



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

"ANALISIS DE LA IMPORTANCIA DE LA
REGLA DE MEZCLADO PARA LAS
ECUACIONES DE ESTADO"

T E S I S

Que para obtener el título de
INGENIERO QUIMICO
P r e s e n t a n
RENE BAÑARES ALCANTARA
DAVID JUAREZ ROMERO

MEXICO, D. F.

1980

M-19084



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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	PROF.	FRANCISCO JOSE BARNES DE CASTRO
VOCAL	"	ERNESTO ZELLER EPSEN
SECRETARIO	"	ANDONI GARRITZ RUIZ
1er. SUPLENTE	"	ARMANDO MANJARREZ MORENO
2o. SUPLENTE	"	CARITINO MORENO PADILLA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: FACULTAD DE QUIMICA.

C S C.

I M P.

SUSTENTANTES: RENE BAÑARES ALCANTARA

DAVID JUAREZ ROMERO

ASESOR DEL

TEMA: FRANCISCO JOSE BARNES DE CASTRO

Agradecemos primordialmente a nuestros padres el haber hecho posible nuestra carrera, y en particular esta tesis.

Agradecemos a nuestros asesores, Dr. Enrique Bazúa por iniciar y mantener nuestras inquietudes en el campo de la Termodinámica, Dr. Francisco Barnés por su hábil dirección y al Dr. Manuel Guerrero por sus oportunos consejos.

Agradecemos también a nuestros sinodales por su apoyo y valiosas opiniones sobre esta tesis.

Por último agradecemos al personal del Centro de Servicios de Cómputo (CSC) y al departamento de Termodinámica del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), así como a todas las personas involucradas en este trabajo.

INDICE

I INTRODUCCION

II ANTECEDENTES

Formas alternativas para el cálculo del equilibrio entre fases

Ecuaciones de estado

1. Ecuación Virial
2. Ecuaciones empíricas de varias constantes
3. Ecuaciones semiempíricas tipo Van der Waals

Reglas de mezclado

Coefficientes de interacción en una ecuación de estado

III DESARROLLO DE MODELOS

Metodología

Modelos utilizados

1. Ecuaciones de estado utilizadas
 - 1.1 Características de la ecuación de Soave
 - 1.2 Características de la ecuación de Peng & Robinson
2. Reglas de mezclado utilizadas
 - 2.1 Regla de mezclado propuesta por Chueh y Prausnitz
 - 2.2 Regla de mezclado propuesta por Bazúa

2.3 Regla de mezclado propuesta por Barnés

IV ANALISIS DE RESULTADOS

Datos utilizados

Selección de la regla de mezclado

Selección de la ecuación de estado

Resultados del modelo con dos variables

Tablas de resultados

V CONCLUSIONES

VI APENDICES

1. Evaluación de funciones termodinámicas a partir de ecuaciones de estado.

2. Condiciones de equilibrio físico

3. Métodos matemáticos utilizados en el cálculo del equilibrio líquido-vapor

3.1 Cálculo del equilibrio líquido-vapor

3.1.1 Métodos que iteran sobre una sola variable

a) Método de Newton-Raphson

b) Método de Regula Falsi

c) Método de Lagrange

3.1.2 Métodos que iteran sobre varias variables

a) Método de Newton-Raphson

b) Métodos Quasi-Newton

Conclusión

4. Procedimientos de optimización.

4.1 Métodos usados

4.1.1 Métodos de una sola variable usados

4.1.2 Métodos multivariados usados

4.2 Funciones objetivo

4.2.1 Cálculo de la presión de saturación

4.2.2 Cálculo de las constantes de equilibrio

4.2.3 Funciones que operan en la región de dos fases

4.2.4 Cálculo de la volatilidad relativa

I INTRODUCCION.

En un pasado no muy distante existía la absoluta necesidad de construir plantas piloto a fin de obtener datos confiables para el diseño y operación de plantas industriales. En años recientes, gracias al desarrollo experimentado por la computación, ha sido posible utilizar modelos matemáticos que en muchos casos permiten prescindir de estas plantas, logrando así reducir los costos y el tiempo de diseño y mejorar la operación.

En toda planta industrial existe la necesidad de separar una mezcla en sus componentes. Esta separación puede presentarse en la purificación de materias primas, en la eliminación de subproductos de la reacción o en ambos. El capital invertido en procesos de separación es tal que la industria química tiene un gran interés en el diseño óptimo de estos equipos.

Existen tres propiedades de una mezcla particularmente importantes para este tipo de procesos, éstas son los valores de la constante de equilibrio (K), la entalpía (H), y la densidad (ρ). Las correlaciones utilizadas para calcular su valor están basadas en las propiedades de las especies químicas individuales, y, a fin de obtener un modelo más exacto, también en datos adicionales de mezcla, de donde se obtienen los parámetros de interacción binaria, que pueden ser uno o más para cada par de especies presen-

tes. Este tipo de parámetros son básicos para la correlación de las constantes de equilibrio.

Para la predicción de propiedades termodinámicas y del equilibrio entre fases se ha encontrado conveniente -- usar una ecuación de estado en combinación con las relaciones termodinámicas apropiadas y las reglas de mezclado necesarias.

En este trabajo se estudiarán diferentes reglas de mezclado y se pondrá en evidencia la ventaja de perfeccionar estas reglas a fin de obtener mejores resultados en el cálculo del equilibrio líquido-vapor.

II ANTECEDENTES.

FORMAS ALTERNATIVAS PARA EL CALCULO DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES.

Los métodos para la obtención del equilibrio entre - fases pueden ser divididos en dos grupos:

- Métodos gráficos
- Métodos analíticos

Los métodos gráficos se basan en nomogramas que indican los valores ideales de la constante de equilibrio (K) basados en la temperatura o en la presión.

Para tomar en cuenta la dependencia en la composición se consideran dos alternativas:

- a) Búsqueda de una presión de convergencia que caracterice el estado real del sistema en el límite de presión máxima, tratando a una mezcla multicomponente como una mezcla binaria ficticia (14).
- b) Obtención de un punto de ebullición promedio que se calcula a partir de la composición del sistema.

Los métodos analíticos se basan en el criterio termodinámico de equilibrio entre fases

$$f_{iV} = f_{iL}$$

Para cada fase la fugacidad puede expresarse de manera diferente, para la fase vapor se define el coeficiente

de fugacidad (ϕ_i) como

$$f_{iv} = y_i \phi_{iv} P$$

El coeficiente de fugacidad para la fase líquida puede ser escrito como tal o mediante el coeficiente de actividad

$$f_{il} = x_i \phi_{il} P$$

$$f_{il} = x_i \gamma_i f_i^o$$

f_i^o es la fugacidad en el estado estándar para el componente i .

Dependiendo del método de evaluación de la fugacidad estos métodos se pueden basar en

- a) Contribución de grupos. Considera la estructura molecular de los componentes involucrados y a partir de grupos funcionales genera los parámetros de la mezcla.
- b) Coeficiente de actividad. Se aplica principalmente a compuestos polares y directamente al cálculo de la fugacidad de la fase líquida, por lo cual requiere de otro modelo para la fase vapor. Este método fue propuesto por Chao y Seader (6) y ha sido estudiado por Prausnitz, Eckert y O'Connell (21).
- c) Ecuaciones de Estado. En principio usar una ecuación

ción de estado para la fase líquida y vapor tiene varias ventajas: no necesita especificar f_x^o , la continuidad en el punto crítico está asegurada y las propiedades termodinámicas pueden ser derivadas por el mismo modelo. Probablemente el avance más grande en ecuaciones de estado es el esfuerzo realizado en aplicar estas ecuaciones a mezclas con componentes polares. (8)

ECUACIONES DE ESTADO.

La ecuación de estado expresa una relación entre las variables de estado de un fluido homogéneo, en forma tal que una propiedad quede dependiente de las otras, la forma más usual presenta a la presión en términos de la temperatura y el volumen. Debe satisfacer los siguientes criterios de estabilidad termodinámica en el punto crítico

$$\left(\frac{dP}{dV} \right)_{T_c} = 0$$

$$\left(\frac{d^2P}{dV^2} \right)_{T_c} = 0$$

Toda ecuación de estado se debe reducir a la ley -- del gas ideal cuando la presión tiende a cero.

Barnés y Flores (7) hacen notar las características que debe reunir una ecuación de estado :

- exactitud (límite de tolerancia).
- simplicidad (fácil de obtener las propiedades termodinámicas y que tenga reglas de mezclado)
- generalidad (parámetros calculables a partir de propiedades macroscópicas)

Dependiendo de su fundamento teórico, las ecuaciones de estado se pueden agrupar en

1. Ecuaciones viriales.
2. Ecuaciones empíricas.
3. Ecuaciones semiempíricas.

1. Ecuación virial.

Fue propuesta originalmente por Kammerlingh Onnes en 1901 y obtiene el factor de compresibilidad (Z) de un gas como una serie de potencias en función de la densidad. A composición constante los coeficientes de la serie son exclusivamente función de la temperatura

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{1}{RT} \left[A + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \right]$$

Esta ecuación tiene una sólida base en mecánica estadística y sus coeficientes pueden ser obtenidos a partir de funciones relacionadas con los potenciales intermoleculares (1).

Para propósitos de ingeniería, su uso es práctico sólo cuando se tiene una convergencia rápida, esto es, cuando no se requieren más de dos o tres términos para poder aproximar la serie. Esto sólo ocurre para gases a moderadas presiones.

Para sistemas no polares los coeficientes se pueden obtener a partir de correlaciones basadas en la teoría de estados correspondientes como son la de Pitzer y Curl para el segundo coeficiente virial y la de Chueh y Prausnitz para el tercer coeficiente.

Estos coeficientes han sido correlacionados en una forma empírica por Tsonopoulos (25); para compuestos polares es necesario conocer el momento dipolar y otros parámetros de energía (17).

La mayor desventaja de la ecuación virial es que para densidades mayores al 50% de la densidad crítica tiene poca exactitud. Por lo tanto no es recomendable para densidades mayores al 75% de la crítica.

2. Ecuaciones empíricas de varias constantes.

Benedict, Webb y Rubin propusieron en 1940 una ecuación de estado con ocho parámetros ajustables

$$Z = 1 + \frac{1}{V} \left(B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{C_0}{RT^3} \right) + \frac{1}{V^2} \left(b - \frac{a}{RT} \right) + \frac{\alpha a}{V^2 RT} + \frac{c}{V^2 RT^3} \left(1 + \frac{V}{V^2} \right) \exp \left(-\frac{V}{V^2} \right)$$

estos parámetros se generalizaron (26) y se pueden calcular a partir de las constantes críticas de las sustancias.

Esta ecuación es válida para densidades hasta 1.8 veces la densidad crítica y a bajas temperaturas el parámetro C_0 es una función de la temperatura.

La ecuación BWR es recomendable con sus reglas de mezclado originales en la predicción de las constantes de equilibrio en sistemas parafínicos y olefínicos. La extensión a otros sistemas o a la región crítica requiere de constantes de interacción que, dada la complejidad de la ecuación, son difíciles de determinar (27). Por otra parte existe el problema de que para la ecuación no existe un conjunto de constantes que represente adecuadamente la presión de vapor y el comportamiento PVT de las fases líquida

y gaseosa para una sustancia pura.

Una de las generalizaciones más exitosas para esta ecuación es la propuesta por Lee y Kesler (16) que utiliza la correlación de Pitzer. Se ha empleado para calcular -- las condiciones de equilibrio para mezclas asimétricas (19) y el cálculo de volúmenes molares parciales.

Starling propuso en 1971 una ecuación con once parámetros ajustables (22) los cuales fueron posteriormente generalizados a semejanza de la primera ecuación. La ecuación propuesta es

$$\begin{aligned} z = & 1 + \frac{1}{\sigma} \left(B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{C_0}{RT^3} + \frac{D_0}{RT^4} - \frac{E_0}{RT^5} \right) \\ & + \frac{1}{\sigma^2} \left(b - \frac{a}{RT} - \frac{d}{RT^2} \right) + \frac{\alpha}{\sigma^5} \left(\frac{a}{RT} - \frac{d}{RT^2} \right) \\ & + \frac{c}{\sigma^2 RT^3} \left(1 + \frac{1}{\sigma^2} \right) \exp \left(-\frac{1}{\sigma^2} \right) \end{aligned}$$

esta ecuación funciona a temperaturas tan bajas como $T_r=0.3$ y densidades tan altas como tres veces la densidad crítica, predice muy exactamente la densidad de la fase líquida.

La limitación más importante de este tipo de ecuaciones es el elevado tiempo de cálculo requerido además de la falta de soporte teórico, el cual es muy útil en la asignación de las reglas de mezclado, como se verá más adelante.

3. Ecuaciones semiempíricas tipo Van der Waals.

Las ecuaciones de estado semiempíricas generalmente expresan la presión como la suma de dos términos, presión de repulsión P_r y la presión de atracción P_a

$$P = P_r + P_a$$

En este caso el factor de compresibilidad estará dado por la suma de dos términos, uno que representa la contribución de esferas rígidas no interactivas y otro que representa el efecto de la energía potencial originada por las fuerzas moleculares (1).

Van der Waals propuso en 1873 la primera ecuación de estado para gases reales, la cual considera dos factores - de tipo molecular que causan la desviación de la idealidad, el tamaño molecular (b) y las fuerzas de atracción (a)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

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

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

Ambas consideraciones permiten predecir la existencia de dos fases y sus condiciones de equilibrio.

Su modificación más importante ha sido la propuesta por Redlich y Kwong en 1949

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

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_c^{5/2}}{P_c}$$

$$b = \frac{\Omega_b RT_c}{P_c}$$

En donde

$$\Omega_a = [(9)(2^{\frac{1}{3}} - 1)]^{-1} = 0.4274802327$$

$$\Omega_b = \frac{2^{\frac{1}{3}} - 1}{3} = 0.086640350$$

A su vez, esta ecuación ha sido modificada por diversos autores, entre ellos, Wilson (29), Barnés y King (30), Soave (31), etc. Una descripción de esta última modificación se encuentra en el capítulo de Desarrollo de Modelos.

REGLAS DE MEZCLADO.

Para predecir las propiedades de una mezcla es necesario contar con reglas de mezclado que establezcan la dependencia de las constantes empíricas de una ecuación de estado con respecto a la composición.

Frecuentemente tales reglas de mezclado no se pueden establecer de una manera confiable a menos de que se disponga de datos experimentales de la mezcla en estudio. Entre más constantes tiene una ecuación de estado, se requiere de un número mayor de reglas de mezclado (una para cada constante).

De todas las ecuaciones previamente mencionadas, la ecuación virial es la que se puede más fácilmente extender a mezclas. La ventaja fundamental de esta ecuación es que relaciona directamente la fugacidad con las fuerzas intermoleculares. Su desventaja práctica es que se conoce poco sobre estas fuerzas, por lo que sólo se puede aplicar a presiones moderadas y a componentes no polares.

La dependencia en la composición para todos los coeficientes viriales está dada por una generalización de la derivación basada en principios de mecánica estadística usada para obtener la ecuación virial para gases puros.

El significado físico del segundo coeficiente virial se relaciona con la desviación del comportamiento ideal

resultante de las interacciones entre dos moléculas. En una mezcla hay muchos tipos de interacciones entre dos moléculas y para cada tipo existe un segundo coeficiente virial que depende del potencial intermolecular de las moléculas involucradas. Para una mezcla dada, estos coeficientes sólo dependen de la temperatura, y, ya que sólo toman en cuenta interacciones entre dos moléculas, se puede demostrar rigurosamente que el segundo coeficiente virial de una mezcla es una función cuadrática de las fracciones mol y_k

$$B_M = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$$

Dado que el tercer coeficiente virial se relaciona con las interacciones existentes entre tres moléculas, se puede concluir en igual forma que

$$C_M = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k C_{ijk}$$

Debido a que la ecuación virial es una expansión en series en función de la densidad, a altas presiones o a altas densidades se hace necesario usar ecuaciones de estado empíricas o correlaciones generalizadas como las basadas en la teoría de los estados correspondientes, las cuales, a diferencia de la ecuación virial que sigue un desarrollo estrictamente teórico, no se puede aplicar a mezclas sin hacer uso de reglas de mezclado arbitrarias.

En estas condiciones, una regla de mezclado que es

buena para un sistema puede no serlo para otro, por lo que las reglas de mezclado contienen uno o dos parámetros ajustables que se determinan a partir de los datos de la mezcla estudiada.

La dependencia respecto a la composición de los parámetros de una ecuación se tiene que suponer, y esta suposición no puede estar basada en razones termodinámicas, sino en razones de tipo molecular.

Si un parámetro Y se interpreta como proporcional al tamaño de las moléculas y si además se supone que las moléculas son esféricas, entonces podemos promediar respecto a los diámetros moleculares, o bien respecto a los volúmenes moleculares, obteniendo respectivamente las siguientes reglas de mezclado

$$Y_M^{\frac{1}{3}} = \sum_i y_i Y_i^{\frac{1}{3}}$$

$$Y_M = \sum_i y_i Y_i$$

siendo la última expresión matemáticamente más sencilla. A densidades moderadas, y cuando las moléculas no son muy diferentes en tamaño, la regla de mezclado para un parámetro dependiente del tamaño molecular no afecta significativamente los resultados.

Si un parámetro Q es proporcional a la fuerza de atracción entre dos moléculas vecinas podemos promediar respecto a todos los pares de moléculas, obteniendo un

resultado similar al segundo parámetro de la ecuación vi-
rial

$$Q_M = \sum_i \sum_j y_i y_j Q_{ij}$$

en donde Q_{ij} es una medida de la fuerza de atracción en-
tre las moléculas i y j , y, a falta de una medida experi-
mental, se obtiene a partir de los valores de Q_i y Q_j .
Los conocimientos actuales sobre física molecular no son
suficientes para proporcionar un método confiable en la
predicción de las propiedades de una mezcla usando sola-
mente las propiedades de los componentes puros, aunque -
ya se han propuesto modelos de este tipo (18).

Se puede suponer una relación del tipo

$$Q_{ij} = \frac{1}{2} (Q_i + Q_j)$$

Guggenheim llama a la anterior una "suposición ingenua",
y la regla anterior es una consecuencia directa de la --
ley de Amagat (o de la regla de Lewis) (20).

Berthelot propuso de una manera completamente empíri-
ca una media geométrica

$$Q_{ij} = (Q_i Q_j)^{\frac{1}{2}}$$

esta relación fue adoptada por Van der Waals y sus segui-
dores y es usada extensamente, siendo válida cuando el -
sistema está formado por moléculas similares con poten-
ciales de ionización parecidos. London demostró poste--

riormente que bajo ciertas circunstancias existe una justificación teórica para la media geométrica. Ya que las energías de interacción se encuentran asociadas con la temperatura crítica, es común encontrar esta regla de -- mezclado aplicada a $T_{c_{ij}}$

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{\frac{1}{2}}$$

la media geométrica para la temperatura crítica es un límite superior para sistemas asimétricos (mezclas cuyos componentes difieren apreciablemente en tamaño), para este tipo de mezclas se puede usar la siguiente relación propuesta por Chueh y Prausnitz (5)

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij})$$

donde la constante binaria k_{ij} representa la desviación -- respecto a la media geométrica y se obtiene a partir de datos experimentales para la mezcla (20).

Dependiendo de la selección del parámetro Q_{ij} el -- parámetro total de mezcla Q_M asumirá diferentes formas, debido a que generalmente algunos términos se pueden simplificar, de esta manera si

$$Q_{ij} = \frac{1}{2} (Q_i + Q_j) \text{ entonces } Q_M = \sum_j y_j Q_j$$

$$\text{si } Q_{ij} = (Q_i Q_j)^{\frac{1}{2}} \text{ entonces } Q_M = \left(\sum_j y_j Q_j^{\frac{1}{2}} \right)^2$$

al introducir un parámetro de interacción binaria L_{ij}

$$\text{si } Q_{ij} = L_{ij}^* \frac{1}{2} (Q_i + Q_j) \text{ entonces } Q_M = \sum_i \sum_j y_i y_j L_{ij}^* \frac{1}{2} (Q_i + Q_j)$$

$$\text{y si } Q_{ij} = L_{ij}^{**} (Q_i Q_j)^{\frac{1}{2}} \text{ entonces } Q_M = \sum_i \sum_j y_i y_j L_{ij}^{**} (Q_i Q_j)^{\frac{1}{2}}$$

En algunos casos es conveniente seleccionar una regla de mezclado cúbica

$$Q_M = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k Q_{ijk}$$

obteniéndose los siguientes resultados

$$\text{con } Q_{ijk} = \frac{1}{3} (Q_i + Q_j + Q_k) \quad Q_M = \sum_j y_j Q_j$$

$$\text{y con } Q_{ijk} = (Q_i Q_j Q_k) \quad Q_M = \left(\sum_j y_j Q_j^{\frac{1}{3}} \right)^3$$

Generalizando, para una regla de mezclado de orden

n

$$Q_M = \sum_i \cdots \sum_n y_i \cdots y_n Q_{i \cdots n}$$

$$\text{y } Q_{i \cdots n} = \frac{1}{n} \sum_x Q_x \quad \text{se obtiene } Q_M = \sum_j y_j Q_j$$

$$\text{y si } Q_{i \cdots n} = \prod Q_i^{\frac{1}{n}} \quad Q_M = \left(\sum_j y_j Q_j^{\frac{1}{n}} \right)^n \quad (24)$$

La suposición de que una mezcla de varias sustancias puede ser representada por un pseudocomponente y que, por lo tanto, los parámetros de la ecuación se pueden obtener a partir de los parámetros de los componentes que intervienen en la mezcla, es una de las principales limitaciones que tiene el desarrollo de ecuaciones de estado para mezclas, ya que se ha observado no es correcta para mezclas consistentes de moléculas muy diferentes en tamaño, forma y estructura (3). El desarrollo futuro de ecuaciones de estado para mezclas tiene que partir de un modelo que considere las características particulares de la mezcla.

En el caso del parámetro a/b (llamado parámetro de energía y utilizado en ecuaciones de estado cúbicas), se ha encontrado que las desviaciones que existen al predecirse con una regla de mezclado lineal están relacionadas estrechamente con la energía libre de Gibbs en exceso a presión infinita g_{∞}^E , por lo que ésta depende de la regla de la regla de mezclado seleccionada o, alternativamente, a partir de una expresión que se haya encontrado apropiada para g_{∞}^E es posible proponer una regla de mezclado (28) (g_{∞}^E se define en el Apéndice 2).

Utilizando la dependencia de la energía libre de Gibbs en exceso respecto a la composición, propuesta por la expansión de Redlich-Kister se propuso para el parámetro a_j la siguiente regla

$$a_{12} = a_{21} = (a_1 a_2)^{\frac{1}{2}} [c_1 + c_2 (x_1 - x_2) + c_3 (x_1 - x_2)^2 + \dots]$$

obteniéndose muy buenos resultados (4).

COEFICIENTES DE INTERACCION EN UNA ECUACION DE ESTADO.

Las constantes de interacción (δ_{ij}) que aparecen en una regla de mezclado son producto de la no idealidad del gas y son necesarias para representar la influencia de las fuerzas intermoleculares cuando el modelo termodinámico es incapaz de predecir con la exactitud requerida las propiedades de una mezcla.

Para obtener estos coeficientes es necesario contar con datos experimentales de la mezcla, aunque se han tratado de obtener a partir de parámetros moleculares del componente puro (18).

Estas constantes de interacción binaria no son necesarias en el cálculo del equilibrio de mezclas de hidrocarburos saturados excepto para metano, que es muy volátil, y para mezclas de pseudocomponentes (11,13), pero son necesarias para mezclas asimétricas, o mezclas con diferencias -- significativas en su volatilidad.

Otra de las aplicaciones de estos parámetros es la predicción del equilibrio líquido-líquido que, según se reporta (11), no sería factible predecir sin incluirlas.

Es posible predecir las propiedades de una mezcla -- multicomponente a partir de constantes binarias, pues existen reglas de mezclado que sólo involucran datos de interacción binaria.

Se ha considerado que el coeficiente binario ajustable

es independiente de la temperatura, presión, densidad y composición (11); sin embargo se obtienen mejores resultados - si las condiciones a las cuales el parámetro de interacción es usado se aproximan a las condiciones de los datos utilizados en la determinación de las constantes. Si se prevén grandes cambios de temperatura o de presión, sería aconsejable establecer los parámetros de interacción como funciones de la temperatura o de la presión (27).

Los coeficientes de interacción son en general positivos y muy pequeños (de 0 a 0.25 aproximadamente) y su valor aumenta a medida que se tiene mayor diferencia en tamaño y complejidad. Para mezclas de hidrocarburos con ácido sulfhídrico son menores que para mezclas que contienen dióxido de carbono. Para mezclas de hidrocarburos e hidrógeno así como para la mezcla nitrógeno-dióxido de carbono, el coeficiente es negativo (32).

Se han llevado a cabo esfuerzos en el sentido de encontrar una relación entre el parámetro de interacción y -- una variable característica de los componentes, observando por ejemplo la funcionalidad del primero para mezclas de -- metano e hidrocarburos respecto a la densidad (o peso molecular) de éstos (9,13). Sin embargo, para series binarias de hidrocarburos y compuestos tales como dióxido de -- carbono y ácido sulfhídrico, no se ha encontrado una correlación entre dicho coeficiente y un parámetro característico del hidrocarburo (número de átomos de carbono, factor

acéntrico, peso molecular o constantes críticas (11)). Grabosky los ha tratado de generalizar en función de la diferencia de los parámetros de solubilidad.(10).

Las similitudes entre el dióxido de carbono y el ácido sulfhídrico se deben a que el débil momento dipolar del H_2S es equivalente al débil momento cuadrupolar del CO_2 . En estos casos, las propiedades críticas tienen valores bajos, provocando que su curva de presión de vapor no abarque todo el rango de temperaturas usadas en procesos de separación. El nitrógeno, por ejemplo, se encuentra en un estado moderadamente supercrítico a las temperaturas normales de operación de una refinería. Esto ocasiona que los compuestos antes mencionados se encuentren formando parte de una mezcla líquida con hidrocarburos a condiciones a las cuales serían gases si se encontrasen como componentes puros. La no idealidad del dióxido de carbono es tan marcada que en ocasiones forma azeótropos. Sólo en el caso de mezclas con una baja concentración de hidrocarburos el dióxido de carbono exhibe un comportamiento cercano al ideal (15).

Se han utilizado dos formas para obtener los parámetros de la mezcla. Una de ellas consiste en suponer a la mezcla como un pseudocomponente para el cual se obtienen -- sus propiedades críticas y su factor acéntrico; esto, por medio de reglas de mezclado como proponen Chueh y Prausnitz (5), substituyéndose posteriormente en los parámetros de la ecuación generalizados de acuerdo al principio de los estados

correspondientes. Este metodo es recomendable para ecuaciones multiparamétricas debido a que se utilizan un menor número de reglas de mezclado (12,19).

Para obtener las propiedades pseudocríticas la secuencia a seguir es la siguiente

$$\bar{v}_{c,ij}^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{2} (\bar{v}_{c,i}^{\frac{1}{3}} + \bar{v}_{c,j}^{\frac{1}{3}})$$

$$\bar{T}_{c,ij} = (\bar{T}_{c,i} \cdot \bar{T}_{c,j})^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij})$$

$$\bar{v}_{cM} = \sum_i \sum_j x_i x_j \bar{v}_{c,ij}$$

$$\bar{T}_{cM} = \sum_i \sum_j x_i x_j \bar{T}_{c,ij}$$

$$\bar{w}_M = \sum_i x_i w_i$$

$$\bar{z}_{cM} = 0.2905 - 0.085 \bar{w}_M$$

$$\bar{P}_{cM} = \frac{\bar{z}_{cM} \bar{R} \bar{T}_{cM}}{\bar{v}_{cM}}$$

La otra alternativa es ajustar los parámetros de la ecuación de estado directamente. Esto se logra por medio de reglas de mezclado como las utilizadas en esta tesis. Debido a su importancia en la aplicación para ecuaciones cúbicas, se le dedica a este tópico un inciso especial bajo el nombre de reglas de mezclado.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) Barnés J.F. y Bazúa E.: Primer Coloquio de Fisicoquímica de Fluidos, IMP (1977).
- (2) Balzhiser R.E., Samuels M.R. y Eliassen J.D.: "Termodinámica Química para Ingenieros", Prentice-Hall, México (1974).
- (3) Bazúa E.: Primer Coloquio de Fisicoquímica de Fluidos, IMP (1977).
- (4) Bazúa E.: Segundo Coloquio de Fisicoquímica de Fluidos, IMP (1978).
- (5) Chueh P.L. y Prausnitz J.M.: Ind. Eng. Chem. Fundam., 6, 4: 493 (1967).
- (6) Chao K.C. y Seider J.D.: AIChE J., 7: 598 (1961).
- (7) Flores J.L. y Barnés E.J.: Revista IMIQ, 17, 11-12: 30 (1976).
- (8) Fredenslund, Rasmussen y Michelsen M.L.: Symposium of Distillation, the AIChE 87th National Meeting, Boston agosto (1979).

- (9) Firoozabadi A., Kerim Y. y Katz D.L.: Can. J. of Chem. Eng., 56, oct.: 610 (1978).
- (10) Graboski M.S. y Daubert T.E.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17, 4: 448 (1978).
- (11) Huron J.M., Dufuor G.N. y Vidal J.: Fluid Phase Equil. 1: 247 (1977/1978).
- (12) Joffe J.: Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 4: 298 (1976).
- (13) Katz D.L.: J. of Petr. Tech.
- (14) Lenoir J.M. y White G.A.: Pet. Ref., 37, 3: 1973 (1958).
- (15) Lenoir J.M.: Hydrocarbon Process., 46, 1: 191 (1967).
- (16) Lee B.J. y Kesler M.G.: AIChE J., 19: 349 (1973).
- (17) Lin H.H. y Stiel L.I.: Can. J. of Chem. Eng., 55, oct: 597 (1977).
- (18) Pesuit D.R.: Ind. Eng. Chem. Fundam., 17, 4: 235 (1978).
- (19) Plöcker U., Knapp H. y Prausnitz J.M.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17, 3: 324 (1978).

- (20) Prausnitz J.M.: "Molecular Thermodynamics of Fluid - Phase Equilibria", Prentice-Hall, USA (1968).
- (21) Prausnitz J.M., Eckert C.A., Orye R.V. y O'Connell - J.P.: "Computer Calculations for Multicomponent vapor -liquid Equilibria", Prentice-Hall, USA (1967).
- (22) Starling F.K.: Hydrocarbon Process., 50, 3: 102(1971).
- (23) Smith J.M. y Van Ness H.C.: "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", McGraw-Hill, USA (1975).
- (24) Reid R.C., Prausnitz J.M. y Sherwood T.K.: "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill, USA (1977).
- (25) Tsionopoulos G.: AIChE J., 20, 2: 263 (1974).
- (26) Yamada T.: AIChE J., 19, 2: 268 (1973).
- (27) Zudkevitch D. y Joffe S.: AIChE J., 16, 1: 112 (1970).
- (28) Huron J.M. y Vidal S.: Fluid Phase Equil, aceptado en mayo (1979).

- (29) Wilson G.M.: Adv. Cryog. Eng., 9: 168 (1964), 11: 392 (1966).
- (30) Barnés F.J.: Tesis doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de California, Berkeley (1973).
- (31) Soave G.: Chem. Eng. Sci., 27: 1197 (1972).
- (32) Grabosky M.S. y Daubert T.E.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 18, 2: 300 (1979).

III DESARROLLO DE MODELOS.

El problema termodinámico del equilibrio entre fases consiste en encontrar una manera apropiada de representar un conjunto de datos en la forma más simple, comprensible y exacta posible (15).

En el diseño de un modelo sería deseable involucrar toda la física molecular, y si fuera posible, todas las -- propiedades de transporte. Desgraciadamente, se tienen -- que utilizar coeficientes en un modelo debido a que el desarrollo actual de la parte teórica sólo da una idea de la función fundamental. Es siempre conveniente poder dar una interpretación física de estos coeficientes si es que existe.

METODOLOGIA.

El primer paso de este estudio consistió en una búsqueda bibliográfica de las reglas de mezclado aplicables a ecuaciones de estado, comparándose con otras reglas de mezclado propuestas por nuestros asesores y que aun no habían sido probadas.

Para el fin de comparación se reunieron datos que -- cumplieran los siguientes requisitos:

- fueran mezclas no ideales (CO_2 -hidrocarburos)
- fueran confiables (exactos)
- se contara con varias isoterms para el mismo sistema.

Con este objeto se desarrolló un programa de cálculo de equilibrio líquido-vapor usando la ecuación de estado - propuesta por Soave, debido a que esta ecuación se encuentra entre las más confiables, según comentan Barnés y Bazzúa (1) y confirman Grabosky y Daubert (10).

Las incógnitas a resolver en este cálculo se encontraron mediante el planteo de un sistema de ecuaciones propuesto por Fusell y Yanosik (6), el cual se resolvió utilizando el método de Broyden (apéndice 3). Con este algoritmo se obtuvieron un mayor número de puntos de convergencia que con otros métodos aplicados con anterioridad.

Habiendo seleccionado este algoritmo se ensayaron diversas funciones objetivo de las cuales, la que involucra a la volatilidad relativa (α), resultó ser la más conve-

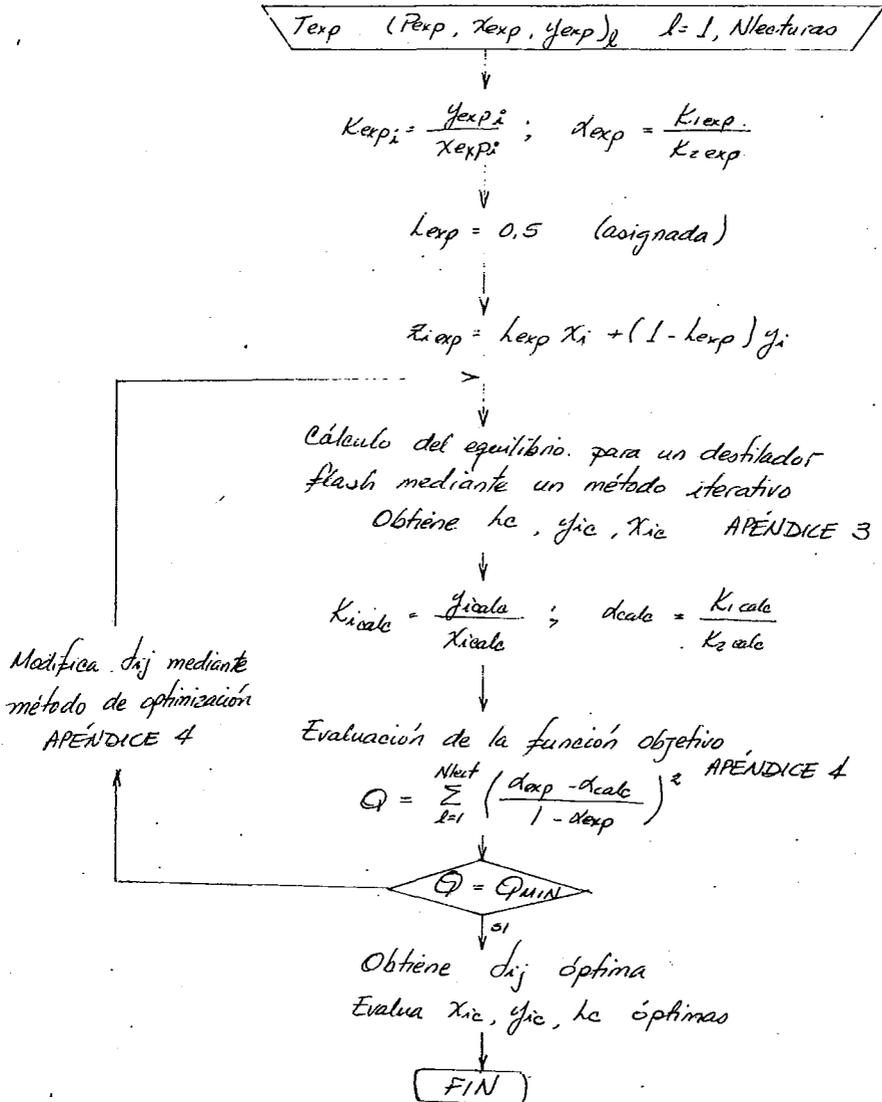
niente para la obtención del parámetro de interacción aplicado a equilibrio físico en procesos de separación (Figura III.1)

Con los elementos antes descritos se obtuvieron resultados que se usaron para calcular la desviación respecto a los valores experimentales y se observó la tendencia que dicho error presentaba al variar la composición, ésto con el objeto de evaluar la conveniencia de usar un segundo parámetro de ajuste.

Otro estudio importante consistió en la observación de la dependencia del parámetro de interacción respecto a la temperatura. En base al error en cada regla y su variación respecto a la temperatura y la composición se seleccionó la mejor regla de mezclado.

Posteriormente la regla de mezclado óptima se probó con la ecuación de estado de Peng y Robinson, siendo en esta ocasión los criterios de comparación de ecuaciones de estado la variación del error medio de los puntos de una isoterma y la variación del parámetro de interacción, ambos con respecto a la temperatura.

Figura III.1 Diagrama de flujo del cálculo del cálculo del parámetro de interacción (δ_{ij}) usado en las reglas de mezclado.



MODELOS UTILIZADOS.

1. Ecuaciones de estado utilizadas.

A continuación se presenta la forma de obtener los parámetros de las ecuaciones de Soave y Peng & Robinson.

Ecuación de
SOAVE

$$P = \frac{RT}{\sigma - b} - \frac{a(T)}{\sigma(\sigma + b)}$$

$$z^3 + z^2 + z(A - B - B^2) - AB = 0$$

Ecuación de
PENG & ROBINSON

$$P = \frac{RT}{\sigma - b} - \frac{a(T)}{\sigma(\sigma + b) + b(\sigma - b)}$$

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

Para
ambas
ecuaciones

$$z = \frac{PV}{RT}$$

$$A = \frac{aP}{R^2T^2}$$

$$B = \frac{bP}{RT}$$

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

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

$$a = a_c * \gamma'(T_r, \omega)$$

$$\gamma' = 1 + \mu(1 - T_r^{\frac{1}{2}})$$

$$\Omega_a = 0.42747 ; \Omega_b = 0.08664$$

$$z_c = \frac{1}{3}$$

$$\mu_i = 0.48 + 1.574 \omega_i - 0.174 \omega_i^2$$

$$\ln \frac{f}{P} = z - 1 - \ln(z - B) - \frac{A}{B} \ln \frac{(z + B)}{z}$$

$$\Omega_a = 0.45724 ; \Omega_b = 0.07780$$

$$z_c = 0.307$$

$$\mu_i = 0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2$$

$$\ln \frac{f}{P} = z - 1 - \ln(z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left(\frac{z + 2.4142B}{z - 2.4142B} \right)$$

1.1 Características de la ecuación de Soave.(16).

El término a es considerado dependiente de la temperatura, además el autor utiliza el factor acéntrico como un tercer parámetro de ajuste.

Esta ecuación está diseñada para reproducir en una forma exacta la presión de vapor para sustancias no polares, y ha sido utilizada para predecir propiedades volumétricas de hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos con no hidrocarburos (11), Otra de las aplicaciones que se le han dado consiste en predecir las propiedades volumétricas de fracciones del petróleo (3) usando parámetros de compresibilidad críticos.

Las limitaciones de la ecuación de Soave son las siguientes:(1)

- (1) Presenta desviaciones apreciables cerca de la isoterma crítica, ya que esta isoterma no es función del factor acéntrico como lo predice la función ϕ^A ; en la vecindad del punto crítico la isoterma es de quinto orden aproximadamente y no de tercer orden como lo predice la ecuación, y para la mayoría de las sustancias la compresibilidad crítica es menor o igual a 0.29 y no un tercio como lo predice la ecuación.
- (2) También presenta gran desviación en el cálculo de las densidades de la fase líquida, en particular cerca del punto crítico, lo cual se debe a que para sistemas

densos el volumen libre es mayor que el predicho por la ecuación (debido a que ocurren traslapes entre los volúmenes de las moléculas) y a que cerca del punto triple el efecto de las fuerzas de repulsión es más importante que el de las fuerzas de atracción.

- (3) La ecuación predice una discontinuidad simple para el calor específico a volumen constante (C_v) cuando cruza una curva de coexistencia, lo cual se observa en el cálculo de un fluido real a volúmenes lejanos al crítico, pero cerca de éste la discontinuidad crece hasta llegar a infinito cuando el volumen es igual al crítico.

1.2 Características de la ecuación de Peng & Robinson.

Esta ecuación (13) fue desarrollada para tener buenos resultados en la presión de vapor y con tal fin se trataron de ajustar desde el punto de ebullición normal hasta el punto crítico de varias sustancias. Predice densidades del líquido saturado que son altas a bajas temperaturas y bajas a altas temperaturas en comparación con datos experimentales. Tiene un buen comportamiento en la zona retrógrada y ha sido utilizada para cálculos en la región de tres fases. Otra de las aplicaciones que ha tenido es la caracterización de propiedades de yacimientos conteniendo pseudocomponentes (7,14,16).

Conclusión.

Estas dos ecuaciones son sencillas y bastante utilizadas en la obtención de propiedades termodinámicas, y operan en regiones similares. A altas presiones y temperaturas el término de atracción se hace despreciable, presentando una gran desviación respecto a los datos experimentales.

Una discusión acerca de la selección de las ecuaciones cúbicas fue hecha por Martin (14) en la cual se comparan las ecuaciones de Soave, Peng & Robinson y Redlich & Kwong.

2. Reglas de mezclado utilizadas.

El objetivo de este estudio no incluye proponer reglas de mezclado para el parámetro b (covolumen), debido a que se ha encontrado que la regla de mezclado que mejor lo representa para mezclas es una regla lineal con respecto a la composición, dado que está relacionado con el diámetro molecular, como se mencionó en el capítulo de Reglas de Mezclado

$$b_M = \sum_k b_k \kappa_k$$

Algunos autores han propuesto adicionar una constante ajustable para el término b_{ij} (5,18). Vidal hace notar que esta constante siempre puede sustituirse por el uso de otra constante de corrección sobre el término a_{ij} . Esta última opción fué la que se consideró más conveniente.

2.1 Regla de mezclado propuesta por Chueh y Prausnitz (4).

$$a_M = \sum_k \sum_j \kappa_k \kappa_j a_{kj}$$

a_{ij} se obtiene según propuso Zudkevitch y Joffe (16)

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} (1 - \delta_{ij})$$

Esta regla ha sido muy utilizada en combinación con ecuaciones de estado cúbicas. δ_{ij} es el coeficiente de interacción que corrige la media geométrica.

2.2 Regla de mezclado propuesta por Bazúa (2).

Al término (a/b) se le conoce como el parámetro de energía, y el uso de una regla de mezclado para él ha sido propuesto para mezclas de sustancias polares (18)

$$a_m = \left(\frac{a}{b}\right)_m b_m$$

$$\left(\frac{a}{b}\right)_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{a}{b}\right)_{ij}$$

$$\left(\frac{a}{b}\right)_{ij} = 0.5 \left[\left(\frac{a}{b}\right)_i + \left(\frac{a}{b}\right)_j \right] (1 - \delta_{ij})$$

Vidal y Huron (9,18) han encontrado que el término de corrección está relacionado con la energía en exceso a presión infinita.

2.3 Regla de mezclado propuesta por Bernés.

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$$

$$a_{ij} = \frac{\rho a}{\rho b} b_{ij} R T_{c,ij} \gamma_{ij}$$

$$\gamma_{ij}^{\frac{1}{2}} = 1 + K_{ij} \left(1 - \left(\frac{T}{T_{c,ij}} \right)^{\frac{1}{2}} \right)$$

$$K_{ij} = 0.480 + 1.574 \omega_{ij} - 0.176 \omega_{ij}^2$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j)$$

$$T_{c,ij} = (T_{c,i} \cdot T_{c,j})^{\frac{1}{2}} (1 - \delta_{ij})$$

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} (\omega_i + \omega_j)$$

Para obtener estas reglas Barnés parte de la reglas de mezclado teóricas del segundo coeficiente virial (8).

Como segunda parte del trabajo se propuso una correlación según la expansión de Redlich-Kister en función de la composición

$$\delta_{ij} = C_{1ij} + C_{2ij} (\chi_i - \chi_j)$$

$$C_{2ij} = -C_{2ji}$$

Para obtener la fugacidad se requiere de una ecuación generalizada en función de las reglas de mezclado. Para la ecuación de estado de Soave ésta está dada por

$$\ln \frac{f_k}{\chi_k P} = \frac{1}{b_m} \frac{d(nb_m)}{dn_k} (z - 1) - \ln (z - B) \\ + \frac{A}{B} \left[\frac{1}{b_m} \frac{d(nb_m)}{dn_k} - \frac{1}{na} \frac{d(n^2a)}{dn_k} \right] \ln \left(1 + \frac{B}{z} \right)$$

Para cada regla de mezclado las derivadas están dadas por :

- considerando δ_{ij} constante

$$1) \frac{1}{n} \frac{d(n^2 a_m)}{dn_k} = z \sum \chi_i a_{ik}$$

$$2) \frac{1}{n} \frac{d(n^2 a_m)}{dn_k} = z b_m \sum \chi_i \left(\frac{a}{b} \right)_{ik} + \left(\frac{a}{b} \right)_m (b_k - b_m)$$

$$3) \frac{1}{n} \frac{d(n^2 a_m)}{dn_k} = z \sum \chi_i \left[a_{ki} + \chi_k \left(\frac{d(n a_{ki})}{dn_k} - a_{ki} \right) \right]$$

- considerando b_{ij} función de la composición

$$1) \frac{1}{n} \frac{d(n^2 a_m)}{d n_k} = 2 \sum x_i [a_{ik} + x_k (a_i a_k)^{\frac{1}{2}} (1 - c_{1k_i} - c_{2k_i}) - a_{ki}]$$

$$2) \frac{1}{n} \frac{d(n^2 a_m)}{d n_k} = 2 b_m \sum x_i \left\{ \left(\frac{a}{b}\right)_{ki} + x_k \left[0.5 \left(\left(\frac{a}{b}\right)_i + \left(\frac{a}{b}\right)_k \right) * \right. \right. \\ \left. \left. * (1 - c_{1k_i} - c_{2k_i}) - \left(\frac{a}{b}\right)_{ki} \right] \right\} + \\ + \left(\frac{a}{b}\right)_m [b_k - b_m]$$

$$3) \frac{1}{n} \frac{d(n^2 a_m)}{d n_k} = 4.93396 b_{ij} R \left\{ (T_{ei} \cdot T_{ej})^{\frac{1}{2}} (1 - c_{1k_i} - c_{2k_i}) * \right. \\ \left. * \left[s_{ki} - M_{kj} \left(s' \frac{T}{T_{kj}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] - \right. \\ \left. - M_{kj} \left(s' T T_{ej} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}$$

BIBLIOGRAFIA.

- (1) Barnés J.F. y Bazúa E.: Primer Coloquio de Fisicoquímica de Fluidos, I.M.P. (1977).
- (2) Bazúa E.R.: Comunicación personal, abril (1980)
- (3) Buthod P., Pérez N. y Thompson R.: The Oil and Gas --- Journal, Nov 27:61 (1978).
- (4) Chueh P.L. y Prausnitz J.M.: Ind. Eng. Chem. Fundam., 6,4: 493 (1967).
- (5) Evelin K.A., Moore R.G. y Heideman R.A.: Ind. Eng. --- Chem. Process Des. Dev., 15,3: 423 (1976).
- (6) Fusell D.D. y Yanosik J.L.: SPE J., junio: 773 (1978).
- (7) Firoozabadi A., Kerim Y. y Katz D.L.: Can. J. of Chem. Eng., 56, oct.: 610 (1978).
- (8) Flores J .L. y Barnés F.J.: Revista IMIQ, 17, 11-12: 30 (1976).
- (9) Huron J.M., Vidal J., Fluid Phase Equil, aceptado en mayo (1979).

- (10) Graboski M.S. y Daubert T.E.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 17, 4: 448 (1978).
- (11) Martin J.J.: Ind. Eng. Chem. Fundam., 16, 2: 81 (1979)
- (12) Peng D.Y., Robinson D.B. y Bishnoi P.R., 16, 2 (1975).
- (13) Peng D.Y., Robinson D.B.: Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 1: 59 (1976).
- (14) Peng D.Y., Robinson D.B.: Can. J. of Chem. Eng., 54: 595 (1976).
- (15) Renon H.: "Qualities of Models of representation of - Fluid Phase Equilibria: Flexibility and Significance" Ecole des Mines, Paris (1977).
- (16) Robinson D.B. ; Peng D.Y. y NG H.J.: Hydrocarbon --- Process., 58, 9: 269 (1979).
- (17) Soave G.: Chem. Eng. Sci., 27: 1197 (1972).
- (18) Vidal J.: Chem. Eng. Sci., 33:787 (1978).
- (19) Zudkevitch D. y Joffe J.: AIChE J., 16, 1: 112 (1970).

IV ANALISIS DE RESULTADOS.

DATOS UTILIZADOS

Los datos experimentales seleccionados para evaluar los modelos antes descritos fueron los siguientes:

Sistema	Rango de temperatura (°F)		Referencia
$C_3H_8-CO_2$	-20.00	20.00	(1)
$C_3H_8-CO_2$	40.00	160.00	(2)
$C_4H_{10}-CO_2$	-49.30	50.00	(3)
$C_4H_{10}-CO_2$	100.00	280.00	(4)
$IC_4H_{10}-CO_2$	100.00	220.00	(5)
$C_2H_5OH-H_2O$	303.15	363.15	(6)

Los errores experimentales y las incertidumbres en cada sistema se ilustran a continuación

Sistema(C_3H_8 - CO_2) (1)

Composición:	C_3H_8 (99.99 mol%)	CO_2 (99.995 mol%)
Temperatura	$\pm 0.2^\circ F$	
Presión	$\pm 0.53\%$	
Análisis	± 0.3 mol%	

Sistema(C_3H_8 - CO_2) (2)

Composición	C_3H_8 (99.90 mol%)	CO_2 (99.95 mol%)
Temperatura	$\pm 0.02^\circ F$	
Presión	± 0.3 psi	

Sistema(C_4H_{10} - CO_2) (3)

Composición	C_4H_{10} (99.99 mol%)	CO_2 (99.95 mol%)
Temperatura	$\pm 0.1^\circ F$	
Presión	± 3.0 psi	
Análisis	± 0.3 mol%	

Sistema(C_4H_{10} - CO_2) (4)

Composición	C_4H_{10} (99.99 mol%)	CO_2 (99.90 mol%)
Temperatura	$\pm 0.1^\circ F$	
Presión	± 0.2 psia	
Análisis	± 0.2 mol%	

Sistema($iC_4H_{10}-CO_2$) (5)

Composición: iC_4H_{10} (99.99 mol%) CO_2 (99.99 mol%)

Temperatura $\pm 0.1^\circ F$

Presión ± 0.2 psi

Análisis ± 0.3 mol%

Sistema($EtOH-H_2O$)

Composición: $EtOH$ (99.99 mol%) H_2O (99.99 mol%)

Temperatura $\pm 0.001^\circ K$

Presión ± 0.02 pa

Análisis ± 0.05 mol%

SELECCION DE LA REGLA DE MEZCLADO.

Para seleccionar una regla de mezclado se hicieron las siguientes comparaciones para una misma ecuación de estado.

- (1) Error total promedio de la función objetivo para cada isoterma (Apéndice 4).
- (2) Tendencia del error individual para cada composición.
- (3) Tendencia del coeficiente de interacción óptimo con respecto a la temperatura.
- (4) Magnitud de la variación de dicho coeficiente respecto a la temperatura.

En las páginas siguientes se presentan los resultados obtenidos. La regla de Bazúa presentó una tendencia respecto a la temperatura y a la composición, lo cual es poco conveniente porque hace suponer que se requiere de más de un coeficiente de ajuste, aunque mejoró bastante con dos constantes, no superó a las otras reglas de mezclado.

La regla de Prausnitz no presentó una tendencia clara con respecto a la composición. Al igual que la regla de Barnés, su error promedio y su tendencia con la temperatura fueron menores que en el caso anterior.

La regla de Barnés resultó ser similar a la propuesta por Prausnitz, aunque con errores levemente menores y una menor dependencia del coeficiente respecto a la temperatura. Esto último es conveniente debido a que un valor

medio de la constante binaria de ajuste podría representar en una forma más exacta a varias isotermas.

Por lo anterior se seleccionó a la regla de mezclado propuesta por Barnés.

SELECCION DE LA ECUACION DE ESTADO.

Habiendo seleccionado a la mejor regla de mezclado, se aplicó a la ecuación de estado de Peng & Robinson. Los resultados así obtenidos se analizaron según los mismos criterios utilizados en la selección de la regla de mezclado. - Estos resultados indicaron que, aunque ambas ecuaciones presentan en promedio los mismos errores, la ecuación de Soave resultó más conveniente para los sistemas hidrocarburo-óxido de carbono, mientras que la ecuación de Peng & Robinson predice más apropiadamente al sistema etanol-agua.

RESULTADOS DEL MODELO CON DOS VARIABLES.

Para este modelo se eliminaron los datos que presentaron un buen ajuste usando un solo coeficiente, pues en cálculos de ingeniería no se requiere mayor precisión.

La conveniencia de usar el segundo parámetro (ver Apendice 4, métodos de optimización de varias variables) fue más notable en el caso del sistema etanol-agua donde, además de haberse obtenido errores mucho menores que al ajustar una sola variable, los parámetros presentaron una clara tendencia respecto a la temperatura.

En el caso del isobutano también se encontró una notable disminución de error, aunque un segundo parámetro no presentó una notable dependencia respecto a la temperatura. Esto quizás se deba a que para una sola constante presentó un comportamiento lineal, y al obtener los dos parámetros que representa a todas las isoterms para este sistema, se obtuvo un error muy similar al obtenido con un solo coeficiente y los parámetros óptimos fueron aproximadamente iguales a las medias geométricas de las constantes de cada isoterma.

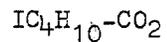
A continuación se presentan los resultados obtenidos, en primer lugar se tiene el modelo de una sola variable para las tres reglas de mezclado utilizadas (Prausnitz, Bazúa, Barnés), en estas tablas se muestra el error de la función objetivo obtenido en cada regla, utilizando dos ecuaciones de estado (Soave, Peng & Robinson), estas tablas también contienen un análisis del parámetro de interacción para observar su variación con respecto a la temperatura.

Habiendo seleccionado la mejor regla de mezclado (Barnés) se obtuvieron los coeficientes para el modelo de dos variables. Estos resultados aparecen en la segunda parte de estas tabla, mostrando los errores obtenidos al ajustar el parámetro en función de la composición ($\delta_{ij} = C_{1ij} + C_{2ij}(x_1 - x_2)$), además se muestra un análisis estadístico para cada parámetro.

RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL SISTEMA
IC₄H₁₀-CO₂

T·F	SOAVE			Ecuación			PENG & ROBINSON		
	Regla de mezclado								
	PRAUSNITZ	BAZUA	BARNES	PRAUSNITZ	BAZUA	BARNES			
	Parámetro de interacción optimo (δ_{ij})			Parámetro de interacción optimo (δ_{ij})					
100	0.12931	0.12808	0.14129	0.12252	0.10027	0.14616			
160	0.17028	0.15312	0.15937	0.16285	0.1447	0.16494			
220	0.17653	0.17884	0.17119	0.17884	0.17398	0.17745			
ANALISIS DE LOS PARAMETROS									
Media	0.15871	0.15335	0.15728	0.15474	0.13967	0.16285			
Desviación Std.	0.02094	0.02072	0.01229	0.023697	0.03031	0.01285			
Varianza	0.00044	0.00043	0.00015	0.00056	0.00092	0.00016			
Máximo	0.17653	0.17884	0.17119	0.17884	0.17398	0.17745			
Mínimo	0.12931	0.12808	0.14129	0.12252	0.10027	0.14616			
Max-Min	0.04722	0.05076	0.02990	0.05632	0.07371	0.03129			

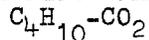
RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL SISTEMA



Ecuación

T°F	SCAVE			FENG & ROBINSON		
	Regla de mezclado			Regla de mezclado		
	PRAUSNITZ	BAZUA	BARNES	PRAUSNITZ	BAZUA	BARNES
	Error en la función objetivo(Q)			Error en la función objetivo(Q)		
100	0.002	0.051	0.002	0.001	0.047	0.001
160	0.003	0.132	0.003	0.005	0.159	0.005
220	0.014	0.004	0.004	0.014	0.007	0.002

RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL SISTEMA



Ecuación

SOAVE

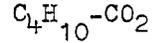
PENG & ROBINSON

T·F	Regla de mezclado			Regla de mezclado		
	PRAUSNITZ	BAZUA	BARNES	PRAUSNITZ	BAZUA	BARNES
	Parámetro de interacción óptimo(δ_{ij})			Parámetro de interacción óptimo(δ_{ij})		
-49.3	0.15729	0.12669	0.17189	0.15729	0.12947	0.17884
1.1	0.14129	0.12252	0.15729	0.13921	0.12113	0.16285
50.0	0.13295	0.22348	0.14825	0.23156	0.11209	0.15520
100.0	0.13295	0.09749	no convg.	0.13017	0.10305	0.15172
160.0	0.14964	0.13156	0.15033	0.14964	0.11696	0.15868
220.0	0.17745	0.13295	0.15937	0.16076	0.12461	0.16076
280.0	0.17119	0.13017	0.15729	0.16772	0.12669	0.15937

ANALISIS DE LOS PARAMETROS

Media	0.15182	0.12212	0.15740	0.14805	0.11914	0.16106
Desviación Std.	0.01643	0.01179	0.007611	0.01366	0.00854	0.00801
Varianza	0.00027	0.00014	0.00006	0.00019	0.00007	0.00006
Máximo	0.17745	0.13295	0.17189	0.16772	0.12947	0.17884
Mínimo	0.13295	0.09749	0.14825	0.13017	0.10305	0.15172
Max-Min	0.0445	0.03546	0.02364	0.03755	0.02642	0.02712

RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL SISTEMA



Ecuación

T·F	SCAVE			PENG & ROBINSON		
	Regla de mezclado			Regla de mezclado		
	PRAUSNITZ	BAZUA	BARNES	PRAUSNITZ	BARZUA	BARNES
	Error en la función objetivo(Q)			Error en la función objetivo(Q)		
49.3	0.001	0.079	0.001	0.001	0.08	0.001
1:1	0.022	0.064	0.022	0.018	0.073	0.018
50.0	0.005	0.05	0.005	0.003	0.062	0.003
100.0	2.0E-05	0.001	no convg.	1.0E-05	0.001	1.0E-05
160.0	3.0E-06	0.072	3.0E-06	1.0E-05	0.074	1.0E-05
220.0	3.0E-06	2.0E-04	4.0E-06	1.0E-05	3.0E-04	1.0E-05
280.0	0.053	0.022	0.079	0.011	0.008	0.012

RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL SISTEMA
C₃H₈-CO₂

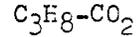
Ecuación

T·F	SOAVE			PENG & ROBINSON		
	Regla de mezclado			Regla de mezclado		
	PRAUSNITZ	BAZUA	BARNES	PRAUSNITZ	BAZUA	BARNES
	Parámetro de interacción óptimo (δ_{ij})			Parámetro de interacción óptimo (δ_{ij})		
-20	0.11904	0.13851	0.11696	0.12600	0.14129	0.12669
20	0.13156	0.12113	0.12113	0.13573	0.12113	0.13047
40	0.09471	0.12252	0.09679	0.09749	0.11209	0.09123
70	0.13851	0.12461	0.12113	0.13504	0.12461	0.12669
100	0.15937	0.10792	0.13256	0.15172	0.17745	0.13573
130	0.17884	0.14269	0.14269	0.17328	0.13295	0.14616
160	0.17884	0.17676	0.15937	0.15659	0.15659	0.15659

ANALISIS DE LOS PARAMETROS

Media	0.14298	0.13861	0.12709	0.14259	0.13802	0.13046
Desviación						
Std.	0.02902	0.02612	0.02150	0.02606	0.02095	0.01899
Varianza	0.00084	0.00068	0.00034	0.00068	0.00044	0.00036
Máximo	0.17884	0.17884	0.15937	0.17884	0.15659	0.15659
Mínimo	0.09471	0.10792	0.09679	0.09749	0.11209	0.09123
Max-Min	0.08413	0.07092	0.06258	0.08135	0.04450	0.06536

RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL SISTEMA



Ecuación

T °F	SOAVE			PENG & ROBINSON		
	Regla de mezclado			Regla de mezclado		
	PRAUSNITZ	BAZUA	BARNES	PRAUSNITZ	BAZUA	BARNES
	Error en la función objetivo(Q)			Error en la función objetivo(Q)		
-20	2.0E-04	0.076	2.0E-04	3.0E-04	2.0E+11	3.0E-04
20	9.0E-05	0.004	9.0E-05	7.0E-05	2.10	7.0E-05
40	5.0E-04	0.002	6.0E-04	0.002	0.003	0.033
70	7.0E-05	0.005	7.0E-05	2.0E-04	0.007	2.0E-04
100	2.0E-04	0.009	2.0E-04	2.0E-04	0.010	2.0E-04
130	2.0E-04	0.011	2.0E-04	4.0E-04	0.018	4.0E-04
160	0.004	0.006	6.0E-04	0.003	0.009	0.001

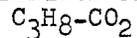
RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL SISTEMA
IC₄H₈-CO₂

Ecuación seleccionada	SOAVE		
Regla de mezclado	BARNES		
T·F	Parametro de interacción óptimos (C _{1ij} , C _{2ij})		Error en la función objetivo
100	0.14670	-0.001414	9.9E-04
160	0.15950	+0.009524	7.39E-04
220	0.17420	-0.017081	4.50E-04

ANALISIS DE LOS PARAMETROS

Media	0.16013	-0.002990
Desviación Std.	0.011236	0.0109180
Varianza	0.000130	0.0001200
Máximo	0.174200	0.0095240
Mínimo	0.1467	-0.017081
Max-Min	0.0275	0.0266050

RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL SISTEMA



Ecuación seleccionada PENG & ROBINSON

Regla de mezclado BARNES

T·F	Parámetros de interacción óptimos		Error en la función objetivo(Q)
20	0.12020	+0.002356	1.99E-04
40	0.09441	-0.001647	6.11E-04
70	0.11819	-0.002945	5.27E-05
100	0.12950	-0.005238	1.26E-04
130	0.14210	-0.010310	2.03E-05
160	0.17370	-0.038230	5.41E-05

ANALISIS DE LOS PARAMETROS

Media	0.12968	-0.009325
Desviación Std.	0.02435	0.134740
Varianza	0.00059	0.000180
Máximo	0.17370	0.002356
Mínimo	0.09441	-0.038230
Max-Min	0.07929	0.040586

RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL SISTEMA

ETOH-H₂O

Ecuación seleccionada

PENG & ROBINSON

Regla de mezclado

BARNES

T*F	Parametros de interacción óptimos (C _{11j} , C _{21j})		Error en la funcion objetivo
303.15	0.02893	0.020000	0.05822
323.15	0.03059	0.009412	0.06790
343.15	0.03185	0.010490	0.02786
363.15	0.03508	0.010602	0.01570

ANALISIS DE LOS PARAMETROS

Media	0.03161	0.012626
Desviación Std.	0.002254	0.004283
Varianza	0.000005	0.000018
Máximo	0.03508	0.020000
Mínimo	0.02893	0.009412
Max-Min	0.00607	0.010588

Los parámetros del sistema isobutano-dioxido de carbono se ajustaron para que pudieran representar todas las isotermas. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Ecuación seleccionada SOAVE
 Regla de mezclado BARNES

T·F	Ajuste con dos parámetros(0.1540,-0.0247) Error en la función objetivo(Q)	Ajuste con un parámetro(0.1527) Error en la función objetivo(Q)
100	0.00803	0.0092
160	0.00570	0.00418
220	0.01415	0.01577

BIBLIOGRAFIA.

- (1) Hamam S.E.F. y Lu B.C.Y.: J. Chem. Eng. Data, 21, 2: 200 (1976).
- (2) Reamer H.H., Sage B.H. y Lacey W.N.: ind. Eng. Chem., 43, 11: 2515 (1951).
- (3) Kalra H., Krishnan T.R. y Robinson D.B.: J. Chem. -- Eng. Data, 21, 2: 222 (1976).
- (4) Olds R.H., Reamer H.H., Sage B.H. y Lacey W.N.: Ind. Eng. Chem., 41, 3: 475 (1949).
- (5) Besserer G.J. y Robinson D.B.: J. Chem. Eng. Data, -- 18, 3: 298 (1973).
- (6) Pemberton R.C. y Mash C.J.: J. Chem. Thermodynamics, 10: 867 (1978).

V CONCLUSIONES.

La regla de mezclado propuesta por Barnés resultó ligeramente superior a la regla propuesta por Prausnitz.

La ecuación de Soave resultó más conveniente para sistemas de hidrocarburos con CO_2 , mientras que la ecuación de Peng y Robinson es mejor para el sistema etanol- H_2O .

Por último, el uso de un segundo parámetro de ajuste en las reglas de mezclado es muy conveniente para el sistema etanol-agua. En los otros casos estudiados la mejora no es tan notable. Por lo tanto un ajuste multivariable es conveniente para compuestos polares, debido a que la expansión de Redlich-Kister utilizada sirve también para correlacionar los coeficientes de actividad usados para representar soluciones de compuestos polares.

VI APENDICES.

APENDICE 1.

EVALUACION DE FUNCIONES TERMODINAMICAS A

PARTIR DE ECUACIONES DE ESTADO.

Las ventajas que presentan las ecuaciones de estado en el cálculo de propiedades termodinámicas sobre otros métodos son las siguientes:

- se utiliza el mismo procedimiento tanto para el cálculo de propiedades de mezclas como para el de componentes puros, ya sea para la fase gaseosa como para la líquida.
- no es necesaria información adicional para el cálculo de fugacidades gaseosas o líquidas.
- para el cálculo de entalpías y entropías sólo es necesaria, además de la ecuación de estado, la información del calor específico ideal ($C_{p,i}^{ideal}$) para los componentes de la mezcla.
- la ecuación de estado contiene implícitamente la información del C_p de gases reales o líquidos y de calores de mezclado.
- para incluir los casos de cálculos en reactores químicos basta con añadir la información de la entalpías y entropías de formación (h_f°) y (s_f°). (2)

A continuación se presentan las fórmulas utilizadas para obtener las propiedades termodinámicas a partir de -- una ecuación de estado explícita en presión y éstas se ilustran mediante la ecuación de estado de Peng y Robinson

Energía interna molar

$$\frac{u - u^0}{RT} = \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left[P - T \left(\frac{dP}{dT} \right)_v \right] dV$$

$$\frac{u-u^{\circ}}{RT} = -\frac{1}{RT} \left[T \left(\frac{da}{dT} \right) - a(T) \right] \frac{1}{2\sqrt{z}b} \ln \left[\frac{v + (1+\sqrt{z})b}{v + (1-\sqrt{z})b} \right]$$

$$\frac{da}{dT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{d a_{ij}}{dT}$$

Desviación isotérmica de la energía libre de Helmholtz

$$\frac{a-a^{\circ}}{RT} = \frac{1}{RT} \int_v^{\infty} \left[P - \frac{RT}{V} \right] dV + \ln z$$

$$\frac{a-a^{\circ}}{RT} = -\ln \left(z - \frac{bP}{RT} \right) + \frac{a}{RT \cdot 2\sqrt{z}b} \ln \left[\frac{v + (1+\sqrt{z})b}{v + (1-\sqrt{z})b} \right]$$

Desviación isotérmica de la entalpia

$$\frac{h-h^{\circ}}{RT} = \frac{u-u^{\circ}}{RT} + z - 1$$

Desviación isotérmica de la energía libre de Gibbs

$$\frac{g-g^{\circ}}{RT} = \frac{a-a^{\circ}}{RT} + z - 1$$

Entropía molar

$$\frac{s-s^{\circ}}{R} = \frac{h-h^{\circ}}{RT} - \frac{g-g^{\circ}}{RT}$$

Calor específico a volumen constante

$$\frac{C_v - C_v^{\circ}}{R} = \frac{1}{R} \int_{\infty}^v T \left(\frac{d^2 P}{dT^2} \right) dV$$

$$\frac{C_v - C_v^{\circ}}{R} = \frac{T}{2\sqrt{z}Rb} \left(\frac{d^2 a}{dT^2} \right) \ln \left[\frac{v + (1+\sqrt{z})b}{v + (1-\sqrt{z})b} \right]$$

$$\frac{d^2 a}{dT^2} = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{d^2 a_{ij}}{dT^2}$$

Calor específico a presión constante

$$\frac{C_p - C_p^0}{R} = -\frac{T}{R} \frac{\left(\frac{dP}{dT}\right)^2}{\left(\frac{dP}{dv}\right)_T} + \frac{C_v - C_v^0}{R} - 1$$

$$\begin{aligned} \frac{C_p - C_p^0}{R} &= \frac{T}{R} \frac{\left\{ R[\nu(\nu+b) + b(\nu-b)] - \frac{da}{dT}(\nu-b) \right\}^2}{\left\{ 2T[\nu(\nu+b) + b(\nu-b)]^2 - 2a(\nu-b)^2(\nu+b) \right\}} \\ &\quad - \frac{T}{2\sqrt{2}} \frac{\left(\frac{d^2a}{dT^2}\right)}{Rb} \ln \left(\frac{\nu + (1+\sqrt{2})b}{\nu + (1-\sqrt{2})b} \right) - 1 \end{aligned}$$

Fugacidad

$$\ln \frac{f_i}{P} = \int_0^P (z_i - 1) \frac{dP}{P}$$

$$\ln \frac{f}{P} = z - 1 - \ln(z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left(\frac{z + 2.414B}{z - 0.414B} \right)$$

BIBLIOGRAFIA.

- (1) Bazúa E.R.: Curso de Termodinámica para la Industria Química, UNAM, México (1979).
- (2) Flores J.L. y Barnés F.J.: Revista IMIQ, 17, 11-12: 30 (1976).
- (3) Prausnitz J.M.: "Molecular Thermodynamics of Fluid - Phase Equilibria", Prentice-Hall, (1968).

APENDICE 2.

CONDICIONES DE EQUILIBRIO FISICO.

Siempre que sea posible, los estimados de las propiedades de una mezcla deberán estar basados en datos experimentales para la mezcla en particular y a las condiciones de interés. Desgraciadamente, rara vez se cuenta con toda la información necesaria; generalmente sólo se tiene información fragmentada y es necesario reducir y correlacionar los datos para hacer la mejor interpolación o extrapolación. Esta es una de las razones para aplicar la termodinámica en el cálculo del equilibrio entre fases.

Aunque la termodinámica no genera datos, provee una herramienta matemática que permite que los datos disponibles sean de mayor utilidad.

Existe una diferencia importante entre el cálculo de las composiciones de equilibrio físico y el cálculo de las propiedades volumétricas, energéticas o de transporte con composición conocida. En estos casos interesa la propiedad como un todo, mientras que en el primero interesan las propiedades de cada especie en forma individual. En el cálculo del equilibrio debemos conocer las propiedades parciales, y, para encontrar éstas, se diferencia la propiedad total con respecto a la composición. Debido a que se requieren propiedades parciales en vez de propiedades totales, la predicción del equilibrio es más difícil y menos exacta que la predicción de otras propiedades.

Otro de los problemas que tiene el cálculo del equilibrio es que requiere de métodos numéricos sofisticados,

pues a medida que el número de componentes aumenta, la solución es más compleja.

El equilibrio implica una situación en la cual no existen cambios macroscópicos respecto al tiempo. Un verdadero estado de equilibrio nunca se alcanza debido a las variaciones continuas en los alrededores y debido a las resistencias que lo retardan.

El estudio del equilibrio entre fases ha sido considerado universalmente como el trabajo de frontera en la termodinámica clásica.

El equilibrio requiere de un balance de todos los potenciales que pueden causar un cambio. En el equilibrio entre fases debe considerarse el equilibrio interno respecto a tres procesos, a saber: la transferencia de calor interfásica, el desplazamiento de los límites de una fase y la transferencia de masa de un componente a través de las fronteras de la fase. En cada proceso, el potencial que regula es la temperatura, la presión y el potencial químico respectivamente. La aproximación al equilibrio es proporcional a la diferencia de potenciales entre el estado real y el estado de equilibrio.

En el equilibrio las moléculas de cada fase que poseen una velocidad muy alta en comparación de la velocidad promedio de las moléculas que están en la interfase vencerán las fuerzas en la superficie y penetrarán a la otra fase, sin embargo, el paso neto de las moléculas es el mismo en ambas direcciones, de esta manera no existe una transferen-

cia neta de masa entre fases.

La expresión general que da el criterio de equilibrio es

$$dU^T + PdV^T - Tds^T = 0$$

el superíndice T sirve para denotar las propiedades totales del sistema. En esta desigualdad aparecen exclusivamente propiedades del sistema en estudio. Algunas formas restringidas de esta ecuación son

$$(dU^T)_{S^T, V^T} = 0$$

$$(ds^T)_{U^T, V^T} = 0$$

$$(dG^T)_{T, P} = 0$$

La última ecuación es la que más se aplica debido a que en los procesos continuos se mantienen constantes la temperatura y la presión.

La ecuación que involucra la energía libre de Gibbs indica que todos los procesos irreversibles que ocurren a temperatura y presión constantes van en una dirección tal que esta energía disminuye en el sistema y, por lo tanto, el estado de equilibrio de un sistema cerrado es el estado para el cual la energía libre de Gibbs total alcanza un mínimo a una temperatura y presión dadas.

Si ahora restringimos estas consideraciones para el equilibrio entre fases podemos utilizar este criterio en

forma más directa. Si se consideran dos fases en equilibrio en un sistema cerrado, cada fase tomada separadamente es un sistema cerrado, cada fase tomada separadamente es un sistema capaz de transferir masa a la otra. Para cada fase se puede escribir el cambio de energía interna de Gibbs como

$$d(nG)^\alpha = -(nS)^\alpha dT + (nV)^\alpha dP + \sum (\mu_i^\alpha dn_i^\alpha)$$

$$d(nG)^\beta = -(nS)^\beta dT + (nV)^\beta dP + \sum (\mu_i^\beta dn_i^\beta)$$

donde los índices superiores α y β representan cada fase.

Si la temperatura y presión se suponen uniformes en cada fase y se involucra la condición de equilibrio

$$(dG)_{T,P}^\alpha = \sum (\mu_i^\alpha dn_i^\alpha) + \sum (\mu_i^\beta dn_i^\beta)$$

Además, si no existe reacción química el balance de materia se reduce a

$$dn_i^\beta = -dn_i^\alpha$$

teniéndose como resultado

$$\sum (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0$$

Debido a que dn_i^α es un valor arbitrario, la única forma en que se puede cumplir esta ecuación es

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

Esta ecuación puede ser generalizada para varias fases obteniéndose

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi$$

La ecuación anterior es un criterio general para el equilibrio entre fases; implica que para varias fases a la misma presión y temperatura la condición de equilibrio se satisface cuando el potencial químico de cada especie en el sistema es el mismo en todas las fases.

Criterios de equilibrio en términos de fugacidades.

Debido a que el potencial químico no tiene una equivalencia inmediata en el mundo físico y su uso directo presenta algunos problemas que lo hacen poco usual (por ejemplo el potencial químico de un gas se aproxima a un valor infinito negativo cuando la presión se aproxima a cero), G. N. Lewis propuso a la fugacidad como una función auxiliar ya que él deseaba tener un potencial que tuviera un rango de variación entre 0 e ∞ como la presión y la temperatura.

La utilidad práctica de la fugacidad es que ofrece una ayuda conceptual para realizar una conexión entre las variables físicas y las termodinámicas. Se ha pensado que la fugacidad representa una presión corregida para un componente de la mezcla, aunque esta propiedad no está relacionada con la presión sino con la energía libre de Gibbs.

El concepto de fugacidad ayuda a realizar una transición - entre la termodinámica pura y la teoría de fuerzas intermoleculares, la corrección que efectúa representa a las no -- idealidades que pueden ser interpretadas mediante consideraciones moleculares.

Actividad.

Lewis llamó a la relación \hat{f}_i/f_i^0 actividad. La actividad de una sustancia indica qué tan diferente es su tendencia de escape con respecto a su estado standard; debido a que provee una medida de la diferencia entre el potencial químico de la sustancia en el estado de interés y su potencial en el estado de referencia. La composición y la presión de los dos estados no necesitan ser los mismos.

Algunas expresiones usuales de la fugacidad son para un componente puro:

$$\frac{g_i - g_i^*}{RT} = \ln \frac{f_i}{P} = \int_0^P (z_i - 1) \frac{dP}{P} = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\frac{P}{n_i} - \frac{RT}{V} \right] dV + (z_i - 1) \cdot \ln z_i$$

para una mezcla:

$$\ln \frac{f_i}{P} = \int_0^P (z_i - 1) \frac{dP}{P} = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\frac{P}{n_i} - \frac{RT}{V} \right] dV + (z_i - 1) \cdot \ln z_i$$

para un componente en la mezcla:

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{x_i P} = \int_0^P \left(\frac{\bar{v}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{dP}{dn_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV$$

donde \bar{v}_i es el volumen molar parcial

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} = \ln x_i + \int_0^P \left[\frac{\bar{v}_i - v_i}{RT} \right] dP$$

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = \int_0^P \left[\frac{\bar{v}_i - v_i}{RT} \right] dP$$

coeficiente de fugacidad

$$\phi_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i P}$$

actividad

$$a = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0}$$

coeficiente de actividad

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} = \frac{a_i}{x_i}$$

Relaciones de la fugacidad con la energía libre de Gibbs

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{P} = \frac{g_i - g_i^*}{RT}$$

$$\ln \frac{f_{M,i}}{P} = \frac{g - g^*}{RT}$$

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{x_i P} = \frac{\hat{g}_i - \hat{g}_i^*}{RT}$$

La energía libre de Gibbs en exceso se define como

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g}{RT} - \sum_i x_i \frac{(g_i^* + RT \ln x_i)}{RT}$$

$$\frac{g^E}{RT} = \ln \frac{f_{M,i}}{P} - \sum_i x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{P}$$

BIBLIOGRAFIA.

- (1) Bazúa E. R.: Curso de Termodinámica para la Industria Química, UNAM, México (1979).
- (2) Chumacero A.R.: "Termodinámica Fenomenológica en Sistemas Cerrados y Abiertos", Preedición, Ed. Trillas, México.
- (3) Hall K.R., Hostle J.C. y Eubank P.T.: "Métodos Avanzados en la Termodinámica Química", IMP, México (1980).
- (4) Prausnitz J.M.: "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", Prentice-Hall, USA (1968).
- (5) Reid R.C., Prausnitz J.M. y Sherwood T.K.: "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill, USA (1977).
- (6) Smith J.M. y Van Ness H.C.: "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", McGraw-Hill, USA (1975).

APENDICE 3.

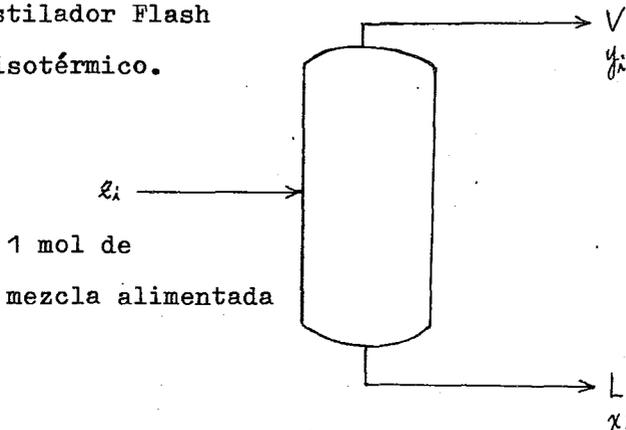
METODOS MATEMATICOS UTILIZADOS EN EL CALCULO

DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.

1. Cálculo del equilibrio líquido-vapor.

Resolver las ecuaciones del equilibrio líquido-vapor es equivalente a encontrar las condiciones de operación de un tanque flash isotérmico. En este caso se consideran -- como datos la temperatura y presión de operación, el flujo y composición de la corriente alimentada al destilador --- flash, y se desea calcular los flujos y composiciones de -- las corrientes (líquida y vapor) de salida. A continuación se representa gráficamente lo anterior

Fig. (A3.1)
Destilador Flash
isotérmico.



Para obtener estos resultados se requiere un balance de materia total, un balance de materia para cada componente, las ecuaciones de restricción en cada fase y las ecuaciones que establecen el equilibrio termodinámico, las cuales se listan a continuación:

Balance de materia total

$$L + V = 1$$

Balance de materia por componente

$$Lx_i + Vy_i = z_i \quad i = 1, n$$

Ecuaciones de restricción

$$\text{fase líquida} \quad \sum_i^n x_i = 1$$

$$\text{fase vapor} \quad \sum_i^n y_i = 1$$

Ecuaciones de equilibrio termodinámico

$$f_{iV} = f_{iL} \quad i = 1, n$$

La solución de estas ecuaciones puede obtenerse mediante métodos de una sola variable o por métodos de varias variables.

1.1 Métodos que iteran sobre una sola variable.

Los métodos de una sola variable operan bajo una supuesta igualdad de fugacidades; debido a esto, la composición de la fase vapor en cada iteración puede ser obtenida por

$$y_i^* = K_i x_i^*$$

y para la fase líquida

$$x_i^* = \frac{z_i}{1 - V + VK_i}$$

Antes de obtener la convergencia estas composiciones (x^* , y^*) no están normalizadas, por lo tanto las composiciones utilizadas en la evaluación de las propiedades termodinámicas estarán dadas por

$$x_i = \frac{x_i^*}{\sum x_i^*}$$

$$y_i = \frac{y_i^*}{\sum y_i^*}$$

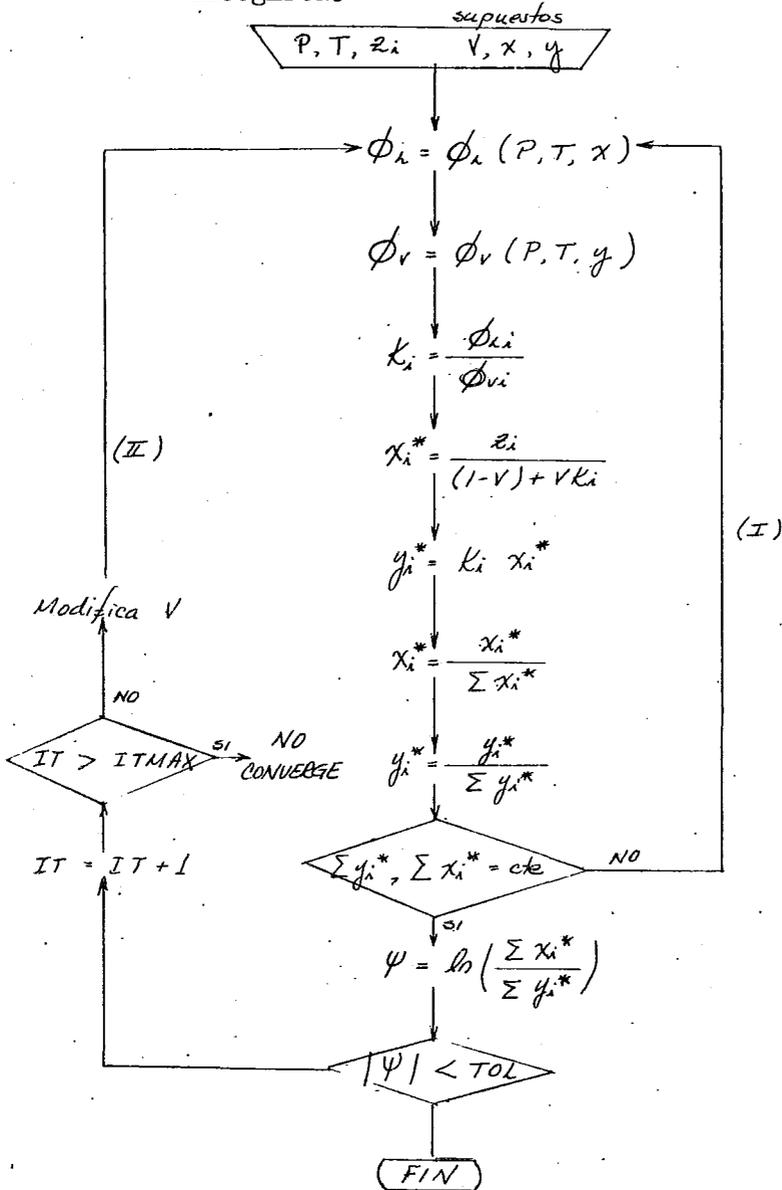
La figura (A3.2) muestra la secuencia seguida. Cons^{ta} de dos ciclos, el primer ciclo (I) modifica las compo^{si}ciones de la fase líquida y vapor y mantiene constante - la cantidad evaporada. Este ciclo es necesario para for--zar a que las propiedades evaluadas realmente correspondan a las composiciones obtenidas y adquiere mucha importancia cerca de la región crítica, pues en esta zona dichas pro--piedades se ven afectadas fuertemente por la composición.

Como criterio termodinámico para el equilibrio se utiliza

$$\Psi = \ln \left(\frac{\sum x_i^*}{\sum y_i^*} \right)$$

este criterio involucra una igualdad de fugacidades para - cada componente en ambas fases y es idéntico a cero cuando se satisface la condición de equilibrio termodinámico con lo cual concluye el cálculo iterativo. Esta función se --comporta casi linealmente con respecto a V según lo hacen notar Flores y Barnés (1).

Fig (A3.2) Diagrama de flujo para la resolución de un destilador flash que itera con una sola -- incógnita.



En el segundo ciclo (II) se modifica la cantidad vaporizada mediante un método de convergencia, los métodos más utilizados en el cálculo del equilibrio entre fases -- son

a) Newton-Raphson.

b) Regula Falsi.

c) Lagrange.

a) Método de Newton-Raphson.

Este método tiene una convergencia bastante rápida - y su derivada analítica es de fácil obtención y no presenta discontinuidades.

$$V^{(k+1)} = V^{(k)} - \frac{\Psi}{\left(\frac{d\Psi}{dV}\right)}$$

$$\frac{d\Psi}{dV} = \sum_j^n \left(\frac{x_i^*}{\sum x_i^*} - \frac{y_i^*}{\sum y_i^*} \right) \left(\frac{y_i^* - x_i^*}{x_i} \right)$$

b) Método de Regula Falsi (o de la secante).

Este algoritmo aproxima la derivada mediante la pendiente entre dos puntos sucesivos. Aunque generalmente es más lento que el método de Newton-Raphson, presenta más estabilidad y es conveniente cuando las derivadas analíticas son muy complicadas. Requiere de dos puntos de arranque a partir de los cuales el siguiente valor está dado por

$$V_3 = V_2 - \left(\frac{V_2 - V_1}{\Psi_2 - \Psi_1} \right) \Psi_2$$

Este método ha sido utilizado exitosamente por Huron (3) en el cálculo de la presión de burbuja, y por Lu (2) - en la búsqueda de la presión de equilibrio líquido-líquido-vapor.

c) Método de interpolación de Lagrange.

Quando las especies químicas involucradas difieren a preciablemente en sus propiedades críticas, la suposición de un comportamiento lineal no es válida y por lo tanto se puede optar por suponer un comportamiento cuadrático o cúbico. Para abordar este problema se utiliza una interpolación basada en los polinomios de Lagrange. El valor propuesto para la iteración $k+1$ queda expresado por

$$V^{(k+1)} = \sum_j \left[\prod_{\substack{L=1 \\ L \neq j}}^k \left(\frac{\psi_L - \psi_L}{\psi_j - \psi_L} \right) \right] V_j$$

ψ_c representa el valor de convergencia que se quiere dar a la función, k es el número de puntos con los cuales se interpola. Así, para k puntos se tiene una potencia $k+1$ de interpolación. Cuando el número de puntos es igual a dos, este método es igual al de la secante.

Este algoritmo fué propuesto por Zepeda (13) para encontrar el volumen a partir de ecuaciones de estado y para el cálculo del equilibrio líquido-vapor.

1.2 Métodos de varias variables.

Los métodos mencionados anteriormente son sencillos y rápidos, en algunos casos sin embargo, la no convergencia de éstos se debe a una limitación inherente a la ecuación de estado y al hecho de que todas las variables se hacen depender de una sola, que es modificada por el método de convergencia. Una forma alternativa para obtener las condiciones en el equilibrio es abordar el problema como un conjunto de varias variables. En estos métodos se utilizan $n+1$ incógnitas que serán modificadas directamente -- por el método iterativo mediante las siguientes ecuaciones

$$\Psi_i = f_{iv} - f_{il} \quad i = 1, n$$

para una destilación flash

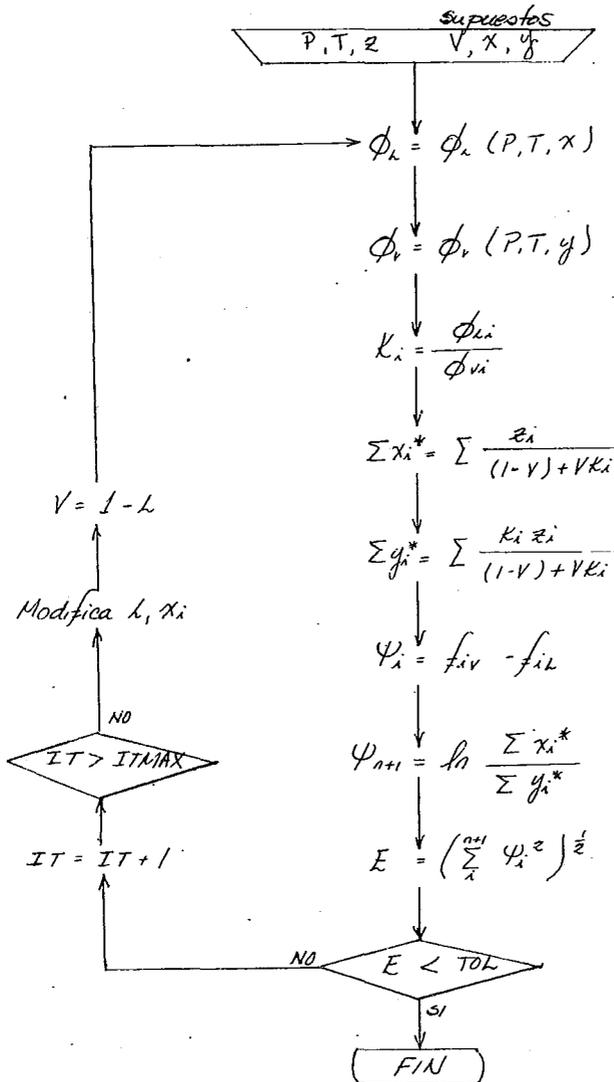
$$\Psi_{n+1} = \ln \left(\frac{\sum_i x_i}{\sum_i y_i} \right) \quad i = 1, n$$

La figura (A3.3) muestra la secuencia de cálculo para estos métodos, el criterio de convergencia es la minimización de la norma euclidiana E

$$E = \left(\sum_k^{n+1} \Psi_k^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

Estos algoritmos no recorren una línea de igualdad de fugacidades, sino que avanzan en un espacio de $n+1$ dimensiones en la dirección en la cual se reduce la diferencia de fugacidades.

Fig. (A3.3) Diagrama de flujo para la resolución de un destilador flash que itera sobre varias -- variables.



Estos algoritmos sólo tienen un ciclo iterativo y en él se modifica la composición de una fase y el flujo de la corriente líquida mediante las siguientes ecuaciones

$$\begin{aligned}x^{(k+1)} &= x^{(k)} - \Delta x_i^{(k)} & i = 1, n \\L^{(k+1)} &= L^{(k)} - \Delta x_{n+1}^{(k)}\end{aligned}$$

Los métodos más utilizados son

- a) Método de Newton-Raphson de varias variables.
- b) Métodos Quasi-Newton.

a) Método de Newton-Raphson.

Este procedimiento fué utilizado por Fusell y Yanosik (4) en el cálculo de propiedades de un yacimiento. Los citados autores recomiendan este método para calcular el equilibrio en operaciones de contacto múltiple donde se involucre dióxido de carbono para la recuperación de petróleo, pues este método converge cerca del punto crítico.

Para cada iteración el incremento en cada variable - está dado por

$$\begin{aligned}\Delta x_i^{(k+1)} &= J^{-1(k)} \psi^{(k)} & i = 1, n \\ \Delta L^{(k)} &= \Delta x_{n+1}^{(k+1)}\end{aligned}$$

donde $J^{-1(k)}$ representa la inversa de la matriz jacobiana.

Kethat y Shacham (7) hacen notar los inconvenientes del método

- no converge si los valores supuestos son pobres.
- el tiempo excesivo utilizado en calcular e invertir la matriz jacobiana.

b) Métodos Quasi-Newton.

A fin de conservar las propiedades de convergencia del método de Newton-Raphson y poder eliminar el tedioso cálculo de la evaluación e inversión del jacobiano, se trata de obtener una matriz equivalente a la matriz jacobiana mediante operaciones matriciales o, mejor aún, una matriz que represente a la inversa de la matriz jacobiana.

Esta última idea fué desarrollada por Broyden (3) -- donde propone que ésta se obtenga a partir de

$$H^{(k+1)} = H^{(k)} - \left(S^{(k)} + H^{(k)} F^{(k)} \right) \frac{S^{(k)T} H^{(k)}}{S^{(k)T} H^{(k)} F^{(k)}}$$

$$F^{(k)} = \Psi(x^{(k)}) - \Psi(x^{(k-1)})$$

$$S^{(k)} = x^{(k)} - x^{(k-1)}$$

H es una matriz equivalente a la inversa de la matriz jacobiana. Este método ha sido ampliamente usado para resolver problemas de ingeniería que presentan recirculaciones (6,8,12). Boston y Britt (2) utilizan este algoritmo para diversos tipos de destilaciones flash mediante una transformación de las incógnitas a otras que presentan una tendencia más lineal, logrando así una mejor convergencia del método.

Conclusión.

Los métodos más seguros son los que iteran sobre varias variables. El método de Newton-Raphson tiene una mejor convergencia pero requiere de un alto tiempo de procesamiento, con el fin de evitar este inconveniente se generaron los métodos quasi-Newton.

Entre los métodos de una sola variable también el de Newton-Raphson resultó ser el mejor, en la tabla (3.1) se presenta una comparación entre tres métodos univariados - (Newton-Raphson, Regula Falsi y Lagrange) y el método de Broyden. Como se hace notar, generalmente el primer método es el que obtiene el equilibrio entre fases en un número menor de iteraciones, pero no converge en algunos puntos. El cuarto método es más estable, por lo que fué utilizado para obtener el parámetro de interacción óptimo.

TABLA # 3.1

Equilibrio líquido-vapor para el sistema propano-dioxido de carbono.
El parámetro de interacción se varia de 0.08 a 0.17 obteniendose el siguiente número de iteraciones totales para cada método

Presión psia	Método de convergencia					
	NEWTON-RAPHSON		SECANTE		LAGRANGE	
	N. iter.	N. puntos conv.	N. iter.	N. puntos conv.	N. iter.	N. puntos conv.
200	13	10	31	10	42	10
250	33	10	34	10	81	10
300	43	10	83	10	114	10
350	50	10	68	7	93	6
400	53	10	67	4	107	4
450	60	10	83	4	14	1

Presión psia	Método de convergencia			
	NEWTON-RAPHSON		BROYDEN	
	N. iter.	N. puntos conv.	N. iter.	N. puntos conv.
400	53	10	75	10
450	60	10	78	10
500	79	10	83	10
550	85	10	97	10
600	102	10	107	10
750	130	5	123	8
800	142	4	147	7

BIBLIOGRAFIA.

- (1) Flores J.L. y Barnés F.J.: Revista IMIQ, 17, 11-12: 30 (1976).
- (2) Boston J. y Britt H.I.: Computational Chem. Eng., 2: 109 (1978).
- (3) Broyden C.G.: Math. Comput., 19: 577 (1965).
- (4) Fusell D.D. y Yanosik S.L.: SPE J., junio: 773 (1978).
- (5) Huron M.J., Dufuor G.N. y Vidal J.: Fluid Phase Equil. 1: 247 (1977/1978).
- (6) Henley E.J. y Rosen E.M.: "Material and Energy Balance Calculations", USA.
- (7) Kethat E. y Shachum H.: Process Tech. Int., 18: 415 (1973).
- (8) Motard R.L., Shacham y Rosen E.M.: AIChE J., 21, 3: 417 (1975).
- (9) Lu B. y Sugie A.: Chem. Eng. Sci., 29: 321 (1974).

- (10) Reamer H.H., Sage B.H. y Lacey W.N.: Ind. Eng. Chem. 43, 11: 2515 (1951).
- (11) Soliman M.A.: Can. J. of Chem. Eng., 57, oct: 643 (1979).
- (12) Tomich J.F.: AIChE J., 16, 2: 229 (1970).
- (13) Zepeda J.R. y Cano J.L.: Revista IMP, 7, 4: 77 (1976).

APENDICE 4.

PROCEDIMIENTOS DE OPTIMIZACION.

Con el fin de obtener las constantes que contiene un modelo matemático, se requiere de un método de optimización y de una función objetivo (segunda parte de este apéndice). En nuestro caso, tal método no tiene restricciones. Se supuso que la función era continua y que sólo presentaba un punto óptimo en la zona de búsqueda (función unimodal). Las constantes binarias de interacción se obtuvieron mediante un método para optimizar una sola variable y, cuando se hizo dependiente de la composición, se utilizó un método de varias variables.

4.1.1. Métodos de una sola variable usados.

Los métodos más eficientes son los de búsqueda numérica, como los que suponen un comportamiento cuadrático o cúbico, pero, debido a que la curva de error de la función objetivo (Q vs d_{ij}) no se ajustaba a este comportamiento, estos métodos presentaron oscilaciones en la convergencia, por lo que se utilizó el método de Fibonacci (14) de búsqueda directa. Este reduce en doce iteraciones al 1% el intervalo inicial (generalmente 0.08 al 0.18 en el caso de los sistemas CO_2 -hidrocarburos). Este algoritmo resultó ser muy seguro, pues en algunos casos la función objetivo variaba mucho de iteración a iteración y, pese a esto, se logró obtener el parámetro óptimo.

4.1.2 Métodos multivariables usados.

Estos métodos utilizan generalmente la primera y segunda derivada de la función objetivo (11,12), pero debido a la complejidad de las ecuaciones utilizadas, la obtención analítica de cada derivada es algo muy complicado. Por este motivo se optó por un método quasinewton (similar al de Broyden (13)). Dicho procedimiento evalúa las derivadas en una forma numérica; con esto, el problema se reduce a resolver un sistema de ecuaciones, en nuestro caso, mediante un método quasinewton.

Esta última búsqueda presentó algunos problemas de convergencia: era altamente dependiente de los valores iniciales que fueron los que se obtuvieron con el método de Fibonacci; además, en algunos casos hubo que "frenar" al método para evitar que las constantes tomaran valores con los cuales no se pudieran efectuar los cálculos en la ecuación de estado.

Otra de las alternativas usadas fue el utilizar el algoritmo de Fibonacci con dos ciclos de iteración, variando en el ciclo interno al parámetro más importante (el primero), con lo cual se logró un menor tiempo de convergencia. El procedimiento resultó bastante seguro aunque se requirió de un número mayor de iteraciones y por lo tanto evaluaciones de la función objetivo.

4.2 Funciones objetivo.

Para efectuar la correlación de las constantes se requiere una función que refleje la validez del modelo propuesto. A tal función se le conoce como función objetivo - (Q). La selección adecuada de esta función es necesaria, - pues los valores óptimos obtenidos con una función no podrán predecir en una forma precisa otras propiedades diferentes de la ajustada.

Existen diferentes tipos de funciones objetivo originadas por las distintas propiedades respecto a las cuales se desea optimizar, y para el caso del equilibrio líquido-vapor pueden ser

- a) Funciones que trabajan en un punto de saturación.
- b) Funciones que operan en la región de dos fases.

4.2.1. Cálculo de la presión de saturación. (Punto de rocío o punto de burbuja).

$$Q = \sum_{L=1}^{ND} \frac{(P_{exp,L} - P_{calc})^2}{P_{exp,L}}$$

Esta correlación es capaz de reproducir la línea de saturación con la cual se ajusta, pero no ofrece tanta exactitud para la otra zona. Si lo que se desea obtener es un mínimo en el cálculo de la presión de burbuja, el cálculo de la presión de rocío tendrá un error mayor. Este tipo de función fue utilizado por Peng, Huron, Grabos-

ky, Kato e Ishikawa (1,4,5,7,9).

4.2.2 Cálculo de las constantes de equilibrio.

$$Q = \sum_{L=1}^{ND} \sum_{i=1}^n \frac{(\hat{K}_{opi} - \hat{K}_{cali})^2}{K_{opi}}$$

Este ajuste ha sido bastante usado (Zudkevitch, -- Bellrich, Clarck (8,2,3)) para correlacionar los parámetros de interacción a que la relación y/x es muy usada en destilación, una de las desventajas que presenta es que si se trabaja en el punto de rocío el ajuste será más sensible a los componentes menos volátiles y en el punto de burbuja a los componentes más volátiles (3).

4.2.3 Funciones que operan en la región de dos fases.

$$Q = \sum_{L=1}^{NC} \sum_{i=1}^n (x_{i\text{calc}} - x_{i\text{exp}}) + \sum (y_{i\text{calc}} - y_{i\text{exp}})$$

La función propuesta es bastante estable y no presenta zonas con errores máximos, ha sido utilizada por Evelin (6) para los sistemas $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$.

4.2.4 Cálculo de la volatilidad relativa.

$$Q = \sum_{j=1}^{NL} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\alpha_i - \hat{\alpha}_i}{1 - \hat{\alpha}_i} \right)^2 \quad \alpha_i = \frac{K_i}{K_r}$$

Esta función fue propuesta por el Dr. Barnés, tiene

la ventaja de que es poco sensible a los errores experimentales. La razón de utilizar como denominador $(1-\hat{\alpha})$ es medir la desviación de $\hat{\alpha}$ con respecto a la unidad. De esta manera, cuando se trabaja con compuestos con volatili-
dad semejante, la desviación de la volatilidades relativas respecto a la unidad es muy importante en la separación de uno de los componentes.

La desventaja que tiene es que cerca de la región crítica las constantes de equilibrio tienden a la unidad y por lo tanto también $\hat{\alpha}$ se acerca a la unidad. De esta manera un ligero cambio en $\hat{\alpha}$ calculada producirá una variación muy grande en la función objetivo. Este problema también se presenta para mezclas de componentes con volatilidades semejantes.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) Peng D.Y. y Robinson D.B.: Ind. Eng. Chem. Fundam., 15: 59 (1976).
- (2) Oellrich L., Plöcker U., Prausnitz J.M. y Knapp H., Chem. Ing. Techn., 49: 955 (1977).
- (3) Clark F.G. y Koppany: Hydrocarbon Process., 57, 11: 282 (1978).
- (4) Huron J.M., Dufour G.N. y Vidal J.: Fluid Phase Equil. 1: 247 (1977).
- (5) Graboski M.S. y Daubert T.E.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17, 4: 448 (1978).
- (6) Evelin K.A., Moore R.G. y Heidemann R.A.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 15, 3: 423 (1976).
- (7) Kato M., Chung W.K. y Lu B.C.Y.: Chem. Eng. Sci., 31: 733 (1976).
- (8) Zudkevitch D. y Joffe J.: AIChE J., 16, 1: 112 (1970).

- (9) Huron J.M., Vidal J.: Fluid Phase Equil., aceptado en mayo (1979).
- (10) Isikawa T., Chung W.K. y Lu B.C.Y.: AIChE J., 26, 3: 372 (1980).
- (11) Himmelblau D. y Bischoff K.B.: "Process Analysis and Simulation of Deterministic Systems", John Wiley and Sons, USA (1976).
- (12) Aaby: "Optimization", John Wiley and Sons, USA.
- (13) Broyden C.G.: Math. Comput., 21: 368 (1967).
- (14) Murray W.: "Numerical Methods for Unconstrained Optimization", Academic Press, USA (1972).