XN2,LOOP,ERRE,X2B,X3
```

```
35 STOP
```

```
115 FORMAT (1H1,6(/),30X,'PROGRAMA PARA CALCULAR OMEGA (1 Y 2) PAR  
1A LOS PARAMETROS QUE APARECEN',//30X,'EN LA ECUACION DE ESTADO  
2DE SANTIIS-GIRONI-MARRELLI',6(/))
```

```
FORMAT (2F10.0,E15.5)
```

```
120 FORMAT (6(/),30X,'EL PROGRAMA NO CONVERGE EN 50 ITERACIONES,')
```

```
125 FORMAT (20X,'X1 =',E15.8,//20X,'X2 =',E15.8,//20X,'F1 =',E15.8
```

```
130 N//20X,'F2 =',E15.8,//20X,'PF1X1 =',E15.8,//20X,'PF1X2 =',E15.
```

```
N8//20X,'PF2X1 =',E15.8,//20X,'PF2X2 =',E15.8,//20X,'DETER =',
```

```
NE15.8,//20X,'DX1 =',E15.8,//20X,'DX2 =',E15.8,//20X,'XN1 =',E1
```

```
N5.8,//20X,'XN2 =',E15.8,//20X,'LOOP =',15//20X,'ERRE =',E15.8
```

```
N//20X,'X2B =',E15.8,//20X,'X3 =',E15.8)
```

```
END
```

AIII.3 OBTENCION DE LOS PARAMETROS CRITICOS

ALIAS. PROGRAMA PARA LA OBTENCION DE LOS
PARAMETROS CRITICOS

DIMENSION ATC(50),BTC(50),APEL(50,4),PC(50),TC(50)

PROGRAMA PARA CALCULAR A(TC) - B(TC)

ESCRITURA DE LA FINALIDAD DEL PROGRAMA

WRITE(6,80)

READ(5,85) NC,R

DO 25 I=1,NC

READ(5,90) (APEL(I,J),J=1,4),PC(I),TC(I)

ATC(I) = 0.4618833*(R*TC(I))**2/PC(I)

BTC(I) = 0.10499951*R*TC(I)/PC(I)

25 WRITE(6,95) (APEL(I,J),J=1,4),PC(I),TC(I),ATC(I),BTC(I)

80 FORMAT(1H1,6(/),30X,'VALORES DE LAS CONSTANTES A , B EN EL PUNTO C
CRITICO',//30X,'DE LA ECUACION DE ESTADO DE SANTIS-GIRONI-MARRELLI
N',6(/),31X,'PC (ATM)',8X,'TC (K)',8X,'A(TC)',11X,'B(TC)',//)

85 FORMAT (15,F10.0)

90 FORMAT(4A6,2F10.0)

95 FORMAT(4A6,2F15.8,2E15.8)

STOP

END

AIII.4 DESCRIPCION DEL EQUILIBRIO LIQ - VAP

```
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION AK(2),AKIJ(2,2),AP(2),BP(2),PV(2),X(2),Y(2),Z(2)
NAMELIST /AA/N,TK,FAC,PV,CRICO
NAMELIST /BB/AP,BP
NAMELIST /CC/EXR,FXL,PR,PL,X,Y
NAMELIST /DD/AKIJ
```

```
IC=0 PRESION DE BURBUJA, IC=1 PRESION DE ROCIO
```

```
*****NOMENCLATURA*****
```

```
N=NUMERO DE COMPONENTES.
AKIJ = PARAMETRO DE INTERACCION.
AP = PARAMETRO DE COMPONENTE PURO.
BP = PARAMETRO DE COMPONENTE PURO.
AIJL = PARAMETROS BINARIOS PARA LIQUIDO.
AIJG = PARAMETROS BINARIOS PARA VAPOR.
PV = PRESION DE VAPOR DE COMPONENTES PUROS.
AK = RELACION DE DISTRIBUCION.
Z = COMPOSICION ESTIMADA.
X = COMPOSICION FASE LIQUIDA.
Y = COMPOSICION FASE VAPOR.
YC = COMPOSICION CALCULADA.
TK = TEMPERATURA EN GRADOS KELVIN.
FAC = FACTOR DE CORRECCION DE TEMPERATURA.
```

```
*****
```

```
A(I,P1,P2)=P2*DEXP(P1*(1-DU-T))
B(I,P1,P2)=(P1-T)*P2/(P1-1.DU)
READ(5,10) N,TK,FAC,(PV(I),I=1,N)
READ(5,12) CRICO
DO 600 I=1,N
  READ(5,11) TC,ATC,BTC,ALF,BET
  TR=TK/TC
  AP(I)=A(TR,ALF,ATC)
  BP(I)=B(TR,BET,BTC)
600 CONTINUE
WRITE(6,AA)
WRITE(6,AB)
WRITE(6,25)
DO 100 I=1,N
  DO 100 J=1,N
100 AKIJ(I,J)=0
  JK=I-1
  DO 102 I=1,JK
    K=I+1
    DO 102 J=K,N
      READ(5,12) AKIJ(I,J)
102 WRITE(6,26)
1200 READ(5,9,END=5000) IC,(Z(I),I=1,N)
DO 200 I=1,N
  X(1)=Z(I)
200 Y(1)=Z(I)-1.00-001*Z(I)
```

```
SUM=0.00+0
JF=N-1
DO 203 I=1,JF
203 SUM=SUM+Y(I)
Y(I)=1.00+000-SUM
ITER=0
PL=(PV(1) - PV(N))*A(1)+PV(N)
IF(IC.NE.0) GO TO 5000
WRITE(6,20)
205 ITER=0
PRE=PE
PLE=PR-1.00-001*PE
210 CALL FUNC(FXR,PR,X,Y,TK,CRICO,FAC,AK,AP,BP,N,AKIJ)
CALL FUNC(FXL,PL,X,Y,TK,CRICO,FAC,AK,AP,BP,N,AKIJ)
WRITE(6,CC)
IF (FXL*FXR) 5,3,2
2 IF (DABS(FXR).LT.DABS(FXL)) GO TO 6000
PL=PL-5.00-002*PE
IF(PL.GT.PV(N)) GO TO 210
WRITE(6,35)PL
GO TO 5000
5000 PR=PR+5.00-002*PE
IF (PR.LT.PV(1)) GO TO 210
WRITE(6,35)PR
GO TO 5000
3 ITER=1
IF (FAR.NE.0.00+000) GO TO 4
A2=PL
FX2=0.00+0
GO TO 6
4 A2=PR
FX2=0.00+0
GO TO 6
6 GO 7 ITER=1,500
A2=(PL+FXR-PR+FXL)/(FXR+FXL)
CALL FUNC(FX2,X2,X,Y,TK,CRICO,FAC,AK,AP,BP,N,AKIJ)
IF (DABS(FX2).LE.CRICO) GO TO 8
IF (FX2*FXL.LI.0.00+0) GO TO 6
PL=X2
FXL=FX2
GO TO 7
8 PR=X2
FXR=FX2
CONTINUE
WRITE(6,34)
CALL EXIT
PE=X2
900 WRITE(6,13)
GO 301 J=1,N
901 WRITE(6,14) J,Z(J),Y(J),X(J),AK(J)
WRITE(6,15) PL,TK
GO TO 1200
9000 STOP
```

```
C
9   FORMAT(I5,5X,5F10.5)
10  FORMAT(I5,5X,7F10.5)
11  FORMAT(8F10.0)
12  FORMAT(F10.0)
13  FORMAT(3X,'COMPONENTE',5X,'Z(I)',10X,'Y(I)',10X,'X(I)',10X,'K(I)'
N/3X,61(1H-)/)
14  FORMAT(I8,4D15.7)
15  FORMAT(/15X,'PRESION CALCULADA =',D15.7,2X,'ATM'/
N15X,'TEMPERATURA =',D15.7,2X,'GRAD K')
20  FORMAT(/15X,'CALCULO DE PRESION DE BURBUJA'////)
21  FORMAT(/15X,'CALCULO DE LA PRESION DE ROCIO'////)
25  FORMAT(1H1,14X,'APLICACION DE LA ECUACION DE SANTIS-GIRONI-MARRELL
NI'////)
30  FORMAT(/5X,'***ITERX EXCEDE 50***')
31  FORMAT(/5X,'***ITERP EXCEDE 50***')
32  FORMAT(/5X,'***ITERY EXCEDE 50***')
34  FORMAT(10X,'***ITERACIONES EXCESIVAS EN EL CALCULO DE PRESION DE B
NURBUJA***')
35  FORMAT(10X,'***PRESION FUERA DE LIMITES***'/10X,'P=',F10.4)
555 FORMAT(8F10.0)
END
```

```
SUBROUTINE CFUGM(I,CF,D,A,B,Z,AA,BB,NC,T,P)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION A(2,2),B(2),Z(2)
C   NAMELIST /QQ/CF,D,A,B,Z,AA,BB,T,P
C   NAMELIST /RR/A1,A2,ZC,V,BB,D,A,B,Z,AA,NC,T,P
C   WRITE(6,111)
C111 FORMAT(10X,10(' '), 'C F U G M',10(' '))
R=8.20650-002
Y=BB*D/4.D0
ZC=P/(R*T*D)
CF1=(4.D0*Y-3.D0*Y**2)/(1.D0-Y)**2
CF2=B(I)*(4.D0*Y-2.D0*Y**2)/(BB*(1.D0-Y)**3)
CF3=0
D0 10 J=1,NC
CF3=CF3+Z(J)*A(J,I)
CF3=2.D0*CF3*DLOG(1.D0/(1.D0+BB*D))/(R*T*BB)
CF4=B(I)*AA*DLOG(1.D0+BB*D)/(R*T*BB*BB)
CF5=B(I)*AA*D/(R*T*BB*(1.D0+BB*D))
CF=CF1+CF2+CF3+CF4-CF5-DLOG(ZC)
CF=DEXP(CF)
WRITE(6,QQ)
RETURN
END
```

```
SUBROUTINE FUNC(FR,PE,X,Y,TK,CR,F,AK,AP,BP,N,AKIJ)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION X(2),Y(2),AK(2),YV(2),YC(2),AIJL(2,2),AIJG(2,2),AKIJ(2,2)
N),AP(2),BP(2)
C
C LABELIST/AA/FR,PE,X,Y
C WRITE(6,111)
C111 FORMAT(10X,10(' '), 'F U N C',10(' '))
DO 5 J=1,N
AK(J)=0.0D+0
YV(J)=Y(J)
ITERX=0
CALL PARAM(AL,BL,X,AIJL,AP,BP,N,AKIJ)
AL1=AL
BL1=BL
CALL VOLIG(AL,BL,PE,TK,RHOL,PL)
C CALL PARAM(AG,BG,Y,AIJG,AP,BP,N,AKIJ)
AG1=AG
BG1=BG
CALL VOGAS(AG,BG,PL,TK,RHOG,PG)
KOT=0
DO 10 J=1,N
CALL CHUGM(J,FL,RHOL,AIJL,BP,X,AL1,BL1,N,TK,PL)
CALL CHUGH(J,FV,RHOG,AIJG,BP,Y,AG1,BG1,N,TK,PG)
AK(J)=FL/FV
YC(J)=AK(J)*X(J)
IF (ABS(YV(J)-YC(J)).LE.CR) KON=KON+1
10 CONTINUE
IF (KON.EQ.N) GO TO 25
SUM=0.0D+0
DO 11 J=1,N
YV(J)=YC(J)
11 SUM=SUM+YC(J)
DO 12 J=1,N
Y1=YC(J)/SUM
12 Y(J)=(1.0D+000-F)*Y(J)+F*Y1
SUM=0.0D+000
DO 13 J=1,N
SUM=SUM+Y(J)
DO 14 J=1,N
Y(J)=Y(J)/SUM
ITERX=ITERX+1
IF (ITERX.GT.50) GO TO 500
GO TO 6
25 SUM=0.0D+0
DO 26 J=1,N
Y(J)=X(J)*AK(J)
26 SUM=SUM+Y(J)
DO 27 J=1,N
Y(J)=Y(J)/SUM
FR=1.0L+000-SUM
C WRITE(6,AA)
RETURN
500 WRITE(6,50)
50 FORMAT(10X,'***ITERX EXCEDE 50***')
CALL EXIT
END
```

APENDICE IV

CALCULO DE LOS PARAMETROS a y b DE LA ECUACION DE ESTADO SANTIS-GIRONI-MARRELLI A LAS CONDICIONES CRITICAS.

De la ecuación de estado se tiene:

$$Z = \frac{1+y+y^2-y^3}{(1-y)^3} - \frac{a}{RT(r+b)} = Z_{hs} - Z_a \quad (1)$$

$$y = \frac{b}{4r} \quad (2)$$

donde:

$$a = a(T) \quad (3)$$

$$b = b(T) \quad (4)$$

$$\ln \frac{a(T)}{a(T_c)} = \alpha (1 - T_r) \quad (5)$$

$$\frac{b(T)}{b(T_c)} = \frac{\beta - T_r}{\beta - 1} \quad (6)$$

haciendo

$$A = \frac{P a}{R^2 T^2} \quad (7)$$

$$B = \frac{P b}{RT} \quad (8)$$

desarrollando el primer término de la ecuación (1)

$$Z_{hs} = \frac{1+y+y^2-y^3}{\left(\frac{1-y}{4}\right)^3} = \frac{\frac{1}{4^3} + \frac{1}{4^2} + \frac{1}{4} - 1}{\left(\frac{1}{4} - 1\right)^3} \quad (9)$$

$$\frac{1}{4} = \frac{4r}{b} = \frac{4Pr/RT}{Pb/RT} = \frac{4z}{B} \quad (10)$$

sustituyendo en la ecuación (9)

$$Z_{hs} = \frac{64 \frac{z^3}{B^3} + 16 \frac{z^2}{B^2} + 4 \frac{z}{B} - 1}{\left(\frac{4z}{B} - \frac{B}{B}\right)^3} = \frac{64 \frac{z^3}{B^3} + 16 \frac{z^2}{B^2} + 4 \frac{z}{B} - 1}{\frac{(4z - B)^3}{B}}$$

finalmente:

$$z_{h3} = \frac{64z^3 + 16Bz^2 + 4B^2z - B^3}{(4z - B)^3} \quad (11)$$

$$z_{h3} = \frac{64v^3 + 16bv^2 + 4b^2v - b^3}{(4v - b)^3} \quad (12)$$

para el segundo término de la ecuación (1) se tiene:

$$z_a = \frac{\frac{P}{RT} \frac{a}{RT}}{\frac{Pv}{RT} + \frac{Pb}{RT}} = \frac{A}{z+B} \quad (13)$$

sustituyendo las ecuaciones (11 y 13) en la ecuación (1)

$$z = \frac{64z^3 + 16Bz^2 + 4B^2z - B^3}{(4z - B)^3} - \frac{A}{z+B} \quad (14)$$

$$z(z+B)(4z-B)^3 = (64z^3 + 16Bz^2 + 4B^2z - B^3)(z+B) - A(4z-B)^3 \quad (15)$$

$$(4z-B)^3 = (4z)^3 + 3(4z)^2(-B) + 3(4z)(-B)^2 + (-B)^3 \quad (16)$$

$$= 64z^3 - 48Bz^2 + 12B^2z - B^3 \quad (17)$$

$$z(z+B)(4z-B)^3 = (z^2 + Bz)(64z^3 - 48Bz^2 + 12B^2z - B^3) \quad (18)$$

$$= \frac{64z^5 - 48Bz^4 + 12B^2z^3 - B^3z^2 + 64Bz^4 - 48B^2z^3 + 12B^3z^2 - B^4z}{}$$

$$z(z+B)(4z-B)^3 = 64z^5 + 16Bz^4 - 36B^2z^3 + 11B^3z^2 - B^4z \quad (19)$$

$$A(64z^3 - 48Bz^2 + 12B^2z - B^3) = 64Az^3 - 48ABz^2 + 12AB^2z - AB^3 \quad (20)$$

$$(z+B)(64z^3 - 16Bz^2 + 4B^2z - B^3) = 64z^4 + 16Bz^3 + 4B^2z^2 - B^3z + \frac{64Bz^3 + 16B^2z^2 + 4B^3z - B^4}{}$$

$$(z+B)(64z^3 - 16Bz^2 + 4B^2z - B^3) = 64z^4 + 80Bz^3 + 20B^2z^2 + 3B^3z - B^4 \quad (21)$$

sustituyendo las ecuaciones (19, 20 y 21) en la ecuación (15)

$$64z^5 + 16Bz^4 - 36B^2z^3 + 11B^3z^2 - B^4z + 64Az^3 - 48ABz^2 + 12z - AB^3 - 64Bz^4 - 80Bz^3 - 20B^2z^2 - 3B^3z + B^4 = 0 \quad (22)$$

$$64z^5 + z^4(16B-64) + z^3(-36B^2+64A-80B) + z^2(11B^3-48AB-20B^2) + z(-B^4+12AB^2-3B^3) + (-AB^3+B^4) = 0 \quad (23)$$

expresándola en volúmenes:

$$64v^5 + v^4\left(16b - 64\frac{RT}{P}\right) + v^3\left(64\frac{a}{P} - 36b^2 - 80\frac{RT}{P}\right) + v^2\left(11b^3 - 20b^2\frac{RT}{P} - 48\frac{ab}{P}\right) + v\left(12\frac{ab^2}{P} - b^4 - 3b^2\frac{RT}{P}\right) + \left(-\frac{ab^3}{P} + b^4\frac{RT}{P}\right) = 0 \quad (24)$$

finalmente se tiene:

$$z^5 + z^4\left(\frac{B}{4} - 1\right) + z^3\left(A - \frac{9}{16}B^2 - \frac{5}{4}B\right) + z^2\left(\frac{11}{64}B^3 - \frac{5}{16}B^2 - \frac{3}{4}AB\right) + z\left(\frac{3}{16}AB^2 - \frac{B^4}{64} - \frac{3B^3}{64}\right) + \left(-\frac{AB^3}{64} + \frac{B^4}{64}\right) = 0 \quad (25)$$

en volúmenes se tiene:

$$v^5 + v^4\left(\frac{b}{4} - \frac{RT}{P}\right) + v^3\left(\frac{a}{P} - \frac{9}{16}b^2 - \frac{5}{4}B\right) + v^2\left(\frac{11}{64}b^3 - \frac{5}{16}b^2 - \frac{3}{4}\frac{ab}{P}\right) + v\left(\frac{3}{16}ab^2 - \frac{b^4}{64} - \frac{3b^3RT}{64}\right) + \frac{1}{64}\left(-\frac{ab^3}{P} + b^4\frac{RT}{P}\right) = 0 \quad (26)$$

en el punto crítico se tiene que:

$$(z - z_c)^5 = 0 \quad (27)$$

$$(v - v_c)^5 = 0 \quad (28)$$

desarrollando la ecuación (27):

$$(z - z_c)^5 = z^5 + 5z^4(-z_c) + 10z^3(z_c^2) + 10z^2(-z_c^3) + 5zz_c^4 - z_c^5 = 0$$

$$z^5 + z^4(-5z_c) + z^3(10z_c^2) + z^2(-10z_c^3) + z(5z_c^4) - z_c^5 = 0 \quad (29)$$

igualando las ecuaciones (29 y 25) coeficiente a coeficiente.

$$5z_c = 1 - \frac{B}{4} \quad (30)$$

$$10z_c^2 = A - \frac{9}{16}B^2 - \frac{5}{4}B = A - \frac{B}{4}\left(\frac{9B}{4} + 5\right) \quad (31)$$

$$10z_c^3 = \frac{5}{16}B^2 + \frac{3}{4}AB - \frac{11}{64}B^3 = \frac{B}{4}\left[3A + \frac{B}{4}\left(5 - \frac{11B}{4}\right)\right] \quad (32)$$

$$5 z_c^4 = \frac{3}{16} A B^2 - \frac{B^4}{64} - \frac{3 B^3}{64} \quad (33)$$

$$- z_c^5 = \frac{B^4}{64} - \frac{A B^3}{64} \quad (34)$$

se tiene un sistema de 5 ecuaciones (30, 31, 32, 33 y 34) y 3 incógnitas (z_c, A, B), para resolverlo las ecuaciones seleccionadas son (30, 31 y 32)

de la ecuación de trabajo (30)

$$\frac{B}{4} = 1 - 5 z_c \quad (35)$$

sustituyendo esta ecuación en (31 y 32)

$$10 z_c^2 = A - \frac{B}{4} (9 - 45 z_c + 5) = A - (1 - 5 z_c) (14 - 45 z_c) \quad (36)$$

$$10 z_c^2 = A + 70 z_c - 225 z_c^2 - 14 + 45 z_c$$

$$= A - 225 z_c^2 + 115 z_c - 14$$

$$A = 235 z_c^2 + 115 z_c - 14 \quad (37)$$

$$10 z_c^3 = \frac{B}{4} \left[3A + \frac{B}{4} (5 + 55 z_c - 11) \right] = \frac{B}{4} \left[3A + (1 - 5 z_c) (55 z_c - 6) \right] \quad (38)$$

$$= \frac{B}{4} \left[3A + 55 z_c - 6 - 275 z_c^2 + 30 z_c \right]$$

$$= \frac{B}{4} \left[3(235 z_c^2 + 115 z_c - 14) - 55 z_c - 6 - 275 z_c^2 + 30 z_c \right]$$

$$= \frac{B}{4} \left[430 z_c^2 - 260 z_c + 36 \right]$$

$$= (1 - 5 z_c) \left[430 z_c^2 - 260 z_c + 36 \right]$$

$$= -2150 z_c^3 + 1730 z_c^2 - 440 z_c + 36 \quad (39)$$

finalmente

$$2160 z_c^3 - 1730 z_c^2 + 440 z_c - 36 = 0$$

$$1080 z_c^3 - 865 z_c^2 + 220 z_c - 18 = 0$$

$$z_c^3 - \frac{173}{216} z_c^2 + \frac{11}{54} z_c - \frac{1}{60} = 0 \quad (40)$$

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad \frac{1}{RT} P = \frac{Z}{v}$$

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial Z / v}{\partial v} \right)_T = \frac{v \frac{\partial Z}{\partial v} - Z}{v^2} = \frac{\partial Z}{\partial v} - \frac{Z}{v^2}$$

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = \frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial v} \right)_T}{v} - \frac{Z}{v^2} \quad (41)$$

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T = \frac{v \frac{\partial^2 Z}{\partial v^2} - \frac{\partial Z}{\partial v}}{v^2} = \frac{v^2 \frac{\partial^2 Z}{\partial v^2} - 2v \frac{\partial Z}{\partial v}}{v^4}$$

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T = \frac{\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial v^2} \right)_T}{v} - 2 \frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial v} \right)_T}{v^2} + \frac{2Z}{v^3} \quad (42)$$

donde:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial Z h_0}{\partial v} \right)_T - \left(\frac{\partial Z a}{\partial v} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial v^2} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 Z h_0}{\partial v^2} \right)_T - \left(\frac{\partial^2 Z a}{\partial v^2} \right)_T$$

aplicando las condiciones del punto crítico:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T = 0 \quad (43)$$

se tiene:

$$v \frac{\partial Z}{\partial v} - Z = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial v} \right)_{T_c} = \frac{Z_c}{v_c} = \frac{P_c}{RT_c}$$

$$\frac{\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial v^2} \right)_{T_c}}{v_c} - 2 \frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial v} \right)_{T_c}}{v_c^2} + \frac{2Z}{v_c^3} = \frac{\partial^2 Z}{\partial v^2} - 2 \frac{P_c}{RT_c v_c^2} + \frac{2Z}{v_c^3} = 0$$

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial v^2} - 2 \frac{Z}{v_c^3} + 2 \frac{Z}{v_c^3} = 0$$

finalmente se tiene:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial v} \right)_{T_c} = \frac{P_c}{RT_c} \quad (44)$$

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial r^2}\right)_r = 0 \quad (45)$$

haciendo un cambio de variable para obtener $\left(\frac{\partial z h_0}{\partial r}\right)_r$ de la ecuación (1)

$$m = \frac{b}{4}$$

entonces $y = \frac{m}{r} \rightarrow \frac{1}{y} = \frac{r}{m}$ (46)

sustituyendo en la ecuación (4)

$$\begin{aligned} z h_0 &= \frac{\frac{1}{4^3} + \frac{1}{4^2} - \frac{1}{4} - 1}{\left(\frac{1-y}{4}\right)^3} = \frac{\frac{r^3}{m^3} + \frac{r^2}{m^2} + \frac{r}{m} - 1}{\left(\frac{r}{m} - \frac{m}{m}\right)^3} \\ &= \frac{\frac{r^3}{m^3} + \frac{r^2}{m^2} + \frac{r}{m} - 1}{\frac{(r-m)^3}{m^3}} = \frac{r^3 + m r^2 + m^2 r - m^3}{(r-m)^3} \end{aligned} \quad (47)$$

entonces

$$\left(\frac{\partial z h_0}{\partial r}\right)_r = \frac{(r-m)^3 (3r^2 + 2mr + m^2) - (r^3 + m r^2 + m^2 r - m^3) 3(r-m)^2}{(r-m)^6} \quad (48)$$

$$\left(\frac{\partial z h_0}{\partial r}\right)_r = \frac{-2m (2r^2 + 2mr - m^2)}{(r-m)^4}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 z h_0}{\partial r^2}\right)_r &= \frac{-2m (r-m)^4 (4r + 2m) - (2r^2 + 2mr - m^2) 4(r-m)^3}{(r-m)^8} \\ &= \frac{-2m (r-m) (4r + 2m) - (8r^2 + 8mr + 4m^2)}{(r-m)^5} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial^2 z h_0}{\partial r^2}\right)_r = 4m \frac{2r^2 + 5mr - m^2}{(r-m)^5} \quad (49)$$

$$z_a = \frac{a}{RT(r+b)} = \frac{a}{RT(r+4m)} \quad (50)$$

$$\left(\frac{\partial^2 z_a}{\partial r^2}\right)_r = \frac{a}{RT} \frac{-1}{(r+4m)^2} = -\frac{a}{RT(r+4m)^2} \quad (51)$$

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial u^2}\right)_T = -\frac{a}{RT} \frac{-2}{(u+4m)^3} = \frac{2a}{RT(u+4m)^3} \quad (52)$$

entonces:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_T = -2m \frac{2u^2 + 2m^2 - m^2}{(u-m)^4} + \frac{a}{RT(u+4m)^2} \quad (53)$$

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial u^2}\right)_T = 4m \frac{2u^2 + 5mu - m^2}{(u+m)^5} - \frac{2a}{RT(u+4m)^3} \quad (54)$$

por análisis dimensional.

$$u_c = \Omega_1 \frac{RT_c}{P_c} \quad (55)$$

$$\frac{b}{4} = m = \Omega_2 \frac{RT_c}{P_c} \quad (56)$$

$$a = \Omega_3 \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} \quad (57)$$

en el punto crítico

$$z_c = z_{hs_c} - z_{a_c} \quad (58)$$

$$z_c = \frac{P_c u_c}{RT_c} = \frac{P_c}{RT_c} \Omega_1 \frac{RT_c}{P_c} = \Omega_1$$

$$z_{hs_c} = \frac{u_c^3 + m u_c^2 + m^2 u_c - m^3}{(u_c - m)^3} \\ = \frac{\Omega_1^3 \frac{R^3 T_c^3}{P_c^3} + \Omega_2 \frac{RT_c}{P_c} \Omega_1^2 \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} + \Omega_2^2 \frac{RT_c}{P_c} - \Omega_2^3 \frac{R^3 T_c^3}{P_c^3}}{(\Omega_1 - \Omega_2)^3 \frac{R^3 T_c^3}{P_c^3}}$$

$$z_{hs_c} = \frac{\Omega_1^3 + \Omega_1^2 \Omega_2 + \Omega_1 \Omega_2^2 - \Omega_2^3}{(\Omega_1 - \Omega_2)^3} \quad (59)$$

$$z_{a_c} = \frac{1}{RT_c(u_c + 4m)} = \frac{1}{RT_c} \frac{\Omega_3 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}}{(\Omega_1 + 4\Omega_2) \frac{RT_c}{P_c}} = \frac{\Omega_3}{\Omega_1 + 4\Omega_2}$$

$$\therefore \Omega_1 = \frac{\Omega_1 + \Omega_1^2 \Omega_2 + \Omega_1 \Omega_2^2 - \Omega_2^3}{(\Omega_1 - \Omega_2)^3} - \frac{\Omega_3}{\Omega_1 + 4\Omega_2} \quad (60)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_{T_c} = \frac{z_c}{u_c} = \frac{\frac{P_c u_c}{RT_c}}{u_c} = \frac{P_c}{RT_c}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z h_3}{\partial v}\right)_{T_c} &= -2m \frac{2v_c^2 + 2m v_c - m^2}{(v_c - m)^4} \\ &= -2\Omega_2 \frac{RT_c}{P_c} \frac{2\Omega_1^2 \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} + 2\Omega_2 \frac{RT_c}{P_c} \Omega_1 \frac{RT_c}{P_c} - \Omega_2^2 \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2}}{(\Omega_1 - \Omega_2)^4 \frac{R^4 T_c^4}{P_c^4}} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial Z h_3}{\partial v}\right)_{T_c} = \frac{-2\Omega_2 \frac{2\Omega_1^2 + 2\Omega_1\Omega_2 - \Omega_2^2}{(\Omega_1 - \Omega_2)^4} \frac{P_c}{RT_c}}{\quad} \quad (61)$$

$$\left(\frac{\partial Z \alpha}{\partial v}\right)_{T_c} = -\frac{\alpha}{RT_c (v_c + 4m)^2} = -\frac{\Omega_3 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}}{RT_c (\Omega_1 + 4\Omega_2)^2 \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2}}$$

$$\left(\frac{\partial Z \alpha}{\partial v}\right)_{T_c} = -\frac{\Omega_3}{(\Omega_1 + 4\Omega_2)^2} \frac{P_c}{RT_c} \quad (62)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial v}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial Z h_3}{\partial v}\right)_{T_c} - \left(\frac{\partial Z \alpha}{\partial v}\right)_{T_c} \quad (63)$$

Sustituyendo las ecuaciones (61 y 62) en (63):

$$\frac{P_c}{RT_c} = -2\Omega_2 \frac{2\Omega_1^2 + 2\Omega_1\Omega_2 - \Omega_2^2}{(\Omega_1 - \Omega_2)^4} \frac{P_c}{RT_c} + \frac{\Omega_3}{(\Omega_1 + 4\Omega_2)^2} \frac{P_c}{RT_c}$$

$$1 = -2\Omega_2 \frac{2\Omega_1^2 + 2\Omega_1\Omega_2 - \Omega_2^2}{(\Omega_1 - \Omega_2)^4} + \frac{\Omega_3}{(\Omega_1 + 4\Omega_2)^2} \quad (64)$$

$$\left(\frac{\partial^2 Z h_3}{\partial v^2}\right)_{T_c} - \left(\frac{\partial^2 Z \alpha}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0 = \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial v^2}\right)_{T_c} \quad (65)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial v^2}\right)_{T_c} &= 4m \frac{2v_c^2 + 5m v_c - m^2}{(v_c - m)^5} - \frac{2\alpha}{RT_c (v_c + 4m)^3} \\ &= 4\Omega_2 \frac{RT_c}{P_c} \frac{2\Omega_1^2 \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} + 5\Omega_2 \frac{RT_c}{P_c} \Omega_1 \frac{RT_c}{P_c} - \Omega_2^2 \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2}}{(\Omega_1 - \Omega_2)^5 \left(\frac{R^5 T_c^5}{P_c^5}\right)^2} - \\ &\quad \frac{2\Omega_3 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}}{RT_c (\Omega_1 + 4\Omega_2)^3 \frac{R^3 T_c^3}{P_c^3}} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 4\Omega_2 \frac{2\Omega_1^2 + 5\Omega_1\Omega_2 - \Omega_2^2}{(\Omega_1 - \Omega_2)^5} \frac{P_c^2}{R^2 T_c^2} - \frac{2\Omega_3}{(\Omega_1 + 4\Omega_2)^3} \frac{P_c^2}{R^2 T_c^2}$$

$$0 = 2\Omega_2 \frac{2\Omega_1^2 + 5\Omega_1\Omega_2 - \Omega_2^2}{(\Omega_1 - \Omega_2)^5} - \frac{\Omega_3}{(\Omega_1 + 4\Omega_2)^3} \quad (66)$$

de la ecuación (64) se tiene :

$$1 = -2\Omega_2 \frac{(2\Omega_1^2 + 2\Omega_1\Omega_2 - \Omega_2^2)}{(\Omega_1 - \Omega_2)^4} + \frac{1}{\Omega_1 + 4\Omega_2} \left[\frac{\Omega_1^3 + \Omega_1^2\Omega_2 + \Omega_1\Omega_2^2 - \Omega_2^3 - \Omega_1}{(\Omega_1 - \Omega_2)^3} \right]$$

$$F_1 = 1 + \frac{2\Omega_2(2\Omega_1^2 + 2\Omega_1\Omega_2 - \Omega_2^2)}{(\Omega_1 - \Omega_2)^4} + \frac{1}{\Omega_1 + 4\Omega_2} \left[\frac{\Omega_1^3 + \Omega_1^2\Omega_2 + \Omega_1\Omega_2^2 - \Omega_2^3 - \Omega_1}{(\Omega_1 - \Omega_2)^3} \right] = 0 \quad (67)$$

$$F_1 = (\Omega_1 - \Omega_2)^4 + 2\Omega_2(2\Omega_1^2 + 2\Omega_1\Omega_2 - \Omega_2^2) + \frac{\Omega_1 - \Omega_2}{\Omega_1 + 4\Omega_2} \left[\Omega_1(\Omega_1 - \Omega_2)^3 - (\Omega_1^3 + \Omega_1^2\Omega_2 + \Omega_1\Omega_2^2 - \Omega_2^3) \right] = 0 \quad (68)$$

de la ecuación (66) se obtiene :

$$F_2 = 0 = 2\Omega_2 \frac{2\Omega_1^2 + 5\Omega_1\Omega_2 - \Omega_2^2}{(\Omega_1 - \Omega_2)^5} - \frac{1}{(\Omega_1 + 4\Omega_2)^2} \left[\frac{\Omega_1^3 + \Omega_1^2\Omega_2 + \Omega_1\Omega_2^2 - \Omega_2^3 - \Omega_1}{(\Omega_1 - \Omega_2)^3} \right]$$

$$F_2 = 2\Omega_2 \left[2\Omega_1^2 + 5\Omega_1\Omega_2 - \Omega_2^2 \right] - \left(\frac{\Omega_1 - \Omega_2}{\Omega_1 + 4\Omega_2} \right)^4 \left[\Omega_1(\Omega_1 - \Omega_2)^3 - (\Omega_1^3 + \Omega_1^2\Omega_2 + \Omega_1\Omega_2^2 - \Omega_2^3) \right] \quad (69)$$