



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

***ESTUDIO COMPARATIVO DEL EQUILIBRIO DE FASES
(LIQUIDO- VAPOR) UTILIZANDO ECUACIONES DE
ESTADO CUBICAS Y LA ECUACION DE ESTADO PC-SAFT***

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERIA

INGENIERIA QUIMICA - INGENIERIA DE PROCESOS
P R E S E N T A

ERIK GUILLERMO RESENDIZ MORA

TUTOR:

DR. JOSE FERNANDO BARRAGAN AROCHE

2010





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: **Dr. Jesús Gracia Fadrique**
Facultad de Química, UNAM

Secretario: **Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira**
Facultad de Química, UNAM

Vocal: **Dr. Fernando García Sánchez**
Instituto Mexicano del Petróleo

Primer Suplente: **Dr. Luis Miguel Trejo Candelas**
Facultad de Química, UNAM

Segundo Suplente: **Dr. José Fernando Barragán Aroche**
Facultad de Química, UNAM

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Ingeniería Química
Edificio de Ingeniería Química
Conjunto E, Facultad de Química, UNAM

Tutor de Tesis:

Sustentante

Dr. José Fernando Barragán Aroche

Ing. Erik Guillermo Reséndiz Mora

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y particularmente a la Facultad de Química por la excelente formación académica y por esta grandiosa oportunidad.

A mis padres y hermanos, quienes en todo momento me brindan su confianza y son el soporte y motivo de mi superación. En especial a Mariana por su invaluable ayuda en la captura de información experimental.

Al Dr. Fernando Barragán Aroche por haber confiado en mí y compartir conmigo su experiencia y conocimientos para desarrollar un buen trabajo así como su motivación y enseñanzas diarias.

A los profesores de la FES Acatlán Manuel Valadez y Víctor José Palencia, quienes amablemente me brindaron su asesoría y tiempo durante la comprensión del modelo.

A Katja Albers y Gabrielle Sadowski, quienes me orientaron durante la construcción del modulo correspondiente al término asociativo de la ecuación.

A mis familiares y amigos quienes por su comprensión y apoyo incondicional son y serán siempre una parte fundamental de mi vida. En especial a Daniel, Jesús, Heber, Omar, Alan, Alberto y Carmen.

A mis compañeros de generación por su solidaridad y por llenar de momentos agradables esta etapa de mi vida. En especial a Angélica Chicas, Omar Gonzales, Germán Basurto, Geovanny Pan, Carlos López y Santiago Peck.

Un agradecimiento especial al Ing. Salvador Ortega Rodríguez quien me brindó su apoyo para conseguir esta meta.

A ti Nancy, como siempre, gracias por tu enorme ayuda y comprensión.

Reconocimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la oportunidad y el respaldo económico que permitieron la realización de este proyecto de tesis.

*En este día perfecto en que todo madura
y no sólo la uva toma un color obscuro,
acaba de posarse sobre mi vida un rayo de sol:
he mirado hacia atrás, he mirado hacia delante
y nunca había visto de una sola vez
tantas y tan buenas cosas.*

Ecce Homo, Friedrich Nietzsche

Contenido

Lista de figuras

Lista de tablas

Nomenclatura

Resumen

Abstract

Introducción

Capítulo 1

Ecuaciones de Estado

- 1.1. Ecuaciones de estado para moléculas simples
 - 1.1.1. La ecuación de estado de van der Waals
 - 1.1.2. Ecuaciones de estado a partir de la ecuación de van der Waals
 - 1.1.2.1. Ecuación de estado de Redlich-Kwong
 - 1.1.2.2. Ecuación de estado de Soave
 - 1.1.2.3. Ecuación de estado de Peng-Robinson
 - 1.1.2.4. Ecuación de estado de Stryjek-Vera
- 1.2. Ecuaciones de estado para cadenas de moléculas (PHCT)
- 1.3. Teoría estadística para fluidos asociantes (SAFT)
 - 1.3.1. Teoría de asociación de Wertheim
 - 1.3.2. El modelo SAFT
 - 1.3.2.1. Contribución del segmento
 - 1.3.2.2. Contribución por formación de cadenas
 - 1.3.2.3. Contribución por asociación de moléculas
 - 1.3.2.4. Modificaciones al modelo SAFT: el modelo PC-SAFT
- 1.4. Reglas de mezclado
 - 1.4.1. Problemas de las reglas de mezclado
 - 1.4.1.1. No invariancia

1.4.1.2. Segundo coeficiente virial cuadrático

Capítulo 2

Equilibrio Líquido-Vapor

- 2.1. ¿Qué es el equilibrio líquido-vapor?
 - 2.1.1. Análisis de los grados de libertad
 - 2.1.2. Problemas del ELV
- 2.2. Estrategia de solución del problema de ELV
 - 2.2.1. Inicialización de valores para la solución del problema
 - 2.2.2. Algoritmo del cálculo de la presión de burbuja y rocío
 - 2.2.3. Algoritmo de solución con la ecuación PRSV
 - 2.2.4. Algoritmo de solución con la ecuación PC-SAFT

Capítulo 3

Discusión de Resultados

- 3.1. Parámetros de sustancias puras
 - 3.1.1. Comparación de parámetros moleculares
- 3.2. ELV de sustancias puras
 - 3.2.1. Predicción de propiedades PvT de sustancias puras
 - 3.2.2. Predicción de entalpías de vaporización
- 3.3. ELV de mezclas
 - 3.3.1. Validación del módulo de mezclas
 - 3.3.2. Mezclas asimétricas
 - 3.3.3. Mezclas de componentes asociantes
 - 3.3.4. Mezclas de un componente asociante + un componente no asociante
- 3.4. Análisis computacional de los modelos
 - 3.4.1. Análisis de los algoritmos
 - 3.4.2. Evaluación del tiempo de cómputo

Conclusiones

Apéndice 1

Algoritmo del programa

- A.1.1 Funcionamiento general del programa
 - A.1.1.1 Subrutina pcSaftProperties

Apéndice 2

Descripción del modelo PC-SAFT

- A.2.1 Propiedades para el gas ideal
- A.2.2 Contribución del fluido de referencia
- A.2.3 Contribución por dispersión
- A.2.4 Contribución por asociación

Apéndice 3

Métodos numéricos auxiliares

- A.3.1 Método de Newton-Raphson (Univariable)
- A.3.2 Método de Newton-Raphson (Multivariable)
- A.3.3 Eliminación de Gauss-Jordan con pivoteo
- A.3.4 Algoritmo de Levenberg-Marquardt
- A.3.4 Método de aceleración de Wegstein

Referencias Bibliográficas

Lista de figuras

Capítulo 1

Figura 1.1 Evolución de las ecuaciones de estado (Wei et al., 2000).

Figura 1.2 Aplicabilidad de la ecuación de estado PHCT (Prausnitz et al., 1999).

Figura 1.3 Distribución de fuerzas de enlace (Müller et al., 2001).

Figura 1.4 Aproximaciones en la teoría de Wertheim debidas a impedimentos estéricos (Chapman et al., 1990).

Figura 1.5 Etapas de formación de cadenas y complejos de asociación en SAFT (Prausnitz et al., 1999).

Figura 1.6 Formación de cadenas en SAFT (Prausnitz, et al., 1999).

Capítulo 2

Figura 2.1 Estrategia de resolución del cálculo de la presión de burbuja y rocío.

Figura 2.2 Esquema general de funcionamiento de la rutina *PROP*.

Figura 2.3 Esquema del funcionamiento general de la rutina *pcSaftProperties*.

Capítulo 3

Figura 3.1 Simplificaciones en el modelado de interacciones sitio-sitio en moléculas asociantes: a) Modelo 3A, b) Modelo 3B, c) Modelo 2B.

Figura 3.2 Comparación de parámetros de componente puro del modelo PC-SAFT para la serie de n-alcanos en función del peso molecular: a) Número de segmentos, b) Diámetro del segmento, c) Energía del segmento.

Figura 3.3 Parámetros de componente puro del modelo PC-SAFT para la serie de n-alcanos en función del peso molecular: a) Diámetro del segmento, b) Energía del segmento.

- Figura 3.4 ELV para n-hexatriacontano utilizando la correlación de parámetros de este trabajo, GS y la ecuación PRSV: a) Presión de vapor, b) Densidad de líquido saturado.
- Figura 3.5 Errores en la predicción de presión de vapor y densidad de líquido saturado para n-hexatriacontano utilizando la correlación de parámetros de este trabajo, GS y la ecuación PRSV: a) Presión de vapor, b) Densidad de líquido saturado.
- Figura 3.6 Desviaciones en la predicción de la presión de vapor de n-octano, n-decanol, benceno, 4-metilnonano y dióxido de azufre: a) ELV calculado con PC-SAFT, b) ELV calculado con PRSV. Referencia de datos experimentales: DIPPR.
- Figura 3.7 Desviaciones en la predicción de la densidad de líquido saturado de n-octano, n-decanol, benceno, 4-metilnonano y dióxido de azufre: a) ELV calculado con PC-SAFT, b) ELV calculado con PRSV. Referencia de datos experimentales: DIPPR.
- Figura 3.8 Equilibrio de fases para n-butano: (a) Densidades de equilibrio; (b) Presión de vapor.
- Figura 3.9 Equilibrio de fases para n-heptano: (a) Densidades de equilibrio; (b) Presión de vapor.
- Figura 3.10 Equilibrio de fases para ciclohexano: (a) Densidades de equilibrio; (b) Presión de vapor.
- Figura 3.11 Equilibrio de fases para metilciclohexano: (a) Densidades de equilibrio; (b) Presión de vapor.
- Figura 3.12 Equilibrio de fases para metanol: (a) Densidades de equilibrio; (b) Presión de vapor.
- Figura 3.13 Equilibrio de fases para etanol: (a) Densidades de equilibrio; (b) Presión de vapor.
- Figura 3.14 Equilibrio de fases para 2-propanol: (a) Densidades de equilibrio; (b) Presión de vapor.
- Figura 3.15 Energía de vaporización de ciclohexano, etil-benceno, metil-ciclohexano, tolueno y n-butano: Predicción con PC-SAFT y PRSV.
- Figura 3.16 ELV del sistema etano (1) + decano (2) a 171°C.
- Figura 3.17 ELV del sistema benceno (1) + pentanol (2) a 40°C.
- Figura 3.18 ELV de los sistemas benceno (1) + 1-propanol (2) y benceno (1) - 2-propanol (2) a 40°C.
- Figura 3.19 Diagrama P-x-y para la mezcla binaria metano (1) + etano (2) con $k_{ij} = 0$ a 172.04 y 186.09 K.
- Figura 3.20 Diagrama P-x-y para la mezcla binaria metano (1) + n-nonano (2) con $k_{ij} = 0$ a 348.15 K.
- Figura 3.21 Diagrama P-x-y para la mezcla binaria benceno (1) + decano (2) con $k_{ij} = 0$ a 353.15 K.
- Figura 3.22 Desviaciones presentadas por las ecuaciones de estado PC-SAFT y PRSV en el cálculo de la presión en función de la diferencia de pesos moleculares
- Figura 3.23 Diagrama P-x-y para la mezcla binaria benceno (1) + ciclohexano (2) a 343.15K
- Figura 3.24 Diagrama x-y para la mezcla binaria benceno (1) + ciclohexano (2). Los círculos representan los datos experimentales a 343.15 K.
- Figura 3.25 Diagrama P-x-y para la mezcla binaria dióxido de carbono (1) + ciclohexano (2) a 513.15 K.
- Figura 3.26 Diagrama P-x-y para la mezcla binaria metanol (1) + etanol (2) a 298.15 K.

Figura 3.27 Diagrama P - x - y para la mezcla binaria metanol (1) + ácido acético (2) a 308.15 K.

Figura 3.28 Diagrama P - x - y para la mezcla binaria etanol (1) + ácido acético (2) a 308.15 K.

Figura 3.30 EVL para la mezcla binaria ciclohexano (1) + 1-hexanol (2) a 354.35K.

Figura 3.31 Consumo de tiempo de cómputo en función del número de componentes del sistema (sistema de componentes no asociantes).

Figura 3.32 Consumo de tiempo de cómputo en función del número de componentes del sistema (sistema de componentes asociantes).

Figura 3.34 Contribuciones al factor de compresibilidad en función de la densidad reducida para la mezcla ciclohexano (1) + 2-propanol (2) a 473.15 K y 2 bar.

Figura 3.37 Efecto de la presión en las contribuciones al factor de compresibilidad para la mezcla heptano (1) - 1-butanol (2) a 10 bar.

Figura 3.38 ELV para el sistema ciclohexano (1) + 1-hexanol (2) a 323.15 K.

Figura 3.39 ELV para el sistema ciclohexano (1) + 2-propanol (2) a 333.15 K.

Figura 3.40 ELV para el sistema heptano (1) + 1-butanol (2) a 323.15 K.

Apéndice 1

Figura A.1.1 Funcionamiento general del programa

Apéndice 3

Figura A.3.1 Fundamento geométrico del método de Newton-Raphson

Figura A.3.2 Método de Newton-Raphson Univariable.

Figura A.3.3 Método de Newton-Raphson multivariable.

Figura A.3.4 Eliminación de Gauss-Jordan.

Lista de tablas

Capítulo 1

Tabla 1.1 Modificaciones al término atractivo (Wei et al., 2000)

Tabla 1.2 Modificaciones al término repulsivo (Wei et al., 2000)

Tabla 1.3 Modificaciones a ambos términos (Wei et al., 2000)

Tabla 1.4 Reglas de mezclado (Barragán-Aroche, 1995)

Tabla 1.5 Modelos de g^E (Poiling, et al.; 2001)

Capítulo 2

Tabla 2.1 Tipos de problemas flash

Capítulo 3

Tabla 3.1 Parámetros del modelo PC-SAFT para componentes no asociantes

Tabla 3.2 Parámetros del modelo PC-SAFT para componentes asociantes

Tabla 3.3 Parámetros de la ecuación de estado PC-SAFT para el n-hexatriacontano (Peso Molecular = 506.016 g/mol)

Tabla 3.4 Error estándar promedio en la predicción de entalpías de vaporización

Tabla 3.5 Parámetros de interacción binaria para los modelos PC-SAFT y PRSV

Tabla 3.6 Tiempo de cómputo consumido en el cálculo de ELV con las ecuaciones de estado PC-SAFT y PRSV

Tabla 3.7 Variación del tiempo de cómputo con la composición de la mezcla

Tabla 3.8 Parámetros de interacción binaria obtenidos con el esquema de cálculo tradicional y la simplificación propuesta.

Tabla 3.9 Tiempo de cómputo ahorrado en el cálculo de la envolvente P - x - y

Apéndice 2

Tabla A.2.1 Constantes universales del modelo PC-SAFT

Nomenclatura

Símbolos romanos

A	Energía libre de Helmholtz
A_1	Energía libre de Helmholtz residual (Término de perturbación de orden 1)
A_2	Energía libre de Helmholtz residual (Término de perturbación de orden 2)
A^{mn}	Constantes universales de la ecuación PHCT
a	Parámetro de las ecuaciones cúbicas relacionado con la atracción molecular
\tilde{a}	Energía libre de Helmholtz adimensional
$a_i(m)$	Función definida por la expresión (A.2.47)
a_{0i}, a_{1i}, a_{2i}	Constantes universales del término dispersivo en PC-SAFT
b	Parámetro de las ecuaciones cúbicas relacionado con la repulsión molecular
$b_i(m)$	Función definida por la expresión (A.2.48)
b_{0i}, b_{1i}, b_{2i}	Constantes universales del término dispersivo en PC-SAFT
C_1	Abreviatura definida por la expresión (A.2.37)
C_2	Abreviatura definida por la expresión (A.2.38)
D_{mn}	Constantes universales del modelo de dispersión de SAFT
d	Diámetro efectivo de colisión
f	Fugacidad
G	Energía libre de Gibbs del sistema
g	Energía libre de Gibbs molar
$g(r), g(\sigma)$	Función de distribución radial
H	Entalpía del sistema
I_1	Integral del término de perturbación de primer orden
I_2	Integral del término de perturbación de segundo orden
K_i	Constante de equilibrio

k	Constante de Boltzmann $\approx 1.3806503 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$
k_0	Parámetro de la ecuación PRSV dependiente del factor acéntrico
k_1	Parámetro ajustable de la ecuación PRSV
k_{ij}	Parámetro de interacción binaria
m	Número de segmentos del modelo SAFT y PC-SAFT
\bar{m}	Parámetro de la modificación de Soave a la funcionalidad $a(T)$
\bar{m}	Número de segmentos promedio
M_i	Numero de sitios de asociación por molécula
m_i	Número de segmentos del componente i
$\frac{m^2 \epsilon \sigma^3}{m^2 \epsilon^2 \sigma^3}$	Abreviatura de la expresión (A.2.39)
$\frac{m^2 \epsilon^2 \sigma^3}{m^2 \epsilon^2 \sigma^3}$	Abreviatura de la expresión (A.2.40)
N_A	Número de Avogadro $\approx 6.022141984 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
P	Presión absoluta del sistema
P_c	Presión crítica
Q	Función de partición
R	Constante del gas ideal $\approx 8.31447 \frac{J}{\text{mol K}}$
r	Distancia intermolecular
T	Temperatura absoluta del sistema
T_c	Temperatura crítica
T_r	Temperatura reducida
U	Energía interna del sistema
u	Profundidad del pozo dependiente de la temperatura
$\tilde{u}(x)$	Función de energía potencial reducida
V	Volumen total del sistema
v	Volumen molar del sistema
V_f	Volumen libre
X^A	Fracción mol de moléculas no asociadas en el sitio A
x_i	Fracción mol del componente i en la fase líquida
x	Distancia radial reducida
y_i	Fracción mol del componente i en la fase vapor
y	Densidad reducida
Z	Factor de compresibilidad

Símbolos griegos

α	Parámetro de la modificación de Soave dependiente de la temperatura y el factor acéntrico
$\Delta^{A_i B_j}$	Fuerza de asociación entre las moléculas i y j
ϵ	Energía del segmento
$\epsilon^{A_i B_j}$	Energía de asociación entre las moléculas i y j
ϕ	Coefficiente de fugacidad
η	Fracción empacada o densidad reducida
$\kappa^{A_i B_j}$	Volumen efectivo de asociación

μ	Potencial químico
π	Constante pi $\approx 3.1415926535897932$
π	Número de fases (Capítulo 2)
ρ	Densidad de la mezcla
$\hat{\rho}$	Densidad molar de la mezcla
\sum_i	Suma sobre todos los componentes
\sum_{A_i}	Suma sobre todos los sitios de asociación
σ	Diámetro del segmento
ω	Factor acéntrico
ζ_i	Abreviatura definida en la expresión (A.2.28)
$\zeta_{n,xk}$	Abreviatura definida en la expresión (A.2.29)
$\zeta_{n,T}$	Abreviatura definida en la expresión (A.2.30)

Superíndices

α, β, \dots	Fases α, β, \dots etc.
A, B, C, \dots	Sitio de asociación tipo $A, B, C \dots$
<i>asoc</i>	Asociación
$A_i B_j$	Interacción entre el sitio A de la molécula i y el sitio B de la molécula j
<i>cd</i>	Cadena dura
<i>disp</i>	Dispersión
<i>E</i>	Exceso
<i>ed</i>	Esfera dura
<i>hc</i>	Empaquetamiento compacto
<i>id</i>	Ideal
<i>l</i>	Fase líquida
<i>ref</i>	Referencia
<i>res</i>	Residual
<i>sat</i>	Saturación
<i>v</i>	Fase vapor

Subíndices

i, j	Molécula i, j
r	Rotacional
v	Vibracional

Resumen

Esta tesis comprende el desarrollo de herramientas computacionales para el cálculo de propiedades termodinámicas mediante el uso de ecuaciones de estado provenientes de la termodinámica molecular, en específico el modelo PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory).

Las rutinas fueron programadas en el ambiente de FORTRAN 90® en dos versiones, como código ejecutable bajo el ambiente de Windows® y como librerías dinámicas ejecutables desde una interfaz de Microsoft Excel®. El programa desarrollado es capaz de simular sustancias puras y mezclas en equilibrio líquido-vapor, así como calcular sus propiedades calóricas y, además, es útil para obtener los parámetros del modelo PC-SAFT de cualquier sustancia a partir de datos P - v - T y los parámetros de interacción binaria a partir de datos P - T - x .

Los parámetros del modelo fueron obtenidos para 69 componentes puros mediante la correlación de datos experimentales de presión de vapor y densidad de líquido saturado. Un total de tres parámetros fueron identificados para compuestos no asociantes, a saber, número de segmentos (m), diámetro del segmento (σ) y energía del segmento (ϵ/k). Para componentes asociantes se identificaron dos parámetros adicionales a los anteriores: energía de asociación (ϵ^{ABj}/k) y volumen efectivo de asociación (κ).

A partir de los parámetros de PC-SAFT para la serie de alcanos lineales metano a triacontano, se han desarrollado correlaciones para la estimación de los parámetros de alcanos de mayor peso molecular. Mediante estas correlaciones, se calcularon los parámetros de PC-SAFT para el hexatriacontano y se ha predicho la presión de vapor y densidad del líquido saturado, obteniendo resultados aceptables y comparables en calidad con los reportados por la ecuación Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV).

Los programas desarrollados han sido utilizados para estudiar el comportamiento de sistemas en equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias. Los sistemas tratados incluyen mezclas simétricas y asimétricas de n -alcanos, 1-alcanoles, benceno y tolueno, entre otros. En términos generales, las capacidades predictivas de los modelos PC-SAFT y PRSV son comparables cuando se trata de sistemas que no tienden a formar asociaciones. En el caso de éstos últimos, el modelo PC-SAFT muestra una mejor correlación de los datos experimentales.

Abstract

This thesis has been devoted to the development of computational tools for the calculation of thermo-dynamical properties by using molecular thermodynamics based equations of state, particularly the PC-SAFT model (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory).

The program routines were written under FORTRAN 90® in two versions, as executable code under Windows® environment and as dynamic libraries able for running by a direct interface with Microsoft Excel®. The developed program is able to simulate vapor-liquid equilibrium properties for either pure compounds or multi-component systems as well as its caloric properties, furthermore, this software is useful for the optimization of model parameters of any compound by means of P - v - T experimental data and the binary interaction parameter by means of P - x - y experimental data.

The model parameters were fitted for 69 pure compounds by correlating vapor pressure and saturated liquid density experimental data. Three parameters were identified for non-associating compounds: segment number (m), segment diameter (σ) and segment energy (ϵ/k). For associating compounds two additional parameters were identified: association energy (ϵ^{AiBj}/k) and effective association volume (κ).

Based on the model parameters for the n-alkanes series from methane to triacontane, a set of linear functions for the estimation of parameters for heavier alkanes has been developed. These correlations were used for the estimation of model parameters for hexatriacontano followed by the calculation of phase equilibria yielding good quality results when it has been compared to those yield by the Peng-Robinson-Stryjek-Vera EOS (PRSV).

The developed software has also been applied to study the phase behavior of binary systems under vapor-liquid equilibrium. Treated systems include symmetric and asymmetric mixtures of n-alkanes, 1-alkanols, benzene, toluene, among others. It has been seen that the predictive capabilities for both PC-SAFT and PRSV EOS are similar for systems of non-associating compounds. For systems of associating compounds PC-SAFT yields slightly better results.

Introducción

La predicción de las propiedades termodinámicas de los fluidos y el equilibrio de fases mediante el uso de ecuaciones de estado, sigue siendo una meta importante dentro de la química e industrias relacionadas.

El uso de ecuaciones de estado; sin embargo, ha sido por mucho tiempo limitado por la incapacidad de los modelos para representar correctamente el comportamiento de sustancias de estructura compleja o bien la poca reproducibilidad de éstos bajo ciertas condiciones de temperatura y presión.

El desarrollo de ecuaciones de estado ha seguido dos tendencias principales, a saber, aquellas basadas en modificaciones a la ecuación de van der Waals, las cuales aunque han mejorado la precisión y la correlación del comportamiento de fase de las sustancias, siguen, en el fondo, padeciendo las limitaciones de la teoría de fluidos de van der Waals. Por otra parte, el advenimiento del gran desarrollo computacional dio lugar al surgimiento de teorías basadas en la mecánica estadística que han significado una herramienta poderosa para el desarrollo de ecuaciones de estado.

Uno de los modelos más exitosos que ha surgido de estas teorías moleculares es el modelo SAFT (Statistical Associating Fluid Theory), el cual es el resultado de la aplicación de la teoría de perturbación de primer orden de Wertheim (1984a, 1984b, 1986a, 1986b) a un fluido de referencia de esfera dura. El éxito del modelo SAFT estriba en su capacidad para reproducir el comportamiento de sistemas de moléculas que tienden a formar complejos asociados, para los cuales, las ecuaciones de estado tradicionales usualmente fallan.

La ventaja principal de SAFT con relación a las ecuaciones de estado tradicionales (v.gr. cúbicas) reside en el hecho de que considera de forma explícita los factores microscópicos que controlan el comportamiento macroscópico de las sustancias. En este sentido, las contribuciones a la no idealidad, tales como la forma y tamaño moleculares o la asociación en sí misma forman parte de la estructura del modelo (Pamies, 2003).

A partir de su surgimiento, el modelo SAFT ha sido objeto de diversas modificaciones. La última modificación importante dio origen a la ecuación PC-SAFT (Perturbed Chain-SAFT) y consiste, como se estudiará más adelante, en la aplicación de una teoría de perturbación de segundo orden al término atractivo del modelo.

El estudio de esta ecuación de estado y su comparación, desde el punto de vista de su desempeño y los recursos computacionales que requiere, es el motivo principal de esta tesis, poniendo especial énfasis en el cálculo del equilibrio líquido-vapor, al ser este fenómeno uno de los más importantes dentro de la Ingeniería Química.

Alcance y estructura de esta tesis

El propósito general de esta tesis es desarrollar herramientas de cómputo (software) compatibles con las rutinas de cálculo de equilibrio existentes para el estudio de la ecuación de estado PC-SAFT. La idea central del trabajo reside en el desarrollo de rutinas para el cálculo de propiedades termodinámicas.

Algunos de los objetivos específicos de este trabajo incluyen:

- Desarrollo de rutinas para el cálculo de propiedades de componentes no-asociantes.
- Desarrollo de rutinas para el cálculo de propiedades de componentes asociantes.
- Obtención de parámetros del modelo para componentes puros asociantes y no-asociantes.
- Aplicación del modelo PC-SAFT y de la ecuación PRSV para el cálculo de equilibrio vapor-líquido a mezclas binarias de componentes no asociantes sin parámetro de interacción binaria.
- Aplicación del modelo PC-SAFT y de la ecuación PRSV para el cálculo de equilibrio vapor-líquido a mezclas binarias de componentes asociantes sin parámetro de interacción binaria.
- Evaluación de la efectividad computacional del algoritmo en comparación con la ecuación PRSV.
- Aplicación del modelo PC-SAFT al cálculo de entalpías de vaporización.

Además de la Introducción, esta tesis está dividida en tres Capítulos, Conclusiones y Anexos. Los primeros dos Capítulos están enfocados a las bases teóricas del trabajo.

En el Capítulo 1 se presenta una breve revisión del desarrollo de ecuaciones de estado para el cálculo de propiedades termodinámicas y de equilibrio. Se presenta también una comparación entre diversas reglas de mezclado. En este Capítulo se estudia con mayor énfasis el modelo SAFT y su variante PC-SAFT y se presentan las ecuaciones principales de los mismos. El diagrama de flujo del algoritmo programado junto con la descripción de la subrutina principal y la descripción completa del modelo se presentan los Apéndices 1 y 2 respectivamente.

En el Capítulo 2 se aborda de manera breve el problema del equilibrio de fases; particularmente, el equilibrio líquido-vapor, Asimismo, se plantea el algoritmo de solución de problemas de esta naturaleza.

La discusión de los resultados se aborda en el Capítulo 3. Finalmente, se presentan las conclusiones obtenidas y recomendaciones para investigación futura.

La importancia de este trabajo se sustenta en generar las herramientas computacionales que permitan, por un lado, estudiar y comprender las ventajas y desventajas de los nuevos modelos de ecuaciones de estado para la predicción de equilibrio de fases en comparación con las tradicionales ecuaciones de estado cúbicas, y en su caso, que sirvan como base para el posible desarrollo de investigación complementaria.

Para realizar el estudio planteado en los objetivos de este trabajo, se desarrollaron módulos de programación en lenguaje FORTRAN 90 compatibles con las rutinas de cálculo de equilibrio de fases existentes en el programa EQFASES 2.0 de la Facultad de Química. Los productos de esta investigación (programas) pueden ser utilizados a discreción de la Facultad de Química, ya sea para propósitos de investigación complementaria o como una herramienta didáctica con la finalidad de que los estudiantes de termodinámica entren en contacto con los últimos desarrollos en materia de ecuaciones de estado.

Capítulo 1

Ecuaciones de Estado

Las ecuaciones de estado juegan un papel importante en el diseño de equipos de proceso para la industria química, debido principalmente a la capacidad de éstas para predecir las propiedades de sustancias puras o mezclas de compuestos en intervalos amplios de temperatura y presión. Además de lo anterior, las ecuaciones de estado proporcionan una herramienta útil para el modelado de los equilibrios vapor-líquido, líquido-líquido y para fluidos supercríticos. En la Figura 1.1 se muestra la evolución concerniente al desarrollo de ecuaciones de estado.

La ecuación de van der Waals fue la primera ecuación de estado utilizada para predecir el equilibrio vapor-líquido de moléculas simples. Desde entonces, se han hecho varios intentos para proponer modelos de ecuaciones de estado en la búsqueda de una representación más cercana a la realidad del comportamiento de los fluidos. Redlich y Kwong (1949) propusieron la dependencia del término atractivo de la ecuación de van der Waals con la temperatura. Soave (1972) y posteriormente Peng y Robinson (1976) propusieron modificaciones al modelo de Redlich-Kwong para lograr una predicción más precisa de la presión de vapor y la densidad del líquido saturado. Guggenheim (1965), Carnahan y Starling (1969) y Boublik (1981) modificaron el término repulsivo y obtuvieron modelos para fluidos de esfera dura.

Además de los modelos anteriores, se ha puesto énfasis en el desarrollo de modelos que consideran la forma y el tamaño molecular. Basados en las teorías de Prigogine (1957) y Flory (1965), Beret y Prausnitz (1975) desarrollaron una ecuación que

considera las moléculas como segmentos de cadena conocida como PHCT (Perturbed Hard Chain Theory).

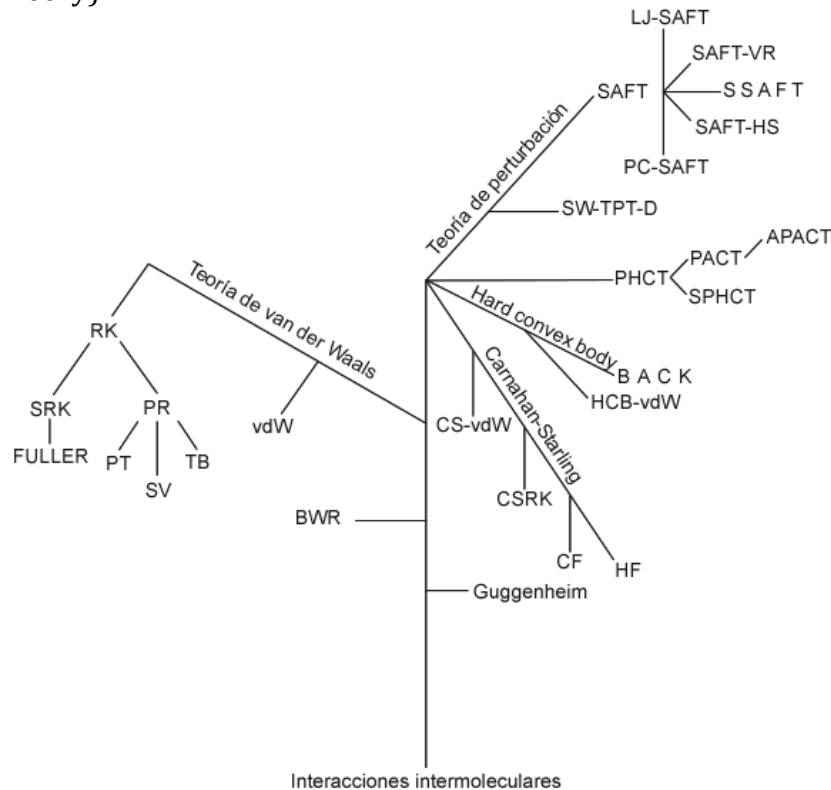


Figura 1.1 Evolución de las ecuaciones de estado (Wei et al., 2000).

Los avances en la mecánica estadística y el creciente poder de cómputo permitieron el desarrollo de modelos basados en principios moleculares provistos de una capacidad de predicción mayor. Chapman et al. (1986, 1988, 1989, 1990) utilizaron la teoría termodinámica de perturbación de Wertheim y desarrollaron uno de los modelos más exitosos: la Teoría Estadística para Fluidos Asociantes (es decir, el modelo SAFT).

En este capítulo se revisan algunos de los modelos de ecuaciones de estado que se han desarrollado a lo largo de la historia, partiendo de la ecuación de van der Waals. Dado que uno de los objetivos de esta tesis es realizar una comparación entre las ecuaciones de estado cúbicas y la ecuación PC-SAFT. La revisión se concentra en el desarrollo de este tipo de ecuaciones.

1.1. Ecuaciones de estado para moléculas simples

1.1.1. La ecuación de estado de van der Waals

La primera ecuación de estado que representó de manera razonable las fases vapor y líquido de una sustancia, fue propuesta por van der Waals en 1873 (ver, Anderko, 1990; Wei et al., 2000):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (1.1)$$

donde a y b son medidas de las fuerzas de atracción y el tamaño molecular, respectivamente. Estos parámetros están relacionados con las propiedades críticas del fluido. La ecuación de van der Waals puede considerarse como “ecuación de esfera dura + término atractivo” (Wei et al., 2000) y da una buena descripción cualitativa de las transiciones de fase y de las fases líquido y vapor, aunque exhibe una precisión insuficiente en el cálculo del equilibrio de fases y las propiedades críticas. La ecuación de van der Waals ha sido reemplazada por una gran número de ecuaciones de estado más precisas.

1.1.2. Ecuaciones de estado a partir de la ecuación de van der Waals

La ecuación de van der Waals sentó la base sobre la cual se han hecho muchos esfuerzos por formular modelos simples, capaces de correlacionar con buena precisión las propiedades de fluidos en amplios intervalos de densidad y temperatura. En las Tablas 1.1 a 1.3 se presentan algunas de las modificaciones que se han realizado a la ecuación de van der Waals para este fin.

La gran mayoría de los intentos por mejorar el modelo de van der Waals han versado, en general, sobre dos tendencias: la modificación de la relación funcional presión-volumen o bien, la búsqueda de un modelo que represente mejor la dependencia de los parámetros de componente puro con relación a la temperatura. Entre las modificaciones más importantes se encuentran las realizadas por Redlich y Kwong (1949) y posteriormente por Peng y Robinson (1976), estos modelos se describen a continuación.

1.1.2.1. Ecuación de estado de Redlich-Kwong

Entre los modelos propuestos para superar las limitaciones de la ecuación de van der Waals, la ecuación de Redlich-Kwong es considerada como uno de los intentos más exitosos (Soave, 1972; Wei et al., 2000). Redlich y Kwong (1949) propusieron modificaciones al modelo de van der Waals a fin de cumplir con ciertas condiciones de frontera, a saber, la obtención de aproximaciones razonables del segundo coeficiente del virial en el intervalo de bajas presiones y, por otra parte, el hecho de que a medida en que la presión aumenta hacia valores infinitos, el volumen reducido, se aproxima al valor de 0.26.

Bajo estas consideraciones, el modelo de Redlich-Kwong incorpora la dependencia de la presión con la temperatura en el término atractivo de la ecuación.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)} \quad (1.2)$$

Tabla 1.1 Modificaciones al término atractivo (Wei et al., 2000)

Autor (es)	Parámetros	Modelo
Redlich-Kwong (1949)	2	$\frac{a}{T^{0.5}v(v+b)}$
Soave (1972)	2	$\frac{a(T)}{v(v+b)}$
Peng-Robinson (1976)	2	$\frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)}$
Fuller (1976)	3	$\frac{a(T)}{v(v+cb)}$
Heyen (1980)	3	$\frac{a(T)}{v^2+v(b(T)+c)-b(T)c}$
Schmidt y Wenzel (1980)	2	$\frac{a(T)}{v^2+ubv+wb^2}$
Harmens y Knapp (1980)	3	$\frac{a(T)}{v^2+vcb-(c-1)b^2}$
Kubic (1982)	2	$\frac{a(T)}{(v+c)^2}$
Patel y Teja (1982)	3	$\frac{a(T)}{v(v+b)+c(v-b)}$
Adachi et al. (1983)	3	$\frac{a(T)}{(v-b_2)(v+b_3)}$
Stryjek y Vera (1986)	2	$\frac{a(T)}{v^2+2bv-b^2}$
Yu y Lu (1987)	3	$\frac{a(T)}{v(v+c)+b(3v+c)}$
Trebble y Bishnoi (1987)	4	$\frac{a(T)}{v^2+v(b+c)-(bc+d^2)}$
Schwartzentruber-Renon (1989)	3	$\frac{a(T)}{(v+c)(v+2c+b)}$

Tabla 1.2 Modificaciones al término repulsivo (Wei et al., 2000)

Autor (es)	Modelo
Reiss (1959)	$\frac{RT(1 + y + y^2)}{v(1 - y)^3}$
Thiele (1963)	$\frac{RT(1 + y + y^2)}{v(1 - y)^3}$
Guggenheim (1965)	$\frac{RT}{v(1 - y)^4}$
Carnahan y Starling (1969)	$\frac{RT(1 + y + y^2 - y^3)}{v(1 - y)^3}$
Scott (1971)	$\frac{RT(v + b)}{v(v - b)}$
Boublik (1981)	$\frac{RT(1 + (3\alpha - 2)y + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)y^2 - \alpha^2y)}{v(1 - y)^3}$

Tabla 1.3 Modificaciones a ambos términos (Wei et al., 2000)

Autor (es)	Modelo
Carnahan y Starling (1972)	$P = \frac{RT(1 + y + y^2 - y^3)}{v(1 - y)^3} - \frac{a}{T^{0.5}v(v + b)}$
McElroy (1983)	$P = \frac{RT}{v(1 - y)^4} - \frac{a}{T^{0.5}v(v + b)}$
Christoforakos y Franck (1986)	$P = \frac{RT}{v} \frac{v^3 + \beta v^2 + \beta^2 v - \beta^3}{(v - \beta)^3} - \frac{4\beta RT}{v^2} (\lambda^3 - 1)(e^{\epsilon/RT} - 1)$
Heilig y Franck (1989, 1990)	$P = \frac{RT}{v} \frac{v^3 + \beta v^2 + \beta^2 v - \beta^3}{(v - \beta)^3} - \frac{BRT}{v^2 + (C/B)v}$
Shah et al. (1994)	$P = \frac{RT}{(v - k_0\alpha)} + \frac{k_1\alpha RT}{(v - k_0\alpha)^2} - \frac{av + k_0\alpha c}{v(v + e)(v - k_0\alpha)}$

1.1.2.2. Ecuación de estado de Soave

El éxito de la ecuación de estado RK (Redlich y Kwong, 1949) motivó a varios investigadores a realizar mejoras a la misma (Anderko, 1990, Wei et al., 2000). Estas mejoras en general siguieron dos tendencias: la búsqueda de una mejor dependencia de los parámetros con la temperatura o bien, el cambio de la funcionalidad $P(v)$.

Soave (1972) siguió la primera de éstas y sugirió una expresión para modelar la dependencia del parámetro a con la temperatura en términos de la temperatura reducida y el factor acéntrico, de la siguiente forma:

$$a(T) = a_c \alpha \quad (1.3)$$

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (1.4)$$

$$m = 0.480 + 1.57\omega - 0.176\omega^2 \quad (1.5)$$

Esta modificación mejoró la predicción de los datos experimentales de presión de vapor de componentes puros utilizando la ecuación de Redlich-Kwong (Soave, 1972).

1.1.2.3. Ecuación de estado de Peng-Robinson

Peng y Robinson (1976) se dieron cuenta de que la ecuación de estado Redlich-Kwong sobreestimaba el factor de compresibilidad crítico y por tanto afectaba el cálculo de las propiedades volumétricas. A partir de estas observaciones realizaron modificaciones a la dependencia funcional de la presión con el volumen y propusieron la siguiente expresión:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (1.6)$$

Además redefinieron la funcionalidad del parámetro a con la temperatura de la siguiente manera:

$$\alpha = [1 + k(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (1.7)$$

$$k = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.26922\omega^2 \quad (1.8)$$

Estas modificaciones mejoraron la predicción de las propiedades volumétricas de componentes puros en comparación con la modificación realizada por Soave en 1972 (Anderko, 1990), sin embargo su éxito más notable está restringido a la estimación de la presión de vapor en tanto que el volumen del líquido saturado calculado es invariablemente mayor a los datos experimentales (Wei et al., 2000).

1.1.2.4. Ecuación de estado de Stryjek-Vera

Stryjek y Vera (1986) mantuvieron la dependencia funcional presión-volumen propuesta en la ecuación de Peng-Robinson y la forma de α propuesta por Soave (Stryjek y Vera, 1986a), sin embargo, modificaron la funcionalidad de k con el factor acéntrico y la temperatura reducida de la siguiente forma:

$$k = k_0 + k_1(1 + T_r^{0.5})(0.7 - T_r) \quad (1.9)$$

$$k_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \quad (1.10)$$

En la ecuación (1.9), k_1 es un parámetro ajustable, característico de cada componente. Para hidrocarburos y componentes ligeramente polares su valor es menor a 0.1; mientras que para componentes polares, no posee una tendencia única: para agua y amonio, adquiere valores pequeños y negativos, para ácido acético y metanol, sus valores son grandes y negativos, en tanto que para alcoholes mayores, adquiere valores positivos y grandes. La ecuación resultante es válida para mezclas no polares. Para mezclas fuertemente no ideales, Stryjek y Vera propusieron la aplicación de reglas de mezclado de dos parámetros (Stryjek y Vera, 1986b).

1.2. Ecuaciones de estado para cadenas de moléculas (PHCT)

La teoría de la cadena rígida perturbada (PHCT) fue el primer intento por desarrollar una ecuación de estado válida en el intervalo de densidad desde el gas ideal hasta el empaquetamiento compacto y para cualquier tipo de complejidad molecular; esto es, un modelo aplicable a moléculas simples y cadenas de moléculas (Figura 1.2). Este modelo fue desarrollado por Beret y Prausnitz (1975) para componentes puros y posteriormente extendido a mezclas por Donohue y Prausnitz (1978).

La teoría se basa en el trabajo de Prigogine (1957) quien propuso que las propiedades de las moléculas de cadenas se relacionan con los grados de libertad rotacionales y vibracionales, los cuales a su vez dependen de la densidad del sistema. Con base en estas ideas, Flory (1965) propuso una teoría para explicar el comportamiento de los polímeros (Wei et al., 2000). La aplicabilidad de estas teorías; sin embargo, está limitada a sistemas de alta densidad y, por tanto, sólo pueden ser utilizadas para predecir la fase líquida. Sus resultados son incorrectos a bajas densidades porque no se aproximan a la ley del gas ideal en el límite de densidad cero.

Beret y Prausnitz (1975) partieron de estas ideas y realizaron dos modificaciones clave, a saber: utilizaron expresiones de mayor precisión para los términos de repulsión y atracción en la función de partición. Corrigieron las limitaciones de las teorías de Prigogine (1957) y Flory (1965) para cumplir el límite del gas ideal a bajas densidades.

La función de partición utilizada para el desarrollo de PHCT es:

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{V_f}{\Lambda^3} \right)^N \left(e^{-\frac{\varphi}{2kT}} \right)^N q_{r,v}^N \quad (1.11)$$

Para evaluar el volumen libre, Beret y Prausnitz (1975) utilizaron la expresión para esferas duras desarrollada por Carnahan y Starling (1969):

$$V_f = V e^{\left[\frac{(\tau/\tilde{v})(3\tau/\tilde{v}-4)}{(1-\tau/\tilde{v})^2} \right]} \quad (1.12)$$

Para el término atractivo PHCT incorpora los resultados de simulación molecular de Alder et al. (1972), los cuales consideran moléculas cuyo potencial intermolecular se modela mediante el potencial de pozo cuadrado.

$$\frac{\varphi}{2} = \epsilon q W(\tilde{T}, \tilde{v}) \quad (1.13)$$

$$\tilde{v} = \frac{V}{N r v^0} \quad (1.14)$$

$$\tilde{T} = \frac{ckT}{\epsilon q} \quad (1.15)$$

A partir de estas consideraciones la expresión general para la ecuación de estado PHCT es:

$$Z = Z^{cd} - \frac{a(\tilde{T}, \tilde{v})}{RT\tilde{v}} \quad (1.16)$$

$$a(\tilde{T}, \tilde{v}) = -R \left(\frac{\epsilon q}{k} \right) (r v^0) \sum_{n=1}^4 \sum_{m=1}^M \left(\frac{mA^{mn}}{\tilde{v}^{m-1}} \right) \left(\frac{1}{\tilde{T}^{n-1}} \right) \quad (1.17)$$

La extensión de la ecuación PHCT a mezclas fue propuesta por Donohue y Prausnitz (1978) quienes utilizaron reglas de mezcla para calcular los parámetros característicos de la ecuación.

Para simplificar este modelo y hacerlo más útil en aplicaciones de ingeniería, se han propuesto varias modificaciones, Kim et al. (1986) desarrollaron una versión simplificada de esta ecuación de estado sustituyendo la parte atractiva del modelo por una expresión más simple. Vimalchand y Donohue (1985) desarrollaron cálculos en mezclas multipolares utilizando la teoría de la cadena anisotrópica perturbada (PACT). Ikonomu y Donohue (1986) extendieron PACT para obtener una ecuación que incorporara los efectos de la formación de puentes de hidrógeno y desarrollaron la teoría de la cadena anisotrópica perturbada asociada (APACT).

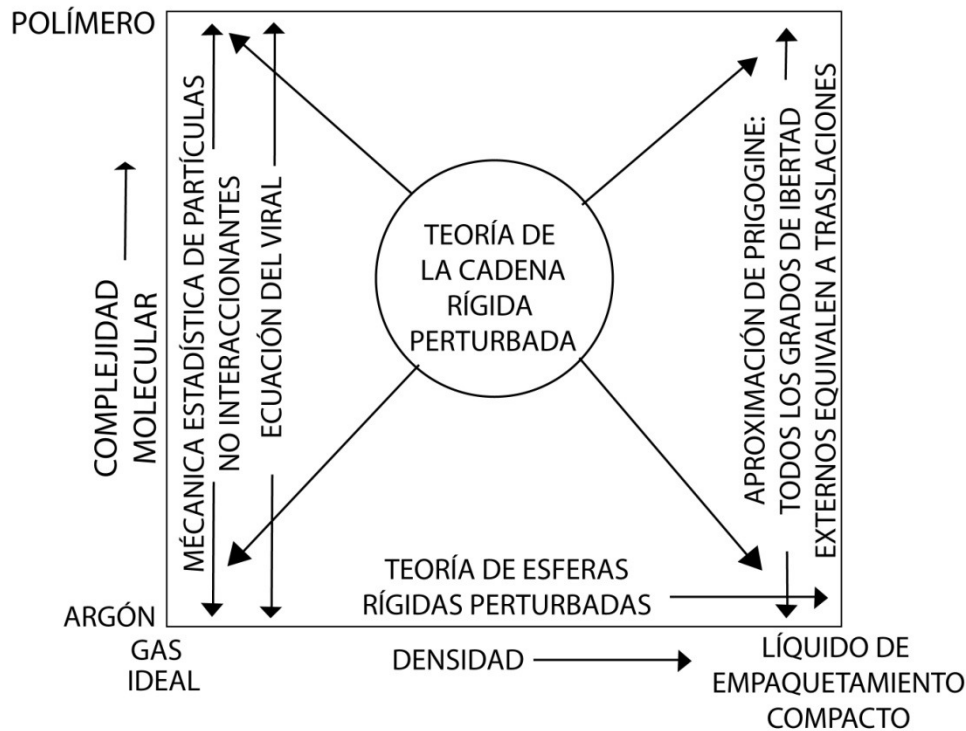


Figura 1.2 Aplicabilidad de la ecuación de estado PHCT (Prausnitz et al., 1999).

1.3. Teoría estadística para fluidos asociantes (SAFT)

Muchas de las ecuaciones de estado convencionales utilizadas en los cálculos de ingeniería son variaciones de la ecuación de van der Waals. Ellas están basadas en la idea de un término de referencia de esfera dura para representar las fuerzas de repulsión y un término de campo medio para tomar en cuenta las fuerzas de atracción. Esta aproximación es válida para moléculas simples, cuasi-esféricas o hidrocarburos de bajo peso molecular y para algunas moléculas inorgánicas como nitrógeno o dióxido de carbono. Sin embargo, ésta no es adecuada para muchos fluidos que contienen moléculas no esféricas o tienden a asociarse. En la Figura 1.3 se muestran los órdenes de magnitud de las interacciones entre moléculas simples, asociadas y enlaces químicos. Es claro que los fluidos que tienden a asociarse están fuera del intervalo de aplicabilidad de modelos basados únicamente en las fuerzas de van der Waals, y en tales casos, es necesario disponer de un modelo que tome en consideración ambos efectos (es decir, longitud de cadena y asociación) dado que estos influyen significativamente en la estructura y, por tanto, en las propiedades del fluido. Varios intentos por establecer un modelo para este problema han sido propuestos, siendo el más exitoso a este respecto, el desarrollado por Chapman et al. (1986, 1988, 1989, 1990) quienes utilizaron la teoría termodinámica de perturbación de primer orden de Wertheim (1984a, 1984b, 1986a, 1986b) dando origen a la Teoría Estadística para Fluidos Asociantes (SAFT).

En esta sección se presenta una revisión de las expresiones básicas del modelo SAFT y su última variante: PC-SAFT. En virtud de que uno de los objetivos de esta tesis consiste en la implementación de un software para el cálculo de propiedades con este modelo, en el Apéndice 2 se presenta la descripción del mismo.

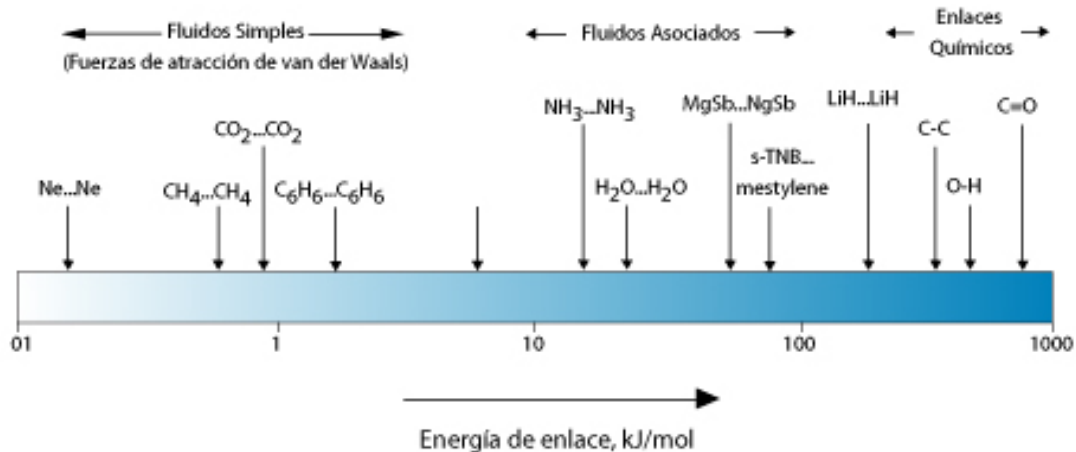


Figura 1.3 Distribución de fuerzas de enlace (Müller et al., 2001).

1.3.1. Teoría de asociación de Wertheim

La asociación implica la existencia de interacciones altamente direccionales y de gran intensidad. Ejemplos de este fenómeno, son los puentes de hidrógeno y los fenómenos de transferencia de carga. Estas interacciones conducen a la formación de agregados moleculares, los cuales, a su vez, son responsables de la desviación de la idealidad de ciertos fluidos.

Varios intentos por entender la naturaleza del comportamiento de fluidos asociantes han nacido a partir de la teoría química y la mecánica estadística. El primer intento para predecir el equilibrio de fases de fluidos asociantes es la teoría química propuesta por Dolezalek (ver, Prausnitz et al., 1999; Pamies, 2003). Este enfoque considera la existencia de especies químicas distintas en solución, las cuales se suponen en equilibrio químico y, entonces, las interacciones anisotrópicas moleculares son tratadas como reacciones químicas con sus respectivas constantes de equilibrio. La desventaja de esta teoría yace en la arbitrariedad con la que se decide cuales especies están presentes en la solución.

A partir de la mecánica estadística han surgido diversas teorías, tales como las teorías de red y las desarrolladas sobre las ideas de Andersen y Wertheim (1984a, 1984b, 1986a, 1986b). Andersen fue uno de los primeros en introducir la geometría de la interacción en la teoría de la descripción de los fluidos con puentes de hidrógeno altamente direccionales. Para ello, desarrolló ideas de grupos físicos y propuso una expansión de grupos en términos de la densidad total (Pamies, 2003).

Wertheim (1984a, 1984b, 1986a, 1986b) partió de esta base y desarrolló una teoría bajo la cual propuso la expansión en términos de dos densidades: la densidad de equilibrio del monómero y la densidad total inicial. De esta manera garantizó el límite de baja densidad para el segundo coeficiente del virial. Wertheim además simplificó las complejas expansiones, suponiendo la existencia de un impedimento estérico debido a los núcleos repulsivos, los cuales restringen la formación de enlaces de asociación a uno solo por cada sitio. El resultado de este desarrollo es una expresión escrita en la forma de una teoría de perturbación termodinámica de primer orden (TTP1), la cual describe el cambio de energía libre de Helmholtz debido a la formación de enlaces de asociación.

La teoría TTP1 de Wertheim supone que el potencial tiene una componente de corto alcance altamente direccional que es la responsable de la formación de especies asociadas, pero no presupone algún potencial intermolecular en particular; éste debe ser especificado para implementarla (Pamies, 2003). La derivación de esta teoría involucra algunas aproximaciones útiles para el desarrollo de las expresiones del modelo SAFT:

- Las estructuras tipo árbol o cadena están permitidas dentro de la teoría, no así las de tipo anillo.
- Sólo se permite un enlace sencillo por sitio de asociación. Esto conlleva a tres aproximaciones más: primero, los núcleos repulsivos de dos moléculas asociadas evitan que una tercer molécula se acerque lo suficiente para enlazarse a alguno de los sitios ocupados (Figura 1.4a); segundo, ningún sitio en la molécula puede enlazarse a dos sitios de otra molécula (Figura 1.4b) y tercero, no se permiten enlaces dobles entre dos moléculas (Figura 1.4c).
- El ángulo entre sitios de enlace no está definido; en otras palabras, las propiedades del fluido serán independientes de los ángulos de enlace.
- La actividad de un sitio es independiente de la actividad de otros sitios en la misma molécula.

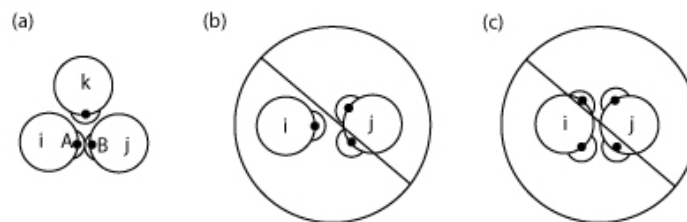


Figura 1.4 Aproximaciones en la teoría de Wertheim debidas a impedimentos estéricos (Chapman et al., 1990).

1.3.2. El modelo SAFT

Siguiendo la teoría TTP1 de Wertheim, Chapman et al. (1986, 1988, 1989, 1990) y posteriormente Huang y Radosz (1990, 1991) presentaron una ecuación de estado conocida como teoría estadística para fluidos asociantes (SAFT por sus siglas en inglés). La esencia de este modelo consiste en el uso de la teoría de Wertheim para describir un fluido de referencia, el cual considera la forma e interacción moleculares a diferencia de los modelos de ecuaciones de estado cúbicas.

Le expresión general del modelo SAFT está dada en términos de la energía de Helmholtz residual, como la suma de las contribuciones debidas a la interacción entre segmentos, la formación de cadenas del mismo tipo de segmentos y la formación de enlaces de asociación entre dos segmentos o cadenas; es decir:

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{seg} + \tilde{a}^{cd} + \tilde{a}^{asoc} \quad (1.18)$$

donde \tilde{a}^{res} , \tilde{a}^{seg} , \tilde{a}^{cd} y \tilde{a}^{asoc} representan las energías residuales de Helmholtz total, del segmento, de cadena dura y de asociación, respectivamente. La Figura 1.5 presenta esquemáticamente las etapas de formación de las cadenas y los complejos de asociación.

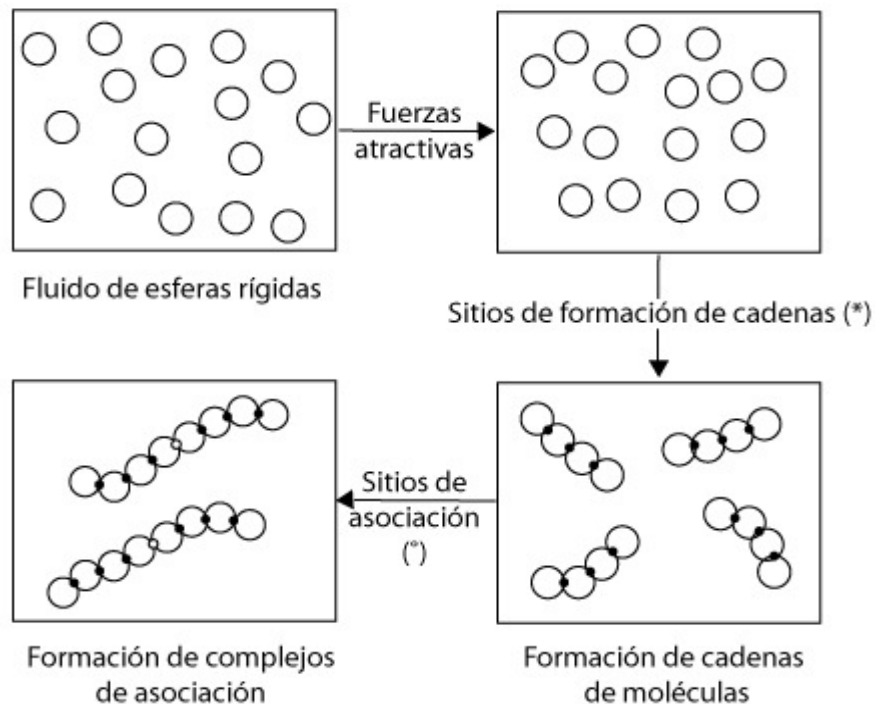


Figura 1.5 Etapas de formación de cadenas y complejos de asociación en SAFT (Prausnitz et al., 1999).

1.3.2.1. Contribución del segmento

Las unidades básicas para construir una molécula son segmentos esféricos o monómeros que interactúan por medio de las fuerzas de dispersión y repulsión. La contribución del segmento se refiere únicamente a esta interacción no direccional. El modelo SAFT toma en cuenta estos efectos considerando la conectividad de segmentos para la formación de moléculas tipo cadena. Debido a que las moléculas están formadas por m segmentos (Figura 1.6), el incremento en la energía de Helmholtz residual, corresponderá a la suma de las contribuciones individuales de todos los monómeros que componen a la molécula:

$$\tilde{a}^{seg} = \tilde{a}_0^{seg} \sum_i m_i x_i \quad (1.19)$$

$$\tilde{a}_0^{seg} = \tilde{a}^{ed} + \tilde{a}^{disp} \quad (1.20)$$

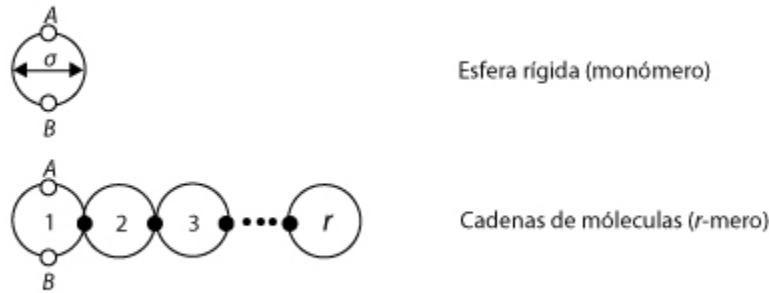


Figura 1.6 Formación de cadenas en SAFT (Prausnitz, et al., 1999).

donde x_i es la fracción molar de la especie i y \tilde{a}^{mon} se refiere a la energía de Helmholtz residual del monómero. SAFT no especifica la energía de Helmholtz del monómero, sin embargo los modelos propuestos por Chapman et al. (1986, 1988, 1989, 1990) y por Huang y Radosz (1990, 1991) utilizan un fluido de esfera dura como referencia y un término de dispersión como perturbación (Chapman et al., 1988; Huang y Radosz, 1990; Wei et al., 2000; Müller y Gubbins, 2001; Pamies, 2003). Para componentes puros, la energía libre de Helmholtz residual de esfera dura se calcula por medio de la expansión virial de Carnahan y Starling (1969, 1971):

$$\tilde{a}^{ed} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad (1.21)$$

donde η es la fracción de empaquetamiento o densidad reducida. El término de dispersión se calcula a partir de los resultados de simulación molecular obtenidos por Alder et al. (1972), quienes obtuvieron un modelo analítico para moléculas representadas mediante un fluido de pozo cuadrado:

$$\tilde{a}^{disp} = m \sum_n \sum_m D_{mn} \left(\frac{u}{kT} \right)^p \left(\frac{\eta}{\eta_{hc}} \right)^q \quad (1.22)$$

En la ecuación (1.22) D_{mn} es el conjunto de constantes universales obtenidas a partir del ajuste de datos PVT, energía interna y segundo coeficiente virial para el argón (Chen y Kreglewski, 1977), u es la profundidad del pozo de potencial dependiente de la temperatura que se asocia con las interacciones segmento-segmento y η_{hc} es la densidad reducida del empaquetamiento compacto.

La extensión a mezclas de las expresiones anteriores supone la validez de las expresiones de Mansoori et al. (1971) para la energía libre de Helmholtz de esfera dura y la aplicación de la teoría de un fluido de van der Waals para el término de dispersión (Huang et al., 1991).

1.3.2.2. Contribución por formación de cadenas

Como se mencionó antes, el modelo SAFT toma en cuenta la formación de moléculas tipo cadena. La teoría TTP1 de Wertheim establece que en el límite de fuerza de enlace infinito o tamaño de sitio de asociación pequeño ubicado en el borde de una molécula, se puede establecer como hecho la polimerización de los monómeros. A partir de este resultado, se establece la contribución de cadena dura a la energía de Helmholtz para cadenas de esferas duras tangentes entre sí como:

$$\tilde{a}^{cd} = \sum_i x_i (1 - m_i) \ln \left(g_{ij}^{ed}(\sigma) \right) \quad (1.23)$$

donde $g_{ij}^{ed}(\sigma)$ es la función de distribución radial dada por Mansoori et al. (1971) y se define de la siguiente forma:

$$g_{ij}^{ed} = \frac{1}{1-\zeta_3} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (1.24)$$

La teoría TTP1 de Wertheim produce una buena aproximación para moléculas lineales, aún en el límite de longitud infinita; sin embargo, no considera estrictamente los ángulos de enlace intramoleculares (Müller et al., 2001; Pamies 2003). Esta restricción puede eliminarse tomando en cuenta órdenes de perturbación más grandes, lo cual conduce a expresiones mucho más complicadas que las propuestas por la TTP1 e involucran funciones de correlación de tres (o más) cuerpos para el fluido de referencia. Para cadenas flexibles, la TTP1 no considera la atracción intramolecular y, por tanto, el límite de baja densidad calculado es irreal (Müller et al., 2001).

1.3.2.3. Contribución por asociación de moléculas

Algunos fluidos tienden a formar grupos de moléculas asociadas; por ejemplo, una molécula de agua se asocia con moléculas vecinas mediante los puentes de hidrógeno. Este efecto modifica sustancialmente las propiedades termodinámicas y de fases del fluido en cuestión, y es necesario, por tanto, que el modelo que se utiliza para predecir tales propiedades sea capaz de considerar estos efectos. En el contexto del modelo

SAFT, una molécula puede tener 1, 2, ..., M sitios de asociación; no hay límite teórico, aunque en la práctica puede ser difícil justificar más de cuatro sitios de asociación distintos por molécula (Müller et al., 2001).

Dependiendo del tipo de moléculas de interés, diferentes escenarios de asociación pueden presentarse: dos moléculas diferentes tendrán diferentes tipos de sitios de asociación localizados en lugares distintos en cada molécula; sin embargo, las restricciones impuestas por la TTP1 de Wertheim deben cumplirse. Con base en esto, Huang y Radosz (1990, 1991) propusieron el siguiente modelo de contribución a la energía de Helmholtz residual para fluidos asociantes:

$$\tilde{\alpha}^{asoc} = \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left(\ln(X^{A_i}) - \frac{X^{A_i}}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \right] \quad (1.25)$$

donde X^{A_i} es la fracción molar de moléculas i NO asociadas en el sitio A y M_i es el número de sitios de asociación por molécula.

La fracción molar de moléculas no asociadas en el sitio A , se calcula de la siguiente manera:

$$X^{A_i} = \left(1 + N_A \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right)^{-1} \quad (1.26)$$

$\Delta^{A_i B_j}$ es la fuerza de asociación y es función del diámetro efectivo de colisión $d(T)$, la energía de asociación $\varepsilon^{A_i B_j}$ y el volumen de asociación $\kappa^{A_i B_j}$, y se define como:

$$\Delta^{A_i B_j} = d_{ij}^3 g_{ij}(d) \kappa^{A_i B_j} \left[e^{\varepsilon^{A_i B_j}/kT} - 1 \right] \quad (1.27)$$

1.3.2.4. Modificaciones al modelo SAFT: el modelo PC-SAFT

Muchas modificaciones al modelo original SAFT de Chapman et al. (1988) han sido propuestas a través de los años, ejemplos son la versión LJ-SAFT de Banaszak et al. (1994) quienes incorporaron un fluido de referencia de Lennard-Jones. Posteriormente, Kraska y Gubbins (1996) modificaron el modelo SAFT en dos formas principales, a saber, utilizaron un fluido de Lennard-Jones para la contribución del segmento y añadieron un término a la ecuación para tomar en cuenta las interacciones dipolo-dipolo en sistemas con componentes como alcoholes o agua. Gil-Villegas et al. (1997) por su parte, propusieron una versión generalizada del modelo SAFT para monómeros de núcleo duro con un potencial de rango variable. Esta versión es conocida como VR-SAFT (Variable Range SAFT).

A pesar de estos esfuerzos teóricos, uno de los más exitosos sigue siendo el modelo SAFT propuesto por Huang y Radosz (1990, 1991), el cual utiliza el término dispersivo desarrollado por Chen y Kreglewski (1977) en el contexto de SAFT. Esta

aproximación, aunque exitosa, resulta limitada debido a que no considera la no esfericidad de la molécula en su término dispersivo (Gross et al., 2001).

Para solucionar el problema anterior, Gross y Sadowski (2000, 2001) desarrollaron una modificación al término dispersivo de SAFT, extendiendo la teoría de perturbación de Barker y Henderson (1967) a una referencia de cadena dura. El modelo resultante se denomina PC-SAFT (Perturbed-Chain SAFT) y utiliza los mismos términos de cadena dura y asociación que las versiones anteriores de SAFT.

En el modelo PC-SAFT la energía de Helmholtz se expresa como la suma de tres contribuciones: la referencia de cadena dura, los efectos de dispersión y los efectos de asociación.

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{cd} + \tilde{a}^{disp} + \tilde{a}^{asoc} \quad (1.28)$$

En este modelo, la contribución del fluido de referencia a la energía de Helmholtz residual, se calcula como la suma de las contribuciones de esfera dura y de segmento del modelo SAFT de las expresiones (1.19) y (1.23).

Una vez definida la referencia de cadena dura, la contribución por dispersión se calcula aplicando la teoría de perturbación de segundo orden, la cual establece que la energía de Helmholtz viene dada por la suma de dos contribuciones:

$$\frac{A^{disp}}{kTN} = \frac{A_1}{kTN} + \frac{A_2}{kTN} \quad (1.29)$$

En esta expansión, el término de primer orden A_1 , puede relacionarse al promedio de pares de segmentos dentro del rango de interacciones de tipo atractivo. Los términos de orden superior $A_2, A_3 \dots$ etc., se relacionan con los momentos de la distribución de este promedio.

A diferencia de la teoría de perturbación para esferas duras, las contribuciones de cada término de perturbación en la ecuación (1.29) se expresa mediante ecuaciones que dependen de número de segmentos de la molécula:

$$\frac{A_1}{kTN} = -2\pi\rho m^2 \left(\frac{\epsilon}{kT}\right) \sigma^3 \int_1^\infty \tilde{u}(x) g^{cd} \left(m; x \frac{\sigma}{d}\right) x^2 dx \quad (1.30)$$

$$\frac{A_2}{kTN} = -\pi\rho m \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} m^2 \left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^2 \sigma^3 \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \int_1^\infty \tilde{u}(x) \int_1^\infty \tilde{u}(x) g^{cd} \left(m; x \frac{\sigma}{d}\right) x^2 dx \right] \quad (1.31)$$

donde x es la distancia radial reducida $x = r/\sigma$ alrededor de un segmento, $\tilde{u}(x) = u(x)/\epsilon$ denota la función potencial reducida y $g^{hc} \left(m; x \frac{\sigma}{d}\right)$ es la función de distribución radial segmento-segmento del fluido de referencia con diámetro de

colisión efectivo $d(T)$. El término de compresibilidad que aparece en la ecuación (1.31), se define a partir de la referencia de cadena dura como:

$$1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} = 1 + m \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1 - m) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^2}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \quad (1.32)$$

La resolución analítica de las integrales en las ecuaciones (1.30) y (1.31) resulta complicada, ya que se requiere disponer de expresiones analíticas para la función de distribución radial, confiables en todo el intervalo de densidad y longitud de la cadena. Por otra parte, ambos términos de la expansión dependen, además, de la función potencial. Si el fluido se modela bajo una función potencial general (v.gr. Lennard-Jones, Sutherland, etc.) la solución está lejos de ser trivial (Gross et al., 2001; Yelash et al., 2005). En el caso específico en que se trata un fluido de pozo cuadrado, el valor de la función potencial es independiente de la distancia intermolecular en la zona donde predominan las fuerzas de atracción¹, por lo que depende únicamente de la densidad y el número de segmentos. Para moléculas que exhiben repulsión suave, estas integrales son, además, función de la temperatura; sin embargo, como la dependencia de la función de distribución radial con la temperatura es moderada, puede despreciarse. Con base en las suposiciones anteriores, es posible aproximar las integrales mediante series de potencias en la densidad reducida donde los coeficientes de la serie de potencias son función del número de segmentos:

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m})\eta^i \quad (1.33)$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m})\eta^i \quad (1.34)$$

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1i} + \left(\frac{\bar{m}-1}{\bar{m}}\right) \left(\frac{\bar{m}-2}{\bar{m}}\right) a_{2i} \quad (1.35)$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1i} + \left(\frac{\bar{m}-1}{\bar{m}}\right) \left(\frac{\bar{m}-2}{\bar{m}}\right) b_{2i} \quad (1.36)$$

Las constantes a_i y b_i se obtuvieron a partir del ajuste de datos experimentales PVT de componente puro para la serie de los n-alcanos siguiendo el algoritmo de Levenberg-Marquardt para minimizar la suma del cuadrado del error. Estas constantes son universales y se proporcionan en el Apéndice 2 de esta tesis.

1.4. Reglas de mezclado

El propósito principal de las ecuaciones de estado consiste en la predicción de las propiedades y el comportamiento de fases de los fluidos. Los desarrollos de ecuaciones de estado conocidos (por ejemplo: PRSV, SRKM, SAFT, PHCT, etc.) producen aproximaciones aceptables cuando se trata de componentes puros; para mezclas, sin embargo, la capacidad de predicción del modelo está fuertemente relacionada con la regla de mezclado que se utiliza. Por esta razón, una regla de

¹ Para un fluido de pozo cuadrado, $u(r) = 0$ en el rango de las fuerzas atractivas.

mezclado exitosa será aquella que extienda el poder predictivo de las ecuaciones de estado a cualquier tipo de mezcla (Solórzano et al., 1996).

Tradicionalmente, se han utilizado promedios de los parámetros individuales de cada componente en la mezcla ponderándolos por su abundancia en la misma. Esto a priori resuelve el problema planteado al principio de esta sección; sin embargo, puede no ser representativo de un sistema en particular debido a las diferencias en la naturaleza química de sus componentes. Por esta razón mucha investigación en desarrollo de reglas de mezclado ha sido realizada. En la Tabla 1.4 se presenta una compilación de algunas de las principales reglas de mezclado reportadas en la literatura.

1.4.1. Problemas de las reglas de mezclado

La efectividad de las reglas de mezclado puede evaluarse estudiando su capacidad para modelar mezclas altamente no ideales. Ninguna, hasta ahora, ha resuelto satisfactoriamente el problema anterior y aunque una gran variedad se han propuesto, muchas de ellas tienen algunos problemas o limitaciones. Los dos problemas más comunes se relacionan con el segundo coeficiente virial y el problema de la no invariancia, los cuales se describen a continuación.

1.4.1.1. No invariancia

Uno de los problemas comunes de las reglas de mezclado es el “síndrome de Michelsen-Kistenmacher” o problema de la no invariancia. Si se toma una mezcla binaria equimolar de los componentes A y B y la composición de uno de sus componentes se divide en dos respetando las propiedades y proporciones de la mezcla (es decir, $A = 50\%$, $B = 25\%$ y $B = 25\%$) se observa que las propiedades de la mezcla *ternaria* serán distintas a las de la mezcla binaria original, si se continúa subdividiendo el sistema, se obtendrán entonces distintas propiedades, esto representa un problema serio pues disminuye la confiabilidad del modelo para predecir un estado de interés para alguna mezcla en particular (Barragán-Aroche, 1995; Solórzano, et al., 1996).

1.4.1.2. Segundo coeficiente virial cuadrático

El segundo coeficiente del virial para mezclas, se calcula mediante:

$$B = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij} \quad (1.37)$$

En la expresión anterior se observa que el segundo coeficiente del virial para mezclas depende del cuadrado de la composición. Por otra parte, si una ecuación de estado cúbica se expande en series en la densidad se puede obtener una expresión aproximadamente equivalente al segundo coeficiente virial.

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (1.38)$$

Debido a que la ecuación (1.37) resulta de la mecánica estadística, muchos autores consideran deseable que las reglas de mezclado produzcan un segundo coeficiente virial cuadrático en la composición. Esta restricción es cuestionable, pues, por un lado, las ecuaciones cúbicas, a excepción del modelo de van der Waals, son semiempíricas y por otra parte, la ecuación virial está limitada a la fase gas.

Tabla 1.4 Reglas de mezclado (Barragán-Aroche, 1995)

Regla de mezclado	Parám.	SCVC	Invariante	Modelo
Clásica	1	Sí	Sí	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$
Clásica de dos parámetros (Shibata y Sandler, 1989)	2	Sí	Sí	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$ $b = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) (1 - k_{ij})$
Panagiotopoulos-Reid (1986)	2	No	No	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + x_i (k_{ij} - k_{ji})]$
Stryjek-Vera (Margules) (1986)	2	No	No	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} [1 - x_i k_{ij} - x_j k_{ji}]$
Stryjek-Vera (Van Laar) (1986)	2	No	No	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} \left[1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{x_i k_{ij} + x_j k_{ji}} \right]$
Sandoval-Wilczek-Vera-Vera (1989)	3	No	No	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} [1 - \bar{k}_{ij} - x_i \Delta k_{ij} - x_j \Delta k_{ji} - l_{ij} (x_i - x_i^2 + x_j - x_j^2)]$
Mathias-Klotz-Prausnitz (1991)	2	No	No	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) + \sum_i x_i \left[\sum_j x_j (a_i a_j)^{\frac{1}{6}} (k_{ij} - k_{ji})^{\frac{1}{3}} \right]^3$

Tabla 1.4 Reglas de mezclado (continuación)

Regla de mezclado	Parám.	SCVC	Invariante	Modelo
Huron-Vidal (1979)	2	No	No	$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g_{\infty}^E}{L}$ $L = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left(\frac{2 + \sqrt{2}}{2 - \sqrt{2}} \right)$
	3	No	No	
	2	No	Sí	
	2	No	Sí	
	3	No	Sí	
Kurihara- Tochigi-Kojima (1987)	2	No	No	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} - \frac{b}{L} g_{\infty}^E$
	3	No	No	
	2	No	Sí	
	2	No	Sí	
	3	Sí	Sí	
Wong-Sandler (1992)	3	Sí	No	$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{A_{\infty}^E}{L}$ $b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \frac{1}{RT} \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A_{\infty}^E}{LRT}}$ $\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \right] (1 - k_{ij})$
	3	Sí	No	
	4	Sí	No	
	3	Sí	Sí	
	3	Sí	Sí	

El número de parámetros para las reglas de mezclado de Huron-Vidal (1979), Kurihara-Tochigi-Kojima (1987) y Wong-Sandler (1992), así como sus propiedades de invarianza y segundo coeficiente virial cuadrático, están ligados al modelo de exceso utilizado dentro de la regla. En la Tabla 1.5 se resumen algunos modelos de exceso.

Tabla 1.5 Modelos de g^E (Poiling, et al.; 2001)

Nombre	Modelo de g^E	Parámetros Binarios
Margules (2 sufijos)	$g^E = Ax_1x_2$	A
Margules (3 sufijos)	$g^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2)]$	A, B
van Laar	$g^E = \frac{Ax_1x_2}{x_1(A/B) + x_2}$	A, B
Wilson	$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)$	$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$
Margules (4 sufijos)	$g^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2]$	A, B, C
NRTL	$\frac{g^E}{RT} = x_1x_2 \left(\frac{\tau_{21}G_{21}}{X_1 + X_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{X_2 + X_1G_{12}} \right)$ where $\tau_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{RT}$ $\tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT}$ $\ln G_{12} = -\alpha_{12}\tau_{12}$ $\ln G_{21} = -\alpha_{12}\tau_{21}$	$\Delta g_{12}, \Delta g_{21}, \alpha_{12}$
UNIQUAC	$g^E = g^E(\text{combinatorial}) + g^E(\text{residual})$ $\frac{g^E(\text{combinatorial})}{RT} = x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2}$ $+ \frac{z}{2} \left(q_1x_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + q_2x_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2} \right)$ $\frac{g^E(\text{residual})}{RT} = -q_1x_1 \ln [\theta_1 + \theta_2\tau_{21}]$ $-q_2x_2 \ln [\theta_2 + \theta_1\tau_{12}]$ $\Phi_1 = \frac{x_1r_1}{x_1r_1 + x_2r_2}$ $\theta_1 = \frac{x_1q_1}{x_1q_1 + x_2q_2}$ $\ln \tau_{21} = -\frac{\Delta u_{21}}{RT}$ $\ln \tau_{12} = -\frac{\Delta u_{12}}{RT}$	Δu_{12} y Δu_{21}^f

r y q son parámetros de componente puro

Capítulo 2

Equilibrio Líquido-Vapor

Los procesos de separación involucran el contacto entre dos o más fases. El objetivo es que uno o más componentes se transfieran de una fase a otra. Las condiciones termodinámicas y la distribución de los componentes en cada fase constituyen el objeto de estudio del equilibrio de fases. De particular importancia resulta el estudio del equilibrio líquido-vapor, pues en la mayoría de los esquemas productivos tiene presencia el uso de operaciones relacionadas con este fenómeno físico: siendo la destilación uno de los más importantes.

En este capítulo se estudian brevemente los principios del equilibrio líquido-vapor y se plantea el algoritmo de solución a este problema mediante el uso de ecuaciones de estado, particularmente el cálculo de presión de burbuja y de rocío. Asimismo se presenta el algoritmo general del cálculo de propiedades mediante el uso de la ecuación de estado PC-SAFT.

2.1. ¿Qué es el equilibrio líquido-vapor?

Se considera el equilibrio líquido-vapor (en lo subsecuente ELV) como el estado de coexistencia entre las fases líquido y vapor de un sistema. Este estado se alcanza cuando la temperatura, la presión y las fugacidades de cada componente son iguales en ambas fases; es decir:

$$T = T^v = T^l \quad (2.1)$$

$$P = P^v = P^l \quad (2.2)$$

$$f_i^v = f_i^l \quad i = 1 \dots n \quad (2.3)$$

2.1.1. Análisis de los grados de libertad

Siempre que se desea resolver un problema de equilibrio de fases de cualquier tipo (v. gr. equilibrio líquido-líquido, equilibrio líquido-vapor, etc.) resulta imperativo (y útil) realizar un análisis del problema que se plantea con la finalidad de saber si este último tiene o no solución.

El estado intensivo de un sistema que consta de π fases en equilibrio y n componentes se establece especificando la presión, la temperatura y las $(n - 1)$ composiciones de cada fase. Así, para cada fase del sistema se tiene:

$$\begin{aligned} &\{x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_n^\alpha\} \\ &\{x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_n^\beta\} \\ &\vdots \\ &\{x_1^\pi, x_2^\pi, \dots, x_n^\pi\} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Dado que cada uno de los conjuntos descritos por la ecuación (2.4) está sujeto a la restricción:

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (2.5)$$

se concluye que el número de variables intensivas independientes es igual a $2 + \pi(n - 1)$ (presión, temperatura y las fracciones mol independientes por cada fase). Por otro lado, para cada componente se tienen $(\pi - 1)$ ecuaciones independientes y por tanto, en un sistema multi-componente, el número de ecuaciones independientes estará dado por $n(\pi - 1)$.

A partir de lo anterior y en concordancia con el teorema fundamental del álgebra¹, el número de variables por especificar denominado **grados de libertad**, se define como:

$$g.l. = \left\{ \begin{array}{l} \text{Número de} \\ \text{variables del} \\ \text{sistema} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Número de} \\ \text{ecuaciones de} \\ \text{equilibrio} \end{array} \right\} \quad (2.6)$$

o bien:

$$g.l. = 2 - \pi + n \quad (2.7)$$

¹ El teorema fundamental del álgebra establece que el número de ecuaciones debe ser igual al número de incógnitas para que un problema pueda ser resuelto.

La ecuación (2.7) se conoce como la regla de las fases de Gibbs y establece el número de variables que deben especificarse para solucionar el problema. Para el caso del ELV donde se tienen dos fases involucradas $\pi = 2$ y $g.l. = n$, lo que indica que el número de variables por especificar en un problema de ELV, sea o no multi-componente, corresponderá siempre al número de componentes del sistema.

2.1.2. Problemas del ELV

Los problemas comunes del ELV pueden clasificarse en dos categorías, dependiendo de si es necesario o no establecer las ecuaciones del balance de materia para su solución y pueden clasificarse en dos categorías, a saber: cálculo de puntos incipientes (burbuja y rocío) y cálculos flash.

En la determinación de puntos incipientes intervienen únicamente las variables intensivas del sistema (presión, temperatura y composición) y, de acuerdo con las especificaciones, se clasifican como:

- **Presión de burbuja:** en este problema se especifican la composición de la fase líquida y la temperatura del sistema $\{x_i, T\}$ y se calculan la composición de la fase vapor y la presión de equilibrio $\{y_i, P\}$.
- **Presión de rocío:** se especifican la composición de la fase vapor y temperatura del sistema $\{y_i, T\}$ y se calculan composición de la fase líquida y la presión de equilibrio $\{x_i, P\}$.
- **Temperatura de burbuja:** se especifican la composición de la fase líquida y presión del sistema $\{x_i, P\}$ y se calculan la composición de la fase vapor y la temperatura de equilibrio $\{y_i, T\}$.
- **Temperatura de rocío:** se especifican la composición de la fase vapor y la presión del sistema $\{y_i, P\}$ y se calculan la composición de la fase líquida y la temperatura de equilibrio $\{x_i, T\}$.

La solución de problemas flash involucra las ecuaciones de equilibrio termodinámica y además, el balance de materia y energía del sistema. En la Tabla 2.1 se resumen los distintos tipos de cálculo junto con las especificaciones requeridas para cada caso.

2.2. Estrategia de solución del problema de ELV

En este trabajo se estudió el ELV a con la ecuación de estado PC-SAFT y la ecuación Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV). Para este fin se utilizaron las rutinas de cálculo de presión de burbuja y rocío del programa institucional EQ-FASES desarrolladas por Barragán-Aroche (1995). La estrategia de solución involucra la solución de la ecuación (2.3), la cual puede escribirse alternativamente como:

$$y_i \phi_i^v P = x_i \phi_i^l P \quad i = 1 \dots n \quad (2.8)$$

$$y_i \phi_i^v - x_i \phi_i^l = 0 \quad i = 1 \dots n \quad (2.9)$$

donde ϕ_i^v y ϕ_i^l son los coeficientes de fugacidad del vapor y el líquido, respectivamente, y son funciones de la temperatura, presión y composición.

Tabla 2.1 Tipos de problemas flash

Tipo de flash	Variables especificadas	Incógnitas
Isotérmico a P dada	$T, P, F, \{z_i\}$	$v/F, \{x_i\}, \{y_i\}$
Isotérmico a v/F dada	$T, v/F, F, \{z_i\}$	$L/F, P, \{x_i\}, \{y_i\}$
Isobárico a v/F dada	$P, v/F, F, \{z_i\}$	$L/F, T, \{x_i\}, \{y_i\}$
Isoentálpico a P dada	$P, h, F, \{z_i\}$	$v/F, L/F, T, \{x_i\}, \{y_i\}$
Isoentrópico a P dada	$P, s, F, \{z_i\}$	$v/F, L/F, T, \{x_i\}, \{y_i\}$
Isoentálpico a T dada	$T, s, F, \{z_i\}$	$v/F, L/F, P, \{x_i\}, \{y_i\}$

A partir de la ecuación (2.8) se define la constante de equilibrio como:

$$K_i = \frac{\phi_i^l}{\phi_i^v} = \frac{y_i}{x_i} \quad i = 1 \dots n \quad (2.10)$$

A partir de la ecuación (2.10), se obtienen expresiones útiles para la solución del problema ELV. Para las presiones de burbuja y rocío se escribe, respectivamente:

$$y_i = K_i x_i \quad i = 1 \dots n \quad (2.11a)$$

$$x_i = y_i / K_i \quad i = 1 \dots n \quad (2.11b)$$

Dado que $\sum y_i = 1$ y $\sum x_i = 1$, las ecuaciones (2.11a) y (2.11b) pueden reescribirse como:

$$\sum_{i=1}^{nc} K_i x_i - 1 = 0 \quad (2.12a)$$

$$\sum_{i=1}^{nc} y_i / K_i - 1 = 0 \quad (2.12b)$$

Las expresiones mostradas en las ecuaciones (2.12a) y (2.12b) son restricciones para la solución de la función objetivo de la ecuación (2.9) y en conjunto constituyen la estrategia general de solución al problema ELV. En los epígrafes siguientes se describe detalladamente el algoritmo empleado para el problema específico de este trabajo (es

decir, cálculo de la presión de burbuja y rocío) y en la Figura 2.1 se muestra el esquema general de la estrategia de solución.

2.2.1. Inicialización de valores para la solución del problema

El éxito (o fracaso) de la solución numérica de un problema matemático está profundamente relacionado con la selección valores iniciales de buena calidad. Los problemas del ELV descritos anteriormente, son problemas de esta naturaleza y, por tanto, es necesario contar con una estrategia que permita obtener una buena estimación inicial de la presión de vapor y las composiciones del vapor y líquido saturados.

La estrategia de inicialización utilizada en esta tesis resulta de la aplicación de la ley de Raoult al sistema de interés, considerando que el comportamiento de todos los componentes en la mezcla es ideal:

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (2.13)$$

Si se aplican las condiciones $\sum y_i = 1$ para el punto de burbuja o $\sum x_i = 1$ para el punto de rocío, se obtienen expresiones útiles para el cálculo de la presión:

$$P = \sum_i x_i P_i^{sat} \quad (2.14)$$

$$P = \sum_i \frac{y_i}{p_i^{sat}} \quad (2.15)$$

A partir de lo anterior se utilizó el algoritmo siguiente:

1. Especificar las variables del problema, a saber, $T, \{x_1, \dots, x_n\}$ para la presión de burbuja y $T, \{y_1, \dots, y_n\}$ para la presión de rocío.
2. Especificar el conjunto de propiedades críticas $\{T_c, P_c \text{ y } \omega_c\}$ para cada componente puro.

Primer ciclo: cálculo de la presión de vapor.

3. Fijar el valor inicial del sumatorio igual a cero $S = 0$.
4. Estimar la presión de saturación para cada componente mediante la expresión:

$$P_i = P_{c_i} \exp[5.3727(1 + \omega_{c_i})](1 - T_r) \quad (2.16)$$

5. Calcular los sumandos $CIT_i = x_i P_i^{sat}$ para la presión de burbuja o $CIT_i = \frac{y_i}{p_i^{sat}}$ para la presión de rocío.
6. Hacer $S = S + CIT_i$.

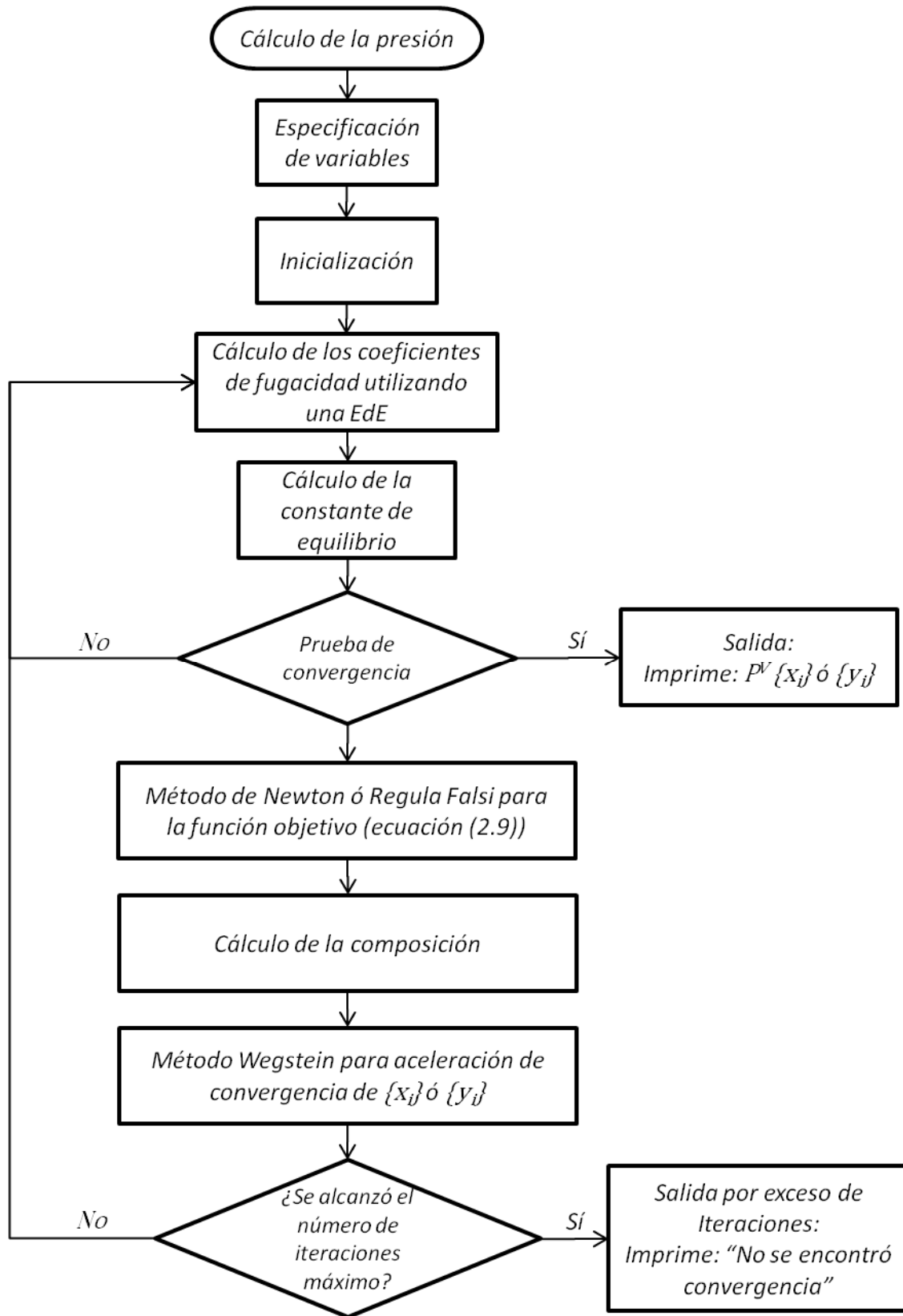


Figura 2.1 Estrategia de resolución del cálculo de la presión de burbuja y rocío.

Segundo ciclo: cálculo de los valores iniciales para el conjunto incógnita de composiciones $\{x_i\}$ o $\{y_i\}$.

7. Calcular el conjunto de composiciones del vapor $y_i = \frac{CIT_i}{S}$ o del líquido

$$x_i = \frac{CIT_i}{S}.$$

8. Hacer $P = 1/S$ o $P = S$ para la presión de rocío o burbuja, respectivamente.

2.2.2. Algoritmo del cálculo de la presión de burbuja y rocío

Como se mencionó antes la solución de este problema involucra la resolución de la función objetivo que se expresa en la ecuación (2.5) sujeta a la restricción de la ecuación (2.8), el algoritmo utilizado se describe a continuación.

1. Especificar las variables del problema, a saber, $T, \{x_1, \dots, x_n\}$ para la presión de burbuja y $T, \{y_1, \dots, y_n\}$ para la presión de rocío.
2. Inicializar las incógnitas.
3. Calcular ϕ_i^v y ϕ_i^l utilizando una ecuación de estado.
 - Con la EdE PRSV:

$$\phi_i = \exp \left\{ \frac{\bar{B}_i(Z-1)}{B} - \ln(Z-B) + \frac{A}{B} \left[\frac{1}{\sqrt{8}} \ln \left(\frac{Z+B(1+\sqrt{2})}{Z+B(1-\sqrt{2})} \right) \right] \left(\frac{B_i}{B} - \frac{\bar{A}_i}{A} \right) \right\} \quad (2.17)$$

- Con la EdE PC-SAFT:

$$\phi_i = \exp(\mu_i^{res} - \ln(Z)) \quad (2.18)$$

4. Calcular las constantes de equilibrio K_i mediante la ecuación (2.10).
5. Realizar prueba de convergencia. La prueba de convergencia se realiza mediante la comparación del resultado de la ecuación (2.9) con un valor de tolerancia previamente establecido. Para el presente trabajo, se utilizó el valor de 1×10^{-5} .
6. Actualizar el valor de la presión mediante el método Newton-Raphson. La nueva estimación de la presión se obtiene aplicando el método de Newton-Raphson junto con las ecuaciones error y los valores de la constante de equilibrio calculados en el paso 4 de este algoritmo.

7. Actualizar el valor de las composiciones. Las nuevas composiciones de la fase problema se calculan a partir de las constantes de equilibrio y los valores de composición de la fase conocida, mediante las expresiones:

$$y_i = x_i K_i \quad (2.19)$$

$$x_i = \frac{y_i}{K_i} \quad (2.20)$$

Estos resultados se normalizan a fin de cumplir con la restricción $\sum x_i = \sum y_i = 1$.

8. Aplicar el método de Wegstein para acelerar la convergencia. Dado que las composiciones son las variables más difíciles de converger (en especial en regiones cercanas al punto crítico) esta rutina incorpora el método de Wegstein para *acelerar* la convergencia de los valores calculados para estas variables a fin de ahorrar trabajo computacional. De esta manera es necesario almacenar la historia de las composiciones calculadas por iteración realizada.

2.2.3. Algoritmo de solución con la ecuación PRSV

Para la solución del problema de equilibrio con la ecuación de estado PRSV se utilizaron las rutinas existentes del programa institucional EQ-FASES (Barragán-Aroche, 1995). El funcionamiento general de esta rutina se muestra esquemáticamente en la Figura 2.2.

2.2.4. Algoritmo de solución con la ecuación PC-SAFT

La rutina del cálculo de propiedades con la ecuación de estado PC-SAFT² tiene una estructura similar a la estructura propuesta por Barragán-Aroche (1995) para el cálculo de propiedades con ecuaciones de estado cúbicas. Esta rutina se acopló a la rutina existente para el cálculo de presión de burbuja y rocío del programa EQ-FASES. En la Figura 2.3 se muestra el esquema de funcionamiento de este módulo de programación. El algoritmo de funcionamiento de esta rutina es el siguiente:

1. Especificar los parámetros de cada componente para el modelo PC-SAFT, a saber, $\left\{ m_i, \sigma_i, \varepsilon_i/k, \varepsilon_i^{ab}/k, \kappa_i \right\}$.
2. Especificar las propiedades de la corriente $\{x_i, T, P, fase\}$.
3. Resolver el modelo para la densidad reducida η , aplicando el método de Newton-Raphson. La función objetivo para este propósito es:

² En el Apéndice 1 se presentan los algoritmos utilizados para las rutinas subordinadas en el cálculo de propiedades

$$p(\eta) = \frac{p^C(\eta)}{p^D} - 1 \quad (2.21)$$

4. Realizar prueba de convergencia: $|p(\eta)| < \xi$. Si esta condición se cumple, ir al paso 5; de lo contrario, actualizar el valor de η y repetir los pasos 3 y 4.
5. Calcular e imprimir las propiedades termodinámicas.

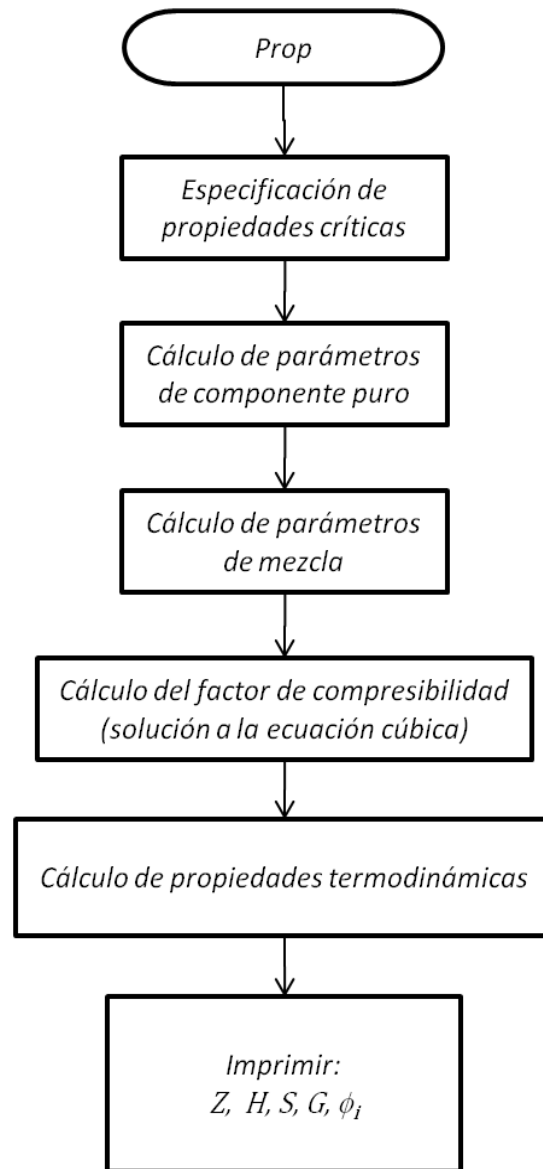


Figura 2.2 Esquema general de funcionamiento de la rutina *PROP*.

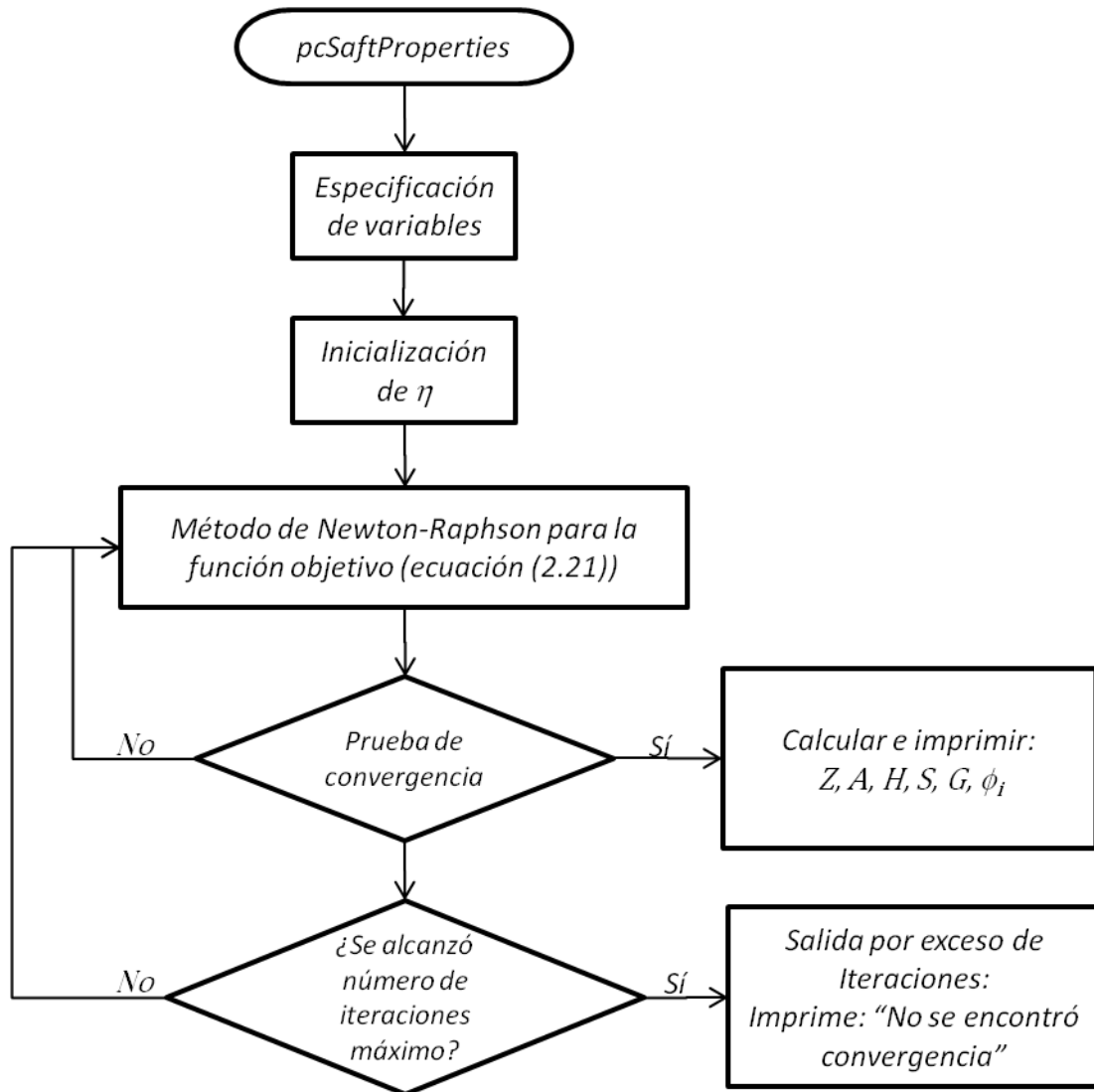


Figura 2.3 Esquema del funcionamiento general de la rutina *pcSaftProperties*.

Capítulo 3

Discusión de Resultados

En este Capítulo se presentan los resultados de esta investigación. Siguiendo los objetivos planteados en la introducción de esta tesis, se discuten en primer lugar los mecanismos de validación del módulo de programación realizado. Como punto de partida se describe el método seguido para la obtención de los parámetros de la ecuación de estado PC-SAFT. A este respecto se analiza el comportamiento de los parámetros en función del peso molecular para la serie de alcanos lineales C_1 - C_{30} .

En segundo término se analiza la predicción de propiedades PVT para componentes puros incluyendo el cálculo de entalpías de vaporización; el análisis en ambos casos comprende la comparación en desempeño presentado por el modelo PC-SAFT y la ecuación de estado cúbica PRSV. Asimismo, se estudia la aplicación de ambos modelos en la predicción de datos de equilibrio de fases a mezclas binarias incluyendo tres casos, a saber, mezclas entre componentes no asociantes, mezclas entre componentes asociantes y mezclas de componentes asociantes y no asociantes.

Uno de los aspectos relevantes de esta tesis comprende el estudio del aspecto práctico en el uso de modelos moleculares (es decir, el modelo PC-SAFT) versus el uso de los modelos tradicionales (es decir, el modelo PRSV). Por esta razón, se dedica una sección al análisis de las ventajas y desventajas en términos computacionales para cada caso. Este estudio se realiza desde dos ángulos; por un lado, el tiempo de cómputo consumido por ambos modelos para el cálculo del equilibrio líquido-vapor considerando la construcción de la envolvente de fases completa para componentes puros y mezclas binarias; en contraparte, se realiza el análisis cualitativo de los

modelos a partir de su estructura matemática, siguiendo los principios básicos del análisis de algoritmos.

3.1. Parámetros de sustancias puras

La validación de las rutinas programadas se realizó mediante el cálculo de los parámetros del modelo para el componente puro.

El conjunto de sustancias puras evaluadas incluye la serie de alcanos lineales (C₁-C₃₀), algunos alcanos ramificados y otras sustancias, para el caso de moléculas que no forman sistemas asociados. Para este tipo de sustancias el modelo requiere tres parámetros: número de segmentos (m), diámetro del segmento (σ) y energía del segmento (ε/k). Para el caso de sistemas que forman asociaciones, se utilizó la serie de alcoholes lineales (1-alcanoles) del C₁-C₂₀ y se calcularon dos parámetros adicionales, a saber, la energía de asociación (ε^{AB}/k) y el volumen efectivo de asociación (κ^{AB}).

El procedimiento utilizado para obtener los parámetros descritos anteriormente consistió en la minimización de la función objetivo (3.1) mediante el uso de un algoritmo tipo Levenberg-Marquardt¹ modificado:

$$F = \sum e_i^2 \quad (3.1)$$

donde e_i es la función error y viene dada por:

$$e_i = \frac{\Omega_i^{exp} - \Omega_i^{calc}}{\Omega_i^{exp}} \quad (3.2)$$

En la ecuación (3.2) Ω representa la variable por ajustar, en este caso, la presión de vapor o la densidad del líquido saturado.

Los parámetros correlacionados mediante este procedimiento se presentan para un total de 49 componentes no asociantes en la Tabla 3.1, que incluye la serie de alcanos lineales C₁-C₃₀, alcanos ramificados y sustancias diversas. Se presentan el peso molecular (PM), número de segmentos (m), diámetro del segmento (σ), energía del segmento (ε/k) y, además, el intervalo de temperatura de aplicación de estos parámetros y el error estándar promedio (ARE^2). En todos los casos, los parámetros fueron ajustados, a información experimental de presión de vapor y densidad del líquido saturado únicamente. Como puede observarse, los errores en la predicción de estas propiedades varían en un intervalo entre 0.21 - 2.49%.

¹ Una breve descripción de este método se da en el Apéndice 3.

² El error estándar promedio (ARE) está definido por $ARE = \sum_i \left(\frac{\Omega_i^{exp} - \Omega_i^{calc}}{\Omega_i^{exp}} \right)^2$

Tabla 3.1 Parámetros del modelo PC-SAFT para componentes no asociantes^a.

Compuesto	P.M. [g/gmol]	m [Adim.]	σ [Å]	ϵ/k [K]	A.R.E. [%]	Intervalo de temperatura [K]	Tc [K]
Metano	16.043	0.9776	3.7320	151.90	0.79	90 - 190	190.6
Etano	30.070	1.6116	3.5229	190.99	0.97	98 - 304	305.3
Propano	44.097	1.9874	3.6262	209.05	0.27	130 - 360	369.8
n-Butano	58.124	2.2873	3.7326	225.39	0.58	150 - 410	425.1
n-Pentano	72.151	2.7559	3.7391	228.05	1.53	143 - 469	469.7
n-Hexano	86.178	3.1757	3.7433	232.09	1.78	193 - 503	507.6
n-Heptano	100.206	3.4630	3.8129	239.18	1.03	182 - 540	540.2
n-Octano	114.233	3.8319	3.8346	242.25	0.82	228 - 568	568.7
n-Nonano	128.260	4.2637	3.8228	242.81	0.21	233 - 533	594.6
n-Decano	142.287	4.6604	3.8373	243.98	0.56	243 - 603	617.7
n-Undecano	156.314	5.0351	3.8474	245.58	0.29	253 - 573	639.0
n-Dodecano	170.341	5.4107	3.8614	246.76	0.33	364 - 623	658.0
n-Tridecano	184.368	5.8724	3.8520	246.05	1.14	297 - 573	675.0
n-Tetradecano	198.395	6.2001	3.8681	248.02	1.05	292 - 559	693.0
n-Pentadecano	212.422	6.5023	3.8905	250.07	1.60	283 - 576	708.0
n-Hexadecano	226.449	6.8769	3.8958	250.65	1.17	291 - 593	723.0
n-Heptadecano	240.476	7.1874	3.9167	252.28	0.95	295 - 613	736.0
n-Octadecano	254.504	7.6517	3.9030	251.10	1.57	338 - 624	747.0
n-Nonadecano	268.531	7.9812	3.9147	252.08	1.63	305 - 638	758.0
Eicosano	282.558	8.3431	3.9213	252.71	1.47	313 - 652	768.0
Uneicosano	296.585	8.8357	3.9054	251.32	1.54	293 - 629	778.0
Dodecosano	310.612	9.0793	3.9262	253.23	1.86	317 - 737	787.0
Tricosano	324.639	9.4881	3.9247	252.99	1.69	320 - 695	796.0
Tetracosano	338.666	9.9277	3.9191	252.06	1.15	273 - 627	804.0
Pentacosano	352.693	10.2768	3.9206	252.59	1.33	293 - 674	812.0
Hexacosano	366.720	10.3864	3.9645	255.67	2.49	329 - 684	819.0
Heptacosano	380.747	10.7771	3.9603	255.76	0.58	542 - 776	826.0
Octacosano	394.774	11.5712	3.9135	250.88	1.93	273 - 588	832.0
Nonacosano	408.802	11.4975	3.9671	255.01	2.33	293 - 713	838.0
Triacotano	422.829	11.8006	3.9737	255.48	2.27	293 - 722	844.0
2,2,3,3-tetrametilhexano	142.29	3.4208	4.1972	277.33	0.56	314 - 463	623.0
2,2,5,5-tetrametilhexano	142.29	4.0959	3.9865	237.26	0.38	300 - 438	581.4
2-metilnonano	142.29	4.5780	3.8570	241.90	0.73	313 - 473	610.0
3-metilnonano	142.29	4.4362	3.8855	246.47	0.59	313 - 473	613.0
4-metilnonano	142.29	4.3941	3.9072	246.15	0.65	313 - 473	610.0
5-metilnonano	142.29	4.4109	3.8954	245.38	0.73	313 - 473	610.0
2-metilpentano	86.18	2.9293	3.8453	235.89	0.23	240 - 497	497.7

Tabla 3.1 Parámetro del modelo PC-SAFT (continuación)

Compuesto	P.M. [g/gmol]	m [Adim.]	σ [Å]	ϵ/k [K]	A.R.E. [%]	Intervalo de temperatura [K]	Tc [K]
3,3,5-trimetilheptano	142.29	3.8030	4.0750	258.73	0.71	313 - 458	609.5
2,2-dimetiloctano	142.29	4.3230	3.9241	242.77	0.55	316 - 463	602.0
2,3-dimetiloctano	142.29	4.1612	3.9682	252.26	0.54	321 - 463	613.0
2,4-dimetiloctano	142.29	4.4222	3.9031	239.29	1.33	316 - 554	600.0
2,5-dimetiloctano	142.29	4.2756	3.9358	245.16	0.49	317 - 460	603.0
2,6-dimetiloctano	142.29	4.3819	3.9154	243.12	0.58	319 - 463	606.0
2,7-dimetiloctano	142.29	4.4757	3.8819	240.38	0.57	319 - 463	604.0
Ciclohexano	84.1625	2.4922	3.8545	280.87	0.47	280 - 553	553.8
Benceno	78.1147	2.5023	3.6257	284.92	1.24	283 - 561	562.1
SO ₂	64.0628	2.8382	2.6852	206.45	1.60	203 - 414	430.8
Clorobenceno	112.1068	2.6365	3.7635	315.92	1.78	240 - 622	632.4

^aReferencia: Datos experimentales tomados de la base de datos DIPPR.

Los parámetros del modelo para la serie de 1-alcoholes se presentan en la Tabla 3.2. Como se mencionó anteriormente, este tipo de componentes precisa el cálculo de dos parámetros adicionales: la energía de asociación (ϵ^{AB}/k) y el volumen de asociación (κ^{AB}). De acuerdo con la teoría de Wertheim, el número de sitios de asociación por molécula no está limitado, excepto por los impedimentos físicos propios de la naturaleza molecular, de tal suerte que la descripción completa de las fuerzas asociativas requiere, en principio, de información sobre la interacción sitio-sitio para cada uno de los tipos de sitios presentes en las moléculas que conforman el sistema. De lo anterior, resulta evidente el hecho de que si se intentara modelar con exactitud tales interacciones, el modelo resultante requeriría tantos parámetros como tipos de interacción sitio-sitio se tuvieran en la molécula.

Por otro lado la información experimental requerida (datos espectroscópicos) es escasa y usualmente cualitativa. Para superar este problema se deben plantear suposiciones en favor de un modelo simple y capaz de representar adecuadamente este tipo de interacciones. En la Figura 3.1 se muestra esquemáticamente una molécula general de un alcohol. En apego a la naturaleza fisicoquímica de este tipo de sustancias se debería asignar un total de 3 sitios de asociación que corresponden a los dos pares electrónicos no compartidos y el hidrógeno del grupo OH^- (sitios etiquetados como A , B y C). En una primera aproximación, la fuerza de todas las interacciones posibles entre estos sitios debe ser tomada en cuenta para evaluar las propiedades macroscópicas de tales sustancias; sin embargo, si se desprecian las fuerzas de asociación entre sitios iguales (es decir, AA , BB y CC) las únicas interacciones diferentes de cero corresponden a las interacciones AC y BC , las cuales, además, son equivalentes. Una simplificación adicional, consiste en asignar un único sitio de asociación al oxígeno con lo cual existe únicamente una fuerza de asociación por modelar. Tal simplificación se utilizó en esta tesis y es referida en la literatura

como 2B (Huang et al., 1990). En este caso, los errores estándar promedio varían en el intervalo 0.16-1.45%

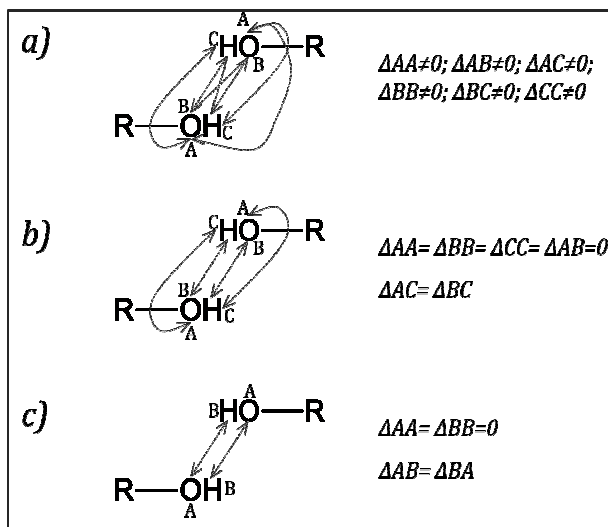


Figura 3.1 Simplificaciones en el modelado de interacciones sitio-sitio en moléculas asociantes: a) Modelo 3A, b) Modelo 3B, c) Modelo 2B.

Tabla 3.2 Parámetros del modelo PC-SAFT para componentes asociantes^a.

Compuesto	P.M. [g/gmol]	m [Adim.]	σ [Å]	ϵ/k [K]	$\epsilon^{A_i B_j}/k$ [K]	κ [Adim.]	A.R.E. [%]	Intervalo de temperatura [K]	Tc [K]
Metanol	32.04	1.7871	3.0985	205.07	2613.12	0.04199	1.45	257 - 483	512.5
Etanol	46.07	2.7342	3.0243	194.17	2473.74	0.04552	0.49	270 - 487	514.0
Propanol	60.10	3.0186	3.2273	228.00	2282.89	0.02009	0.86	286 - 503	536.8
1-butanol	74.12	2.6176	3.6632	267.43	2630.67	0.00495	0.69	304 - 533	563.0
1-pentanol	88.15	3.8554	3.3736	241.71	2140.17	0.01247	0.69	317 - 553	588.1
1-hexanol	102.18	3.4209	3.7108	258.96	2597.37	0.00796	1.06	333 - 423	610.3
1-heptanol	116.20	4.0631	3.6567	258.12	2653.40	0.00368	1.11	347 - 435	632.6
1-octanol	130.23	3.9965	3.8292	271.17	2859.63	0.00227	0.24	357 - 495	652.5
1-nonanol	144.26	4.1571	3.9000	275.21	2833.96	0.00294	0.51	375 - 613	670.7
1-decanol	158.29	4.2484	4.0188	281.95	3028.15	0.00192	0.16	383 - 528	687.3
1-undecanol	172.31	4.4623	4.0685	279.64	3041.37	0.00306	0.31	403 - 658	703.6
1-dodecanol	186.34	5.2728	3.9359	269.54	2582.04	0.00729	1.07	405 - 618	719.4
1-tridecanol	200.37	5.9044	3.8635	267.07	3173.73	0.00096	0.18	420 - 695	734.0
1-tetradecanol	214.39	6.0418	3.9404	269.84	2944.39	0.00217	0.40	430 - 580	747.0
1-pentadecanol	228.42	6.2197	3.9895	272.28	3386.54	0.00107	1.06	443 - 703	759.0
1-hexadecanol	242.45	6.5776	3.9959	271.38	3028.07	0.00241	0.60	451 - 573	770.0
1-heptadecanol	256.48	7.3278	3.9298	265.30	3089.50	0.00137	0.28	465 - 710	780.0
1-nonadecanol	284.53	7.8832	3.9681	266.16	2585.81	0.00341	0.35	490 - 755	790.0
1-eicosanol	298.56	8.4114	3.9380	263.82	2444.55	0.00236	0.36	495 - 713	799.0

^aReferencias: Datos experimentales tomados de la base de datos DIPPR

1.1.1. Comparación de parámetros moleculares

Antes de presentar los resultados de la simulación de equilibrio líquido-vapor, se realiza una comparación de los parámetros de correlación para el modelo obtenidos con el algoritmo programado en este trabajo y los obtenidos por Gross y Sadowski (2001,2002).

A menudo es común establecer la afirmación de que una de las principales ventajas de las ecuaciones de estado moleculares versus las ecuaciones de estado empíricas es que las primeras requieren menos parámetros para predecir las propiedades de los fluidos y que estos parámetros tienen además significado físico (Pamies, 2003). Esta afirmación en principio parece ser cierta y justificarse en virtud de que los modelos moleculares están contruidos sobre bases microscópicas, aunque no debe olvidarse que las ecuaciones de estado empíricas, particularmente aquéllas derivadas de la teoría de van der Waals, poseen una aproximación a la descripción (aunque incompleta) del tamaño e interacción molecular.

En virtud de lo anterior, se discute el significado físico de los parámetros del modelo, entendiendo por significado físico si los parámetros siguen la tendencia esperada en función de la estructura fisicoquímica de las moléculas.

Los parámetros reportados en la Tabla 3.1 presentan un comportamiento bien definido y sugieren tendencias predecibles conforme aumenta el peso molecular de las sustancias. En la Figura 3.2 se presenta la gráfica de los parámetros del modelo en función del peso molecular para la serie de alcanos lineales metano a triacontano. Se muestran en todos los casos los parámetros obtenidos mediante la serie de módulos programados durante el desarrollo de esta tesis por Reséndiz y Barragán-Aroche (RB) y los propuestos por Gross y Sadowski (2001). Como puede observarse, el algoritmo preparado devuelve parámetros muy cercanos a los reportados por Gross-Sadowski. Las diferencias entre los valores pueden atribuirse a las diferencias entre los algoritmos usados para el cálculo de propiedades, las rutinas de equilibrio y la técnica de optimización utilizada, lo que es más, la precisión de los datos experimentales utilizados, así como el número de datos y el intervalo de temperatura tienen una influencia importante en el conjunto de parámetros ajustados. Los resultados presentados sin embargo; muestran la tendencia esperada.

En la Figura 3.2a se muestra la dependencia del número de segmentos con el peso molecular, la cual muestra una dependencia prácticamente lineal entre ambos parámetros. Este resultado es lógico si se considera la estructura molecular de las sustancias consideradas; al ser moléculas lineales un mayor número de carbonos implica, en principio, un mayor número de segmentos. Resulta interesante, además, el hecho de que el número de segmentos no corresponde al número de carbonos de la molécula en turno y que incluso es sistemáticamente menor. Este hecho también se explica en términos de la estructura de los n-alcanos; con excepción del metano para el cual $m_i \cong 1$, los n-alcanos son cadenas de esferas traslapadas y, por tanto, es de esperarse que el número de segmentos sea menor al número de carbonos.

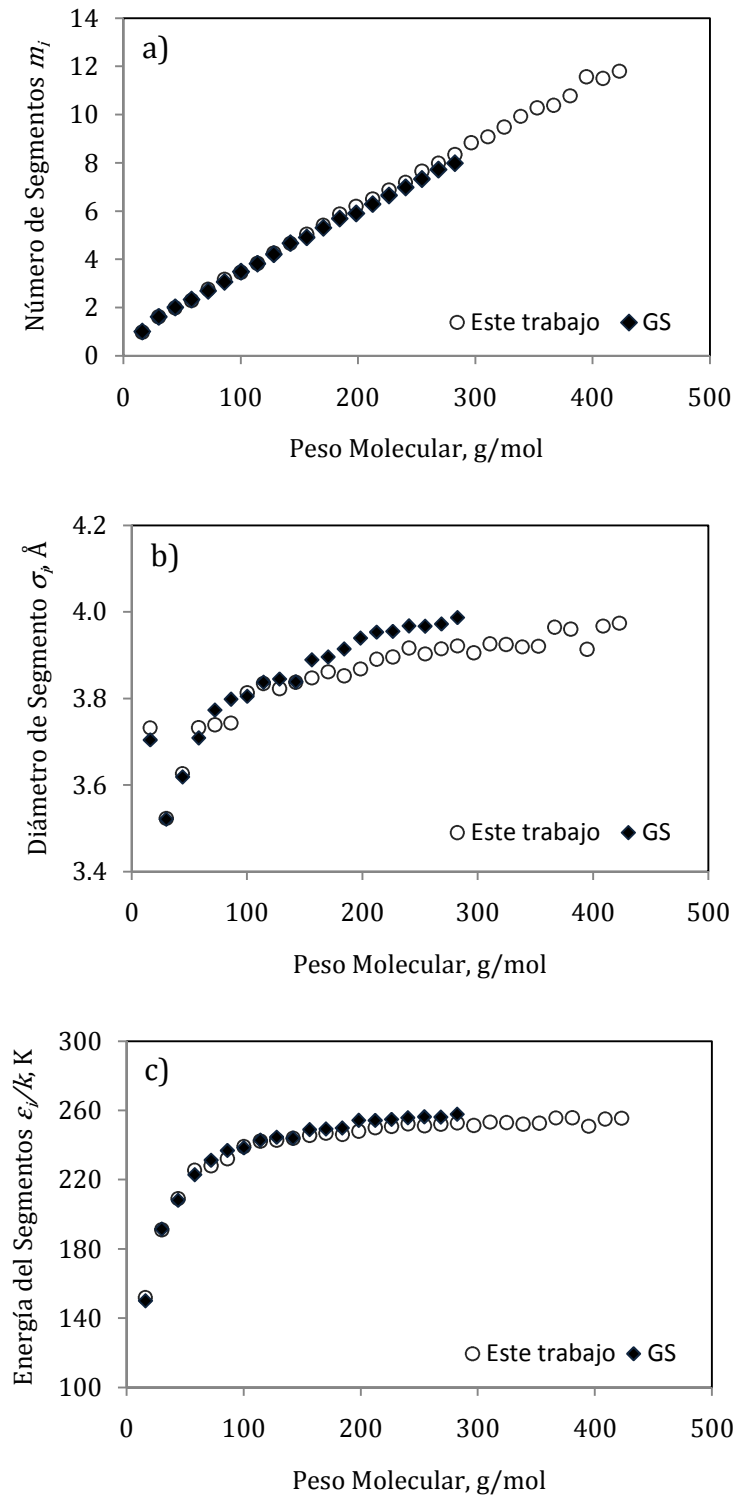


Figura 3.2 Comparación de parámetros de componente puro del modelo PC-SAFT para la serie de n-alcenos en función del peso molecular: a) Número de segmentos, b) Diámetro del segmento, c) Energía del segmento.

Como se mencionó anteriormente, los parámetros obtenidos mediante el ajuste a datos de presión de vapor y densidad de líquido saturado, presentan desviaciones aceptables para componentes asociantes y no asociantes lo cual es una gran virtud de esta ecuación de estado, sin embargo existe otro aspecto muy interesante alrededor de este tipo de modelos.

El comportamiento de los parámetros que se describió anteriormente representa una ventaja del modelo PC-SAFT³ por sobre los modelos empíricos; por lo que se puede plantear a partir de los parámetros de un número finito de componentes puros, una correlación entre tales parámetros y el peso molecular para estimar los parámetros de moléculas de mayor número de carbonos. Este resultado es sumamente útil pues permite el estudio de componentes para los cuales la información experimental es escasa (o nula) a partir únicamente de su estructura molecular.

Gross y Sadowski (2001) proporcionaron expresiones polinomiales referidas al peso molecular del metano para la estimación de parámetros de especies con un mayor número de carbonos:

$$\sigma_i = q_{01} + \left(\frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i}\right) q_{11} + \left(\frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i}\right) \left(\frac{M_i - 2M_{CH_4}}{M_i}\right) q_{21} \quad (3.3)$$

$$\frac{m_i}{M_i} = q_{02} + \left(\frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i}\right) q_{12} + \left(\frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i}\right) \left(\frac{M_i - 2M_{CH_4}}{M_i}\right) q_{22} \quad (3.4)$$

$$\frac{\varepsilon_i}{k} = q_{03} + \left(\frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i}\right) q_{13} + \left(\frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i}\right) \left(\frac{M_i - 2M_{CH_4}}{M_i}\right) q_{23} \quad (3.5)$$

En este trabajo, sin embargo, se sigue un resultado peculiar que representa una gran simplificación en el modelo de correlación planteado. En anteriores estudios (Huang y Radosz, 1990; Pamies, 2003) se ha establecido que los productos $\sigma_i M_i$ y $\frac{\varepsilon_i}{k} M_i$ producen una función lineal con el peso molecular. Este resultado es obvio dado que el diámetro y energía del segmento permanecen prácticamente constantes a medida que el tamaño de la molécula crece. En la Figura 3.3 se presentan estos productos con respecto al peso molecular para la serie metano a n-triacontano. Como se puede observar en ambos casos, se obtienen tendencias que se aproximan a la forma de líneas rectas. Este comportamiento, sugiere un ajuste de datos a un modelo más simple que el presentado por Gross y Sadowski. Los resultados de tal ajuste se presentan en las ecuaciones (3.6) a (3.8).

³ Esta conclusión es aplicable en términos generales al modelo SAFT y sus variantes.

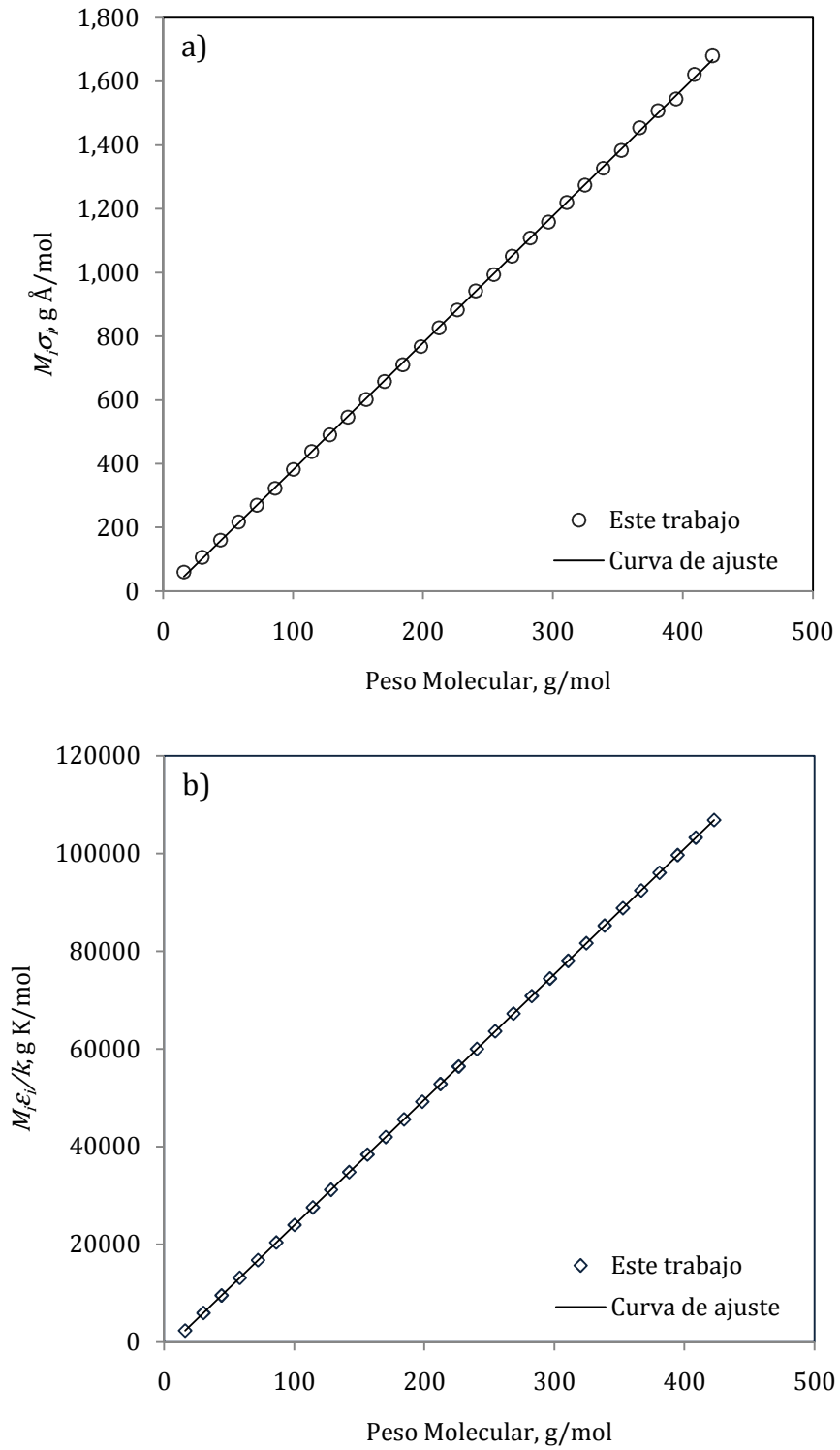


Figura 3.3 Parámetros de componente puro del modelo PC-SAFT para la serie de n-alcenos en función del peso molecular: a) Diámetro del segmento, b) Energía del segmento.

$$m_i = 0.65290 + 0.02754M_i \quad (3.6)$$

$$\sigma_i M_i = -0.59087 + 3.87107M_i \quad (3.7)$$

$$\frac{\varepsilon_i}{k} M_i = -1757.27 + 256.88M_i \quad (3.8)$$

Como una prueba de la exactitud de estas correlaciones, se han aplicado las expresiones (3.3) a (3.5) y (3.6) a (3.8) para estimar los parámetros del modelo PC-SAFT para el n-hexatriacontano los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Parámetros de la ecuación de estado PC-SAFT para el n-hexatriacontano (Peso Molecular = 506.016 g/mol)

Correlación	m [-]	σ [Å]	ε/k [K]
Gross y Sadowski	13.4115	4.0179	263.48
Este trabajo	14.5881	3.8957	253.41

Estos parámetros se utilizaron para calcular la presión de vapor y la densidad del líquido saturado del n-hexatriacontano. En la Figura 3.4 se presentan los resultados de esta simulación. Se presentan, además, los cálculos de ambas variables realizados mediante la ecuación PRSV como referencia para evaluar la exactitud de las estimaciones. De acuerdo a lo mostrado en la Figura 3.4a, los parámetros estimados con la correlación propuesta en este trabajo superan a sus homólogos de la correlación GS en la predicción de la presión de vapor del n-hexatriacontano en todo el intervalo de temperatura estudiado, a saber, 591-769 K (aunque en ambos casos subestiman el valor experimental), además compiten de manera aceptable con los resultados presentados por la ecuación PRSV. La Figura 3.4b presenta los resultados obtenidos para estos juegos de parámetros en la predicción de la densidad del líquido saturado. Nuevamente el desempeño de los parámetros obtenidos con las correlaciones (3.6) a (3.8) supera al de los parámetros GS y, tratándose de la densidad del líquido, supera los resultados de la ecuación PRSV.

Los errores en la predicción de estas propiedades se han calculado para ambas correlaciones y para la ecuación PRSV. Los resultados obtenidos se aprecian en la Figura 3.5. En la Figura 3.5a se presentan los errores relativos en la predicción de la presión de vapor. En concordancia con lo mostrado en la Figura 3.4a, los mayores errores en valor absoluto se obtuvieron cuando se utilizaron los datos de la correlación GS (17.79-36.15 %), seguido de la correlación RB (0.49-27.42 %) y finalmente la ecuación PRSV (0.79-24.34 %). Asimismo, la Figura 3.5b refleja las tendencias obtenidas en la predicción de la densidad del líquido saturado mostradas en la Figura 3.4b, en este caso el mayor orden de error (en valor absoluto) fue presentado por la ecuación PRSV (12.67-15.89 %), seguido de la correlación GS (3.32-4.65 %) y finalmente las correlaciones de este trabajo (0.11-2.48).

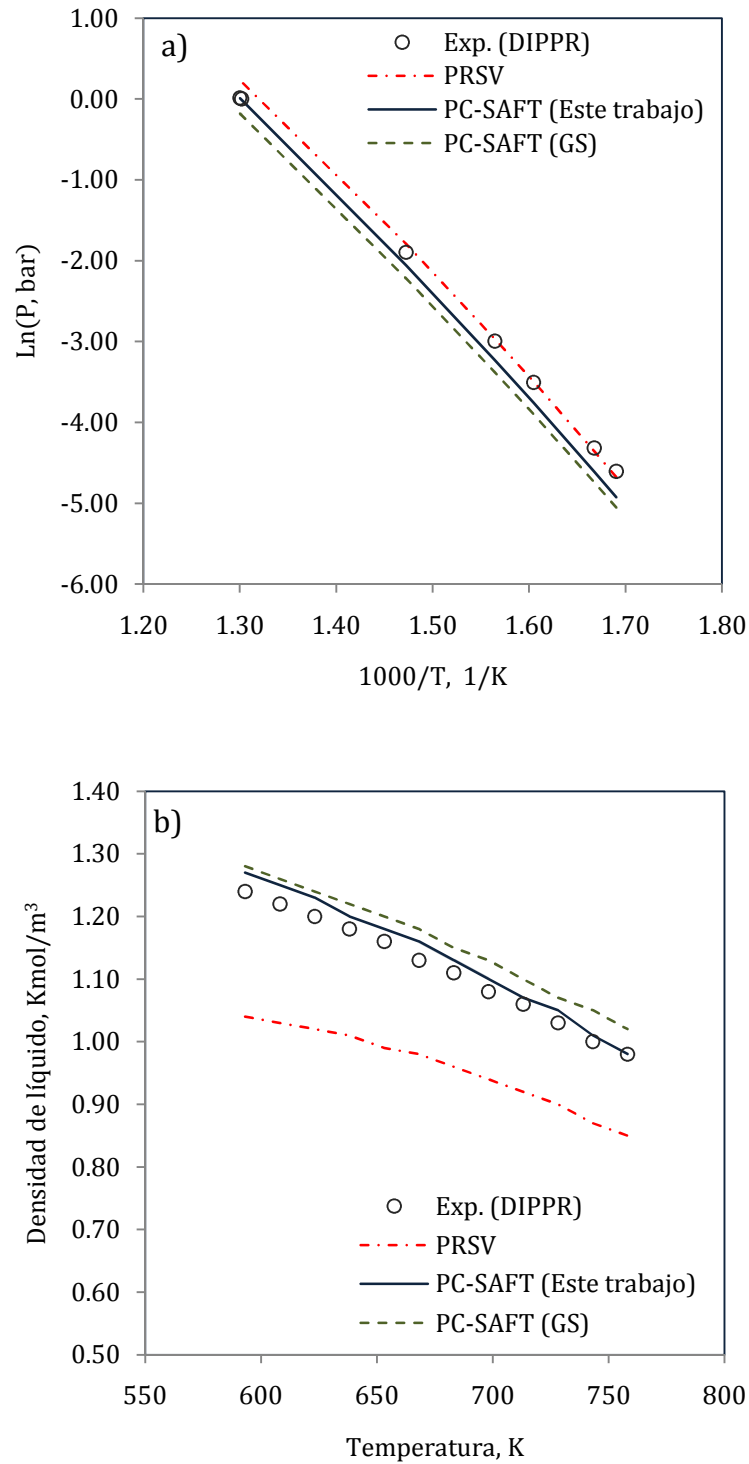


Figura 3.4 ELV para n-hexatriacontano utilizando la correlación de parámetros de este trabajo, GS y la ecuación PRSV: a) Presión de vapor, b) Densidad de líquido saturado.

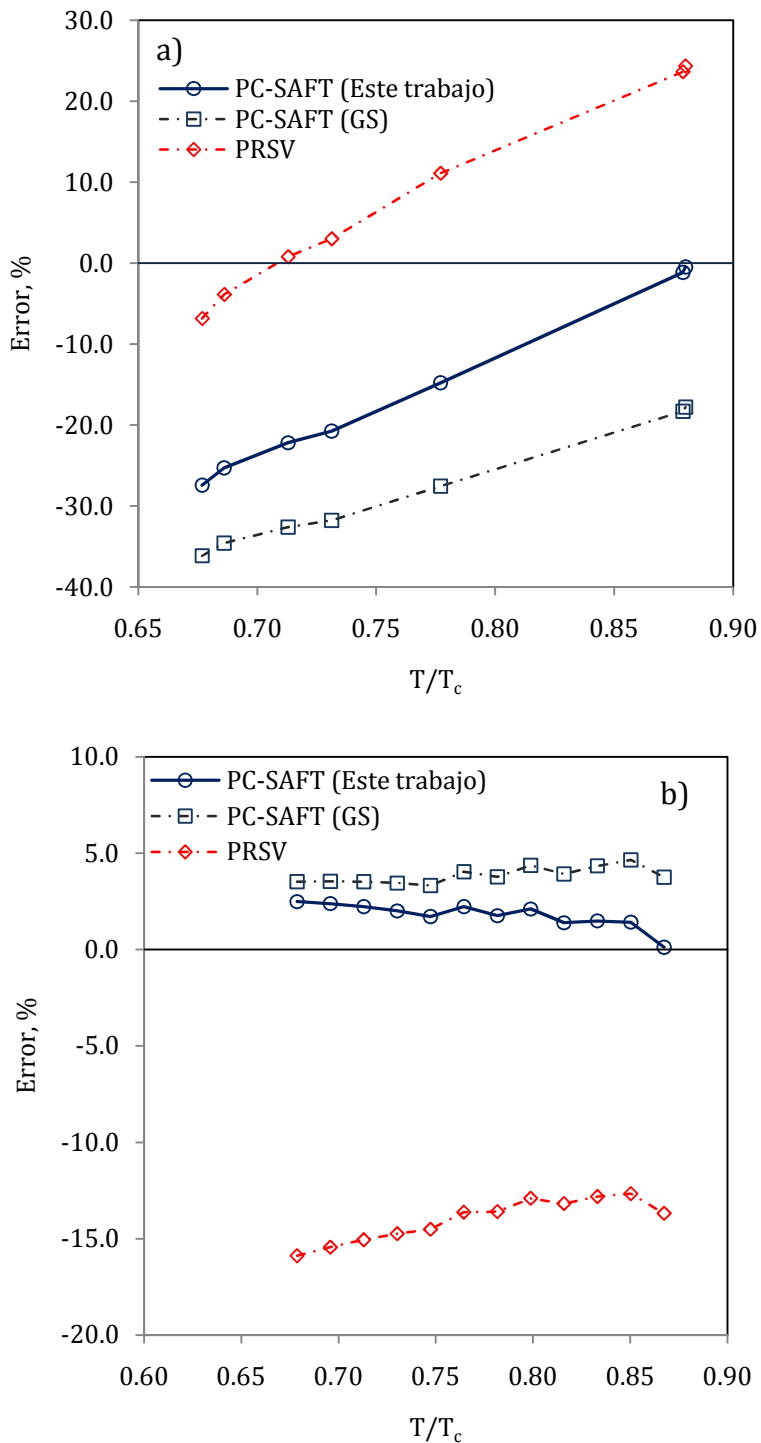


Figura 3.5 Errores en la predicción de presión de vapor y densidad de líquido saturado para n-hexatriacontano utilizando la correlación de parámetros de este trabajo, GS y la ecuación PRSV: a) Presión de vapor, b) Densidad de líquido saturado.

No obstante la magnitud de las desviaciones presentadas en el ejemplo anterior, los resultados obtenidos representan un avance importante para la investigación de sustancias de gran peso molecular, para las cuales la obtención de datos experimentales es difícil y costosa.

3.2. ELV de sustancias puras

El módulo programado fue utilizado para calcular el equilibrio de fases (líquido-vapor) de sustancias puras de estructura diversa. En la primera parte de esta sección se presentan los resultados obtenidos en la predicción de las curvas de equilibrio presión-densidad y presión-temperatura. La segunda parte está dedicada al estudio de la predicción de entalpías de vaporización.

1.2.1. Predicción de propiedades PvT de sustancias puras

La predicción de propiedades PvT para componentes puros es de vital importancia para el estudio de sistemas multicomponentes. Cualquier error sistemático observado en tales cálculos, usualmente se propagará en la predicción del equilibrio para mezclas. En las Figuras 3.6 y 3.7 se muestran las desviaciones observadas en el cálculo de la presión de vapor y la densidad del líquido saturado para algunas sustancias de naturaleza química diversa. En las Figuras 3.6a y 3.7a se aprecian los resultados de la simulación realizada con la ecuación de estado PC-SAFT para la presión de vapor y densidad del líquido saturado, respectivamente. De acuerdo con lo mostrado, se observa en general, una buena correlación de los datos de presión de vapor con desviaciones en el intervalo $\pm 5\%$. En el caso de la densidad se refleja una de las ventajas principales de esta teoría, a saber, la correlación de los datos experimentales es bastante buena con desviaciones en la predicción en el intervalo $\pm 2\%$, con excepción en la cercanía del punto crítico donde los errores aumentan considerablemente hasta un $+4\%$. Análogamente, en las Figuras 3.6b y 3.7b se presentan los resultados obtenidos para la misma serie de sustancias con el modelo PRSV. Los resultados reflejan las ventajas de un modelo con un fundamento físico más riguroso (es decir, PC-SAFT) versus un modelo empírico que incorpora en su estructura algunas aproximaciones al comportamiento molecular aunque de manera poco precisa (es decir, PRSV). En la gráfica de la Figura 3.6b, se muestran las desviaciones obtenidas en el cálculo de la presión de vapor. La diferencia es considerable en todos los casos en el intervalo de temperaturas bajas a moderadas donde se obtienen desviaciones de hasta $+20\%$. La predicción de la densidad con este modelo no ofrece un mejor panorama, pues se confirma la deficiencia bien conocida de la estructura de las ecuaciones de estado tipo van der Waals al no considerar de manera más exacta el volumen excluido. Por tanto, en todos los casos las desviaciones son mayores (4-10%) y los datos experimentales de densidad del líquido saturado son generalmente subestimados. En resumen, las Figuras 3.6 y 3.7 establecen que la mayor desviación sistemática corresponde a la teoría de fluidos de van der Waals en virtud de su pobre descripción del comportamiento molecular; es decir, las fuerzas repulsivas y atractivas.

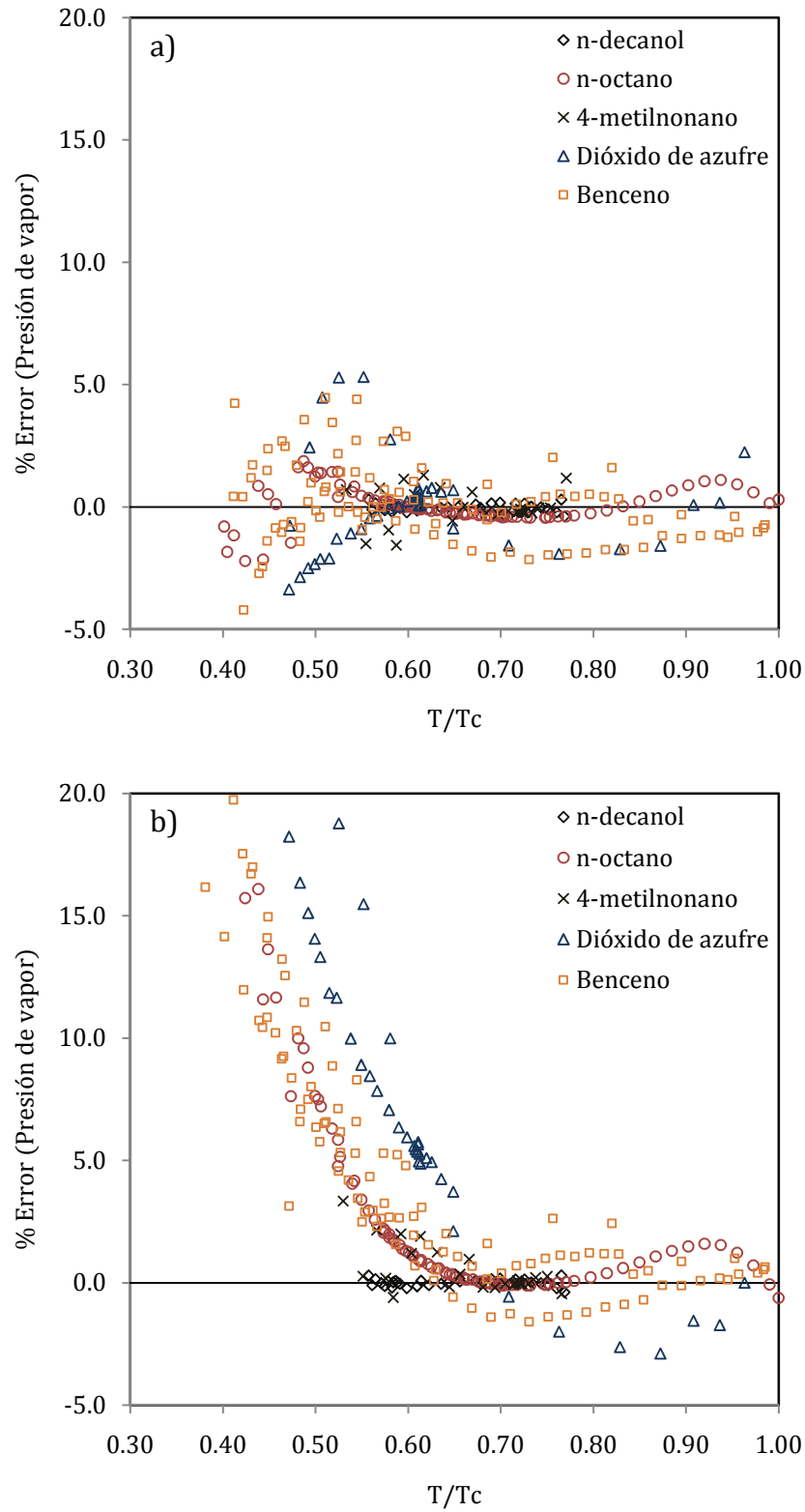


Figura 3.6 Desviaciones en la predicción de la presión de vapor de n-octano, n-decanol, benceno, 4-metilnonano y dióxido de azufre: a) ELV calculado con PC-SAFT, b) ELV calculado con PRSV. Referencia de datos experimentales: DIPPR.

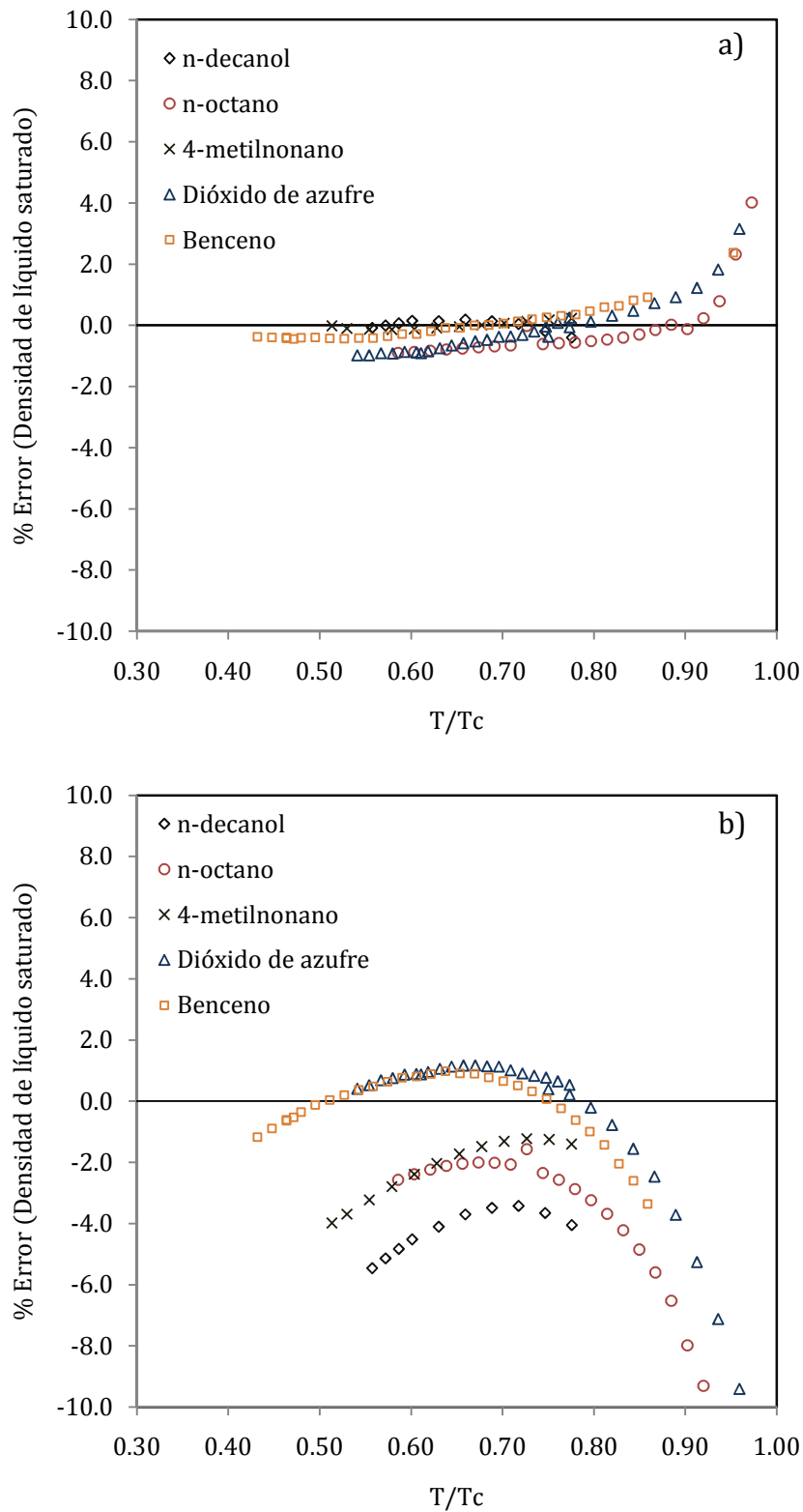


Figura 3.7 Desviaciones en la predicción de la densidad de líquido saturado de n-octano, n-decanol, benceno, 4-metilnonano y dióxido de azufre: a) ELV calculado con PC-SAFT, b) ELV calculado con PRSV. Referencia de datos experimentales: DIPPR.

En el modelo PC-SAFT, dicha descripción posee un fundamento físico más completo pues toma en consideración la forma, tamaño y energía de los segmentos que interaccionan.

En las Figuras 3.8 a 3.11 se muestran las envolventes de fase $P - \rho$ y $P - T$ para n-butano, n-heptano, ciclohexano y metilciclohexano, respectivamente. Como datos experimentales se han tomado los valores de la correlación de DECHEMA para compararlos con los resultados de la simulación con PC-SAFT. Asimismo se incluyen los resultados calculados con la ecuación de estado PRSV.

Como puede observarse, en todos los casos los cálculos con el modelo PC-SAFT producen mejores resultados cuando se compara con los obtenidos con la ecuación PRSV en la predicción de las densidades de coexistencia; es decir, la densidad del líquido y vapor saturado. Esta predicción, sin embargo, se deteriora conforme se acerca a la vecindad del punto crítico. En esta zona, los valores de densidad son sobreestimados y por tanto el punto crítico también se sobreestima. Este resultado es normal para cualquier ecuación de estado analítica, pues en la vecindad del punto crítico existen altas fluctuaciones en la densidad del fluido, debidas al gran número de moléculas que interaccionan. Como se esperaba, la predicción de la densidad de la fase líquida con la ecuación PRSV es pobre y usualmente produce valores con desviaciones negativas con relación a los datos experimentales.

La predicción de la presión de vapor, por el contrario, presenta resultados de similar calidad para todos los casos estudiados. Las desviaciones observadas en el caso de los alcoholes con el uso de PC-SAFT se explican en términos de las suposiciones utilizadas para este tipo de sustancias, las cuales pueden ser útiles para efectos prácticos de programación pero limitadas para efectos de la reproducción del ELV. Por otro lado es necesario mencionar que en el modelo utilizado en esta tesis no se han considerado los efectos dipolares alrededor del grupo OH, mismos que pueden influenciar de manera importante sobre las propiedades de este tipo de moléculas.

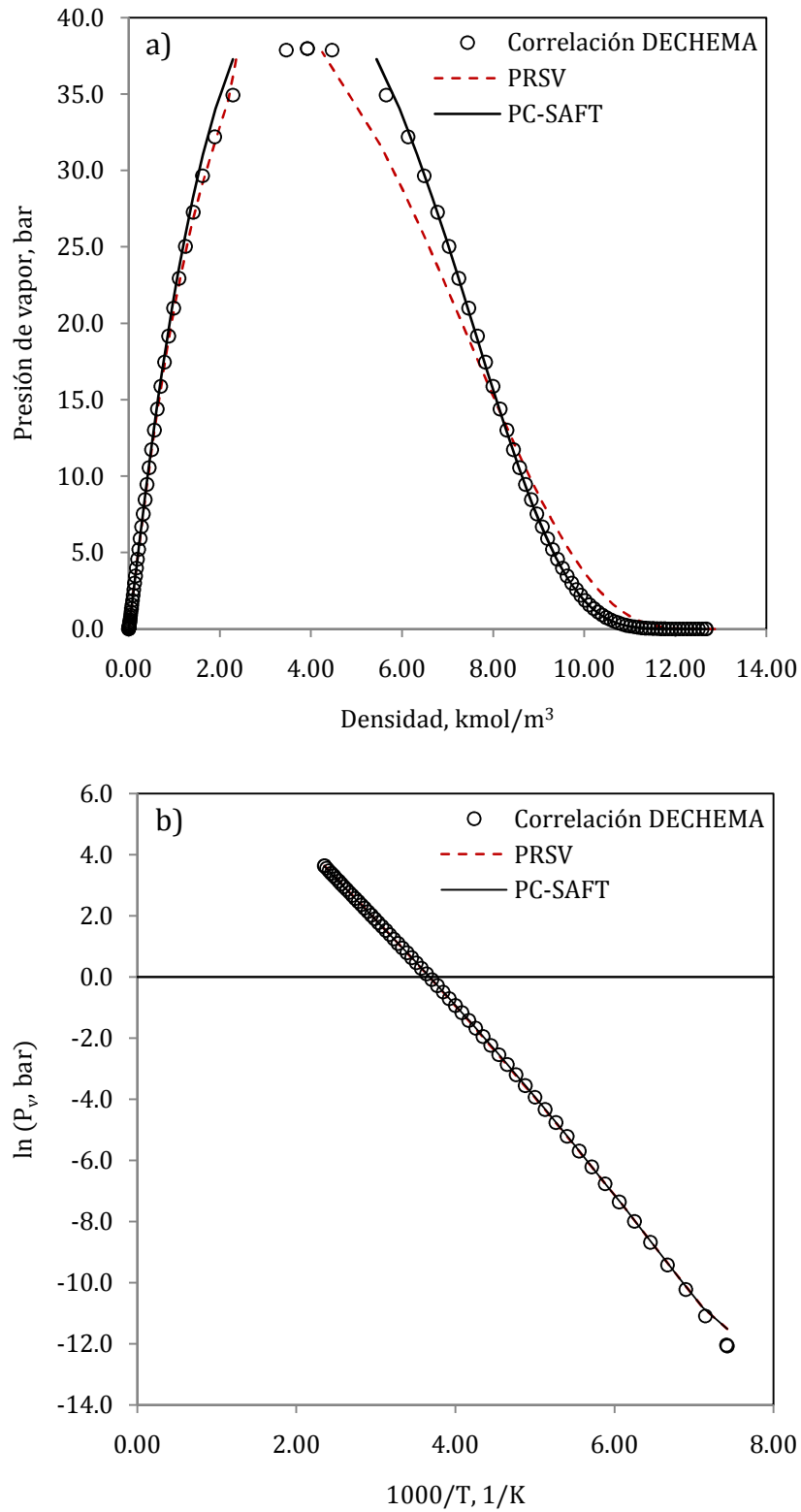


Figura 3.8 Equilibrio de fases para n-butano: (a) Densidades de equilibrio; (b) Presión de vapor.

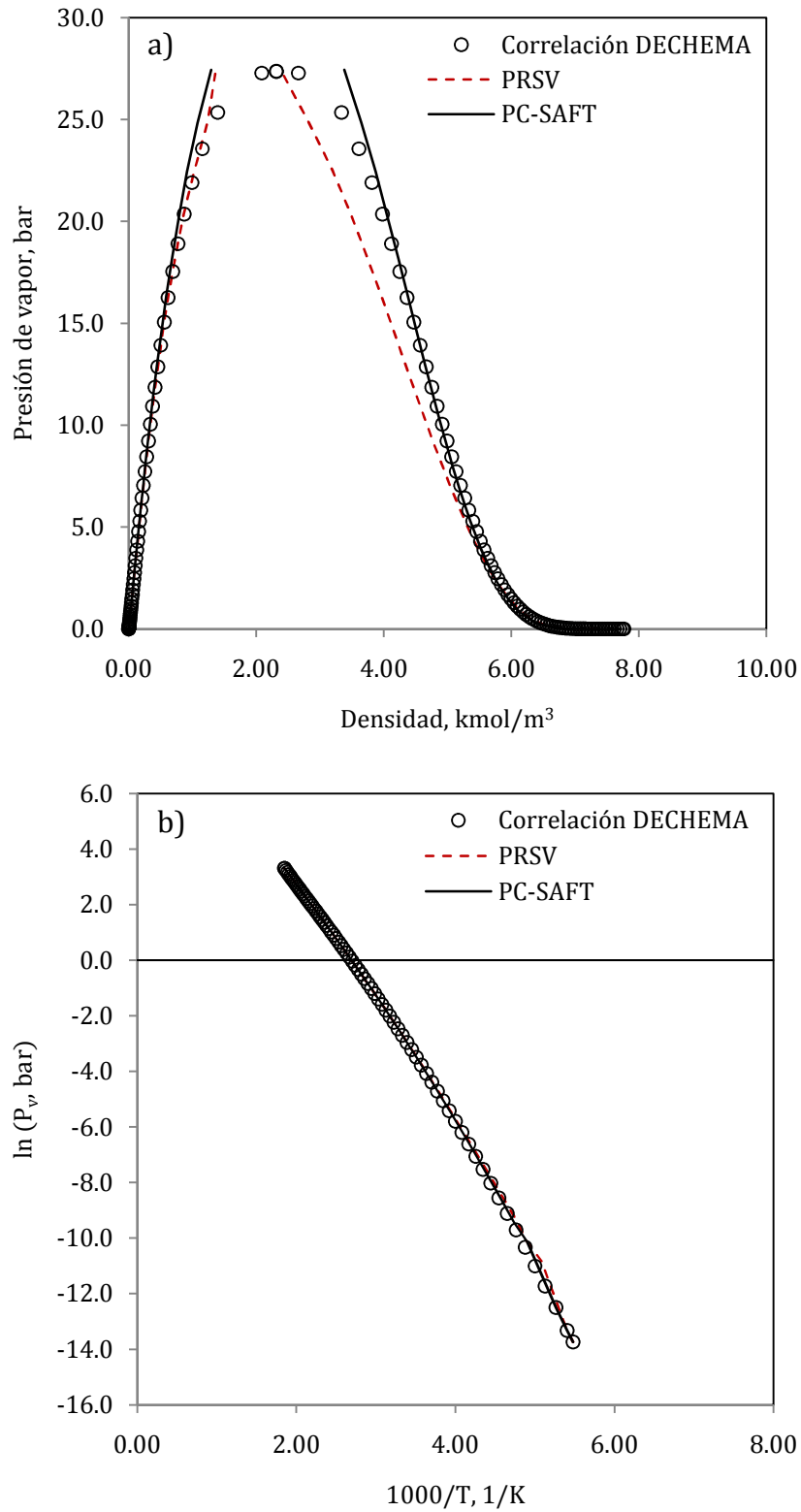


Figura 3.9 Equilibrio de fases para n-heptano: (a) Densidades de equilibrio; (b) Presión de vapor.

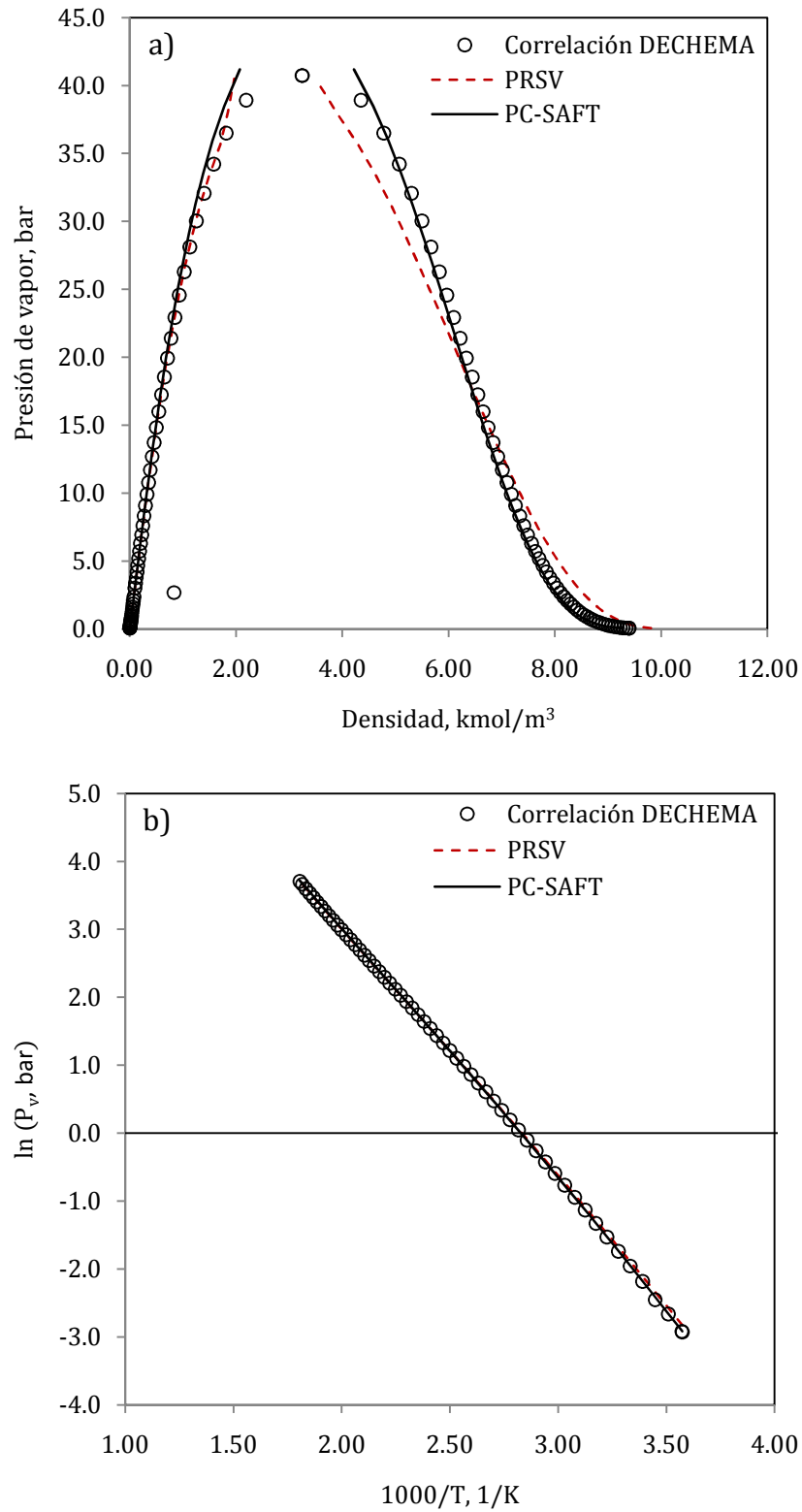


Figura 3.10 Equilibrio de fases para ciclohexano: (a) Densidades de equilibrio; (b) Presión de vapor.

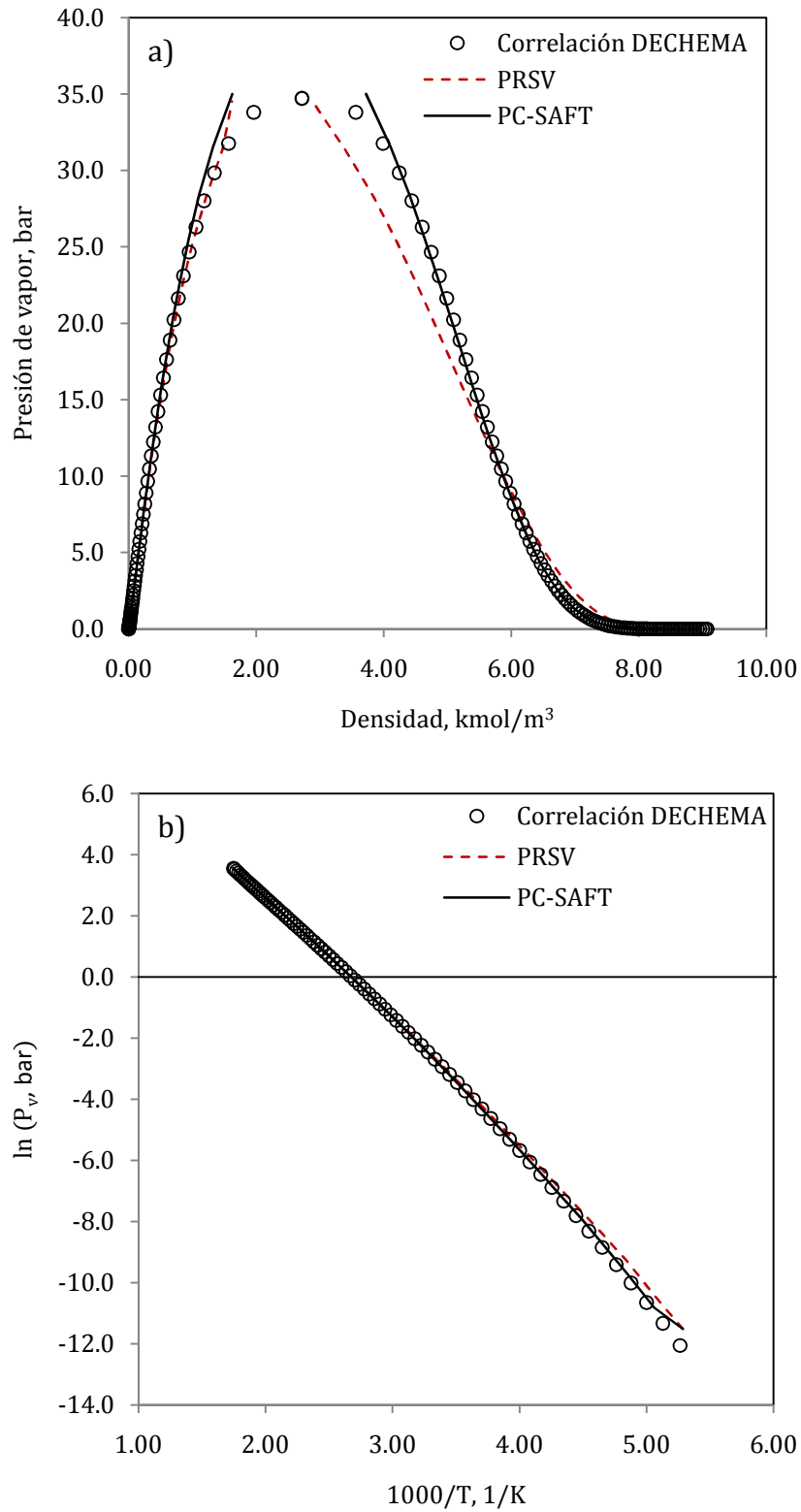


Figura 3.11 Equilibrio de fases para metilciclohexano: (a) Densidades de equilibrio; (b) Presión de vapor.

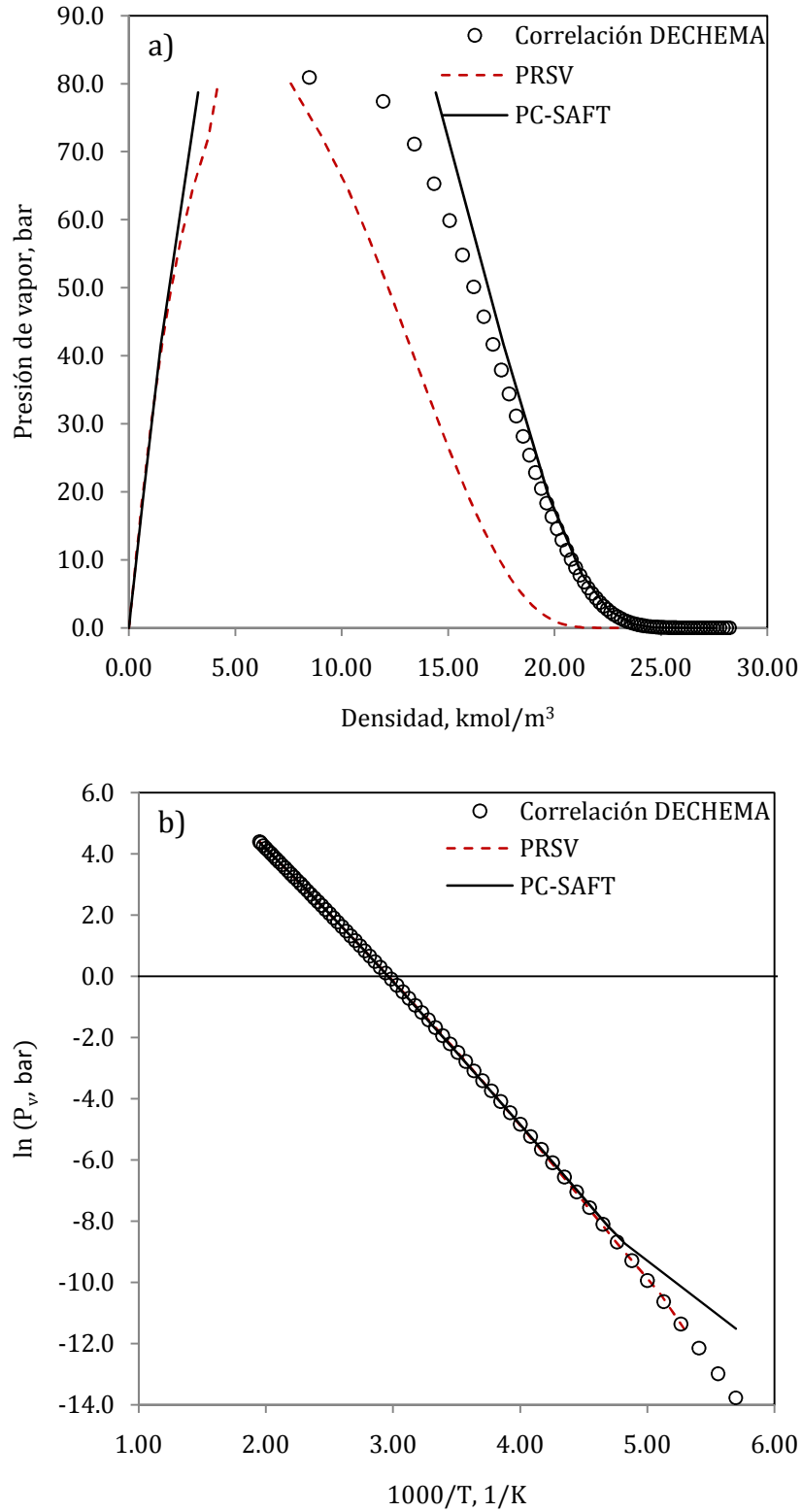


Figura 3.12 Equilibrio de fases para metanol: (a) Densidades de equilibrio; (b) Presión de vapor.

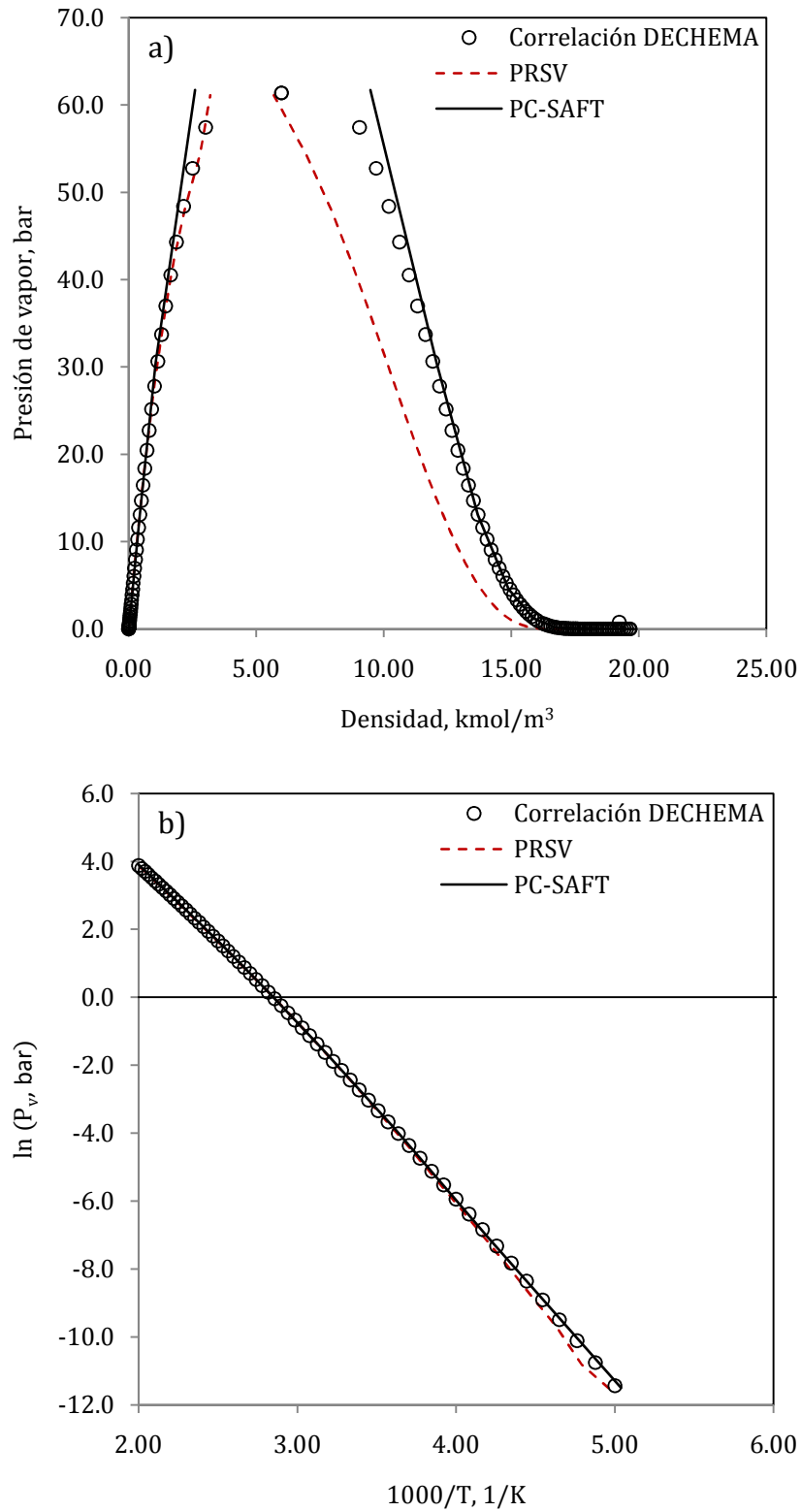


Figura 3.13 Equilibrio de fases para etanol: (a) Densidades de equilibrio; (b) Presión de vapor.

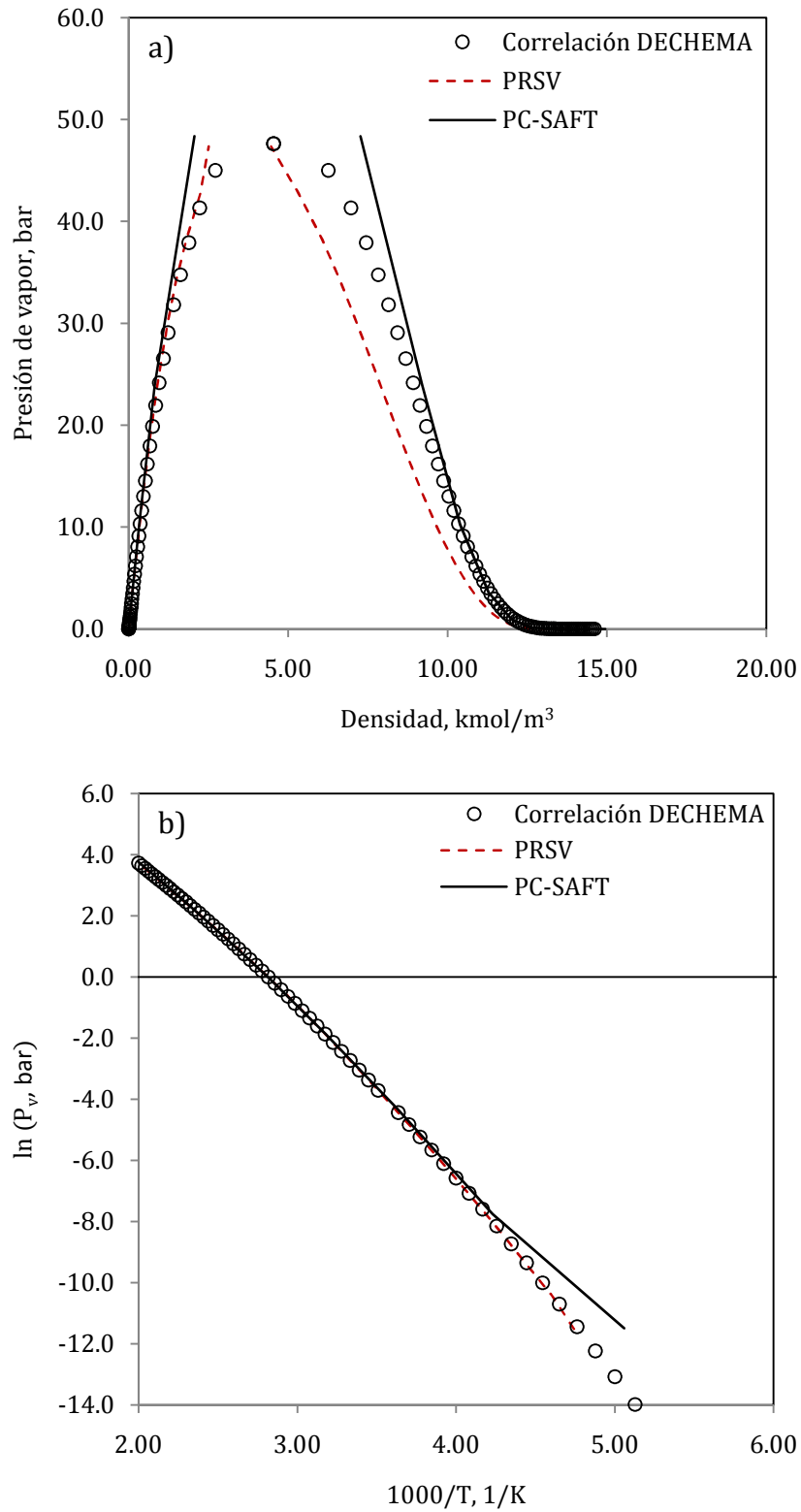


Figura 3.14 Equilibrio de fases para 2-propanol: (a) Densidades de equilibrio; (b) Presión de vapor.

1.2.2. Predicción de entalpías de vaporización

La entalpía de vaporización de sustancias puras, es una propiedad termodinámica de suma importancia que es requerida cuando se diseñan procesos que involucran el cambio de fase líquido-vapor como destilación, secado, evaporación, etc. Por otro lado, una forma de evaluar si el efecto de la temperatura incorporado en el modelo de una ecuación de estado es correcto, consiste en revisar la predicción de propiedades calóricas con dicho modelo.

En la Figura 3.15 se comparan los resultados de la correlación de DECHEMA para la entalpía de vaporización con los valores calculados por medio de la ecuación PC-SAFT y la ecuación PRSV para algunos componentes puros no asociantes. Como se sabe, la entalpía de vaporización de una sustancia pura está relacionada con su presión de vapor (y, por tanto, con la temperatura) por medio de la ecuación de Clausius-Clapeyron, la cual, además, es exacta. Por tanto, un modelo que correlacione bien los datos de presión de vapor debe, en principio, ser eficiente en la predicción de la entalpía de vaporización.

$$\Delta H_v = -R\Delta v \frac{d \ln P_v}{d(1/T)} \quad (3.9)$$

Los resultados mostrados en la Figura 3.15 indican la capacidad predictiva del modelo PC-SAFT. Salvo la región de temperaturas cercanas a la temperatura del punto triple de las sustancias estudiadas, el modelo predice adecuadamente los datos de entalpía de vaporización. Nuevamente, la predicción falla conforme la temperatura se acerca a la temperatura del punto crítico. Este resultado es también consecuencia de la incapacidad de la ecuación para modelar los fenómenos de fluctuación de la densidad en la zona crítica. La predicción de entalpías de vaporización con la ecuación PRSV, reportó mejores resultados en la zona de baja temperatura (vecindad del punto triple); pero falla en la zona crítica por las mismas razones que la ecuación de estado PC-SAFT. En la Tabla 3.4 se resumen las desviaciones estándar promedio obtenidas con ambas ecuaciones de estado y el intervalo de temperatura estudiado.

Tabla 3.4 Error estándar promedio en la predicción de entalpías de vaporización

Correlación	% ARE PC-SAFT	% ARE PRSV	Temperatura [K]
Ciclohexano	7.4	3.0	279 - 550
Etil-benceno	9.1	4.0	178 - 615
n-butano	35.4	18.1	134 - 425
Metil-ciclohexano	8.9	3.2	170 - 570
Tolueno	9.1	3.7	178 - 590

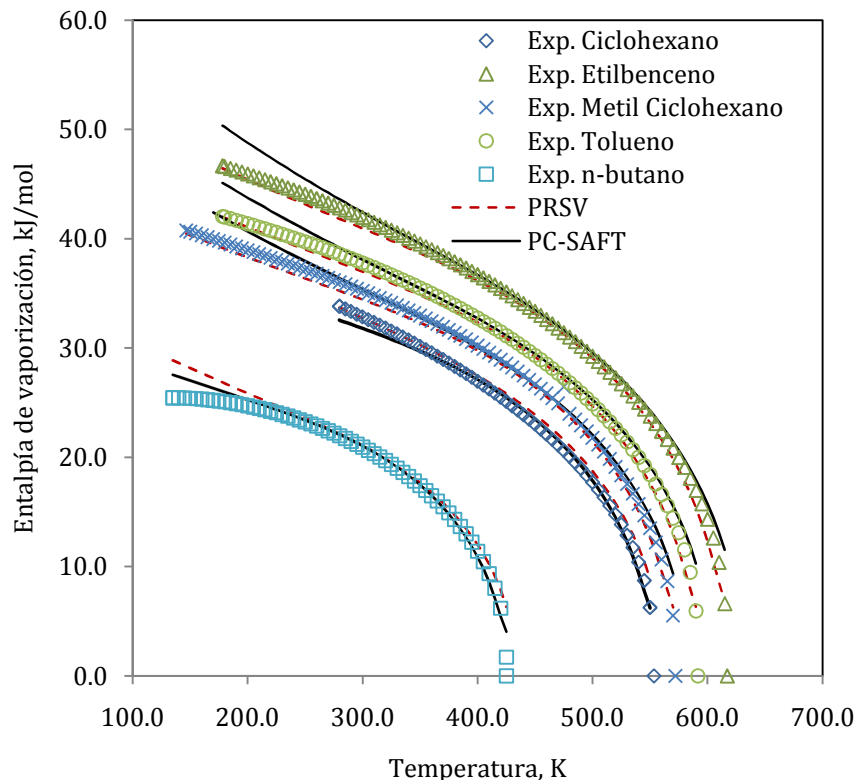


Figura 3.15 Energía de vaporización de ciclohexano, etil-benceno, metil-ciclohexano, tolueno y n-butano: Predicción con PC-SAFT y PRSV.

3.3. ELV de mezclas

Al igual que con el equilibrio de fases de componentes puros, se han seleccionado una serie de mezclas binarias para su estudio en función de la disponibilidad de información experimental. En la mayoría de los casos, se han utilizado los parámetros obtenidos como resultado del algoritmo programado durante el desarrollo de esta tesis (Tablas 3.1 y 3.2). En aquellos casos en los cuales no se calcularon los parámetros con este algoritmo, se han utilizado los datos reportados por Gross y Sadowski (2001, 2002).

Dentro del alcance de esta sección, está el estudio de las capacidades predictivas de las ecuaciones de estado PC-SAFT y PRSV en mezclas de componentes no asociantes que presentan algún grado de asimetría debido a su tamaño y forma moleculares. Se sigue con el estudio de mezclas de componentes asociantes, en este caso la meta es comparar el rendimiento de ambos modelos bajo la hipótesis de que el modelo PC-SAFT debe predecir mejor el comportamiento de este tipo de sistemas al considerar de una forma más precisa la naturaleza de las fuerzas de interacción específicas y los efectos estructurales de dichas sustancias. Asimismo, se han modelado algunos sistemas que presentan una mayor no idealidad a fin de confirmar el desempeño de estas ecuaciones de estado en la predicción del equilibrio de fases.

1.3.1. Validación del módulo de mezclas

El módulo de cálculo de ELV para mezclas fue validado por medio de la reproducción de algunos sistemas reportados por Gross y Sadowski (2001, 2002). Para este efecto se utilizaron los parámetros reportados por GS junto con la fuente de datos experimentales reportados en la literatura.

Se calculó el ELV de cuatro sistemas binarios: etano (1) + decano (2) a 171°C, benceno (1) + pentanol (2) a 40°C, benceno (1) + 1-propanol (2) y benceno (1) + 2-propanol (2) a 40°C. Los resultados se muestran en las Figuras 3.16 a 3.18 respectivamente.

Debido a que Gross y Sadowski no tabulan los resultados de sus cálculos, la comparación se llevó a cabo mediante la superposición de las gráficas generadas con los resultados del módulo programado en esta tesis con las gráficas proporcionadas en los artículos citados anteriormente.

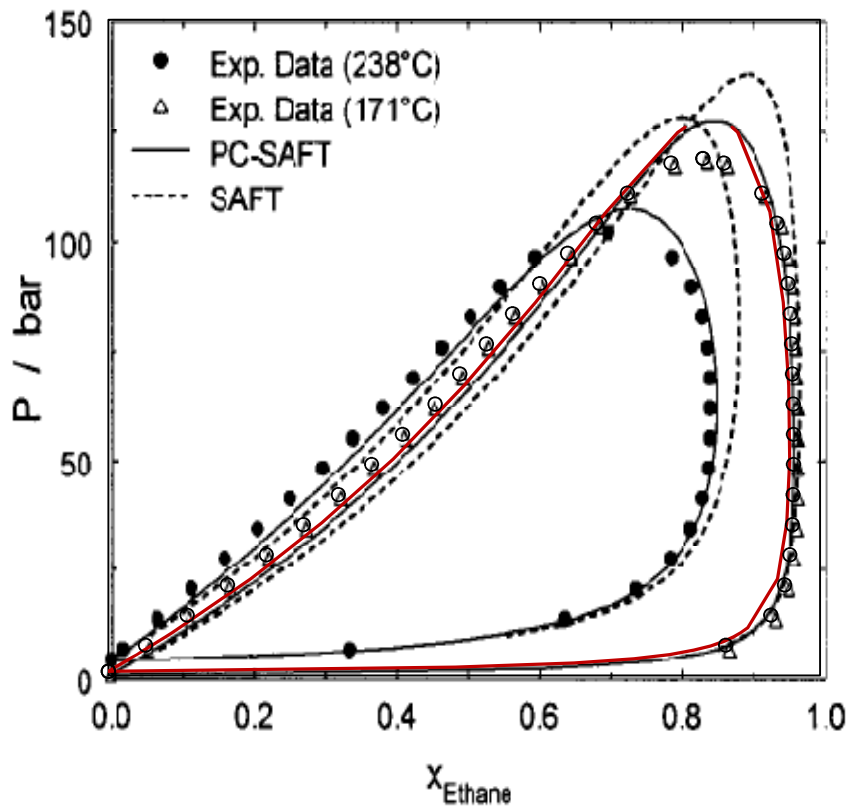


Figura 3.16 ELV del sistema etano (1) + decano (2) a 171°C.

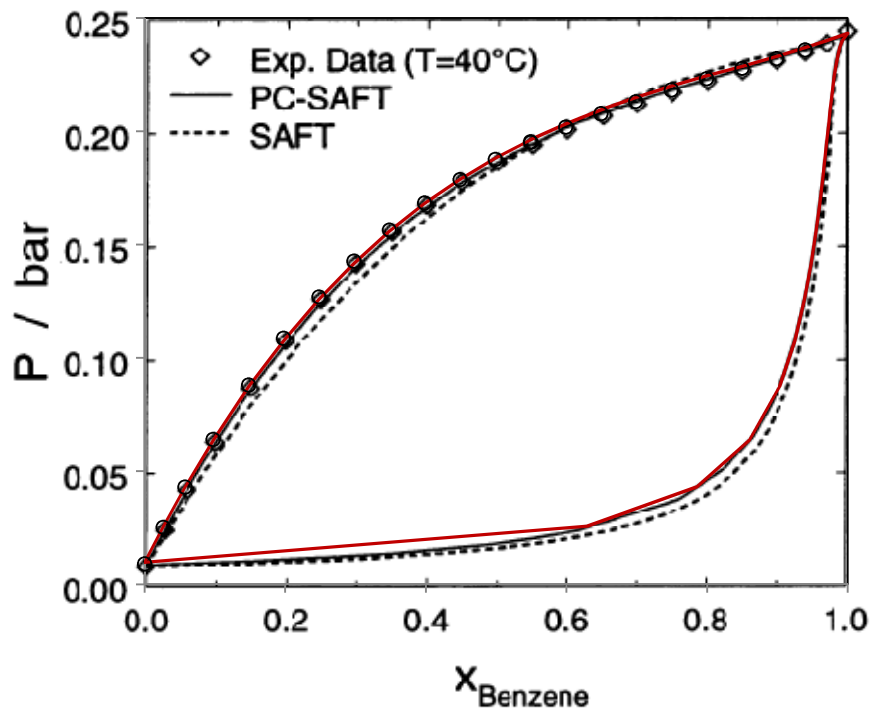


Figura 3.17 ELV del sistema benceno (1) + pentanol (2) a 40°C.

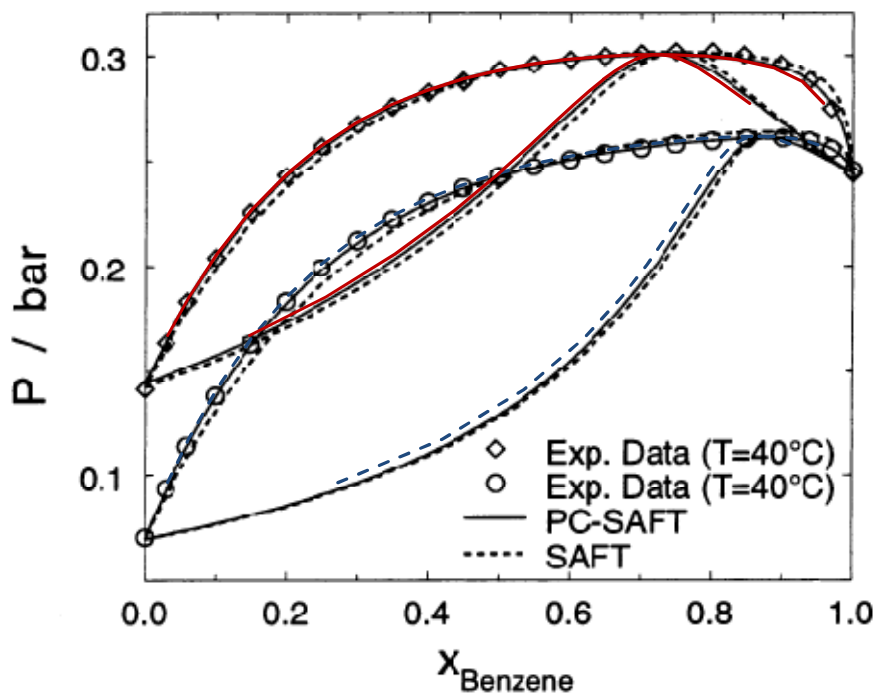


Figura 3.18 ELV de los sistemas benceno (1) + 1-propanol (2) y benceno (1) - 2-propanol (2) a 40°C.

1.3.2. Mezclas asimétricas

De acuerdo con la teoría, la ecuación de estado PC-SAFT considera la forma y tamaño moleculares, mediante el número y diámetro del segmento. En principio, una mejor correlación de datos experimentales debe esperarse en comparación con las ecuaciones de estado cúbicas si se considera el hecho de que éstas últimas describen de manera muy pobre tales desviaciones de la idealidad. Cuando el sistema está formado por moléculas pequeñas y de simetría esférica (v.gr. metano, argón, etc.) los modelos de ecuaciones de estado cúbicas son lo suficientemente eficientes para modelar su comportamiento de fases; sin embargo, en la naturaleza difícilmente se encuentran sistemas compuestos por moléculas de similar tamaño y geometría, lo que es más, en la industria actual, con la obtención de crudos de mayor peso molecular cada vez, se tiene la necesidad de modelar sistemas altamente asimétricos. Por la razón anterior, resulta conveniente evaluar el desempeño de ambos modelos (es decir PC-SAFT y PRSV) en la predicción del equilibrio de fases de sistemas asimétricos.

En la Figura 3.19 se presentan los resultados de la presión de vapor y concentraciones de equilibrio para la mezcla binaria metano (1) + etano (2) a dos temperaturas por abajo de la temperatura crítica del metano (172.04 y 186.09 K). El comportamiento de esta mezcla es simple y se predice bien con la ecuación de estado PC-SAFT y con la ecuación PRSV; con la finalidad de evaluar la capacidad predictiva de cada teoría, en ambos casos se ha fijado $k_{ij} = 0$. Aunque en este ejemplo se presenta una mezcla de dos moléculas pequeñas, existe una cierta asimetría en el tamaño de las mismas si se considera que la relación entre el diámetro de los segmentos de metano y etano produce un valor diferente de 1 ($\sigma_{\text{CH}_4}/\sigma_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1.06$).

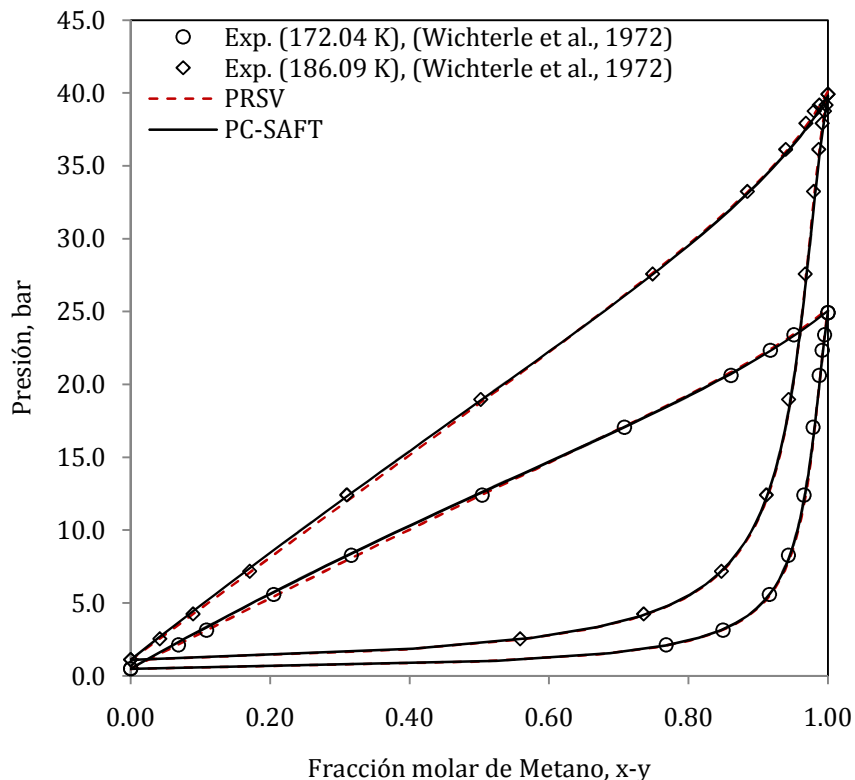


Figura 3.19 Diagrama P-x-y para la mezcla binaria metano (1) + etano (2) con $k_{ij} = 0$ a 172.04 y 186.09 K.

En la Figura 3.20 se presenta el diagrama de fases binario de la mezcla metano (1) + n-nonano (2) a 348.15 K. La relación de diámetros de segmento para esta mezcla es $\sigma_{\text{CH}_4}/\sigma_{\text{C}_9\text{H}_{20}} = 0.98$, siendo en este caso el metano la molécula de menor diámetro de segmento. Los resultados de la predicción con ambos modelos son muy similares para la fase vapor; en la fase líquida sin embargo, PC-SAFT produce desviaciones mayores en comparación con la ecuación PRSV. En este sistema se requiere información adicional de la interacción binaria (es decir $k_{ij} \neq 0$) de estas sustancias, las desviaciones obtenidas pueden ser una consecuencia de la asimetría de la mezcla pues aunque la relación de diámetros es muy cercana a 1, no debe olvidarse que esta asimetría se ve acentuada por la longitud de las moléculas.

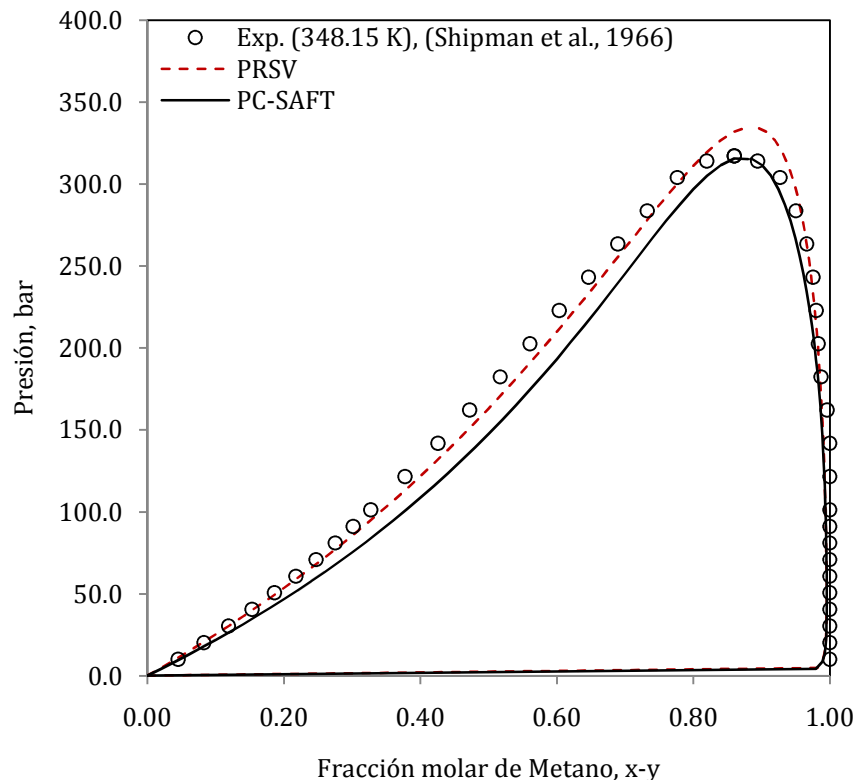


Figura 3.20 Diagrama P-x-y para la mezcla binaria metano (1) + n-nonano (2) con $k_{ij} = 0$ a 348.15 K.

La Figura 3.21 muestra la envolvente P - x - y para el sistema benceno (1) + decano (2) a 353.15 K. Este sistema presenta una mayor asimetría entre los tamaños de las moléculas ($\sigma_{C_6H_6}/\sigma_{C_{10}H_{22}} = 0.95$) en comparación con los sistemas mostrados anteriormente. Nuevamente la predicción con la ecuación PRSV correlaciona mejor los datos experimentales en comparación con la ecuación de estado PC-SAFT; esta última subestima las composiciones de ambas fases, sin embargo, con ambos modelos se predice la tendencia de los datos experimentales.

Los resultados de los sistemas estudiados anteriormente, muestran la capacidad de las ecuaciones estado cúbicas. A pesar de tener un fundamento físico limitado, estas ecuaciones (representados en esta tesis por la ecuación PRSV) son capaces de modelar el comportamiento de fases de sistemas que exhiben diferencias importantes en el tamaño y forma de sus constituyentes, superando incluso a la ecuación de estado PC-SAFT.

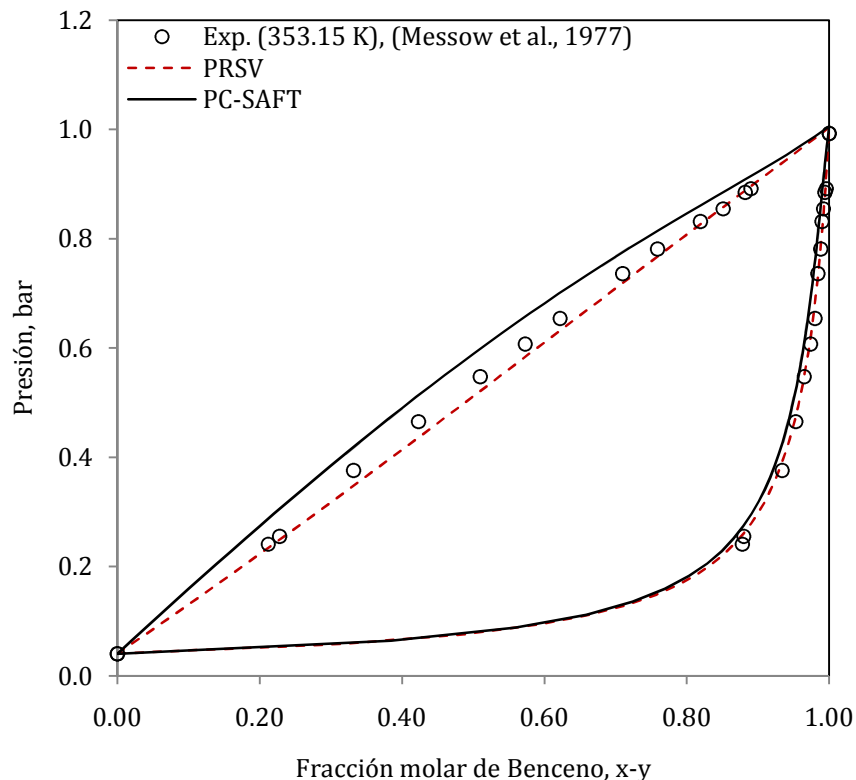


Figura 3.21 Diagrama P-x-y para la mezcla binaria benceno (1) + decano (2) con $k_{ij} = 0$ a 353.15 K.

En la Figura 3.22 se muestran los errores estándar promedio, ARE, para las mezclas binarias de metano con los 9 siguientes miembros de la serie de alcanos lineales. Al igual que en los casos anteriores, los resultados obtenidos para este análisis han sido obtenidos fijando $k_{ij} = 0$. Los puntos mostrados en la gráfica de la Figura 3.22 corresponden a las desviaciones obtenidas para los sistemas citados con anterioridad a temperaturas arbitrarias. Tales desviaciones se muestran en función de la diferencia de pesos moleculares de cada mezcla, considerando esta diferencia como una medida de la asimetría del sistema. La tendencia que se muestra en la gráfica confirma la conclusión establecida anteriormente. En términos generales, la ecuación PRSV supera en el modelado de estos sistemas a la ecuación PC-SAFT promediando desviaciones menores al 10%, salvo en el caso del sistema metano (1) + heptano (2), en el cual la desviación alcanzó 26.21% a 210.93 K. Por otro lado, la desviación de la predicción con la ecuación de estado PC-SAFT parece aumentar a medida que aumenta la asimetría del sistema, mientras que la ecuación de estado PRSV parece mantener una dispersión “constante” alrededor del 5% de error estándar promedio, exceptuando antes el caso del sistema metano + n-heptano.

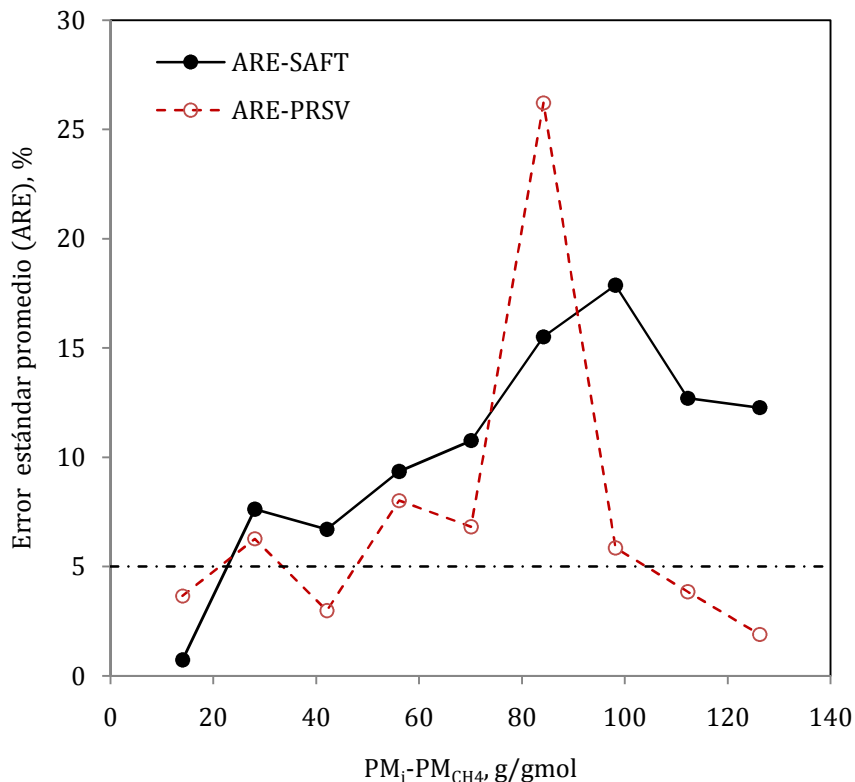


Figura 3.22 Desviaciones presentadas por las ecuaciones de estado PC-SAFT y PRSV en el cálculo de la presión en función de la diferencia de pesos moleculares.

En la Figura 3.23 se presentan los resultados del sistema benceno (1) + ciclohexano (2) a 343.15 K. Este sistema representa una prueba difícil para estudiar la capacidad de predicción de la ecuación de estado PC-SAFT, debido a que a esa temperatura presenta un azeótropo a una composición casi equimolar de la mezcla. Para esta mezcla $\sigma_{C_6H_6}/\sigma_{C_6H_{12}} = 1.0041$, lo cual, en principio, indica que se trata de una mezcla prácticamente simétrica. Se esperaría, por tanto, una buena reproducción de la información experimental con ambos modelos, si se asume que la regla de mezclado utilizada es la adecuada⁴. Sin embargo, los resultados mostrados en la gráfica de la Figura 3.23 indican una deficiencia en el cálculo del equilibrio. Aunque la ecuación de estado cubica predice la existencia de un azeótropo cerca de la zona que lo indican los datos experimentales, este modelo falla en la reproducción de las composiciones de equilibrio e, implícitamente, en el cálculo de la presión, prediciendo valores con errores entre 1.08 y 6.38 %. La ecuación PC-SAFT, por otra parte, reporta resultados peores en comparación con los obtenidos con PRSV. Predice valores de presión con desviaciones entre 3.29 y 8.27 % y no predice la existencia del azeótropo observado. Asimismo, predice valores similares para las composiciones de equilibrio con aquellos obtenidos con la EdE PRSV.

⁴ En ambos casos se ha utilizado la regla de mezclado de van der Waals de un parámetro.

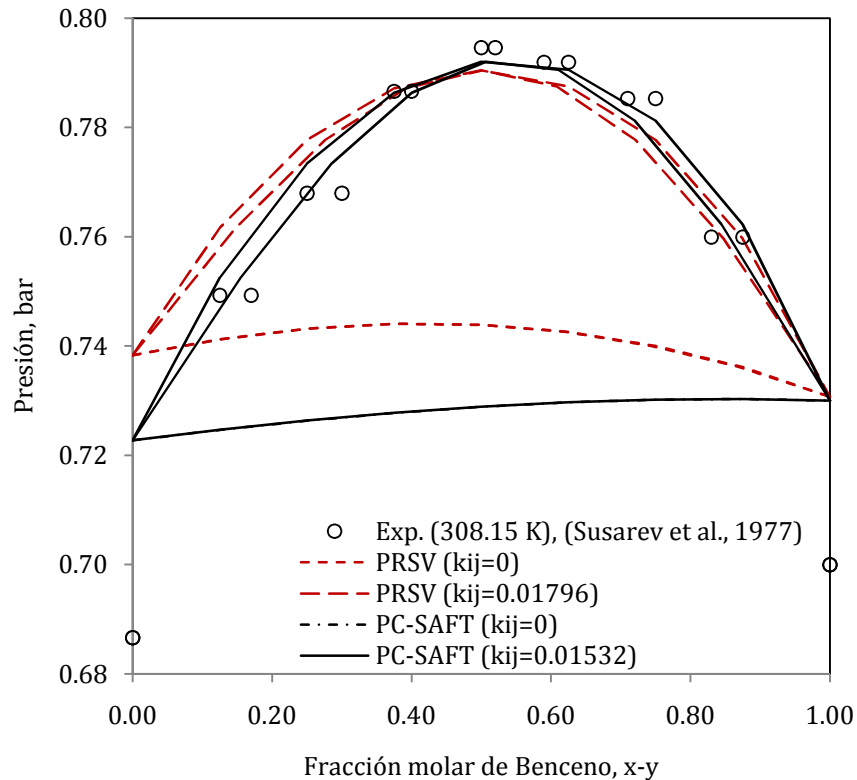


Figura 3.23 Diagrama P-x-y para la mezcla binaria benceno (1) + ciclohexano (2) a 343.15K.

Mediante la incorporación de información de la interacción binaria, es posible mejorar los resultados y obtener en ambos casos la tendencia mostrada por los datos experimentales. En la Figura 3.23 se observan los resultados de la incorporación de esta información. Como se aprecia en la gráfica, las desviaciones en el cálculo de la presión con ambos modelos disminuyen considerablemente, siendo el modelo PC-SAFT el de menor desviación global con 0.41% versus 0.92% obtenido con la ecuación de estado PRSV. Asimismo, las composiciones de equilibrio calculadas cuando se incorpora el parámetro de interacción binaria mejoran considerablemente. En la Figura 3.24 se muestran las tendencias obtenidas con ambos modelos con y sin parámetro de interacción binaria. Los resultados indican una mejor correlación con la ecuación de estado PC-SAFT, especialmente en el intervalo de composiciones menores al punto de azeotropía.

Los resultados observados en este sistema tienen dos explicaciones probables, por un lado, se ha demostrado la necesidad de corregir las fuerzas dispersivas mediante el parámetro de interacción binaria. Este procedimiento ofrece una mejora importante en el desempeño de los modelos estudiados, sin embargo resulta “caro” en el sentido de que se requiere mucha información experimental para obtener un parámetro global a diferentes temperaturas. Por otra parte, es útil detenerse en el análisis de la regla de mezclado utilizada. En estudios anteriores (Barragán-Aroche, 1995), se ha dado cuenta de que los sistemas son reproducidos mejor o peor en función de la regla

de mezclado, lo cual en principio da una pista sobre una posible causa de la pobre capacidad de ambos modelos para predecir la información experimental.

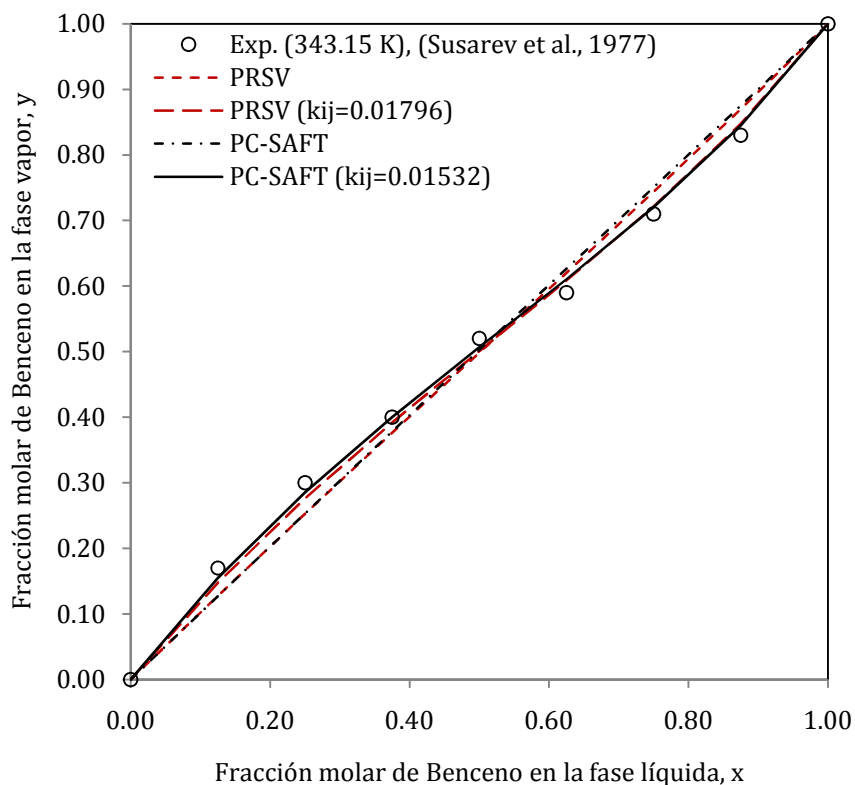


Figura 3.24 Diagrama x-y para la mezcla binaria benceno (1) + ciclohexano (2). Los círculos representan los datos experimentales a 343.15 K.

El gráfico de la Figura 3.25 muestra los resultados del sistema dióxido de carbono (1) + ciclohexano (2) a 513.15 K. La descripción del comportamiento molecular del dióxido de carbono es un tanto ambigua: por un lado, se ha supuesto una molécula que no forma asociaciones y que experimenta mayormente fuerzas de dispersión; sin embargo, su estructura con enlaces π y, consecuentemente, las nubes electrónicas que los forman inducen un momento cuadrupolar que, en principio, debe tener algún efecto sobre su comportamiento de fases. En el caso del sistema estudiado se obtiene buena correlación de la presión de burbuja con ambos modelos.

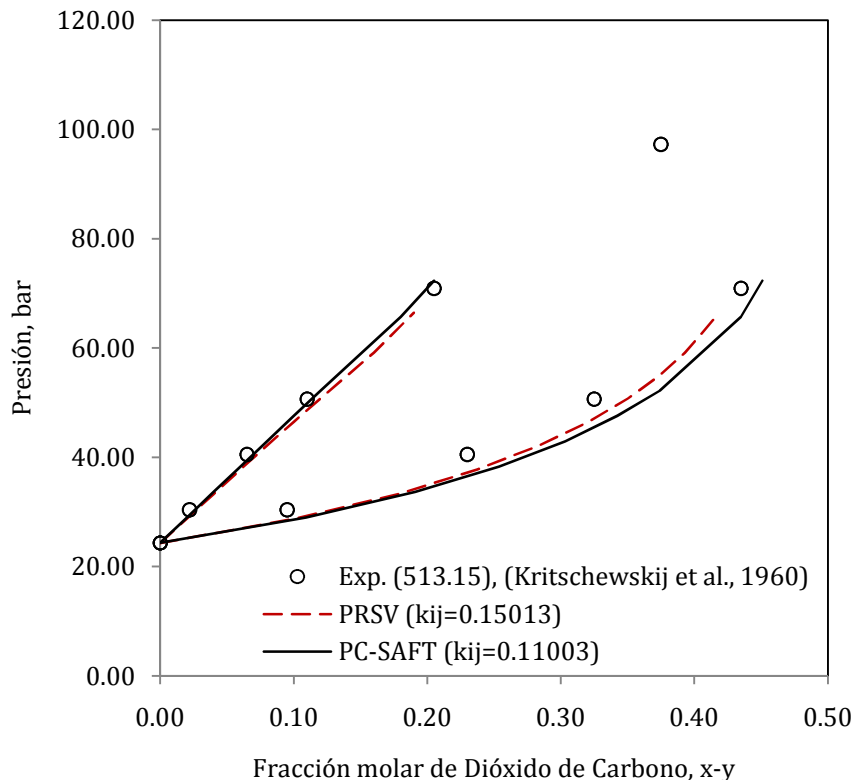


Figura 3.25 Diagrama P-x-y para la mezcla binaria dióxido de carbono (1) + ciclohexano (2) a 513.15 K.

1.3.3. Mezclas de componentes asociantes

En términos generales, es posible clasificar las sustancias en dos grandes grupos, a saber, polares y no polares. En la sección anterior se presentaron los resultados para sistemas formados por especies del primer grupo. Estos resultados mostraron el comportamiento “sencillo” de tales especies, en las cuales únicamente ocurren fenómenos de dispersión y repulsión.

El modelado del segundo grupo (es decir, polares) en cambio está lejos de ser simple y requiere la incorporación en el modelo de términos que representen las interacciones específicas (v.gr., puentes de hidrógeno) entre este tipo de sustancias. Las ecuaciones de estado cúbicas a menudo fallan cuando se trata de representar este tipo de sistemas; el modelo PC-SAFT en cambio está diseñada para representar adecuadamente el comportamiento de fases de dichas sustancias.

En la Figura 3.26 se muestran los resultados del ELV del sistema metanol (1) + etanol (2) a 298.15 K mediante la ecuación PC-SAFT y PRSV. Como se puede apreciar en la gráfica, ambos modelos reproducen aceptablemente este sistema, siendo la ecuación de estado cúbica la que presenta una desviación menor en todo el intervalo de concentración; este hecho no es de sorprender pues la naturaleza de este sistema es, en sí misma, muy cercana al comportamiento ideal. La ecuación PC-SAFT en cambio

presenta desviaciones más pronunciadas en la zona de alta concentración de metanol e, incluso, se observa una ligera desviación en la predicción del metanol puro. Esta situación puede explicarse en función de los parámetros del componente puro para los n-alcanoles. En tanto se obtuvieron desviaciones pequeñas en el cálculo de la presión de vapor para toda la serie estudiada (C₁ – C₂₀), el metanol fue el componente que presentó una desviación mayor (1.45%). Este hecho puede explicar en principio la desviación observada en la gráfica de la Figura 3.23.

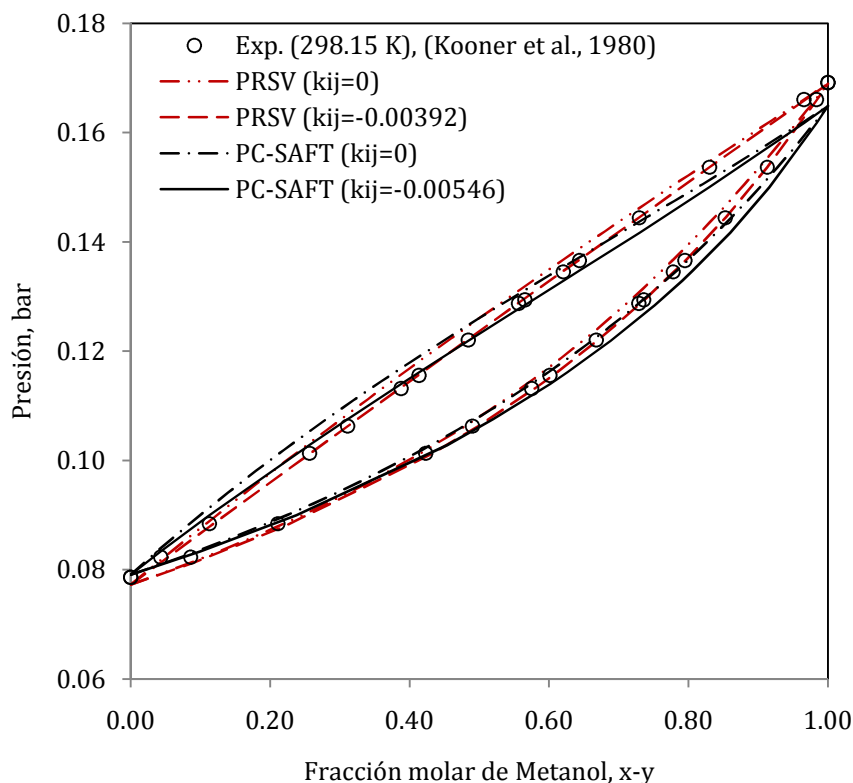


Figura 3.26 Diagrama P-x-y para la mezcla binaria metanol (1) + etanol (2) a 298.15 K.

Las desviaciones observadas en la Figura 3.26, indican la necesidad de información de la interacción entre los componentes de la mezcla. En la Tabla 3.5 se presentan los parámetros de interacción binaria obtenidos en este estudio. Hay que recordar que en el alcance de este trabajo no se contempló la corrección de las fuerzas de asociación resultantes de la interacción de sustancias de diferente naturaleza, mismas que fueron modeladas mediante las reglas de combinación propuestas por Wolbach y Sandler (1998):

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{1}{2}(\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}) \tag{3.10}$$

$$\kappa^{A_i B_j} = \sqrt{\kappa^{A_i B_i} \kappa^{A_j B_j}} \left(\frac{\sqrt{\sigma_i \sigma_j}}{1/2(\sigma_i + \sigma_j)} \right)^3 \tag{3.11}$$

Tabla 3.5 Parámetros de interacción binaria para los modelos PC-SAFT y PRSV

Sistema	PC-SAFT		PRSV		Temperatura, K	Referencia
	kij	%ARE (Pvap)	kij	%ARE (Pvap)		
metano-etano	-0.00702	2.96	0.00172	2.78	130.37 - 172.04	Wichterle, I., Kobayashi, R., J. Chem. Eng. Data, 17(1972)1, 9
metano-propano	-0.00454	3.78	0.01543	2.47	130.37 - 294.16	Wichterle, I., Kobayashi, R., J. Chem. Eng. Data, 17(1972)1, 4
metano-n-butano	0.01680	1.75	0.00619	2.26	294.26 - 310.93	Sage, B. H., Hicks, B. L., Lacey, W. N. Ind. Eng. Chem., 32(1940)8, 1085
metano-n-pentano	-0.00025	10.97	0.01445	7.36	194.17 - 273.16	Chu, T.-C., Chen, R. J. J., Chappellear, P. S., Kobayashi, R., J. Chem. Eng. Data, 21(1975)1, 41-44
metano-n-hexano	0.01821	1.14	0.02304	1.59	273.15 - 298.15	Shim, J., Kohn, J. P., J. Chem. Eng. Data, 7(1962)1, 3
metano-n-heptano	0.01235	5.89	0.03924	18.54	199.82 - 233.15	Chang, H. L., Hurt, L. J., Kobayashi, R., Aiche J., 12(1966)6, 1212
metano-n-octano	0.03167	5.94	0.02809	2.48	298.15 - 373.15	Kohn, J. P., Bradish, W. F., J. Chem. Eng. Data, 9(1964)1, 5
metano-n-nonano	0.02282	5.24	0.02190	4.09	298.15 - 423.15	Shipman, L. M., Kohn, J. P., J. Chem. Eng. Data, 11(1966)2, 176
metano-n-decano	0.05192	3.78	-0.01239	4.67	423.15 - 583.05	Lin, H. M., Sebastian, H. M., Simnick, J. J., Chao, K.-C., J. Chem. Eng. Data, 24(1979)2, 146-149
benceno-ciclohexano	0.01532	0.41	0.01796	0.92	343.15	Susarev M. P., Martynova N. S., Efimova G. A., Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 50, 1823(1977)
benceno-n-decano	0.00591	1.76	-0.01914	1.68	353.15	Messow U., Schuetze D., Pfestorf R., Kuchenbecker D., Z. Phys. Chem. (Leipzig) 258, 24(1977)
ciclohexano-1-hexanol	0.01299	1.89	0.06547	5.44	323.15 - 354.35	Svoboda V., Holub R., Pick J., Collect. Czech. Chem. Commun. 36, 2331(1971)
ciclohexano-1-butanol	0.05497	9.94	0.06432	7.85	318.15	Smirnova N. A., Etal, Zh. Fiz. Khim. 43, 1883 (1969)
clorobenceno-n-decano	-0.02914	8.00	-0.07831	8.17	398.15	Ellis S. R. M., Mc Dermott C., Williams J. C. L., Proc. Of The Intern. Symp. On Dist., Inst. Chem. Engrs., London 1960
etanol-ácido acético	-0.04925	0.14	-0.00695	8.36	308.15	Wagner M., Master's Thesis Ben Gurion University Of The Negev 1979.
hexano-1-propanol	0.05211	11.56	0.04526	11.81	323.15	Pena M. D., Cheda D. R., An. Quim. 66, 747(1970)
hexano-benceno	0.01808	0.97	0.01850	0.91	298.15	Smith, V. C., Robinson Jr., R. L., J. Chem. Eng. Data, 15(1970)3, 391
metano-CO ₂	0.06286	3.48	0.09734	3.23	199.82 - 241.48	Donnelly, H. G., Katz, D. L. Ind. Eng. Chem., 46(1954)1, 511
metanol-ácido acético	0.05564	1.90	-0.01830	4.61	308.15	Wagner M., Master's Thesis Ben Gurion University Of The Negev 1979.
metanol-etanol	-0.00546	1.45	-0.00392	0.39	298.15	Kooner Z. S., Fenby D. V., Aust. J. Chem. 33, 1943(1980)
tolueno-1-pentanol	0.01302	0.99	0.05442	2.40	363.15 - 383.15	Sadler L. Y., Luff D. W., Mc Kinley M. D., J. Chem. Eng. Data 16, 446(1971)
CO ₂ -ciclohexano	0.11003	3.07	0.15013	4.23	473.15 - 513.15	Kritschewskij, I. R., Soriana, G. A., Russ. J. Phys. Chem., (1960)679

Las Figuras 3.27 y 3.28 son dos ejemplos más de mezclas de componentes asociantes.

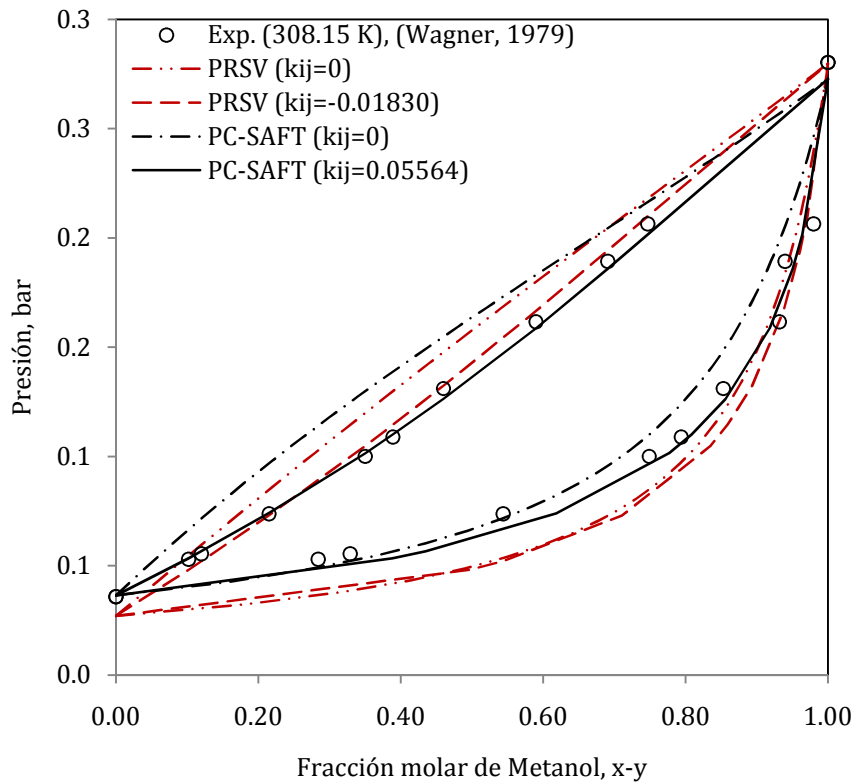


Figura 3.27 Diagrama P - x - y para la mezcla binaria metanol (1) + ácido acético (2) a 308.15 K.

En la Figura 3.27 se aprecian los resultados del sistema metanol (1) + ácido acético (2) a 308.15 K. Al igual que en el caso anterior, la predicción de PC-SAFT resulta pobre aunque describe adecuadamente la tendencia de los datos experimentales. Es difícil evaluar las posibles causas de la desviación observada en el gráfico de la Figura 3.27. En principio, es notable la buena respuesta del modelo PC-SAFT en la predicción del ácido acético puro, aunque en el caso del metanol puro mantiene la desviación mostrada anteriormente. En la zona de mezcla la predicción con PC-SAFT reporta desviaciones muy pronunciadas en ambas fases. Esto puede atribuirse al modelo de asociación simplificado que se utiliza en este trabajo (es decir, el modelo 2B) o bien a la regla de mezclado. Por otra parte, los efectos asociativos están fuertemente ligados a los parámetros cruzados que en este trabajo se han calculado por medio de las ecuaciones (3.10) y (3.11). La incorporación del parámetro de interacción binaria es, sin embargo, suficiente para mejorar la correlación en el caso de la EdE PC-SAFT, la cual muestra un buen desempeño a las condiciones mostradas. En el caso de la ecuación PRSV la incorporación de una $k_{ij} \neq 0$ no es suficiente para correlacionar el sistema, lo cual refleja la ventaja principal de PC-SAFT sobre los modelos de ecuaciones de estado cúbicas.

En la Figura 3.28 se presentan los resultados para el sistema etanol (1) + ácido acético (2) a 308.15 K. El gráfico indica un comportamiento muy similar al caso anterior; la predicción con PC-SAFT y PRSV resulta pobre con desviaciones de 17.32% y 9.05% respectivamente, en el cálculo de la presión. Al igual que en el caso anterior la incorporación del parámetro de interacción binaria mejora notablemente la correlación obtenida con PC-SAFT al disminuir la desviación estándar promedio a 1.14%, mientras que el desviación mostrada por la ecuación PRSV se mantiene más o menos en el mismo nivel (8.36%).

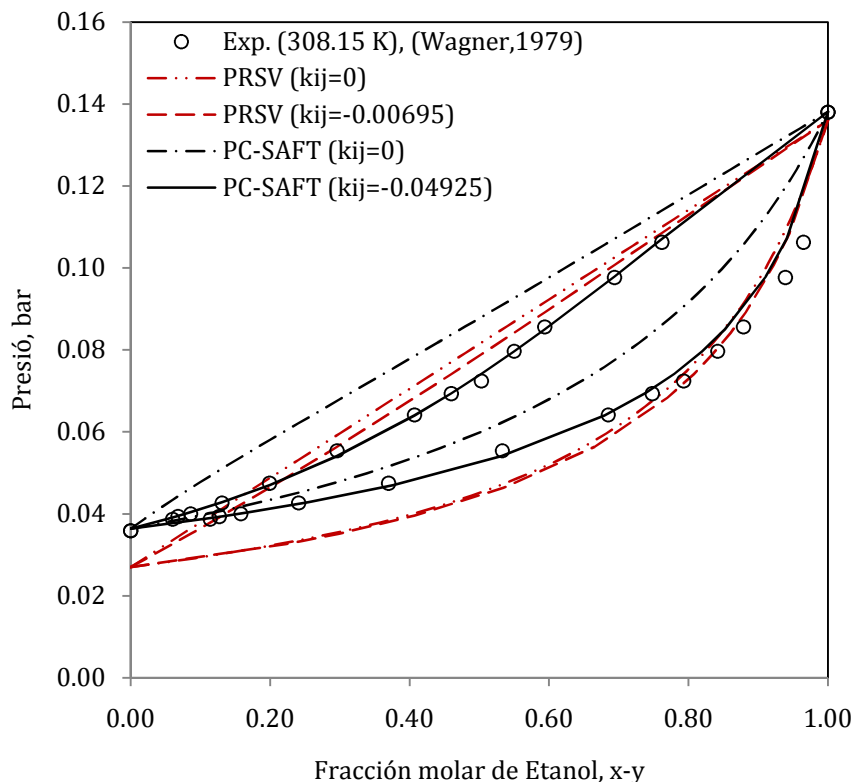


Figura 3.28 Diagrama P-x-y para la mezcla binaria etanol (1) + ácido acético (2) a 308.15 K.

1.3.4. Mezclas de un componente asociante + un componente no asociante

Las mezclas que sólo contienen un componente asociante no requieren regla de mezclado para el término asociativo. Este tipo de mezclas representan un buen reto para los modelos estudiados: en el caso del modelo PC-SAFT, estos sistemas son útiles para conocer si el orden de magnitud de la contribución por asociación es el adecuado; en el caso de PRSV, resulta interesante ver la respuesta de un modelo que no considera por separado los efectos de asociación, en comparación con un modelo diseñado para ello.

En la Figura 3.29 se muestra la curva de equilibrio líquido-vapor del sistema tolueno (1) + n-pentanol (2) a 383.15 K. Esta mezcla exhibe comportamiento azeotrópico en la zona de alta concentración de benceno. En la gráfica se muestran nuevamente la predicción con ambos modelos y la simulación con la incorporación de información de interacción binaria. Como puede observarse, ambos modelos predicen un comportamiento ideal del sistema con desviaciones de 16.86% para PC-SAFT y 14.31% para PRSV. Una explicación posible a este comportamiento se relaciona con la omisión de los posibles efectos de asociación sobre las moléculas de tolueno debidos principalmente al anillo aromático de su estructura.

Otra alternativa se encuentra en el modelo utilizado para los componentes que se asocian, el cual, se explicó antes, posee demasiadas simplificaciones. Ambas ecuaciones, sin embargo, demuestran que son modelos robustos pues son capaces de reproducir los datos experimentales mediante la incorporación del parámetro de interacción binaria.

Caso contrario sucede en el sistema ciclohexano (1) + 1-hexanol (2) para el cual se presentan los resultados del ELV en condiciones subcríticas en la Figura 3.30. En este sistema, se presenta nuevamente el fenómeno de la autoasociación para el componente pesado y los fenómenos dispersivos para ambos componentes. De nueva cuenta la predicción con los modelos bajo estudio es pobre aunque reproducen aceptablemente la fase vapor, lo cual no debe sorprender pues es en esta fase donde los fenómenos de asociación pueden despreciarse en virtud de la gran distancia intermolecular existente. La fase líquida en cambio es subestimada en todo el intervalo de concentración. La simulación con $k_{ij} \neq 0$ mejora nuevamente la reproducción de los datos experimentales y demuestra la superioridad del modelo PC-SAFT las ecuaciones cúbicas.

En el gráfico de la Figura 3.30a se observa una zona en la cual la ecuación PRSV no correlaciona adecuadamente la presión de vapor de la fase líquida, dicha zona esta acotada aproximadamente en la región $x > 0.3$, PC-SAFT en cambio ajusta adecuadamente los datos experimentales; en la Figura 3.30b sin embargo no se manifiesta dicha desviación y las composiciones aparentan ser bien correlacionadas.

Por otro lado, es necesario recordar que en el modelo utilizado en esta tesis no se han tomado en cuenta las posibles fuerzas polares a las que se encuentran sometidas las moléculas de n-hexanol y por tanto es factible que el modelado de estos sistemas precise de la incorporación de un término que tome en cuenta estos efectos. No hay que olvidar que el término asociativo soluciona parcialmente el modelado de moléculas que experimentan fuerzas de corto alcance, sin embargo este término considera específicamente la interacción de puentes de hidrógeno y no los efectos polares.

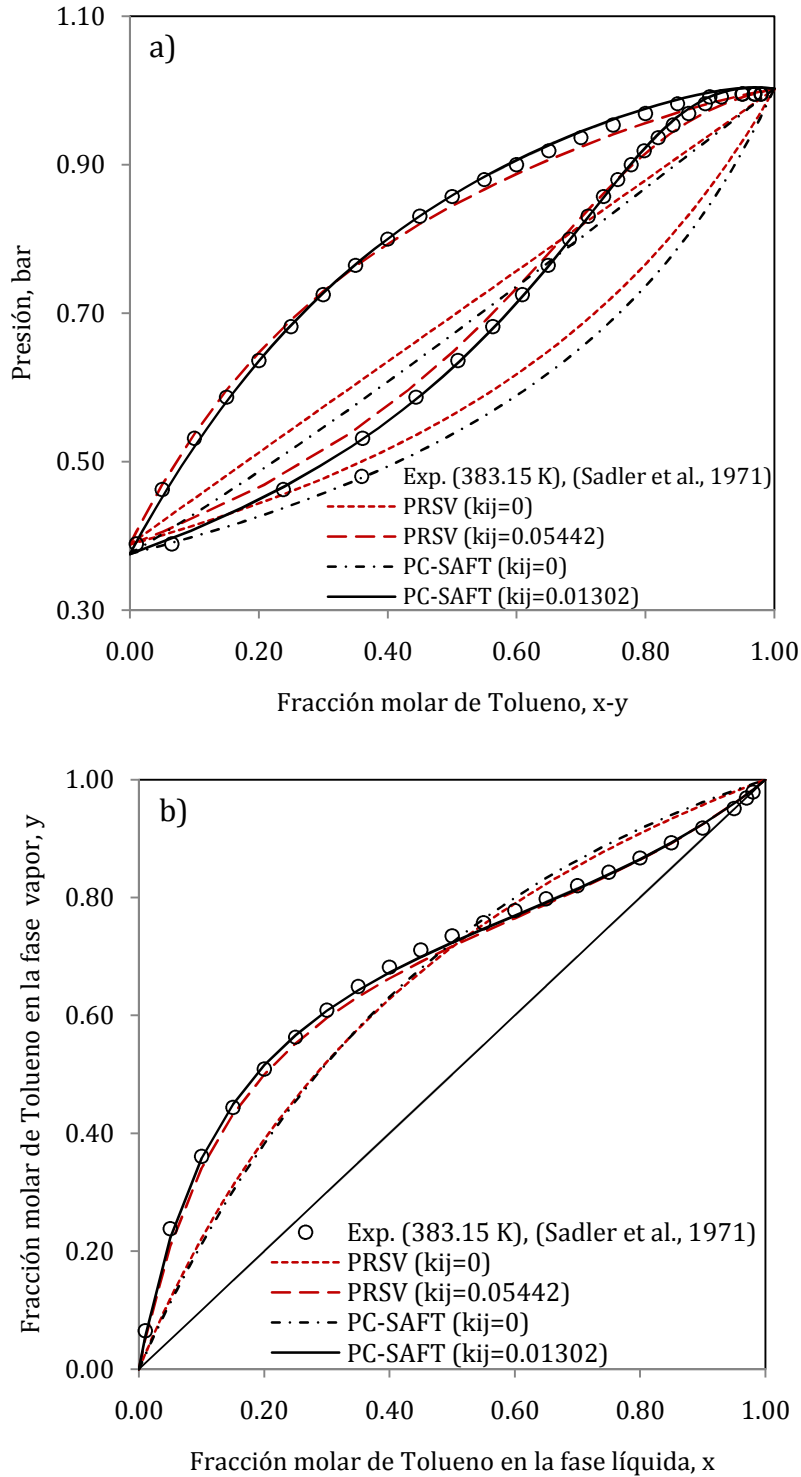


Figura 3.29 ELV para la mezcla binaria tolueno (1) + n-pentanol (2) a 383.15 K. a) Diagrama P-x-y, b) Diagrama x-y.

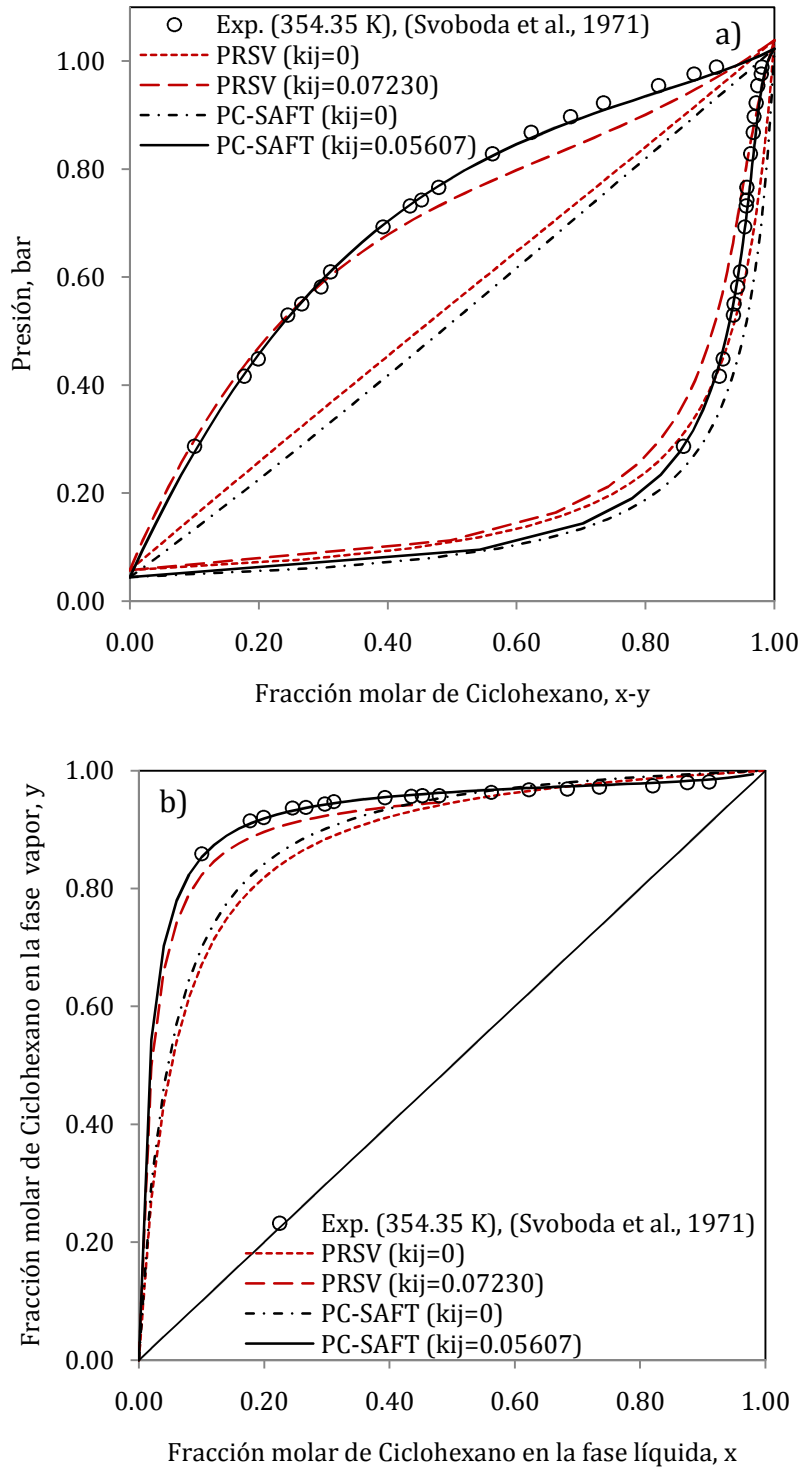


Figura 3.30 EVL para la mezcla binaria ciclohexano (1) + 1-hexanol (2) a 354.35K.

3.4. Análisis computacional de los modelos

Como se ha visto en las secciones anteriores, a excepción de la predicción de la densidad del líquido saturado, donde la ecuación de estado PC-SAFT exhibe superioridad sobre la ecuación PRSV, el desempeño de ambos modelos es muy similar en la predicción de otras propiedades de equilibrio de interés como la presión, las concentraciones de equilibrio de las fases líquida y vapor y la entalpía de vaporización de componentes puros.

Ante esta situación, resulta válido cuestionarse sobre el aspecto práctico en el momento de elegir entre ambas ecuaciones de estado para modelar un sistema específico.

En la primera parte de esta sección, se presenta un análisis cualitativo mediante la comparación de ambos modelos partiendo del análisis básico del algoritmo de solución de cada uno. Posteriormente, se presentan los resultados de tiempo de cómputo utilizado para cada ecuación de estado.

1.4.1. Análisis de los algoritmos

El cálculo de propiedades termodinámicas mediante las ecuaciones de estado PC-SAFT y PRSV tiene su origen en el cálculo del factor de compresibilidad, el cual es el paso determinante para en el consumo de tiempo computacional de ambos algoritmos. Las ecuaciones (3.12) y (3.13) corresponden a las expresiones del factor de compresibilidad de los modelos PC-SAFT y PRSV respectivamente:

$$Z = Z^{id} + Z^{cd} + Z^{disp} + Z^{asoc} \quad (3.12)$$

$$Z^3 - [1 - (u - 1)B]Z^2 + [A - u(B + B^2) + wB^2]Z - [AB + w(B^2 + B^3)] = 0 \quad (3.13)$$

El cálculo del factor de compresibilidad de la ecuación (3.13) involucra en términos generales dos pasos:

- i) Solución del polinomio de grado tres
- ii) Comprobación/extrapolación de las soluciones

De acuerdo con el esquema de solución propuesto por Barragán-Aroche (1995), la solución al polinomio de grado 3 involucra operaciones de un sólo paso; esto es, no requiere el uso de ciclos para encontrar las raíces buscadas. Esto representa en términos del análisis de algoritmos el consumo de un tiempo constante t_1 . La segunda parte del esquema propuesto, que involucra la extrapolación de soluciones, se realiza mediante una serie de instrucciones que requieren alcanzar cierta convergencia. Nuevamente el conjunto de instrucciones consume un tiempo constante t_2 ; sin embargo, dado que el proceso completo es iterativo el tiempo total registrado en este

paso dependerá además del número de iteraciones requeridas para alcanzar la convergencia buscada. Por tanto el tiempo total empleado en el cálculo del factor de compresibilidad es:

$$T = t_1 + nt_2 \quad (3.14)$$

donde T es el tiempo total de cómputo utilizado para calcular las raíces de la ecuación (3.13) y comprobar su significado físico y n es el número de iteraciones empleado durante el proceso de extrapolación de las soluciones.

La solución del factor de compresibilidad de la EdE PC-SAFT por su parte es más complicada de lo que aparenta. El esquema general del algoritmo utilizado en esta tesis se explica en el Apéndice 1.

El aumento en la complejidad de resolución del algoritmo PC-SAFT tiene que ver, en principio, con el hecho de que la búsqueda de la raíz se realiza mediante la convergencia de la presión del sistema; esto es, para cada valor propuesto de densidad del sistema, se requiere comprobar que el factor de compresibilidad conduce a la solución de la función objetivo expresada mediante la ecuación (3.15):

$$f(\eta) = \frac{p^c(\eta)}{p^D} - 1 \quad (3.15)$$

Donde $p^c(\eta)$ es la presión calculada en función de la fracción empacada, p^D es la presión de dato del sistema y $f(\eta)$ es la función objetivo.

El proceso de convergencia de la presión del sistema conlleva la ejecución de un cierto número de instrucciones con un gasto de tiempo constante durante un número finito de iteraciones. Así el tiempo consumido en este paso es $n_1 t_1$.

De acuerdo con la expresión (3.12) el factor de compresibilidad se compone de tres contribuciones descritas mediante las expresiones (3.16) a (3.18):

$$Z^{cd} = \bar{m}Z^{ed} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ii}^{ed})^{-1} \rho \frac{\partial g_{ii}^{ed}}{\partial \rho} \quad (3.16)$$

$$Z^{disp} = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} \overline{m^2 \epsilon \sigma^3} - \pi\rho\bar{m} \left[C_1 \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} + C_2 \eta I_2 \right] \overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} \quad (3.17)$$

$$Z^{asoc} = \rho \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left(\frac{1}{x^{A_i}} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial(x^{A_i})}{\partial \rho} \right] \quad (3.18)$$

Las expresiones correspondientes a cada término involucrado son descritas en el Apéndice 2. Dada la complejidad de analizar todas las expresiones de una sola vez, se procederá a hacerlo término por término:

i) Término de referencia

De la ecuación (3.16) es claro que el término involucra el uso de ciclos para el manejo de las cantidades vectoriales y matriciales. En primer lugar, se encuentra un producto de dos escalares cuyo consumo de tiempo es t_1^r , seguido de una serie de sumas cuya longitud depende directamente del número de componentes presentes en el sistema. Este paso consume un tiempo $n_1^r t_2^r$, donde el superíndice r indica que se trata del término de referencia. Así, el tiempo total de cálculo consumido por el término de referencia es:

$$T^r = t_1^r + n_1^r t_2^r \quad (3.19)$$

ii) Término de dispersión

El tiempo consumido en el cálculo del término dispersivo es un tiempo constante de acuerdo con la construcción de la subrutina, pues todos los factores involucrados son parámetros de entrada previamente calculados, de tal suerte que el tiempo consumido en esta etapa es constante y para efectos del análisis se denominará con T^d .

iii) Término de asociación

El término asociativo es el más complejo de los presentados en las ecuaciones anteriores. Como puede observarse, involucra la resolución de una doble suma. En este procedimiento el tiempo consumido es $n_1^a(t_1^a + n_2^a t_2^a)$. Asimismo la solución de este término involucra la resolución del sistema no lineal (3.20):

$$X^{A_i} = \left(1 + N_{A\rho} \sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right)^{-1} \quad (3.20)$$

En esta tesis se utilizó el algoritmo de Newton-Raphson para la solución del sistema de ecuaciones presentado en la ecuación anterior. El tiempo consumido por este algoritmo corresponde prácticamente al tiempo consumido en la reducción de una matriz de $2n_c \times 2n_c$ elementos (considerando que en este trabajo el número de sitios de asociación por molécula se ha fijado en dos), este tiempo se denomina t^{NR} . Además, en la expresión (3.18) aparecen las derivadas de la fracción no asociada en el sitio A $\left(\frac{\partial X^{A_i}}{\partial \rho}\right)_{T, x_k}$ las cuales se calculan por medio de la solución al sistema de ecuaciones lineales (3.21). Este procedimiento involucra el consumo de un tiempo t^D .

$$\left(\frac{\partial X^{A_i}}{\partial \rho}\right)_{T, x_k} = - (X^{A_i})^2 \sum_j x_j \left\{ \sum_B X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} + \rho \sum_B \left[X^{B_j} \left(\frac{\partial \Delta^{A_i B_j}}{\partial \rho}\right)_{T, x_k} + \Delta^{A_i B_j} \left(\frac{\partial X^{B_j}}{\partial \rho}\right)_{T, x_k} \right] \right\} \quad (3.21)$$

De esta forma, el tiempo total consumido cada vez que se resuelve el término asociativo corresponde a la suma de los tiempos descritos anteriormente:

$$T^a = t^{NR} + t^D + n_1^a(t_1^a + n_2^a t_2^a) \quad (3.22)$$

El tiempo total de la solución al factor de compresibilidad corresponde a la suma de los tiempos individuales descritos anteriormente. Si se sustituyen estos resultados en la expresión del tiempo consumido debido a la convergencia de la presión del sistema se tiene:

$$T = T^r + T^d + T^a \quad (3.23)$$

o bien

$$T = t_1^r + n_1^r t_2^r + T^d + t^{NR} + t^D + n_1^a(t_1^a + n_2^a t_2^a) \quad (3.24)$$

La expresión anterior resulta más compleja que su homóloga para la ecuación de estado PRSV mostrada en la ecuación (3.14) y establece un panorama lógico en función de la estructura del modelo. A priori, la conclusión más importante de la comparación realizada, establece un mayor costo computacional para la EdE PC-SAFT.

1.4.2. Evaluación del tiempo de cómputo

Con base en la discusión de la sección anterior, es de esperarse que los tiempos de cómputo empleados en el cálculo de propiedades con PC-SAFT sean significativamente mayores que los reportados para la ecuación PRSV. En la Tabla 3.6 se resumen los tiempos de cómputo para el cálculo de la envolvente de fases de diversos sistemas binarios que incluyen componentes asociantes, no-asociantes y mezclas de ellos.

Tabla 3.6 Tiempo de cómputo consumido en el cálculo de ELV con las ecuaciones de estado PC-SAFT y PRSV

Sistema	Temperatura, K	Tiempo, segundos		%ARE	
		PRSV	PC-SAFT	PRSV	PC-SAFT
Metano + Hexano	298.15	0.00	0.27	6.82	10.76
Etanol + Acido Acético	308.15	0.00	0.42	9.05	17.33
Hexano + 1-propanol	323.15	0.00	0.23	26.73	37.73

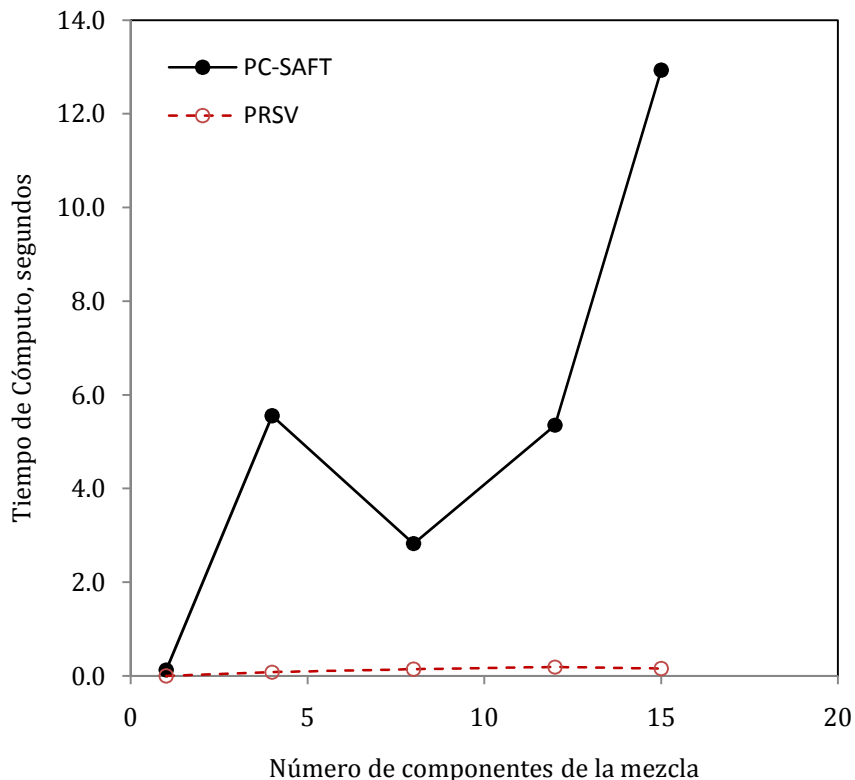


Figura 3.31 Consumo de tiempo de cómputo en función del número de componentes del sistema (sistema de componentes no asociantes).

Los datos de la Tabla 3.6 sustentan adecuadamente la discusión realizada anteriormente. En todos los casos, el tiempo de cómputo consumido es mayor para el caso de la ecuación de estado PC-SAFT. La ecuación PRSV, por su parte, reportó un consumo de cero segundos en todos los casos lo cual seguramente se debe a que el valor del tiempo consumido es menor al número de cifras significativas utilizadas para la salida de resultados. En la Tabla 3.6 se reporta también el dato de desviación estándar. Resulta significativo que en todos los casos la desviación reportada es menor para la EdE PRSV. Esto no indica necesariamente que este modelo sea el más robusto pues, como se observó en los resultados previos a esta sección, la ecuación PRSV no correlaciona bien los sistemas formados por componentes asociantes. Sin embargo este resultado refuerza la posibilidad de optar por el uso de una ecuación cúbica con los parámetros adecuados a fin de reproducir el sistema eficientemente y con un consumo de recursos mínimo. El gráfico de la Figura 3.31 reporta los resultados de consumo de tiempo computacional como función del número de componentes de la mezcla para sistemas de composición equimolar con 1, 4, 8, 12 y 15 componentes no asociantes; aunque no se aprecia una tendencia definitiva en el consumo de tiempo, es notable el aumento de este al utilizar el modelo PC-SAFT. Este ejercicio se ha repetido para sistemas equimolares de 1, 2, 3, 4 y 5 componentes asociantes a fin de evaluar el efecto del término asociativo en el consumo de tiempo. Los resultados se muestran en la Figura 3.32. Como se esperaba, los resultados son mayores para el modelo PC-SAFT y, además, son mayores que para el caso de sistemas

de componentes no asociantes. En este caso, se observa una tendencia exponencial en el crecimiento del tiempo de consumo. Esto se debe en principio a la estructura del término asociativo, que como se indicó en el análisis anterior, requiere de la resolución de un sistema de ecuaciones no lineal para calcular las fracciones molares de componente no asociado en sitios específicos y el cálculo de las derivadas de estas fracciones molares. Por otra parte es probable que las condiciones de temperatura a las cuales se han corrido las simulaciones incidan en la resolución del modelo, lo cual evidentemente implica mayores consumos.

En la Tabla 3.7 se reportan los tiempos consumidos para una mezcla de 4 componentes variando la composición de la misma. Nuevamente no se tiene una tendencia definitiva en el comportamiento del consumo de tiempo, sin embargo los resultados indican la sensibilidad del algoritmo al cambio en los parámetros de entrada.

Tabla 3.7 Variación del tiempo de cómputo con la composición de la mezcla

Composición, %mol x1 - x2 - x3 - x4	Tiempo, segundos	
	PRSV	PC-SAFT
25 - 25 - 25 - 25	0.078	5.554
10 - 10 - 40 - 40	0.062	0.562
30 - 30 - 30 - 10	0.140	3.744
50 - 30 - 10 - 10	0.172	5.086

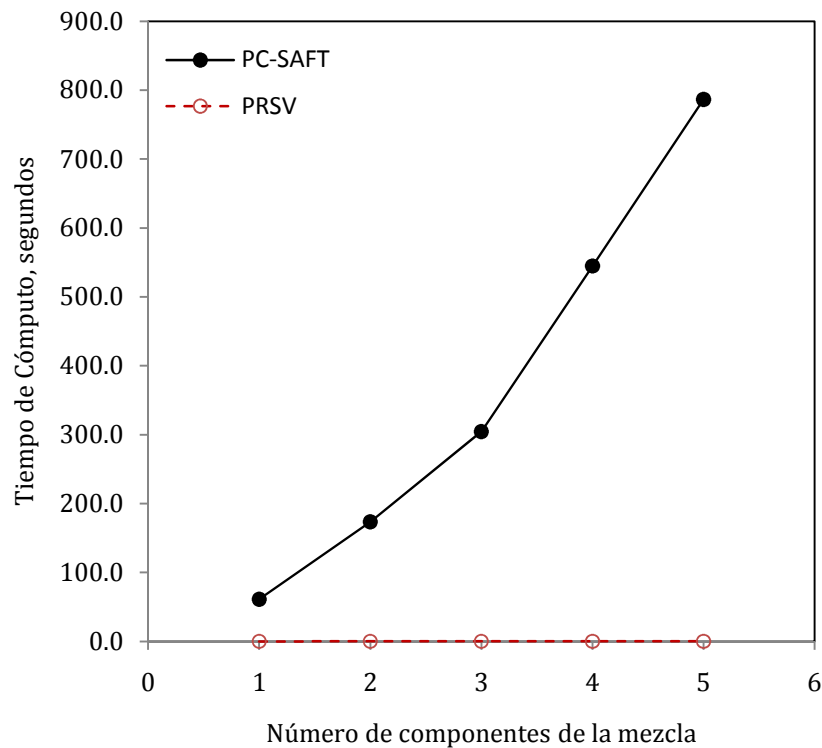


Figura 3.32 Consumo de tiempo de cómputo en función del número de componentes del sistema (sistema de componentes asociantes).

Los resultados del consumo de tiempo de cómputo, indican la necesidad de implementar estrategias que coadyuven en el ahorro de recursos sin que esto lleve necesariamente a la pérdida de precisión en la predicción de las propiedades de equilibrio. En esta línea, ya se ha desarrollado trabajo sobre las expresiones utilizadas en el modelo, básicamente la función de distribución radial y el término asociativo de la EdE (Michelsen y Hendriks, 2001; Von Solms et al., 2003). En esta tesis, sin embargo, se propone un enfoque alternativo partiendo del análisis del comportamiento molecular de los fluidos.

En la Figura 3.33 se muestra el comportamiento de la función objetivo que se expresó en la ecuación (3.12) para cuatro mezclas ricas en componente asociante. Como se observa en la gráfica, existen tres soluciones posibles al modelo de la función objetivo, siendo la raíz más pequeña la correspondiente a la fase vapor y la mayor, la correspondiente a la fase líquida. Para el caso de estudio de esta estrategia centraremos nuestra atención exclusivamente en la fase vapor, partiendo de la premisa de que las fuerzas de asociación no son predominantes debido a la gran distancia intermolecular existente. De la gráfica de la Figura 3.33 se observa que la región de estudio se manifiesta para valores de densidad reducida en el intervalo $1 \times 10^{-8} \leq \eta < 0.005$.

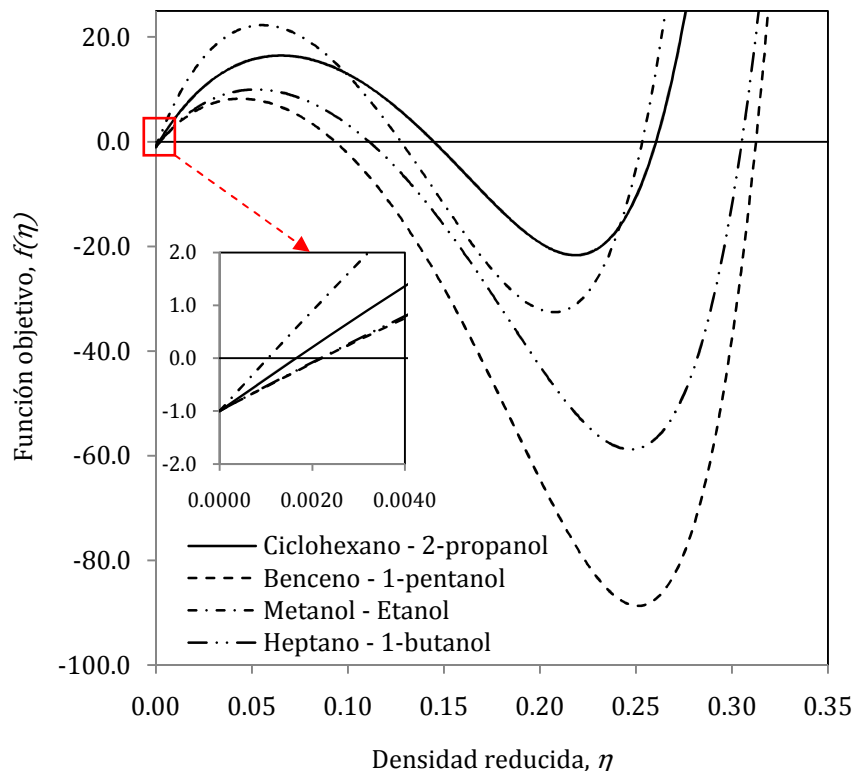


Figura 3.33 Curvatura de la función objetivo para la solución al modelo PC-SAFT.

A partir de la observación anterior, se ha construido la gráfica del comportamiento de las contribuciones de referencia, dispersión y asociación al factor de compresibilidad

para la mezcla ciclohexano (1) + 2-propanol (2) a baja presión (2 bar) en función de la densidad reducida. Se presentan tres casos, una mezcla rica en 2-propanol (20%/80%), una mezcla equimolar y una mezcla rica en ciclohexano (80%/20%). Los resultados se aprecian en las Figura 3.34 y 3.35.

Los resultados obtenidos respaldan efectivamente la hipótesis realizada anteriormente. En la gráfica se muestra que para la fase vapor la contribución más importante corresponde al efecto de las fuerzas dispersivas. Este resultado es lógico, pues en principio las fuerzas de dispersión son fuerzas de largo alcance a diferencia de las fuerzas de asociación (corto alcance). En la fase vapor la distancia intermolecular es lo suficientemente grande para dominar el comportamiento del fluido por encima de las otras contribuciones. En el caso de la mezcla rica en componente asociante, la contribución por dispersión resulta aproximadamente 1500% mayor que la contribución por asociación y 250% mayor que la contribución del fluido de referencia. La contribución de la referencia es, además, 600% mayor a la contribución por asociación. Conforme disminuye la concentración de componente asociante en la mezcla, el efecto de esta contribución disminuye también (Figura 3.35). Por tanto, una primera conclusión es que a bajas presiones el efecto de la asociación puede ser despreciado para la fase vapor.

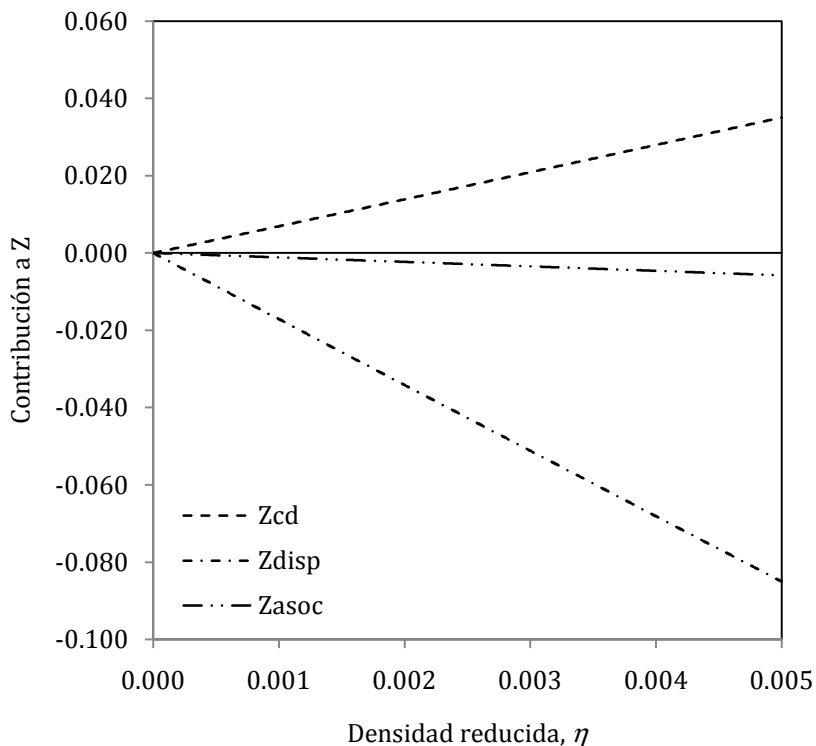


Figura 3.34 Contribuciones al factor de compresibilidad en función de la densidad reducida para la mezcla ciclohexano (1) + 2-propanol (2) a 473.15 K y 2 bar.

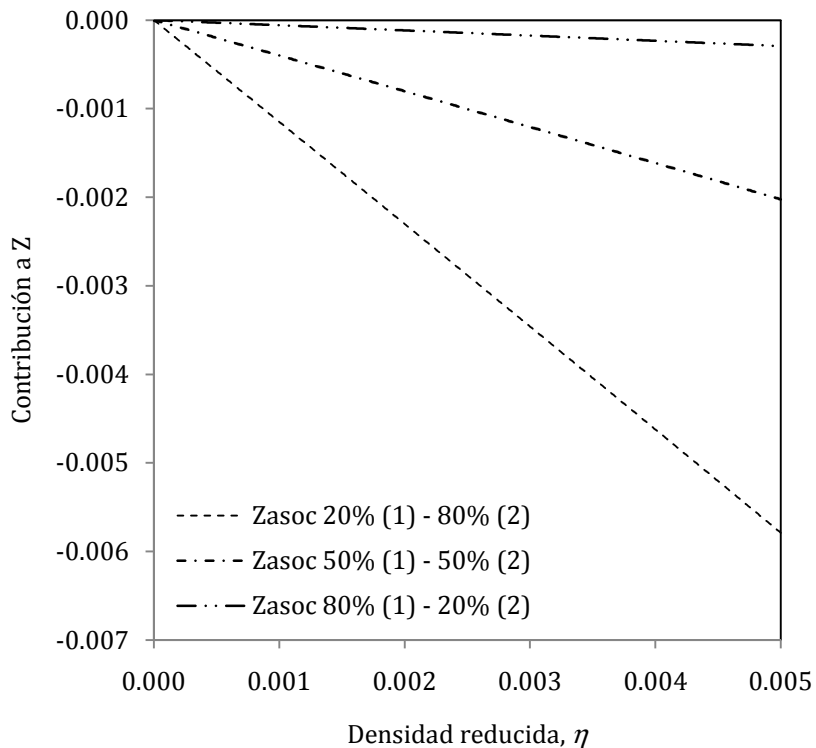


Figura 3.35 Efecto de la composición global de componente asociante para la mezcla ciclohexano (1) + 2-propanol (2) a 473.15 K y 2 bar.

La conclusión establecida anteriormente es válida a bajas presiones, donde la distancia molecular es lo suficientemente grande para mitigar cualquier efecto de asociación posible. Sin embargo, antes de generalizar la conclusión, es importante verificar el efecto de la presión y la temperatura en cada una de estas contribuciones. Para este efecto se ha seleccionado una mezcla binaria de heptano (1) + butanol (2) rica en componente asociante para la cual se ha repetido el ejercicio anterior primero a la temperatura de 373.15 K y presiones de 1, 10 y 100 bar. Los resultados se aprecian en la Figura 3.36.

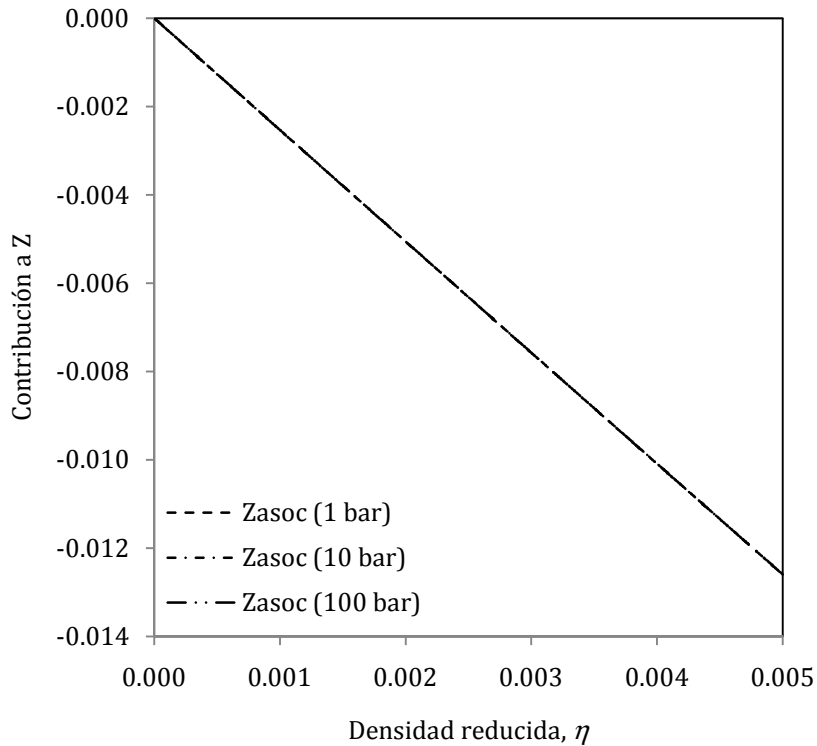


Figura 3.36 Efecto de la presión en las contribuciones al factor de compresibilidad para la mezcla heptano (1) + 1-butanol (2) a 373.15 K.

De acuerdo con la gráfica de la Figura 3.36, a densidad constante, la presión no tiene efecto alguno sobre el grado de asociación de las moléculas de 1-butanol, lo cual es un resultado directo de la forma funcional de las ecuaciones (3.18) y (3.20); en la primera de éstas se relaciona el factor de compresibilidad con la fracción mol de componente no asociado en sitios de asociación específicos, los cuales a su vez se relacionan con la densidad reducida y la temperatura por medio de la ecuación (3.20).

El efecto de la variación de la temperatura se aprecia en la gráfica de la Figura 3.37. Como se observa en los resultados, a baja temperatura las fuerzas de asociación adquieren gran importancia, incluso en las regiones más diluidas (valores pequeños de η). Este resultado puede explicarse en términos de la definición de la fuerza de asociación. Si se aproxima $\Delta \approx e^{\epsilon/kT} - 1$, resulta evidente que cuando la temperatura disminuye, la fuerza de asociación se incrementa; por el contrario si la temperatura aumenta, la fuerza de asociación tiende a cero.

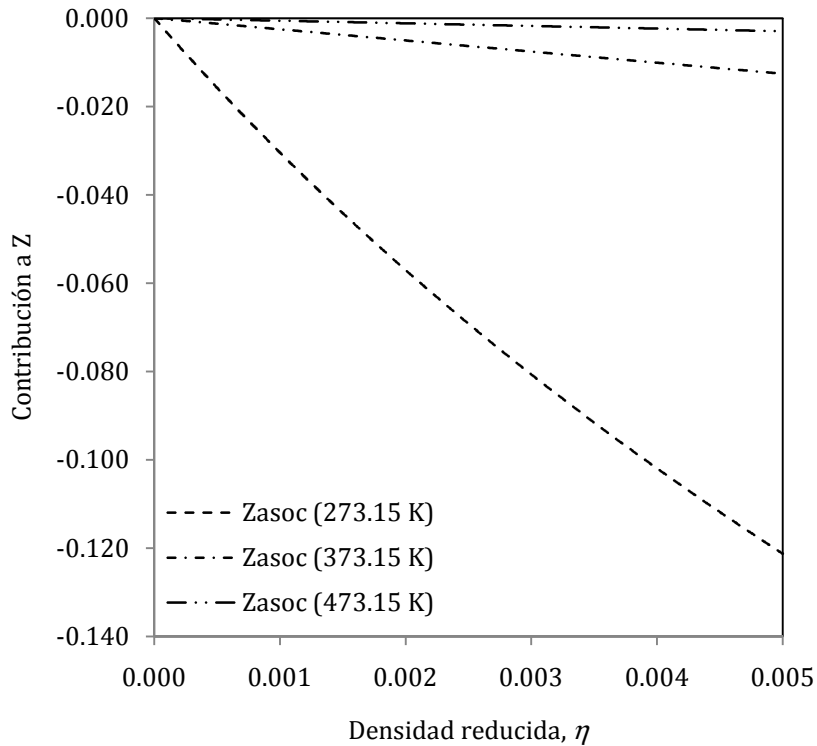


Figura 3.37 Efecto de la presión en las contribuciones al factor de compresibilidad para la mezcla heptano (1) - 1-butanol (2) a 10 bar.

Cuando la temperatura se incrementa, el grado de asociación disminuye considerablemente, dependiendo, obviamente, de la energía de asociación de las moléculas presentes. En el ejemplo estudiado aquí, un aumento de 100°C se traduce en una disminución de la contribución por asociación al factor de compresibilidad de aproximadamente 90% y alcanza hasta 98% cuando el incremento es de 200°C.

Para verificar la validez de la simplificación propuesta en el esquema de cálculo del ELV, se han simulado seis mezclas binarias que contienen un componente no asociante y uno asociante, siguiendo el esquema tradicional de cálculo, esto es, resolver el modelo completo para ambas fases. Este esquema se denominará *esquema A* en lo sucesivo y por otro lado, utilizando la simplificación propuesta, a saber, la resolución del modelo completo únicamente para la fase líquida (*esquema B*). Para ambos casos se procedió en primer lugar a la optimización del parámetro de interacción binaria, los resultados se presentan en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8 Parámetros de interacción binaria obtenidos con el esquema de cálculo tradicional y la simplificación propuesta.

Sistema	Temperatura, K	k_{ij}		Variación, %
		Esquema A	Esquema B	
ciclohexano + 2-propanol	333.15	0.0387	0.0390	-0.91
hexano + etanol	308.15	0.0333	0.0337	-1.41
heptano + butanol	323.15	0.0035	0.0034	-0.51
ciclohexano + 1-hexanol	323.15	0.0128	0.0128	-0.00
hexano + 1-propanol	323.15	0.0170	0.0170	-0.29
tolueno + pentanol	383.15	0.0125	0.0125	0.00

Los resultados presentados en la Tabla 3.8 confirman, en principio, la validez de la simplificación propuesta para el cálculo del ELV. Para las mismas condiciones de temperatura, datos experimentales y esquema de cálculo, se han obtenido resultados prácticamente iguales bajo ambos esquemas, con una variación en todos los casos cercana al 1% tomando como base el valor del parámetro calculado mediante el *Esquema A*. En las Figura 3.38 a 3.40 se presentan las gráficas de equilibrio para los sistemas ciclohexano (1) – 1-hexanol (2) a 323.15 K, ciclohexano (1) + 2-propanol (2) a 333.15 K y para la mezcla heptano (1) + 1-butanol (2) a 323.15 K.

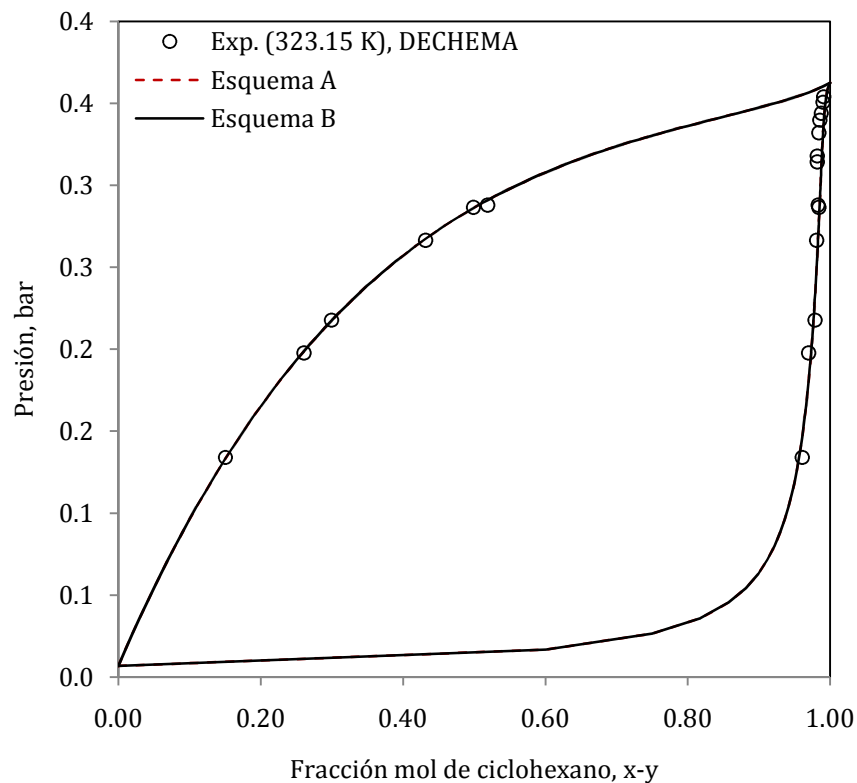


Figura 3.38 ELV para el sistema ciclohexano (1) + 1-hexanol (2) a 323.15 K.

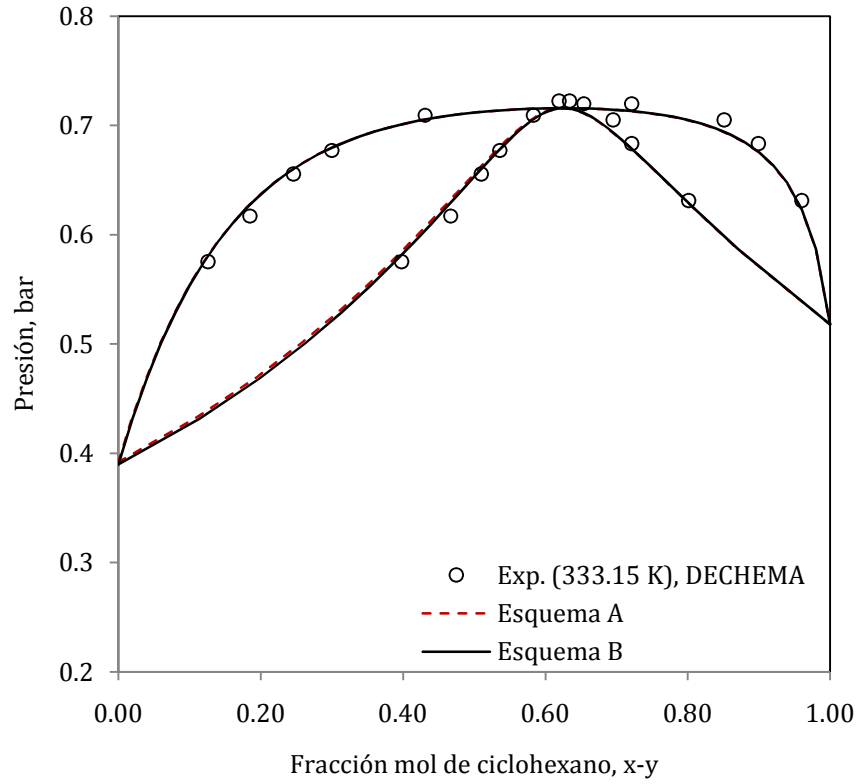


Figura 3.39 ELV para el sistema ciclohexano (1) + 2-propanol (2) a 333.15 K.

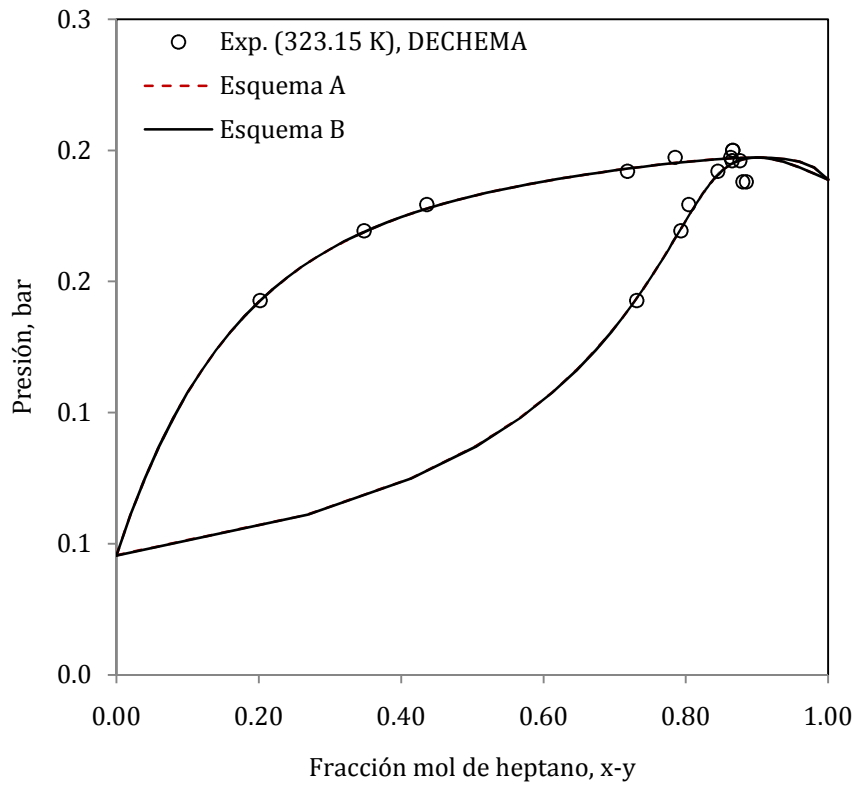


Figura 3.40 ELV para el sistema heptano (1) + 1-butanol (2) a 323.15 K.

Las graficas presentadas en las Figuras 3.38 a 3.40, demuestran que la hipótesis sobre la cual se sustenta la simplificación propuesta es correcta. En todos los casos, se aprecia que las curvas son equivalentes. De los resultados anteriores, se tienen dos conclusiones: en primer lugar, la eliminación del término asociativo para la secuencia de cálculo de la fase vapor, no influye significativamente los resultados reportados por el modelo. En segundo lugar, y en consecuencia de la conclusión anterior, se obtienen parámetros de interacción binaria prácticamente iguales, los cuales son suficientes para correlacionar de buena forma el comportamiento de los datos experimentales.

La Tabla 3.9 resume los tiempos de cómputo registrados para los seis sistemas mencionados en la Tabla 3.8. En la tabla se presentan el error estándar promedio, el tiempo de cómputo consumido, el número de datos y el tiempo de cómputo ahorrado.

Los resultados demuestran la ventaja de utilizar la simplificación en el esquema de cálculo propuesto en esta tesis. En tanto la precisión de las simulaciones (medidas aquí mediante el %ARE) se mantienen prácticamente constantes para todos los casos, se obtienen ahorros de tiempo computacional entre el 7.69 y el 38.46 %. Este resultado es importante pues aunque las cifras parezcan cortas, los beneficios del ahorro se reflejan en cálculos más complejos que involucren la determinación de los puntos de burbuja o de rocío, por ejemplo en la solución a una columna de destilación.

Tabla 3.9 Tiempo de cómputo ahorrado en el cálculo de la envolvente P - x - y

Sistema	No. Datos	ARE, %		Tiempo de cómputo, s		Tiempo de cómputo ahorrado, %
		Esquema A	Esquema B	Esquema A	Esquema B	
ciclohexano + 2-propanol	10	1.11	1.07	0.203	0.187	7.7
hexano + etanol	9	1.48	1.57	0.203	0.1407	30.8
heptano + butanol	8	1.90	1.90	0.160	0.125	20.0
ciclohexano + 1-hexanol	13	0.76	0.76	0.203	0.125	38.5
hexano + 1-propanol	20	2.67	2.67	0.343	0.281	18.2
tolueno + pentanol	23	0.88	0.89	0.374	0.312	16.

Conclusiones

Esta tesis ha sido dedicada al desarrollo de software para el cálculo de propiedades mediante la ecuación de estado PC-SAFT. Se ha procurado desarrollar rutinas eficientes y de fácil mantenimiento compatibles con las rutinas existentes para el cálculo de equilibrio de fases del programa EQ-FASES (Barragán-Aroche, 1995). Como consecuencia de esto, se han obtenido dos productos: una serie de rutinas para el cálculo de propiedades ejecutable desde el ambiente de Fortran 90® y una librería dinámica ejecutable mediante Microsoft Excel®. Asimismo, se han provisto rutinas de optimización para la obtención de los parámetros del modelo y de los parámetros de interacción binaria. Estas rutinas forman parte del cuerpo del programa mencionado anteriormente.

Las rutinas programadas consideran los términos de referencia, dispersión y asociación del modelo PC-SAFT y son útiles para calcular las propiedades de equilibrio y calóricas de sistemas de componentes no asociantes, asociantes y mezclas de ellos, y constituyen la base para el desarrollo de investigación complementaria en esta área.

El programa desarrollado ha sido aplicado a diversos sistemas de componentes puros y mezclas binarias conformadas por componentes no asociantes, asociantes y mezclas de ellos. En primer lugar, se han propuesto un conjunto de parámetros con significado físico y se han correlacionado a una función lineal del peso molecular, encontrándose que es posible, a partir de estas correlaciones, estimar los parámetros del modelo para sustancias de alto peso molecular. Este resultado es particularmente valioso pues, los hidrocarburos de alto peso molecular tienden a descomponerse a altas temperaturas, por lo que la obtención de datos experimentales para dichas sustancias resulta caro e impráctico. La estimación de sus parámetros a partir únicamente de su peso molecular abre una ventana al estudio de la termodinámica de tales componentes.

La aplicación de las rutinas programadas para calcular el equilibrio de componentes puros produce resultados comparables en calidad con aquellos producidos por la ecuación PRSV con la diferencia de que la ecuación de estado PC-SAFT reproduce satisfactoriamente la densidad del líquido saturado, este resultado es lógico pues hay que recordar que los parámetros de PC-SAFT se obtienen mediante el ajuste no lineal a datos experimentales de presión de vapor y densidad de líquido saturado; un procedimiento similar aplicado a la ecuación PRSV seguramente conducirá a una mejor reproducción de ambas propiedades. La calidad de estos resultados se mantiene en el intervalo de presiones bajas a relativamente altas, aunque en la vecindad del punto crítico los efectos de fluctuación de densidad no son bien captados por el modelo y como resultado se obtienen sobreestimaciones de la presión y densidad críticas.

En relación a la aplicación a mezclas, los dos modelos comparados en este estudio (es decir PRSV y PC-SAFT) producen resultados de calidad comparable en la predicción del ELV de los sistemas estudiados. En el caso de mezclas binarias de componentes no asociantes con diferente grado de asimetría no se ha observado superioridad clara del modelo PC-SAFT sobre la EdE PRSV.

Las rutinas fueron aplicadas también a sistemas de componentes asociantes (básicamente alcoholes), obteniéndose nuevamente resultados similares entre los modelos probados. La reproducibilidad de los datos experimentales mejora sustancialmente cuando se incorpora información de la interacción binaria de los componentes en cuestión e indica la necesidad de modificar la regla de mezclado a fin de mejorar la capacidad predictiva de tales modelos. En este caso la ecuación de estado PC-SAFT mostró superioridad en la correlación datos experimentales mediante el parámetro de interacción binaria en todos los casos.

El aspecto diferencial está relacionado con el costo computacional de los modelos estudiados. En tanto que ambos modelos producen resultados similares en todos los casos estudiados, el modelo PC-SAFT reporta en todos los casos el costo computacional más elevado. Esta es una seria desventaja a favor de las ecuaciones de estado cúbicas, las cuales son capaces de modelar adecuadamente diversos sistemas si se cuenta con la información mínima necesaria. Esto último, sin embargo, representa una desventaja para las ecuaciones cúbicas pues requieren de información experimental confiable para funcionar, a diferencia de las ecuaciones tipo SAFT, cuyos parámetros en principio pueden ser correlacionados mediante un modelo simple y útil.

Como alternativa de ahorro computacional en el uso de la ecuación de estado PC-SAFT se eliminó el cálculo del término asociativo para la fase vapor. Mediante esta decisión se obtuvieron ahorros importantes en tiempo de cómputo consumido, entre 7 y 38%. A este respecto es importante señalar que en todos los casos se simulaban sistemas a baja presión.

El programa fue aplicado también al cálculo de entalpías de vaporización obteniendo resultados satisfactorios. Esto demuestra la capacidad del modelo pues que los parámetros fueron obtenidos por medio del ajuste únicamente a datos de presión de vapor y densidad de líquido saturado.

Trabajo futuro

Los resultados presentados en esta tesis constituyen sólo la infraestructura para una serie de investigaciones que se pueden realizar alrededor de los modelos tipo SAFT. En virtud de las conclusiones obtenidas durante este trabajo, se pueden plantear en principio los siguientes tópicos:

- Modificaciones a la regla de mezclado empleado por PC-SAFT a fin de modelar de mejor forma sistemas difíciles, como aquellos que presentan azeótropos o bien sistemas que presentan equilibrios trifásicos.
- Desarrollo de rutinas de cálculo de equilibrios multifásicos.
- Desarrollo de rutinas para el cálculo de puntos críticos de mezclas multi-componente. Incorporación de esquemas “cross-over”.
- Desarrollo de estrategias para simplificar el modelo en la búsqueda de ahorro computacional, sin sacrificar calidad en la predicción de datos de equilibrio.
- Incorporación al programa de los efectos polares.
- Modificaciones al modelo a fin de mejorar la predicción en la vecindad del punto crítico.
- Estudio de los equilibrios Sólido-Líquido, Líquido-Líquido-Vapor.
- Aplicación de la EdE a sistemas de interés en la industria química como sistemas de destilación (incluyendo destilación reactiva, destilación de no-equilibrio), absorción, entre otros.

Extensión del programa para la aplicación a sistemas de polímeros.

Apéndice 1

Algoritmo del programa

Como parte de este proyecto de tesis, la ecuación de estado PC-SAFT fue implementada en un programa de cómputo que tuviera la capacidad de predecir las propiedades de equilibrio líquido-vapor para componentes puros y sus mezclas multicomponente.

El código de este programa se escribió en FORTRAN 90® bajo un esquema modular y amigable, y se adaptó a las rutinas de cálculo de presión de vapor disponibles en el programa institucional EQ-FASES. Adicionalmente se desarrollaron programas para la optimización de parámetros del modelo y para la optimización del parámetro de interacción binaria. Tal optimización se realizó aplicando el algoritmo de Levenberg-Marquardt.

En este apéndice se presenta el diagrama de flujo general de propiedades calóricas y de equilibrio con la ecuación de estado PC-SAFT, junto con él se presenta la descripción general de las subrutinas, especificando básicamente el nombre de la subrutina, su objetivo y la descripción de las variables de entrada y salida involucradas. Se omiten los diagramas de flujo de las subrutinas dedicadas al cálculo del equilibrio vapor-líquido pues estas pueden ser consultadas en la referencia original (Barragán-Aroche, 1995).

A.1.1 Funcionamiento general del programa

El programa se escribió modularmente bajo el paradigma de programación “*Divide y vencerás*”. Aprovechando la construcción del modelo de la ecuación de estado se generaron subrutinas para cada contribución en cada propiedad, esto es, se escribieron rutinas para los términos de referencia, dispersión y asociación.

El flujo de datos de este programa se inicia con la lectura del archivo fuente. Este es un archivo de texto denominado *datos.txt* y debe encontrarse en el directorio de la aplicación. Esta acción se realiza por medio de la subrutina ***getParameters***, la cual recupera del archivo fuente la descripción del sistema bajo estudio; es decir, las condiciones de presión, temperatura y composición de la mezcla, además de los parámetros de componentes puro.

Los datos recuperados por esta rutina se pasan como parámetros de entrada a la rutina `pcSaftProperties()`. Esta rutina tiene la función de invocar a las subrutinas del cálculo de propiedades: ***density***, ***aResidual***, ***phii***, ***hsgResidual***, ***idealGasProperties***.

La primera subrutina que se ejecuta bajo el llamado de **pcSaftProperties** es la subrutina **density** cuyo objetivo principal es resolver el modelo PC-SAFT para un valor de densidad que cumpla con la condición de que el valor de la presión calculada sea igual al valor de la presión de dato, para lograr este objetivo se emplea el algoritmo de Newton-Raphson. **Density** por tanto, realiza el llamado a la rutina de cálculo de la presión que en este código ha sido nombrada **pressure**; como la presión es una función del factor de compresibilidad y por tanto de la densidad, es necesario para cada iteración realizar el cálculo del mismo, de tal forma que la rutina **zeta** se subordina a **pressure** dentro de la estructura del programa.

Una vez que se determina el valor de densidad reducida que resuelve el modelo, se ejecuta la subrutina **aResidual**, cuya finalidad es calcular la energía libre de Helmholtz. Esta subrutina recibe los resultados de **density** como parámetros de entrada y los utiliza para el cálculo de las contribuciones de referencia, dispersión y asociación. Sus parámetros de salida sirven a su vez como parámetros de entrada a las rutinas **phii** y **hsgResifual**, dentro de las cuales se calculan los coeficientes de fugacidad y las propiedades calóricas respectivamente.

A.1.1.1 Subrutina pcSaftProperties

Objetivo:

Esta es la subrutina principal del programa y coordina el cálculo de las propiedades termodinámicas.

Variables de entrada:

Variable	Tipo	Descripción
<i>nc</i>	Entera	Número de componentes del sistema
<i>phase</i>	Entera	Define la fase de la corriente
<i>Tabs</i>	Doble precisión	Temperatura absoluta de la corriente
<i>Pabs</i>	Doble precisión	Presión absoluta de la corriente
<i>x</i>	Doble precisión	Vector de <i>nc</i> elementos que contiene la composición de cada componente del sistema
<i>sigma</i>	Doble precisión	Vector de <i>nc</i> elementos que contiene el diámetro de segmento de cada componente del sistema
<i>mseg</i>	Doble precisión	Vector de <i>nc</i> elementos que contiene el número de segmentos de cada componente del sistema
<i>eps</i>	Doble precisión	Vector de <i>nc</i> elementos que contiene la energía del segmento de cada componente del sistema
<i>epsab</i>	Doble precisión	Vector de <i>nc</i> elementos que contiene energía de interacción cada componente del sistema
<i>kappa</i>	Doble precisión	Vector de <i>nc</i> elementos que contiene el volumen de interacción de cada componente del sistema

<i>kij</i>	Doble precisión	Matriz de $nc \times nc$ elementos que contiene los parámetros de interacción binaria de cada pareja de componentes del sistema
------------	-----------------	---

Variables de salida:

Variable	Tipo	Descripción
z	Doble precisión	Factor de compresibilidad de la mezcla
v	Doble precisión	Volumen de mezcla
h	Doble precisión	Entalpía molar de mezcla
s	Doble precisión	Entropía molar de mezcla
g	Doble precisión	Energía libre de Gibbs de mezcla
phi	Doble precisión	Vector de nc componentes que contiene el coeficiente de fugacidad de cada componente en la mezcla

Subordinación: Rutina principal.

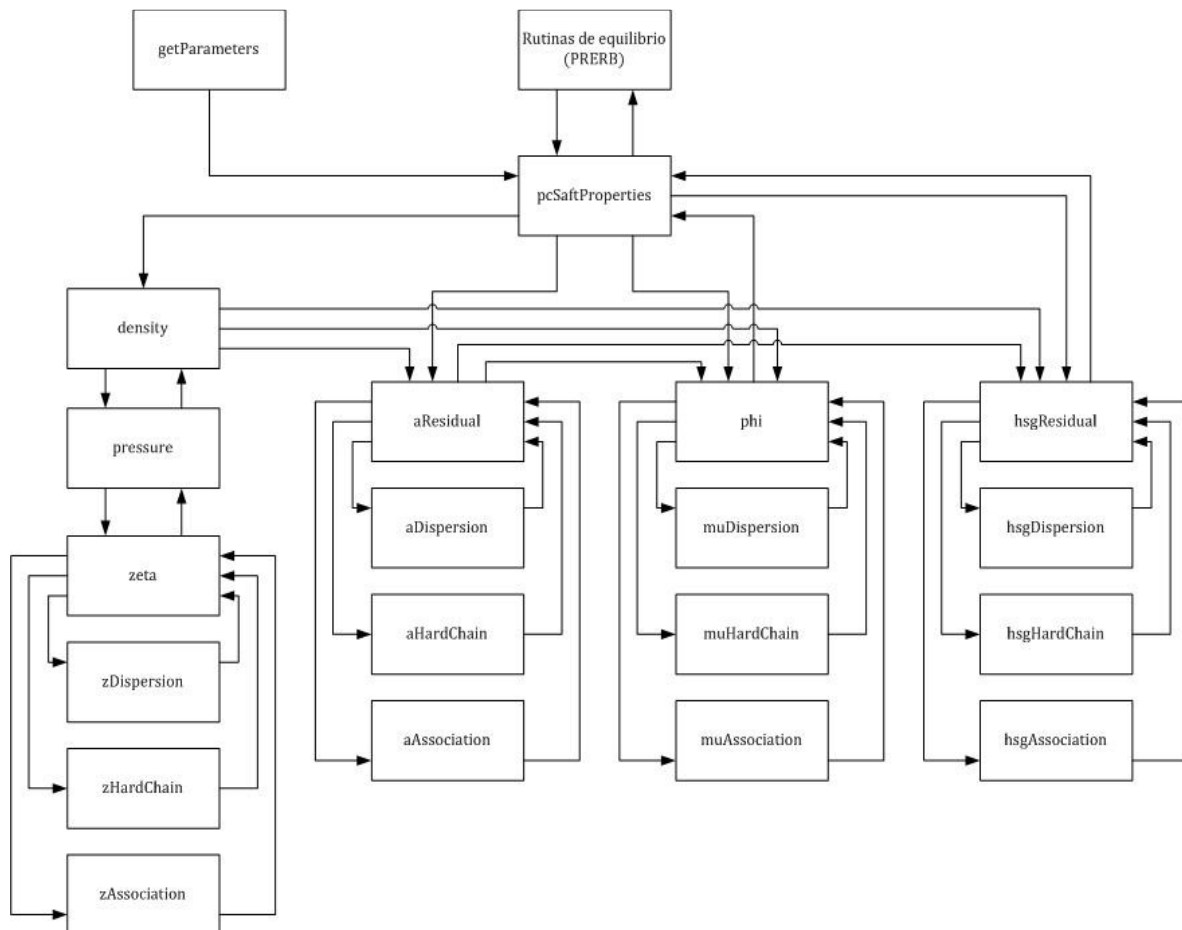


Figura A.1.1 Funcionamiento general del programa

Apéndice 2

Descripción del modelo PC-SAFT

En este Apéndice se presenta la descripción de la ecuación de estado PC-SAFT a fin de complementar la información provista para este modelo en el Capítulo 2. Se presentan las expresiones para la energía libre de Helmholtz residual \tilde{a} , la presión P , el factor de compresibilidad Z , el coeficiente de fugacidad φ y las propiedades calóricas residuales h^{res} , s^{res} y g^{res} para sistemas multi-componentes en función de la composición x_i , la temperatura absoluta T y los parámetros moleculares. Asimismo se presentan las ecuaciones utilizadas para calcular la referencia de gas ideal.

Se parte de las expresiones generales del modelo:

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{cd} + \tilde{a}^{disp} + \tilde{a}^{asoc} \quad (\text{A.2.1})$$

$$Z = Z^{id} + Z^{cd} + Z^{disp} + Z^{asoc} \quad (\text{A.2.2})$$

$$P = ZkT\rho \quad (\text{A.2.3})$$

$$\ln(\varphi_k) = \frac{\mu_k^{res}(T,v)}{kT} - \ln(Z) \quad (\text{A.2.4})$$

EL potencial químico residual $\mu_k^{res}(T, v)$ se evalúa mediante la siguiente expresión:

$$\frac{\mu_k^{res}(T,v)}{kT} = \tilde{a}^{res} + (Z - 1) + \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_k} \right)_{T,v,x_{i \neq k}} - \sum_{j=1}^N \left[x_j \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_j} \right)_{T,v,x_{i \neq j}} \right] \quad (\text{A.2.5})$$

$$\hat{h}^{res} = \left[-T \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} + (Z - 1) \right] RT \quad (\text{A.2.6})$$

$$\hat{s}^{res}(P, T) = \left\{ -T \left[\left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} + \frac{\tilde{a}^{res}}{T} \right] + \ln(Z) \right\} R \quad (\text{A.2.7})$$

$$\hat{g}^{res} = \tilde{a}^{res} + (Z - 1) - \ln(Z) \quad (\text{A.2.8})$$

A.2.1 Propiedades para el gas ideal

Las propiedades calculadas mediante la ecuación de estado PC-SAFT son propiedades residuales por lo que es necesario calcular las propiedades del gas ideal a fin de obtener los valores totales. En este trabajo las propiedades del gas ideal se utilizaron

únicamente en el cálculo del factor de compresibilidad y las propiedades calóricas mediante las siguientes expresiones:

$$Z^{id} = 1 \quad (\text{A.2.9})$$

$$h^{id} = \sum_i x_i h_i \quad (\text{A.2.10})$$

$$s^{id} = \sum_i x_i s_i - R \sum_i x_i \ln(x_i) \quad (\text{A.2.11})$$

$$h_i = h_i^{ref} + \int_{T_{ref}}^T C_{P_i}(T) dT \quad (\text{A.2.12})$$

$$s_i = \frac{(h_i^{ref} - g_i^{ref})}{T_{ref}} + \int_{T_{ref}}^T C_{P_i}(T) dT - R \ln\left(\frac{P}{P_{ref}}\right) \quad (\text{A.2.13})$$

A.2.2 Contribución del fluido de referencia

En el modelo PC-SAFT el término de referencia (cadena dura) es idéntico al desarrollado por Chapman et al. (1988) para el modelo SAFT:

$$\tilde{a}^{cd} = \bar{m} \tilde{a}^{ed} - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln(g_{ii}^{ed}(\sigma_{ii})) \quad (\text{A.2.14})$$

$$Z^{cd} = \bar{m} Z^{ed} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ii}^{ed})^{-1} \rho \frac{\partial g_{ii}^{ed}}{\partial \rho} \quad (\text{A.2.15})$$

El término de esfera dura y la función de distribución radial presentadas en las ecuaciones anteriores se calculan a partir de las expresiones de Boublik (1970) y Mansoori et al. (1971):

$$\tilde{a}^{ed} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1 \zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (\text{A.2.16})$$

$$Z^{ed} = \frac{\zeta_3}{1-\zeta_3} + \frac{3\zeta_1 \zeta_2}{\zeta_0(1-\zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^3 - \zeta_3 \zeta_2^3}{\zeta_0(1-\zeta_3)^3} \quad (\text{A.2.17})$$

$$g_{ij}^{ed} = \frac{1}{1-\zeta_3} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (\text{A.2.18})$$

De acuerdo con la ecuación (A.2.5), para calcular el potencial químico se necesita calcular la primera derivada de la energía de Helmholtz residual con respecto a la composición. La contribución de cadena dura a este valor está dado por:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{cd}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_i \neq k} = m_k \tilde{a}^{hs} + \bar{m} \left(\frac{\partial \tilde{a}^{ed}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_i \neq k} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ii}^{ed})^{-1} \left(\frac{\partial g_{ii}^{ed}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_j \neq k} \quad (\text{A.2.19})$$

La contribución de esfera dura a $\left(\frac{\partial \tilde{\alpha}^{cd}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_i \neq k}$ se calcula mediante:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \tilde{\alpha}^{ed}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_j \neq k} &= -\frac{\zeta_{0,xk}}{\zeta_0} \tilde{\alpha}^{ed} \\ &+ \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3(\zeta_{1,xk}\zeta_2 + \zeta_1\zeta_{2,xk})}{(1-\zeta_3)} + \frac{3\zeta_1\zeta_2\zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^2\zeta_{2,xk}}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \frac{\zeta_2^3\zeta_{3,xk}(3\zeta_3-1)}{\zeta_3^2(1-\zeta_3)^3} \right. \\ &+ \left. \left(\frac{3\zeta_2^2\zeta_{2,xk}\zeta_3 - 2\zeta_2^3\zeta_{3,xk}}{\zeta_3^3} - \zeta_{0,xk} \right) \ln(1-\zeta_3) + \left(\zeta_0 - \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} \right) \frac{\zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_3)} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.2.20})$$

El cálculo de las propiedades calóricas requiere la evaluación de $\left(\frac{\partial \tilde{\alpha}^{res}}{\partial T}\right)_{\rho,x_i}$. La contribución de cadena dura este término es:

$$\left(\frac{\partial \tilde{\alpha}^{cd}}{\partial T}\right)_{\rho,x_i} = \bar{m} \left(\frac{\partial \tilde{\alpha}^{ed}}{\partial T}\right)_{\rho,x_i} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ii}^{ed})^{-1} \left(\frac{\partial g_{ii}^{ed}}{\partial T}\right)_{\rho,x_i} \quad (\text{A.2.21})$$

donde

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \tilde{\alpha}^{ed}}{\partial T}\right)_{\rho,x_i} &= \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3(\zeta_{1,T}\zeta_2 + \zeta_1\zeta_{2,T})}{(1-\zeta_3)} + \frac{3\zeta_1\zeta_2\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^2\zeta_{2,T}}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \frac{\zeta_2^3\zeta_{3,T}(3\zeta_3-1)}{\zeta_3^2(1-\zeta_3)^3} \right. \\ &+ \left. \left(\frac{3\zeta_2^2\zeta_{2,T}\zeta_3 - 2\zeta_2^3\zeta_{3,T}}{\zeta_3^3} \right) \ln(1-\zeta_3) + \left(\zeta_0 - \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} \right) \frac{\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.2.22})$$

Las derivadas parciales de la función de distribución radial con respecto a la composición y la temperatura se evalúan mediante:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \tilde{\alpha}^{ed}}{\partial T}\right)_{\rho,x_i} &= \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3(\zeta_{1,T}\zeta_2 + \zeta_1\zeta_{2,T})}{(1-\zeta_3)} + \frac{3\zeta_1\zeta_2\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^2\zeta_{2,T}}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \frac{\zeta_2^3\zeta_{3,T}(3\zeta_3-1)}{\zeta_3^2(1-\zeta_3)^3} \right. \\ &+ \left. \left(\frac{3\zeta_2^2\zeta_{2,T}\zeta_3 - 2\zeta_2^3\zeta_{3,T}}{\zeta_3^3} \right) \ln(1-\zeta_3) + \left(\zeta_0 - \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} \right) \frac{\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.2.23})$$

En las ecuaciones (A.2.15), (A.2.19) y (A.2.21), se requiere calcular la derivada parcial de la función de distribución radial con respecto a tres variables: la densidad, la composición y la temperatura. Estas derivadas vienen dadas por:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial g_{ii}^{ed}}{\partial \rho} &= \frac{\zeta_3}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left(\frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2 \zeta_3}{(1-\zeta_3)^3} \right) \\ &\quad + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \left(\frac{4\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^2 \zeta_3}{(1-\zeta_3)^4} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.2.24})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g_{ij}^{ed}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_{j \neq k}} &= \frac{\zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left(\frac{3\zeta_{2,xk}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2 \zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_3)^3} \right) \\ &\quad + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \left(\frac{4\zeta_2 \zeta_{2,xk}}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^2 \zeta_{3,xk}}{(1-\zeta_3)^4} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.2.25})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g_{ij}^{ed}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} &= \frac{\zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_{i,T}}{2} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i}{2} \right) \left(\frac{3\zeta_{2,T}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2 \zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^3} \right) \\ &\quad + \left(\frac{d_i d_{i,T}}{2} \right) \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} + \left(\frac{d_i}{2} \right)^2 \left(\frac{4\zeta_2 \zeta_{2,T}}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^2 \zeta_{3,T}}{(1-\zeta_3)^4} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.2.26})$$

El número de segmentos promedio se define a partir de una regla de mezclado tradicional:

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (\text{A.2.27})$$

La abreviatura ζ_n y sus primeras derivadas con respecto a la composición ($\zeta_{n,xk}$) y a la temperatura ($\zeta_{n,T}$), necesarias para la evaluación de las expresiones anteriores, se definen como:

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad n \in \{0,1,2,3\} \quad (\text{A.2.28})$$

$$\zeta_{n,xk} = \frac{\pi}{6} \rho m_k d_k^n \quad n \in \{0,1,2,3\} \quad (\text{A.2.29})$$

$$\zeta_{n,T} = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i n d_{i,T} d_i^{n-1} \quad n \in \{0,1,2,3\} \quad (\text{A.2.30})$$

donde d_i y $d_{i,T}$ son el diámetro efectivo de colisión y su primera derivada con respecto a la temperatura, respectivamente:

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0.12 e^{\left(\frac{-3\epsilon_i}{kT} \right)} \right] \quad (\text{A.2.31})$$

$$d_{i,T} = \sigma_i \left(\frac{3\epsilon_i}{kT^2} \right) \left[-0.12e^{\left(\frac{-3\epsilon_i}{kT} \right)} \right] \quad (\text{A.2.32})$$

A.2.3 Contribución por dispersión

El término dispersivo en el modelo PC-SAFT se define como:

$$\tilde{\alpha}^{disp} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \epsilon \sigma^3} - \pi\rho \bar{m} C_1 I_2(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} \quad (\text{A.2.33})$$

$$Z^{disp} = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial\eta} \overline{m^2 \epsilon \sigma^3} - \pi\rho \bar{m} \left[C_1 \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial\eta} + C_2 \eta I_2 \right] \overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} \quad (\text{A.2.34})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \tilde{\alpha}^{disp}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_j \neq k} &= -2\pi\rho \left[I_{1,xk} \overline{m^2 \epsilon \sigma^3} + I_1 \left(\overline{m^2 \epsilon \sigma^3} \right)_{xk} \right] \\ &\quad - \pi\rho \left\{ [m_k C_1 I_2 + \bar{m} C_{1,xk} I_2 + \bar{m} C_1 I_{2,xk}] \overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} + \bar{m} C_1 I_2 \left(\overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} \right)_{xk} \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.2.35})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\alpha}^{disp}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} = -2\pi\rho \left(\frac{\partial I_1}{\partial T} - \frac{I_1}{T} \right) \overline{m^2 \epsilon \sigma^3} - \bar{m}\rho\pi \left[I_2 \frac{\partial C_1}{\partial T} + C_1 \frac{\partial I_2}{\partial T} - 2C_1 \frac{I_2}{T} \right] \overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} \quad (\text{A.2.36})$$

En las expresiones anteriores, se encuentran definidas diversas funciones y abreviaturas a fin de expresar de forma simplificada las ecuaciones involucradas en el modelo PC-SAFT. A continuación, se describe cada una de ellas.

Se define la constante C_1 para abreviar el término de compresibilidad de la ecuación (1.32):

$$C_1 = \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-\bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^2}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right)^{-1} \quad (\text{A.2.37})$$

Asimismo, se define $C_2 = \frac{\partial(C_1)}{\partial\eta}$ como:

$$C_2 = -C_1^2 \left(\bar{m} \frac{-4\eta^2 + 20\eta + 8}{(1-\eta)^5} + (1-\bar{m}) \frac{2\eta^3 + 12\eta^2 - 48\eta + 40}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right) \quad (\text{A.2.38})$$

Además se definen las abreviaturas $\overline{m^2\epsilon\sigma^3}$ y $\overline{m^2\epsilon^2\sigma^3}$, las cuales incorporan los efectos de mezclado al modelo¹:

$$\overline{m^2\epsilon\sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (\text{A.2.39})$$

$$\overline{m^2\epsilon^2\sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (\text{A.2.40})$$

En el cálculo del coeficiente de fugacidad, se requiere calcular la primera derivada de las expresiones (A.2.39) y (A.2.40) con respecto de la composición. Para ello, se utilizan las expresiones:

$$\left(\overline{m^2\epsilon\sigma^3} \right)_{xk} = 2m_k \sum_j x_j m_j \left(\frac{\epsilon_{kj}}{kT} \right) \sigma_{kj}^3 \quad (\text{A.2.41})$$

$$\left(\overline{m^2\epsilon^2\sigma^3} \right)_{xk} = 2m_k \sum_j x_j m_j \left(\frac{\epsilon_{kj}}{kT} \right)^2 \sigma_{kj}^3 \quad (\text{A.2.42})$$

Los parámetros de pares de segmentos distintos involucrados en las ecuaciones (A.2.39) a (A.2.42) se obtienen por medio de la aplicación de las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (\text{A.2.43})$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{A.2.44})$$

Las integrales $I_1(\eta, \bar{m})$, $I_2(\eta, \bar{m})$ definidas en las expresiones (1.33) y (1.34) se calculan mediante las expresiones:

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i \quad (\text{A.2.45})$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i \quad (\text{A.2.46})$$

donde

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1i} + \left(\frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \right) \left(\frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} \right) a_{2i} \quad (\text{A.2.47})$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1i} + \left(\frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \right) \left(\frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} \right) b_{2i} \quad (\text{A.2.48})$$

Los valores a_{ji} y b_{ji} de las expresiones (A.2.47) y (A.2.48) son constantes universales y tabulan en la Tabla A.2.1.

¹ Se aplica la teoría de un fluido de van der Waals.

Tabla A.2.1 Constantes universales del modelo PC-SAFT

i	a_{0i}	a_{1i}	a_{2i}	b_{0i}	b_{1i}	b_{2i}
0	0.91056314	-0.30840169	-0.09061484	0.72409469	-0.57554981	0.09768831
1	0.63612814	0.18605312	0.45278428	2.23827919	0.69950955	-0.2557575
2	2.68613479	-2.50300473	0.59627007	-4.00258495	3.89256734	-9.15585615
3	-26.5473625	21.4197936	-1.72418291	-21.0035768	-17.2154716	20.642076
4	97.7592088	-65.2558853	-4.13021125	26.8556414	192.672264	-38.8044301
5	-159.591541	83.3186805	13.7766319	206.551338	-161.826462	93.6267741
6	91.2977741	-33.7469229	-8.67284704	-355.602356	-165.207693	-29.6669056

Además, se definen las derivadas de estas expresiones con respecto a la densidad, la temperatura y la composición como:

$$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m})(i+1)\eta^i \quad (\text{A.2.49})$$

$$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m})(i+1)\eta^i \quad (\text{A.2.50})$$

$$I_{1,xk}(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 [a_i(\bar{m})i\zeta_{3,xk}\eta^{i-1} + a_{i,xk}\eta^i] \quad (\text{A.2.51})$$

$$I_{2,xk}(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 [b_i(\bar{m})i\zeta_{3,xk}\eta^{i-1} + b_{i,xk}\eta^i] \quad (\text{A.2.52})$$

$$a_{i,xk}(\bar{m}) = \frac{m_k}{\bar{m}^2} a_{1i} + \frac{m_k}{\bar{m}^2} \left(3 - \frac{4}{\bar{m}}\right) a_{2i} \quad (\text{A.2.53})$$

$$b_{i,xk}(\bar{m}) = \frac{m_k}{\bar{m}^2} b_{1i} + \frac{m_k}{\bar{m}^2} \left(3 - \frac{4}{\bar{m}}\right) b_{2i} \quad (\text{A.2.54})$$

A.2.4 Contribución por asociación

El término de asociación utilizado en esta tesis, es el desarrollado por Huang y Radosz (1990, 1991), el cual se define de la siguiente forma

$$\tilde{\alpha}^{asoc} = \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left(\ln(X^{A_i}) - \frac{X^{A_i}}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \right] \quad (\text{A.2.55})$$

$$Z^{asoc} = \rho \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left(\frac{1}{X^{A_i}} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial(X^{A_i})}{\partial \rho} \right] \quad (\text{A.2.56})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\alpha}^{asoc}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_{j \neq k}} = \left[\sum_{A_i} \left(\ln(X^{A_i}) - \frac{X^{A_i}}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \right] + \rho \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left(\frac{1}{X^{A_i}} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial(X^{A_i})}{\partial x_k} \right] \quad (\text{A.2.57})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\alpha}^{asoc}}{\partial T} \right)_{\rho, x} = \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left(\frac{1}{X^{A_i}} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial(X^{A_i})}{\partial T} \right] \quad (\text{A.2.58})$$

donde X^{A_i} es la fracción molar de moléculas i NO asociadas en el sitio A y M_i es el número de sitios de asociación por molécula.

La fracción molar de moléculas no asociadas en el sitio A , se calcula por medio de la resolución del sistema no lineal:

$$X^{A_i} = \left(1 + \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_i} \Delta^{A_i B_j}\right)^{-1} \quad (\text{A.2.59})$$

donde $\Delta^{A_i B_j}$ es la fuerza de asociación, que es función del diámetro efectivo de colisión $d(T)$, la energía de asociación $\varepsilon^{A_i B_j}$ y el volumen de asociación $\kappa^{A_i B_j}$ y se define como:

$$\Delta^{A_i B_j} = \sigma_{ij}^3 g_{ij}(d) \kappa^{A_i B_j} \left[e^{\varepsilon^{A_i B_j}/kT} - 1 \right] \quad (\text{A.2.60})$$

La solución al sistema no lineal representado por medio de la ecuación (A.2.59) se realizó mediante el método de Newton-Raphson, tomando como valores iniciales los resultados calculados mediante de la aproximación de Huang y Radosz (1990).

$$X^{A_i} = \frac{-1 + (1 + 4\rho\Delta)^{1/2}}{2\rho\Delta} \quad (\text{A.2.61})$$

$$X^{A_i} = X^{B_i} \quad (\text{A.2.62})$$

El método de solución final consistió en la aplicación sucesiva de la técnica de Newton-Raphson univariable para cada ecuación del sistema. Esta técnica requiere derivadas de la función objetivo con respecto a la variable de interés (en este caso X^{A_i}). La función objetivo utilizada se presenta en la ecuación (A.2.63):

$$f_i = X^{A_i} \left(1 + \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_i} \Delta^{A_i B_j}\right) - 1 \quad (\text{A.2.63})$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial X^{A_i}} = \left(1 + \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_i} \Delta^{A_i B_j}\right) \quad (\text{A.2.64})$$

Asimismo, las derivadas de X^{A_i} con respecto a la densidad y la fracción mol, necesarias para el cálculo del factor de compresibilidad y el potencial químico se calcularon mediante la solución a los sistemas lineales:

$$\frac{\partial X^{A_i}}{\partial \rho} = -(X^{A_i})^2 \left\{ \sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_i} \Delta^{A_i B_j} + \rho \sum_j \sum_{B_j} \left[x_j X^{B_i} \left(\frac{\partial \Delta^{A_i B_j}}{\partial \rho} \right) + x_j \Delta^{A_i B_j} \left(\frac{\partial X^{B_i}}{\partial \rho} \right) \right] \right\} \quad (\text{A.2.65})$$

$$\frac{\partial X^{A_i}}{\partial x_k} = -\rho (X^{A_i})^2 \left\{ \sum_{B_j} X^{B_i} \Delta^{A_i B_j} + \sum_j \sum_{B_j} \left[x_j X^{B_i} \left(\frac{\partial \Delta^{A_i B_j}}{\partial x_k} \right) + x_j \Delta^{A_i B_j} \left(\frac{\partial X^{B_i}}{\partial x_k} \right) \right] \right\} \quad (\text{A.2.66})$$

$$\frac{\partial X^{A_i}}{\partial T} = -(X^{A_i})^2 \left\{ \rho \sum_j \sum_{B_j} \left[x_j X^{B_i} \left(\frac{\partial \Delta^{A_i B_j}}{\partial T} \right) + x_j \Delta^{A_i B_j} \left(\frac{\partial X^{B_i}}{\partial T} \right) \right] \right\} \quad (\text{A.2.67})$$

con:

$$\left(\frac{\partial \Delta^{A_i B_j}}{\partial \rho}\right) = \sigma_{ij}^3 \left(\frac{\partial g_{ij}(d)}{\partial \rho}\right) \kappa^{A_i B_j} \left[e^{\varepsilon^{A_i B_j}/kT} - 1 \right] \quad (\text{A.2.68})$$

$$\left(\frac{\partial \Delta^{A_i B_j}}{\partial x_k}\right) = \sigma_{ij}^3 \left(\frac{\partial g_{ij}(d)}{\partial x_k}\right) \kappa^{A_i B_j} \left[e^{\varepsilon^{A_i B_j}/kT} - 1 \right] \quad (\text{A.2.69})$$

$$\left(\frac{\partial \Delta^{A_i B_j}}{\partial T}\right) = \sigma_{ij}^3 \left(\frac{\partial g_{ij}(d)}{\partial T}\right) \kappa^{A_i B_j} \left[e^{\varepsilon^{A_i B_j}/kT} - 1 \right] - \sigma_{ij}^3 g_{ij}(d) \kappa^{A_i B_j} e^{\varepsilon^{A_i B_j}/kT} \left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{kT^2}\right) \quad (\text{A.2.70})$$

Para el cálculo de los parámetros cruzados en mezclas de componentes asociantes, se utilizaron las reglas de combinación propuestas por Wolbach y Sandler (1998):

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{1}{2}(\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}) \quad (\text{A.2.71})$$

$$\kappa^{A_i B_j} = \sqrt{\kappa^{A_i B_i} \kappa^{A_j B_j}} \left(\frac{\sqrt{\sigma_i \sigma_j}}{1/2(\sigma_i + \sigma_j)} \right)^3 \quad (\text{A.2.72})$$

Apéndice 3

Métodos numéricos auxiliares

Dada la complejidad matemática del modelo PC-SAFT su resolución se realizó en forma numérica y para ello se utilizaron diversos algoritmos para la solución de problemas comunes en ingeniería v.gr. la solución de sistemas de ecuaciones lineales y no lineales. En este anexo se resumen los fundamentos matemáticos de los métodos utilizados y además, se presentan los algoritmos utilizados en forma de diagramas de flujo.

A.3.1 Método de Newton-Raphson (Univariable)

El método de Newton-Raphson es una de las técnicas numéricas para resolver un problema de búsqueda de raíces $f(x)=0$ más poderosas y conocidas. Su introducción puede hacerse mediante el gráfico mostrado en la Figura A.3.1.

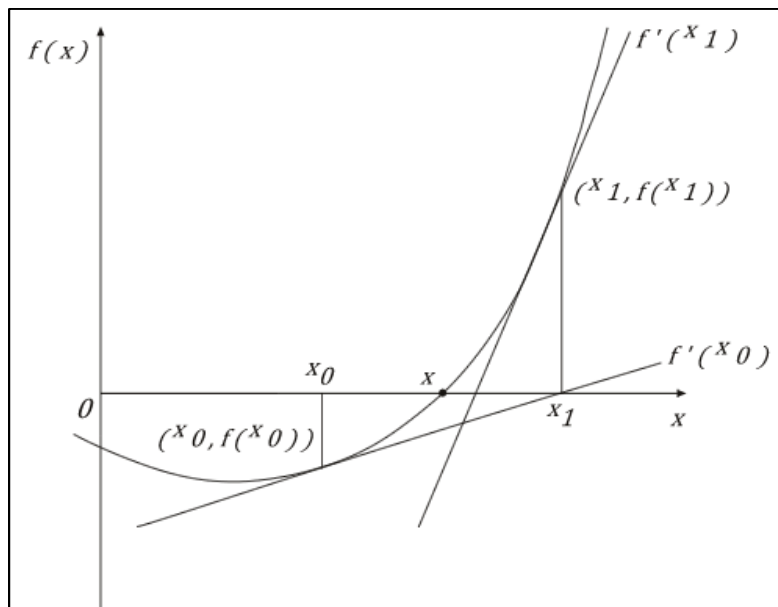


Figura A.3.1 Fundamento geométrico del método de Newton-Raphson

Se supone un valor inicial x_0 de la variable desconocida y se traza una recta tangente al punto $(x_0, f(x_0))$. A continuación, se sigue por la tangente hasta hallar el punto de intersección con el eje de las x . El punto de corte x_1 , es una nueva aproximación a la solución buscada x . Este proceso se repite, ahora comenzando con x_1 y se obtiene una nueva aproximación x_2 , y así sucesivamente. El proceso se detiene cuando la nueva aproximación sea lo suficientemente cercana al valor inicial o se haya rebasado el

número de iteraciones permitidas. A partir de la descripción anterior, puede escribirse para la pendiente de la recta tangente al punto $(x_0, f(x_0))$:

$$f'(x_0) = \frac{f(x_0)}{x_0 - x_1} \quad (\text{A.3.1})$$

Por tanto reorganizando la expresión se tiene:

$$x_0 - x_1 = \frac{f(x_0)}{f'(x_0)} \quad (\text{A.3.2})$$

Finalmente, si se despeja el valor de x_1 , se obtiene:

$$x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)} \quad (\text{A.3.3})$$

y, en general:

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \quad (\text{A.3.4})$$

La ecuación (A.3.4) es la expresión central de este método. En la Figura A.3.2 se presenta el diagrama de flujo de este algoritmo.

A.3.2 Método de Newton-Raphson (Multivariable)

Este método es una extensión del algoritmo de resolución para problemas de una variable a la resolución de sistemas de ecuaciones no lineales, su expresión central es:

$$Jh = -f \quad (\text{A.3.5})$$

Donde J es la matriz de derivadas parciales con respecto a todas las variables del problema², h es el vector incógnita y f es el vector de funciones evaluadas en cada aproximación a la solución. En esta generalización el vector incógnita h se relaciona con las aproximaciones i e $i + 1$ de la siguiente forma:

$$h_i = x_{i+1} - x_i \quad (\text{A.3.6})$$

Y por tanto:

$$x_{i+1} = h_i + x_i \quad (\text{A.3.7})$$

A continuación se presenta el diagrama de flujo para la resolución de este problema (Figura A.3.3).

² Conocida también como Matriz Jacobiana o Jacobiano

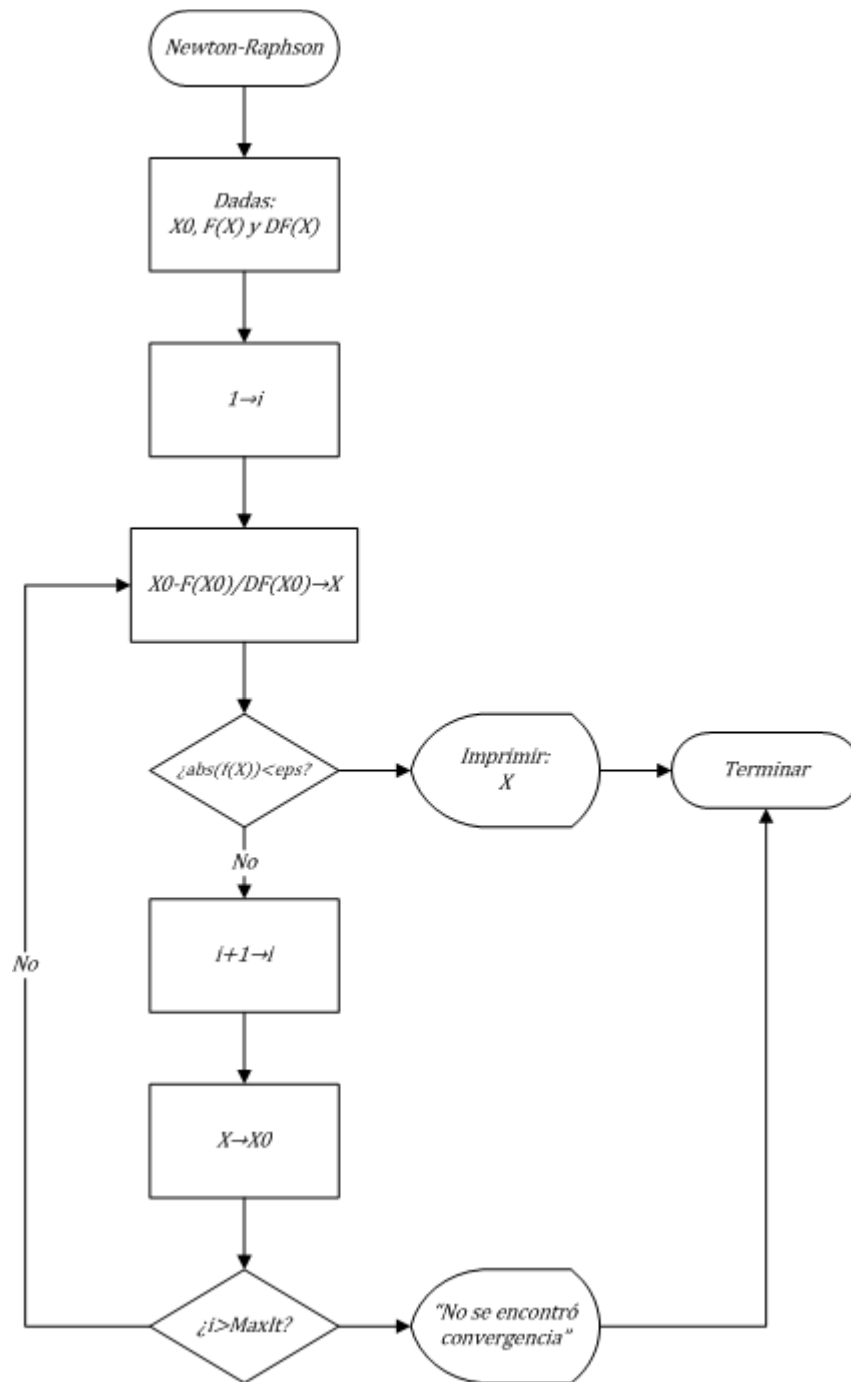


Figura A.3.2 Método de Newton-Raphson Univariable.

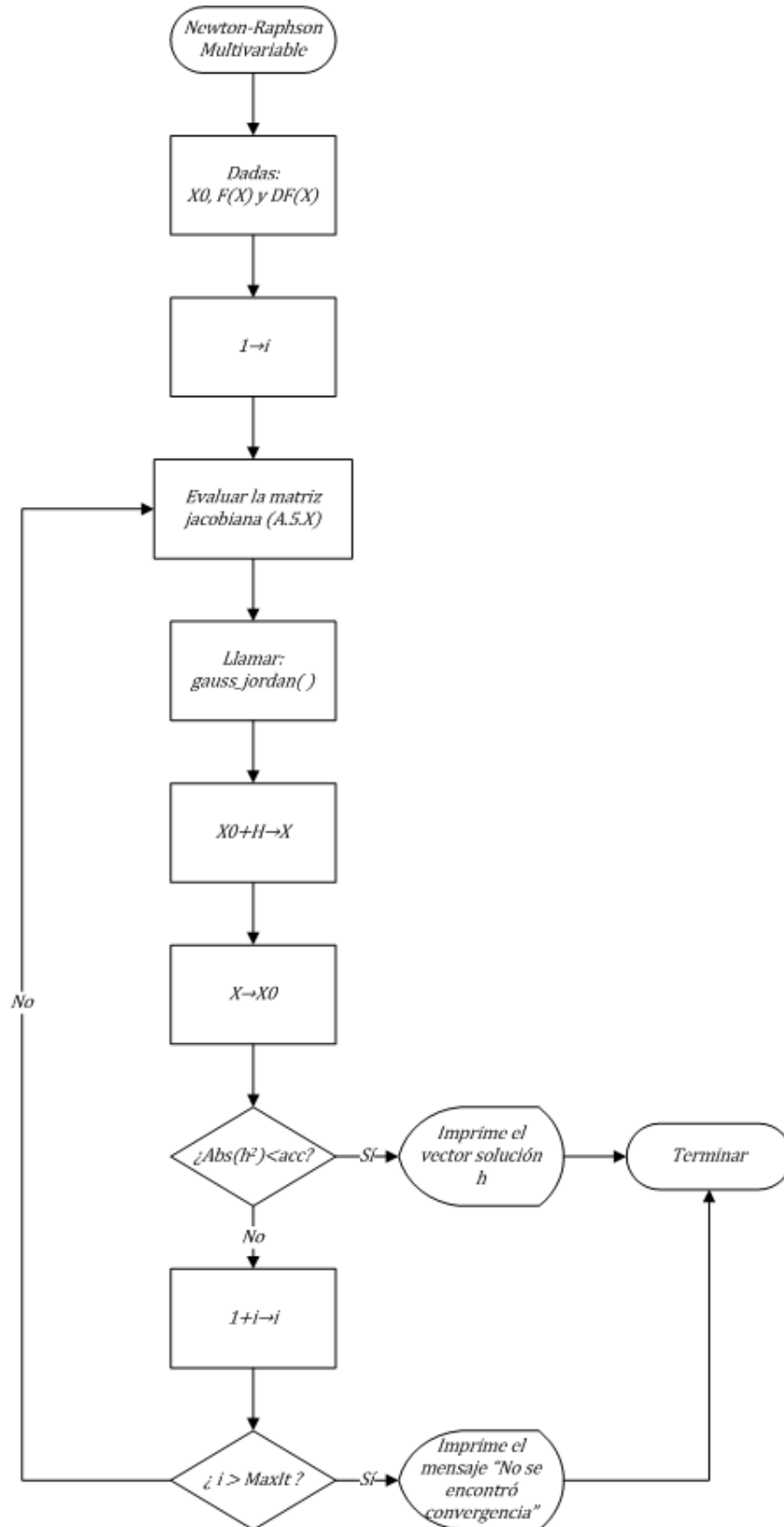


Figura A.3.3 Método de Newton-Raphson multivariable.

A.3.3 Eliminación de Gauss-Jordan con pivoteo

Este es un método de solución directa para sistemas de ecuaciones lineales y consiste en la construcción de una matriz diagonal por medio de operaciones elementales de álgebra lineal. La expresión (A.3.8) resume la esencia de este método.

$$\begin{bmatrix} a_{1,1} & \cdots & a_{1,n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n,1} & \cdots & a_{n,n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_n \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} \quad (\text{A.3.8})$$

Donde $c^T = [c_1, \dots, c_n]$ corresponde a los valores solución al problema específico. Dado que en este método se busca transformar la matriz original en una matriz tipo identidad, resulta necesario tomar algunas precauciones a fin de evitar indeterminaciones por división sobre cero, este problema se previene mediante un proceso denominado *pivoteo* durante el cual se examinan los valores de la columna de interés y se selecciona el mayor como elemento pivote. A continuación se muestra el diagrama de flujo de este algoritmo (Figura A.3.4).

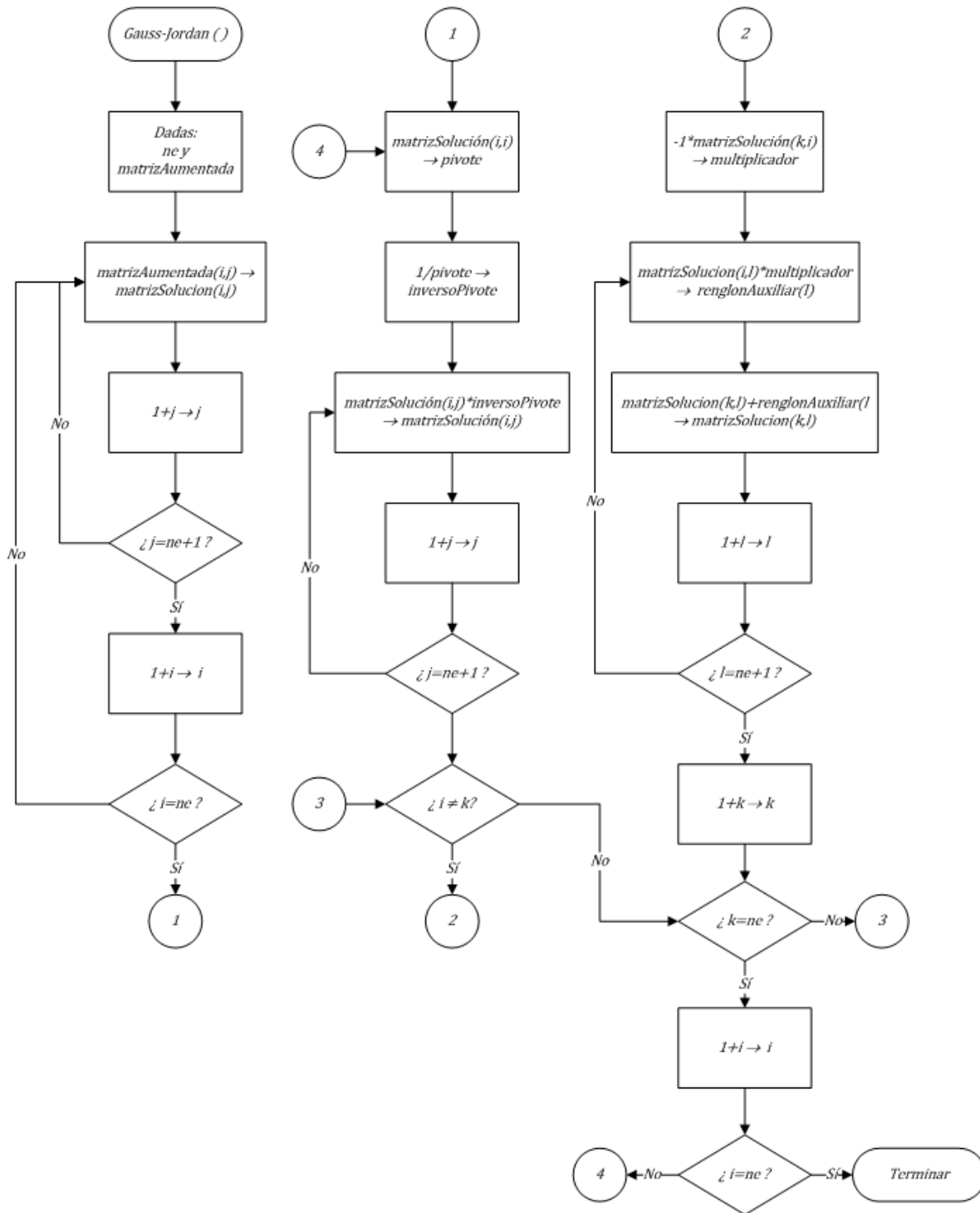


Figura A.3.4 Eliminación de Gauss-Jordan.

A.3.4 Algoritmo de Levenberg-Marquardt

El algoritmo de Levenberg-Marquardt, es una técnica iterativa que localiza el mínimo de una función multivariable que está expresada como la suma de los cuadrados de funciones no lineales. Este algoritmo puede pensarse como una combinación de los métodos de Gauss-Newton y descenso de máxima pendiente. Cuando la estimación se encuentra lejos de la solución, se comporta bajo el método de descenso de máxima pendiente: lento pero garantiza convergencia. Cuando la estimación esta cerca de la solución, se comporta bajo el método de Gauss-Newton.

La base del algoritmo LM consiste en la aproximación lineal de una función f en la vecindad de un vector de parámetros p . Para cambios pequeños de p , la expansión en series de Taylor conduce a:

$$f(p + \delta_p) \approx f(p) + \mathbf{J}\delta_p \quad (\text{A.3.9})$$

donde \mathbf{J} es la matriz Jacobiana. Dada la naturaleza iterativa del algoritmo LM, el método inicia en un vector inicial \mathbf{p}_0 y produce una serie de aproximaciones $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots$, que convergen hacia el mínimo local \mathbf{p}_m de f . Por tanto, en cada paso se requiere encontrar el valor de δ_p que minimice la cantidad:

$$\|x - f(p + \delta_p)\| \approx \|x - f(p) + \mathbf{J}\delta_p\| = \|\epsilon - \mathbf{J}\delta_p\| \quad (\text{A.3.10})$$

El valor buscado de δ_p es, entonces, la solución a un sistema lineal de mínimos cuadrados:

$$\mathbf{J}^T \mathbf{J} \delta_p = \mathbf{J}^T \epsilon \quad (\text{A.3.11})$$

El mínimo se obtiene cuando $\mathbf{J}\delta_p - \epsilon$ es ortogonal al espacio columna de \mathbf{J} .

A.3.4 Método de aceleración de Wegstein

El método de Wegstein es una variante del método de sustituciones sucesivas que obliga y acelera la convergencia en la solución de un problema $f(x) = 0$. El método consiste en modificar el esquema base del método de sustituciones sucesivas $x_k = F(x_k)$ por:

$$x_{k+1} = qx_k + (1 - q)\hat{x}_{k+1} \quad (\text{A.3.12})$$

donde $\hat{x}_{k+1} = F(x_k)$ y q es un número que puede ser constante durante todo el proceso o puede ser ajustado en cada iteración.

Referencias Bibliográficas

Adachi, Y.; Lu, B.C.; Sugie, H.; "Three parameter equations of state", Fluid Phase Equilibria, 13 (1983), 133-142

Alder, B.J.; Young, D.A.; Mark, M.A.; "Studies in molecular dynamics. X. Corrections to the augmented van der Waals theory for the square well fluids", J. Chem. Phys., 56(1972), 3013-3029

Anderko, A.; "Equation of state methods for the modeling of phase equilibria", Fluid Phase Equilibria, 61(1990), 145-225

Banaszak, M.; Chiew, Y.C.; O'Lenick, R.; Radosz, M.; "Thermodynamic perturbation theory: Lennard-Jones chains", J. Chem. Phys., 100(1994), 3803

Barker, J.A.; Henderson, D.; "Perturbation theory and equation of state for fluids. II. A successful theory of liquids", J. Chem. Phys., 47 (1967), 4714-4721

Barragán-Aroche, J.F.; "Desarrollo de rutinas de cálculo de equilibrio de fases en sistemas multicomponente con ecuaciones cúbicas de estado", Tesis de Maestría, UNAM, (1995)

Beret, J.A.; Prausnitz, J.M.; "Perturbed hard-chain theory: An equation of state for fluids containing small or large molecules" AIChE J., 26(1975), 1123-1132

Boublik, T.; "Statistical thermodynamics of non-spherical molecule fluids", Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 85 (1981), 1038-1041

Carmeretti, L.F.; Sadowsky, G.; "Modeling of aqueous electrolyte solutions with Perturbed-Chain Statistical Associated Fluid Theory", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005), 3355-3362

Carnahan N.F., Starling K.E., "Equation of state of non-attracting rigid spheres", *J. Chem. Phys.*, 51(1969), 635-636

Carnahan N.F., Starling K.E., "Intermolecular repulsions and the equation of state for fluids", *AIChE J.*, 18(1972) 1184-1189

Chapman, W.G.; Gubbins, K.E.; Joslin C.G.; Gray, C.G.; "Theory and simulation of associating liquid mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, 29(1986), 337-346

Chapman, W.G., Jackson, G.; Gubbins, K.E.; "Phase equilibria of associating fluids: Chain Molecules with multiple bonding sites", *Mol. Phys.*, 65(1988), 1057-1079

Chapman, W.G.; Gubbins, K.E.; Jackson, G.; Radosz, M.; "SAFT: Equation of state solution model for associating fluids", *Fluid Phase Equilibria*, 52(1989), 31-38

Chapman, W.G.; Gubbins, K.E.; Jackson, G.; Radosz, M.; "New Reference Equation of State for Associating Liquids", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29(1990), 1709-1721

Chen, S.S.; Kreglewski, A.; "Applications of the augmented van der Waals theory of fluids. I. Pure fluids", *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 81(1977), 1048-1052

Christoforakos, M.; Franck, E.U.; "An equation of state for binary fluid mixtures to high temperatures and high pressures", *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, 90(1986), 780-789

Cismondi, M.; Brignole, E.A.; Mollerup, J.; "Rescaling of three-parameter equations of state: PC-SAFT and SPHCT", *Fluid Phase Equilibria*, 234 (2005), 108-121

Donohue, M.D.; Prausnitz, J.M.; "Perturbed hard chain theory for fluid mixtures: Thermodynamic properties for mixtures in natural gas and petroleum technology", *AIChE J.*, 24(1978) 849-860

Flory, P. J.; "Statistical thermodynamics of liquid mixtures", *J. Amer. Chem. Soc.*, 87(1965) 1833-1838

Fuller, G.G.; "A modified Redlich-Kwong-Soave equation of state capable of representing the liquid state", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15(1976), 254-257

García, J.; Lugo, L.; Fernández, J.; "Phase Equilibria, PVT Behavior, and Critical Phenomena in Carbon Dioxide + n-Alkane Mixtures Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Approach", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43(2004), 8345-8353

Gil-Villegas, A.; Galindo, A.; Whitehead, P.J.; Mills, S.J.; Jackson, G.; Burgess, A.N.; "Statistical Associating Fluid Theory for chain molecules with attractive potentials of Variable Range", *J. Chem. Phys.*, 106(1997), 4168

Gross, J.; Sadowski, G.; "Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains", *Fluid Phase Equilibria*, 168(2000), 183-199

Gross, J.; Sadowski, G.; "Perturbed-Chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001), 1244-1260

Gross, J.; Sadowski, G.; "Application of the Perturbed-Chain SAFT equation of state to associating systems", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002), 5510-5515

Gross, J.; Sadowski, G.; "Modeling polymer systems using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory equation of state", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002), 1084-1093

Guggenheim, E.A. "Variations on the van der Waals' equation of state for high densities", *Mol. Phys.*, 9 (1965), 199-200

Harmens, A.; Knapp, H.; "Three parameter cubic equation of state for normal substances", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 19 (1980), 291-294

Heilig, M.; Franck E.U.; "Calculation of thermodynamic properties of binary fluid mixtures to high temperatures and high pressures", *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, 93(1989), 898-905

Heilig, M.; Franck E.U.; "Phase Equilibria of multicomponent fluid systems to high pressures and temperatures", *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, 94(1990), 27-35

De Hemptinne, J.C.; Mougín, P.; Barreau, A.; Ruffine, L.; Tamouza, S.; Inchekel, R.; "Application to petroleum engineering of statistical thermodynamics - based equations of state", *Oil & Gas Science and Technology*, 61(2006), 363-386

Heyen, G.; "Liquid and vapor properties from a cubic equation of state", 2nd. Int. Conf. Phase Eq. Fluid Prop. Chem. Ind., West Berlin

Huang, S.H.; Radosz, M.; "Equation of state for small, large, polydisperse and associating molecules", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29(1990), 2284-2294

Huang, S.H.; Radosz, M.; "Equation of state for small, large, polydisperse and associating molecules: Extension to Fluid Mixtures", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30(1991), 1994-2005

Ikonomou, G.D.; Donohue, M.D.; "Thermodynamics of hydrogen-bonded molecules: the Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory", *AIChE J.*, 32(1986), 1716

Jog, P.K.; Chapman, W.G.; "An algorithm for calculation of phase equilibria in polydisperse polymer solutions using the SAFT equation of state", *Macromolecules*, 35(2002), 1002-1011

Karakatsani, E.K.; Spyriouni, T.; Economou, I.G.; "Extended Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) equation of state for dipolar fluids", *AIChE J.*, 51 (2005), 2328-2342

Kim, C.H.; Vimalchand, P.; Donohue, M.D.; Sandler, S.I.; "Local composition model for chainlike molecules: a new simplified version of the Perturbed Hard Chain Theory", *AIChE J.*, 32(1986), 1726-1734

Kouskoumvekaki, I.A.; von Solms, N.; Lindvig, T.; Michelsen, M.L.; Kontogeorgis, G.M.; "Application of the Perturbed -Chain SAFT equation of state to complex polymer systems using simplified mixing rules", *Fluid Phase Equilibria* 215 (2004), 71-78

Kraska, T., Gubbins, K.E., "Phase Equilibria calculations with a modified SAFT equation of state: 1. Pure alkanes, alkanols and water", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35(1996), 4727

Kraska, T., Gubbins, K.E., "Phase Equilibria calculations with a modified SAFT equation of state: 2. Binary mixtures of alkanes, alkanols and water", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35(1996), 4727

Kubic, W.L.; "A modification of the Martin equation of state for calculating vapour-liquid equilibria", *Fluid Phase Equilibria*, 9 (1982), 79-97

Løvfall, B.T.; Berglihn, O.T.; "Implementation of the Perturbed-Chain Statistical-Association Fluid Theory model", 2004

Mansoori, G.A.; Carnahan, N.F.; Starling, K.E.; Leland, T.W.; "Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres", *J. Chem. Phys.*, 54(1971), 1523-1525

Michelsen, M.L; Hendriks, E.M; "Physical properties from association models", *Fluid Phase Equilibria*, 180 (2001), 165-174

Müller, E.A.; Gubbins, K.E.; "Molecular-based equations of state for associating fluids: A review of SAFT and related approaches", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40(2001), 2193-2211

Octavio L.M., "Numerical Aspects of the SAFT Equation of State", Master's Thesis Project, Rhode Island University, (2006)

- Pamies, J; "Bulk and interfacial properties of chain fluids. A molecular modeling approach" Ph. D. Thesis, Universitat Rovira i Virgili, (2003)
- Patel, N.C.; Teja, A.S.; "A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures", Chem. Eng. Sci., 37 (1982), 463-473
- Peng, D.Y.; Robinson, D.B.; "A new two constant equation of state", Ind. Eng. Chem. Fundam., 15(1976), 59-64
- Percus, J.K.; Yevick, G.J.; "Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates", Phys. Rev., 110 (1958), 1-13
- Prausnitz, J.M.; Lichtenthaler, R.N.; Gomes, E.; "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Third Edition, 1999
- Prigogine, I.; "The molecular theory of solutions", North-Holland Publ., Amsterdam
- Redlich, O.; Kwong, J.N.S.; "On the thermodynamic of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions" Chem. Rev., 44(1949), 233-244
- Reiss, N.R.; Frisch, H.L.; Lebowitz, J.L.L.; "Statistical mechanics of rigid spheres", J. Chem. Phys., 31 (1959), 369-380
- Schmidt, G; Wenzel, H.; "A modified van der Waals equation of state", Chem. Eng. Sci. 35(1980), 1503-1512
- Schwartzentruber, J.; Renon, H.; "Development of a new cubic equation of state for phase equilibrium calculations", Fluid Phase Equilibria, 52 (1989), 127-134
- Scott, R.L.; "Physical Chemistry. An Advanced Treatise", Vol 8A, D. Henderson ed., Academic Press., New York (1971)
- Shah, V.M.; Bienkowski, P.R.; Cochran, H.D.; "Generalized quartic equation of state for pure nonpolar fluids", AIChE J., 40(1994), 152-159
- Soave, G.; "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state", Chem. Eng. Sci., 27(1972), 1197-1203
- Solórzano-Zavala, M.; Barragán-Aroche-Aroche, F.; Bazúa, E.R.; "Comparative study of mixing rules for cubic equations of state in the prediction of multicomponent vapor-liquid equilibria", Fluid Phase Equilibria, 122 (1996), 99-116
- Spyriouni, T.; Economou, I.G.; "Evaluation of SAFT and PC-SAFT models for the description of homo- and co-polymer solution phase equilibria", Polymer, 46 (2005), 10772-10781

Stryjek, R.; Vera, J.H.; "PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures", *Can. J. Chem. Eng.*, 64 (1986a), 323-333

Stryjek, R.; Vera, J.H.; "PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state with new mixing rules for strongly non-ideal mixtures", *Can. J. Chem. Eng.*, 64 (1986b), 334-340

Thiele, E.; "Equation of state for hard spheres", *J. Chem. Phys.*, 39 (1963), 474-479

Trebble, M.A.; Bishnoi, P.R.; "Development of a new four parameter equation of state", *Fluid Phase Equilibria*, 35 (1987a), 1-18

Trebble, M.A.; Bishnoi, P.R.; "Extension of the Trebble-Bishnoi equation of state to fluid mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, 40 (1987b), 1-21

Tumakaka, F.; Sadowski, G.; "Application of the Perturbed-Chain SAFT equation of state to polar systems", *Fluid Phase Equilibria*, 217(2004), 233-239

Tumakaka, F.; Gross, J.; Sadowski, G.; "Thermodynamic modeling of complex system using PC-SAFT", *Fluid Phase Equilibria*, 228-229 (2005), 89-98

Vimalchand, P.; Donohue, M.D.; "Thermodynamics of quadrupolar molecules: the Perturbed-Anisotropic-Chain Theory", *Ind. Eng. Chem Fundam.*, 24(1985) 246

Von Solms, N.; Michelsen, M.L.; Kontogeorgis, G.M.; "Computational and physical performance of a modified PC-SAFT equation of state for highly asymmetric and associating mixtures", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42(2003), 1098-1105

Von Solms, N.; Kouskoumvekaki, I.A.; Lindvig, T.; Michelsen, M.L.; Kontogeorgis, G.M.; "Capabilities, limitations and challenges of a simplified PC-SAFT equation of state", *Fluid Phase Equilibria*, 241(2006), 344-353

Wei, Y.S.; Sadus, R.J.; "Equations of state for the calculation of fluid phase equilibria", *AIChE J.*, 46(2000), 169-196

Wertheim, M.S.; "Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical Thermodynamics", *Journal of Statistical Physics*, 1/2(1984a), 19-34

Wertheim, M.S.; "Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations", *Journal of Statistical Physics*, 1/2(1984b), 35-47

Wertheim, M.S.; "Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites", *Journal of Statistical Physics*, 42(1986a), 459-476

Wertheim, M.S.; "Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization", *Journal of Statistical Physics*, 314(1986b), 477-492

Wolbach, J. P.; Sandler, S. I.; "Using molecular orbital calculations to describe the phase behavior of cross-associating mixtures", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37(1998), 2917

Yelash, L.; Müller, M.; Paul, W.; Binder, K.; "A global investigation of phase equilibria using the Perturbed-Chain Statistical-Associating-Fluid-Theory (PC-SAFT) approach", 2005

Yu, J.M; Lu, B.C.; "A three parameter cubic equation of state for asymmetric mixture density calculation", *Fluid Phase Equilibria*, 34 (1987), 1-19