



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Escuela Nacional de Estudios Profesionales

*** ZARAGOZA ***

**“DESARROLLO DE UN PAQUETE PARA LA EVALUACION
DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS
Y DE TRANSPORTE”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

J. ANTONIO GONZALEZ HERNANDEZ

MEXICO, D. F.

1984



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.

- I N D I C E -

LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
1.- INTRODUCCION	1
2.- GENERALIDADES	6
3.- PROPIEDADES TERMODINAMICAS	20
3.1.- EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR	21
3.2.- ENTROPIA Y ENTALPIA	31
3.3.- METODOS DE CALCULO	34
3.3.1.- ECUACIONES DE ESTADO	36
3.3.1.1.- ECUACIONES COMPLEJAS	37
3.3.1.2.- ECUACIONES CUBICAS	40
3.3.1.2.1.- FRACCIONES DE PETROLEO	42
3.3.2.- METODOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD	44
3.3.3.- METODOS DE CONTRIBUCION DE GRUPOS	48
3.4.- METODOS DE CALCULO SELECCIONADOS	51
3.4.1.- ECUACIONES DE ESTADO	52
3.4.2.- METODOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD	103
3.4.3.- METODOS DE CONTRIBUCION DE GRUPOS	130
4.- PROPIEDADES DE TRANSPORTE	142
4.1.- VISCOSIDAD	143
4.2.- CONDUCTIVIDAD TERMICA	155
4.3.- COEFICIENTES DE DIFUSION	158

4.4.- TENSION SUPERFICIAL	163
4.5.- METODOS DE CALCULO	165
4.5.1.- VISCOSIDAD	166
4.5.2.- CONDUCTIVIDAD TERMICA	178
4.5.3.- COEFICIENTES DE DIFUSION	189
4.5.4.- TENSION SUPERFICIAL	196
4.6.- METODOS DE CALCULO SELECCIONADOS	202
4.6.1.- VISCOSIDAD	206
4.6.2.- CONDUCTIVIDAD TERMICA	221
4.6.3.- COEFICIENTES DE DIFUSION	230
4.6.4.- TENSION SUPERFICIAL	234
5.- ESTRUCTURA DEL PROGRAMA	238
6.- RESULTADOS	255
7.- CONCLUSIONES	280
8.- BIBLIOGRAFIA	283
APENDICE	319

LISTA DE TABLAS

- 1 .- COSTO POR ERRORES DE DATOS DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE
- 2 .- BANCOS DE DATOS DE PROPIEDADES FISICAS
- 3 .- CLASIFICACION DE LAS ECUACIONES DE ESTADO MAS COMUNES
- 4 .- MODELOS MAS COMUNES PARA EL CALCULO DE K_i
- 5 .- CLASIFICACION DE CAMPOS DE APLICACION DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE
- 6 .- PROPIEDADES TERMODINAMICAS USUALES EN EL EQUILIBRIO DE FASES
- 7 .- CONSTANTES DE CAVETT
- 8 .- CONSTANTES DE BERGMAN
- 9 .- CONSTANTES PARA EL METODO DE ROBBINS-KINGREA
- 10.- RESULTADOS DEL EJEMPLO DE LA PLANTA DE GAS
- 11.- VALORES EXPERIMENTALES Y CALCULADOS PARA EL SISTEMA -
METANOL-AGUA
- 12.- RESULTADOS DE TENSION SUPERFICIAL PARA EL SISTEMA -
METANO-PROPANO
- A1.- CONTRIBUCIONES PARA EL METODO DE LYDERSEN
- A2.- VALORES DE LAS CONSTANTES PARA EL METODO DE YEN-WOODS

LISTA DE FIGURAS

- 1 .- DESVIACION ISOTERMICA DE LA ENTALPIA
- 2 .- BLOQUES PRINCIPALES DEL SISTEMA DE COMPUTO
- 3 .- SUBSISTEMA DE CALCULO DE PROPIEDADES POR ECUACIONES DE ESTADO
- 4 .- RUTINAS PARA CARACTERIZACION DE FRACCIONES DE PETROLEO
- 5 .- ARBOL DE RUTAS PARA LA DETERMINACION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR PARA METODOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y CONTRIBUCION DE GRUPOS
- 6 .- RUTINAS DE CALCULO DE PROPIEDADES DE LOS MODELOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD
- 7 .- BLOQUE DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE
- 8 .- RUTINAS DE EVALUACION DE LA VISCOSIDAD
- 9 .- RUTINAS PARA LA EVALUACION DE CONDUCTIVIDAD TERMICA
- 10.- RUTINAS DE EVALUACION DE COEFICIENTES DE DIFUSION
- 11.- RUTINAS PARA LA EVALUACION DE TENSION SUPERFICIAL
- 12.- DIAGRAMA GENERAL DE CALCULO
- 13.- EFECTO DE LA PRESION EN LOS COEFICIENTES DE DISTRIBUCION K_i
- 14.- EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LOS COEFICIENTES DE DISTRIBUCION K_i
- 15.- PREDICION DEL COMPORTAMIENTO DE FASES
- 16.- EJEMPLO DE UNA PLANTA DE GAS, SIMULADO POR EL PROGRAMA - SSI/100
- 17.- PREDICION DEL EQUILIBRIO PARA LOS MODELOS MARGULES, UNIQAC Y UNIFAC
- 18.- PREDICION DEL EQUILIBRIO PARA LOS MODELOS WILSON Y VAN-LAAR

LISTA DE FIGURAS (CONTINUACION)

- 19.- PREDICCIÓN DEL EQUILIBRIO PARA EL MODELO NRTL
- 20.- PREDICCIÓN DE LA VISCOSIDAD PARA MEZCLAS GASEOSAS A BAJAS PRESIONES
- 21.- EFECTO DE LA PRESIÓN SOBRE LA VISCOSIDAD DE MEZCLAS GASEOSAS
- 22.- PREDICCIÓN DE LA VISCOSIDAD PARA MEZCLAS DE LÍQUIDOS
- 23.- PREDICCIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA PARA MEZCLAS GASEOSAS A BAJAS PRESIONES
- 24.- EFECTO DE LA PRESIÓN SOBRE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE MEZCLAS GASEOSAS
- 25.- CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE MEZCLAS DE LÍQUIDOS
- 26.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE GASES Y SOLVENTES ORGÁNICOS EN AGUA
- 27.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE MEZCLAS GASEOSAS BINARIAS A BAJAS PRESIONES
- 28.- PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE MEZCLAS BINARIAS DILUIDAS

1.- INTRODUCCION Y OBJETIVOS.

El conocimiento de las propiedades termodinámicas y de transporte de los compuestos químicos es básico para el diseño y evaluación de procesos, como son los procesos térmicos de separación. El diseño de éstos, requiere de propiedades termodinámicas, tales como la fugacidad, entalpía y entropía, y de propiedades de transporte, como son la viscosidad, conductividad térmica, coeficientes de difusión y tensión superficial, para cada uno de los compuestos relacionados con el proceso, no únicamente en el diseño de tuberías y bombas, sino en general, para el diseño de equipo de las operaciones involucradas en los procesos químicos, y es por esto que en el diseño y desarrollo de procesos es necesario contar con métodos de cálculo que permitan predecir el comportamiento físico y termodinámico de los fluidos que son manejados para diseñar en forma adecuada los equipos, tuberías y accesorios involucrados.

La predicción de las propiedades termodinámicas y de transporte utiliza gran parte del tiempo de cómputo necesario para la simulación de un proceso, en el que se requiere de un determinado número de evaluaciones en la selección de alternativas para la determinación de las condiciones de diseño, y debido a la necesidad de disponer de datos de dichas propiedades en la simulación de procesos, es necesario definir a los compuestos presentes en el proceso en términos de sus propiedades físicas, para que durante la simula

ción, se evalúen las propiedades termodinámicas y de transporte de cada componente y sus mezclas.

La mayoría de los procesos de separación se aplican a sistemas multicomponentes de diferentes composiciones, en general, son de dos fases co-existentes en equilibrio físico, y por ello, el conocimiento del equilibrio de fases es necesario, para entender el fenómeno de una unidad de separación y debido a que existe transferencia de energía, en la mayoría de los procesos de separación, la entalpía y entropía de las mezclas deben ser conocidas también. Los resultados de estudios experimentales de las propiedades termodinámicas, generalmente son presentados en diagramas y éstos son muy útiles para responder a preguntas básicas de procesos en estudio, pero si además se dispone de una computadora, se puede tener la ventaja de contar con un programa de cómputo que disponga de ecuaciones analíticas para evaluar el comportamiento termodinámico de compuestos puros y sus mezclas, a través de modelos PVT (ecuaciones de estado) ó datos de la energía libre de Gibbs en exceso (métodos de coeficientes de actividad), y contar con un banco de datos de propiedades físicas, que puedan ser utilizados en correlaciones ó métodos empíricos o semiempíricos para predecir la viscosidad, conductividad térmica, coeficientes de difusión y tensión superficial de los compuestos presentes; es por ello que los simuladores más modernos normalmente evalúan-

coeficientes de fugacidad, (para predecir el equilibrio líquido - vapor), entalpía y entropía como propiedades termodinámicas y propiedades de transporte como viscosidad, conductividad térmica, coeficientes de fusión y tensión superficial.

Desde la época de Van der Waals, fisicoquímicos y recientemente ingenieros químicos se han interesado en la representación de las propiedades termodinámicas y del equilibrio de fases por medio de ecuaciones de estado de diferentes grados de complejidad, que son quienes cumplen con los requisitos necesarios para ser consideradas como los mejores modelos termodinámicos en muchas situaciones en la industria química incluyendo el procesamiento de gases, la refinación y en mejoramiento de la recuperación de aceite por desplazamiento de un gas miscible (por ejemplo inyección de dióxido de carbono), entre otros.

En este trabajo se analizan para el cálculo de propiedades termodinámicas las ecuaciones de estado cúbicas como son: Soave - Redlich-Kwong y Peng-Robinson, y las multiparamétricas Lee-Kesler Plocker-Knapp-Prausnitz y Benedict-Webb-Rubin-Starling-Han; los métodos para la caracterización de fracciones de petróleo como: Cavett, Hopke-Lin y Bergman; los modelos basados en el cálculo del coeficiente de actividad como: Chao-Seader, Van Laar, Margules, Wilson, NRTL Y UNIQUAC; los modelos basados en contribución de gru-

pos como UNIFAC y ASOG. Para el cálculo de las propiedades de transporte se analizan, las correlaciones derivadas del Principio de Estados Correspondientes (Thodos y Co-autores, Stiel y Co-autores, etc.)

Por todo lo anterior, es importante disponer de un sistema que nos permita evaluar las propiedades termodinámicas y de transporte de los compuestos más comúnmente utilizados en la industria química, contando con alternativas para seleccionar él ó los métodos deseados, teniendo las siguientes características; (1) disponer de un banco de datos de propiedades físicas; (2) indicar la fase (sólido, líquido ó - gas); (3) mínimo de datos de entrada (4) seleccionar la ruta que proporcione determinada precisión; (5) indicar los posibles errores; y - (6) minimizar el tiempo de cómputo.

Los objetivos de esta tesis son:

- Análisis y comparación de las ecuaciones cúbicas de estado.
- Análisis y comparación de ecuaciones multiparamétricas.
- Análisis de los métodos de caracterización de fracciones de petróleo.
- Análisis y comparación de los modelos de coeficientes de actividad.
- Análisis y comparación de los modelos para el cálculo de propiedades de transporte basados en el principio de estados correspondientes y en métodos de contribución de grupos.

y como objetivo principal está el diseño y desarrollo de un programa de cómputo para la evaluación de propiedades termodinámicas y de transporte en las fases líquido y vapor de compuestos puros o sus mezclas. Este programa podrá ser utilizado de dos formas:

- 1) Como un sistema individual para el cálculo de propiedades de compuestos puros o sus mezclas.
- 2) Como un subsistema que formará parte de un simulador de procesos.

En los apéndices se presentan algunos métodos de evaluación de propiedades físicas.

2. GENERALIDADES

Las operaciones de separación, como son la destilación, absorción, extracción, etc., constituyen una parte fundamental de la ingeniería química, por lo que es importante el cálculo, con la mayor precisión posible, de las propiedades termodinámicas y de transporte de los fluidos que estén presentes (puros o mezclas) en una corriente de proceso.

Un fuerte incentivo económico para mejorar la eficiencia en el diseño de operaciones de separación lo es, primero, que los costos de capital para equipo de separación generalmente están en un rango de 40-80% de la inversión total de la planta (202,227), y, segundo, porque el incremento en los costos de energía requiere que las separaciones sean hechas con un consumo mínimo de energía.

Es por ésto que no debe perderse de vista la importancia de la precisión de las correlaciones utilizadas para el cálculo de las propiedades termodinámicas y de transporte para el diseño de equipo económicamente operable, ya que por ejemplo utilizando 6 correlaciones para las constantes de equilibrio y 7 correlaciones para el cálculo de entalpías se encontró (240) que las cargas térmicas para un rehervidor variaban de 623000 a 1 054000 BTU/Hr y en un condensador de 454000 a 619000 Btu/hora, o que los errores -

en la estimación de propiedades de transporte (67) conducen a errores en el tamaño del equipo y en el costo de éste, como se observa en la tabla 1.

La simulación de procesos por computadora es una herramienta usual en la ingeniería, para el diseño, optimización y control de procesos de producción y manufactura. Es común que en este tipo de simuladores se puedan calcular las propiedades termodinámicas y de transporte de compuestos puros o de mezclas multicomponentes en las fases líquida y vapor que se requieran en la simulación. Ahora bien, cada simulación de procesos requiere de la especificación de los componentes químicos presentes, definiendo esos componentes en términos de sus propiedades físicas, y, durante la simulación, calculando las propiedades termodinámicas y de transporte de cada componente (y sus mezclas) utilizando sus propiedades físicas, dichas propiedades deben estar almacenadas en un banco de datos, pero debido a que su adquisición, análisis, almacenamiento y recuperación tienen un costo extraordinariamente alto, no es posible considerar a todos los compuestos químicos y sus mezclas. Por esta razón los simuladores más potentes y los bancos de datos solo toman en cuenta a los 3000 compuestos de mayor importancia en la ingeniería química. Las propiedades pueden ser resumidas como:

1.- Propiedades P-V-T de sistemas homogéneos simples y mul

TABLA 1

COSTO DE ERRORES DE DATOS DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE (67)

PROPIEDAD	ERROR	% DE ERROR RESULTANTE	
		TAMAÑO DE EQUIPO	COSTO DE EQUIPO
Viscosidad	50	10	10
Conductividad Térmica	20	13	13
Coeficientes de Difusión	20	6	4
	100	40	23
Tensión Superficial	20	9	9

- ticomponentes (densidad, volúmen, factor de compresibilidad, etc)
- 2.- Propiedades energéticas de sistemas homogéneos simples y multicomponentes (calor específico, entalpía, entropía, etc.)
 - 3.- Equilibrio de fases (puntos de fusión y ebullición, presión de vapor, etc.)
 - 4.- Propiedades de transporte (viscosidad, conductividad térmica, conductividad iónica de electrolitos, etc.)
 - 5.- Propiedades de superficie (tensión superficial, etc.)
 - 6.- Propiedades acústicas (velocidad del sonido).
 - 7.- Propiedades ópticas (índice de refracción, polarización, etc.)
 - 8.- Datos característicos de seguridad (propiedades explosivas, toxicidad, etc.)
 - 9.- Propiedades moleculares (parámetros de interacción, -

coeficientes viriales, etc.)

10.- Propiedades de equilibrio químico (constantes de equilibrio, constantes de disociación, etc.)

Cuando no se tienen tales propiedades se recomienda adquirir los primeros cinco grupos (60).

Los datos de propiedades físicas se pueden encontrar solo - para una pequeña fracción de los compuestos químicos y únicamente pocas sustancias como el agua, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, argon, etileno y otros pocos han sido ampliamente estudiados. Generalmente los simuladores de procesos como ASPEN (8), CONCEPT - (42), DESIGN 2000 (56), PACER (333), CHESS (176), FLOWTRAN - (264), PROCESS (236), SGP/ZAR (267), SIMPROC (270), etc., tienen su propio banco de datos, con un número de compuestos variable según sus aplicaciones prácticas, dichos bancos de datos pueden - ser categorizados (67) de la siguiente forma:

Tipo I; bancos creados para uso interno y que posteriormente fueron comercializados para recuperar los costos.

Tipo II; bancos creados con fines comerciales.

Tipo III; bancos creados con fines educativos.

Dichos bancos de datos se presentan en la tabla 2.

Usualmente los simuladores estimaban las constantes de equilibrio y la entalpía; sin embargo, los simuladores más modernos, además, calculan la entropía, que se requiere en operaciones de compresión-expansión, y la energía libre de Gibbs para simulación de reactores, así como también propiedades de transporte como viscosidad, conductividad térmica, coeficientes de difusión y propiedades de superficie como la tensión superficial, la cual trataremos dentro del bloque de propiedades de transporte, por facilidad de manejo computacional y descriptivo.

Generalmente los métodos de cálculo de propiedades termodinámicas se dividen en dos grandes grupos: éstos son las ecuaciones de estado y las correlaciones generalizadas. Las primeras aplican tanto a la fase gaseosa como a la líquida y las más usuales se dan en la tabla 3, y las segundas generalmente se aplican a la fase líquida y sobre todo cuando se encuentran componentes polares presentes, dentro de estas correlaciones se encuentran los modelos de coeficientes de actividad, correlaciones de entalpía, entropía, etc. En la tabla 4 se muestran los modelos de coeficientes de actividad más comúnmente utilizados, así como los modelos para el cálculo de fugacidad de referencia y coeficientes de fugacidad para el cálculo de las constantes de equilibrio.

TABLA 2
BANCOS DE DATOS DE PROPIEDADES FISICAS (67)

ORGANIZACION	NOMBRE	Nº COMPONENTES	Nº PROPIEDADES
Tipo I			
ICI	DATABANK	500 (c)	40 + 14 ELV
MOWSANTO	FLOWTRAN	180 (m)	10 + 4 ELV
SOLVAY	CBM	200 (m)	29 + 2 ELV
DSM	TISDATA	120 (h)	25 + 4 ELV
UHDE	UHDE	"ALGUNOS CIENTOS" (m)	17 + 3 ELV
Tipo II			
INST. CHEM.	PPDS	412 (m)	32 + 2 ELV
DECHEMA	DSD	410 (m)	24 + 6 ELV
CHEMSHARE	CHEMTRAN	850 (m)	8 + 0 ELV
LIEGE UNIVERSITY	EPIC	250 (m)	16 + 5 ELV
NPL	VP&VLE	500 (m)	1 + 5 ELV
UNIVERSITY OF SUSSEX	CATCHD	4000 (m)	2 + 0 ELV
NPL/ASSOC. TERMODATA	MTDATA	2000 (m)	5 + 0 ELV
TRC/API	TRCDATA	250 (m)	12 + 0 ELV

TABLA 2 (cont.)

ORGANIZACION	NOMBRE	Nº COMPONENTES	Nº PROPIEDADES
NEL	NEL-APPS	200 (m)	17 + 0 ELV
TOKIO UNIVERSITY	EROICA	7500 (m)	11 + 0 ELV
PURDUE UNIVERSITY	CINDAS	14000 (m)	7 + 0 ELV
TIPO III			
EDIMBURGH UNIVERSITY	--	50 (m)	15 + 1 ELV
MANCHESTER UNIVERSITY	PPDS	80 (h)	18 + 0 ELV
MILAN POLITECHNIC	PHYSCO	60 (h)	10 + 6 ELV
EURECHA	CHEMCO	54 (m)	16 + 1 ELV
WASHINGTON UNIVERSITY	CHESS	80 (h)	

NOTAS ACLARATORIAS.

- 1.- La letra (c) se refiere a compuestos químicos generales, (h) - se refiere a hidrocarburos y (m) se refiere a ambos (c+h).
- 2.- En el número de Propiedades, el primer número de refiere a las propiedades para una fase y el siguiente número con las letras ELV se refiere al número de métodos para calcular el equilibrio líquido vapor,

TABLA 3

CLASIFICACION DE LAS ECUACIONES DE ESTADO MAS COMUNES (RELATIVAS A SU APLICACION PARA CALCULOS DE EQUILIBRIO DE FASES). (201)

ANO	ECUACION	TIPO	USO DE PARAMETROS BINARIOS	USO DE FACTOR ACENTRICO	REF.
1873	VAN DER WAALS	W	--	--	(198)
1901	VIRIAL	V	--	--	(216)
1940	BWR	V	--	--	(17)
1949	REDLICH-KWONG	W	--	--	(242)
1964	WILSON	W	X	--	(336)
1969	WILSON	W	X	X	(227)
1969 /70	JOFE Y ZUDKEVITCH	W	X	--	(342)
1971	PETER-WENZEL	W	X	--	(227)
1971	BENDER	V	--	--	(16)
1972	SOAVE	W	X	X	(276)
1973	BWR-STAR-HAN	V	X	X	(280)
1975 /77	LEE-KESLER PLOKER	V	X	X	(138,231)
1976	PENG-ROBINSON	W	X	X	(189)
1976	DE SANTIS	W	X	X	(55)
1977	LU	W	X	X	(151)

TABLA 3 (cont.)

AÑO	ECUACION	TIPO	USO DE PARAME TROS BINARIOS	USO DE FAC TOR ACEN TRICO	REF.
1977	HARMENS	W	X	--	(102)
1980	HARMENS KNAPP	W	--	X	(103)
1980	SCHMIDT- WENZEL	W	X	X	(261)
1982	STEIN	W	X	X	(281)
1983	MATHIAS	W	X	X	(160)

NOTA ACLARATORIA:

Tipo W = Van Der Waals

Tipo V = Ecuación Virial

TABLA 4
 MODELOS MAS COMUNES PARA EL CALCULO DE K_i
 (Con respecto a la forma asimétrica)

MODELO	Y_i	f_i^o	ϕ_i^V	REF.
MARGULES	X			(275)
VAN LAAR	X			(203)
WILSON	X			(335)
NRTL	X			(232)
UNIQUAC	X			(205)
UNIFAC	X			(221)
ASOG	X			(54)
PRESION DE VAPOR (ANTOINE)		X		(216)
2º COEF. VIRIAL		X	X	(318)
REDLICH-KWOWG		X	X	(242)
CHEUH-PRAUSNITZ		X	X	(211)

Los métodos para calcular propiedades de transporte no son tan generales como lo son para las propiedades termodinámicas, y aunque se están haciendo esfuerzos (63, 64), no se han logrado tener métodos que apliquen a todos los compuestos en diferentes fases y con amplios rangos de presión y temperatura, así pues las propiedades de transporte pueden quedar enmarcadas en campos de aplicación de acuerdo a la tabla 5.

Por todo lo anterior, desde el punto de vista industrial (134) surgen las siguientes interrogantes: ¿ cómo son los problemas tratados en una situación industrial ? , ¿ qué métodos y correlaciones se utilizan y cuáles de esas técnicas se usarán? , ¿ donde se pueden desarrollar trabajos futuros en forma directa ? .

La primera interrogante puede ser contestada así; en la industria puede dividirse a las personas como gente de computadora o gente de no computadora. La gente de no computadora tiende a utilizar correlaciones sencillas, modelos generalizados y gráficas, y basa sus estimaciones en su experiencia o su propia intuición. La gente de computadora, se en su mayoría, la que tiene la capacidad de desarrollar modelos muy complejos y por ende llegar a soluciones más precisas.

TABLA 5

CLASIFICACION DE CAMPOS DE APLICACION DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE

PROPIEDAD	CAMPO
VISCOSIDAD	Gases puros a bajas presiones Gases puros a altas presiones Mezclas de gases a bajas presiones Mezclas de gases a altas presiones Líquidos puros Mezclas de líquidos
CONDUCTIVIDAD TERMICA	Gases puros a bajas presiones Gases puros a altas presiones Mezclas de gases a bajas presiones Mezclas de gases a altas presiones Líquidos puros Mezclas de líquidos
COEFICIENTES DE DIFUSION	Mezclas binarias de gases a bajas presiones. Mezclas binarias de gases a altas presiones. Mezclas gaseosas multicomponentes Mezclas líquidas binarias a dilución infinita. Mezclas líquidas multicomponentes
TENSION SUPERFICIAL	Líquidos puros Mezclas no acuosas Mezclas acuosas

A la segunda pregunta se le puede responder así; un eficiente sistema de cómputo, es capaz de producir muy buenos resultados únicamente si se utilizan los modelos apropiados, por esto, en primer lugar deben describirse las técnicas que son utilizadas para el cálculo de propiedades y segundo deben darse sus ventajas y limitaciones para poder tener un criterio de selección de rutas de cálculo.

A la tercer pregunta se le puede plantear lo siguiente; esta pregunta produce una gran variedad de respuestas que depende de que tan específica sea ésta, pero en forma general, se presentan dos áreas.

- Sistemas Altamente no-ideales.
- Datos y Técnicas Experimentales.

Ambas áreas se refieren a sistemas de polímeros de alto peso molecular, destilación azeotrópica, mezclas líquidas a altas presiones con componentes supercríticos, etc.; y para todos ellos es necesario contar con la mayor cantidad de información posible y con un sistema que evalúe sus propiedades termodinámicas y de transporte.

3.- PROPIEDADES TERMODINAMICAS.

Las propiedades termodinámicas de mezclas de fluidos son importantes en la Ingeniería Química debido a que en gran parte de los procesos se llevan a cabo operaciones de separación de mezclas (Destilación, Extracción, etc.).

La aplicación de la Termodinámica se ha incrementado considerablemente combinando los conceptos de Física Molecular y Fisicoquímica con la Termodinámica Clásica y Estadística,

En un sistema, para la simulación de un proceso, se requieren propiedades Termodinámicas para los cálculos de equilibrio Líquido-Vapor, procesos de Compresión-Expansión y Balances de Energía. La Fugacidad es indispensable para el cálculo de los Coeficientes de Distribución (K_i) de los componentes de una mezcla, así como las Entalpías y Entropías para las mezclas en las fases Líquida y Vapor.

Las propiedades Termodinámicas dependen de la temperatura y presión en el caso de que se trate de compuestos puros, y además de las composiciones en cada fase, si se trata de mezclas por lo que las ecuaciones que las describen tienden a ser complejas. Sin embargo, las ecuaciones presentadas en este trabajo son ampliamente utilizadas para cálculos de relaciones de --

Equilibrio, Entalpías y Entropías de compuestos puros y de mezclas en un amplio rango de condiciones.

El tratamiento Termodinámico presentado aquí es condensado pero se dan las fuentes bibliográficas de los fundamentos de la Termodinámica Clásica (11,144,171,192,198,216,275).

3.1. EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

Para cada fase en un sistema multifase y multicomponente - la Energía Libre de Gibbs esta dada funcionalmente por

$$G = G (T, P, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

donde n = moles y los subíndices son las especies. La diferencial total de G es

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_j \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P, T, n_i} dn_j \quad (1)$$

donde $j \neq i$. De la Termodinámica Clásica

$$dG = -SdT + VdP \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S \quad (3)$$

y

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V \quad (4)$$

donde $S =$ Entropía y $V =$ Volumen, Definiendo al Potencial Químico, μ , de la especie i como

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (5)$$

y sustituyendo dentro de (1) tenemos

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i \quad (6)$$

Cuando (6) es aplicada a un sistema cerrado que contenga dos fases en equilibrio a Presión y Temperatura constantes y donde cada fase es un sistema abierto capaz de transferir masa con la otra fase

$$dG_{\text{sistema}} = \sum_{k=1}^P \left\{ \sum_{i=1}^C \mu_i^{(k)} dn_i^{(k)} \right\} = 0 \quad (7)$$

donde el subíndice k está referido a cada P fases, La conservación de moles de cada especie requiere que :

$$dn_i^{(1)} = - \sum_{k=2}^P dn_i^{(k)}$$

que sustituyendo

$$\sum_{k=2}^P \left\{ \sum_{i=1}^C (\mu_i^{(k)} - \mu_i^{(1)}) dn_i^{(k)} \right\} = 0 \quad (8)$$

con $dn_i^{(1)}$ eliminados en (8) cada término $dn_i^{(k)}$ puede ser variado independientemente de cualquier otro término $dn_i^{(k)}$. Esto requiere que cada coeficiente de $dn_i^{(k)}$ en (8) sea igual a cero. Por lo que:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \dots \mu_i^{(P)} \quad (9)$$

Esto es, el Potencial Químico de cualesquier especie en un sistema múlticomponente son idénticos en todas las fases del equilibrio físico.

El Potencial Químico no puede ser expresado como una cantidad absoluta y los valores numéricos de dicho Potencial son difíciles de relacionar con cantidades físicas, aún más, el Potencial Químico, se aproxima a un valor infinito negativo cuando la Presión se acerca a cero. Por estas razones, el Potencial Químico no es directamente usado para cálculos de equilibrio de fases.

La ecuación (5) reescrita en términos del Potencial Químico es:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_i \quad (10)$$

Donde \bar{V}_i = Volumen Molar Parcial. Para una sustancia pura que obedece la ecuación de estado del "gas ideal", $\bar{V}_i = RT/P$ y (10) puede ser integrada para darnos:

$$\mu_i = RT \ln P + C_i(T) \quad (11)$$

La ecuación (11) no describe el comportamiento real de gases o líquidos múlticomponentes. Sin embargo, esta ecuación fué rescatada por G.M. Lewis, quien en 1901 definió una nueva canti-

dad: la fugacidad, que es utilizada en lugar de la presión en (11), preservando la forma funcional de la ecuación, esto es, para un componente en una mezcla

$$f_i = C_2(T) \text{ EXP } (\mu_i / RT) \quad (12)$$

Donde C_2 está relacionada a C_1 .

Indiferente del valor de C_1 , es demostrado (240) que el equilibrio físico puede ser reemplazado con :

$$f_i^{(1)} = f_i^{(2)} = f_i^{(3)} = \dots \dots \dots f_i^{(P)} \quad (13)$$

para un gas puro e ideal, la fugacidad es igual a la presión y para un componente en una mezcla de gas ideal es igual a su presión parcial, $p_i = y_i P$

Debido a la estrecha relación entre fugacidad y presión es conveniente definir al coeficiente de fugacidad ϕ_i° como la razón entre la fugacidad y presión y para una sustancia pura como:

$$\phi_i^\circ \equiv \frac{f_i^\circ}{p} \quad (14)$$

El concepto de fugacidad fué extendido a mezclas por Lewis y Randall y usando la regla de solución ideal:

$$f_{iV} = y_i f_{iV}^\circ \quad (15)$$

$$f_{iL} = x_i f_{iL}^\circ \quad (16)$$

donde los subíndices v y l son referidos a las fases vapor y líquido respectivamente.

La solución ideal ocurre cuando los diámetros moleculares son iguales, no hay interacciones químicas, y las fuerzas intermoleculares entre unas y otras son iguales.

Estos mismos requerimientos aplican para la fase gaseosa donde a bajas presiones las moléculas no se encuentran tan cerca y la solución de gas ideal es aproximadamente cierta.

Definimos ahora a los coeficientes de fugacidad para mezclas

$$\phi_{iV} \equiv \frac{f_{iV}}{y_i P} \quad (17)$$

$$\phi_{iL} \equiv \frac{f_{iL}}{x_i P} \quad (18)$$

En el límite, cuando se sigue el comportamiento de gas ideal $f_{iV}^o \rightarrow P$; y en el vapor $\phi_{iV}^o = 1.0$ similarmente $f_{iV} \rightarrow P_i$ y $\phi_{iV} = 1.0$.

También, como el comportamiento de solución ideal es aproximado en el líquido, $f_{iL}^o \rightarrow P_i^S$ y $\phi_{iL}^o = P_i^S / P$. Similarmente $f_{iL} \rightarrow x_i P_i^S$ y $\phi_{iL} = P_i^S / P$ donde $P_i^S =$ presión de vapor.

En vista de que muchas mezclas reales no son soluciones ideales, necesitamos valernos de otros medios para tratarlos y es por ello que resulta útil introducir nuevas variables termodinámicas: la actividad y el coeficiente de actividad.

La actividad de un componente i se define como la relación entre la fugacidad de un componente en la mezcla y la fugacidad en su estado de referencia a una temperatura dada. Si el estado

de referencia es seleccionado como el de la especie pura a las mismas condiciones de presión y fase como en la mezcla, tenemos

$$a_i \equiv \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (19)$$

para una solución ideal, sustituyendo (15) y (16) en (19) muestra que $a_{iV} = y_i$ y $a_{iL} = x_i$.

Para representar la variación de la actividad con respecto a la fracción mol, cuando las soluciones son no-ideales tenemos a los coeficientes de actividad que basados en concentraciones en fracciones mol son comúnmente usados:

$$\gamma_{iV} \equiv \frac{a_{iV}}{y_i} \quad (20)$$

$$\gamma_{iL} \equiv \frac{a_{iL}}{x_i} \quad (21)$$

para soluciones ideales $\gamma_{iV} = 1.0$ y $\gamma_{iL} = 1.0$

En la tabla 6 se resumen las propiedades termodinámicas usuales en cálculos de equilibrio de fases.

RELACION DE EQUILIBRIO DE FASES

Es útil definir una relación de equilibrio como la relación de fracciones mol de las especies en dos fases en equilibrio, para el caso de líquido-vapor, la constante está referida como el valor de K o relación de equilibrio líquido-vapor y está definida como :

TABLA 6

PROPIEDADES TERMODINAMICAS USUALES EN EL EQUILIBRIO DE FASES

PROPIEDAD TERMODINAMICA	DEFINICION	SIGNIFICADO FISICO
POTENCIAL QUIMICO	$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{R,T,n_j}$	ENERGIA LIBRE MOLAL PARCIAL, \bar{g}_i
FUGACIDAD	$f_i = C_2(T) \exp(\mu_i/RT)$	PRESION TERMODINAMICA.
COEFICIENTE DE FUGACIDAD DE ESPECIES PURAS	$\nu_i \equiv f_i^\circ/P$	DESVIACION DE LA FUGACIDAD CON RESPECTO A LA PRESION.
COEFICIENTE DE FUGACIDAD DE ESPECIES EN UNA MEZCLA	$\phi_{iV} \equiv f_{iV}/\gamma_i P$ $\phi_{iL} \equiv f_{iL}/X_i P$	DESVIACIONES DE LA FUGACIDAD CON RESPECTO A LA PRESION Y COMPOSICION
ACTIVIDAD	$a_i = f_i/f_i^\circ$	PRESION TERMODINAMICA RELATIVA.
COEFICIENTE DE ACTIVIDAD	$\gamma_{iV} \equiv a_{iV}/\gamma_i$ $\gamma_{iL} \equiv a_{iL}/X_i$	DESVIACION DE LA FUGACIDAD CON RESPECTO A LA COMPOSICION.

$$K_i \equiv y_i / x_i \quad (22)$$

Para el caso del equilibrio líquido-líquido, la constante es frecuentemente referida como el coeficiente de distribución o relación de equilibrio líquido-líquido y está definida como:

$$K_{Di} \equiv x_i' / x_i'' \quad (23)$$

Para cálculos que involucran la separación de dos o más componentes, factores de separación son definidos formando relaciones de las relaciones de equilibrio. Para el caso líquido-vapor se define a la volatilidad relativa como:

$$\alpha_{ij} = K_i / K_j \quad (24)$$

Para el caso líquido-líquido se define a la selectividad relativa como:

$$\beta_{ij} = K_{Di} / K_{Dj} \quad (25)$$

EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

Para el equilibrio líquido-vapor tenemos de la ecuación (13)

$$f_{iV} = f_{iL} \quad (26)$$

De la forma de la relación de equilibrio, las fugacidades son substituidas por expresiones equivalentes que involucren a las fracciones mol. Muchas sustituciones son posibles pero dos pa--

res comunes derivados de las ecuaciones (17) a (21) son:

Par 1

$$f_{iv} = \gamma_{iv} \gamma_i f_{iv}^{\circ} \quad (27)$$

y

$$f_{il} = \gamma_{il} x_i f_{il}^{\circ} \quad (28)$$

Par 2

$$f_{iv} = \phi_{iv} \gamma_i P \quad (29)$$

y

$$f_{il} = \phi_{il} x_i P \quad (30)$$

Estas ecuaciones dan dos formulaciones simétricas y dos asimétricas para valores de k. Las simétricas son:

$$K_i = \frac{\gamma_{il}}{\gamma_{iv}} \frac{f_{il}^{\circ}}{f_{iv}^{\circ}} \quad (31)$$

$$K_i = \frac{\phi_{il}}{\phi_{iv}} \quad (32)$$

La ecuación (31) fué desarrollada por Hougen y Watson (116). - La ecuación (32) ha recibido una considerable atención. Aplicaciones de importancia son dadas por Benedct, Webb y Rubin (17), Starling y Han (280) y Soave (276).

Las dos formulaciones asimétricas son:

$$K_i = \frac{\phi_{i1}^P}{\gamma_{iv} f_{iv}^o} = \frac{\phi_{i1}}{\gamma_i \phi_{iv}^o} \quad (33)$$

$$K_i = \frac{\gamma_{i1} f_{i1}^o}{\phi_{iv}^P} = \frac{\gamma_{i1} \phi_{i1}^o}{\phi_{iv}} \quad (34)$$

La ecuación (33) ha sido ignorada, pero la ecuación (34) desde 1960 ha recibido una considerable atención siendo las aplicaciones más importantes dadas por Chao y Seader (50), Grayson y Streed (92), Prausnitz (216), Lee, Erbar y Edmister (137) y Robinson y Chao (252). Una importante modificación a la ecuación (34) no presentada aquí fué desarrollada por Prausnitz y Chueh (213).

EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO

Para el equilibrio líquido-líquido la ecuación (26) nos da

$$f_{i1}^I = f_{i1}^{II} \quad (35)$$

Donde los superíndices I y II indican las fases líquidas inmiscibles. Un coeficiente de distribución es formado de la ecuación (23) para formar la formulación simétrica

$$K_{pi} = \frac{x_i^1}{x_i^{11}} = \frac{\gamma_{i1}^{11}}{\gamma_{i1}^1} = \frac{f_{i1}^{o11}}{f_{i1}^{o1}} = \frac{\gamma_{i1}^{11}}{\gamma_{i1}^1} \quad (36)$$

Sin importar qué formulación termodinámica se utilice para predecir los valores de K , la precisión depende de la veracidad de las correlaciones particulares usadas para calcular las diversas cantidades termodinámicas requeridas.

Para aplicaciones prácticas las ecuaciones más importantes son: (32), (33) y (34). Ellas requieren de correlaciones para coeficientes de fugacidad y de actividad. La aplicación de la ecuación (32) está basada en la obtención de coeficientes de fugacidad de ecuaciones de estado y las ecuaciones (33) y (34) requieren de correlaciones para el coeficiente de actividad y serán discutidas más adelante.

3.2 ENTALPIA Y ENTROPIA

Si disponemos de ecuaciones de entalpia o de calor específico de un gas ideal, las propiedades termodinámicas pueden ser derivadas de una manera consistente aplicando las ecuaciones de la termodinámica clásica, ecuaciones que aplican a las fases líquido o vapor.

Cuando el calor específico molar de gases es convencionalmente dado como un polinomio en función de la temperatura del tipo:

$$C_{pv}^{\circ} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (37)$$

donde el superíndice ° se refiere al gas ideal, al integrar (37) da por resultado una ecuación para la entalpía molar del gas ideal a la temperatura T referida a una temperatura T₀.

$$H_V^\circ = \int_{T_0}^T C_{pV}^\circ dT = \sum_{k=1}^5 \frac{a_k (T^k - T_0^k)}{k} \quad (38)$$

Cuando la suposición de que la Ley del "gas ideal" no es válida, la ecuación siguiente es utilizada:

$$(H - H_V^\circ) = PV - RT - \int_{\infty}^V \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dV \quad (39)$$

Esto es para corregir la entalpía por presión. Para especies puras o mezclas a temperatura T y presión P, la entalpía del vapor es:

$$H_V = \left\{ \sum_{i=1}^C (y_i H_{iV}^\circ) \right\} + (H - H_V^\circ) \quad (40)$$

Las ecuaciones (39) y (40) son particularmente útiles para usarse con ecuaciones de estado que son explícitas para la presión. Las mismas dos ecuaciones pueden ser usadas para determinar la entalpía en la fase líquida. Su aplicación se facilita si la ecuación de estado es una función continua al pasar entre las regiones de líquido y vapor, entonces

$$H_l = \left\{ \sum_{i=1}^C (x_i H_{iV}^\circ) \right\} + (H - H_V^\circ) \quad (41)$$

De una manera más general, tenemos para entalpía y entropía, que podemos aplicar un procedimiento basado en el uso de propiedad

des residuales (275). Tales propiedades representan la diferencia entre el valor de una propiedad termodinámica en el estado - de 'gas ideal' y el valor en el estado real a la misma temperatura y presión.

La propiedad residual ΔM° está dada por la ecuación

$$\Delta M^\circ = M^\circ - M \quad (42)$$

donde las M 's representan valores molares para cualquier propiedad termodinámica extensiva. Para el cálculo de valores de propiedades termodinámicas, tales como la entalpía y la entropía la ecuación (42) se escribe como:

$$M = M^\circ - \Delta M \quad (43)$$

Teniendo finalmente las ecuaciones que definen la entalpía H y - la entropía S para el estado de gas real:

$$H = H^\circ - \Delta H^\circ = H^\circ_0 + \int_{T_0}^T C_p^\circ dT - \Delta H^\circ \quad (44)$$

$$S = S^\circ - \Delta S^\circ = S^\circ_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p^\circ}{T} dT - R \ln \frac{P}{P_0} - \Delta S^\circ \quad (45)$$

donde

$$\Delta H^\circ = \int_P^\circ \left\{ T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P - V \right\} dP \quad (T = \text{Cte}) \quad (46)$$

$$\Delta S^\circ = \int_P^\circ \left\{ \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P - \frac{R}{P} \right\} dP \quad (T = \text{Cte}) \quad (47)$$

La evaluación de (46) y (47) es hecha más fácilmente si sustituimos a V por ZRT/P o sea

$$V = \frac{ZRT}{P} \quad (48)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} \left\{ Z + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \right\} \quad (49)$$

Sustituyendo estas expresiones en (46) y (47) tenemos

$$\Delta H^\circ = RT^2 \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} \quad (50)$$

y

$$\Delta S^\circ = R \int_0^P \left\{ Z - 1 + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \right\} \frac{dP}{P} \quad (51)$$

Las integraciones a temperatura constante pueden ser hechas con la ayuda de una ecuación de estado.

3.3 METODOS DE CALCULO

En el diseño de una planta química, es necesario contar con métodos de cálculo que permitan predecir el comportamiento termodinámico de los fluidos que se manejan, para dimensionar adecuadamente los equipos de la planta.

La predicción de propiedades termodinámicas ocupa gran parte del tiempo de cálculo necesario para simular el comportamiento --

de un proceso en el que se requiere de un determinado número de evaluaciones para la selección de alternativas y para la determinación de las condiciones de diseño.

El cálculo de las propiedades termodinámicas de una fase gaseosa tradicionalmente, se ha hecho dividiendo el problema en dos partes:

Primero se calculan las propiedades correspondientes a un gas ideal y posteriormente se aplica una corrección por presión para el gas real. Este mismo método suele ser aplicado al cálculo de la fase líquida; pero debido a que las mayoría de los compuestos polares se encuentran en esta fase y a que los hidrocarburos pesados se encuentran también en ésta, es necesario dividir los métodos de cálculos como siguen:

- Ecuaciones de estado.
- Caracterizaciones de fracciones de petróleo.
- Modelo de coeficientes de actividad.
- Métodos de contribución de grupos.

Durante los últimos nueve años, el desarrollo de las ecuaciones de estado, se ha centrado alrededor de ecuaciones complejas válidas para sistemas con componentes polares y poliméricos, y aún, cuando muchos progresos se han logrado con las ecuaciones de estado y los modelos de coeficientes de actividad, es necesario más programas de investigación del equilibrio de fases que enfatizan la solubilidad de gases, mezclas con electrolitos y solu

ciones con polímeros.

Las ecuaciones (32) y (34) son las formas básicas de las relaciones de equilibrio y la ecuación (32) se calcula por medio de las ecuaciones de estado (BWR, RK, etc.) y los modelos de coeficientes de actividad, (WILSON, NRTL, UNIQUAC, etc.) y los modelos de contribución de grupos (ASOG, UNIFAC, etc.) pueden ser usados para el cálculo del coeficiente de actividad en la ecuación (34). Los métodos de caracterización de fracciones de petróleo (CAVETT, BERGHMAN, HOPKELIN), se utilizan para el cálculo de propiedades críticas de mezclas de hidrocarburos y posteriormente con estos datos se utilizan las ecuaciones de Soave-Redlich-Kwong o Peng-Robinson para resolver la ecuación (32).

En la práctica, en general, no se aplican las ecuaciones de estado a mezclas con componentes polares, sin embargo, el progreso más significativo, es el esfuerzo en aplicar las ecuaciones a mezclas con compuestos polares.

3.3.1 ECUACIONES DE ESTADO

En los procedimientos de Diseño de Equipo se requiere de entalpías, densidades y las relaciones de equilibrio de fases. La termodinámica clásica nos proporciona los medios para obtener cantidades de una manera consistente a partir de las relaciones presión-volumen-temperatura y que usualmente son llamadas ecuaciones de estado.

Desde los tiempos de Van der Waals, se han tratado de establecer ecuaciones de estado que representen el comportamiento PVT de los fluidos y desde entonces se han propuesto expresiones simples con una o dos constantes hasta formas complicadas de hasta cincuenta constantes. Aunque esas ecuaciones largas y complejas nos proporcionan una mayor precisión de la representación de datos PVT, no son preferidas generalmente debido a que involucran cálculos tales como presión de vapor, calor latente de vaporización, comportamiento de la mezcla y coeficientes de actividad de los componentes en ésta, y ello requiere de una tediosa manipulación y un excesivo tiempo de cómputo por lo que son más atractivas las ecuaciones cortas por su simplicidad en el cálculo.

Las ecuaciones de estado pueden aplicarse a compuestos puros y a mezclas por medio de reglas de mezclado para combinar las constantes de las especies puras.

Las ecuaciones de estado pueden dividirse en dos grupos:

- Ecuaciones complejas
- Ecuaciones cúbicas

3.3.1.1 ECUACIONES COMPLEJAS

Los nuevos desarrollos de las ecuaciones de estado empiezan a extenderse a regiones de nuevas temperaturas y presiones (La Tecnología del carbón natural es un ejemplo de esto), a nuevos componentes (compuestos polares y polímeros) o ambos. Los ejem-

plos de ecuaciones más recientes son los siguientes:

- STARLING-HAN (279,280)

La ecuación de Starling-Han está en función de la temperatura y de la densidad molar, y es una ecuación de once parámetros -- utilizando reglas análogas a las desarrolladas por Bishnoi y Robinson (17) para la ecuación de BWR (8) y la predicción de propiedades de las mezclas se comparan con datos experimentales -- encontrando desviaciones menores al 2% para treinta y ocho mezclas consideradas, que incluyen al gas natural, LPG y LNG con diez componentes. Los fluidos incluidos son compuestos polares y no-polares, parafinas, olefinas, naftenos, hidrocarburos aromáticos y no-hidrocarburos. Se pueden aplicar a las fases líquido y vapor.

- Ecuación PHCT (teoría de la cadena rígida perturbada)
(209,214,222)

La ecuación PHCT incorpora el modelo de Prigogine (235) -- para cadenas de moléculas y es de la forma de Van der Waals

$$z = z (\text{repulsión}) + z (\text{atracción})$$

z (repulsión) está basada en la expresión de Carnahan y Starling (37) y z (atracción) está basada en una expresión para el potencial intermolecular derivado por Alder (6). Se requiere ajustar tres parámetros para cada compuesto puro de fluidos no polares y es aplicable tanto a moléculas simples como a moléculas complejas (Heptano, Naftaleno, Poliestireno) y puede ser usada pa-

ra las fases líquida y vapor. Esta ecuación puede ser extendida a mezclas con reglas de mezclado usuales y con la incorporación de un parámetro de interacción binario.

- Ecuación LEE-KESLER-PLOCKER (138,231)

La ecuación de Lee-Kesler es una versión analítica de la correlación del factor acéntrico de Pitzer y está basada en el teorema de estados correspondientes modificando la ecuación de BWR.- Lee-Kesler, muestran que su ecuación es aplicable a fluidos no polares y a una gran variedad de mezclas en un gran rango de condiciones, incluyendo compuestos ligeramente polares en esas mezclas. Plocker, modifica la correlación de Lee-Kesler enfatizando las mezclas asimétricas, esto es, mezclas que contienen moléculas pequeñas (hidrógeno, nitrógeno, etc.) y grandes moléculas (parafinas de alto grado de ebullición, aromáticos, etc.)

- Ecuación PFGC (Parámetros de contribución de grupos)
(74,338)

La ecuación PFGC representa tal vez el desarrollo más novedoso en cuanto a las ecuaciones de estado. El punto de partida es la descripción de la energía de Helmholtz de una estructura líquida entretejida con agujeros:

$$A^{PFGC} = A^{FH} + A^W \quad (52)$$

donde A^{FH} es la contribución de Flory-Huggins (efecto de la entropía) y A^W es el término de interacción molecular (efecto de la entalpia). Cualquier expresión para el coeficiente de actividad puede en principio usarse para A^W y Cunningham (74) - utiliza la ecuación modificada de Wilson, para describir las interacciones entre los grupos funcionales que constituyen las moléculas y las moléculas mismas.

La ecuación PFGC incorpora las ventajas inherentes del enfoque de ecuaciones de estado y los métodos de contribución de grupos y se aplica a sistemas de hidrocarburos en un gran rango de presiones y con componentes de C_1 al C_{32} , así como el equilibrio líquido-vapor para mezclas con componentes polares los cuales se predicen con buenos resultados. Esta ecuación es más específicamente aplicable a sistemas de licuefacción de carbón.

La ecuación PFGC no satisface las condiciones críticas y es por ello que no se aplica a la región crítica ($T_r > .95$).

3.3.1.2 ECUACIONES CUBICAS.

Los métodos basados en el principio de estados correspondientes (282) son capaces de representar a las propiedades termodinámicas de mezclas o moléculas simples con muy buena precisión. -- En la práctica la precisión obtenida utilizando ecuaciones cúbicas de estado, son satisfactorias en la evaluación de valores de K para sistemas de hidrocarburos ordinarios.

Muchas ecuaciones cúbicas son descritas en la literatura (2, 5, 154, 155), pero extensas comparaciones y experiencias prácticas, indican que las modificaciones a la ecuación de estado de Redlich-Kwong (242) como las de Soave (276) y Peng y Robinson (189), son las más precisas y generales de los métodos disponibles. Así que trataremos las ecuaciones SRK y PR.

- Ecuación de Soave-Redlich-Kwong.

Soave propone una modificación a la ecuación de Redlich-Kwong y ésta consiste, en suponer al parámetro a como dependiente de la temperatura y con la introducción del factor acéntrico como un tercer parámetro, se puede aplicar a todos los compuestos no polares. Con la aplicación de las reglas de mezclado originales la ecuación puede ser aplicada sucesivamente a cálculos de equilibrio líquido-vapor de multicomponentes para mezclas de compuestos no polares, con la excepción del dióxido de carbono, pero no aplica a mezclas que contengan hidrógeno y helio.

Graboski y Daubert (90) replantean la expresión para $\alpha(T)$ en la ecuación de SRK y muestran que para mezclas que contengan hidrocarburos y gases inorgánicos (CO_2 , H_2S , N_2 y CO) los coeficientes de interacción binaria pueden ser generalizados como una función del valor absoluto de la diferencia del parámetro de solubilidad entre los pares interactuantes. Con nuevas reglas de mez

clado se puede aplicar a mezclas que contengan componentes polares (14,277,325,341)

Mathias (8) cambia el valor de la temperatura crítica del hidrógeno y con ello se puede aplicar la ecuación SRK.

- Ecuación de Peng-Robinson

Peng-Robinson modifican la ecuación semiempírica de Van der Waals (189) y ésta es el término de presión de atracción. Esta ecuación se aplica para predecir la presión de vapor y el comportamiento volumétrico de sistemas de compuestos simples y el comportamiento de fases y volumétrico de sistemas binarios, ternarios y multicomponentes. El propósito de esta ecuación, es combinar simplicidad y precisión y esta ecuación es tan buena o mejor que la SRK, especialmente en la predicción de densidades en la fase líquida. Los procedimientos computacionales para la determinación de puntos críticos de mezclas multicomponentes ha mejorado notablemente, el criterio formulado por Gibbs es esencialmente aplicado por Peng-Robinson, pero las modificaciones de Heidemann y Khalil (107) son mucho más eficientes computacionalmente.

.3.3.1.2.1 FRACCIONES DE PETROLEO

Fracciones de petróleo, es un término dado a un rango de destilados del petróleo crudo, normalmente basado en los puntos de ebullición de los componentes en la fracción conocidos como TBP.-

Las composiciones molares son obtenidas de la composición volumétrica a partir de las curvas TBP y utilizando los rangos de densidad relativa y el peso molecular de cada fracción, con estos datos y mediante correlaciones empíricas se evalúan las propiedades de las mezclas o de la fracción de petróleo de interés, para obtener las propiedades críticas y acentricidad de dicha fracción para encontrar con las ecuaciones de SRK o PR sus propiedades termodinámicas. Para ello disponemos de tres métodos:

- Método de Cavett
- Método de Berghman
- Método de Hopke-Lin
- Método de Cavett

En 1962 Cavett (39) propuso correlaciones para calcular las propiedades de componentes hipotético requeridas para la ecuación de Chao-Seader (50). Esta correlación requiere el promedio medio, promedio cúbico y el promedio de la temperatura del punto de ebullición molar. El factor acéntrico es calculado usando la ecuación de Edmister (61).

- Método de Berghman

Berghman (18) propuso un método para evaluar las propiedades críticas y factor acéntrico basado en un análisis parafínico, nafténico y aromático de las fracciones de petróleo.

Este método es utilizado para fracciones con un punto de ebullición promedio de dascientos setenta y cinco grados centígrados o menores, para fracciones con altos puntos de ebullición tales como el C₁₅ Berghman utiliza el método de Cavett.

- Método de Hopke-Lin

Hopke-Lin (115) presentan correlaciones gráficas para la - evaluación de la temperatura crítica, volumen crítico y el factor acéntrico de compuestos parafínicos, nafténicos y aromáticos. - Este método ha sido modificado para facilitar su uso con las ecuaciones de SRK y PR (268), y las correlaciones gráficas son ajustadas por ecuaciones empíricas y el método se extiende a la evaluación de la presión crítica.

3.3.2 MODELOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Cuando en una mezcla se presentan componentes polares o polímeros la aplicación del enfoque de ecuaciones de estado en el cálculo de la fugacidad en la fase líquida presenta serios problemas. Especialmente de presiones bajas a presiones moderadas es - conveniente expresar la relación de equilibrio por medio de la -- ecuación (34) y utilizar una expresión apropiada para la evaluación de coeficiente de actividad como una función de la temperatura y composición, y para este propósito contamos con varios modelos como son:

- Ecuación de Van Laar

Van Laar (203) realizó uno de los primeros intentos de desarollar un modelo racional de la fase líquida no ideal. Considerando que dos líquidos son mezclados a Temperatura y Presión consta

tante tales que el volumen molar y la entropía molar en exceso de la mezcla fueran igual a cero.

Esta ecuación puede ser derivada de la expresión general de energía de Wohl (203), que considera el volumen efectivo de las fracciones y las interacciones moleculares.

La ecuación de Van Laar, ajusta las curvas de coeficiente de actividad-composición correspondientes, a desviaciones positivas o negativas de la Ley de Raoult.

Debido a su flexibilidad, simplicidad y habilidad de ajustar sistemas, la ecuación de Van Laar es ampliamente usada en la práctica, siendo una aplicación importante, el hecho de predecir la formación de azeótropos.

- Ecuación de Margules

Uno de los primeros modelos utilizados para el cálculo de coeficientes de actividad fueron las ecuaciones conocidas como ecuación de Margules (275) de dos sufijos. En 1895 Margules sugiere, que los datos de coeficientes de actividad de uno de los componentes de una mezcla binaria pueden ser representados por una ecuación polinomial empírica para calcular el coeficiente de actividad de un componente con datos de otro. De esta ecuación empírica, resultan los modelos de tres y cuatro sufijos de Margules. La ecuación de dos sufijos considera a una mezcla binaria -

en las que las propiedades de exceso, son tomadas con referencia a una solución ideal en donde el estado estándar es la fugacidad del componente puro a la presión y temperatura del sistema y con las consideraciones de que cuando X_1 o X_2 son igual a cero, la energía libre de Gibbs en exceso también lo sea.

La ecuación de dos sufijos, da una buena representación para mezclas moderadamente no ideales, es sencilla y fácil de utilizar, pero en soluciones complejas, la ecuación de Margules se expande en series, y a ésta, se le conoce como la expansión de Redlich-Kister (241), la cual adiciona parámetros que son dependientes de la temperatura.

- Ecuación de Wilson

Desde su introducción en 1964 la ecuación de Wilson (335) ha recibido gran atención debido a su capacidad de ajustar sistemas miscibles fuertemente no ideales. Esta ecuación es una extensión semiempírica de la ecuación de Flory-Huggins (339), sin embargo Wilson considera la mezcla de moléculas, no solamente por su diferencia de tamaño sino que también por su diferencia entre las fuerzas intermoleculares. La ecuación de Wilson presenta dos ventajas desde el punto de vista del diseño de equipo, la primera es su dependencia de la temperatura la cual la hace importante para el diseño de equipo isobárico y la segunda es que para soluciones multicomponentes requiere únicamente parámetros que pueden ser obtenidos

nidos de datos de mezclas binarias. La ecuación de Wilson es eficiente para soluciones diluidas y es también particularmente utilizada para sistemas altamente asimétricos,

- Ecuación NRTL (232)

La ecuación NRTL, representa una extensión del concepto de Wilson para sistemas de líquidos inmiscibles, por medio de una tercer constante por par binario evaluado de datos experimentales. Esta ecuación es aplicable a sistemas multicomponentes líquido-vapor, líquido-líquido y líquido-líquido-vapor. En general la exactitud de la ecuación NRTL, es comparable a la ecuación de Wilson, pero mejores resultados son para el equilibrio líquido-líquido.

- Modelo UNIQUAC

La aparición del modelo UNIQUAC (205) es el avance más significativo en los modelos de coeficientes de actividad y el cual está basado en el concepto de composición local y con dos parámetros de interacción por par binario, es capaz de representar los equilibrios líquido-vapor y líquido-líquido para sistemas multicomponentes.

El modelo UNIQUAC ha tenido gran aceptación práctica, debido a la exactitud con la que representa el equilibrio de mezclas bi-

narias y multicomponentes que contengan gran variedad de componentes no electrolitos, tales como hidrocarburos, cetonas, ésteres, aminas, alcoholes, nitrilos, etc.

Los efectos de tamaño y forma molecular son introducidos por parámetros, los cuales se obtienen de datos de compuestos puros -- utilizando la entropía combinatoria de Stayerman como una condición límite para mezclas atérmicas. El modelo UNIQUAC es también aplicable a soluciones de polímeros.

3.3.3 METODOS DE CONTRIBUCION DE GRUPOS

En años recientes el enfoque de contribución de grupos, ha sido una herramienta en los cálculos de equilibrio de fases en sistemas para los cuales existe poca o ninguna información experimental. Esta aproximación está basada en el concepto de solución de grupos. Los grupos son unidades estructurales que pueden ser agregadas como partes de una molécula, y en lugar de considerar a la mezcla de líquidos como una solución de moléculas, es considerada como una solución de grupos. Por medio de este método, es posible predecir los coeficientes de actividad de la fase líquida para mezclas no electrolíticas que están de bajas a moderadas presiones.

Los coeficientes de actividad son determinados mediante las propiedades de los grupos y los modelos más representativos son:

- Modelo ASOG

Este método utiliza la ecuación de Wilson para la interacción entre grupos y la ecuación de Flory-Huggins que describe la parte combinatoria, esto es, que los coeficientes de actividad en una mezcla están relacionados mediante las interacciones entre grupos estructurales, y con el método ASOG (54) es posible reducir los datos de coeficientes de actividad obtenidos experimentalmente, para obtener parámetros de caracterización de interacción entre pares de grupos estructurales en sistemas no electrolíticos y utilizar estos parámetros para predecir coeficientes de actividad para otros sistemas que no hayan sido analizados experimentalmente, pero que contienen los mismos grupos funcionales. Este método, fué propuesto para cálculos del equilibrio líquido-vapor, pero también ha sido usado para el equilibrio líquido-líquido (315) y el equilibrio líquido-sólido (321), su más severa limitación en la generalización de su aplicación es el limitado número de parámetros de interacción de los grupos publicados.

- Modelo UNIFAC

Este método (221), tiene el enfoque de contribución de grupos para la predicción de coeficientes de actividad de mezclas líquidas no electrolíticas. El método combina el concepto de so

lución de grupos funcionales con el modelo de coeficientes de actividad, basado en una extensión de la teoría quasi-química de mezclas líquidas (UNIQUAC). El modelo resultante UNIFAC, contiene dos parámetros ajustables por par de grupos funcionales.

El modelo calcula los coeficientes de actividad en términos de constantes que reflejan tamaño y área superficial de grupos funcionales individuales y parámetros que representan interacciones energéticas entre grupos.

Los parámetros de tamaño y área de los grupos son evaluados de componentes puros y datos de estructura molecular. Los parámetros de interacción de los grupos fueron evaluados de datos de equilibrio de fase de mezclas que contenían parafinas, olefinas, hidrocarburos aromáticos, agua, alcohol, cetonas, aminas, ésteres, éteres, aldehidos, cloruros, nitrilos, y otros líquidos orgánicos.

El método, compara 36 grupos de 76 posibles grupos de parámetros de interacción, 40 han sido estimados. Las predicciones de equilibrio líquido-vapor pueden ser hechas sobre un rango de temperaturas de 275 a 425°K.

3.4 METODOS DE CALCULOS SELECCIONADOS

Existen un gran número de ecuaciones de estado y correlaciones para el cálculo de propiedades termodinámicas tales como la fugacidad, entalpía y entropía de compuestos puros y de mezclas, pero debido a que ninguna de ellas tiene aplicación universal a todos los sistemas, es necesario utilizar algunas ocasiones ecuaciones de estado, otras, modelos de coeficientes de actividad, o ambas, dependiendo de las características de los sistemas y de la exactitud en los cálculos que requerimos.

En esta sección describiremos los métodos de cálculos seleccionados para formar parte del paquete termodinámico y que son los siguientes:

- Ecuaciones de Estado
 - Ecuación de Starling-Han
 - Ecuación de Lee-Kesler-Plocker
 - Ecuación de Soave-Redlich-Kwong
 - Ecuación de Peng-Robinson
- Caracterizaciones de fracciones de petróleo,
 - Método de Cavett
 - Método de Bergman
 - Método de Hopke-Lin
- Modelos de coeficientes de actividad.
 - Correlación de Chao-Seader
 - Ecuación de Margules

- Ecuación de Van Laar
- Ecuación de Wilson
- Ecuación NRTL
- Modelo UNIQUAC
- Métodos de Contribución de grupos
 - Modelo ASOG
 - Modelo UNIFAC

3.4.1 ECUACIONES DE ESTADO

En los métodos de diseño de equipo de separación se requiere de entalpías, densidades y las relaciones de equilibrio de fases. La termodinámica clásica nos proporciona los medios para obtener esas cantidades de una manera consistente, a partir de relaciones presión - volumen - temperatura que, comúnmente son llamadas ecuaciones de estado.

Las ecuaciones de estado pueden aplicarse a compuestos puros y a mezclas por medio de reglas de mezclado para combinar las constantes de las especies puras.

Cuando se desea obtener una mayor precisión en la predicción de propiedades termodinámicas, se suele utilizar ecuaciones de estado complejas como la de Starling-Han-BWR y la de Lee-Kesler, -- sin embargo, una de las ecuaciones de estado más sencillas y de uso más generalizado, es la propuesta por Redlich-Kwong en 1949, -- (242) esta ecuación, a pesar de su gran simplicidad, predice con-

una exactitud considerable las propiedades de la fase gaseosa, - pero debido que es una ecuación con dos parámetros, su rango de aplicación se limita a la predicción de fluidos de moléculas sim ples.

Han sido propuestas diferentes modificaciones a la ecuación de RK, estableciendo una diferente dependencia de la temperatura e introduciendo la dependencia del factor acéntrico. Dentro de este tipo de modificaciones debemos mencionar las desarrolladas por Wilson en 1966 (337), Barner, Pigford y Schreiner en 1966 - (13), Soave en 1972 (276), Barnés 1973 (13), Peng-Robinson en 1976 (189), Fuller en 1976 (78), Graboski- Daubert en 1978 (89), Schmidt- Wenzel en 1980 (261), Harmens-Knapp en 1980 - (103) y otras

- Ecuación de Starling-Han

Entre 1971 y 1972 Starling y Han (279, 280) presentaron un procedimiento de cálculo que predecía las propiedades de fluidos y datos de equilibrio para cualquier mezcla o compuesto puro. El procedimiento, que es universalmente aplicable y realmente adaptable para su uso en computadora, está basado en datos de compuestos puros y en la ecuación generalizada de BWR de ocho constantes (17).

Hasta el desarrollo de la ecuación de Starling-Han los métodos o ecuaciones habían estado limitados en su uso cuando apreciables cantidades de componentes más pesados que el hexano y no hidrocarburos estaban presentes en la mezcla, o cuando la mezcla estaba a bajas temperaturas, sin embargo, la ecuación de Starling-Han logra superar esas limitaciones y pueden ser predichas, con buena precisión, las propiedades termodinámicas y el equilibrio líquido-vapor de mezclas usando esta correlación generalizada.

La ecuación de Starling-Han, está en función de la temperatura y densidad molar y está representada por:

$$\begin{aligned}
 P = & \rho RT + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \rho^2 \\
 & + \left(bRT - a - \frac{d}{T} \right) \rho^3 + \alpha \left(a + \frac{d}{T} \right) \rho^6 \\
 & + \frac{C \rho^2}{T^2} \left(1 + \gamma \rho^2 \right) \exp \left(- \gamma \rho^2 \right) \quad (53)
 \end{aligned}$$

Los once parámetros de mezclado (B_o , A_o , etc.) pueden ser calculados usando las siguientes relaciones:

$$B_o = \sum_i x_i B_{oi} \quad (54)$$

$$A_o = \sum_i \sum_j x_i x_j A_{oi}^{0.5} A_{oj}^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (55)$$

$$C_o = \sum_i \sum_j x_i x_j C_{oi}^{0.5} C_{oj}^{0.5} (1 - k_{ij})^3 \quad (56)$$

$$\gamma = \left(\sum_i x_i \gamma_i^{0.5} \right)^2 \quad (57)$$

$$b = \left(\sum_i x_i b_i^{0.333} \right)^3 \quad (58)$$

$$a = \left(\sum_i x_i a_i^{0.333} \right)^3 \quad (59)$$

$$\alpha = \left(\sum_i x_i \alpha_i^{0.333} \right)^3 \quad (60)$$

$$c = \left(\sum_i x_i c_i^{0.333} \right)^3 \quad (61)$$

$$D_o = \sum_i \sum_j x_i x_j D_{oi}^{0.5} D_{oj}^{0.5} (1 - k_{ij})^4 \quad (62)$$

$$d = \left(\sum_i x_i d_i^{0.333} \right)^3 \quad (63)$$

$$E_o = \sum_i \sum_j x_i x_j E_{oi}^{0.5} E_{oj}^{0.5} (1 - k_{ij})^5 \quad (64)$$

Los parámetros de los compuestos puros en las ecuaciones -
 (53) a (64) pueden ser expresados como funciones del factor-
 acéntrico, temperatura crítica y densidad crítica:

$$\rho_{c_i} B_{o_i} = A_1 + B_1 \omega_i \quad (65)$$

$$\frac{\rho_{c_i} A_{o_i}}{R T_{c_i}} = A_2 + B_2 \omega_i \quad (66)$$

$$\frac{\rho_{c_i} C_{o_i}}{R T_{c_i}^3} = A_3 + B_3 \omega_i \quad (67)$$

$$\rho_{c_i}^2 \gamma_i = A_4 + B_4 \omega_i \quad (68)$$

$$\rho_{c_i}^2 b_i = A_5 + B_5 \omega_i \quad (69)$$

$$\frac{\rho_{c_i}^2 a_i}{R T_{c_i}} = A_6 + B_6 \omega_i \quad (70)$$

$$\rho_{c_i}^3 \alpha_i = A_7 + B_7 \omega_i \quad (71)$$

$$\frac{\rho_{c_i}^2 C_i}{R T_{c_i}^3} = A_8 + B_8 \omega_i \quad (72)$$

$$\frac{\rho_{c_i} D_{o_i}}{R T_{c_i}^4} = A_9 + B_9 \omega_i \quad (73)$$

$$\frac{\rho_{c_i}^2 d_i}{R T_{c_i}^2} = A_{10} + B_{10} \omega_i \quad (74)$$

$$\frac{\rho_{c_i} E_{o_i}}{R T_{c_i}^5} = A_{11} + B_{11} \omega_i \exp (- 3.8 \omega_i) \quad (75)$$

Los parámetros A_j y B_j ($J = 1, 1, \dots, 11$) fueron determinados usando simultáneamente datos para parafinas normales de hidrocarburos (metano) a través del n-octano en un análisis de datos - presión-volumen-temperatura, entalpía y presión de vapor, los valores de A_j y B_j son los siguientes:

Parámetro	Valor del Parámetro	
	A_j	B_j
1	0,443690	0,115449
2	1,284380	-0,920731
3	0,356306	1,708710
4	0,544979	-0,270896
5	0,528629	0,349261
6	0,484011	0,754130
7	0,0705233	-0,044448
8	0,504087	1,322450
9	0,0307452	0,179433
10	0,0732828	0,463492
11	0,006450	-0,022143

La entalpía y entropía molares para mezclas de gas ideal deben ser calculadas como:

$$H^{\circ} \sum x_i M_i = \sum x_i H_i^{\circ} M_i \quad (76)$$

$$S^{\circ} \sum x_i M_i = \sum x_i S_i^{\circ} M_i \quad (77)$$

$$H = (H - H^\circ) + (H^\circ - H_0^\circ) + H_0^\circ \quad (78)$$

donde H_0° es la entalpía de formación estandar del compuesto ,
 $(H^\circ - H_0^\circ)$ es la diferencia de la entalpía del compuesto en el
 estado de gas ideal a la temperatura de interés y $(H - H^\circ)$ es la
 desviación de la entalpía :

$$H^\circ = A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3 + A_4T^4 + A_5T^5 \quad (79)$$

Para la entropía tenemos:

$$S = (S - S^\circ) + S^\circ \quad (80)$$

y es análoga a la ecuación (79) y para S° tenemos:

$$S^\circ = B_0 + B_1T + B_2T^2 + B_3T^3 + B_4T^4 + B_5T^5 \quad (81)$$

La expresión para la fugacidad del componente i en una mezcla es:

$$\begin{aligned} RT \ln \bar{f}_i = & RT \ln (\rho RT X_i) + \rho(B_0 + B_{0i}) \frac{RT}{(C_0 C_{0i})^{0.5}} \\ & + 2\rho \sum_j X_j \left\{ -(A_0 A_{0i})^{0.5} (1 - k_{ij}) - \frac{(D_0 D_{0i})^{0.5}}{T^2} \right. \\ & \left. (1 - k_{ij})^3 + \frac{(D_0 D_{0i})^{0.5}}{T^3} (1 - k_{ij})^4 \right. \\ & \left. - \frac{(E_0 E_{0i})^{0.5}}{T^4} (1 - k_{ij})^5 \right\} + \frac{\rho^2}{2} \{ 3(b^2 b_i)^{0.333} \\ & RT - 3(a^2 a_i)^{0.333} - \frac{3(d^2 d_i)^{0.333}}{T} \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{\alpha \rho^5}{5} \left\{ (3a^2 a_i) \cdot 333 + 3 \frac{(d^2 d_i) \cdot 333}{T} \right\} \\
 & + \frac{3 \rho^5}{5} \left(a + \frac{d}{T} \right) (\alpha^2 \alpha_i) \cdot 333 \\
 & + 3 \frac{(c^2 c_i) \cdot 333}{T^2} \left\{ \frac{1 - \exp(-\gamma \rho^2)}{\gamma \rho^2} \right. \\
 & \left. - \frac{\exp(-\gamma \rho^2)}{2} \right\} - \frac{2c}{\gamma T^2} \frac{\gamma_i}{\gamma} \cdot 5 \\
 & \left| 1 - \exp(-\gamma \rho^2) \left\{ 1 + \gamma \rho^2 + \frac{1}{2} \gamma^2 \rho^4 \right\} \right|
 \end{aligned}$$

(82)

Starling-Han utilizan 23 fluidos puros, en los que se incluyen componentes polares, no polares, parafinas, olefinas, naftenos, -- hidrocarburos aromáticos y no hidrocarburos, encontrándose desviaciones promedio de 1.38% para las densidades, también se construyeron a 38 mezclas, que incluyen gas natural, LPG y LNG conteniendo diez componentes,

- Ecuación de Lee-Kesler-Plocker

La ecuación de Lee-Kesler (138) presenta una versión analítica del factor acéntrico de Pitzer (194) y está basada en el teorema de estados correspondientes modificando la ecuación de Benedict-Webb-Rubin (17). En 1955, Pitzer (196) demuestra que el factor de compresibilidad y otras funciones termodinámicas derivadas podían ser representadas adecuadamente a T_R y P_R constantes por una función lineal del factor acéntrico y esto podía expresarse así:

$$Z = Z(0) + \omega Z(1) \quad (83)$$

Para facilitar su representación analítica Lee-Kesler lo expresa de la forma

$$Z = Z(0) + \frac{\omega}{\omega(r)} (Z(r) - Z(0)) \quad (84)$$

y el n-octano es seleccionado como fluido de referencia, por lo que representan a los factores de compresibilidad del fluido simple y del fluido de referencia mediante la forma reducida de la ecuación de BWR

$$Z = \frac{P_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^5} + \frac{C_4}{T_r^3 V_r^2} + B + \frac{Y}{V_r^2} \exp - \frac{Y}{V_r^2} \quad (85)$$

donde

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3} \quad (86)$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{Tr} + \frac{c_3}{Tr^3} \quad (87)$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{Tr} \quad (88)$$

donde los valores para las constantes b_1 , b_2 , b_3 , b_4 , c_1 , c_2 , c_3 , c_4 , d_1 , d_2 β y γ son los siguientes:

	Fluido Simple	Fluido de Referencia
b_1	0.1181193	0.2026579
b_2	0.265728	0.331511
b_3	0.154790	0.027655
b_4	0.030323	0.203488
c_1	0.0236744	0.0313385
c_2	0.0186984	0.0503618
c_3	0.0	0.016901
c_4	0.042724	0.041577
d_1	$0.155428 \cdot 10^4$	$0.48736 \cdot 10^4$
d_2	$0.623689 \cdot 10^4$	$0.0740336 \cdot 10^4$
β	0.65392	1.226
γ	0.60167	0.03754

$$\omega(r) = 0.3978$$

y las funciones termodinámicas son de la forma :

- Coeficiente de Fugacidad

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z) + \frac{B}{Vr} + \frac{C}{2Vr^2} + \frac{D}{5Vr^5} + E \quad (89)$$

donde

$$E = \frac{c_4}{2Tr^3} \left\{ B + 1 - \left(B + 1 + \frac{Y}{Vr^2} \right) \exp - \frac{Y}{Vr^2} \right\} \quad (90)$$

- Desviación de entalpia

$$\frac{H - H^0}{R T_c} = Tr \left\{ Z - 1 - \frac{b_2 + (2b_3 / Tr) + (3b_4 / Tr^2)}{Tr Vr} - \frac{c_2 - (3c_3 / Tr^2)}{2 Tr Vr^2} + \frac{d_2}{5TrVr^5} + 3 E \right\} \quad (91)$$

- Desviación de entropia

$$\frac{S - S^0}{R} = \ln \frac{P}{P^0} = \ln(Z) - \frac{b_1 + (b_3 / Tr^2) + (2b_4 / Tr^3)}{Vr} - \frac{c_1 - 2c_3 / Tr^3}{2Vr^2} - \frac{d_1}{5Vr^5} + 2E \quad (92)$$

Para el caso de mezclas, se utilizan las siguientes reglas de mezclado:

$$V_{c_i} = Z_{c_i} R T_{c_i} / P_{c_i} \quad (93)$$

$$Z_{c_i} = 0.2905 - 0.085 \omega_i \quad (94)$$

$$V_c = \frac{1}{8} \sum_i \sum_j x_i x_j (V_{c_i}^{.333} + V_{c_j}^{.333})^3 \quad (95)$$

$$T_c = \frac{1}{8 V_c} \sum_i \sum_j x_i x_j (V_{c_i}^{.333} + V_{c_j}^{.333})^3 \sqrt{T_{c_i} T_{c_j}} \quad (96)$$

$$\omega = \sum_j x_j \omega_j \quad (97)$$

$$P_c = \frac{Z_c R T_c}{V_c} \quad (98)$$

$$P_c = (0.2905 - 0.085 \omega) \frac{R T_c}{V_c} \quad (99)$$

Ploker-Knapp-Prausnitz (231) proponen unas nuevas reglas de mezclado para la ecuación de Lee-Kesler para su aplicación a mezclas asimétricas, esto es, a mezclas que contengan moléculas pequeñas (hidrógeno, nitrógeno y metano) y grandes moléculas (parafinas de alto punto de ebullición, aromáticos, etc.

Las reglas de mezclado son:

$$T_{cM} = \frac{1}{V_{cM}^n} \sum_i \sum_j Z_i Z_j V_{c_{ij}}^n T_{c_{ij}} \quad (100)$$

$$V_{cM} = \sum_i \sum_j Z_i Z_j V_{c_{ij}} \quad (101)$$

$$\omega_M = \sum_i Z_i \omega_i \quad (102)$$

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{.5} k_{ij} \quad (103)$$

$$V_{c_{ij}} = \frac{1}{8} (V_{c_i}^{.333} + V_{c_j}^{.333})^3 \quad (104)$$

donde k_{ij} , es un parámetro de interacción binario ajustable a cada par binario ij , independiente de la temperatura, densidad y -- composición, para presión pseudo crítica tenemos:

$$P_{cM} = (0.2905 - 0.085 \omega_M) \frac{R T_{cM}}{V_{cM}} \quad (105)$$

Las reglas contienen una importante variación; el exponente n . Si n igual a cero, las reglas de mezclado son similares a las de Prausnitz-Gunn (223) y si n igual a uno, se obtienen las de -- Van der Waals. Para mezclas simétricas, este exponente no tiene -

importancia, pero para mezclas asimétricas este exponente varía de cero a tres o más. El valor para los sistemas estudiados es de - 0.25 y este exponente cambia los valores de los parámetros k_{ij} . Las reglas de mezclado de Plocker-Knapp-Prausnitz generan las siguientes expresiones:

- Coeficiente de Fugacidad

$$\ln \phi_i = \ln \phi_M - \frac{1}{T} \frac{\Delta h_M}{RTc_M} \sum_{j \neq i} z_j \left(\frac{dTc_M}{dz_j} \right) z_k + \frac{z_M - 1}{Pc_M} \sum_{j \neq i} z_j \left(\frac{dPc_M}{dz_j} \right) z_k - \left(\frac{\partial \ln \phi_M}{\partial \omega_M} \right)_{Tr, Pr} \sum_{j \neq i} z_j \left(\frac{d\omega_M}{dz_j} \right) z_k \quad (k \neq i, j) \quad (106)$$

donde:

$$- \left(\frac{\partial \ln \phi_M}{\partial \omega_M} \right)_{Tr, Pr} = \frac{1}{\omega(r)} \{ (\ln \phi_M)^{(r)} - (\ln \phi_M)^{(0)} \} \quad (107)$$

$$\frac{\Delta h_M}{RTc_M} = \frac{\Delta h_M^{(0)}}{RTc_M} + \frac{\omega_M}{\omega(r)} \left[\frac{\Delta h_M^{(r)}}{RTc_M} - \frac{\Delta h_M^{(0)}}{RTc_M} \right] \quad (108)$$

$$\left(\frac{dTc_M}{dz_j} \right) z_k = \left\{ 2 \sum_l z_l (Vc_{ij}^n Tc_{ij} - Vc_{li}^n Tc_{li}) - n Vc_M^{n-1} \left(\frac{dVc_M}{dz_j} \right) z_k Tc_M \right\} / Vc_M^n \quad (109)$$

$$\left(\frac{dVc_M}{dz_j} \right) z_k = 2 \sum_l z_l (Vc_{lj} - Vc_{li}) \quad (110)$$

$$\left(\frac{dP_{c_M}}{dZ_j}\right)_{z_k} = P_{c_M} \left\{ \left(\frac{dZ_{c_M}}{dZ_j}\right)_{z_k} / Z_{c_M} + \left(\frac{dT_{c_M}}{dZ_j}\right)_{z_k} / T_{c_M} - \left(\frac{dV_{c_M}}{dZ_j}\right)_{z_k} / V_{c_M} \right\} \quad (111)$$

$$\left(\frac{dZ_{c_M}}{dZ_j}\right)_{z_k} = -0.085 \left(\frac{d\omega_M}{dZ_j}\right)_{z_k} \quad (112)$$

$$\left(\frac{d\omega_M}{dZ_j}\right)_{z_k} = \omega_j - \omega_i \quad (113)$$

$$k \neq i, j$$

Debido a que las constantes pseudocríticas son correlaciones de parámetros empíricos normalmente no iguales a las verdaderas constantes; presentan problemas en la región crítica, por lo que se recomienda no utilizarlas en esta zona, sin embargo, proporciona buenos resultados para mezclas, de hidrocarburos con componentes ligeramente polares en esas mezclas en la región de vapor sobre calentado y en la de líquido subenfriado.

En 1979 Lee-Kesler y Sandler (140) propone la introducción de un tercer parámetro ω_s similar a ω , pero calculado a partir de presiones de vapor cercanas a la temperatura de ebullición,

Diferentes autores han utilizado ampliamente la ecuación de Lee-Kesler para cálculos de diferentes propiedades termodinámicas y de la relación entre fases (123,139,141,146,159,344)

- Ecuación de Soave-Redlich-Kwong

Siguiendo las modificaciones iniciadas por Wilson (337) - Soave toma en cuenta a un tercer parámetro, el factor acéntrico - de Pitzer en la ecuación de Redlich-Kwong y obtiene resultados - muy precisos para la presión de vapor de hidrocarburos puros.

La ecuación original de Redlich-Kwong, está dada por:

$$P = \frac{RT}{V} - \frac{a / T^{0.5}}{V(V+b)} \quad (114)$$

La modificación de Soave a la ecuación de Redlich-Kwong se - rá referida como SRK y es

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (115)$$

donde a y b son constantes que para los compuestos puros están - definidos como:

$$a_i(T) = a_{c_i} \alpha_i(T) \quad (117)$$

$$a_{c_i} = 0.42747 R^2 T_{c_i}^2 / P_{c_i} \quad (118)$$

$$\alpha_i(T) = 1 + m_i (1 - T / T_{c_i})^{1.5} \quad (119)$$

$$m_i = 0.480 + 1.574 \omega_i - 0.176 \omega_i^2 \quad (120)$$

$$b_i = 0.08664 R T_{c_i} / P_{c_i} \quad (121)$$

En cálculos de equilibrio líquido-vapor, la ecuación (115) - puede escribirse como:

$$Z^3 - Z^2 + Z (A - B - B^2) - AB = 0 \quad (122)$$

donde

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (123)$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (124)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (125)$$

con los parámetros anteriores, podemos calcular el coeficiente de fugacidad de un componente puro a partir de la siguiente ecuación:

$$\ln \phi_i = Z - 1 - \ln (Z-B) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{Z+B}{Z} \right) \quad (126)$$

Soave propuso las siguientes reglas de mezclado para mezclas multicomponentes:

$$a = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c x_i x_j a_{ij} \quad (127)$$

donde:

$$a_{ij} = a_i^{.5} a_j^{.5} (1 - k_{ij}) \quad (128)$$

$$b = \sum_{i=1}^c x_i b_i \quad (129)$$

k_{ij} es un parámetro de interacción binario, que es determinado de datos experimentales para cada par binario presente en una mezcla (si n es el número de los componentes en la mezcla, los pares binarios deben ser $n(n-1)/2$). Cada factor k_{ij} puede ser considerado independiente de la temperatura, presión y composición del sistema.

Estas reglas de mezclado pueden ser aplicadas con aceptables resultados a mezclas de fluidos no polares tales como hidrocarburos, nitrógeno, monóxido de carbono, con la exclusión del bióxido de carbono y ácido sulfhídrico, pero grandes desviaciones se observan para mezclas que contenga hidrógeno y helio debido a que las altas temperaturas reducidas hacen a la función $\alpha(T)$ se aproxime a cero y el término de atracción se desvanezca.

La ecuación de SRK ha sido ampliamente usada por varios autores para predecir el comportamiento de fases de mezclas multicomponentes con las siguientes expresiones, para el cálculo del coeficiente de fugacidad:

$$\ln \phi_i = (Z-1) \frac{b_i}{b} - \ln(Z-B) - \frac{A}{B} \left\{ 2 \sum \frac{x_i x_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right\} \ln \frac{Z+B}{Z} \quad (130)$$

Las entalpías de líquido y vapor se obtienen combinando la entalpía de gas ideal y la desviación isotérmica en la entalpía de gas ideal, como se muestra en la figura (1):

$$H = \sum_{i=1}^c y_i H_i^o + \text{HDIF} \quad (131)$$

$$h = \sum_{i=1}^c x_i H_i^o + \text{HDIF} \quad (132)$$

$$H_i^o = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + FT^5 \quad (133)$$

$$\text{HDIF} = RT (Z - 1) + \frac{(a'(T) - a)}{b} \ln \frac{Z+B}{Z} \quad (134)$$

para componentes puros:

$$a'(T) = RT(Z-1) - \frac{A \cdot 5}{B} \ln \frac{Z+B}{Z} + \sum (x_j y_j) A_j^4 \left(\frac{1+m_j}{\alpha_j} \right) \quad (135)$$

La entropía de una mezcla está definida por:

$$S = R \ln \left(\frac{Z+B}{Z} \right) + \frac{a'(T)}{b} \ln \left(\frac{Z+B}{Z} \right) - \sum X_i (R \ln (Z-1) - S_i^{\circ}) \quad (136A)$$

donde:

$$S_i^{\circ} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + FT^5 \quad (137A)$$

para componentes puros $a'(T)$ es la ecuación (135)

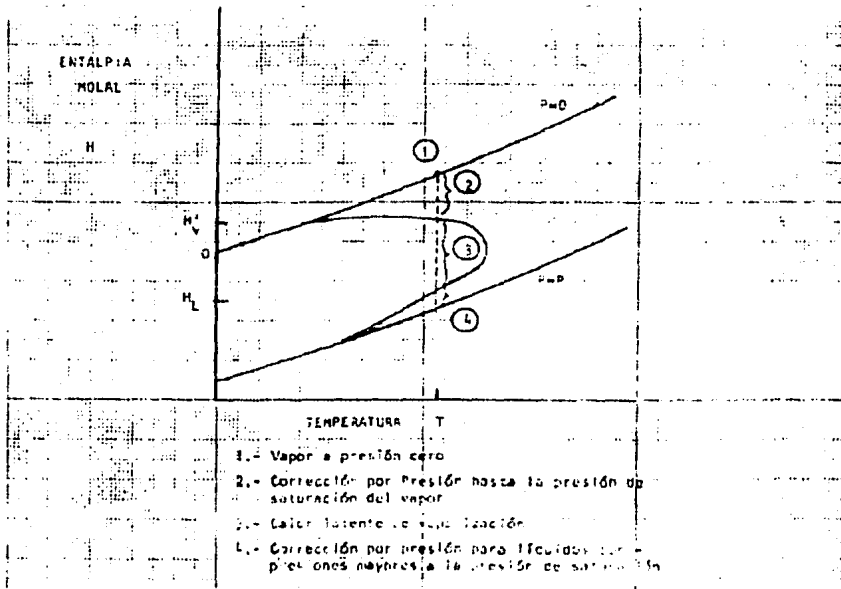


FIGURA 1 . DESVIACION ISOTERMICA DE LA ENTALPIA

En general, la ecuación proporciona resultados satisfactorios en los cálculos del equilibrio líquido-vapor, pero predice con gran imprecisión la densidad del líquido. Generalmente la ecuación predice altos factores de compresibilidad y dicho factor crítico de un gran número de hidrocarburos bien definidos se encuentran en un rango de 0.27 a 0.30 mientras que la ecuación SRK predice compresibilidades críticas de 0.333. Sin embargo se han realizado varias modificaciones para esta ecuación y a continuación se describen:

- Barnés (1975)

La precisión de los resultados obtenidos en el cálculo de sistemas multicomponentes con la ecuación SRK, resulta ser bastante sensible a las reglas de mezclado por lo que diversas reglas de mezclado han sido propuestas ya que en el trabajo original de Soave no se modificaron las reglas de mezclado propuestas por Redlich-Kwong. Barnés (13) parte de las reglas de mezclado teóricas para el segundo coeficiente virial y propone para el término de interacción la siguiente ecuación:

$$a_{ij} = 4.934 \ b_{ij} \ \delta_{ij} \ \left[\frac{T_{c_{ij}}}{T} \right] \quad (136)$$

donde:

$$\delta_{ij} = 1 + \left(0.480 + 1.574 \ \omega_{ij} - 0.176 \ \omega_{ij}^2 \right) \left[1 - \left(\frac{T}{T_{c_{ij}}} \right)^{.5} \right] \quad (137)$$

donde b_{ij} y ω_{ij} están dadas por las respectivas medias aritméticas, sin embargo, Barnés encuentra que los términos de interacción no pueden ser obtenidos mediante reglas de mezclado simples, sino que resultan ser muy similares a los obtenidos por Chueh y Prausnitz (211) a partir de la información del segundo coeficiente v_j virial. Por lo tanto, recomienda que en ausencia de otros datos experimentales, los valores de Chueh y Prausnitz sean empleados y - únicamente, cuando no se dispone de otra información deberá usarse la media geométrica de las temperaturas críticas de los componentes puros:

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{.5} \quad (138)$$

En todos los casos analizados por Barnés, exceptuando el sistema metano-propano, las reglas de mezclado propuestas producen mejores resultados.

La ecuación de SRK con las reglas de mezclado de Barnés, supera en general a otros métodos como Starling-Han-BWR y Chao-Seader, teniendo la ventaja de ser más simple.

- Fuller (1976)

Con la ecuación de SRK, es posible predecir con gran precisión las presiones de vapor, sin embargo, los cálculos de los volúmenes de líquidos saturados no son mejorados y son invariablemente más altos que los datos experimentales. Esto puede ser atribuido a-

dos restricciones inherentes a la ecuación de SRK, la primera es - que el factor de compresibilidad crítico está fijo a 0,333 independientemente de la sustancia inicial modelada y la segunda -- que el parámetro b es invariante a cambios en la temperatura, - Fuller (78) propuso una nueva modificación de SRK en la cual el estado líquido sea representado adecuadamente ya que es esencial- que la ecuación de estado reproduzca con gran exactitud los valores de Z_c de la sustancia en cuestión. La ecuación propuesta por Fuller es de la forma:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+cb)} \quad (139)$$

donde un parámetro adicional se denota como "c", Fuller parametriza las tres variables a, b y c en términos de una variable - β que es definida tomando como referencia el punto crítico:

$$\beta_i = \frac{b}{V_c} \quad (140)$$

y teniendo para c:

$$c(\beta) = \frac{1}{\beta} \left(\sqrt{\frac{1}{\beta} - \frac{3}{4}} - \frac{3}{2} \right) \quad (141)$$

y para b y a:

$$b = \Omega_b(\beta) \frac{RT_c}{P_c} \quad (142)$$

$$\Omega_b(\beta) = \frac{(1-\beta)(2+c\beta) - (1+c\beta)}{(2+c\beta)(1-\beta)^2} \quad (143)$$

$$a(T) = \frac{a(\beta) R^2 T_c \alpha(T)}{P_c} \quad (144)$$

$$\Omega_a(\beta) = \frac{(1 + c\beta)^2 \Omega_b(\beta)}{(1 - \beta)^2 (2 + c\beta)} \quad (145)$$

$$\alpha^5(T) = 1 + q(\beta)(1 - Tr)^5 \quad (146)$$

$$q(\beta) = (\beta / 0.26)^{2.5} m \quad (147)$$

$$m = 0.0480 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2 \quad (148)$$

$$Z_c(\beta) = \frac{P_c V_c}{R T_c} = \frac{(1 - \beta_c)(2 + c_c \beta_c) - (1 + c_c \beta_c)}{(2 + c_c \beta_c)(1 - \beta_c)^2} \quad (149)$$

Fuller compara 27 sustancias, encontrando que con la modificación propuesta, las desviaciones para el volumen de líquidos saturados son menores al 5% con respecto a datos experimentales, -- mientras que la ecuación original SRK presenta desviaciones de -- hasta 41.28% (Por ejemplo agua, amoníaco, dióxido de sulfuro, etc.)

- Vidal (1977)

La investigación de correlaciones para equilibrio líquido-vapor de mezclas que contengan compuestos polares ha encontrado algunas dificultades en la aplicación de ecuaciones de estado para ambas fases. Es por esto que varios autores (13 , 50) han propuesto que las ecuaciones de estado sean utilizadas únicamente para calcular la fugacidad en la fase vapor y la fase líquida sea calculada por la corrección de Poynting - (275) o que los coeficientes de actividad sean determinados por modelos de coeficientes de actividad.

Vidal (325) propone que debido a la relación existente -- entre los valores de a y b , las reglas de mezclado pueden ser definidas por un término de energía: La entalpía libre en exceso.

Es por esto, que sugiere dos recomendaciones necesarias a -- las reglas de mezclado: la primera, para los coeficientes de -- la ecuación de estado y la segunda para la entalpía libre en -- exceso en la fase líquida.

Para una mezcla, a y b son comúnmente calculadas de los parámetros de los componentes puros. Los parámetros binarios a_{ij} y b_{ij} y las reglas de mezclado son:

$$a = \sum \sum a_{ij} x_i x_j \quad (150)$$

$$b = \sum \sum b_{ij} x_i x_j \quad (151)$$

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{.5} (1 - \alpha_{ij}) \quad (152)$$

$$b_{ij} = \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} (1 - \beta_{ij}) \quad (153)$$

Para mezclas de hidrocarburos, los factores correctivos α_{ij} y β_{ij} no son utilizados. La extensión a mezclas que contengan componentes polares, ha sido intentada por ajuste de α_{ij} y en algunos casos β_{ij} , de datos experimentales o por separación de las contribuciones polares y no-polares dentro de los valores de a_{ij} .

Vidal propone la aplicación de la regla de Lorentz (37) -

$$b_{ij} = \frac{1}{8} (b_{ii}^{.333} + b_{jj}^{.333}) \quad (154)$$

o el empleo de la media geométrica para b_{ii} y b_{jj} ya que las reglas de mezclado (276) implican una baja dependencia de la composición para los parámetros a y b .

Vidal selecciona la relación entre el segundo coeficiente v_i ríal B y los parámetros a y b :

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (155)$$

Además sugiere un parámetro de energía c para componentes puros y mezclas definido por:

$$C_{ii} = \frac{a_{ii}}{b_{ii}} \ln 2 \quad (156)$$

el cual queda relacionado a:

$$C^E = -g_{\infty}^E \quad (157)$$

Este parámetro c^E está relacionado con el logaritmo natural de ϕ_i y con la entalpía libre de exceso, pero es de tomar en cuenta que c^E se selecciona, dependiendo del tipo de problema y de las reglas de mezclado y combinación sugeridas por Vidal.

- Graboski- Daubert (1978)

Para los hidrocarburos ligeros Graboski-Daubert (89) sugirieron que k_{ij} era igual a cero, ya que en los cálculos del equilibrio líquido-vapor para mezclas de éstos, indican que esta aproximación es razonable. La ecuación SRK está basada en la precisión de la correlación de presión de vapor de hidrocarburos en términos de temperatura y presión reducida y el factor acéntrico, pero debido a que un limitado conjunto de valores de T_c , P_c y ω

no son totalmente consistentes con los parámetros recomendados por el API (89), Graboski-Daubert ajustan el término m_i de la ecuación original de SRK quedando:

$$m_i = 0.48508 + 1.5517 \omega - 0.15613 \omega^2 \quad (158)$$

con esto, se disminuye el error promedio de los cálculos efectuados con la ecuación original.

Graboski-Daubert presentaron nuevos coeficientes de interacción para mezclas binarias de hidrocarburos con no-hidrocarburos como H_2S , CO_2 , CO y N_2 basados en un conjunto de datos binarios de equilibrio líquido-vapor termodinámicamente consistentes (90).

Los parámetros de interacción son correlacionados con los parámetros de solubilidad, resultando:

$$k_{ij} c_{ij} (H_2S) = 0.0178 + 0.0244 \Delta\delta \quad (159)$$

$$\Delta\delta = | \delta_{H_2S} - \delta_{HC} | \quad (160)$$

$$c_{ij} (CO_2) = 0.1294 + 0.0292 (\Delta\delta) - 0.0222 (\Delta\delta)^2 \quad (161)$$

$$c_{ij} (N_2) = -0.0830 + 0.1055 (\Delta\delta) - 0.010 (\Delta\delta)^2 \quad (162)$$

CO similar a N_2

La importancia de estos parámetros estriba en el hecho de que la presión en el punto de burbuja es extramadamente sensible al valor del parámetro de interacción,

- Soave (1979)

En 1979 Soave (277) hace algunas modificaciones a su ecuación y describe tres procedimientos para la evaluación de parámetros de compuestos puros que aplican a compuestos polares, no-polares y gases inorgánicos, la ecuación SRK es:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} \quad (163)$$

pero ahora tenemos que:

$$a(T) = a(T_c) \alpha (T / T_c) \quad (164)$$

$$a(T_c) = 0.42748025 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (165)$$

$$\alpha (T / T_c) = 1 + \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \left(m + n \frac{T}{T_c} \right) \quad (166)$$

con estos nuevos términos, la ecuación SRK puede reproducir, con una alta precisión, las presiones de vapor de compuestos puros. La presencia de los parámetros ajustables m y n la hacen más flexible,

dichos parámetros son típicos de los componentes considerados. - Soave propone tres procedimientos: un procedimiento riguroso que es iterativo para los valores de m y n , un procedimiento simplificado con la misma precisión pero con mucho menor tiempo de cómputo y un procedimiento directo que hace uso de solamente dos -- puntos experimentales y que da resultados muy rápidos y directos.

- El-Twaty, Prausnitz (1979)

Las constantes de equilibrio para mezclas hidrógeno-hidrocarburos pesados han tomado gran importancia en nuevas aplicaciones industriales, particularmente en la licuefacción del carbón natural. Cuando se utilizan ecuaciones de estado como la SRK, se requiere de parámetros de interacción no reales k_{ij} , porque las relaciones de equilibrio no son sensibles a k_{ij} para sistemas binarios altamente asimétricos conteniendo componentes altamente supercríticos.

El-Twaty-Prausnitz (219) obtienen una representación aceptable de los resultados experimentales, modificando la dependencia del parámetro b para la mezcla,

La modificación introduce un parámetro binario E_{Hj} .

Soave planteó:

$$\alpha(T) = \{ 1 + m (1 - T_r^{.5}) \}^2 \quad (167)$$

El-Twaty-Prausnitz, debido a que los datos de presión de vapor necesariamente restringen la ecuación (167) a la región $T \leq T_c$, proponen una nueva función de $\alpha(T)$:

$$\alpha(T) = \exp \{ 2m (1 - Tr \cdot 5) \} \quad (168)$$

Para mezclas asimétricas, el valor de la ecuación (129), b_m es más importante que el valor de la ecuación (117) a_m , por lo que proponen reemplazar la forma lineal de la ecuación (129) por una forma cuadrática. Para sistemas que contengan hidrógeno

$$b_M = \sum_i X_i b_i + X_H \sum_j X_j E_{Hj} \quad (169)$$

donde el subíndice H es estándar para el hidrógeno. La sumatoria sobre i, se extiende a todos los componentes, incluyendo al hidrógeno; pero la sumatoria sobre j, se extiende a todos los componentes diferentes del hidrógeno.

- Bazúa (1982)

La ventaja de las ecuaciones de estado en el cálculo de las propiedades de las fases líquida y vapor de componentes puros y de mezclas, es que es la misma expresión para ambas fases y --- Bazúa (14) resume lo siguiente, como un paso más para que las ecuaciones de estado y más específicamente la SRK representen adecuadamente las propiedades de mezclas, que incluyan compuestos polares:

Un mínimo de dos constantes son necesarias para representar a compuestos polares con la misma precisión de los compuestos no polares, la inclusión de un nuevo parámetro que influya grandemente la predicción de la densidad de líquidos de compuestos polares:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + C)} \quad (170)$$

$$a = (1 - \beta + \beta^2)^3 (R^2 T_c^2 / P_c) F(Tr) \quad (171)$$

$$b = (1 - \beta)^3 RT_c / P_c \quad (172)$$

$$c = (2\beta^3 - 3\beta^2 + 3\beta - 1) \frac{R T_c}{P_c} \quad (173)$$

β es elegida para representar la densidad del líquido a $T_r = 0.6$

$$F(Tr) = \frac{1 + K_1 (Tr^{-1} - 1) + K_2 (Tr^{-1} - 1)^2}{1 + 0.25 (Tr^{-1} - 1)} \quad (174)$$

El segundo coeficiente virial a $T_r < 1$ es insensible al valor del tercer parámetro y a la forma funcional de $F(T_r)$. Un cuarto parámetro puede ser necesario para representar adecuada-

mente para $T_r < 1$, el segundo coeficiente virial a $T_r > 1$ puede ser ajustado. Una segunda función de la temperatura se justifica únicamente si se efectúan ajustes simultáneos de presión de vapor, densidad de líquido y segundo coeficiente virial, el comportamiento volumétrico no tiene un efecto significativo en las propiedades de exceso de la mezcla líquida.

- Ecuación de Peng-Robinson

Peng y Robinson (189) modifican la ecuación semiempírica de Van der Waals en el término de presión de atracción. -- Esta ecuación, puede ser usada para evaluar con exactitud las presiones de vapor de sustancias puras y las relaciones de equilibrio de fase.

La ecuación de Peng-Robinson tiene la misma simplicidad - que la ecuación SRK y aunque ambas ecuaciones predicen con razonable precisión las densidades del vapor y entalpías, las densidades del líquidos son más precisas con la ecuación de Peng-Robinson.

La ecuación de Peng-Robinson se puede representar como:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (175)$$

donde a y b son definidos para componentes puros como:

$$a_i(T) = a_{ci} \alpha_i(T) \quad (176)$$

$$a_{ci} = 0.45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (177)$$

$$\alpha_i^{.5}(T) = 1 + m_i \left(1 - \left(T / T_{ci} \right)^{.5} \right) \quad (178)$$

$$m_i = 0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2 \quad (179)$$

$$b_i = 0.0778 \frac{R T_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (180)$$

Podemos notar que la funcionalidad de $\alpha_i(T)$ en la ecuación (178) es similar a la ecuación (119). Peng y Robinson llegan a esta relación usando datos de presión de vapor a la temperatura del punto normal de ebullición, a la temperatura crítica, mientras que Soave utilizó datos del punto crítico y a temperatura reducida de 0.7.

En forma similar a la ecuación (122) la ecuación de Peng Robinson para cálculos del equilibrio líquido-vapor es expresada como:

$$Z^3 - Z^2(1-B) + Z(A-3B^2-2B) - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (181)$$

donde

$$A = \frac{a P}{R^2 T^2} \quad (123)$$

$$B = \frac{b P}{R T} \quad (124)$$

$$Z = \frac{P V}{R T} \quad (125)$$

Las reglas de mezclado usadas para mezclas multicomponentes con la ecuación de Peng-Robinson son las mismas descritas anteriormente para la ecuación SRK, excepto que los parámetros de interacción binarios son evaluados usando la ecuación de Peng Robinson y son diferentes de los evaluados por la ecuación SRK, por lo que tenemos para mezclas:

$$a = \sum_i \sum_j X_i X_j a_{ij} \quad (127)$$

$$b = \sum_i X_i b_i \quad (129)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) a_i^{.5} a_j^{.5} \quad (128)$$

La ecuación de Peng-Robinson predice una compresibilidad crítica de 0.307, que es más cercana que la de SRK para un gran número de Hidrocarburos.

El coeficiente de fugacidad del componente i en una mezcla puede ser calculado por la siguiente ecuación:

$$\ln \phi_i = (Z - 1) \frac{b_i}{b} - \ln (Z - B) + \frac{A}{-2.8284 B} *$$

$$\left(2 \sum \frac{X_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{Z+2.414B}{Z-0.414B} \right) \quad (182)$$

Para las entalpías de vapor y líquido tenemos:

$$H = \sum Y_i H_i^o + \text{HDIF} \quad (131)$$

$$h = \sum X_i H_i^o + \text{HDIF} \quad (132)$$

$$\text{HDIF} = RT(Z-1) + \frac{a'(T)-a}{-2.8284b} \ln \frac{Z+2.4148}{Z-0.4148} \quad (183)$$

$$a'(T) = -\sum \sum X_i X_j a_{ci}^{.5} a_{cj}^{.5} (1-k_{ij}) \frac{m_i}{T^{.5} T_{ci}^{.5}} + m_j \left(1 - \frac{T^{.5}}{T_{cj}^{.5}}\right) \quad (184)$$

Si es líquido, es x_i x_j , y si es vapor, es y_i y_j

Para la entropía de la mezcla:

$$S = R \ln \left(\frac{Z+2.4148}{Z-0.4148} B \right) + \frac{a'(T)}{-2.8284b} \ln \left(\frac{Z+2.4148}{Z-0.4148} B \right) - \sum X_i (R \ln (Z-1) - S_i^o) \quad (185)$$

con $a'(T)$ igual a la ecuación (184)

- Fracciones de Petróleo

Una mezcla de petróleo está especificada por su curva del punto verdadero de ebullición (TBP) que es obtenida mediante un procedimiento experimental estandarizado, graficando la temperatura del punto normal de ebullición contra el porcentaje del volumen de líquido destilado. Basado en la curva TBP, la mezcla se divide en varias fracciones, y cada una de éstas consiste de una mezcla, y es tratada para propósitos de cálculo como un componente hipotético con una temperatura promedio del punto normal de ebullición. La composición molar de la mezcla es calculada de la composición volumétrica obtenida de su curva TBP y datos de densidad relativa (SPGR) y peso molecular (MW) para cada fracción. La SPGR y el MW para cada fracción, pueden ser evaluadas de su temperatura de punto de ebullición (BP), utilizando un método gráfico (293) o una correlación empírica (18)

La información anterior, es para evaluar los datos necesario para la utilización de las ecuaciones de SRK o PR. Dentro de los datos requeridos está la presión crítica, temperatura crítica y factor acéntrico.

Como el peso molecular de una fracción de petróleo aumenta con el incremento del número de parafinas aromáticas la aparición de naftenos y aromáticos hace que la evaluación de propiedades críticas y factor acéntrico de fracciones pesadas se dificulte.

Las correlaciones gráficas presentadas en el API Data -- Book (293) son inapropiadas para cálculos mediante computadora. Algunos autores han propuesto correcciones empíricas para evaluar las propiedades críticas y el factor acéntrico de fracciones de petróleo, usando sus temperaturas del punto de ebullición y densidad API.

En esta tesis se presentan tres métodos para la evaluación de datos necesarios de las fracciones pesadas, estos métodos son:

Método de Cavett

Método de Bergman

Método de Hopke-Lin

Estas correlaciones hacen uso de la densidad API y de factores de caracterización (UOPK) que son evaluados usando la densidad relativa y la temperatura promedio del punto normal de ebullición para cada fracción. Bergman (18) propuso ecuaciones empíricas ajustadas para evaluar la densidad y el peso molecular de una fracción en su punto normal de ebullición - (BP) usando datos experimentales de puntos de ebullición hasta de 548°K. Estas ecuaciones son:

$$MW = 54.389 + 0.17566(BP) + 1.2102\left(\frac{BP}{100}\right)^2 + 0.22885\left(\frac{BP}{100}\right)^3 \quad (186)$$

$$D = MW 8.597 \cdot 10^{-3} + 5.647 \cdot 10^{-6} (BP) - 8.303 \cdot 10^{-8} (BP)^2 \\ + 1.513 \cdot 10^{-10} (BP)^3 - 8.742 \cdot 10^{-14} (BP)^4 \quad (187)$$

El peso molecular es utilizado para evaluar la entalpía - del gas "ideal." La ecuación para peso molecular puede ser extrapolada para un amplio rango de temperaturas del punto de ebullición, sin embargo, la ecuación de la densidad es estrictamente recomendada para componentes con temperaturas de ebullición menores a 548 K. La densidad API y el factor de caracterización pueden ser calculados de la forma siguiente:

$$SGPR = D_{25^{\circ}C} / 0.98907 \quad (188)$$

$$API = 141.5 / SGPR - 131.5 \quad (189)$$

$$UOPK = (BP + 459.67)^{.33} / SGPR \quad (190)$$

Con esta información los siguientes métodos pueden ser usados para evaluar los datos requeridos.

- Método de Cavett

Cavett (39) en 1962 propuso correlaciones para calcular las propiedades de un componente hipotético requeridas por el método de Chao-Seader. Esta correlación requiere de una media pro-

medio , promedio cúbico y un promedio molar de las temperaturas del punto de ebullición. Aún cuando esas temperaturas pueden ser evaluadas de la temperatura del punto normal de ebullición usando las correlaciones empíricas tal como las propuso Burger- (33) o de las correlaciones gráficas del API Data Book (293) todas las temperaturas promedio del punto de ebullición son aproximadas a las temperaturas promedio del punto de ebullición -- normal. Las correlaciones para obtener las propiedades críticas son expresadas así:

$$T_c = a_0 + a_1(BP) + a_2(BP)^2 + a_3(API)(BP) + a_4(BP)^3 + a_5(API)(BP)^2 + a_6(API)^2(BP)^2 \quad (191)$$

$$\log P_c = b_0 + b_1(BP) + b_2(BP)^2 + b_3(BP)^3 + b_4(API)(BP) + b_5(API)(BP)^2 + b_6(API)^2(BP)^2 + b_7(API)^2(BP)^2 \quad (192)$$

donde los valores de las constantes a_0 a a_6 y b_0 a b_7 se encuentran en la tabla (7).

El factor acéntrico es calculado usando la ecuación de Edmister (61).

$$\omega = \frac{3}{7} \log (P_c/14.7) / (T_c / T_B - 1.0) - 1.0 \quad (. 193)$$

Las ecuaciones de T_c y ω han sido usadas para fracciones con densidad API mayor de cero, pero no son apropiados para fracciones pesadas con densidad API menores que cero

- Método de Bergman

Bergman propuso un método, para evaluar las propiedades críticas y el factor acéntrico, basado en un análisis de parafinas, naftenos, y aromáticos (PNA) de fracciones de petróleo.

Las propiedades para la fracción de una mezcla de compuestos son evaluadas usando la relación general:

$$X = PX^P + NX^N + AX^A \quad (. 194)$$

donde

x, x^P, x^N, x^A = son las propiedades de la mezcla, parafinas, naftenos y aromáticos, respectivamente.

P, N, A = fracciones de parafinas, naftenos y aromáticos - respectivamente.

Si el análisis PNA, no es especificado, éste, puede ser calculado en base al peso, de la siguiente forma:

$$P_w + N_w + A_w = 1 \quad (195)$$

donde

P_w , N_w , A_w = fracciones de peso de parafinas, naftenos y aromáticos, respectivamente.

Suponiendo que el volumen del líquido es aditivo con respecto a los constituyentes, el volumen de la mezcla es calculado mediante:

$$\frac{1}{D} = \frac{P_w}{D_P} + \frac{N_w}{D_N} + \frac{A_w}{D_A} \quad (196)$$

donde D , D_P , D_N , D_A = densidades de; la mezcla, parafinas, naftenos y aromáticos, respectivamente.

La fracción en peso de los aromáticos está relacionada con el UOPK con la expresión:

$$A_w = 8.47 - 0.7 * UOPK \quad (197)$$

Las tres últimas ecuaciones (195) (196) y (197) son resueltas en forma simultánea para obtener P_w , N_w y A_w . El valor mínimo de los cálculos de 0.2, debe mantenerse para el contenido de parafinas, P_w , por incremento de la cantidad de aromáticos (A_w) si se requiere. Las fracciones en peso son transformadas a fracciones mol usando el peso molecular de los naftenos en cada fracción y con un peso molecular promedio, como se puede ver a continuación:

$$CN = ((MW - 88) / 14) + 7 \quad (198)$$

$$MWP = 86 + 14.03 (CN - 6) \quad (199)$$

$$MWN = MWP - 9 \quad (200)$$

$$MWA = MWP - 22 \quad (201)$$

donde MW, MWP, MWN, MWA son los pesos moléculares de las mezclas, parafinas, naftenos y aromáticos respectivamente,

$$S_M = \frac{P_W}{MWP} + \frac{N_W}{MWN} + \frac{A_W}{MWA} \quad (202)$$

$$P = (P_W / MWP) / S_M \quad (203)$$

$$N = (N_W / MWN) / S_M \quad (204)$$

$$A = (A_W / MWA) / S_M \quad (205)$$

Las propiedades críticas de las parafinas, naftenos y aromá

ticos, son evaluadas usando las siguientes correlaciones:

$$TCP = a_{P0} + a_{P1} (BP) + a_{P2} (BP)^2 \quad (206)$$

$$TCN = a_{N0} + a_{N1} (BP) + a_{N2} (BP)^2 + a_{N3} (BP)^3 \quad (207)$$

$$TCA = a_{A0} + a_{A1} (BP) + a_{A2} (BP)^2 + a_{A3} (BP)^3 \quad (208)$$

$$PCP = b_{P0} + b_{P1} (BP) + b_{P2} (BP)^2 + b_{P3} (BP)^3 \quad (209)$$

$$PCN = b_{N0} + b_{N1} (BP) + b_{N2} (BP)^2 + b_{N3} (BP)^3 \quad (210)$$

$$PCA = b_{A0} + b_{A1} (BP) + b_{A2} (BP)^2 + b_{A3} (BP)^3 \quad (211)$$

$$WP = c_{P0} + c_{P1} (BP) + c_{P2} (BP)^2 \quad (212)$$

$$WN = WP - 0.075 \quad \text{para } CN \neq 8, 9 \text{ y } 10 \quad (213)$$

$$= \quad \quad \quad .26, .27 \text{ y } .35 \text{ para } CN = 8, 9 \text{ y } 10 \quad (214)$$

$$WA = WP - 0.10 \quad (215)$$

Los valores de las constantes de las ecuaciones antes mencionadas se encuentran en la tabla (8).

Las propiedades de la mezcla pueden ser calculadas usando la relación dada en la ecuación (194).

$$T_c = P * TCP + N * TCN + A * TCA \quad (216)$$

$$P_c = P * PCP + N * PCN + A * PCA \quad (217)$$

$$\omega = P * WP + N * WN + A * WA \quad (218)$$

El factor acéntrico puede ser calculado usando la ecuación de Edmister (61).

Las ecuaciones anteriores son utilizadas para fracciones -- que tienen temperaturas promedio del punto normal de ebullición de 548°K ó menores. Para fracciones de alto punto de ebullición tales como el C_{15}^+ , Bergman hace uso de el método de Cavett.

- Método de Hopke-Lin

En 1964 Hopke y Lin (115) presentaron correlaciones gráficas para evaluar el volúmen crítico, temperatura crítica y factor acéntrico de compuestos parafínicos, nafténicos y aromáticos. Este método fué posteriormente modificado (268), para facilitar su uso con las ecuaciones de estado SRK y PR.

Las modificaciones consisten en que las correlaciones gráficas son ajustadas por ecuaciones empíricas y el método es extendido para evaluar la presión crítica, utilizando las relaciones -- entre el factor de compresibilidad crítico y el factor acéntrico descrito por Hougen, Watson y Ragatz (116).

En forma diferente al método de Bergman, si el análisis PNA-

no es especificado, este puede ser calculado en base molar :

$$P + N + A = 1 \quad (219)$$

suponiendo que el volúmen del líquido es aditivo:

$$\frac{1}{SG} = \frac{P}{SGP} + \frac{N}{SGN} + \frac{A}{SGA} \quad (220)$$

Donde SG, SGP, SGN, SGA son las densidades relativas de : la mez
cla, parafinas, naftenos y aromáticos, respectivamente.

Las densidades relativas son evaluadas usando las siguien
tes ecuaciones:

$$SGP = 0.625 + 0.00030 (BP) \quad (221)$$

$$SGN = 0.732 + 0.00018 (BP) \quad (222)$$

$$SGA = 0.860 + 0.00060 (BP) \quad (223)$$

El contenido de aromáticos está relacionado con el UOPK mediante

$$A = 0.595 - 0.55 (UOPK - 11) \quad (224)$$

Las últimas ecuaciones (221), (222) y (223) se resuelven en --
forma simultánea para obtener P, N y A. En los cálculos, el --
contenido de aromáticos y naftenos está restringido a valores --
máximos de 0.55 a 0.70, respectivamente. Si el contenido de aro
máticos y naftenos es máximo, el contenido de parafinas se supo
ne igual a 0.1 y el contenido de aromáticos y naftenos son dis--
tribuidos en la relación de 55 : 70 .

Las propiedades críticas de parafinas (P), naftenos (N), y
aromáticos (A) son evaluadas usando las siguientes ecuaciones --
que son obtenidas ajustando las curvas de las gráficas de Hopke-
Lin :

$$CNP = 2.335 + 0.02222(BP) \quad (225)$$

$$CNN = CNP + 0.222 \quad (226)$$

$$CNA = CNP - 0.400 \quad (227)$$

$$TCP = 555 + 60(CNP) \quad \text{para } CNP < 7 \quad (228)$$

$$TCP = 660 + 45(CNP) \quad \text{para } 7 \leq CNP \leq 8 \quad (229)$$

$$TCP = 375 + 75(CNP) \quad \text{para } 8 \leq CNP < 11 \quad (230)$$

$$TCP = 830 + 30(CNP) \quad \text{para } CNP \geq 11 \quad (231)$$

$$TCN = 710 + 45(CNN) \quad \text{para } CNN \leq 7 \quad (232)$$

$$TCN = 680 + 50(CNN) \quad \text{para } CNN > 7 \quad (233)$$

$$TCA = 685 + 55(CNA) \quad (234)$$

$$VCP = 0.20 + 0.95(CNP) \quad (235)$$

$$VCN = -0.90 + 0.95(CNN) \quad (236)$$

$$VCA = -0.95 + 0.85(CNA) \quad (237)$$

$$WP = 0.05(CNP) \quad (238)$$

$$WN = 0.05(CNN) \quad (239)$$

$$WA = 0.05(CNA) - 0.1 \quad (240)$$

Las propiedades de las mezclas pueden ser evaluadas usando las relaciones descritas por la ecuación (194) como sigue:

$$T_c = P * TCP + N * TCN + A * TCA$$

$$V_c = P * VCP + N * VCN + A * VCA$$

$$W = P * WP + N * WN + A * WA$$

La presión crítica es evaluada usando la siguiente relación (268) :

$$Z_c = 0.1 / (1.28W + 3.41) \quad (241)$$

$$P_c = Z_c R T_c / V_c \quad (242)$$

El factor acéntrico de la ecuación (241) puede ser evaluado mediante la ecuación de Edmister (61).

Los métodos antes mencionados son para la evaluación de datos requeridos para utilizar las ecuaciones de estado SRK y PR- en la generación de propiedades termodinámicas de fracciones del petróleo. Esos métodos requieren de la identificación de la -- fracción del petróleo por la temperatura promedio del punto normal de ebullición y la densidad relativa . La ecuación de --- Bergman (18) puede ser utilizada para evaluar la densidad rela_tiva para fracciones con una temperatura promedio del punto -- normal de ebullición de 548 K o menos, pero es preferible especificar la temperatura del punto normal de ebullición y la densi_dad relativa independientemente. Los datos son evaluados --- usando el siguiente procedimiento:

- 1) Para componentes definidos tales como hidrocarburos ligeros con propiedades críticas, factor acéntrico, etc, conocidos, las propiedades conocidas son utilizadas.
- 2) Para fracciones con temperaturas del punto normal de ebullición menores a 548 K se utiliza el método de Bergman.
- 3) Para fracciones con temperaturas del punto normal de ebullición mayores a 548 K y teniendo la densidad API mayor a cero, se utiliza el método de Cavett .
- 4) Para fracciones de petróleo pesadas con densidad API menores a cero se utiliza el método de Hopke-Lin.

En resumen, las propiedades críticas y el factor acéntrico-son necesarias para la evaluación de los coeficientes de ental-
pía de gas ideal de compuestos puros. Esos coeficientes. son eva-
luados mediante las correlaciones propuestas por Cavett (39), -
con una modificación para facilitar su uso con una relación poli-
nomial de seis coeficientes de la entalpía de gas ideal con la -
temperatura. Los coeficientes son determinados del conocimien-
to de la densidad API y el factor de caracterización UOPK para -
la fracción usando las siguientes ecuaciones:

$$A_i = A_0 + A_1(API) + A_2(API)^2 + A_3(API)^3 + A_4(UOPK) \\ + A_5(UOPK)^2 + A_6(UOPK)^2 + A_7(API)(UOPK) \quad (243)$$

$$B_i = B_0 + B_1(API) + B_2(API)^2 + B_3(API)^3 + B_4(UOPK) + B_5(UOPK)^2 + B_6(UOPK)^3 \quad (244)$$

$$C_i = C_0 + C_1(API) \quad (245)$$

$$D_i = D_0 + D_1(API) \quad (246)$$

$$E_i = 0.0 \quad (247)$$

$$F_i = 0.0 \quad (248)$$

donde los valores de las constantes A_0 a A_7 y B_0 a B_6 , C_0 , C_1 , D_0 y D_1 están en la tabla (7).

Los métodos anteriores se utilizan para las ecuaciones de estado SRK y PR, pero se requiere de información de los parámetros de interacción binaria para predecir las propiedades de mezclas multicomponentes.

CONSTANTES PARA EL METODO DE CAVETT

	a	b	A
0	768.07121	2.8290406	832.64561
1	1.7133693	$0.94120109 \cdot 10^{-3}$	3.4045702
2	$-0.10834003 \cdot 10^{-2}$	$-0.30474749 \cdot 10^{-2}$	-5.3499516
3	$-0.89212579 \cdot 10^{-2}$	$0.15184103 \cdot 10^{-3}$	3.6038080
4	$0.38890584 \cdot 10^{-6}$	$-0.20876110 \cdot 10^{-4}$	2.7688300
5	$0.53094920 \cdot 10^{-5}$	$0.11047899 \cdot 10^{-7}$	-10.9266570
6	$0.32711600 \cdot 10^{-7}$	$0.13949619 \cdot 10^{-9}$	0.4929314
7		$-0.48271599 \cdot 10^{-7}$	$-5.9563880 \cdot 10^{-3}$

	B	C	D
0	-1.2114184	$0.33841783 \cdot 10^{-3}$	$-0.56334712 \cdot 10^{-7}$
1	$0.19951936 \cdot 10^{-3}$	$-0.18484110 \cdot 10^{-6}$	$0.91745019 \cdot 10^{-11}$
2	$0.27024654 \cdot 10^{-5}$		
3	$-0.14886832 \cdot 10^{-7}$		
4	$0.88395563 \cdot 10^{-1}$		
5	$0.42934703 \cdot 10^{-2}$		
6	$-0.30836492 \cdot 10^{-3}$		
7			

CONSTANTES PARA EL METODO DE BERGMAN

PARAFINAS	a_p	b_p	c_p
0	275.2257	573.0013	0.1396498
1	1.2061	-1.13707	$.9003 * 10^{-3}$
2	$-0.32984 * 10^{-3}$	$0.131625 * 10^{-2}$	$.23288 * 10^{-6}$
3		$-0.851028 * 10^{-6}$	
NAFTENOS	a_N	b_N	
0	156.8906	726.4141	
1	2.6077	-1.32745	
2	$-0.38009 * 10^{-2}$	$0.984605 * 10^{-3}$	
3	$-0.25438 * 10^{-5}$	$-0.451693 * 10^{-6}$	
AROMATICOS	a_A	b_A	
0	289.5354	1184.514	
1	1.70168	-3.44681	
2	$-0.158425 * 10^{-2}$	$0.453116 * 10^{-2}$	
3	$0.823580 * 10^{-6}$	$-0.234164 * 10^{-3}$	

3.4.2 MODELOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Las correlaciones simples para los coeficientes de actividad de la fase líquida basadas únicamente en las propiedades de las especies puras no son generalmente precisas, pero debido a su simplicidad son utilizadas frecuentemente, aunque cuando se desea una mayor precisión se recurre a modelos más complejos como lo son NRTL y UNIQUAC. Los modelos de coeficientes de actividad, son aplicados fundamentalmente, cuando se presentan mezclas con componentes polares o polímeros que no nos permiten evaluar los coeficientes de fugacidad de las fases líquida y vapor, para la forma simétrica de la constante de equilibrio, K_i , por lo que al utilizar la forma asimétrica es preciso evaluar los coeficientes de actividad de la fase líquida. Los modelos más importantes y usuales que aquí tratamos son:

- Correlación de Chao-Seader
- Ecuación de Margules
- Ecuación de Van Laar
- Ecuación de Wilson
- Ecuación NRTL
- Modelo UNIQUAC

- Correlación de Chao-Seader

La teoría de soluciones regulares que está basada en un comportamiento no-ideal que presenta moléculas aleatoriamente distribuidas, con un calor de mezclado endotérmico, en contraste con sistemas atérmicos en que la entalpía es cero, puede ser aplicada a mezclas de componentes no-polares usando únicamente propiedades de los compuestos puros.

Para las especies no-volátiles de mezclas, la dependencia de los valores de K en la composición se debe principalmente al comportamiento de soluciones no-ideales en la fase líquida. Prausnitz, Edmister y Chao (218) muestran que la relativamente simple teoría de soluciones regulares de Scatchard y Hildebrand (224), puede ser utilizada para estimar las desviaciones de comportamiento no-ideal de mezclas de hidrocarburos líquidos. Para los valores de las constantes de equilibrio expresados en términos de la ecuación (34) $K_i = \gamma_{iL} v_{iL} / \phi_{iV}$, Chao y Seader (50) simplifican y extienden la aplicación de su ecuación a una correlación generalizada para hidrocarburos y algunos gases ligeros en la forma de un grupo compacto de ecuaciones especialmente útil para usarse con computadoras digitales. La teoría de solución regular, es ampliamente aplicada a mezclas líquidas de hidrocarburos en donde todos los coeficientes de actividad son mayores que uno.

Para una solución real, la energía libre molal g es la suma de la energía libre molal para una solución ideal y la energía molal en exceso g^E para efectos no ideales. Para una solución líquida tenemos:

$$g = \sum_{i=1}^c X_i g_i + RT \sum_{i=1}^c X_i \ln X_i + g^E \quad (249)$$

$$g = \sum_{i=1}^c X_i \left(g_i + RT \ln X_i + \frac{g^E}{X_i} \right) \quad (250)$$

donde la energía libre molal en exceso es la suma de las energías libres molales parciales en exceso. La energía libre molal parcial en exceso está relacionada por la termodinámica clásica (192) con el coeficiente de actividad de la fase líquida por:

$$\frac{g_i^E}{RT} = \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial \left(\frac{n_T g^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j} = \frac{g^E}{RT} - \sum_{k=1}^c X_k \left[\frac{\partial \left(\frac{g^E}{RT} \right)}{\partial X_k} \right]_{T, P, X_j}$$

donde $j \neq i$; $r \neq k$.

La relación entre la energía libre molal en exceso y la entalpía molal en exceso y la entropía es:

$$g^E = H^E - T S^E = \sum_{i=1}^c X_i \left(\bar{H}_i^E - T \bar{S}_i^E \right) \quad (252)$$

Para una solución regular de multicomponentes líquidos, la energía libre molal en exceso es:

$$g^E = \sum_{i=1}^c (X_i v_{i1}) \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \Phi_i \Phi_j (\delta_i - \delta_j)^2 \right\} \quad (253)$$

donde Φ es la fracción de volúmen, suponiendo volúmenes molales aditivos, dados por:

$$\phi_j = \frac{X_j v_{j1}}{\sum_{j=1}^c X_j v_{j1}} = \frac{X_j v_{j1}}{v_1} \quad (254)$$

donde δ es el parámetro de solubilidad:

$$\delta_j = \left(\frac{X_j - RT}{v_{j1}} \right)^{1/2} \quad (255)$$

y así podemos obtener la expresión para el coeficiente de actividad; pero cuando las diferencias de tamaño moleculares, reflejadas en los volúmenes molales de los líquidos, son apreciables, se utiliza la corrección por tamaño de Flory-Huggins (203) por lo que la expresión para el coeficiente de actividad de las especies en una solución regular, incluyendo la corrección de Flory-Huggins, es:

$$\gamma_{i1} = \exp\left(\frac{v_{i1} (\delta_i - \sum_{j=1}^c \phi_j \phi_j)^2}{RT} \right) + \ln\left(\frac{v_{i1}}{v_1} \right) + 1 - \frac{v_{i1}}{v_L} \quad (256)$$

La corrección de Flory-Huggins no está incluida en el trabajo de Chao-Seader, pero sí en la correlación de Robinson-Chao (252). La corrección reduce la magnitud de los coeficientes de actividad y su uso es recomendado.

En la correlación de Chao-Seader, se utiliza la ecuación de Redlich-Kwong para calcular ϕ_{iV} y Chao-Seader desarrollaron una expresión empírica para v_{i1}^0 en términos de T_R , P_R y ω usando la correlación generalizada de Pitzer (196). Para condiciones de líquido hipotético ($P < P_i^S$ o $T > T_{Ci}$) la correlación fué extendida para calcular v^0 de datos de equilibrio líquido-

vapor. La ecuación de Chao-Seader para v^o es:

$$\log v_{il}^o = \log v_{il}^{(0)} + \omega_i \log v_{il}^{(1)} \quad (257)$$

donde:

$$\log v_{il}^{(0)} = A_0 + \frac{A_1}{Tr_i} + A_2 Tr_i + A_3 Tr_i^2 + A_4 Tr_i^3 + (A_5 + A_6 * Tr_i + A_7 Tr_i^2) Pr_i + (A_8 + A_9 Tr_i) Pr_i^2 - \log Pr_i \quad (258)$$

$$y \log v_{il}^{(1)} = A_{10} + A_{11} Tr_i + \frac{A_{12}}{Tr_i} + A_{13} Tr_i^3 + A_{14} (Pr_i - 0.6) \quad (259)$$

las constantes para la última ecuación (259) son:

$$\begin{aligned} A_{10} &= -4.23893 & A_{13} &= -3.15224 \\ A_{11} &= 8.65808 & A_{14} &= -0.025 \\ A_{12} &= -1.22060 \end{aligned}$$

En 1963 Grayson y Streed (92) presentaron constantes revisadas para A_0 a A_9 y son las siguientes:

	Fluido simple, $\omega = 0.0$	Metano	Hidrógeno
A_0	2.05135	1.30822	1.50709
A_1	-2.10899	-1.54831	2.74283
A_2	0.0	0.0	-0.02110
A_3	-0.19396	0.02889	0.00011
A_4	0.02282	-0.01076	0.0
A_5	0.08852	0.10486	0.008585
A_6	0.0	-0.02529	0.0
A_7	-0.00872	0.0	0.0
A_8	-0.00353	0.0	0.0
A_9	0.00203	0.0	0.0

El uso de estas constantes, en lugar de las constantes originales de Chao-Seader, permite la aplicación de la correlación de Chao-Seader a sistemas con temperaturas y presiones altas y mejoran las predicciones para sistemas que contengan hidrógeno con temperaturas de 256 K a 533 K y presiones hasta de 135 atm.

Las ecuaciones empíricas para v^o son aplicables a temperaturas reducidas de 0.5 a 1.3. Lenoir y Koppány (143) hicieron un estudio de la correlación de Chao-Seader y agregan restricciones que combinadas con las originales son:

- 1) $T < 533 \text{ K}$
- 2) $P < 135 \text{ Atm}$
- 3) Para hidrocarburos (excepto metano) $0.5 < T_R < 1.3$ y presión de la mezcla < 0.8 de la presión crítica.
- 4) Para sistemas que contienen metano y/o hidrógeno, promedio molar a $T_R < 0.93$ y tracción mol de metano < 0.3 , la fracción mol de otros gases disueltos < 0.2 .
- 5) Cuando en la predicción de valores de K de parafinas u olefinas, la fracción mol de los aromáticos en la base líquida sean < 0.5 . Inversamente, cuando se estimen valores de K de aromáticos la fracción mol de estos debe ser > 0.5 .

La correlación de Chao-Seader puede ser incierta a bajas temperaturas y generalmente, no es recomendada a temperaturas menores a 256 K.

Otras propiedades termodinámicas pueden ser calculadas de u na manera consistente, como los valores de K, con la correlación de Chao-Seader.

La entalpía de mezclas líquidas utilizando las ecuaciones de v_{il}^o y γ_{il} está dada por:

$$H_L = \sum_{i=1}^c X_i \left[H_{iv}^o - RT^2 \left[\frac{\partial \ln v_{il}^o}{\partial T} \right]_P - RT^2 \left[\frac{\partial \ln \gamma_{il}}{\partial T} \right]_{P, X_i} \right] \quad (260)$$

H_{iv}^o se obtiene de la ecuación (258) :

$$RT^2 \left[\frac{\partial \ln v_{il}^o}{\partial T} \right]_P = (H_{iv}^o - H_{il}) = \frac{2.30258RT^2}{Tc_i} \left[-\frac{A_1}{Tr_i^2} + A_2 + Tr_i \right. \\ \left. * (2A_3 + 3A_4 Tr_i) + Pr_i (A_6 + 2A_7 Tr_i) + A_9 Pr_i^2 + \right. \\ \left. * (A_{11} - A_{12}/Tr_i^2 + 3A_{13} Tr_i^2) \right] \quad (261)$$

$$RT^2 \left[\frac{\partial \ln \gamma_{il}}{\partial T} \right]_{P, X_i} = (H_{il} - \bar{H}_{il}) = -\bar{H}_i^E = -v_{il} \left(\delta_i - \sum_{j=1}^c \phi_j \delta_j \right)^2 \quad (262)$$

Una ecuación para el volumen molar de la fase líquida que es consistente con la correlación de Chao-Seader es derivada sumando los volúmenes molales de las especies y corrigiendo por volumen en exceso :

$$v_L = \sum_{i=1}^c X_i (v_{il} + \bar{v}_{il}^E) = \sum_{i=1}^c X_i \left(v_{il} + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_{il}}{\partial P} \right)_{T, X_i} \right) \quad (263)$$

Para soluciones regulares γ_{il} puede ser considerada independiente de la presión, ésto es, que \bar{v}_{il}^E sea igual a cero y una ecuación para el volumen molar de especies puras resulta ser:

$$v_{il} = \frac{2.30258RT}{Pc_i} (A_5 + A_6 Tr_i + A_7 Tr_i^2 + 2Pr_i (A_8 + A_9 Tr_i) + \omega_i A_{14}) \quad (264)$$

La correlación de Chao-Seader es ampliamente usada en las industrias del petróleo y gas natural, Waterman y Fraizer (328) describen su uso en el diseño de una gran variedad de separaciones por destilación que involucran a hidrocarburos ligeros.

Las correlaciones más sofisticadas que la de Chao-Seader -- pueden dar mejores resultados, sin embargo Lo (148) muestra que los requerimientos de cálculo son mucho mayores o que "pueden -- ser excesivos" .

- Ecuación de Margules

A temperatura fija la energía libre en exceso g^E de una mezcla depende de la composición de la mezcla y débilmente de la presión. A bajas o moderadas presiones podemos considerar -- que los efectos por presión son lo suficientemente pequeños que pueden desprejarse y si se considera una mezcla binaria donde -- las propiedades en exceso son tomadas con referencia al estado -- estándar de cada componente como líquido puro a la temperatura y presión de la mezcla, en este caso la expresión para la energía libre molar en exceso, puede ser obtenida con las condiciones a -- la frontera siguientes:

$$g^E = 0.0 \quad \text{cuando} \quad x_1 = 0.0 \quad (265)$$

$$g^E = 0.0 \quad \text{cuando} \quad x_2 = 0.0 \quad (266)$$

La expresión no trivial que se obtiene es:

$$g^E = A_{12} X_1 X_2 \quad (267)$$

y dado que

$$\frac{\partial g^E}{\partial n} = \frac{\partial A_{12} X_1 X_2}{\partial X_i} \quad X_j, T_j, P = RT \ln \gamma_i \quad (268)$$

tenemos

$$RT \ln \gamma_1 = A_{12} X_2^2 \quad (269)$$

$$RT \ln \gamma_2 = A_{12} X_1^2 \quad (270)$$

Estas expresiones son conocidas como las ecuaciones simétricas de Margules y dan una representación razonable de mezclas moderadamente no ideales. La ecuación de Margules es simple y fácil de utilizar, ya que solo requiere de un dato para su aplicación. La ecuación puede ser extendida a mezclas multicomponentes, otra de las expresiones de Margules es la siguiente ecuación:

$$\ln \gamma_2 = \sum_k \alpha_k X_2^{\beta_k} - \sum_k \frac{\alpha_k}{\beta_{k-1}} (\beta_k X_2^{\beta_{k-1}} - 1.0) \quad (271)$$

El uso de esta ecuación supone que los datos para γ_i puede ser representado adecuadamente por:

$$\ln \gamma_1 = \sum_k \alpha_k X_2^{\beta_k} \quad (\beta_k > 1) \quad (272)$$

y truncándola después de cuatro términos ($k=2,3,4$) con $\beta_k = k$ por lo que la ecuación anterior nos da:

$$\ln \gamma_1 = \alpha_2 X_2^2 + \alpha_3 X_2^3 + \alpha_4 X_2^4 \quad (273)$$

que es conocida como la ecuación de cuatro sufijos de Margules aún cuando esa ecuación es de la forma general de la expansión de Redlich-Kister (241). Los coeficientes α_2 , α_3 y α_4 deben ser determinados de datos experimentales dando a γ_1 como una función de la fracción mol. Para γ_2 se tiene:

$$\ln \gamma_2 = (\alpha_2 + \frac{3}{2} \alpha_3 + 2\alpha_4) X_1^2 - (\alpha_3 + \frac{8}{3} \alpha_4) X_1^3 + \alpha_4 X_1^4 \quad (274)$$

La utilidad de esta ecuación es la de que γ_2 está dada en términos de constantes, que son determinadas exclusivamente de datos de γ_1 .

Otra forma de expresar la expansión de Redlich-Kister -- (241) es:

$$\frac{g^E}{X_1 X_2 RT} = B + C (X_1 - X_2) + D (X_1 - X_2)^2 + \dots \quad (275)$$

Si truncamos en el segundo término tendremos:

$$\frac{g^E}{X_1 X_2 RT} = B + C (X_1 - X_2) \quad (276)$$

Y en este caso se ha visto que g^E/x_1x_2RT es lineal en x_1 y una forma alternativa de esta ecuación es obtenida si B es multiplicada por $x_1 + x_2$.

$$\frac{g^E/RT}{x_1x_2} = B(x_1 + x_2) + C(x_1 - x_2) = (B+C)x_1 + (B-C)x_2 \quad (277)$$

entonces $B+C = A_{21}$ y $B-C = A_{12}$

$$\frac{g^E/RT}{x_1x_2} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 \quad (278)$$

y para los coeficientes de actividad

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 (A_{12} + 2(A_{21} - A_{12}) x_1) \quad (279)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 (A_{21} + 2(A_{12} - A_{21}) x_2) \quad (280)$$

Estas ecuaciones son conocidas como las ecuaciones de Margules de dos constantes y tenemos que cuando la concentración de uno de los componentes tiende a cero, el coeficiente de actividad está a dilución infinita y es representado como

$$x_1 = 0, \ln \gamma_1^\infty = A_{12} \quad (281)$$

$$x_2 = 0, \ln \gamma_2^\infty = A_{21} \quad (282)$$

En la práctica estas últimas ecuaciones (279) y (280) son las más ampliamente utilizadas. Van Ness y Abbott (323) proponen una ecuación modificada de Margules con 5 sufixos.

- Ecuación de Van Laar.

En 1913 Van Laar (203) realizó uno de los primeros intentos de establecer un modelo racional de la fase líquida no ideal, considerando a dos líquidos que son mezclados a temperatura y presión constantes, tales que, el volumen molar en exceso y la entropía molar en exceso de la mezcla, son cero. En este caso la energía libre en exceso es igual a la energía interna de exceso. Van Laar llegó a la siguiente expresión para energía libre molar en exceso:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{A_{12}A_{21} X_1X_2}{A_{12}X_1 + A_{21}X_2} \quad (283)$$

resultando

$$\ln \gamma_1 = \frac{A_{12}}{\left(1 + \frac{A_{12}X_1}{A_{21}X_2}\right)^2} \quad (284)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A_{21}}{\left(1 + \frac{A_{21}X_2}{A_{12}X_1}\right)^2} \quad (285)$$

Los coeficientes de actividad a dilución infinita son:

$$\ln \gamma_1^\infty = A_{12} \quad (286)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = A_{21} \quad (287)$$

Quando las constantes del par binario de Van Laar no están disponibles, se recomienda seguir el siguiente procedimiento:

- 1.- Para isómeros y para homólogos con puntos de ebullición cercanos se supone la forma de solución ideal $A_{ij}=A_{ji}=0$.
- 2.- Para pares de hidrocarburos no polares caracterizados se sigue la teoría de solución regular y se puede usar la siguiente ecuación:

$$A_{ij} = \frac{v_{ij}}{RT} (\delta_i - \delta_j)^2 \quad (288)$$

- 3.- Para pares conteniendo especies polares y otras que no siguen la teoría de solución regular, las constantes de Van Laar pueden ser determinadas de coeficientes de actividad calculados a partir de datos experimentales.
- 4.- Cuando existan datos de pares relativamente cercanos, se pueden interpolar o extrapolar.
- 5.- Si no existen datos útiles, un procedimiento basado en la estimación de coeficientes de actividad binario a dilución infinita (el método de Null (203)) puede ser utilizado.

Para aplicaciones prácticas, es importante la predicción correcta de la formación de azeótropos. ∴ Los coeficientes de actividad son conocidos o pueden ser calculados de la composición azeotrópica, por la forma:

$$K_i = \frac{Y_{i1} P_i^S}{P} \quad (289)$$

y con $K_i = 1$

$$Y_{i1} = \frac{P}{P^S} \quad (290)$$

Esos coeficientes pueden ser usados para determinar las constantes de Van Laar directamente A_{12} y A_{21} de las ecuaciones (284) y (285); resolviendo simultáneamente.

La entalpía en exceso debido a la no idealidad de la fase líquida puede ser determinada por la siguiente relación:

$$H^E = \sum_{i=1}^C X_i \bar{H}_i^E = RT \sum_{i=1}^C (X_i \ln Y_i) \quad (291)$$

La ecuación de Van Laar es fácil de manejar y puede representar sistemas ligeramente no ideales, pero no puede representar a sistemas fuertemente no ideales.

- Ecuación de Wilson

Las mezclas de moléculas polares con moléculas no-polares muestran una fuerte no-idealidad, y aún cuando la ecuación de Van Laar en algunas ocasiones es razonablemente buena en las regiones diluidas y muestra severas desviaciones que pre

dicen coeficientes de actividad para compuestos polares muy bajos (271) y presentan serios problemas con mezclas altamente no ideales en las que la ecuación de Van Laar puede erróneamente predecir la formación de dos fases líquidas.

Desde su introducción en 1964 la ecuación de Wilson (325) ha recibido gran atención por su habilidad de poder ajustar sistemas fuertemente no ideales, pero miscibles.

En la ecuación de Wilson, los efectos de diferencias del tamaño molecular y fuerzas intermoleculares son incorporados por la extensión de la relación de Flory-Huggins (ecuación 339). La solución de fracción del volumen global ($\Phi_i = x_i \cdot v_i / v_1$) es reemplazada por la fracción del volumen local, $\bar{\Phi}_i$, que está relacionada con las segregaciones de la molécula local causada por la diferencia de energías de interacción entre pares de moléculas. El concepto de composición local difiere del de composición global y es esquematizado y ejemplificado por Prausnitz (203).

Para la fracción de volumen local Wilson propuso:

$$\bar{\Phi}_i = \frac{v_{i1} X_i \exp(-\lambda_{ii} / RT)}{\sum_{j=1}^c v_{j1} X_j \exp(-\lambda_{ij} / RT)} \quad (292)$$

donde las energías de interacción $\lambda_{ii} = \lambda_{ij}$, pero $\lambda_{ii} \neq \lambda_{jj}$ y siguiendo el tratamiento de Prausnitz y Orye (229) definen las constantes de interacción binaria como:

$$A_{12} = \frac{v_{21}}{v_{11}} \exp \left[- \frac{(\lambda_{12} - \lambda_{11})}{RT} \right] \quad (293)$$

$$A_{21} = \frac{v_{11}}{v_{21}} \exp \left[- \frac{(\lambda_{12} - \lambda_{22})}{RT} \right] \quad (294)$$

que nos lleva a la siguiente ecuación para un sistema binario

$$\frac{g^E}{RT} = - X_1 \ln (X_1 + A_{12} X_2) - X_2 \ln (X_2 + A_{21} X_1) \quad (295)$$

En la ecuación original de Wilson $A_{12} = 1 - A_{21}$, y $A_{21} = 1 - A_{12}$ y esta ecuación es eficiente para composiciones diluidas donde los efectos de entropía dominan a los efectos de entalpía.

La forma de Prausnitz-Oyere de la Ecuación de Wilson para los coeficientes de actividad es:

$$\ln Y_1 = - \ln (X_1 + A_{12} X_2) + X_2 \left[\frac{A_{12}}{X_1 + A_{12} X_2} - \frac{A_{21}}{A_{21} X_1 + X_2} \right] \quad (296)$$

$$\ln Y_2 = - \ln (X_2 + A_{21} X_1) + X_1 \left[\frac{A_{12}}{X_1 + A_{12} X_2} - \frac{A_{21}}{A_{21} X_1 + X_2} \right] \quad (297)$$

La ecuación de Wilson se puede extender a mezclas multi componentes y al igual que la ecuación de Van Laar únicamente involucra constantes de interacción binaria. Su forma gene--

neral es:

$$\ln \gamma_k = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^c (X_j A_{kj}) \right] - \sum_{i=1}^c \left[\frac{X_i A_{ik}}{\sum_{j=1}^c (X_j A_{ij})} \right] \quad (298)$$

donde $A_{ii} = A_{jj} = A_{kk} = 1$

Las formas binaria y multicomponente de la ecuación de Wilson fueron evaluadas por Prausnitz y Oyre (229), Holmes y Van Winkle (114) y Hudson y Van Winkle (118).

Para mezclas fuertemente no-ideales miscibles la ecuación de Wilson es marcadamente superior a las ecuaciones de Scatchard-Hamer (203), Margules (275) y Van Laar (203) y es consistentemente superior, para soluciones multicomponentes. Valores de constantes para la ecuación de Wilson para sistemas binarios son tabulados en varias fuentes (111,114,118,229). Las dos limitaciones de la ecuación de Wilson son, su incapacidad para predecir sistemas no miscibles, así como los máximos y mínimos que presenta en la relación del coeficiente de actividad- fracción mol. Cuando no se cuenta con datos experimentales para determinar los parámetros binarios, podemos utilizar las expresiones para dilución infinita:

$$\ln \gamma_1^\infty = 1 - \ln A_{12} - A_{21} \quad (299)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = 1 - \ln A_{21} - A_{12} \quad (300)$$

y se requiere de un método iterativo (203) para la obtención de A_{12} y A_{21} . Sin embargo, la determinación inversa para el disolvente a dilución infinita en el soluto no es tan factible, y en esos casos generalmente se aplica la modificación de Tassios (93), que consiste en estimar λ_{ii} y λ_{jj} en (293) y (294) del calor latente de vaporización por medio de la relación:

$$\lambda_{ij} = -n(\lambda_i - RT) \quad (301)$$

por lo que el parámetro restante solo se determinará por par binario. Tassios (290) utiliza un valor de $n=1$ pero Schreiber y Eckert (263) sugieren $n=.2$ con fundamentos teóricos.

La ecuación de Wilson puede ser usada para determinar la entalpía en exceso mediante:

$$H^E = \sum_{i=1}^c X_i \bar{H}_i^E = \sum_{i=1}^c X_i \left\{ \frac{\sum_{j \neq i}^c X_j \left(\frac{\delta A_{ij}}{\delta T} \right) RT^2}{X_i \sum_{j \neq i}^c X_j A_{ij}} \right\} \quad (302)$$

donde

$$\left(\frac{\delta A_{ij}}{\delta T} \right) RT^2 = (\lambda_{ij} - \lambda_{ii}) A_{ij} \quad (303)$$

estimaciones más precisas para H^E se pueden hacer a expensas de aumentar la complejidad, si consideramos la dependencia de -

la temperatura como lo presentan Duran y Kaliaguine (59) y -
Tai, Ramalho y Kaliaguine (289).

- Ecuación NRTL.

La ecuación de Wilson puede ser extendida a sistemas de líquidos inmiscibles multiplicando el lado derecho de la ecuación (298) por una tercer constante por par binario evaluada de datos experimentales (203). Sin embargo, para sistemas multicomponentes de tres o más especies, la tercer constante por par binario debe ser la misma para todos los pares binarios -- constituyentes.

La ecuación NRTL desarrollada por Prausnitz y Renon - - (232,233) representa una extensión del concepto de Wilson.- La ecuación NRTL es aplicable a sistemas multicomponentes lí--quido-vapor, líquido-líquido y líquido-líquido-vapor. Para -- sistemas multicomponentes líquido-vapor, se requieren únicamen--te constantes de datos experimentales correspondientes para -- cada par binario.

Empezando con una ecuación similar a la ecuación (293) pero expresando la composición local en términos de fracciones mol en lugar de fracciones de volumen, Prausnitz y Renon desarrollan una ecuación para la fracción mol local de la especie i en una solución líquida ocupada por una molécula de i en el centro.

$$X_{ji} = \frac{X_j \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})}{\sum_{k=1}^c X_k \exp(-\alpha_{ki} \tau_{ki})} \quad (304)$$

para el par binario τ_{ij} ; τ_{ji} y τ_{ij} son parámetros ajustables-
y α_{ji} ($=\alpha_{ij}$) es un tercer parámetro que puede ser fijado o-
ajustado, la energía libre en exceso, para un sistema líquido es
expresado por un extensión de la teoría de celda de Scott - -
en donde únicamente son consideradas las interacciones entre -
dos moléculas:

$$\frac{g}{RT} = \sum_{i=1}^c X_i \left(\sum_{i=1}^c X_{ji} \tau_{ji} \right) \quad (305)$$

Las expresiones para el coeficiente de actividad son:

$$\ln \gamma_1 = X_2^2 \left\{ \tau_{21} \frac{\exp(-2\alpha_{12} \tau_{21})}{[X_1 + X_2 \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})]^2} + \tau_{12} \frac{\exp(-\alpha_{12} \tau_{12})}{[X_2 + X_1 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})]^2} \right\} \quad (306)$$

$$\ln \gamma_2 = X_1^2 \left\{ \tau_{12} \frac{\exp(-2\alpha_{12} \tau_{12})}{[X_2 + X_1 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})]^2} + \tau_{21} \frac{\exp(-\alpha_{12} \tau_{21})}{[X_1 + X_2 \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})]^2} \right\} \quad (307)$$

combinando las ecuaciones (305) (306) y (307) obtenemos una
expresión general para el coeficiente de actividad:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^c (\tau_{ji} G_{ji} X_j)}{\sum_{k=1}^c (G_{ki} X_k)} + \sum_{j=1}^c \left\{ \frac{(X_j G_{ij})}{\sum_{k=1}^c (G_{kj} X_k)} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^c (X_k \tau_{kj} G_{kj})}{\sum_{k=1}^c (G_{kj} X_k)} \right] \right\}$$

donde (308)

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (309)$$

los coeficientes τ son dados por:

$$\tau_{ij} = \frac{(g_{ij} - g_{jj})}{RT} \quad (310)$$

$$\tau_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT} \quad (311)$$

donde g_{ij} y g_{ji} son la energía de interacción entre pares de moléculas. En las ecuaciones anteriores $G_{ji} \neq G_{ij}$, $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$, $G_{ii} = G_{jj} = 1$ y $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$.

El parámetro α_{ji} caracteriza la tendencia de las especies j e i a ser distribuidas en forma no aleatoria. Cuando $\alpha_{ji} = 0$, la fracción mol local es igual a la fracción mol global de la solución. Generalmente α_{ji} es independiente de la temperatura y depende de las propiedades de la molécula. Aún cuando α_{ji} puede ser tratada como un parámetro ajustable, es determinada a partir de datos experimentales, más comúnmente α_{ij} es un conjunto de acuerdo a las siguientes reglas, que en ocasiones resultan ambiguas:

- 1.- $\alpha_{ji} = 0.20$ para mezclas de hidrocarburos saturados y especies polares no asociadas (por ejemplo n-heptano-acetona).
- 2.- $\alpha_{ji} = 0.30$ para mezclas de compuestos no polares, exepcto fluorocarbonos y parafinas; mezclas de especies no polares y polares no asociadas; mezclas de especies polares que muestran desviaciones negativas de la Ley de Raoult y desviaciones positivas moderadas; mezclas de agua y especies polares no asociadas.

3.- $\alpha_{ji} = 0.40$ para mezclas de hidrocarburos saturados y fluorocarburos homólogos.

4.- $\alpha_{ji} = 0.47$ para mezclas de un alcohol u otras especies fuertemente asociadas con especies no polares; mezclas de tetracloruro de carbono con acetonitrilos o nitrometano; mezclas de agua con butilglicol o piridina.

Cuando $\alpha_{ji} < 0.426$ se predice la inmiscibilidad de la fase. Para sistemas binarios la ecuación (309) se reduce a (305) o a las siguientes expresiones en términos de G_{ii} :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left\{ \frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right\} \quad (312)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left\{ \frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right\} \quad (313)$$

para soluciones ideales $\tau_{ji} = 0$

Las formas binarias y ternarias de la ecuación NRTL fueron evaluadas y comparadas con otras ecuaciones para aplicaciones del equilibrio líquido-vapor por varios autores (136, 232, 291, 292, 319)

En general, la precisión de la ecuación NRTL es comparable con la ecuación de Wilson. Los métodos para la determinación de valores de parámetros binarios y listas de estos están disponibles (125, 173).

Los dos parámetros de la ecuación NRTL que involucran las diferencias de energía, pueden ser obtenidos utilizando las expresiones de coeficientes de actividad a dilución infinita y

las reglas para α_{ji} . Las ecuaciones (312) y (313) se reducen a:

$$\ln \gamma_1 = \tau_{21} + \tau_{12} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad (314)$$

$$\ln \gamma_2 = \tau_{12} + \tau_{21} \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (315)$$

En 1971 Prausnitz y Bruin desarrollaron la forma de un parámetro de la ecuación NRTL. (210)

La entalpía en exceso de soluciones líquidas no ideales; puede ser estimada de la ecuación NRTL; para mezclas binarias-tenemos:

$$H^E = X_1 X_2 R \left\{ \frac{X_1 \tau_{21} G'_{21}}{(X_1 + X_2 G'_{21})^2} + \frac{X_2 \tau_{12} G'_{12}}{(X_2 + X_1 G'_{12})^2} \right\} \quad (316)$$

donde

$$G'_{ij} = \frac{dG_{ij}}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (317)$$

Nagata y Yamada (177) reportan que los parámetros para la ecuación NRTL pueden ser determinados de datos del equilibrio líquido-vapor y del calor de mezcla para predicciones más precisas de H^E .

La aplicabilidad de la ecuación (308) al equilibrio de sistemas líquido-líquido fué estudiada por varios autores (93, 126, 232, 233, 292) y en general, esos estudios muestran que la ecuación NRTL es superior a Van Laar y Margu--

les. Monfort y Hernández (172) utilizan la ecuación NRTL - para el cálculo de las constantes críticas de soluciones.

- Modelo UNIQUAC

Abrams y Prausnitz (205) en 1975 utilizan la mecánica estadística para llegar a una nueva expresión para la energía libre en exceso. Este modelo semi-teórico llamado UNIQUAC, generaliza el análisis quasi-químico de Guggenheim (205) y lo extiende a mezclas de moléculas que difieren apreciablemente en tamaño y forma. Como en las ecuaciones de Wilson y NRTL, se utiliza el concepto de composición local, y sin embargo, no se usan las fracciones de volumen locales ni las fracciones mol locales; UNIQUAC utiliza la fracción de área local, ϕ_{ij} como la variable de concentración, cada molécula está caracterizada por dos parámetros estructurales y son el número relativo de segmentos por molécula r (parámetro de volumen) y el relativo al área superficial de la molécula q (parámetro de superficie) valores de esos parámetros calculados se encuentran en la literatura (204,206) para gran número de especies, para otros compuestos, los valores pueden ser estimados por el método de contribución de grupos de Fredenslund (71).

Para una mezcla líquida multicomponente, el modelo UNIQUAC proporciona una energía libre en exceso de la forma:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^c X_i \ln\left(\frac{\psi_i}{X_i}\right) + \frac{\bar{Z}}{2} \sum_{i=1}^c q_i X_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\psi_i}\right) - \sum_{i=1}^c q_i X_i \ln\left(\sum_{j=1}^c \theta_j T_{ji}\right) \quad (318)$$

Los dos primeros términos toman en cuenta los efectos combinatorios de las diferencias en tamaño y forma de la molécula. El último término nos da la contribución residual de las diferencias de las fuerzas intermoleculares; de la ecuación anterior tenemos:

$$\psi_i = \frac{X_i r_i}{\sum_{i=1}^c X_i r_i} = \text{Fracción de segmento} \quad (319)$$

$$\theta_i = \frac{X_i q_i}{\sum_{i=1}^c X_i q_i} = \text{Fracción de Área} \quad (320)$$

\bar{Z} = número de coordinación de Lattice igual a 10

$$T_{ji} = \exp\left(-\frac{U_{ji} - U_{ij}}{RT}\right) \quad (321)$$

La ecuación (321) contiene únicamente dos parámetros -- ajustables para cada par binario ($U_{ji} - U_{ii}$) y ($U_{ij} - U_{jj}$). Prausnitz y Abrams (205) muestran que $U_{ji} = U_{ij}$ y $T_{ii} = T_{jj} = 1$. En general ($U_{ji} - U_{ii}$) y ($U_{ij} - U_{jj}$) son funciones lineales de la temperatura.

Las expresiones obtenidas para el coeficiente de actividad para un sistema binario son:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\psi_1}{X_1} + \frac{\bar{Z}}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\psi_1} + \psi_2 \left(\lambda_1 - \frac{r_1}{r_2} \lambda_2 \right) - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 T_{21}) + \theta_2 q_1 \left(\frac{T_{21}}{\theta_1 + \theta_2 T_{21}} - \frac{T_{12}}{\theta_2 + \theta_1 T_{21}} \right) \quad (322)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\psi_2}{X_2} + \frac{\bar{Z}}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\psi_2} + \psi_1 \left(\lambda_2 - \frac{r_2}{r_1} \lambda_1 \right) - q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 T_{12}) + \theta_1 q_2 \left(\frac{T_{12}}{\theta_2 + \theta_1 T_{12}} - \frac{T_{21}}{\theta_1 + \theta_2 T_{21}} \right) \quad (323)$$

combinando las ecuaciones (322) y (323) se obtiene la expresión general para los coeficientes de actividad en una mezcla multicomponente:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (324)$$

PARTE COMBINATORIA

$$\ln \gamma_i = \ln \left(\frac{\psi_i}{X_i} \right) + \frac{\bar{Z}}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\psi_i} \right) + i - \frac{\psi_i}{X_i} \sum_{j=1}^c (X_j \lambda_j)$$

PARTE RESIDUAL

$$+ q_i \left(i - \ln \left(\sum_{j=1}^c \theta_j T_{ji} \right) \right) + q_i - q_j \sum_{j=1}^c \left(\frac{\theta_j T_{ij}}{\sum_{k=1}^c \theta_k T_k} \right) \quad (325)$$

donde

$$\lambda_j = \left(\frac{\bar{Z}}{2} \right) (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (326)$$

Los parámetros de interacción ($U_{ji} - U_{ii}$) deben ser evaluados de datos experimentales del equilibrio de fases como lo muestran varios autores (23 , 217).

La ecuación UNIQUAC es tan precisa como la ecuación de Wilson, sin embargo una importante ventaja de UNIQUAC, es su aplicación a sistemas parcial o completamente miscibles. Prausnitz y Abrams (205) también proponen una forma de un parámetro de la ecuación UNIQUAC.

Al utilizar la ecuación UNIQUAC se debe tomar en cuenta lo siguiente: Se debe estar seguro de que los parámetros ($U_{ji} - U_{ii}$) están basados en los mismos valores de r_i y q_i . Esto no es problema si r_i y q_i fueron consistentemente obtenidos de los valores de Bondi (205). Sin embargo, este no es el caso siempre, es por esto que Prausnitz y Anderson (204) sugieren usar diferentes conjuntos de valores para r_i y q_i en las partes combinatoria y residual.

Vera (74) presentó dos modelos que son similares pero no idénticos al modelo UNIQUAC y propone normalizar r_i y q_i usando datos empíricos de una gran cantidad de moléculas.

3.4.3.- METODOS DE CONTRIBUCION DE GRUPOS

- Modelo ASOG

El modelo ASOG fué propuesto por Derr y Deal (54) en 1970 para cálculos del equilibrio líquido-vapor y conceptualmente ASOG sigue a la "Solución de Grupos" de Wilson y Deal -- (339) y es una extensión de las ideas en el tratamiento de -- mezclas en términos de la interacción de grupos estructurales -- que ha recibido atención de varios autores (133,183,288) El modelo ASOG utiliza dos parámetros para cada par binario -- de grupos estructurales en un sistema específico o conjunto de sistema. Estos parámetros algunas veces análogos a los de procedimientos convencionales, pero son "parámetros de grupo" más que parámetros moleculares.

La precisión del método varía de caso a caso dependiendo de -- factores tales como la validez de la base de datos.

El método ASOG está basado en la conocida ecuación(324)

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (324)$$

y las ecuaciones para $\ln \gamma_i^c$ y $\ln \gamma_i^R$ (Kojima y Tochigi), - - (133) son:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\psi_i}{X_i} + 1 - \frac{\psi_i}{X_i} \quad (327)$$

donde:

$$\psi_i = \frac{X_i S_i}{\sum_{j=1}^n X_j S_j} \quad (328)$$

y donde S_i es el número de átomos en la molécula i ; x_i es la fracción mol del líquido del componente i y N es el número de componentes.

La parte residual está expresada como:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^M V_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (329)$$

donde V_{ki} es el número de átomos en el grupo K en la molécula i , Γ_k es el coeficiente de actividad residual del grupo K , $\Gamma_k^{(i)}$ es el coeficiente de actividad residual del grupo K en el componente puro i , M es el número de grupos:

$$\ln \Gamma_k = - \ln \sum_l a_{kl} + 1 - \sum_l \frac{X_l a_{kl}}{\sum_m X_m a_{lm}} \quad (330)$$

donde a_{kl} es el parámetro de interacción de grupo característico de los grupos K y l ($a_{kl} \neq a_{lk}$), x_l es la fracción de grupo l y se expresa como:

$$x_l = \frac{\sum_i^n X_i V_{li}}{\sum_l \sum_k^m X_i V_{ki}} \quad (331)$$

$$\ln a_{kl} = m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T} \quad (332)$$

donde m_{KI} y n_{KI} son parámetros de grupos independientes de la temperatura.

El tamaño de un grupo se fija como el número de átomos - (diferentes del hidrógeno) en el grupo. Para H_2O y CH y alcanos es necesario adaptar los siguientes valores:

$$V_{H_2O} = 1.6 , V_{CH} = 0.8 , V_C = 0.5$$

El método ASOG comprende 31 grupos, y de 465 parámetros de interacción de grupos posibles 143 han sido estimados y esta es la más severa limitación del método ya que muchos de los -- trabajos publicados se han centrado a un limitado número de -- grupos.

El método ASOG ha sufrido varias modificaciones, Derr y Deal (74) lo extienden a soluciones de disolventes-resinas; Palmer (183) da una buena descripción del método ASOG; Tochigi y Kojima (133,314,315) aumentan los parámetros y predicen el equilibrio de fases, como lo hacen también otros autores (288,321)

- Modelo UNIFAC

El método de contribución de grupos UNIFAC, fué originalmente desarrollada por Prausnitz, Fredenslund, Jones (221) - y más tarde modificado, revisado y descrito en forma detallada por varios autores (69,70,200,203,228)

UNIFAC presenta varias ventajas sobre otros métodos de contribución de grupos como son las siguientes:

- 1.- Esta basada teóricamente en el modelo UNIQAC (205)
- 2.- Los parámetros son esencialmente independientes de la temperatura.
- 3.- Los parámetros de interacción binaria y tamaño están disponibles para un gran número de tipos de grupos funcionales (69,70)
- 4.- Se pueden hacer predicciones en un rango de temperatura de 275 a 425 K y presiones de por debajo de la atmosférica a pocas atmósferas.
- 5.- Comparaciones con datos experimentales disponibles (69, 72, 220).

Todos los componentes en la mezcla deben ser condensables. Como se mencionó anteriormente el modelo UNIFAC está basado en el modelo UNIQAC (205):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (324)$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\psi_i}{X_i} \right) + \frac{\bar{z}}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\psi_i} \right) + \lambda_i - \frac{\psi_i}{X_i} \sum_{j=1}^c (X_j \lambda_j) \quad (333)$$

donde λ_j es la ecuación (326) y los parámetros de área y volumen molecular de UNIQAC son sustituidos por:

$$r_i = \sum_k V_k^{(i)} R_k \quad (334)$$

$$q_i = \sum_k V_k^{(i)} Q_k \quad (335)$$

donde $V_k^{(i)}$ es el número de grupos funcionales de tipo K en la molécula i y R_k y U_k son los parámetros de volumen y área respectivamente para el grupo funcional de tipo K.

En UNIFAC, el término residual de la ecuación (325) que es representado por $\ln \gamma_i^R$ es sustituido por la expresión:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k V_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (336)$$

donde Γ_k es el coeficiente de actividad residual del grupo funcional K en la mezcla actual y $\Gamma_k^{(i)}$ es la misma cantidad pero en referencia a la mezcla que contenía únicamente moléculas del tipo i. Γ_k y $\Gamma_k^{(i)}$ tienen la misma forma que el término residual en la ecuación (330), éste es:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \left(\sum_m \theta_m T_{mk} - \frac{\sum_m \theta_m T_{mk}}{\sum_n \theta_n T_{nm}} \right) \right) \quad (337)$$

donde θ_m , es la fracción de área del grupo m, dado por una ecuación similar a la ecuación (320):

$$\theta_m = \frac{\sum_n X_n Q_n}{\sum_n X_n Q_n} \quad (338)$$

donde x_m es la fracción mol de grupo m en la solución

$$x_m = \frac{\sum_j^{(j)} V_m X_j}{\sum_j \sum_m \frac{V_m}{V_n} (j) X_j} \quad (339)$$

y T_{mk} es el parámetro de interacción de grupo dado por una ecuación similar a la ecuación (321)

$$T_{mk} = \exp \left(- \frac{a_{mk}}{T} \right) \quad (340)$$

donde $a_{mk} \neq a_{km}$, cuando $m=k$, entonces $a_{mk} = 0$ y $T_{mk} = 1.0$ para $\Gamma_k^{(i)}$, la ecuación (321) también es válida, donde los términos 0 corresponden al componente puro i ,

El método comprende 41 grupos, de los posibles 561 parámetros de interacción de grupos, 36 han sido estimados y tablas de valores para R_K , Q_K y a_{mk} y a_{km} se encuentran en la literatura (69,70,272).

El modelo UNIFAC fué originalmente desarrollado para cálculos de equilibrio líquido-vapor, pero ha sido desarrollado para otros propósitos; Fredenslund (69 , 70

) describe, revisa, modifica y aumenta los parámetros del modelo y lo aplica a la caracterización de fracciones de petróleo (76); otros investigadores lo extienden al equilibrio sólido-líquido (207), al equilibrio líquido-líquido (47), a polímeros (228), a la predicción de azeótropos (74) y a la estimación de presiones de vapor de componentes puros (73).

Los modelos descritos anteriormente, tienen por finalidad obtener los valores de los coeficientes de actividad (excepto la correlación de Chao-Seader (50) que utiliza una correlación empírica para el cálculo de v_{i1}^o y la ecuación de Redlich-Kwong para el cálculo de ϕ_i^V), que son parte de las variables de la ecuación (34) para el cálculo del coeficiente de equilibrio K_i :

$$K_i = \frac{Y_{i1} f_{i1}^o}{\phi_i^V P} \quad (34)$$

donde f_{i1}^o es la fugacidad en el estado de referencia y ϕ_i^V es el coeficiente de fugacidad del vapor.

Para el cálculo de ϕ_i^V se cuenta con las ecuaciones de estado mencionadas anteriormente y de las ecuaciones de Redlich-Kwong (242), Chueh-Prausnitz (213) y Virial (216), que se describen a continuación.

La ecuación de Redlich-Kwong (242) para cálculos de ϕ_i^V es:

$$\ln \phi_i = Z - 1 - \ln(Z - BP) - \left(\frac{A^2}{B} \right) \ln \left(1 + \frac{BP}{Z} \right) \quad (341)$$

con

$$A = 0.42748 \frac{T_c^{2.5}}{P_c T^{2.5}} \quad (342)$$

$$B = 0.08644 \frac{T_c}{P_c T} \quad (343)$$

y para mezclas

$$A_m = \sum Y_i A_i \quad (344)$$

$$B_m = \sum Y_i B_i \quad (345)$$

Cheuh-Prausnitz (213) modifican la ecuación de Redlich-Kwong(242) y sugieren :

$$\ln \phi_i = \ln \frac{V}{V-B} + \frac{b_i}{V-B} - \frac{2 \sum Y_j a_{ij}}{RT^{1.5} B} \ln \frac{V+B}{V} + \frac{A b_i}{RT^{1.5} B^2} \left(\ln \frac{V+B}{V} - \frac{B}{V+B} \right) - \ln Z \quad (346)$$

donde

$$A = \sum_i \sum_j Y_i Y_j a_{ij} \quad (347)$$

$$B = \sum_i Y_i b_i \quad (129)$$

$$a_{ij} = \frac{(\Omega_{a_i} + \Omega_{a_j}) R^2 T_{c_{ij}}^{2.5}}{2 P_{c_{ij}}} \quad (348)$$

$$b_i = \frac{\Omega_b R T_c}{P_c} \quad (349)$$

con

$$P_{c_{ij}} = \frac{Z_{c_{ij}} R T_{c_{ij}}}{V_{c_{ij}}} \quad (350)$$

$$V_{c_{ij}}^{1/3} = \frac{1}{2} (V_{c_i}^{1/3} + V_{c_j}^{1/3}) \quad (351)$$

$$Z_{c_{ij}} = 0.291 - 0.08 \left(\frac{\omega_i + \omega_j}{2} \right) \quad (352)$$

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (353)$$

donde k_{ij} es el parámetro de interacción binaria o parámetro de Cheuh.

La única ecuación de estado con bases teóricas es la ecuación Virial (216), esta ecuación, es una serie de potencias en el recíproco del volumen y truncada generalmente en el segundo término :

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} \quad (354)$$

y B es el segundo coeficiente virial que para mezclas es :

$$B_{\text{mezcla}} = \sum_i^n \sum_j^n Y_i Y_j B_{ij} \quad (355)$$

y el coeficiente de fugacidad, en términos del segundo coeficiente virial es :

$$\ln \phi_i = \frac{2}{V} \sum_j^n Y_j B_{ij} - \ln \left(1 + \frac{\sum_i^n \sum_j^n Y_i Y_j B_{ij}}{V} \right) \quad (356)$$

Para gases puros, una correlación recomendada es la propuesta por Pitzer y Curl (193, 195) :

$$\frac{P_{c_i} B_{ii}}{R T_{c_i}} = \delta_B^{(0)} (Tr) + \omega_i \delta_B^{(1)} (Tr) \quad (357)$$

con

$$\omega_i = - \log \left(\frac{P_i^s}{P_{c_i}} \right) - 1.000 \quad (358)$$

$$\delta_B^{(0)} (Tr) = 0.1445 - \frac{0.330}{Tr} - \frac{0.1385}{Tr^2} - \frac{0.0121}{Tr^3} \quad (359)$$

$$\delta_B^{(1)} (Tr) = 0.073 + \frac{0.46}{Tr} - \frac{0.50}{Tr^2} - \frac{0.097}{Tr^3} - \frac{0.0073}{Tr^8} \quad (360)$$

La Ecuación (357) aplica para gases no-polares; para gases polares tenemos :

$$\frac{P_{C_i B_{i i}}}{R T_{C_i}} = \delta_B^{(0)}(Tr) + \omega_i \delta_B^{(1)}(Tr) + \delta\mu(\mu_r, Tr) + n_i \delta_a(Tr) \quad (361)$$

Las funciones $\delta_B^{(0)}(Tr)$ y $\delta_B^{(1)}(Tr)$ son las mismas que para la ecuación (357). La función $\delta\mu(\mu_r, Tr)$ depende del momento dipolo reducido y de la temperatura reducida :

$$\mu_r = 10^5 \mu_{pi} P_{C_i} / T_{C_i}^2 \quad (362)$$

teniendo :

$$\begin{aligned} \delta\mu(\mu_r, Tr) = & -5.237220 + 5.665807 \ln \mu_r - 2.13816 (\ln \mu_r)^2 + \\ & 0.2525373 (\ln \mu_r)^3 + \frac{1}{Tr} (5.769770 - 6.181427 \\ & \ln \mu_r + 2.283270 (\ln \mu_r)^2 - 0.2649074 \\ & (\ln \mu_r)^3) \end{aligned} \quad (363)$$

La constante de asociación n_i , es un término que refleja la tendencia de un componente a asociarse consigo mismo para formar dímeros y la función $\delta_a(Tr)$ esta dada por :

$$\delta_a(Tr) = \exp(6.6(0.7 - Tr)) \quad (364)$$

Para mezclas, se debe estimar el coeficiente cruzado B_{ij} y se pueden utilizar las ecuaciones anteriores con las reglas de mezclado propuestas por Prausnitz-O'Connell (226), para varios parámetros :

$$T_{C_{ij}} = (T_{C_i} + T_{C_j})^{1/2} \quad (365)$$

$$\omega_{ij} = 1/2 (\omega_i + \omega_j) \quad (366)$$

$$P_{c_{ij}} = \frac{4 T_{c_{ij}} \left(\frac{P_{c_i} V_{c_i}}{T_{c_i}} + \frac{P_{c_j} V_{c_j}}{T_{c_j}} \right)}{\left(V_{c_i}^{1/3} + V_{c_j}^{1/3} \right)^3} \quad (367)$$

$$\mu_{r_{ij}} = 10^5 \mu_{pi} \mu_{pj} P_{c_{ij}} / T_{c_{ij}}^2 \quad (368)$$

$$n_{ij} = 1/2 (n_i + n_j) \quad (369)$$

Existen en la literatura otros métodos o correlaciones para el cálculo del segundo coeficiente virial (57, 104, 225, ,) pero en general todos tienen la misma precisión .

Para el cálculo de la fugacidad del líquido en el estado de referencia, f_{i1}^o se cuenta con la siguiente expresión :

$$f_{i1}^o = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \left(V_i^{sat} \left(\frac{P - P_i^{sat}}{RT} \right) \right) \quad (370)$$

donde el superíndice sat nos indica el estado de saturación, y la presión de saturación en función de la temperatura puede expresarse como :

$$\ln P_i^{sat} = C_1 + \frac{C_2}{C_3 + T} + C_4 T + C_5 T^2 + C_6 \ln T \quad (371)$$

donde C_1 C_6 son constantes empíricas y aunque las seis constantes no son plenamente justificables, esta forma permite el uso de expresiones existentes para la presión de vapor, como lo es la ecuación de Antoine (216) que es una forma especial-

de la ecuación (371) cuando $C_4 = C_5 = C_6 = 0.0$

El coeficiente de fugacidad de saturación en el caso ideal es igual a uno, pero se pueden emplear las ecuaciones de Redlich-Kwong (57 ,242), Cheuh-Prausnitz (213) y Virial (216) descritas anteriormente, con sus respectivas constantes para saturación.

4.- PROPIEDADES DE TRANSPORTE.

Las propiedades de transporte de mezclas de fluidos son importantes en el diseño y desarrollo de procesos, debido a que en éstos, se presentan flujos de momentum, de energía o de masa o una combinación de éstos.

En un sistema para la simulación de un proceso se requieren de propiedades como la viscosidad y conductividad térmica, de componentes puros o sus mezclas en las fases líquida y vapor, y de coeficientes de difusión y tensión superficial de mezclas binarias o multicomponentes que dependen de la presión, temperatura y composiciones, y es por esto que se tienen que tratar por áreas (gases o líquidos, presiones bajas o altas, etc.) y por ello el número de correlaciones es amplio, así como los enfoques de éstas, pero la mayoría de tales correlaciones no son muy complejas y las presentadas en este trabajo son ampliamente utilizadas y no presentan errores demasiado grandes, y si esto último sucede, se presentan errores en el tamaño del equipo y en el costo de éste, como ya se mostró en la tabla (1) del capítulo 2.

Aún siendo la tensión superficial una propiedad de superficie en este trabajo está enmarcada como una propiedad de transporte.

4.1 VISCOSIDAD

Si un esfuerzo cortante es aplicado a un fluido, el fluido tenderá a moverse produciendo un conjunto de gradientes de velocidad en el punto donde el esfuerzo es aplicado. Si el esfuerzo cortante por unidad de área en algún punto es dividido por el -- gradiente de velocidad, la relación obtenida se define como la - viscosidad.

La viscosidad es una medición de la fricciones internas del fluido que tienden a oponerse a cualquier cambio dinámico en el movimiento del fluido, ésto es, que si la fricción entre las capas de fluido es pequeña (baja viscosidad) al aplicar un esfuerzo resulta un elevado gradiente de velocidad.

La teoría cinética de los gases es razonablemente buena para aclarar el mecanismo de la viscosidad de los gases, pero pobre - para los líquidos.

Cuando un gas es modelado de una manera sencilla, es posible mostrar fácilmente la relación entre viscosidad, temperatura, presión y tamaño molecular. Este modelo elemental del gas supone - que todas las moléculas son esferas rígidas no interactuantes de diámetro σ (con masa m), moviéndose aleatoriamente a una velocidad media v . La densidad es de n moléculas por unidad de volumen.

Las moléculas en movimiento chocan, y estos choques son perfectamente elásticos, cada molécula se moverá una distancia L entre los choques con otras moléculas, el tiempo necesario para recorrer la distancia L es el tiempo medio entre choques y se denomina \bar{t} , esto es $\bar{t} = L / \bar{v}$; el número de moléculas es lo suficientemente grande como para que se puedan usar valores estadísticos - promedio de las propiedades, y dichas moléculas pueden transferir momentum o energía si ellas tienen gradientes de velocidad o temperatura respectivamente; tales mecanismos también resultan en una transferencia molecular si existe un gradiente de concentración.

Los flujos netos de momentum, energía y masa entre dos capas se suponen proporcionales a los gradientes de velocidad, temperatura o concentración respectivamente, por ejemplo

$$\text{FLUJO NETO} \propto \left(- \frac{d\rho'}{dz} \right) \quad (372)$$

donde la densidad de la propiedad ρ disminuye en la dirección positiva del eje z y ρ' será la densidad de la masa; nmV_j , densidad del momentum; o $C_v nT$, densidad de energía. Esto es, si consideramos que las moléculas siguen trayectorias paralelas a los ejes coordenados x, y, z , entonces $1/3$ del número total de moléculas se moverá en la dirección z y así sucesivamente. Si analizamos a las moléculas que siguen la trayectoria z tenemos 3 planos que se encuentran espaciados a una distancia L uno de otro, y

cada uno tiene una área $\Delta x \Delta y$; todas las propiedades del gas son uniformes y la densidad de la propiedad será definida para un volumen dado de moléculas, esto es: ρ es la densidad de la propiedad que se va a transferir. Si consideramos 3 puntos en el eje z , podemos representar un transporte de una propiedad de plano - en plano, es decir:

$$\rho_1 = \rho_2 + \frac{d\rho}{dz} (-L)$$

en donde ρ_1 y ρ_2 representan la densidad de la propiedad ρ en los puntos 1 y 2 respectivamente, $d\rho/dz$ es el incremento de la densidad con distancia L en la dirección positiva del eje z y $-L$ es la distancia del punto 2 al punto 1. En forma similar:

$$\rho_3 = \rho_2 + \frac{d\rho}{dz} (L)$$

En el tiempo $\bar{\theta}$, $1/3$ de las moléculas se moverán a la distancia L , y si las moléculas se mueven, las propiedades asociadas a ellas se moverán también. La cantidad de tal propiedad en el plano 1 es igual a la densidad por el volumen; o sea $\rho_1 \Delta x \Delta y L$, y el flujo neto de la propiedad puede definirse como la velocidad de transporte de la propiedad por unidad de área de transporte y dado que $\bar{\theta}$ es el tiempo tomado para transferir $1/3$ de la cantidad de propiedad $\rho_1 \Delta x \Delta y L$ del punto 1 al punto 2, el flujo será

$$\text{Flujo}_{(1 \rightarrow 2)} = \frac{1}{3} \frac{\rho_1 \Delta x \Delta y L}{\bar{\theta} \Delta x \Delta y} = \frac{1}{3} \frac{\rho_1 L}{\bar{\theta}}$$

en forma similar del punto 2 al punto 1

$$\text{Flujo}_{(2 \rightarrow 1)} = - \frac{1}{3} \frac{\rho_1 L}{\bar{\theta}}$$

y tenemos que el flujo neto entre 1 y 2 es :

$$\begin{aligned} \text{Flujo neto} &= \text{Flujo}_{(1 \rightarrow 2)} + \text{Flujo}_{(2 \rightarrow 1)} \\ &= \frac{1}{3} \frac{L}{\bar{\theta}} (\rho_1 - \rho_2) \\ &= \frac{1}{3} \frac{L}{\bar{\theta}} \left(\rho_2 + \frac{d\rho}{dz} (-L) - \rho_2 \right) \\ &= -\frac{1}{3} \frac{L^2}{\bar{\theta}} \frac{d\rho}{dz} \end{aligned}$$

y puesto que el flujo es constante q regimen permanente, se puede aplicar la expresi3n anterior para cualquier valor de z y dado que $L = \bar{v} \bar{\theta}$, tenemos :

$$\text{Flujo neto} = -\frac{1}{3} L \bar{v} \frac{d\rho}{dz} = \frac{L \bar{v}}{3} \left(-\frac{d\rho}{dz} \right)$$

y tenemos que el coeficiente de proporcionalidad de la ecuaci3n (372) es $\bar{v}L/3$; donde \bar{v} es la velocidad mol3cular promedio y L es la trayectoria libre media.

La ecuaci3n (372) puede ser utilizada para definir los coeficientes de transporte de difusividad \mathcal{D} , viscosidad μ , y conductividad t3rmica λ , estos es :

$$\text{FLUJO DE MASA} = \mathcal{D} \frac{dn_1}{mdz} = -\frac{\bar{v}L}{3} \frac{d}{dz} \quad (373)$$

$$\text{FLUJO DE MOMENTUM} = -\mu \frac{dv_y}{dz} = -\frac{\bar{v}L}{3} mn \frac{dv_y}{dz} \quad (374)$$

$$\text{FLUJO DE ENERGIA} = -\lambda \frac{dT}{dz} = -\frac{\bar{v}_L}{3} C_v n \frac{dT}{dz} \quad (375)$$

Las ecuaciones (373), (374) y (375) definen a los coeficientes de transporte D , μ y λ y si la velocidad promedio es proporcional a $(RT/M)^{1/2}$ y la trayectoria libre media a $(n\sigma^2)^{-1}$

$$D = \frac{\bar{v}_L}{3} = \text{constante} \frac{T^{3/2}}{M^{1/2} P \sigma^2} \quad (376)$$

$$\mu = \frac{m\rho\bar{v}_L}{3} = \text{constante} \frac{T^{1/2} M^{1/2}}{\sigma^2} \quad (377)$$

$$\lambda = \frac{\bar{v}_L C_v n}{3} = \text{constante} \frac{T^{1/2}}{M^{1/2} \sigma^2} \quad (378)$$

Las constantes son diferentes en cada caso y los coeficientes de transferencia son dependientes de T , M , P y σ .

La relación de viscosidad para el modelo de una esfera rígida no interactuante es;

$$\mu = 26.69 \frac{MT}{\sigma^2} \quad (379)$$

donde:

μ = viscosidad

M = peso molecular

T = temperatura, °K

σ = diámetro de la esfera dura, Å°

Si las fuerzas de atracción y repulsión de las moléculas son debidas únicamente a fuerzas intermoleculares, puede ser utilizada la teoría de Chapman y Enskog (249). En su desarrollo se realizan cuatro suposiciones: (1) el gas es suficientemente diluido que solo ocurren colisiones binarias, (2) el movimiento de las moléculas durante la colisión puede ser descrito por la mecánica clásica, (3) solo se llevan a cabo colisiones elásticas y (4) las fuerzas intermoleculares actúan únicamente entre los centros de las moléculas. Con estas restricciones la teoría puede ser aplicable únicamente a gases monoatómicos a baja presión y alta temperatura, pero con modificaciones o modelos alternos se aplica a gases poliatómicos.

El tratamiento de Chapman y Enskog considera en detalle las interacciones entre moléculas cercanas con una energía potencial $\Psi(r)$ incluida.

Cada elección de un potencial intermolecular $\Psi(r)$ debe ser resuelto separadamente. En términos generales la solución para la viscosidad es de la forma:

$$\mu = \frac{5/16 (\pi MRT)^{1/2}}{(\pi \sigma^2) \Omega_V} = 26.69 \frac{MT}{\sigma^2 \Omega_V} \quad (380)$$

Que es idéntica a la ecuación (379) excepto por la inclusión del parámetro de colisión integral Ω_V , dando la energía potencial de interacción $\Psi(r)$, Ω_V puede ser evaluada, y generalmente usan las funciones de potenciales de Lennard-Jones y Stockmayer. Ω_V se obtiene como una función compleja de una temperatura adimensional T^* y para cualquier curva potencial, la temperatura adimensional T^* está dada por:

$$T^* = \frac{KT}{\epsilon} \quad (381)$$

donde K es la constante de Boltzmann y ϵ es la energía característica que está dada en el mínimo de las curvas $\Psi(r)$ vs. r (distancia), es decir en el punto donde las fuerzas de atracción y repulsión están balanceadas y precisamente a la relación de $\Psi(r)$ y r se le llama función intermolecular potencial. Dicha función se expresa usando únicamente ϵ y σ y es un potencial de dos parámetros. El potencial 12-6 de Lennard-Jones es un ejemplo de esto. Para gases no polares el potencial es:

$$\Psi(r) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (382)$$

y es probablemente una de las relaciones más manejables para $\Psi(r)$, con este potencial; los parámetros de colisión integral han sido determinados por varios investigadores (12,249).

Ω_v decrece con un aumento de la temperatura T^* y en el rango $.3 < T^* < 2$ el logaritmo Ω_v es casi lineal en el logaritmo de T^* y con los valores de Ω_v como función de T^* varios autores han usado la ecuación (381) y regresionado datos experimentales de viscosidad-temperatura para determinar los mejores valores de ϵ/k y σ para determinadas sustancias.

Varios autores [105,132,244] han notado que existen diferentes conjuntos de valores de $\frac{\epsilon}{k}$ y σ para un compuesto dado y sin embargo dan el mismo valor de viscosidad y este fenómeno ha sido estudiado por Reichenberg (245), que sugiere que el logaritmo Ω_v es casi una función lineal del logaritmo T^* :

$$\Omega_v = a T^{*n} \quad (383)$$

y la ecuación (380) puede ser escrita como:

$$\mu = 26.69 M^{1/2} a^{-1} T^{.5-n} \left(\frac{\epsilon/k}{\sigma^2} \right)^n \quad (384)$$

Aquí los parámetros σ y ϵ/k son combinados como un parámetro simple $(\epsilon/k)^n / \sigma^2$.

Para gases polares la función potencial más conveniente es la sugerida por Stockmayer y discutida por varios autores (10, 182).

En esencia esta función es idéntica a la forma 12-6 de Lennard-Jones excepto por el término adicional que toma en cuenta las permanentes interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas y si no son dipolos permanentes la relación de Stockmayer se simplifica a la forma de Lennard-Jones.

Monchich y Mason (249) han obtenido valores aproximados para Ω_V usando la función potencial y para obtener valores de Ω_V se requiere de $\frac{\epsilon}{k}$ y δ . δ es el parámetro polar definido como:

$$\delta = \frac{\mu_p}{2\epsilon\sigma^3} \quad (385)$$

donde μ_p es el momento dipolo; ϵ y δ son los parámetros de Stockmayer y δ es adimensional. Brokaw (26) sugiere una aproximación entre Lennard-Jones y Stockmayer:

$$\Omega_V(S) = \Omega_V(L-J) + \frac{.2 \delta^2}{T^*} \quad (386)$$

y recomienda:

$$\sigma = \left(\frac{1.585 - v_b}{1 + 1.3 \delta^2} \right)^{1/3} \quad (387)$$

$$\frac{\epsilon}{k} = (1.18)(1 + 1.3 \delta^2) T_b \quad (388)$$

$$\delta = \frac{1.94 \times 10^3 \mu_p^2}{v_b T_b} \quad (389)$$

donde σ está en Angstroms, ϵ/k y la temperatura normal de ebullición, T_b están en K, μ_p está en Debyes y v_b es el volumen molal del líquido en el punto normal de ebullición y está en cm^3/gmol .

Otro mecanismo para estimar la viscosidad de gases son los métodos de estados correspondientes y regresando a la ecuación (377):

$$\mu = K \frac{T^{1/2} M^{1/2}}{2} \quad (390)$$

Si σ^3 está asociada con V_C y se supone proporcional a $R T_C/P_C$ entonces:

$$\mu_r = f (Tr) \quad (391)$$

donde μ_r es una viscosidad adimensional:

$$\mu_r = \frac{\mu}{M^{1/2} P_C^{2/3} / (R T_C)^{1/6}} \quad (392)$$

Esta reducción fué sugerida por Trautz en 1931 (249) y discutida por Golubev (249), las ecuaciones propuestas son:

$$\mu = \begin{cases} \mu_c^* Tr^{0.965} & Tr < 1 \\ \mu_c^* Tr^{0.71 + 0.29/Tr} & Tr > 1 \end{cases} \quad (393)$$

donde μ_c^* es la viscosidad a la temperatura crítica pero a baja presión:

$$\mu_c^* = \frac{3.5 M^{1/2} P_C^{2/3}}{T_C^{1/6}} \quad (395)$$

donde:

M = Peso molecular

Pc = Presión crítica, atmósferas

Tc = Temperatura crítica K

μ = Viscosidad, μP

Uno de los pocos esfuerzos teóricos para predecir los efectos de la presión en la viscosidad de gases fue hecho por Enskog y es tratado en detalle por Chapman y Cowling (249). Esta teoría, supone esferas duras y densas que se comportan como un sistema de esferas rígidas de baja densidad. La ecuación de Enskog para la viscosidad cortante es:

$$\frac{\mu}{\mu^0} = X^{-1} + 0.8 b_0 \rho + 0.761 X (b_0 \rho)^2 \quad (396)$$

donde:

μ = Viscosidad, μP

μ^0 = Viscosidad a baja presión, μP

b_0 = Volumen excluido = $2/3 \pi N_0 \sigma^3$, cm^3/gmol

N_0 = Número de avogadro

σ = Diámetro de la esfera, A°

ρ = Densidad molar, gmol/cm^3

X = Función de distribución radial

cuando X y b_0 se obtienen de datos experimentales, la ecuación de Enskog correlaciona moderadamente bien las viscosidades de gases --

densos en otros casos μ/μ° se expande en series de potencia:

$$\frac{\mu}{\mu^{\circ}} = 1 + b + c^2 + \dots \quad (397)$$

donde b,c... son coeficientes dependientes de la temperatura. También hay métodos que emplean la función de viscosidad residual, μ/μ° , μ es la viscosidad del gas denso y μ° es la viscosidad del gas diluido a la misma temperatura.

Ahora bien, las viscosidades de líquidos, son considerablemente diferentes de las de los gases.

En la viscosidad de gases a baja presión, el hecho primordial es la transferencia de momentum por colisiones individuales entre las moléculas moviéndose aleatoriamente entre capas con diferentes velocidades.

En general las teorías que prevalecen de las viscosidades de líquidos pueden ser divididas arbitrariamente en las que están basadas en un líquido con un gas o las basadas en un líquido como un sólido. Brosh (31) publicó una revisión de las teorías de viscosidad de líquidos.

La práctica se reduce a formas simples, con que las viscosidades de líquidos son calculadas a priori y con técnicas de estimación empíricas, por lo que se verán más adelante los métodos de

cálculo para compuestos puros y mezclas a varias presiones y temperaturas.

4.2 CONDUCTIVIDAD TERMICA.

En la ecuación (378) se presenta la forma elemental de la conductividad térmica de los gases y se encontró que es igual a $vLC_v n / 3$, donde v es la velocidad promedio de la molécula, L es la trayectoria libre media, C_v es la capacidad calorífica por molécula y n es la densidad de número de moléculas. Relaciones similares fueron derivadas para la viscosidad y coeficientes de difusión de gases. En el caso de estas dos últimas propiedades, este enfoque produce valores aproximados pero razonables. Para la conductividad es totalmente impreciso, en un tratamiento más detallado es necesario tomar en cuenta el efecto que tiene un espectro amplio de velocidades moleculares. También las moléculas pueden almacenar energía en formas diferentes a la translacional. Para gases monoatómicos, que no tienen grados de libertad rotacionales o vibracionales, un análisis más riguroso produce:

$$\lambda = \frac{25}{32} (\pi mKT)^{1/2} \frac{C_v / m}{\pi \sigma^2 \Omega_v} \quad (398)$$

6

$$\lambda = \frac{1.989 * 10^{-4} (T / M)^{1/2}}{\sigma^2 \Omega_v} \quad (399)$$

donde:

λ = Conductividad térmica, cal/cm s k

T = Temperatura, k

m = Masa de la Molécula

M = Peso molecular

σ = Dimensión caracterfstica de la molécula, A°

Ω_v = Colisión integral, adimensional

Para obtener la ecuación (373) de la (372), C_v fué calculada - con $3/2 K$, donde k es la constante de Boltzmann, para moléculas - esféricas rfgidas, σ es la unidad; normalmente, sin embargo, ésta - es una función de la temperatura, y la dependencia exacta está en - relación con las leyes de fuerzas intermoleculares escogidas. Si - se selecciona el potencial 12-6 de Lennard-Jones (Ecuación (382)) Ω_v está dada por la ecuación (383).

Si la ecuación (372) se divide por la ecuación (378):

$$\frac{\lambda M}{\mu C_v} = 2.5 \quad (400)$$

para $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ es el número de Prandtl, N_{pr} es:

$$N_{pr} = \frac{C_p \mu}{\lambda M} = \frac{\gamma}{2.5} \quad (401)$$

puesto que γ para gases monoatómicos es cercano a $5/3$ excepto para temperaturas muy bajas, la ecuación (401) puede indicar que $N_{pr} \approx 2/3$, que es un valor cercano al encontrado experimentalmente.

Para obtener la ecuación (398) los términos σ^2 y Ω_v tienen que ser eliminados y el resultado es independiente de las leyes de potencial intermolecular seleccionada. El grupo $\frac{\lambda M}{\mu C_v}$ es conocido como el factor de Eucken y es considerado menor que 2.5 para gases no monoatómicos. Eucken propuso que la ecuación (400) fuera modificada para gases poliatómicos separando las contribuciones de energía interna y de translación:

$$\frac{\lambda M}{\mu} = F_{tr} C_{tr} + F_{int} C_{int} \quad (402)$$

Esto es analizado por varios autores (27 , 156) y ha sido cuestionada por otros (249).

Para muchos líquidos orgánicos simples, la conductividad térmica está entre diez y cien veces tan grande como la de los gases a baja presión a la misma temperatura. Esta es una pequeña dependencia de la presión y usualmente al aumentar la temperatura decrece la conductividad térmica. Los valores de λ para los líquidos orgánicos más comunes están en un rango entre 250 y 400 $\mu\text{cal/cm s}^\circ\text{k}$ a temperaturas abajo del punto normal de ebullición, pero para agua, amoníaco y otras moléculas altamente polares tienen -

valores de dos a tres veces más grandes. También en muchos casos la relación adimensional $M\lambda/R\mu$ es casi constante (para líquidos no polares) con valores entre 2 y 3. La conductividad térmica de los sólidos en el punto de fusión es aproximadamente 20 a 40 % más grande que la de los líquidos.

La diferencia entre los valores de las propiedades de transporte en las fases gaseosa y líquida indican cambios distintos en los mecanismos de transferencia de energía (o de momentum o masa); por ejemplo:

$$\frac{\lambda_L}{\lambda_g} \approx 10 \text{ a } 100, \quad \frac{\mu_L}{\mu_g} \approx 10 \text{ a } 100 \quad \gamma \quad \frac{D_L}{D_g} \approx 10^{-4}$$

En la fase gaseosa, las moléculas están relativamente libres al movimiento y alrededor de las transferencia de momentum y energía por el mecanismos de colisión. Los campos de fuerzas intermoleculares aunque no son insignificantes, no afectan drásticamente los valores de λ, μ & D , las fuerzas intermoleculares se reflejan únicamente en los términos de colisión integral.

4.3 COEFICIENTES DE DIFUSION

El uso del término difusión en la literatura está basada en un sentir intuitivo del concepto; esto es, la difusión se refiere a un transporte neto de materia dentro de una fase simple en

ausencia de mezclado (por medios mecánicos o por convección).

Experimental y teóricamente se ha demostrado que la difusión puede resultar de gradientes de presión (difusión por presión), - gradientes de temperatura (difusión térmica), campos de fuerza ex ternos (difusión forzada) y gradientes de concentración; pero solamente tomaremos en cuenta al último tipo.

Una discusión detallada de los flujos de difusión ha sido da da por Bird [20] y se originan varios tipos debido a que se utilizan diferentes planos de referencia, y el plano de flujo molar neto, es normalmente usado para definir al coeficiente de difusión en una mezcla binaria. Si J_A^M representa el flujo molar en una mezcla de A y B, J_A^M representa a moles netas de flujo de A através de las fronteras de un plano (en movimiento) hipotético, tal que las moles totales de A y B son invariantes en ambos lados del plano. J_A^M puede ser relacionada a través de los flujos por:

$$J_A^M = N_A - X_A (N_A + N_B) \quad (403)$$

donde N_A y N_B son los fluxes de A y B a través del plano fijado - y X_A es la fracción mol de A por dicho plano. J_A^M , N_A y N_B son -

cantidades vectoriales y su signo debe ser asignado de acuerdo a las direcciones de flujo. Por definición tenemos:

$$J_A^M + J_B^M = 0 \quad (404)$$

y si J_A^V y J_B^V son flujos molares vectoriales de A y B relativos al plano del volumen de flujo no neto, entonces por definición:

$$J_A^V \bar{V}_A + J_B^V \bar{V}_B = 0 \quad (405)$$

donde \bar{V}_A y \bar{V}_B son los volúmenes molales parciales de A y B en la mezcla. Esto se puede demostrar por:

$$J_A^V = \frac{\bar{V}_B}{V} J_A^M \quad \text{y} \quad J_B^V = \frac{\bar{V}_A}{V} J_B^M \quad (406)$$

donde V es el volumen por mol de mezcla. Obviamente si $\bar{V}_A = \bar{V}_B = V$, como en una mezcla de gas ideal, $J_A^V = J_A^M$.

Los coeficientes de difusión para una mezcla Binaria de A y B son definidos por:

$$J_A^M = -c D_{AB} \nabla X_A \quad (407)$$

$$J_B^M = -c D_{BA} \nabla X_B \quad (408)$$

donde D_{AA} es el coeficiente de difusión propio de A en A puro.

El coeficiente de difusión mutuo D_{AB} de la ecuación (409) indica que el flujo del componente que se difunde es proporcional al gradiente de concentración actual. La difusión es afectada no solo por dicho gradiente, sino que además por campos de fuerza alrededor de las moléculas (320). Estos campos de fuerza son funciones complejas de la composición así como de la presión y temperatura. Cualquier incongruencia en la definición para D_{AB} es reflejada por una dependencia de la concentración de coeficientes de difusión experimentales.

Las teorías modernas de difusión (86) han adoptado la premisa de que si una perturbación a la composición de equilibrio de un sistema binario, requiere del subsecuente flujo difusivo que intenta un nuevo estado de equilibrio y que es proporcional al gradiente en el potencial químico $\nabla\mu_A$. Cuando se relaciona al potencial químico con la actividad a_A tenemos:

$$\mu_A = RT \ln a_A + \mu_A (T,P) \quad (410)$$

todas las teorías basadas en la expresión anterior llegan a los coeficientes de difusión corregidos por actividad, D_{AB} :

$$D_{AB} = \frac{D_{AB}}{\left\{ \left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln X_A} \right) \right\}_{T,P}} \quad (411)$$

donde D_{AB} es menos sensible a la composición que D_{AB} .

El efecto de la composición normalmente no es importante para los gases porque D_{AB} es $= D_{AB}$, pero si es significativo para sistemas líquidos.

Para los coeficientes de difusión de mezclas binarias líquidas se utilizan las ecuaciones (409) o (411) y debido a que las moléculas en los líquidos están densamente empacadas y fuertemente aceptadas por campos de fuerzas de moléculas vecinas, los valores de D_{AB} para líquidos son mucho más pequeños que para los gases a baja presión.

La teoría del estado líquido para cálculos de coeficientes de difusión está completamente idealizada, y no es satisfactoria en las relaciones que provee para cálculos de D_{AB} . En muchos casos, sin embargo, la forma de la ecuación teórica ha servido para la predicción de modelos. La teoría hidrodinámica (20) nos indica que:

$$D_{AB} = \frac{RT}{6 \pi \mu_B r_A} \quad (412)$$

donde μ_B es la viscosidad del solvente y r_A el radio del soluto esférico. La ecuación anterior es la ecuación de Stokes-Einstein y aunque esta relación fué derivada para una situación muy especial, muchos autores han usado la forma $D_{AB} \mu_B / T = \xi$ (tamaño del soluto) como un punto de partida en el desarrollo de correlaciones.

Otras teorías para modelar la difusión en líquidos han sido basados en la teoría cinética (7,15,35,58,127,130), teoría de razones absolutas (47,179,243), mecánica estadística (15,127) y otros conceptos (30). Varias revisiones son útiles para más consideraciones (86,87,109,149).

4.4 TENSION SUPERFICIAL

Las capas limitantes entre la fase líquida y la fase gaseosa pueden ser consideradas como una tercer fase con propiedades intermedias entre las de líquido y gas. Las capas superiores microscópicas muestran que hay fuerzas no iguales actuando sobre las moléculas. Esto es, que las capas superficiales están en tensión y tienden a contraerse a áreas pequeñas compatibles con la masa del material y fuerzas externas.

Un índice cuantitativo de esta tensión puede ser presentado de varias formas; la más común es la tensión superficial σ , defi

nida como la fuerza ejercida en el plano de la superficie por unidad de longitud.

Si se considera un proceso isotérmico reversible en el cual el área superficial se incrementa por un estiramiento de una superficie aparte y permitiendo a las moléculas de la masa líquida entrar a temperatura y presión constantes. La diferencial del trabajo reversible es σdA ; en este caso σ es la energía de Gibbs superficial por unidad de área. Como los sistemas en equilibrio tienden a un estado de mínima energía el producto σA también -- tiende a un mínimo.

La tensión superficial es usualmente expresada en dinas por centímetro; la energía de Gibbs superficial por unidad de área -- tiene como unidades ergs por centímetro cuadrado,

La termodinámica de capas superficiales proporciona un amplio tema para su estudio. Este tema no será cubierto, sino que solo se toman en cuenta los pocos métodos disponibles para estimar σ de ecuaciones semiteóricas o empíricas.

4.5 METODOS DE CALCULO.

La evaluación de propiedades de transporte y su precisión están basadas en el método o correlación seleccionada para llevar a cabo dicha estimación, y en el caso de propiedades como la viscosidad y la conductividad térmica nos encontramos con un gran número de métodos, basados en principios teóricos o en correlaciones empíricas, que presentan restricciones en cuanto a su campo de aplicación y es por ello que tales métodos o modelos sólo aplican para condiciones específicas que son determinadas por la presión, temperatura compuestos puros o mezclas, polaridad, etc .

Una clasificación de los campos que delimitan la aplicación de las técnicas de evaluación de las propiedades de transporte está dada por la tabla (5) en el capítulo 2, y en esta sección se mencionan los métodos más comúnmente utilizados para la estimación de propiedades; como la viscosidad, conductividad térmica, coeficientes de difusión y tensión superficial, que abarcan las áreas de dicha tabla y que tienen bases, como lo son las teóricas, semiteóricas y empíricas, pasando por diferentes enfoques, como lo son principio de estados correspondientes, métodos de contribución de grupos, derivados de la termodinámica o de la teoría cinética, así como sus principales aplicaciones y desviaciones de datos experimentales.

4.5.1 VISCOSIDAD DE GASES PUROS A BAJAS PRESIONES.

Esencialmente las técnicas o métodos de estimación de viscosidades de gases puros a bajas presiones están basados en la teoría de Chapman-Enskog o en la Ley de estados correspondientes y ambos enfoques son vistos aquí:

Potencial Lennard-Jones 12-6.

El potencial Lennard-Jones 12-6 (249) tiene pocas bases teóricas y es por ello que ha sido criticado. Sin embargo es probablemente una de las relaciones más estudiadas para la función $\Psi(r)$, y puesto que Ω_v es relativamente insensible a la forma exacta de la relación $\Psi(r)$, se utiliza muy frecuentemente con este potencial; el choque integral ha sido determinado por varios investigadores (12).

Neufeld (178) propuso una ecuación empírica para Ω_v que es conveniente para aplicaciones computacionales y es aplicable para $0.3 \leq T^* \leq 100$ con una desviación promedio de 0.064 y para gases no polares y en general, el potencial de Lennard-Jones 12-6 presenta desviaciones menores al 1%.

Potencial de Stockmayer.

Para moléculas polares, una función potencial más adecuada puede ser la sugerida por Stockmayer (249) y discutida por Pal (182) y Bae (10). Esta función es en esencia la misma que la de Lennard-Jones 12-6, excepto por el término adicional que toma en cuenta a las interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas, y si los dipolos no son permanentes se reduce a la forma de Lennard-Jones 12-6. Monchick y Mason (249) obtuvieron valores aproximados de Ω_v , usando la función potencial de Stockmayer y Halkiada-kis y Bowey (97) publicaron una tabla con los parámetros de Stockmayer y usualmente se tiene un error menor al 2%.

Métodos de Estados correspondientes.

Los métodos de estados correspondientes más representativos son los de Thodos y co-autores.

Stiel y Thodos (308) desarrollaron un método para el cálculo de viscosidades de gases no polares a presiones normales, encontrando que la viscosidad es independiente de Z_c y depende únicamente de la temperatura, por lo que se requiere del peso molecular, temperatura y presión críticas únicamente. En un principio las ecuaciones de Stiel-Thodos no podían ser utilizadas para el hidrógeno, helio y gases diatómicos halogenados pero posteriormente (313) se han dado diferentes ecuaciones para estos compuestos. Las ecuaciones de Stiel-Thodos presentan desviaciones hasta de

1.83%. Más Stiel-Thodos (309) desarrollan ecuaciones para el cálculo de viscosidades de gases polares encontrando que estos sí son dependientes de Z_c y desarrollan correlaciones para cuando se presenten puentes de hidrógeno o no, con desviaciones hasta de 2.59%, pero con desviaciones promedio de 1.47%.

Reichenberg (244,245) sugiere una modificación a la teoría de estados correspondientes y consiste en agregar un término que está en función de una contribución de grupos y es usada tanto para gases polares como no polares. A esta modificación, se le conoce con el nombre de forma de Reichenberg de contribución de grupos de estados correspondientes y tiene errores promedio de 1.9% para gases no polares y 2% para polares.

VISCOSIDAD DE MEZCLAS DE GASES A BAJAS PRESIONES.

Desafortunadamente, la viscosidad de una mezcla gaseosa es -- una función lineal de la composición y es por ello que algunas veces, el máximo de la viscosidad de una mezcla excede del valor de uno de los componentes. Por lo anterior se recurre a la rigurosa teoría cinética de Chapman-Enskog para determinar la viscosidad de mezclas de gases a bajas presiones (249). Las expresiones finales son relativamente complicadas y consisten de la relación de dos determinantes que contienen a elementos que involucran fracciones mol, peso molecular, viscosidades de componentes--

puros, temperatura y varias colisiones integrales. Despreciando - los efectos de segundo orden, la solución rigurosa puede ser aproximada en series como;

$$\mu_M = \sum_{i=1}^n \frac{Y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n Y_j \Phi_{ij}} \quad (413)$$

Existen diferentes métodos para el cálculo de Φ_{ij} y Φ_{ji} que son parámetros de viscosidad de mezclas y que representan la fracción de volumen; y esos métodos son los que a continuación trataremos.

Aproximación de Wilke.

Wilke (249) utiliza el modelo de la teoría cinética de Sutherland para encontrar expresiones de Φ_{ij} y con estos encontrar la viscosidad de la ecuación (413). Wilke reporta desviaciones menores al 1%. Varios investigadores han probado este método (28, 286, 322) y en muchos casos, se compararon mezclas no polares, encontrándose muy buenos resultados; para sistemas que contengan hidrógeno o helio los resultados no son buenos.

Aproximación de Herning y Zipperer.

Herning y Zipperer (249), proponen una nueva expresión para los parámetros de Φ_{ij} y relacionan a la Φ_{ij} de Wilke con la relación de pesos moleculares. Esta relación no es aplicable a sis-

temas que contienen hidrógeno pero tiene una precisión similar a la de Wilke,

Aproximación de Brokaw,

En un estudio, particularmente completo, de viscosidades de mezclas gaseosas, Brokaw (26) sugiere una nueva expresión para ϕ_{ij} en función de T^* y de la relación de pesos moleculares y en general, para una gran variedad de mezclas polares y no polares, se encuentran relaciones promedio menores a un 2%, aunque para mezclas con componentes polares ésta es superior a la de Wilke,

Correlaciones de estados correspondientes,

Algunos de los métodos de estados correspondientes usados para estimar las viscosidades de gases puros, pueden ser usados para mezclas. Dean y Stiel (283) sugieren una relación esencialmente a la de Stiel-Thodos (308) utilizando las reglas de mezclado de Prausnitz y Gunn (223),

Para sistemas no polares el método resulta bueno, aunque con desviaciones normalmente más grandes que las de Wilke o Brokaw, de manera análoga, Yoon y Thodos (313) y Hattikudur y Thodos (297) han sugerido otras formas de encontrar la viscosidad de mezclas de gases polares y no polares, pero en general, ninguno de es--

tos métodos es tan general y preciso como los que emplean ϕ_{ij} .

Otros autores toman como punto de partida la ecuación (401) para desarrollar diferentes técnicas de estimación de la viscosidad (95,286,287,316)

VISCOSIDAD DE GASES PUROS A PRESIONES ALTAS,

Usualmente las variaciones de la presión no son significativas a altas temperaturas reducidas o bajas presiones reducidas. A altas presiones reducidas, se tiene un amplio rango de temperaturas en donde la viscosidad disminuye con la temperatura. En esta región el comportamiento de la viscosidad simula más cercanamente al estado líquido. Childs y Hanley (51) dedujeron criterios que indican si los efectos de presión son o no significativos mediante la temperatura y presión reducidas, para determinar si es un gas "diluido" (no hay efectos por presión) o si es un gas "denso" (que requiere de correcciones).

Correlación de Jossi, Stiel y Thodos,

Jossi, Stiel y Thodos (312) presentaron una correlación para predecir la viscosidad de compuestos puros no polares a partir de datos de peso molecular, constantes críticas y de la densidad a la

temperatura y presión consideradas. Esta correlación no puede ser aplicada al hidrógeno, amoníaco o agua por lo que estos autores desarrollaron relaciones para estos compuestos. En general este método da desviaciones de 10 a 15%.

Método de Stiel-Thodos.

Con un enfoque similar al de la correlación anterior fué empleado por Stiel-Thodos (311) para desarrollar una correlación para el cálculo de viscosidades de gases puros polares a altas presiones, considerando al factor de compresibilidad crítico como una variable apropiada para representar la naturaleza electrostática de las moléculas. Este método presenta desviaciones entre 10 y 15%.

VISCOSIDAD DE MEZCLAS DE GASES A ALTA PRESION.

A presiones y temperaturas moderadas, no es necesario aplicar correcciones por presión a las estimaciones de la viscosidad de los gases, pero cuando nos encontramos en la región de gas denso (249) es necesario aplicar tales correcciones y además debemos emplear reglas de mezclado. Sin embargo, pocas correlaciones confiables han sido desarrolladas y mucho menos para el tratamiento de mezclas de gases polares a alta presión. Una de esas correlación es la siguiente:

Correlación de Dean-Stiel

Uno de los métodos más precisos en el cálculo de viscosidades de mezclas gaseosas a alta presión es el sugerido por Dean-Stiel (283) para componentes no polares utilizando pesos moleculares, constantes críticas de los compuestos puros y constantes pseudocríticas apropiadas, las cuales fueron escogidas de las reglas modificadas de Prausnitz y Gunn (223) y además aplica a líquidos a temperaturas altas, aunque esta correlación no ha sido probada en detalle en la región líquida. Para gases de bajo peso molecular, la desviación promedio es menor a 10% y para gases de peso molecular alto, su precisión depende de los datos de densidades o de los métodos usados para obtener ésta.

Para componentes polares se puede utilizar el método de Stiel y Thodos (311) con las reglas de mezclado de Prausnitz-Gunn, (223) aunque con esto se puede esperar grandes errores.

VISCOSIDAD DE LIQUIDOS PUROS CON TEMPERATURAS MENORES AL PUNTO NORMAL DE EBULLICION.

La viscosidad de los líquidos por abajo de Punto Normal de Ebullición no es particularmente afectada por presiones moderadas, pero a altas presiones se han notado incrementos, aunque esto, no puede tomarse como regla general ya que solamente se --

presenta en moléculas de estructura compleja (9,249), pero lo que si afecta a la viscosidad es la temperatura. Al aumentar la temperatura decrece el valor de la viscosidad.

Bastantes artículos han sido publicados con métodos para estimar la viscosidad de líquidos a bajas temperaturas (Temperatura menor a 0.75 - 0.80), pero la mayoría de ellos no son particularmente precisos y son empíricos. Algunos de ellos son:

Correlación de Andrade

Andrade (249) sugirió una expresión exponencial en función de la temperatura y de dos constantes a partir de un análisis de la teoría de viscosidad de líquidos, y a través de los años ha sido modificada por varios investigadores (167, 168, 169).

Las constantes A y B de Andrade deben ser calculadas utilizando valores experimentales de viscosidades a dos diferentes temperaturas, menores al Punto Normal de Ebullición, y aunque algunos autores (122) han tratado de relacionar a esas constantes con la presión de vapor, calor latente de vaporización u otras propiedades físicas, esto, no ha sido realmente útil.

Irany (119,120,121) y Watson (329) describen en forma gráfica este método.

Método de Orrick y Erbar.

El método de Orrick y Erbar (249) emplea la técnica de contribución de grupos para estimar las constantes de su ecuación, para líquidos orgánicos se presentan desviaciones promedio del 15%. Este método no puede ser usado con componentes que contengan nitrógeno o azufre.

Método de Thomas.

Thomas (249) sugiere una expresión empírica en función de la temperatura reducida y de la densidad del compuesto. Los errores usualmente son menores a un 15% para parafinas, compuestos monohalogenados no saturados y aromáticos (excepto benceno) pero no puede aplicarse a alcoholes, ácidos, naftenos, aminas, aldehídos o compuestos multihalogenados.

Método de Morris.

Morris (249) presentó un nuevo método de contribución de grupos para el cálculo de una constante en la expresión propuesta por él. Este método, para compuestos orgánicos, presenta un error promedio del 12%. Normalmente, su precisión disminuye a muy bajas temperaturas y para los miembros menores de series homólogas.

Método de Van Velzen, Cardozo y Langenkamp.

En un estudio que detalla los efectos de la estructura en la viscosidad de los líquidos, Van Velzen, Cardozo y Langenkamp (324) proponen una modificación a la ecuación de Andrade en función de contribución de grupos funcionales, notándose grandes errores en los primeros miembros de series homólogas, y en general se presentan desviaciones promedio del 14%. Reid (249) da una tabla con las constantes a usarse con este método.

VISCOSIDADES DE LIQUIDOS PUROS A TEMPERATURAS MAYORES AL PUNTO NORMAL DE EBULLICION.

Para líquidos saturados a altas presiones, es posible usar las relaciones de estados correspondientes desarrolladas para gases puros a altas presiones, y de hecho son utilizadas las correlaciones de Jossi, Stiel y Thodos (312) y Stiel y Thodos (311) siempre y cuando no se excedan los límites de densidad. El método de Letsou y Stiel (285), estima las viscosidades de líquidos saturados a temperaturas de $T_r = 0.76$ y mayores y sus autores reportan errores promedio del 3% de varios compuestos con $T_r < 0.92$.

VISCOSIDADES DE MEZCLAS DE LIQUIDOS.

El efecto de la composición en la viscosidad de líquidos a bajas temperaturas no puede ser estimado con alguna precisión si únicamente se dispone de propiedades de los compuestos puros. Es por esto que se dispone de correlaciones confiables, una de ellas puede ser la de McAllister (161) que está restringida a sistemas binarios. Reid, Sherwood y Prausnitz (249) sugieren el uso de correlaciones generalizadas, aunque éstas dan grandes errores para sistemas que presentan un máximo, un mínimo o ambos en la viscosidad cuando cambia la composición de la mezcla. Algunas de esas correlaciones son las sugeridas por Gambill (82) y el API 44 (293).

Ratcliff (330) ha obtenido alentadores resultados en el desarrollo de métodos de estimación de viscosidades de mezclas líquidas partiendo del enfoque de contribución de grupos.

Para mezclas a altas temperaturas no se disponen de datos experimentales, ni de métodos específicos, y los últimos esfuerzos han sido desarrollados recientemente por Evans y Hanley (99,100) los cuales a la mezcla la representan como un fluido puro hipotético, con contribuciones únicas a la mezcla (por ejemplo, coeficientes de difusión), y en base a esto Ely y Hanley (63) proponen un procedimiento de cálculo para gases densos que puede ser tomado en cuenta para la fase líquida saturada.

rada, pero que no ha sido ampliamente probada.

4.5.2 CONDUCTIVIDAD TERMICA

GASES PUROS A BAJAS PRESIONES.

Eucken propuso que la ecuación (400) fuera modificada para gases poliatómicos separando los términos de contribuciones de energía interna y de translación y la expresa como:

$$\frac{\lambda M}{\mu} = F_{Tr} C_{Tr} + F_{int} C_{int} \quad (402)$$

cuando F_{Tr} es igual a 2.5 la ecuación (402) se reduce a la ecuación (400) para gases monatómicos, y la expresión para gases poliatómicos es :

$$\frac{\lambda M}{\mu} = C_v + \frac{9R}{4} = C_v + 4.47 = 4.47 + \frac{C_p}{\gamma} \quad (414)$$

Los métodos más comunes para el cálculo de la conductividad térmica de gases puros a bajas presiones son:

Correlación de Eucken.

Algunas suposiciones para llegar a la ecuación (400) se hi

cieron y una en particular fué el escoger $F_{int} = 1.0$; algunos-
autores (249) sugieren que la transferencia de energía
interna es análoga al proceso difusional. Este enfoque nos --
lleva a relacionar a la conductividad térmica con los coeficien-
tes de difusión (249) y se puede probar que $F_{int} = 1.32$ y es-
casí independiente de la temperatura y nos lleva a la correla-
ción modificada de Eucken (249) y se utiliza para gases no po-
lares.

Método de Misic y Thodos.

Misic y Thodos (300) propusieron un método empírico para -
la estimación de la conductividad térmica λ , y está basado en
un análisis adimensional y presentan varias ecuaciones depen-
diendo del tipo de compuesto y de la temperatura reducida. Es
este método aplica a hidrocarburos ligeros y sustancias inorgáni-
cas.

Método de Roy y Thodos.

Roy y Thodos (304) hacen una extensión al método de Misic-
Thodos (300) separando el método en dos partes, la primera atri-
buida únicamente a la energía de translación y la segunda con-
tribución a las energías rotacional , vibracional , etc. rela-
cionando a la temperatura reducida con constantes específicas -

estimadas de contribuciones de grupos. Este método aplica a compuestos orgánicos y no es recomendable para metano e hidrocarburos no saturados.

GASES PUROS A ALTAS PRESIONES.

Muchas de las correlaciones para la estimación de la conductividad térmica a presiones altas están basadas en el principio de Estados Correspondientes, en donde, se toma a la relación de conductividades $\frac{\lambda}{\lambda^0}$ en función de la temperatura y presión reducidas y en varios casos se toma a la capacidad calorífica, C_p , como un tercer parámetro. A presiones altas un incremento en la temperatura, da por resultado un decremento de la conductividad, lo que resulta opuesto a presiones cercanas a una atmósfera.

Varias correlaciones describen el efecto de la presión sobre la conductividad y se dan a continuación algunas de ellas:

Correlación de Vargaftik.

Vargaftik (249) sugiere una correlación sencilla, la que expresa una conductividad térmica en exceso o residual, $\lambda - \lambda^0$, la que es gráficaada como una función de la densidad o de la den

sidad reducida. Esta técnica es similar a la desarrollada para correlacionar la viscosidad de gases densos y ha sido aplicada al amoníaco, etano, n-butano, óxido nitroso, etileno, metano gases diatómicos, hidrógeno, gases inertes y dióxido de carbono por varios investigadores (152,301,302,306,307,298)

Método de Stiel y Thodos.

Stiel y Thodos (310) han generalizado la correlación anterior suponiendo una dependencia de la densidad con T_c , P_c , V_c , M y ρ y es un método que parece ser el más general y por ello el más aplicado. Este método nos proporciona una serie de ecuaciones y que para su aplicación depende del valor de la densidad reducida del gas. Estas correlaciones no deben usarse para helio, hidrógeno y compuestos polares. Para compuestos no-polares se observan desviaciones del 10 al 20% (249).

Método de Sandler y Fiszdon.

Sandler y Fiszdon (256) emplean la teoría modificada de Enskog para predecir la conductividad térmica de gases densos en función de la densidad de los compuestos no-polares, pero no ha sido probado.

Método de Christensen y Fredenslund.

Christensen y Fredenslund (68) sugirieron un nuevo modelo para la estimación de la conductividad térmica basado en la Teoría de Estados Correspondientes. El modelo se aplica a hidrocarburos hasta pentano, nitrógeno y dióxido de carbono, con T_r de 0.6 a 3.0 y ρ_r de 0.0 a 2.7 con desviaciones reportadas de los autores de 2 a 5%.

Método de Ely y Hanley.

Basados en un modelo análogo al de viscosidad de la extensión de Estados Correspondientes, Ely y Hanley (64) proponen un método basado en datos de propiedades críticas, factor acéntrico, peso molecular y capacidad calorífica de fluidos no-polares y los autores observaron desviaciones promedio de 7%.

MEZCLAS GASEOSAS A BAJA PRESION.

La conductividad térmica de una mezcla gaseosa usualmente no es una función lineal de la fracción mol, generalmente si -- las moléculas constituyentes difieren en polaridad, la conductividad de la mezcla será mayor que la que se predijera de una -- fracción mol promedio; para moléculas no-polares, las direccio-

nes opuestas se notan y son más pronunciadas las diferencias entre mayor sea la diferencia de pesos moleculares o tamaños (300) . Varios investigadores han publicado una serie de artículos que resumen los métodos de cálculo de conductividad térmica de mezclas y han encontrado que la mayor dificultad estriba en modificar las correlaciones de mezclas monoatómicas para aplicarlas a moléculas poliatómicas. La mayor parte de las correlaciones son empíricas como las siguientes:

Ecuación de Wassiljewa .

Wassiljewa propuso en 1904 (249) una correlación empírica de una forma análoga a la relación teórica de viscosidad de mezclas, con los mismos parámetros y las mismas funciones y en general es capaz de representar los datos de conductividad térmica de mezclas que presentan máximos o mínimos cuando se varía la composición.

Modificación de Mason y Saxena .

Mason y Saxena (158) sugieren una expresión para el parámetro de la mezcla A_{ij} , simplificando la expresión más rigurosa de gases monoatómicos y estimando el factor de Eucken para mezclas de gases poliatómicos, para gases monoatómicos, encuentran que las relaciones teóricas para estimar las viscosidades-

de mezclas, es aplicable a conductividades térmicas substituyendo simplemente λ por μ . Se utiliza para mezclas no-polares, para mezclas binarias o ternarias, se reportan errores de 2-3%.

Modificación de Lindsay y Bromley .

Utilizando el modelo de gases de Sutherland , Lindsay y Bromley (147) proponen una nueva expresión para el parámetro de mezclado A_{ij} en función de la viscosidad de gases puros y de una constante en función del punto normal de ebullición y se utiliza para todo tipo de mezclas , excepto las que contengan hidrógeno y helio . El método muestra desviaciones del 2-3 % .

Método de Brokaw .

Brokaw (25)propuso una expresión para la conductividad térmica de mezclas binarias en función de un parámetro que depende de la fracción mol del componente con el menor peso molecular. Este método se usa para mezclas no polares con errores promedio de 2.6 % .

MEZCLAS GASEOSAS A PRESIONES ALTAS .

Existen pocos datos disponibles de conductividad térmica -

de mezclas gaseosas a presiones altas y estos datos son para -- sistemas específicos (40,41,303) .

Aunque se ha sugerido que se utilice el método de Lindsay y Bromley como una técnica para la estimación de la conductividad térmica de mezclas gaseosas a presiones altas, Reid, Sherwood y Prausnitz (249) recomiendan el uso de las relaciones de compuestos puros de Stiel y Thodos (310) para presiones altas - visto anteriormente, pero calculando las constantes pseudocríticas con las reglas de mezclado de Prausnitz y Gunn (223). Las técnicas de Sandler y Fizon (256), Christensen y Fredenslund - (68) y Ely-Hanley (64), anteriormente descritas, se sugieren para mezclas gaseosas densas.

LIQUIDOS PUROS .

En la conductividad térmica de los líquidos se presenta un fenómeno similar al de la viscosidad, esto es, cuando aumenta la temperatura disminuye la conductividad. Aunque en la conductividad el efecto es menos pronunciado y cercanamente lineal y la presión ejerce poca dependencia. Muchos métodos han sido probados, algunos de ellos son :

Método de Robbins y Kingrea,

Weber en 1880 sugiere un tipo de correlación general que ha sido modificado varias veces (184,274), sin embargo la mejor de ellas la realizan Robbins y Kingrea (251) y la prueban para setenta líquidos orgánicos con errores menores al 10 %, pero no puede ser aplicada a compuestos que contengan sulfuros, y a compuestos inorgánicos.

Método de Punto de Ebullición.

Sato (249) sugiere la evaluación de la conductividad en el punto normal de ebullición y para otras temperaturas emplea el método de Robbins y Kingrea (251), alternativamente Riedel (249) propone otra relación que combinada con la de Sato nos da un método que también se conoce como el de Sato-Riedel y que solo requiere de la temperatura, temperatura crítica, temperatura de ebullición y peso molecular, pero solo se recomienda usarlo como método de aproximación, y no es aplicable a líquidos altamente polares, líquidos inorgánicos, hidrocarburos ligeros, y ni para temperaturas mayores al punto de ebullición.

Método de Missenard .

Missenard (249) sugiere una relación que combina con la propuesta de Riedel (249) para dar la ecuación con la que se es

timará a la conductividad térmica del líquido y también sugiere relaciones para corregir el efecto de la temperatura y al igual que otros investigadores (162), sugieren relaciones lineales de la conductividad y la temperatura, aún cuando en realidad este efecto no es muy grande. El mismo autor, propone una correlación para corregir a presiones altas, aunque es más usado el método de Stiel y Thodos (310), visto anteriormente .

Otras técnicas que se utilizan, son específicas para determinados sistemas como lo son líquidos criogénicos (230), elementos (249), fundición de metales y sus aleaciones (83). Existen otros métodos en la literatura (181,327) pero muchos de ellos no han sido probados.

MEZCLAS LIQUIDAS.

La conductividad térmica de la mayor parte de la mezclas - de líquidos orgánicos tienden a ser menores que las que se predicen usando el peso o fracción mol promedio. Varias técnicas de correlación han sido sugeridas (150,230,254), pero aquí solo veremos las más generales :

Ecuación NEL

Esta ecuación (249) utiliza la fracción en peso de un compo

nente y una constante de mezclado que esta definida para sesenta sistemas y sus errores no exceden de un 4 % , pero no pueden ser usada para sistemas multicomponentes.

Ecuación de Filippov.

Otra relación empírica para mezclas binarias fué propuesta por Filippov (249) y tiene una forma similar a la ecuación NEL- y su desviación no excede de un 4 % , pero también, no puede ser usada en sistemas multicomponentes.

Relación de la Ley de la Potencia .

Para simular el tipo de relación entre la conductividad -- térmica de una mezcla y su composición Vredeveld (249) obtiene una relación que es aplicable a sistemas multicomponentes con errores menores a un 4 %.

Ecuación de Li .

Li (145) propone una relación que está en función de la fracción mol de los componentes y de la fracción de volumen de los mismos. Esta ecuación es la única que puede usarse más -- realmente a mezclas multicomponentes con errores de 3 a 4 %.

Otras ecuaciones para mezclas líquidas son las propuestas por Christensen y Fredenslund (68) y Ely-Hanley (64) pero que solo han sido probadas por sus autores los cuales reportan desviaciones de 2-5 % los primeros y de 7 % los últimos.

4.5.3 COEFICIENTES DE DIFUSION .

MEZCLAS BINARIAS DE GASES A BAJAS PRESIONES.

La teoría que describe a los coeficientes de difusión de mezclas binarias de gases de bajas presiones hasta presiones moderadas han sido bien desarrolladas. Los resultados obtenidos resolviendo la ecuación de Boltzman han sido acreditados a Chapman y Enskog quienes independientemente derivaron una expresión (249) y con la aplicación de la teoría de Chapman-Enskog de la viscosidad de gases puros y con algunas reglas de mezclado se puede aplicar el Potencial de Lennard-Jones 12-6, en el cual necesitamos evaluar Ω_D , por lo que se utilizan algunas aproximaciones analíticas (124,178,297).

También a partir de la teoría de Chapman-Enskog se puede relacionar a los coeficientes D_{AA} y D_{AB} por medio de datos de viscosidad (331,332). Así como se puede aplicar el Potencial Lennard-Jones 12-6, es también posible aplicar el Poten-

cial de Stockmayer (249) y el método de Brokaw (26), vistos en la sección de viscosidad, para estimar los coeficientes de difusión de mezclas binarias que contengan compuestos polares. Los modelos mencionados presentan desviaciones de 5 - 10 %. Otros métodos son :

Método de Fuller, Schettler y Giddings .

El método de Fuller, Schettler y Giddings (79) parece ser la correlación empírica más confiable, debido a que está basado en más datos. Esta correlación, no puede distinguir a los isómeros y no debe ser aplicada a compuestos polares (249) ni a bajas temperaturas (153), y presenta desviaciones promedio de 3.7 % (249) .

Método de Slattery y Bird.

Slattery y Bird (273) desarrollaron una correlación general basada en la teoría de Estados Correspondientes para el cálculo de coeficientes de difusión binarios para gases a bajas presiones y coeficientes de difusión propios para gases densos. Algunos investigadores (237,299) han tratado de generalizar la correlaciones basadas en el principio de Estados Correspondientes, sin lograrlo plenamente.

MEZCLAS BINARIAS DE GASES A PRESIONES ALTAS.

De bajas a moderadas presiones, los coeficientes de difusión para gases son inversamente proporcionales a la presión o densidad. En casi todas las expresiones para la estimación de coeficientes de actividad nos encontramos a la densidad como un parámetro, y esto nos causa dificultades, debido a que a bajas densidades, ésta se expresa en moles por volumen y es independiente de la composición, sin embargo, a densidades altas, las mezclas no se comportan idealmente por lo que la densidad depende de la composición. Es por esto que los experimentos de coeficientes de difusión han sido limitados a coeficientes propios los cuales están en función del producto $D\rho$. Dentro de estos experimentos se han llegado a correlaciones como las de Dawson (53), Mathur y Thodos (299), Stiel y Thodos (249), y Takahashi (249). Dentro de los trabajos realizados para encontrar al coeficiente D_{AB} a presiones altas podemos mencionar a Berry y Koeller (19) y a Islam y Stryland (249).

MEZCLAS GASEOSAS MULTICOMPONENTES .

Un concepto un poco general de difusión en mezclas líquidas multicomponentes que es también aplicable a mezclas gaseosas. Para los líquidos, se presenta la dificultad de obtener v_a

lores numéricos de los coeficientes de difusión en relación al flujo con el gradiente de concentración. En los gases D_{AB} normalmente se supone independiente de la composición y con esto se puede llegar a la ecuación de Stefan-Maxwell (249), que es una forma diferente de las relaciones de difusión binarias básicas. Pocos investigadores han hecho intentos para el cálculo de flujos en sistemas multicomponentes, pero podemos mencionar que Wilke (249) ha desarrollado métodos aproximados de cálculos y Forster (317) generaliza para sistemas ternarios. Otros artículos han sido publicados, pero no han sido generalizados debidamente (43,117;289)

MEZCLAS LIQUIDAS BINARIAS A DILUCION INFINITA.

Para una mezcla binaria de un soluto A en un disolvente B, el coeficiente de difusión D_{AB}° de A difundiendo en una solución infinitamente diluida de A en B, implica que cada molécula de A se encuentra rodeada por moléculas esencialmente puras de B. En trabajos de ingeniería, sin embargo, se supone que D_{AB}° es un coeficiente de difusión representativo para las concentraciones de A de un 5 y hasta un 10 % en mol.

Dentro de los métodos más generales para la estimación de coeficientes de difusión están los siguientes:

Método de Wilke y Chang .

Una correlación comúnmente utilizada para la estimación de D_{AB}^0 es el método de Wilke y Chang (334), que es en esencia, una modificación empírica a la relación de Stokes-Einstein en función de la viscosidad de un parámetro denominado factor de asociación del solvente B, el cual tiene diferentes valores, dependiendo del solvente y presenta desviaciones promedio del 10 %. El método de Wilke y Chang también se aplica a DIFUSION DE GASES Y SOLUTOS ORGANICOS EN AGUA , DIFUSION DE AGUA EN SOLVENTES ORGANICOS Y DIFUSION EN SISTEMAS ORGANICOS .

DIFUSION DE GASES Y SOLUTOS ORGANICOS EN AGUA,

Además de la correlación de Wilke y Chang se tienen los siguientes métodos:

Método de Othmer y Thakar.

Othmer y Thakar (180) proponen una correlación bastante sencilla, aplicable a la difusión de gases y solutos orgánicos en agua. Presenta errores promedio de 14 %, pero no puede predecir la dependencia con la temperatura y solo es aplicable a sistemas acuosos.

Correlación de Akgerman y Gainer .

Akgerman y Gainer (3) desarrollaron una nueva expresión para predecir la difusividad de un gas en un líquido que puede ser agua o solventes orgánicos y sus resultados son comparables con los de los métodos anteriormente descritos.

DIFUSION DE AGUA EN SOLUCIONES ORGANICAS .

El método de Wilke y Chang, para este tipo de sistemas no es muy confiable por lo que se recurre al trabajo de Lees y Sarram (142) .

DIFUSION EN SISTEMAS ORGANICOS .

Además del método de Wilke-Chang, se presentan varios métodos alternativos para la estimación de D_{AB}^o :

Correlación de Scheibel .

Scheibel (258) propuso que la relación de Wilke-Chang fuera modificada, eliminando el factor de asociación y con constantes específicas para agua, benceno y otros disolventes se observan errores promedio del 20 % .

Existen numerosas correlaciones (30,58,80,127,128,239) y comparaciones entre éstas, inclusive con correcciones por viscosidad (105 , 112), pero la mayoría de éstas, no son generales. Otros investigadores (106) han estudiado el efecto de la temperatura.

Hasta ahora se han tratado soluciones a dilución infinita, pero también existen correlaciones para estimar los coeficientes de difusión en función de la concentración y aunque en este trabajo no se tratarán, no podemos dejar de mencionar los trabajos de Vignes (326), Leffler y Cullinan (48), Rathbun y Babb (238), y Haluska y Colver (98).

MEZCLAS LIQUIDAS MULTICOMPONENTES.

En una mezcla binaria como se ha visto, un coeficiente de difusión es suficiente para expresar la proporcionalidad entre el flujo y el gradiente de concentración. En sistemas multicomponentes, la situación es considerablemente más compleja, es por esto que no existen métodos generales para estimar los coeficientes de difusión de mezclas líquidas multicomponentes. Algunos autores (130,131) adaptan correlaciones a sistemas ternarios, pero su aplicabilidad es muy limitada. En realidad, solo se ha estudiado un caso, cuando un soluto se difunde a través de una solución homogé

nea de una mezcla de solventes y se habla de un coeficiente de di fusión entre el soluto y la mezcla de disolventes. Este problema ha sido discutido por varios autores (46,110,113) y se han pro puesto relaciones empíricas.

Otros autores han discutido el problema de obtener coefi - cientes de difusión de líquidos multicomponentes, pero el proble - ma es complejo y estimaciones realmente prácticas, no han sido de - sarrolladas (32.36,44.45,49,174,175)

4.5.4 TENSION SUPERFICIAL.

LIQUIDOS PUROS.

Cuando la temperatura aumenta, la tensión superficial de un líquido con su vapor decrece y se aproxima a cero en el punto crí tico (250). En el rango de temperatura reducida de 0,45 a 0,65, σ para muchos líquidos orgánicos varía de 20 a 40 dinas/cm, y - para metales líquidos la tensión superficial varía entre 300 y - 600 dinas /cm. Esencialmente, todas las técnicas de estimación - para la tensión superficial de líquidos son empíricas.

Correlación de Macleod y Sugden.

Macleod (249) en 1923 sugiere una relación entre la tensión superficial y las densidades de líquido y vapor, que complementa - Sugden (249) en 1924, agregando un parámetro independiente de la temperatura al que llama "paracoro". Quayle (346) emplea datos - experimentales de tensión superficial y datos de densidad para el cálculo de los parámetros "paracoro" y de acuerdo a esto se logran obtener valores de dichos parámetros usando una contribución de grupos.

Correlación de Estados Correspondientes,

El grupo $\sigma / P_c^{2/3} T_c^{1/3}$ es adimensional, excepto por una constante numérica que depende de las unidades de la tensión superficial, presión y temperatura críticas. Van der Waals (249) sugirió en 1894 que este grupo puede ser relacionado con $(1-Tr)$. Brock y Bird (24) desarrollaron esta idea para líquidos no polares, su precisión es similar a la de la correlación anterior, pero no es aplicable a compuestos que tengan fuertes puentes de hidrógeno.

Una correlación similar fue propuesta por Riedel (249) y Hakim (284) que propusieron el uso del factor polar de Stiel para aplicaciones a compuestos polares.

Los errores que presentan los métodos anteriores son normalmente menores al 5%.

Otros métodos de estimación de la tensión superficial de líquidos puros se reportan en la literatura [187,259], todos ellos correlacionan a la tensión superficial con alguna otra propiedad y no son generales.

MEZCLAS NO ACUOSAS.

La tensión superficial de una mezcla líquida no es una función tan simple como la de compuestos puros, debido a que en una mezcla la composición en la superficie no es la misma que en la mayor parte del sistema. En ciertos casos nosotros conocemos la composición del volumen pero no la composición en la superficie. Las técnicas que se sugieren se pueden dividir en dos categorías: las basadas en relaciones empíricas y las derivadas de la termodinámica.

Correlación de Macleod y Sugden.

La correlación de Macleod-Sugden para la estimación de la tensión superficial de compuestos puros puede ser utilizada para mezclas, y a bajas presiones ha sido empleada para calcular ten -

siones superficiales de mezclas de una gran variedad de líquidos orgánicos con buenos resultados (81,164). Otros autores (293) han aplicado esta correlación a sistemas a presiones altas con buenos resultados pero solamente se ha probado con hidrocarburos. Algunos investigadores, sin embargo, no pueden obtener el parámetro paracoro de las tablas de contribución de grupos y tiene que ajustar datos por regresiones para cada componente en la mezcla. Esta correlación, es la única que puede ser utilizada para sistemas polares no acuosos.

Procedimiento 10A.2.2

El procedimiento 10A.2.2 del API 44 (293) sugiere una relación en función de la tensión superficial de cada componente y de su composición en la mezcla y generalmente aplica a mezclas de hidrocarburos a bajas presiones y no se recomienda a sistemas de no-hidrocarburos cuando la tensión superficial de los componentes tiene una diferencia mayor de 10 dinas/cm.

Correlaciones Termodinámicas.

La termodinámica clásica y estadística han sido empleadas para derivar expresiones de la tensión superficial de mezclas líquidas (65,260) y los resultados difieren en algunos aspectos -

pero se llega a una expresión similar en función de los coeficientes de actividad, Eckert y Prausnitz (215) y Sprow y Prausnitz (234) han usado la teoría de soluciones regulares para describir a la fase superficial. Para sistemas no polares Reid (249) recomienda el uso de una de estas ecuaciones tal y como lo indica Sprow y Prausnitz (234). Este método presenta una desviación de dos - tres %.

SOLUCIONES ACUOSAS,

Mientras que para soluciones no acuosas la tensión superficial de mezclas es aproximada por una función lineal de la fracción mol, en soluciones acuosas se muestran características fuertemente no lineales. La tensión superficial es representada por una línea cercana a una recta en coordenadas semilogarítmicas, esto es típico en sistemas acuosos orgánicos, pero existen muy pocos métodos para la estimación de la tensión superficial de estos sistemas. Algunos son:

Método de Meissner y Michaels.

Meissner y Michaels (164) modifican la ecuación de Szyszkowski en función de una constante característica del material orgánico y los valores publicados de dicha constante son pocos y so

lo puede aplicarse si la solubilidad del compuesto orgánico en el agua es baja. La desviación promedio es del 3%.

Método de Tamura, Kurata y Odani.

Tamura, Kurata y Odani (249) sugieren una serie de ecuaciones complejas para estimar la tensión superficial de mezclas acuosas binarias, sin embargo tales ecuaciones están en función de una constante que depende del tipo y tamaño del compuesto orgánico, y de la cual no se tiene toda la información requerida. Este método presenta desviaciones que no exceden el 15%.

4.6 Métodos de cálculo seleccionados.

Existen en la literatura un gran número de correlaciones y métodos gráficos para la evaluación de propiedades de transporte como son : viscosidad, conductividad térmica, coeficientes de difusión ; y propiedades de superficie como la tensión superficial, de compuestos puros y de sus mezclas, pero son muy poco-elásticas debido a su poca generalidad, ya que solo pueden ser utilizadas en sistemas cuyas características estén bien definidas (número de componentes presentes en una mezcla, naturaleza-química, presiones altas, etc.).

Uno de los enfoques que ha sido muy utilizado en la predicción de propiedades de transporte, lo constituyen los modelos basados en el Principio de Estados Correspondientes, como son los métodos desarrollados por Thodos y co-autores, Stiel y co-autores, etc., los cuales parten de análisis dimensionales y regresionales para dar forma a sus correlaciones; otro de los enfoques utilizados son los modelos basados en la teoría cinética molecular como los de Lennard-Jones, Stockmayer, Chapman-Enskog, Wilke y otros; un tercer enfoque dado por los métodos de contribución de grupos como son los propuestos por Morris, Roy-Thodos, Robbins-Kingrea, Macleod-Sugden, entre otros; y un cuarto enfoque dado por métodos empíricos como son los de Gambill, Filipov, Fuller-Schettler-Giddins, por citar a algunos .

Tomando en cuenta a todos los enfoques anteriores, en esta sección describiremos los métodos de cálculo seleccionados para formar parte del paquete correspondiente a la parte de propiedades de transporte y que son los siguientes:

- Viscosidad

- Gases puros a bajas presiones
 - Potencial de Lennard-Jones
 - Potencial de Stockmayer
 - Método de Stiel-Thodos
- Mezclas gaseosas a bajas presiones
 - Método de Wilke
 - Método de Brokaw
- Gases puros a presiones altas
 - Método de Jossi, Stiel y Thodos
 - Método de Stiel y Thodos
 - Método de Reichenberg
- Mezclas gaseosas a presiones altas
 - Método de Dean y Stiel
- Líquidos puros con temperaturas mayores al punto normal de ebullición
 - Método de Jossi, Stiel y Thodos
- Mezclas de líquidos
 - Método de Gambill
 - Procedimiento 11 A.3.1

- Conductividad Térmica

- Gases puros a bajas presiones
 - Método de Eucken
 - Método de Misic y Thodos
- Mezclas gaseosas a bajas presiones
 - Método de Lindsay y Bromley
- Gases puros a presiones altas
 - Método de Stiel y Thodos
- Mezclas gaseosas a presiones altas
 - Método de Stiel y Thodos
- Líquido puros
 - Método de Robbins y Kingrea
- Mezclas de líquidos
 - Método de Filipov
 - Procedimiento 12 A2.1

- Coeficientes de Difusión

- Mezclas binarias gaseosas a bajas presiones
 - Método de Slattery y Bird
- Gases y disolventes orgánicos en agua
 - Método de Othmer y Thakar
- Mezclas binarias diluidas
 - Método de Scheibel

- Tensión Superficial

- Líquidos puros

- Método de Macleod y Sugden

- Método de Brock y Bird

- Mezclas no acuosas

- Método de Macleod y Sugden

- Procedimiento 10 A,2,2

4.6.1 VISCOSIDAD

GASES PUROS A BAJAS PRESIONES

Como ya se vio en la sección 4.1, las técnicas para la estimación de la viscosidad de los gases están basadas en la teoría de Chapman-Enskog, o en la Ley de estados correspondientes. La primera puede ser descrita por las ecuaciones (379), (380) y (381) que nos llevan a la evaluación del parámetro de colisión integral Ω_V y que generalmente, es evaluada por las funciones potenciales de Lennard-Jones y Stockmayer.

Potencial Lennard-Jones 12-6

El potencial Lennard-Jones 12-6 (249) es expresado por la ecuación (382):

$$\psi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (382)$$

Para los cálculos de compuestos no polares se utiliza muy frecuentemente este potencial. Partiendo de la ecuación (379):

$$\mu = 26.69 \frac{M T}{\sigma^2 \Omega_V} \quad (379)$$

donde:

$$\sigma = \frac{2.3551 - (0.0874)(\omega)}{(P_c / T_c)^{1/3}} \quad (415)$$

$$\frac{\epsilon}{k} = T_c \{ 0.795 + (0.1693)(\omega) \} \quad (416)$$

Neufeld (178) propuso una ecuación empírica que es útil para aplicaciones computacionales:

$$\Omega_V = \left(\frac{A}{T^{*B}} \right) + \frac{C}{\exp D T^*} + \frac{E}{\exp F T^*} \quad (417)$$

donde:

$$T^* = T / \{ \epsilon/k \} \quad (418)$$

$$A = 1.16145$$

$$B = 0.14874$$

$$C = 0.52487$$

$$D = 0.77320$$

$$E = 2.16178$$

$$F = 2.43787$$

La ecuación (417) es aplicable en un rango de $0.3 \leq T^* \leq 100$ con una desviación promedio de 0.064% y Reid (249) la sugiere en lugar de otras relaciones analíticas (38) o nomogramas (26,28)

Potencial de Stockmayer

Para moléculas polares se utiliza la función potencial de Stockmayer (249) y es en esencia la misma que la de Lennard-Jones 12-6 vista anteriormente, solo que para compuestos polares se toma en cuenta las interacciones dipolo-dipolo y se parte de la ecuación (379):

$$\mu = \frac{M}{\sigma^2} \frac{T}{\Omega_V} \quad 26.69 \quad (379)$$

y para el cálculo de σ y Ω_V se requiere de un parámetro polar definido como:

$$\delta = \frac{\mu_p^2}{2 \epsilon \sigma^2} \quad (385)$$

donde μ_p es el momento dipolo; ϵ y δ son los parámetros de Stockmayer (δ es adimensional). Reid (249) publica valores de ϵ/k , σ y δ para algunas moléculas polares y Monchick y Mason (249) obtienen valores de Ω_V . Brokaw (26) sugiere para aplicaciones computacionales las siguientes relaciones:

$$\sigma = \left(\frac{1.585 V_b}{1 + 1.3 \delta^2} \right)^{1/3} \quad (387)$$

$$\frac{\epsilon}{k} = (1.18) (1 + 1.3 \delta^2) T_b \quad (388)$$

$$\delta = \frac{1.94 * 10^3 \mu_p^2}{V_b T_b} \quad (389)$$

donde T_b es la temperatura normal de ebullición y V_b el volumen-molar del líquido a T_b , y para el cálculo de Ω_v :

$$\Omega_v(\text{Stockmayer}) = \Omega_v(\text{LJ}) + \frac{0.2 \sigma^2}{T^*} \quad (386)$$

$$\text{con } T^* = T / (\epsilon/k) \quad (381)$$

por lo que se puede aplicar la ecuación (379) que nos da un error menor al 2%.

Los métodos de estados correspondientes presentan a la viscosidad como:

$$\mu = K \frac{T^{1/2} M^{1/2}}{\sigma^2} \quad (390)$$

$$\mu = \begin{cases} \mu_c^* Tr^{0.965} & Tr < 1 \end{cases} \quad (393)$$

$$\mu = \begin{cases} \mu_c^* Tr^{0.71 + 0.29/Tr} & Tr > 1 \end{cases} \quad (394)$$

donde μ_c^* es la viscosidad a la temperatura crítica, pero a presiones bajas:

$$\mu_c^* = \frac{3.5 M^{1/2} P_c^{2/3}}{T_c^{1/6}} \quad (395)$$

Método de Stiel-Thodos,

Relaciones similares a las anteriores fueron desarrolladas por Stiel y Thodos (308,309) y para gases no polares:

$$\mu\varepsilon = 34.9 \cdot 10^{-5} - Tr^{0.9} \quad Tr \leq 1.5 \quad (419)$$

$$\mu\varepsilon = 17.78 \cdot 10^{-5} (4.58Tr - 1.67)^{5/8} \quad Tr > 1.5 \quad (420)$$

y posteriormente Yoon-Thodos (313) revisan y dan: (421)

$$\mu\varepsilon = 4.610 Tr^{0.618} - 2.04 \text{Exp}(-0.499Tr) + 1.94 \text{Exp}(-4.058Tr) + .1$$

para gases polares con puentes de hidrógeno, Stiel y Thodos (170) proponen:

$$\mu\varepsilon = (0.755Tr - 0.055) Z_c^{-5/4} \quad Tr < 2.0 \quad (422)$$

y sin puentes de hidrógeno:

$$\mu\varepsilon = (1.90Tr - 0.29)^{4/5} Z_c^{-2/3} \quad Tr < 2.5 \quad (423)$$

donde $\varepsilon = T_c^{1/6} M^{-1/2} P_c^{-2/3}$

La ecuación (419) fué probada (308) con 560 puntos dando una desviación promedio de 1.83% y la ecuación (420) se probó (308) con 225 puntos encontrándose desviaciones de 1.62%. La ecuación (421) fué probada (313) para 148 puntos con 1.97% de error promedio. La ecuación (422) fué probada (304) con 129 puntos experimentales y presenta desviaciones de 1.47%. Stiel y Thodos recomiendan que el ácido clorhídrico sea tratado como un gas con puentes de hidrógeno. La viscosidad del ácido acético no debe calcularse con esta ecuación.

La correlación para gases polares sin puentes de hidrógeno fué probada con 197 datos (309) con desviaciones promedio de - 2,59 %.

Para hidrógeno y helio, Stiel y Thodos (308) proponen:

Hidrógeno:

$$\mu = 6.43 \cdot 10^{-5} T^{0.94} \quad T \leq 50^\circ\text{K} \quad (424)$$

$$\mu = 90.71 \cdot 10^{-5} (0.1375 T - 1.67)^{5/8} \quad T > 50^\circ\text{K} \quad (425)$$

Helio:

$$\mu = 46.75 \cdot 10^{-5} T^{0.656} \quad T > 15^\circ\text{K} \quad (426)$$

Para fluor, bromo, iodo, Stiel y Thodos (308) dan los valores de ϵ :

Compuesto	ϵ
Fluor	0,0396
Bromo	0,0115
Iodo	0,00905

Yoon y Thodos (313) proponen:

Hidrógeno:

$$\mu \epsilon \cdot 10^5 = 47.65 Tr^{0.657} - 20 \text{Exp}(-0.858 Tr) + \text{Exp}(-3.995 Tr) + 1 \quad (427)$$

Helio: (428)

$$\mu \times 10^5 = 52.57Tr^{0.656} - 18.9 \text{Exp}(-1.14Tr) + 17.9 \text{Exp}(-5.182Tr) + 1$$

MEZCLAS GASEOSAS A BAJAS PRESTIONES

La ecuación final basada en la teoría cinética es:

$$\mu_M = \sum_{i=1}^n \frac{Y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n Y_j \phi_{ij}} \quad (413)$$

En este trabajo se seleccionaron dos métodos para el cálculo del parámetro de mezclado para viscosidades, ϕ_{ij} :

Aproximación de Wilke.

Wilke (249) deriva una expresión para ϕ_{ij} :

$$\phi_{ij} = \frac{(1 + (\mu_i / \mu_j)^{1/2} (M_j / M_i)^{1/4})^2}{(8 \{1 + (M_i / M_j)\})^{1/2}} \quad (429)$$

Esta correlación es aplicable a compuestos no polares y obtiene errores menores al 1% comparando 17 mezclas binarias. No es aplicable a hidrógeno y helio.

Aproximación de Brokaw.

Brokaw [26] sugiere la siguiente correlación:

$$\Phi_{ij} = (\mu_i / \mu_j)^{1/2} S_{ij} A_{ij} \quad (430)$$

donde:

$$A_{ij} = m_{ij} M_{ij}^{-1/2} \left(1 + \frac{M_{ij} - M_{ij}^{0.45}}{2(1 + M_{ij}) + \frac{(1 + M_{ij}^{0.45}) M_{ij}^{-1/2}}{1 + m_{ij}}} \right) \quad (431)$$

$$m_{ij} = \left(\frac{4}{(1 + M_{ij}^{-1})(1 + M_{ij})} \right)^{0.25} \quad (432)$$

$$M_{ij} = M_i / M_j \quad (433)$$

$$S_{ij} = S_{ji} = \frac{1 + (T_i^* T_j^*)^{1/2} + (\delta_i \delta_j / 4)}{(1 + T_i^* + (\delta_i^2 / 4))^{1/2} (1 + T_j^* + (\delta_j^2 / 4))^{1/2}} \quad (434)$$

donde δ y T^* están definidas por las ecuaciones (389) y (381) respectivamente. En general esta correlación presenta desviaciones menores a un 2% [249].

GASES PUROS A PRESIONES ALTAS.

A presiones reducidas altas se tiene un amplio rango de temperaturas en donde la viscosidad decrece con la temperatura y la viscosidad más bien simula al estado líquido y se considera -

un gas "denso" y requiere de correcciones por efectos de la presión como son los siguientes:

Método de Jossi, Stiel y Thodos.

Jossi, Stiel y Thodos (312) emplean un método basado en una función residual de la viscosidad $(\mu - \mu^0)$, donde μ es la viscosidad del gas denso y μ^0 es la viscosidad del gas diluido a la misma temperatura y proponen:

$$\{(\mu - \mu^0)\epsilon + 1\}^{0.25} = 1.0230 + 0.23364 \rho_r + 0.58533 \rho_r^2 - 0.40758 \rho_r^3 + 0.093324 \rho_r^4 \quad (435)$$

donde:

$$\epsilon = \frac{T_c^{1/6}}{M^{1/2} P_c^{2/3}} \quad (436)$$

Este método aplica a compuestos no polares en un rango de $0.1 \leq \rho_r < 3.0$. No aplica al hidrógeno, amoníaco o agua y presenta desviaciones máximas de 15%. Jossi, Stiel y Thodos (312) desarrollaron expresiones para hidrógeno, amoníaco y agua que son las siguientes:

Hidrógeno

$$\{(\mu - \mu^0) + 10^{-4}\}^{0.25} = 0.10616 - 0.042426 \rho_r + \rho_r^2 - 0.12295 \rho_r^3 + 0.025149 \rho_r^4 \quad (437)$$

Amoniaco

$$\{ (\mu - \mu^o) \varepsilon + 10^{-4} \}^{0.25} = 0.10670 + 0.022655 \rho_r + 0.03574 \rho_r^2 - 0.032153 \rho_r^3 + 0.008998 \rho_r^4 \quad (438)$$

Agua

$$\{ (\mu - \mu^o) \varepsilon + 10^{-4} \}^{0.25} = 0.10721 + 0.040646 \rho_r + 0.0026282 \rho_r^2 - 0.0054430 \rho_r^3 + 0.001797 \rho_r^4 \quad (439)$$

Método de Stiel y Thodos.

Stiel y Thodos (311) emplean un enfoque similar al método anterior para desarrollar correlaciones para el cálculo de la viscosidad de componentes puros polares a presiones altas y son:

$$\{ (\mu - \mu^o) \varepsilon \} = 16.56 \cdot 10^{-5} \rho_r^{1.111} \quad \rho_r \leq 0.1 \quad (440)$$

$$\{ (\mu - \mu^o) \varepsilon \} = 0.607 \cdot 10^{-5} (9.045 \rho_r + 0.63)^{1.739} \quad (441)$$

$$0.10 < \rho_r \leq 0.9$$

$$\log \{ -\log \{ (\mu - \mu^o) \varepsilon \} \} = 0.6439 - 0.1005 \rho_r - \Delta$$

$$\text{para } 0.9 < \rho_r \leq 2.6 \quad (442)$$

donde:

$$\Delta = 0.0 \quad \text{para } 0.9 < \rho_r < 2.2 \quad (443)$$

y

$$\Delta = 4.75 \cdot 10^{-4} (\rho_r^3 - 10.65)^2 \quad \text{para } 2.2 < \rho_r < 2.6 \quad (444)$$

Este método (311) presenta desviaciones menores al 10% .

Método de Reichenberg.

Los Métodos de Thodos y co-autores (311;312) para la evaluación de la viscosidad de gases puros a presiones altas están basados en una función residual de la viscosidad. Reichenberg (244,245) desarrolló correlaciones tanto para gases polares y no-polares empleando el enfoque de relación de viscosidades (μ / μ^0). Esas correlaciones son:

$$\mu / \mu^0 = 1 + (1 - 0.45 q) \frac{A Pr^{1.5}}{B Pr + (1 + C Pr^D) - 1} \quad (445)$$

Las constantes A, B, C y D son funciones de la temperatura reducida:

$$A = \frac{\alpha_1}{Tr} \text{Exp} (\alpha_2 Tr^{-\alpha_3}) \quad (446)$$

$$B = A (\beta_1 Tr - \beta_2) \quad (447)$$

$$C = \frac{\gamma_1}{Tr} \text{Exp} (\gamma_2 Tr^{-\gamma_3}) \quad (448)$$

$$D = \frac{\delta_1}{Tr} \text{Exp} (\delta_2 Tr^{-\delta_3}) \quad (449)$$

$$\alpha_1 = 1.9824 * 10^{-3}$$

$$\alpha_2 = 5.2683$$

$$\gamma_2 = 3.7035$$

$$\alpha_3 = 0.5767$$

$$\gamma_3 = 79.8678$$

$$\beta_1 = 1.6552$$

$$\delta_1 = 2.9496$$

$$\beta_2 = 1.2760$$

$$\delta_2 = 2.9190$$

$$\gamma_1 = 0.1319$$

$$\delta_3 = 16.6169$$

$$\gamma \quad q = \frac{668 (\mu_p)^2 P_c}{T_c^2} \quad (450)$$

donde μ_p es el momento dipolo y para compuestos no polares $q = 0$.

Esta relación presenta (249) errores promedios del 10%.

MEZCLAS GASEOSAS A PRESIONES ALTAS .

Se han desarrollado muy pocas correlaciones confiables para la estimación de la viscosidad de mezclas gaseosas a presiones altas, una de esas correlaciones es:

Correlación de Dean y Stiel .

Dean y Stiel (283) expresaron la viscosidad de mezclas gaseosas a presiones de moderadas a altas, en términos de la viscosidad residual. El método propuesto es:

$$(\mu_m - \mu_m^0) \epsilon_m = 1.08 (\text{Exp}(1.439 \rho_{r,m}) - \text{Exp}(-1.111 \rho_{r,m}^{1.858})) \quad (451)$$

donde:

μ_m = viscosidad de la mezcla a presión alta,

μ_m^0 = viscosidad de la mezcla a baja presión,

$\rho_{r,m}$ = densidad pseudoreducida de la mezcla,

ρ_m = densidad de la mezcla,

$$\epsilon_m = \frac{T_{c,m}^{1/6}}{M_m^{1/2} P_{c,m}^{2/3}} \quad (452)$$

El peso molecular de la mezcla M_m , es un promedio de la fracción mol y los parámetros pseudocríticos de la mezcla $Z_{c,m}$, $T_{c,m}$ y $P_{c,m}$, son calculados con las reglas de mezclado de Prausnitz y Gunn (223):

$$T_{c,m} = \sum Y_i T_{c,i} \quad (453)$$

$$Z_{c,m} = \sum Y_i Z_{c,i} \quad (454)$$

$$V_{c,m} = \sum Y_i V_{c,i} \quad (455)$$

$$P_{c_m} = \frac{Z_{c_m} R T_{c_m}}{V_{c_m}} \quad (456)$$

Esta correlación es aplicable solo a mezclas no polares, -
Para 9 mezclas no polares el error promedio fué de 3,7% (249). -
Los mejores resultados de esta correlación pueden esperarse para -
mezclas de gases no polares de bajo peso molecular.

LIQUIDOS PUROS CON TEMPERATURAS MENORES AL PUNTO NORMAL DE EBULLI CION.

Cuando un liquido se encuentra por debajo del punto normal
de ebullición su viscosidad no se afecta por la presión, pero -
si por la temperatura, y es por ello que las correlaciones para -
la evaluación de la viscosidad están en función de la temperatura,
como la siguiente:

Método de Van Velzen, Cardozo y Langenkamp.

Van Velzen y co-autores (324) modifican la ecuación de -
Andrade (249) y obtienen:

$$\log \mu = B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{C} \right) \quad (457)$$

donde B y C son constantes relacionadas con la estructura del com
puesto. Este método, presenta desviaciones promedio del 14%. -

Reid (249) da una tabla con las constantes a usarse con este método.

LIQUIDOS PUROS CON TEMPERATURAS MAYORES AL PUNTO NORMAL DE EBULLICION.

Para líquidos saturados a presiones altas se utilizan las correlaciones desarrolladas para gases puros a presiones altas.

MEZCLAS LIQUIDAS.

Para mezclas líquidas se seleccionaron correlaciones generalizadas, que sin embargo, presentan el inconveniente de que surgen grandes errores en la evaluación de la viscosidad de la mezcla cuando existe un máximo, un mínimo o ambos, cuando cambia la composición de la mezcla. Esas correlaciones son:

Correlación de Gambill,

Gambill (82) sugiere la siguiente ecuación:

$$\mu_m = \exp \left(\sum_{i=1}^n X_i \ln \mu_i \right) \quad (458)$$

Procedimiento 11 A,3,1.

Este procedimiento [293] es una adaptación de la ecuación propuesta por Kendall y Monroe [129] y se utiliza para componentes con peso molecular y características generales similares. La ecuación sugerida es:

$$\mu_m = \left(\sum_{i=1}^n x_i \mu_i^{1/3} \right)^3 \quad (459)$$

4.6.2 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.

GASES PUROS A BAJAS PRESIONES.

Siguiendo los modelos de Eucken, vistos en la sección 4.2- o tomando en cuenta la ley de estados correspondientes, podemos evaluar la conductividad térmica de gases puros a bajas presiones, dicha evaluación se lleva a cabo con los siguientes métodos:

Correlación de Eucken.

La correlación de Eucken (249) aplica a gases poliatómicos y puede ser expresada de la siguiente forma:

$$\lambda = \frac{H}{M} (C_v + 4.47) \quad (460)$$

o bien, por la forma modificada de Eucken:

$$\lambda = \frac{\mu}{M} (1.32 C_v + 3.52) \quad (461)$$

con

$$C_v = C_p - R \quad (462)$$

Esta correlación, no aplica a gases polares y su desviación es grande, aunque usualmente son menores a un 10%.

Método de Misic-Thodos,

El método de Misic-Thodos (300,391) aplica a hidrocarburos ligeros y compuestos inorgánicos y se presenta en varias formas:

Para metano, naftenos e hidrocarburos aromáticos con temperaturas reducidas menores o iguales a uno:

$$\lambda = 4.45 * 10^{-6} Tr \frac{C_p}{T} \quad (463)$$

Para todos los otros hidrocarburos y para otros rangos de temperaturas reducidas:

$$\lambda = (10^{-6})(14.52 Tr - 5.14)^{2/3} \frac{C_p}{T} \quad (464)$$

para no hidrocarburos con $1.0 < Tr < 3.0$

$$\lambda = (10^{-6}) \{ (1.950 Z_c - 31.94) Tr + 10.21 Z_c - 4.91 \}^{(*)}$$

$$(* 1.079 - 1.97 Z_c) * \frac{C_p^{3/4}}{T} \quad (465)$$

para no hidrocarburos con $3.0 < Tr < 15.0$;

$$\lambda = (10^{-5}) \{ (7.18 - 18.25 Z_c) Tr + 10.21 Z_c - 4.91 \}^{(*)}$$

$$(* 1.079 - 1.97 Z_c) * \frac{C_p^{3/4}}{T} \quad (466)$$

donde:

$$T = \frac{T_c^{1/6} M^{1/2}}{P_c^{2/3}} \quad (467)$$

Para hidrocarburos ligeros, los autores [300] reportan una desviación promedio de 2.4% para 154 datos probados. Para no hidrocarburos, el error observado fué de 2.2% para 851 datos. Esta correlación no aplica a helio, hidrógeno o neón.

MEZCLAS GASEOSAS A BAJAS PRESIONES.

La conductividad térmica de una mezcla gaseosa, generalmente no es una función lineal de la fracción mol, y cuanto mayor sea la diferencia de pesos moleculares de los componentes, mayor es la diferencia de los valores estimados y los reales. Es por esto que los modelos utilizados para la evaluación de la conductividad térmica de mezclas son esencialmente empíricos. El método

seleccionado para dicha evaluación es el siguiente:

Método de Lindsay - Bromley.

Wassiljewa propuso (249) una ecuación que describe la conductividad térmica de gases a bajas presiones. Esta ecuación es:

$$\lambda M = \sum_{i=1}^n \frac{\lambda_i}{\left\{ 1 + \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^n A_{ij} \left(Y_i / Y_j \right) \right\}} \quad (468)$$

Lindsay - Bromley (147) recomiendan para el cálculo de A_{ij} , la siguiente expresión:

$$A_{ij} = \frac{1}{4} \left(1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{3/4} \frac{T + S_i}{T + S_j} \right)^{1/2} \right)^2 \frac{T + S_{ij}}{T + S_i} \quad (469)$$

donde S , son las constantes de Sutherland con los siguientes valores:

$$S_i = 1,50 T_{b_i}$$

$$S_{ij} = C_s (S_i S_j)^{1/2}$$

donde:

$$C_s = 0.73 \quad \text{si uno de los gases en la mezcla es muy polar.}$$

$C_s = 1.0$ en el resto de los casos,

Los autores de la correlación dan una desviación promedio de 1.9% para 85 mezclas, pero no debe aplicarse a mezclas polar - polar.

GASES PUROS A PRESIONES ALTAS.

La mayoría de las correlaciones para la evaluación de la conductividad térmica a presiones altas, están basadas en la conductividad residual $(\lambda - \lambda^0)$ o en la relación de conductividades (λ / λ^0) donde λ^0 es la conductividad térmica del gas a baja presión y a la misma temperatura. El método seleccionado es el siguiente.

Método de Stiel y Thodos.

Stiel y Thodos [310] desarrollaron el único método que aparece como el más generalmente aplicado. El método, nos proporciona las siguientes ecuaciones:

$$(\lambda - \lambda^0) T Z c^5 = (14.0 \cdot 10^{-8}) (e^{.535 P_r - 1}) \text{ con } P_r < 0.5 \quad (470)$$

$$(\lambda - \lambda^0) T Z c^5 = (13.1 \cdot 10^{-8}) (e^{.67 P_r - 1.069}) \text{ con } 0.5 < P_r < 2.0$$

(471)

$$(\lambda - \lambda^0) T Z c^5 = (2.976 \times 10^{-8}) (e^{1.155 P_r + 2.016}) \text{ con } 2.0 < P_r < 2.8$$

(472)

con:

$$T = \frac{T_c^{1/6} M^{1/2}}{P_c^{2/3}} \quad (467)$$

Esta correlación no debe aplicarse a hidrógeno, helio, agua y amoníaco. El método da muy malos resultados para compuestos polares y para compuestos no polares presenta desviaciones entre un 10 y 20% (249).

MEZCLAS GASEOSAS A PRESIONES ALTAS .

Reid, Sherwood y Prausnitz (249) recomiendan el uso de la correlación de Stiel y Thodos (310) utilizada para el cálculo de la conductividad térmica de gases puros a presiones altas, ya descrita anteriormente (310) y utilizar las reglas de mezclado de Prausnitz y Gunn (223) para el cálculo de las constantes pseudo-críticas, ya descritas anteriormente. Este método tiene las mismas limitaciones que para componentes puros.

LIQUIDOS PUROS.

El efecto de disminución de la conductividad térmica al

aumentar la temperatura es una característica de los líquidos, y tal efecto es casi lineal y debido a que la presión ejerce poca influencia, podemos tomar en cuenta a algunos métodos para la evaluación de la conductividad térmica de líquidos puros, pero el seleccionado es el siguiente:

Método de Robbins y Kingrea,

Robbins y Kingrea (251) modifican la correlación general de Weber y sugieren la siguiente expresión:

$$\lambda_L = (\{ (88.0 - 4.94H) 10^{-3} \} / \Delta S^*) (0.55/Tr)^{N_{Cp}} \quad (473)$$

con:

$$\Delta S^* = \Delta H_{vb} / T_b + R \ln (273/T_b) \quad (474)$$

donde ΔH_{vb} es el calor molar de vaporización en el punto normal de ebullición y las constantes H y N pueden ser calculadas de la tabla 9.

Esta correlación fue probada con 143 datos (249) y su error promedio fue de 3,7% y no puede aplicarse a líquidos inorgánicos.

TABLA 9

VALORES DE N y H PARA EL METODO DE ROBBINS-KINGREA

Grupo Funcional	Número de grupos	H
Hidrocarburos no ramificados parafinas, olefinas y anillos		0
Ramificaciones CH_3	1	1
	2	2
	3	3
Ramificaciones C_2H_5	1	2
Ramificaciones iso C_3H_7	1	2
Sustituciones de F	1	1
	2	2
Sustituciones de Cl	1	1
	2	2
	3 y 4	3
Sustituciones de Br	1	4
	2	6
Sustituciones de I	1	5
Sustituciones de OH	1 (iso -)	1
	1 (normal)	-1
	2	0
	1 (tert-)	5
Sustituciones de Oxígeno		
$-\overset{\text{O}}{\text{C}}=\text{O}$ (Cetonas, Aldehidos)		0
$-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-$ (Acidos, Esteres)		0
$-\text{O}-$ (Eteres)	1	2
Sustituciones NH_2	1	1
Densidad del líquido , g/cm^3		N
< 1		1
> 1		0

MEZCLAS LIQUIDAS,

Para estimar la conductividad térmica de mezclas de líquidos orgánicos, se seleccionó el siguiente método,

Método de Filippov.

El método de Filippov (249) es el más comúnmente usado, pero solo para mezclas binarias, y es el siguiente:

$$\lambda_{Lm} = \lambda_{L1} X_1 + \lambda_{L2} X_2 - C X_1 X_2 \quad (475)$$

donde:

$$C = 0.720 (\lambda_{L2} - \lambda_{L1}) \quad (476)$$

No se reportan desviaciones de esta correlación en la literatura.

Procedimiento 12A,2.1,

Para calcular la conductividad térmica de una mezcla líquida de composiciones conocidas y con las conductividades de los componentes puros, se puede emplear la siguiente regla simple de mezclado (293):

$$\lambda_{Lm} = \sum_{i=1}^n \lambda_i X_i \quad (477)$$

donde X_i es la fracción mol o la fracción peso. Para una mezcla binaria, se utiliza de la siguiente manera:

Si :

$$M_1 > M_2 \text{ y } \lambda_1 > \lambda_2 \quad X_i = \text{fracción mol} \quad (478)$$

$$M_1 > M_2 \text{ y } \lambda_1 < \lambda_2 \quad X_i = \text{fracción peso} \quad (479)$$

La desviación de este procedimiento para vez excede de 10% (293).

4.6.3. COEFICIENTES DE DIFUSION.

MEZCLAS BINARIAS GASEOSAS A BAJAS PRESIONES,

Los métodos de estimación de coeficientes de difusión es -
tán basados en la teoría de Chapman-Enskog, o bien, en la ley de es-
tados correspondientes. En este trabajo se seleccionó el segundo
enfoque, con el siguiente método:

Método de Slattery y Bird,

Slattery y Bird (273) desarrollaron una correlación generalizada, cuyas ecuaciones son las siguientes:

$$D_{12} = D_{12R} (M_{12})^{1/2} (P_{c12})^{-2/3} (T_{c12})^{-5/6} \quad (480)$$

donde:

$$D_{12R} = (3.882 * 10^{-4}) (T / T_{c12})^{1.823} \quad (481)$$

$$M_{12} = \frac{2 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)} \quad (482)$$

$$T_{c12} = (T_{c1} T_{c2})^{1/2} \quad (483)$$

$$P_{c12} = (P_{c1} P_{c2})^{1/2} \quad (484)$$

Los autores comparan los valores obtenidos con las ecuaciones anteriores, con datos experimentales, para 50 pares de compuestos y encuentran un error promedio de 6.9%. Mezclas que contengan hidrógeno, helio o agua no siguen la correlación; pero para el caso específico del agua, tenemos:

$$D_{12R} = (5.1118 * 10^{-4}) (T / T_{c12})^{2.334} \quad (485)$$

GASES Y DISOLVENTES ORGANICOS EN AGUA.

Para la estimación de difusividad de gases y disolventes orgánicos en agua, se seleccionó el siguiente método:

Método de Othmer y Thakar,

Othmer y Thakar (180) proponen una correlación simple que requiere de solo 2 parámetros y es la siguiente:

$$D_{AB} = 14.0 * 10^{-5} \mu_w^{-1.1} V_A \quad (486)$$

donde;

μ_w = viscosidad del agua

V_A = volumen del agua

Este método no es recomendable con soluciones ionizadas y presenta desviaciones de 12 a 14% (249) para temperaturas entre 100 y 300°C.

MEZCLAS BINARIAS DILUIDAS.

Dentro de los métodos más generales para la estimación del coeficiente de difusión se seleccionó el siguiente:

Correlación de Scheibel,

Scheibel (258) propuso la eliminación del factor de asociación ∇ , por constantes específicas para agua, benceno y otros disolventes. Su correlación se expresa como sigue:

$$D_{AB} = \frac{K^* T}{\mu_B V_A^{1/3}} \quad (487)$$

donde para casos generales :

$$K^* = 8.2 \cdot 10^{-8} \left(1 + \left(\frac{3 V_B}{V_A} \right)^{2/3} \right) \quad (488)$$

donde:

K^* es la constante de Scheibel

V es el volumen molar

excepto para agua como disolvente, si $V_A < V_B$ se utiliza:

$$K^* = 25.2 \cdot 10^{-8} \quad (489)$$

para benceno como disolvente, si $V_A < 2 V_B$

$$K^* = 18.9 \cdot 10^{-8} \quad (490)$$

y para otros disolventes, si $V_A < 2.5 V_B$

$$K^* = 17.5 \cdot 10^{-8} \quad (491)$$

Para temperaturas entre 10 y 30°C el error promedio de esta correlación es cercano al 20% (249),

4.6.4 TENSION SUPERFICIAL.

LIQUIDOS PUROS.

Los métodos más comúnmente utilizados para la estimación de la tensión superficial de líquidos puros están basados en la ley de estados correspondientes y en el parámetro paracoro. Aquí se seleccionaron ambos enfoques representados por:

Método de Brock y Bird,

Brock y Bird (24) desarrollaron una correlación en función de un grupo adimensional, para el cálculo de la tensión superficial de líquidos puros no polares y sugirieron:

$$\frac{\sigma}{P_c^{2/3} T_c^{1/3}} = (0.133 \alpha_c - 0.281)(1 - T_r)^{11/9} \quad (492)$$

donde α_c es el parámetro de Riedel, sin embargo Miller (166) relaciona a α_c con T_{br} y P_c y da la siguiente expresión:

$$\alpha_c = 0.9076 \left(1 + \frac{T_{br} \ln P_c}{1 - T_{br}} \right) \quad (493)$$

teniendo:

$$\sigma = P_c^{2/3} T_c^{1/3} Q (1 - T_r)^{11/9} \quad (494)$$

con:

$$Q = 0.1207 \left(1 + \frac{T_{br} \ln P_c}{1 - T_{br}} \right) - 0.281 \quad (495)$$

Esta correlación no aplica a compuestos que tengan fuertes puentes de hidrógeno (alcoholes, ácidos) y líquidos de hidrógeno helio y neón ; las desviaciones son menores a un 5% (249).

Método de Macleod-Sugden.

Macleod-Sugden (249) proponen una correlación en función de un parámetro denominado parámetro, el cual se obtiene por - contribución de grupos (346), esa correlación es:

Para líquidos puros orgánicos:

$$\sigma = \left(\frac{P}{R} \right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^4 \quad (496)$$

y para hidrocarburos líquidos puros:

$$\sigma = \left(\frac{P}{M} (\rho_L - \rho_V) \right)^4 \quad (497)$$

donde

σ = Tensión superficial

P = Paracoro

M = Peso molecular

R = Refracción molar

n = Índice de refracción

ρ_L = Densidad del líquido

ρ_V = Densidad del vapor

En este trabajo se seleccionó la ecuación (497) para el cálculo de la tensión superficial y presenta desviaciones menores al 5% (249).

MEZCLAS NO ACUOSAS.

Para evaluar la tensión superficial de una mezcla líquida no acuosa se tienen dos enfoques; los métodos derivados de la termodinámica y los métodos basados en relaciones empíricas. En este trabajo se seleccionaron las segundas que son:

Correlación de Macleod-Sugden.

Esta correlación está basada en el método de Macleod-Sugden (249,293) para compuestos puros visto anteriormente y tiene la siguiente forma;

$$\sigma_m = \left(\sum_{i=1}^n \left\{ P_i \left(\frac{\rho_L}{M_L} X_i - \frac{\rho_V}{M_V} Y_i \right) \right\} \right)^4 \quad (498)$$

donde P_i es el parámetro paracoro de cada uno de los componentes de la mezcla que es obtenido de la misma manera que para los compuestos puros. Esta correlación puede ser aplicada a sistemas con presiones altas con errores de 5 a 10% (293).

Procedimiento 10A,2,2.

Una forma general para estimar la tensión superficial de una mezcla es dada por el API (293) y es la siguiente:

$$\sigma_m^r = \sum_{i=1}^n X_i \sigma_i^r \quad (499)$$

Hadden (96) recomendó que $r=1$ para los hidrocarburos a baja presión y cuando se tengan no hidrocarburos. Si la diferencial de la tensión superficial de los componentes puros es mayor a 10 dinas/cm, el método no presenta buena precisión (293).

5.- ESTRUCTURA DEL PROGRAMA

Durante el diseño y desarrollo de procesos, muchas veces no se cuenta con valores experimentales de propiedades necesarias para la simulación de los mismos y es necesario estimarlas o predecirlas. Tales estimaciones pueden estar basadas en la teoría, en correlaciones de datos experimentales, ó en ambas.

Los programas de cómputo que forman el paquete de evaluación de propiedades termodinámicas y de transporte fueron desarrollados en el Programa Universitario de Computo (PUC) de la U.N.A.M. , utilizando su sistema de computo (B7800) y programados en lenguaje FORTRAN IV, contando con dos bloques principales

- Propiedades Termodinámicas

- Propiedades de Transporte

y a su vez el primero se puede subdividir en dos grupos:

- Ecuaciones de Estado

- Modelos de Coeficientes de Actividad

Esto se muestra en la figura 2

Para el bloque de Ecuaciones de Estado se tienen cuatro rutinas principales y que son las siguientes:

- Soave-Redlich-Kwong (SRK)

- Peng-Robinson (PR)

- Benedict-Webb-Rubbin-Starling-Han (BWRSH)

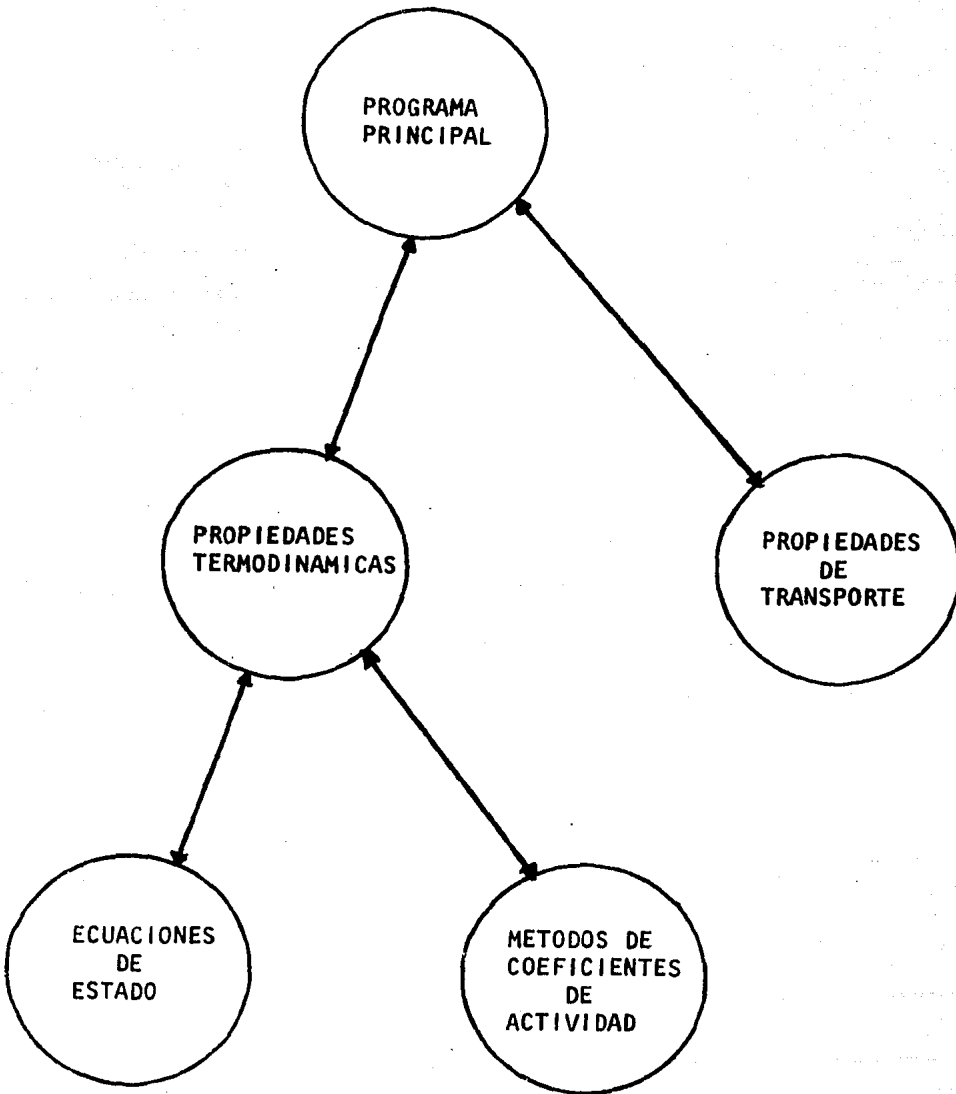


FIGURA 2. BLOQUES PRINCIPALES DEL SISTEMA DE COMPUTO

- Lee-Kesler-Plöcker-Knapp-Prasnitz (LKPKP)

Estas rutinas calculan los coeficientes de fugacidad de las fases líquida y vapor, para la evaluación de los coeficientes de equilibrio K_i , entalpía y entropía de las fases líquido y vapor y de la mezcla, como se puede observar en la figura 3

Las ecuaciones SRK y PR además cuentan con tres rutinas para la caracterización de las fracciones del petróleo, como son: peso molecular, densidad, Temperatura crítica, presión crítica y factor acéntrico. Esto se muestra en la figura 4

Para el Bloque de métodos de coeficientes de actividad se cuentan con los métodos de :

- Chao-Seader-Grayson-Streed (CSGS)
- Margules
- Van Laar
- Wilson
- NRTL
- UNIQUAC
- UNIFAC
- ASOG

Estos subprogramas evalúan los coeficientes de actividad de la fase líquida, sobre todo cuando se tiene la presencia de componentes polares.

Para la evaluación de la correlación de CS con la modificación de GS se utiliza el parámetro v_{ij} propuesto por CSGS.

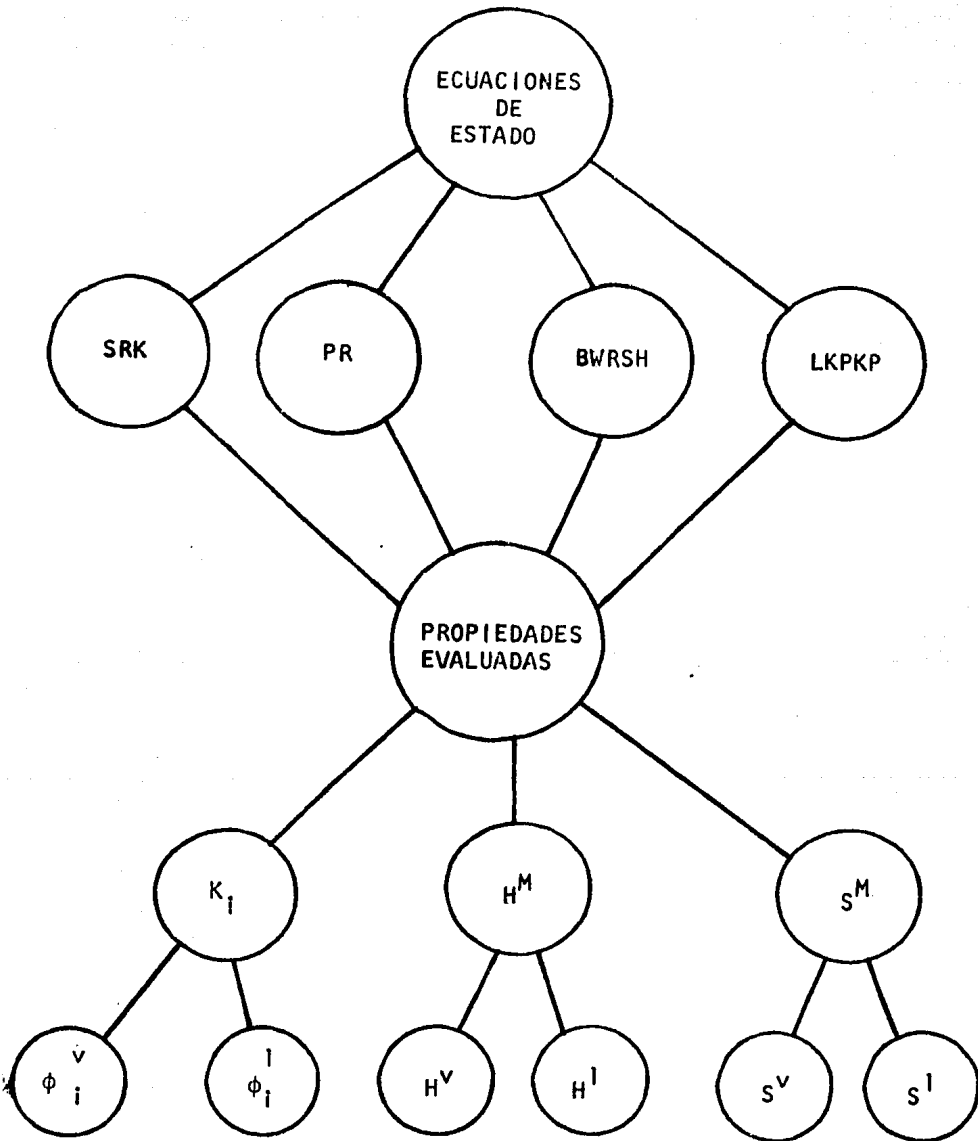


FIGURA 3. SUBSISTEMA DE CALCULO DE PROPIEDADES POR ECUACIONES DE ESTADO

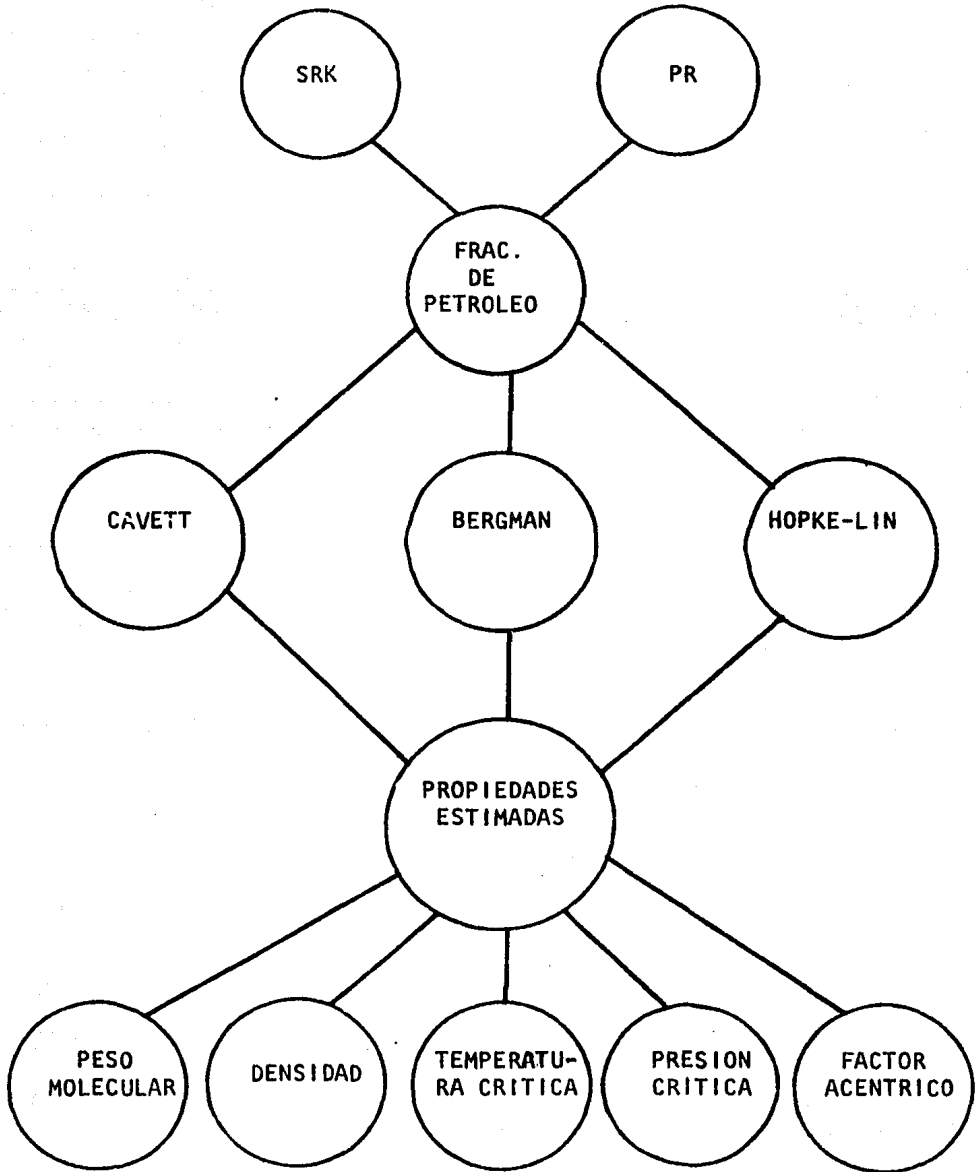


FIGURA 4. RUTINAS PARA CARACTERIZACION DE FRACCIONES DE PETROLEO

La figura 5 muestra, además de las opciones para el cálculo del coeficiente de actividad, los programas para la evaluación de la fugacidad de referencia f_i^0 y el coeficiente de fugacidad ϕ_i^V con las alternativas siguientes :

- Ideal
- Redlich-Kwong (RK)
- Segundo Coeficiente Virial (2CV)
- Cheuh-Prausnitz-Redlich-Kwong (CPRK)

para f_i^0 el modelo ideal es la ecuación de presión de vapor de Antoine y para ϕ_i^V es igual a uno.

Este bloque evalúa la entalpía y la entropía mediante funciones polinomiales (185), como se puede observar en la figura 6 .

El otro bloque principal, propiedades de Transporte, se puede subdividir en 4 grupos :

- Viscosidad
- Conductividad Térmica
- Coeficientes de Difusión
- Tensión Superficial

Esto se muestra en la figura 7 .

Las partes correspondientes a Viscosidad y Conductividad térmica cuentan con rutinas para la evaluación de dichas propiedades para gases puros y mezclas a diferentes presiones y para líquidos puros y mezclas. Esto se puede ver en las figuras 8 y 9 .

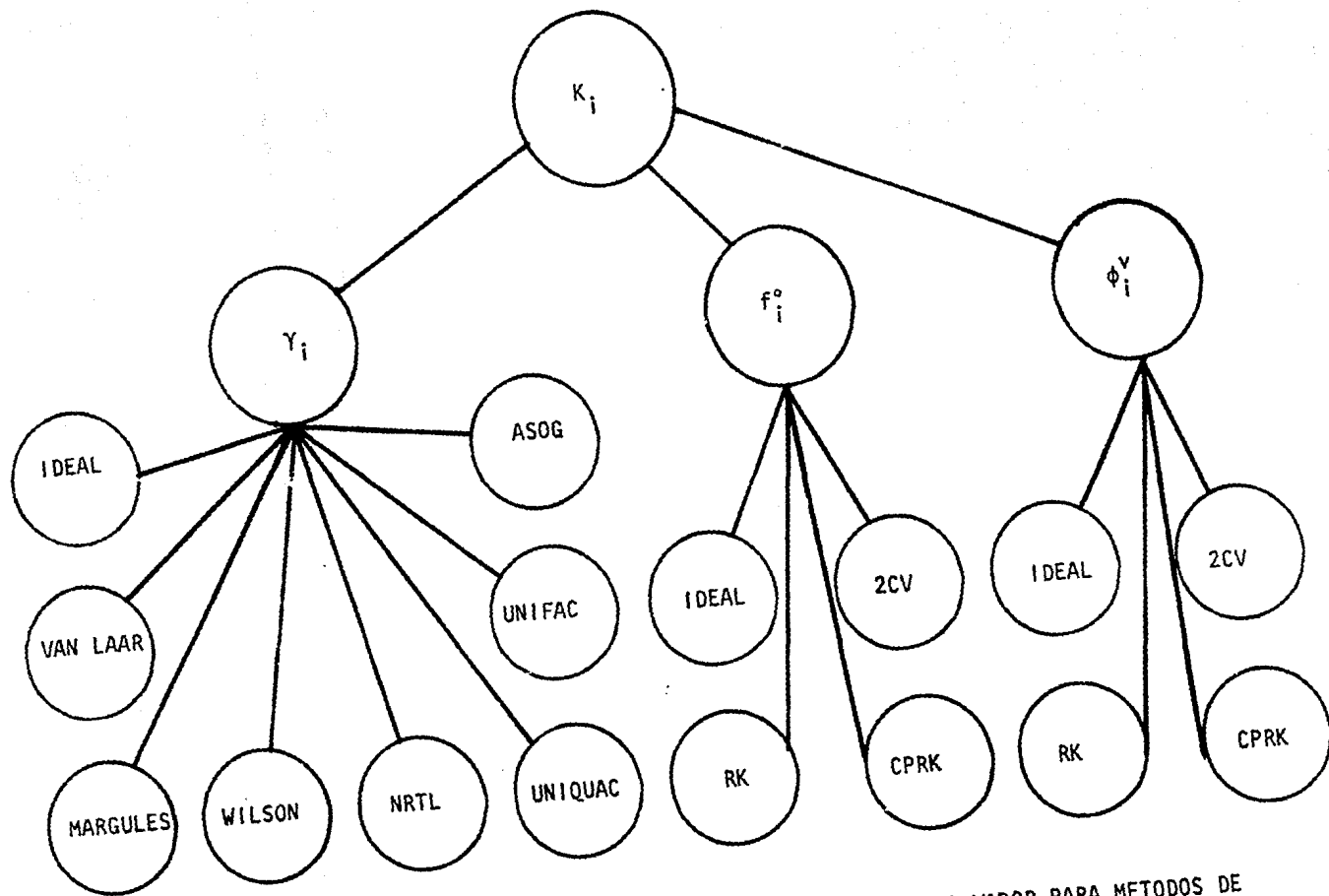


FIGURA 5. ARBOL DE RUTAS PARA LA DETERMINACION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR PARA METODOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y CONTRIBUCION DE GRUPOS

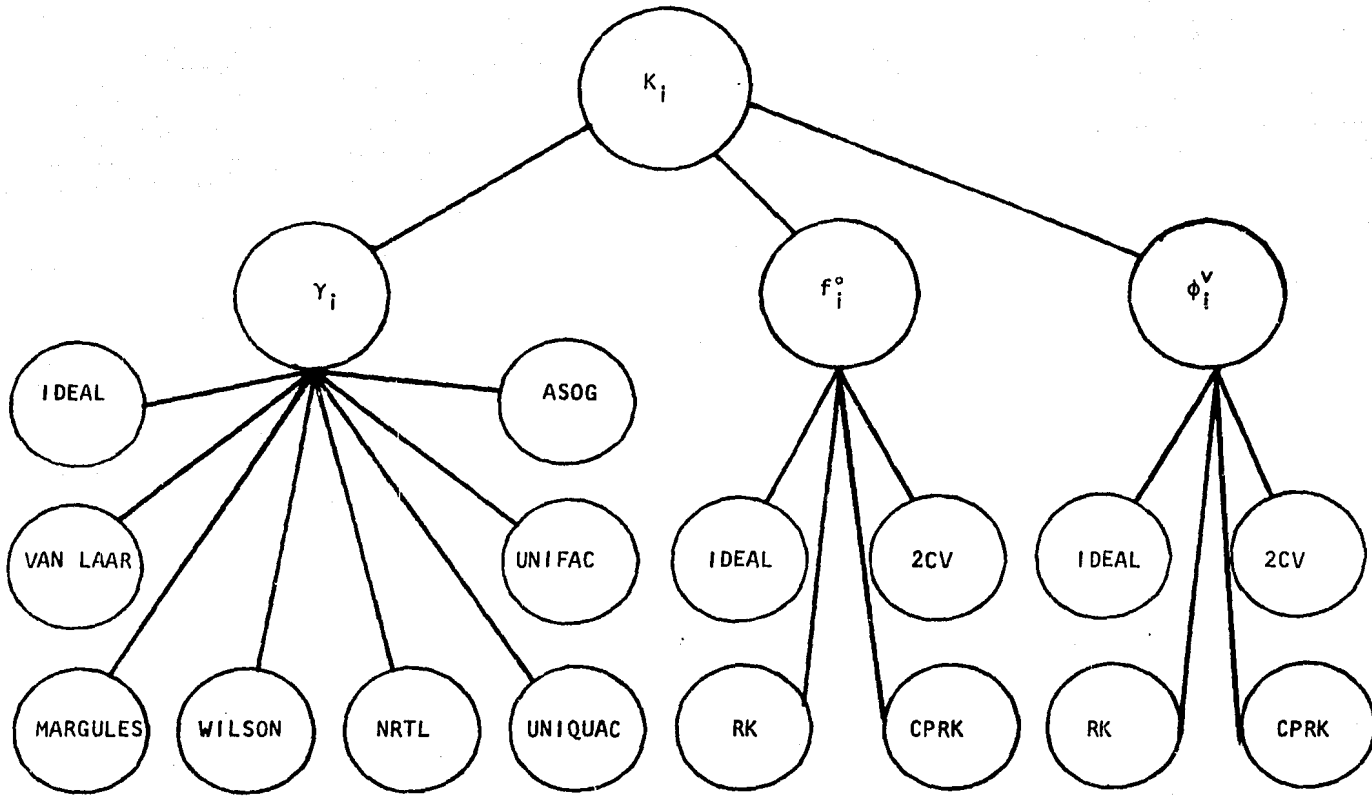


FIGURA 5. ARBOL DE RUTAS PARA LA DETERMINACION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR PARA METODOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y CONTRIBUCION DE GRUPOS

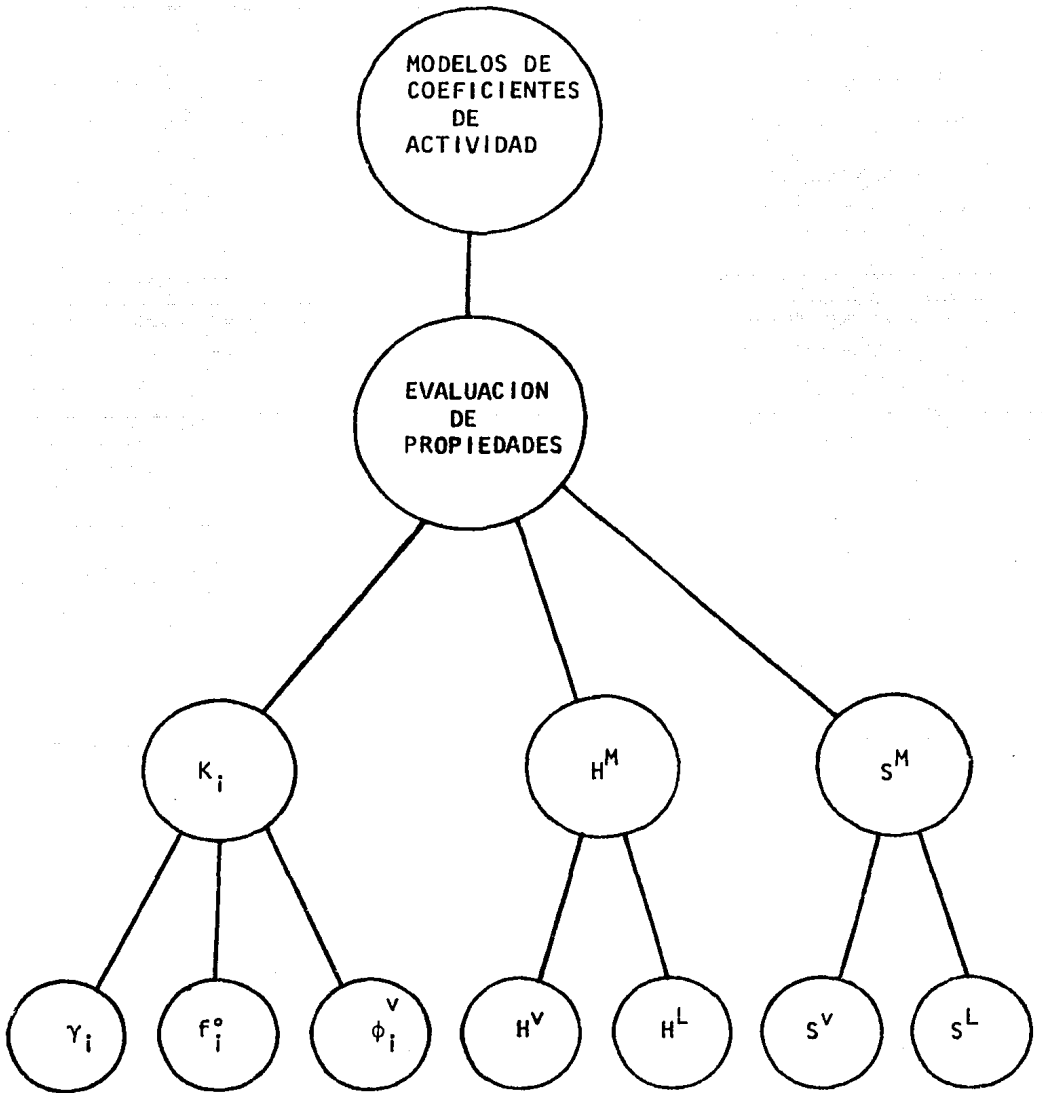


FIGURA 6. RUTINAS DE CALCULO DE PROPIEDADES DE LOS MODELOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

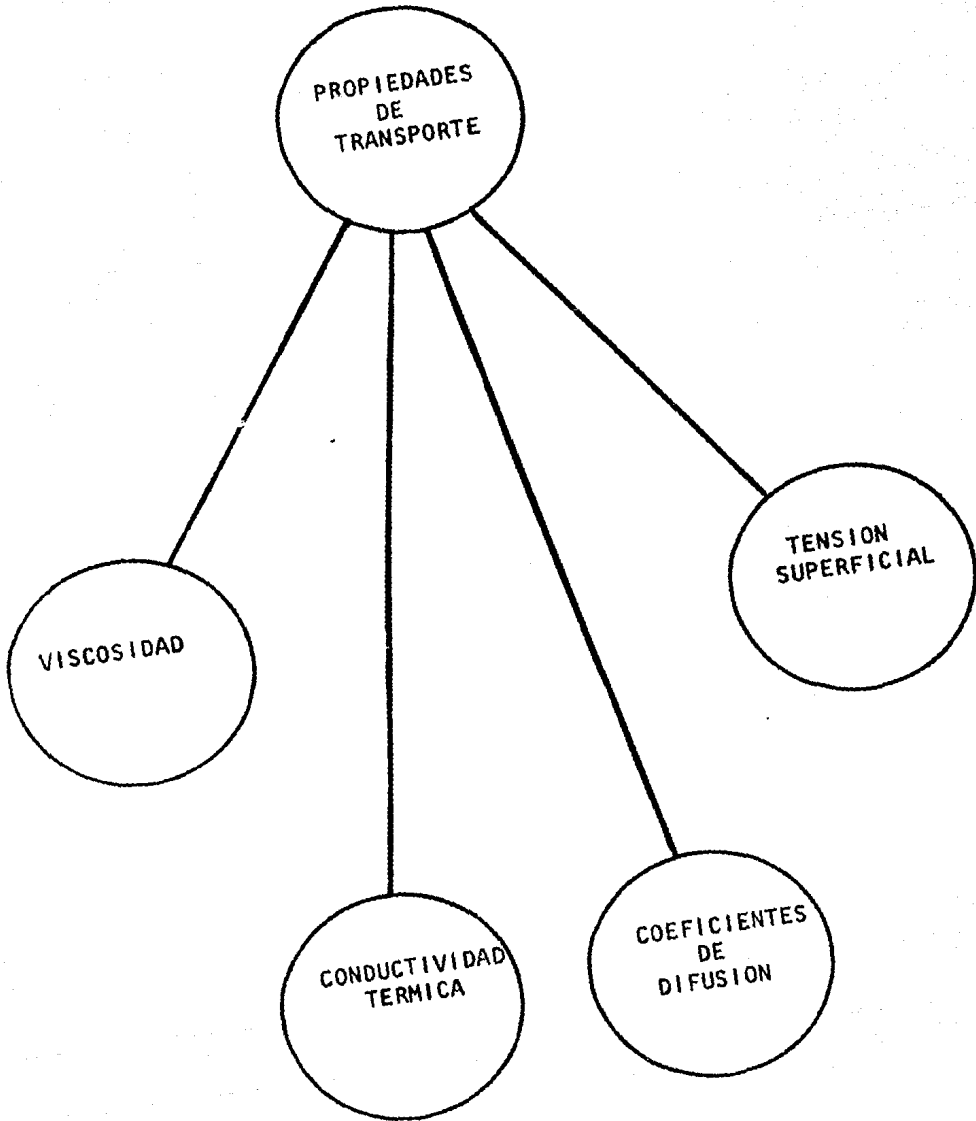


FIGURA 7. BLOQUE DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE

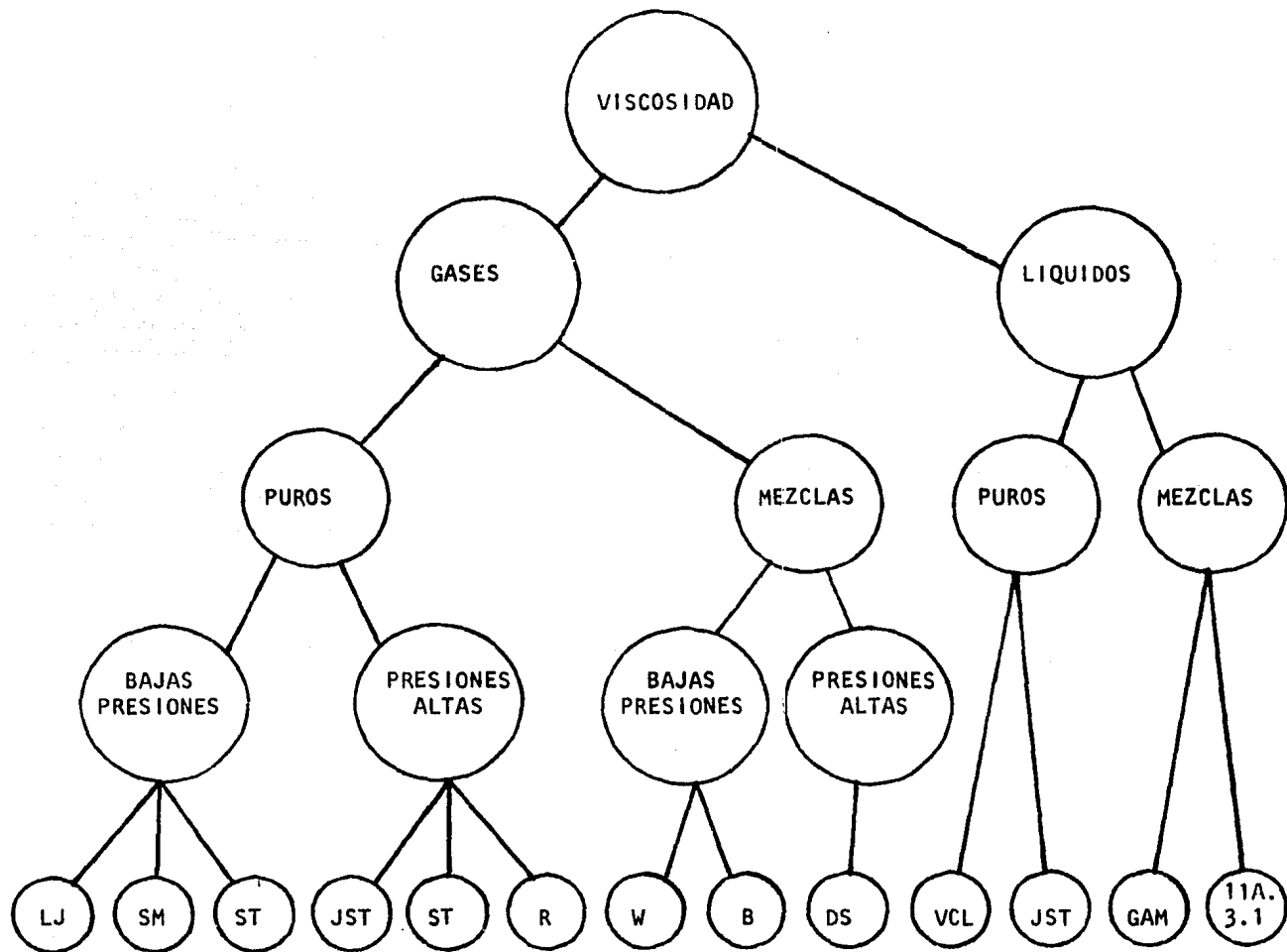


FIGURA 8. RUTINAS DE EVALUACION DE LA VISCOSIDAD

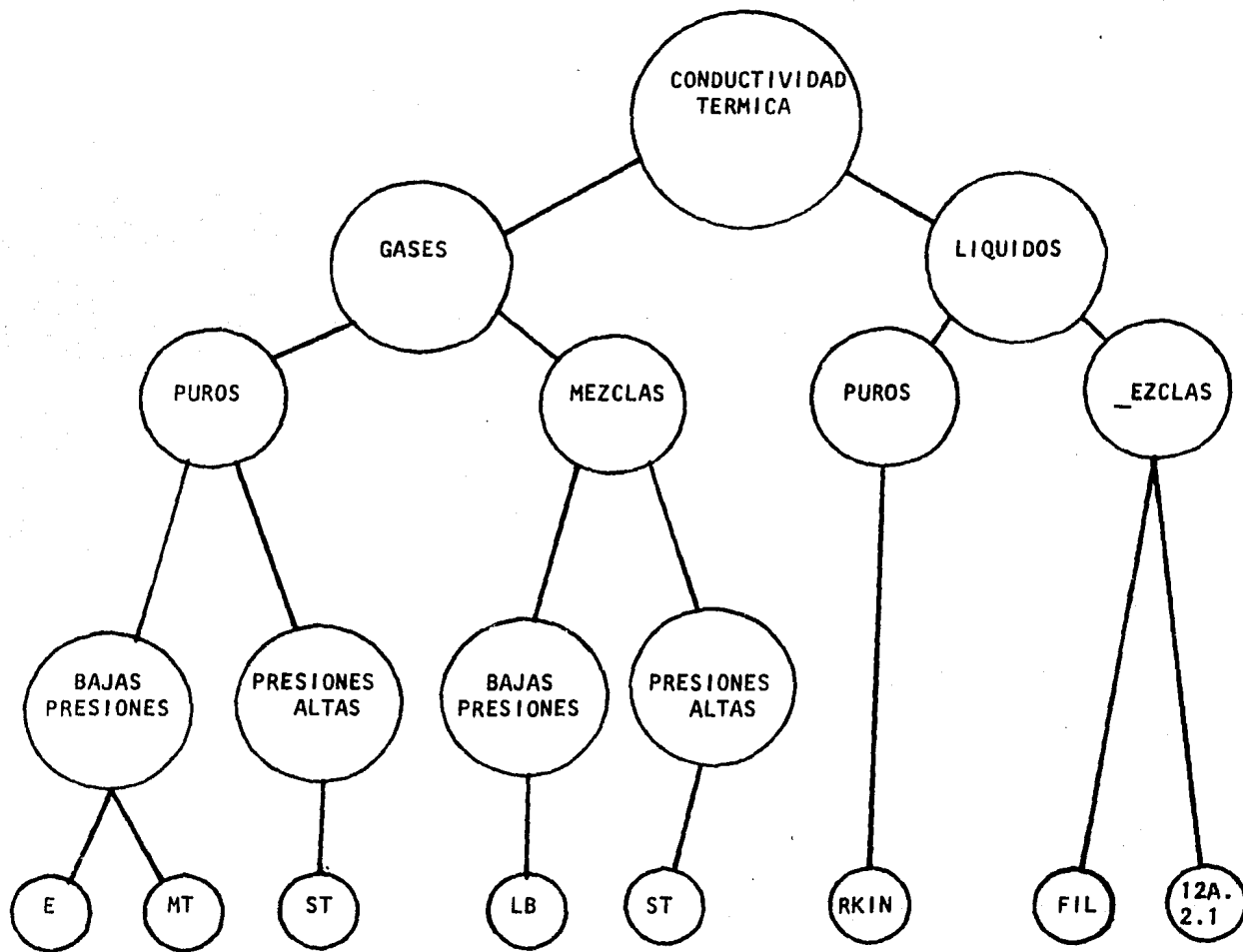


FIGURA 9. RUTINAS PARA LA EVALUACION DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA

En las figuras anteriores, se muestran las siguientes rutinas :

Para viscosidad

- Lennard-Jones (LJ)
- Stockmayer (SM)
- Stiel-Thodos (ST)
- Jossi-Stiel-Thodos (JST)
- Reichenberg (R)
- Wilke (W)
- Brokaw (B)
- Dean-Stiel (DS)
- Van Velzen-Cardozo-Langenkamp (VCL)
- Gambill (GAM)
- Procedimiento 11A.3.1 (11a.3.1)

Para conductividad térmica

- Eucken (E)
- Misic-Thodos (MS)
- Stiel-Thodos (ST)
- Lindsay-Bromley (LB)
- Robbins-Kingrea (RKIN)
- Filippov (FIL)
- Procedimiento 12A.2.1 (12A.2.1)

La parte correspondiente a los coeficientes de difusión - tiene rutinas para mezclas binarias gaseosas a bajas presiones, gases y solventes orgánicos en agua y mezclas binarias diluidas (Figura 10) :

- Slattery-Bird (SB)
- Othmer-Thakar (OT)
- Scheibel (SCH)

Las rutinas de cálculo de la tensión superficial son para líquidos puros y mezclas no acuosas como se puede ver en la figura 11 , y son las siguientes :

- Macleod-Sugden (MS)
- Brock-Bird (BB)
- Procedimiento 10A.2.2 (10A.2.2)

En el paquete las partes correspondientes a propiedades - termodinámicas presentan la característica de tener métodos iterativos. Tales métodos o secuencias iterativas están en función de que cálculo de equilibrio líquido-vapor se desea, y en este trabajo se disponen de once opciones de cálculo.

- Punto de burbuja * Presión especificada *
* Temperatura variable *
- Punto de burbuja * Temperatura especificada *
* Presión variable *
- Punto de rocío * Presión especificada *
* Temperatura variable *

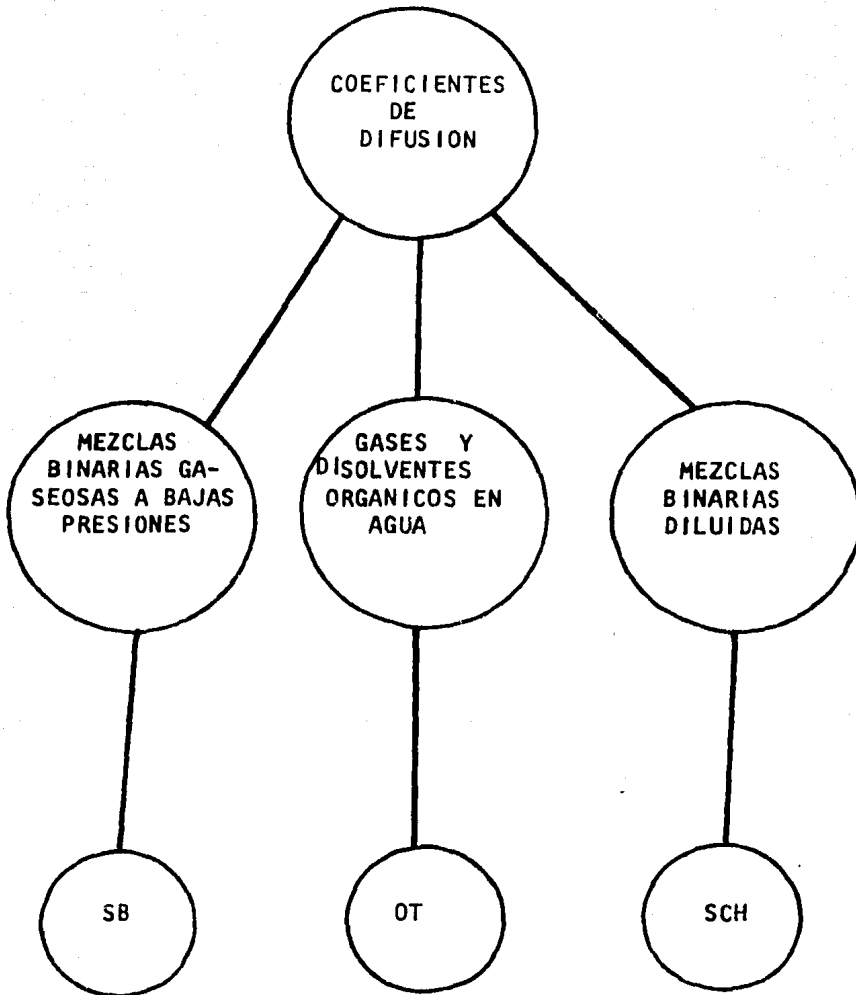


FIGURA 10. RUTINAS DE EVALUACION DE COEFICIENTES DE DIFUSION

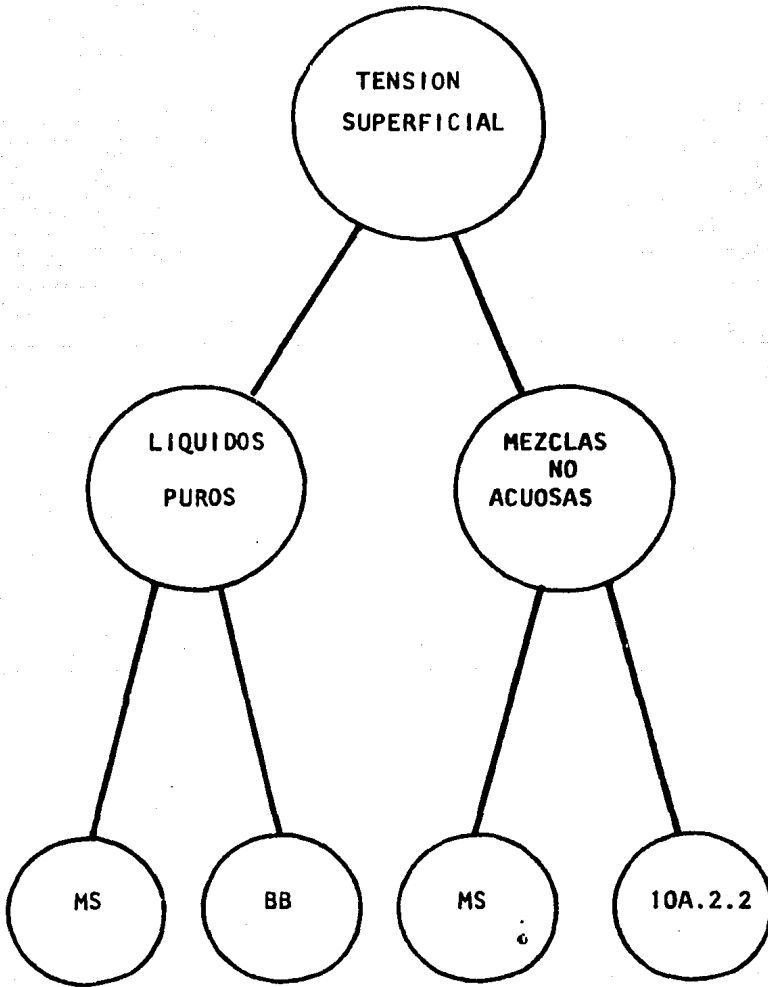


FIGURA 11. RUTINAS PARA LA EVALUACION DE TENSION SUPERFICIAL

- Punto de rocío * Temperatura especificada *
* Presión variable *
- Flash isotérmico simple * Presión y temperaturas especificadas *
* L/F variable *
- Flash isotérmico múltiple * Presión especificada *
* L/F y temperatura variables *
- Flash isotérmico múltiple * Temperatura especificada *
* L/F y presión variables *
- Flash isotérmico simple * Presión y L/F especificadas *
* Temperatura variable *
- Flash isotérmico simple * Temperatura y L/F especificadas *
* Presión variable *
- Flash adiabático simple * Presión y entalpía de alimentación especificadas *
* Temperatura variable *
- Flash adiabático simple * Temperatura y entalpía de alimentación especificadas *
* Presión variable *

Un diagrama general de estas opciones se da en la figura 12.

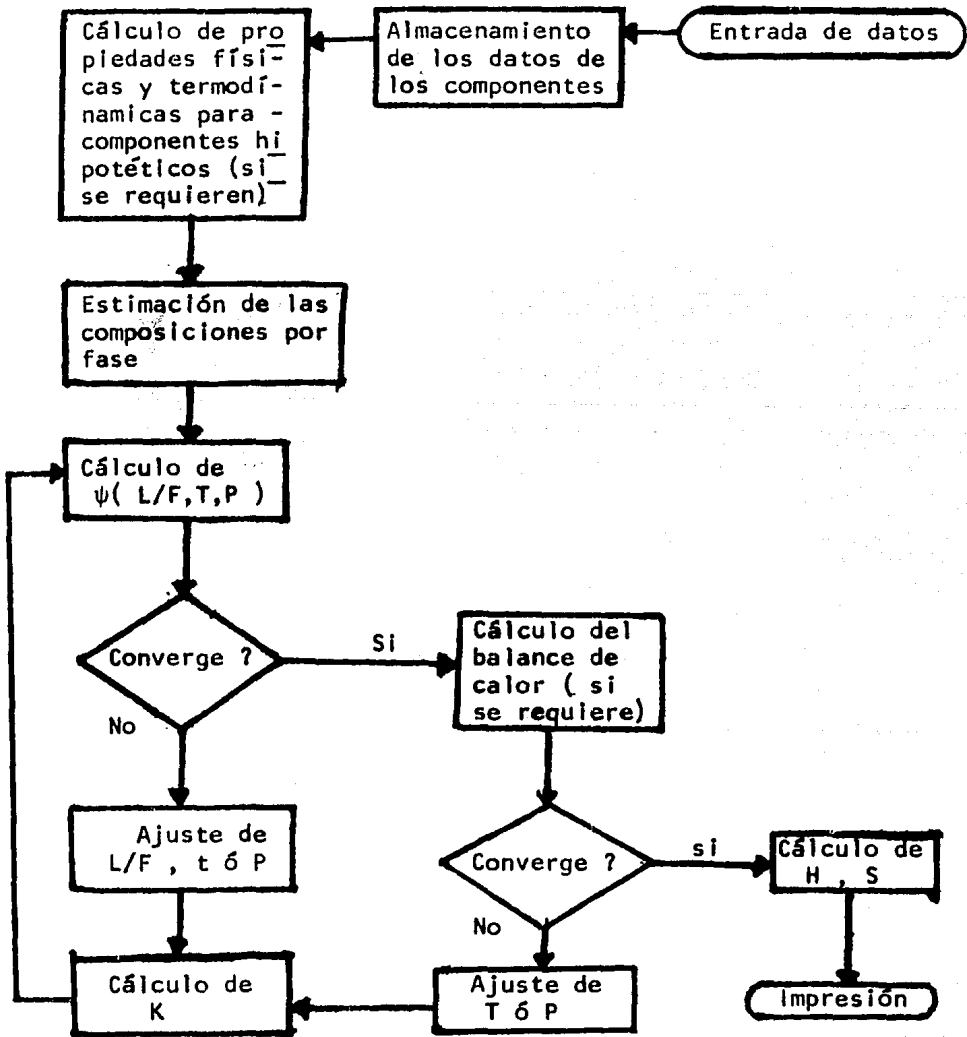


FIGURA 12. DIAGRAMA GENERAL DE CALCULO

6.- RESULTADOS

Debido a que en la mayoría de los procesos se encuentran presentes dos ó más compuestos, los resultados presentados aquí son para mezclas (binarias ó multicomponentes) y dado que muchas veces no se cuenta con valores experimentales, se han seleccionado sistemas para los cuales se tienen valores que se rán comparados con las estimaciones obtenidas por los diferentes métodos del paquete de evaluación de propiedades termodinámicas y de transporte.

En lo que respecta a las propiedades termodinámicas se analizan dos grupos: a) las ecuaciones de estado y b) los de los métodos de coeficientes de actividad. En el primero de ellos se comparan las ecuaciones de Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng y Robinson (PR) y Benedict-Webb-Rubin-Starling-Han (BWRSH), con valores experimentales, y debido a que la correlación de Chao-Seader modificada por Grayson y Stredd (CSGS) tiene su principal aplicación en sistemas de hidrocarburos también fue incluida en este grupo.

En la figura 13 se muestra el efecto de la presión en los coeficientes de distribución K_1 para una mezcla de hidrocarburos con la siguiente composición (Fracción Mol) :

NITROGENO	0.0054
METANO	0.7287

ETANO	0.0547
PROPANO	0.0302
N-BUTANO	0.0307
N-PENTANO	0.0689
N-HEXANO	0.0438
N-HEPTANO	0.0375

En esta figura se observan las ecuaciones de SRK, PR, BWRSH y la correlación de CSGS con los valores reportados por Gundersen (94).

La figura 14 muestra el efecto de la temperatura sobre los coeficientes de distribución K_i para la mezcla :

NITROGENO	0.0048
METANO	0.8064
CO ₂	0.0015
ETANO	0.0593
PROPANO	0.0298
N-PENTANO	0.0430
N-HEPTANO	0.0308
N-DECANO	0.0244

En esta figura también se utilizaron las ecuaciones SRK, PR y BWRSH y la correlación de CSGS y los datos reportados por Yarborough (342). Además de la importancia que representa la estimación de las K_i s en la industria petrolera, y los efectos de-

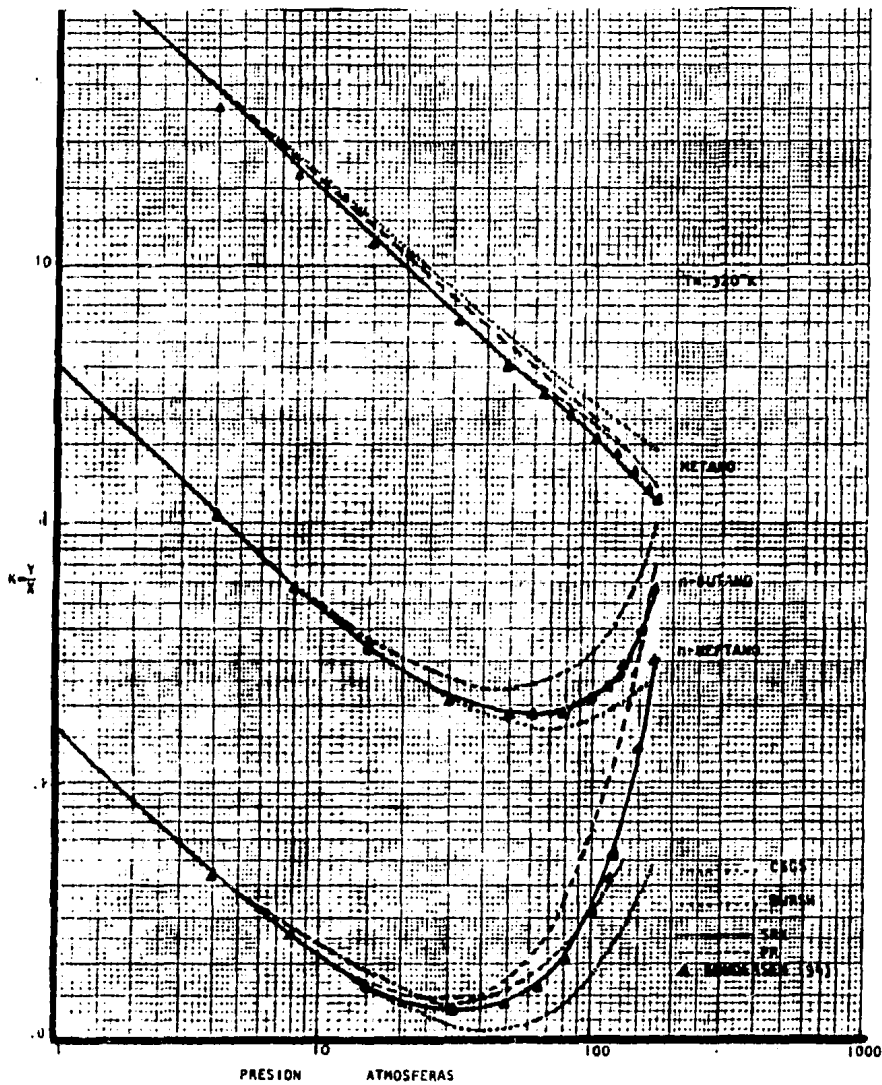


FIGURA 13 . EFECTO DE LA PRESION EN LOS COEFICIENTES DE DISTRIBUCION K_1

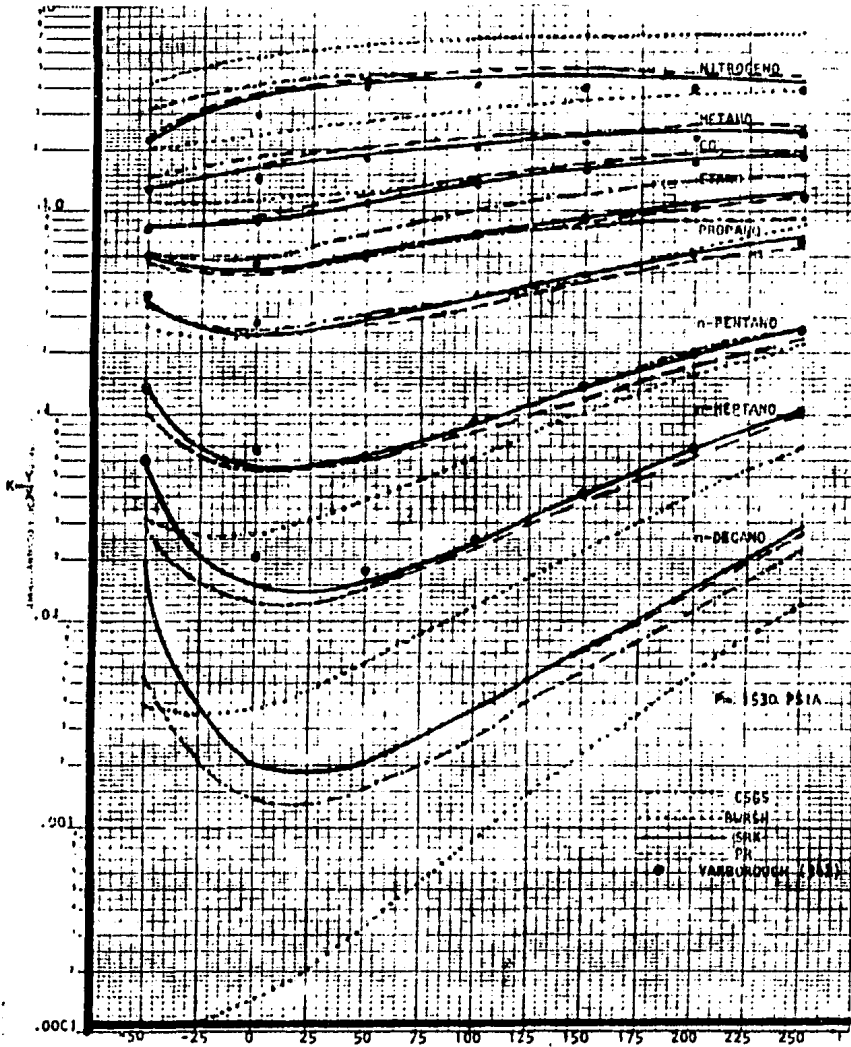


FIGURA 14. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LOS COEFICIENTES DE DISTRIBUCION K_i

la presión y temperatura en dichas estimaciones, vistas en las figuras anteriores, se puede predecir el comportamiento de las fases en función de los puntos de burbuja y de rocío. Esto se observa en la figura 15 para la mezcla :

NITROGENO	0.0200
METANO	0.8866
ETANO	0.0492
N-BUTANO	0.0098
N-PENTANO	0.0098

Para esta predicción se utilizaron las ecuaciones SRK, PR y BWRSH comparándose con los datos reportados por George (85).

En la figura 16 se presenta el problema de una planta de gas, que fué simulada con el programa SSI/100 (278), en donde se muestran dos tanques flash, y los resultados de las corrientes 1,....,5 son comparados con los obtenidos por el paquete desarrollado en este trabajo. Estas corrientes se muestran en la tabla 10 .

En el segundo grupo se comparan las estimaciones realizadas con los diferentes modelos de coeficientes de actividad; Margules, Van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC y UNIFAC. El sistema seleccionado para dicha comparación es el de metanol-agua cuyos valores experimentales son reportados por Gmehling (88). Con una presión de 1 atm la tabla 11 muestra los valores experimentales de X,Y y temperatura y las diferencias entre cada uno de -

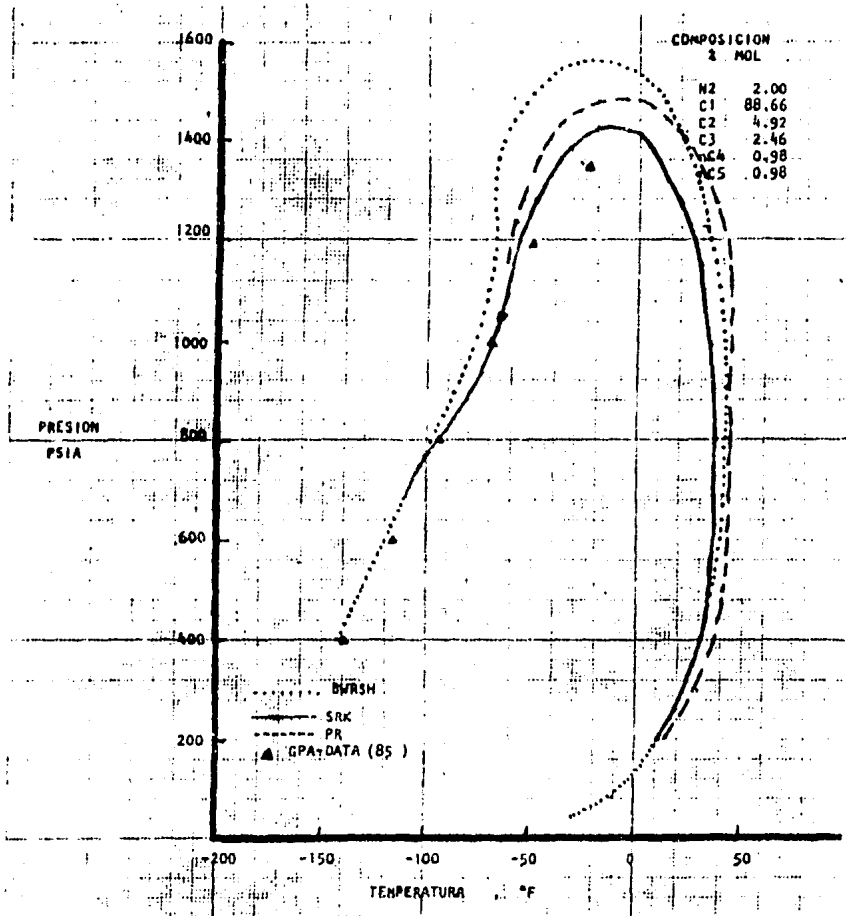
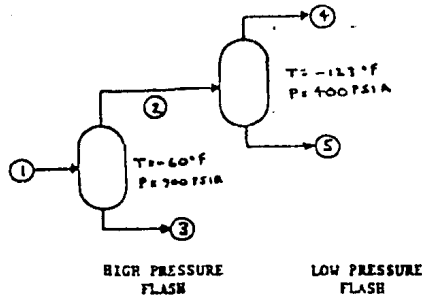


FIGURA 15. PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE FASES

Problem 1
2 Stage Flash



FEED COMP. MOLE %

- N₂ 1.0
- C₁ 93.9
- C₂ 3.1
- C₃ 1.1
- iC₄ 0.3
- nC₄ 0.2
- iC₅ 0.1
- nC₅ 0.1
- nC₆ 0.2
- T=70°F
- P=915 PSIA
- RATE=263518000

2 Stage Flash - Stream Component Molal Rates

1 SIMULATION SCIENCES, INC.		PROGRAM SSI/100.		PAGE		
PROJECT NGPA STUDY		SOLUTION		SSI		
PROBLEM EXPANDED		STREAM COMPONENT MOLAL RATES				
0	0	1	2	3	4	5
STREAM NO.	PHASE	VAPOR	VAPOR	LIQUID	VAPOR	LIQUID
1	NITROGEN	2635.180	2615.911	19.272	2596.151	29.77
2	METHANE	247443.402	242324.222	5119.284	229777.780	12750.4
3	ETHANE	2169.022	7294.262	729.427	4414.177	2993.2
4	PROPANE	2293.292	2242.105	650.228	454.390	1793.22
5	I-BUTANE	750.224	420.724	104.772	20.292	470.60
6	N-BUTANE	527.026	279.217	147.809	10.622	348.27
7	I-PENTANE	262.512	77.222	125.221	1.122	76.42
8	N-PENTANE	223.212	57.222	202.222	.722	56.22
9	HEXANE	527.026	47.222	479.222	.122	47.22
0	LB MOLE/DAY	262512.000	252220.224	7227.272	237074.421	12425.22
	TEMP. DEG F	70.000	-20.000	-20.000	-122.000	-122.00
	PRESSURE. PSIA	915.000	900.000	900.000	400.000	400.00

FIGURA 16 . EJEMPLO DE UNA PLANTA DE GAS , SIMULADO POR EL PROGRAMA SSI/100

TABLA 10 . RESULTADOS DEL EJEMPLO DE LA PLANTA DE GAS

CORRIENTE	1	2	3	4	5
FASE	VAPOR	VAPOR	LIQUIDO	VAPOR	LIQUIDO
<hr/>					
COMPONENTE					
1.- NITROGENO	2635.18	2616.72	18.47	2587.45	29.24
2.- METANO	247443.40	242550.37	4893.54	230488.79	12060.55
3.- ETANO	8169.06	7426.84	742.11	4325.87	3101.51
4.- PROPANO	2898.70	2201.35	697.22	362.02	1839.68
5.- I-BUTANO	790.55	463.83	326.66	21.22	442.69
6.- N-BUTANO	527.04	264.18	262.81	7.22	257.01
7.- I-PENTANO	263.52	81.74	181.74	0.55	81.20
8.- N-PENTANO	263.52	65.63	197.84	0.27	65.37
9.- N-HEXANO	527.04	53.26	473.68	0.03	53.24
TOTAL	263518.00	255723.93	7794.07	237793.42	17930.50

los modelos y los experimentales. Dichos resultados son para los modelos Margules, UNIQUAC y UNIFAC en la figura 17, Wilson y Van Laar en la figura 18 y NRTL en la 19.

Para las propiedades de transporte se tienen los siguientes problemas :

- Viscosidad .- Para mezclas de gases a bajas presiones son comparadas las correlaciones de Wilke y Brokaw con los datos reportados por Reid (249) para el sistema metano-propano, esto se puede ver en la figura 20 . Para mezclas de gases a altas presiones se comparan la correlación de Dean - Stiel y los valores obtenidos por Hanley (101) para un sistema multicomponente cuya mezcla es:

METANO	0.9150
ETANO	0.0180
PROPANO	0.0080
BUTANO	0.0060
NITROGENO	0.0050
OTROS	0.0030

El efecto de la presión sobre la viscosidad de esta mezcla se muestra en la figura 21 .

Para la viscosidad de mezclas líquidas se seleccionó al sistema tetracloruro de Carbono-benceno reportado por Brunet (30) y en la figura -

TABLA 11. VALORES EXPERIMENTALES Y CALCULADOS PARA EL SISTEMA METANOL-AGUA

SISTEMA : METANOL-AGUA

PRESION : 760 mm Hg

DATOS EXPERIMENTALES

T, °K	X ₁	Y ₁	MARGULES		VAN LAAR		WILSON		NRTL		UNIQUAC		UNIFAC	
			DIFT	DIFY	DIFT	DIFY	DIFT	DIFY	DIFT	DIFY	DIFT	DIFY	DIFT	DIFY
373.15	0.0	0.0												
360.85	0.1	0.4250	7.3960	0.1139	16.8980	0.1946	2.927	0.2300	12.129	0.0084	7.581	0.1109	7.530	0.1122
354.85	0.2	0.6020	5.6480	0.1376	12.8060	0.2103	-0.021	0.2439	10.120	0.0710	5.623	0.1417	5.540	0.1435
351.00	0.3	0.6920	4.5340	0.1311	10.8410	0.1722	-1.036	0.1988	8.204	0.1024	4.372	0.1378	4.270	0.1394
348.55	0.4	0.7520	4.0560	0.1190	10.3780	0.1257	-0.8860	0.1464	7.016	0.1182	3.849	0.1250	3.750	0.1260
348.35	0.5	0.7980	3.4100	0.1036	10.3200	0.0814	0.710	0.0983	5.814	0.1217	3.213	0.1073	3.130	0.1076
344.35	0.6	0.8380	2.7190	0.0862	10.6700	0.0441	-0.534	0.0587	4.667	0.1151	2.555	0.0872	2.480	0.0869
342.55	0.7	0.8780	2.0700	0.0688	11.5550	0.0177	-0.330	0.0308	3.597	0.1015	1.945	0.0678	1.890	0.0671
340.85	0.8	0.9150	1.4040	0.0461	13.0460	-0.0019	-0.174	0.0094	2.493	0.0577	1.320	0.0443	1.280	0.0434
339.15	0.9	0.9600	0.6410	0.0277	15.4220	-0.0039	-0.141	0.0039	1.231	0.0669	0.598	0.0263	1.000	0.0257
337.75	1.0	1.0000												

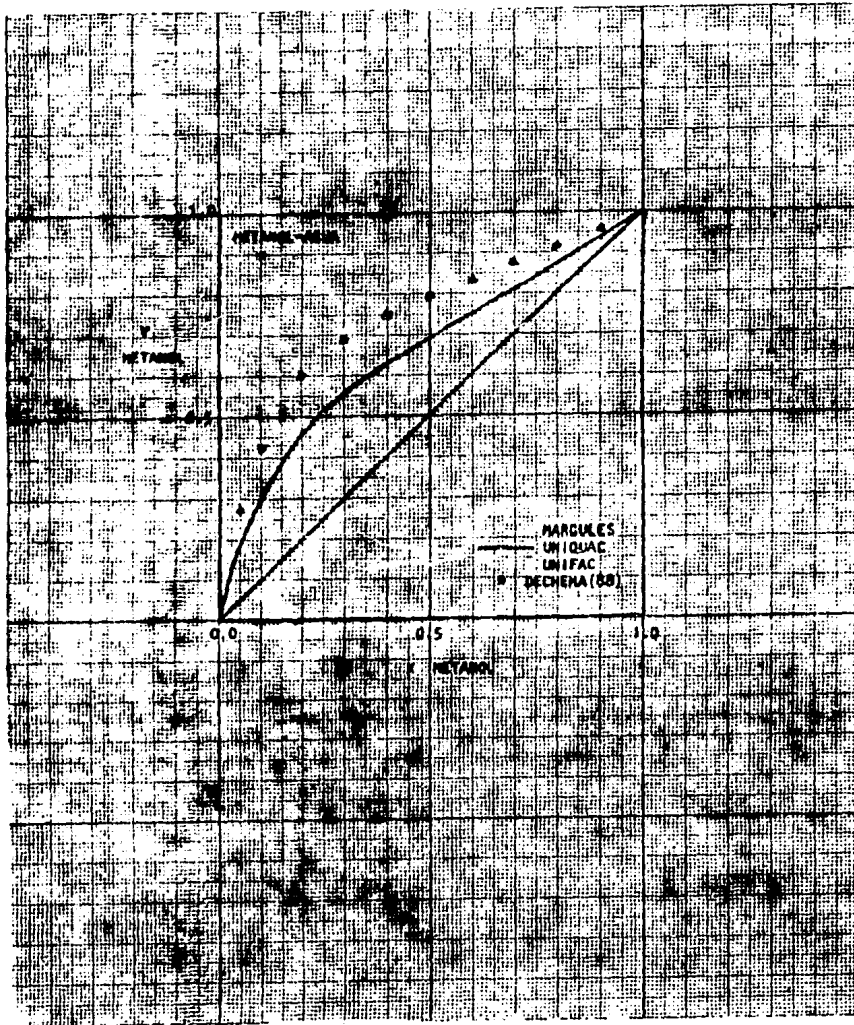


FIGURA 17. PREDICCIÓN DEL EQUILIBRIO PARA LOS MODELOS MARGULES, UNIFAC y UNIFAC

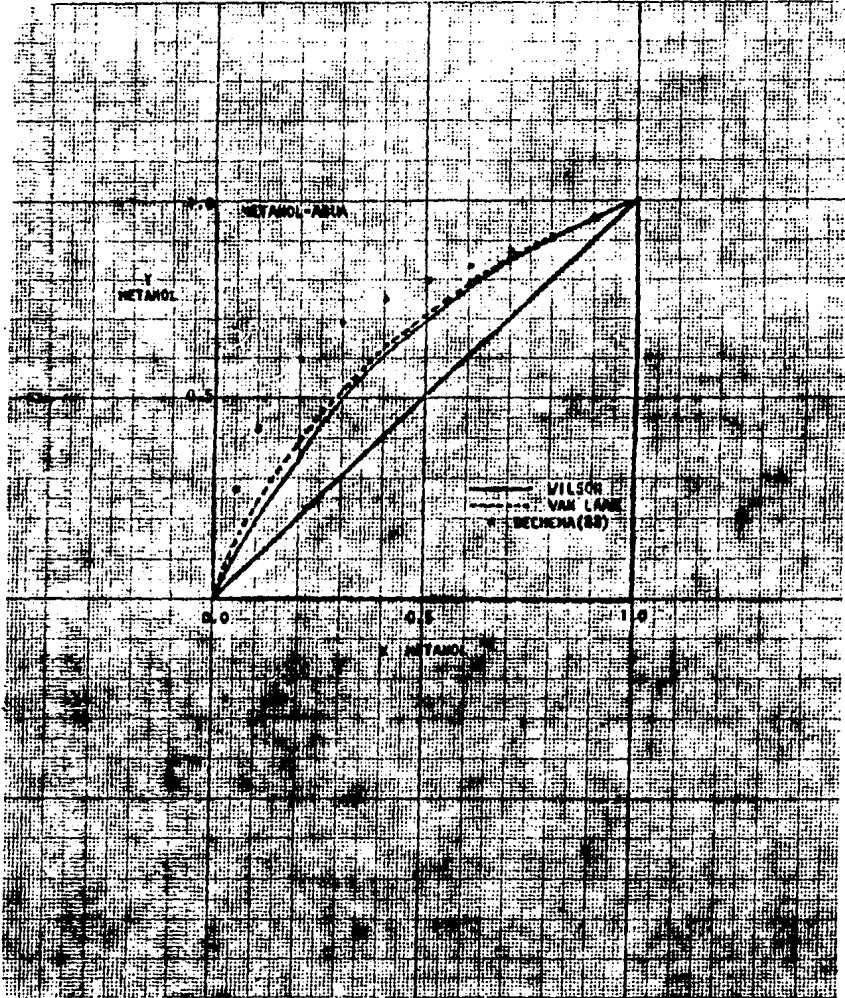


FIGURA 18. PREDICCIÓN DEL EQUILIBRIO PARA LOS MODELOS WILSON Y VAN LAAR

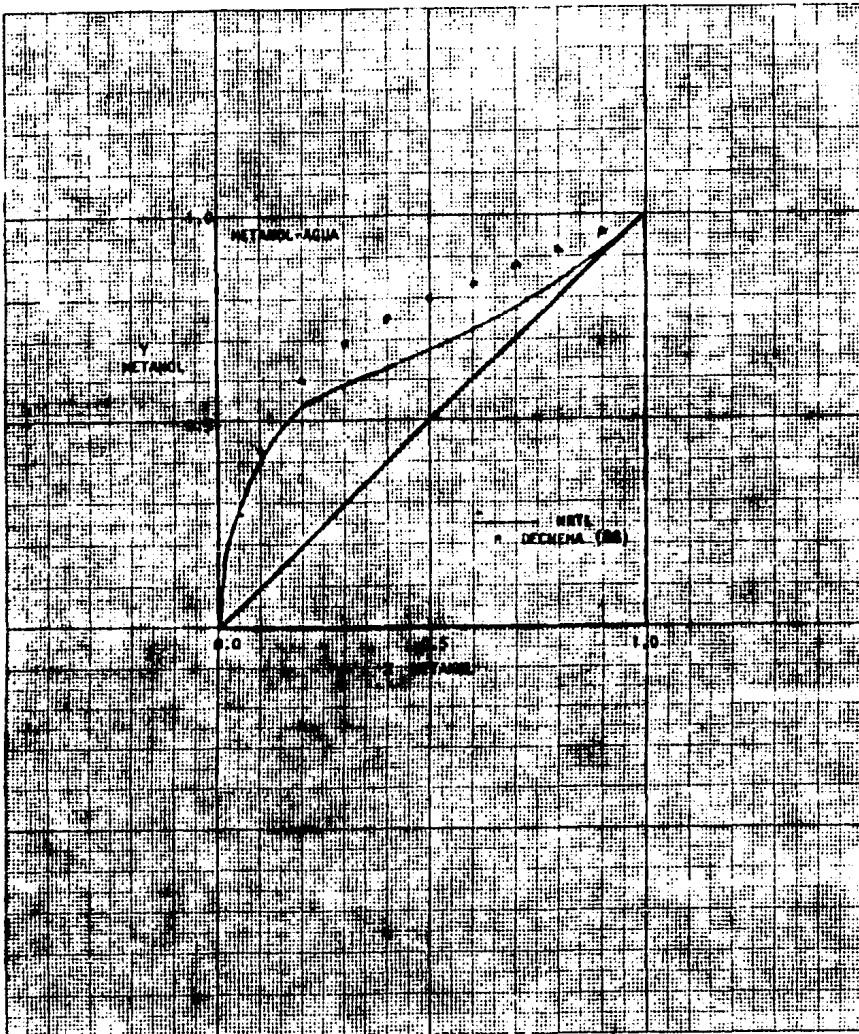


FIGURA 19. PREDICCIÓN DEL EQUILIBRIO PARA EL MODELO NRTL

22 se puede ver la diferencia entre los valores experimentales y los métodos de Gambill y 11A.

3.1

- **Conductividad.-** El sistema cloroformo-éter reportado por Reid -
Térmica (249) se comparó con el modelo de Lindsay y -
Bromley para mezclas gaseosas a bajas presiones y se muestra en la figura 23 . Para mezclas-gaseosas a presiones altas se muestran en la fi
gura 24 el modelo de Stiel-Thodos y los valo -
res reportados por Rosenbaum (303). Para -
mezclas de líquidos se tienen los métodos de Fi-
lippov y 12A.2.1 y los valores experimentales -
reportados por Reid (249) para el sistema me-
tanol-acetona y cuya figura es la 25 .
- **Coeficientes.-** Los coeficientes de difusión de gases y disolven
de tes orgánicos en agua por el método de Othmer y
Difusión Thakar y los datos obtenidos por Byres (34) -
para el sistema agua-etilén glicol se grafica -
ron en la figura 26 .
El método de Slattery y Bird y los valores expe
rimentales reportados por Mason (157) para el
cálculo de los coeficientes de difusión de mez-
clas binarias gaseosas a bajas presiones del -
sistema hidrógeno-amoniaco se encuentran repre-

sentados en la figura 27 .

El método de Scheibel para la estimación de coeficientes de difusión de mezclas binarias diluídas se compara con los valores reportados por Sani (257) para el sistema benceno-cloroformo en la figura 28 .

- Tensión Superficial .- La tensión superficial del sistema metano-propa-
no reportado por Weinang (340) se compara en la tabla 12 con el método de Macleod-Sugden para mezclas no-acuosas.

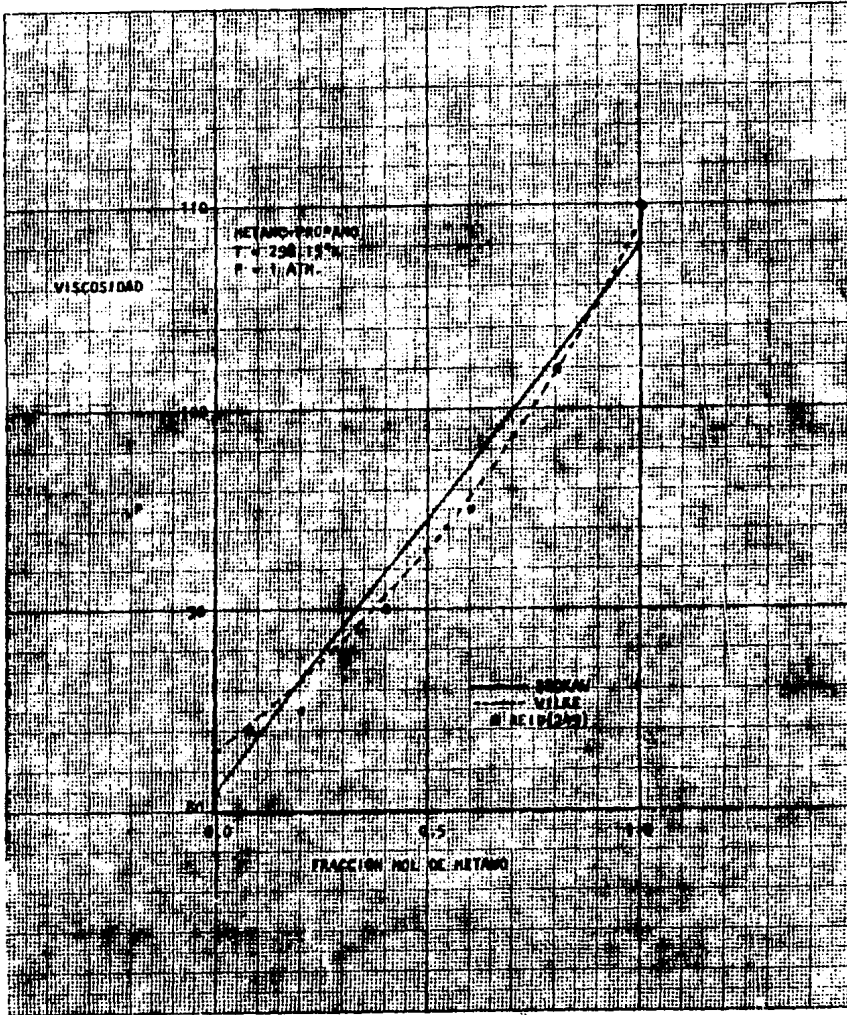


FIGURA 20 . PREDICION DE LA VISCOSIDAD PARA MEZCLAS GASEOSAS A BAJAS PRESIONES

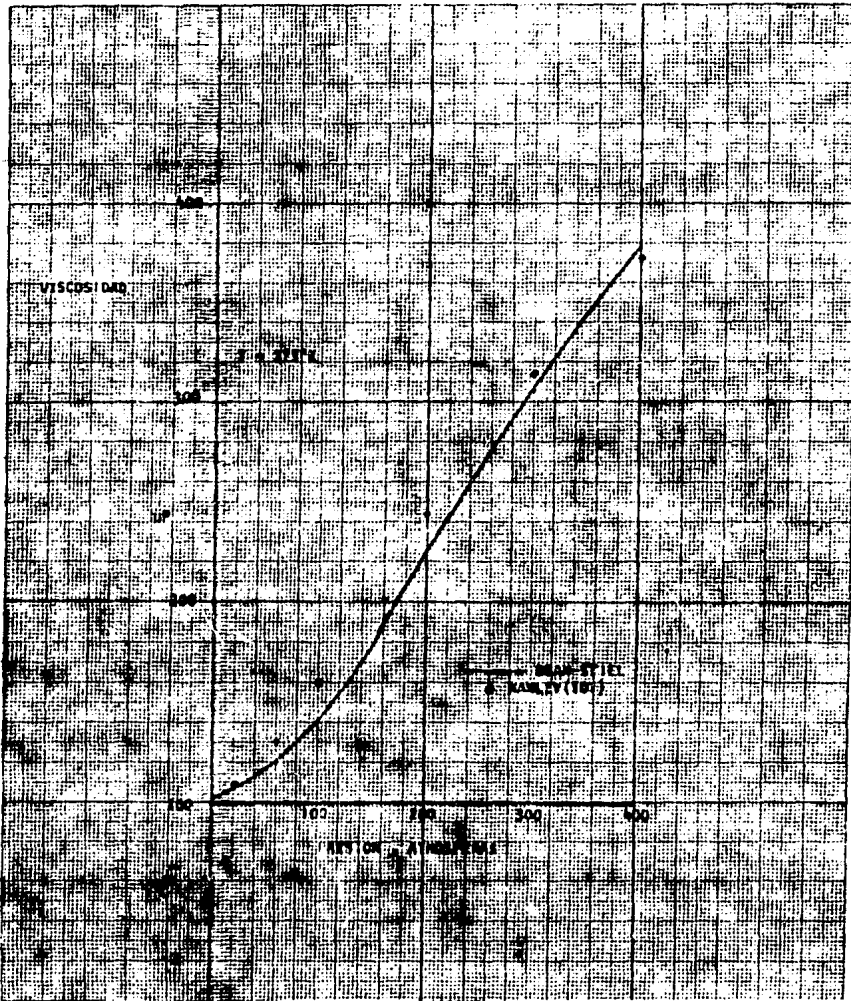


FIGURA 21. EFECTO DE LA PRESION SOBRE LA VISCOSIDAD DE MEZCLAS GASEOSAS

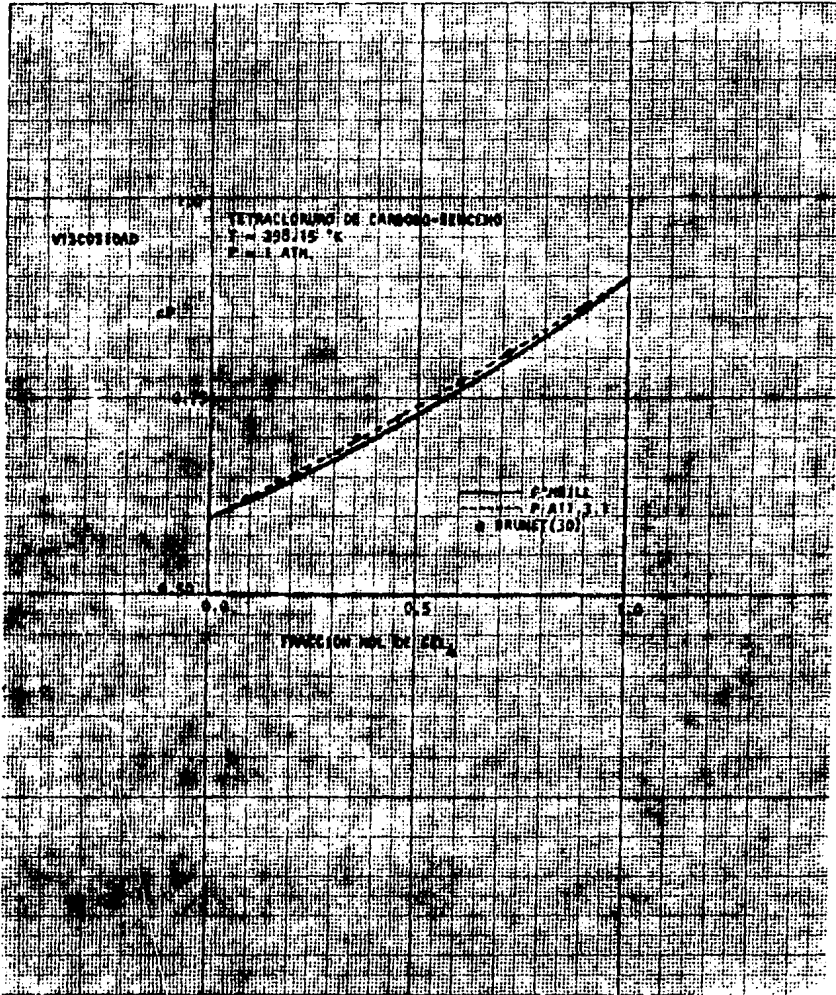


FIGURA 22. PREDICCIÓN DE LA VISCOSIDAD PARA MEZCLAS DE LIQUIDOS

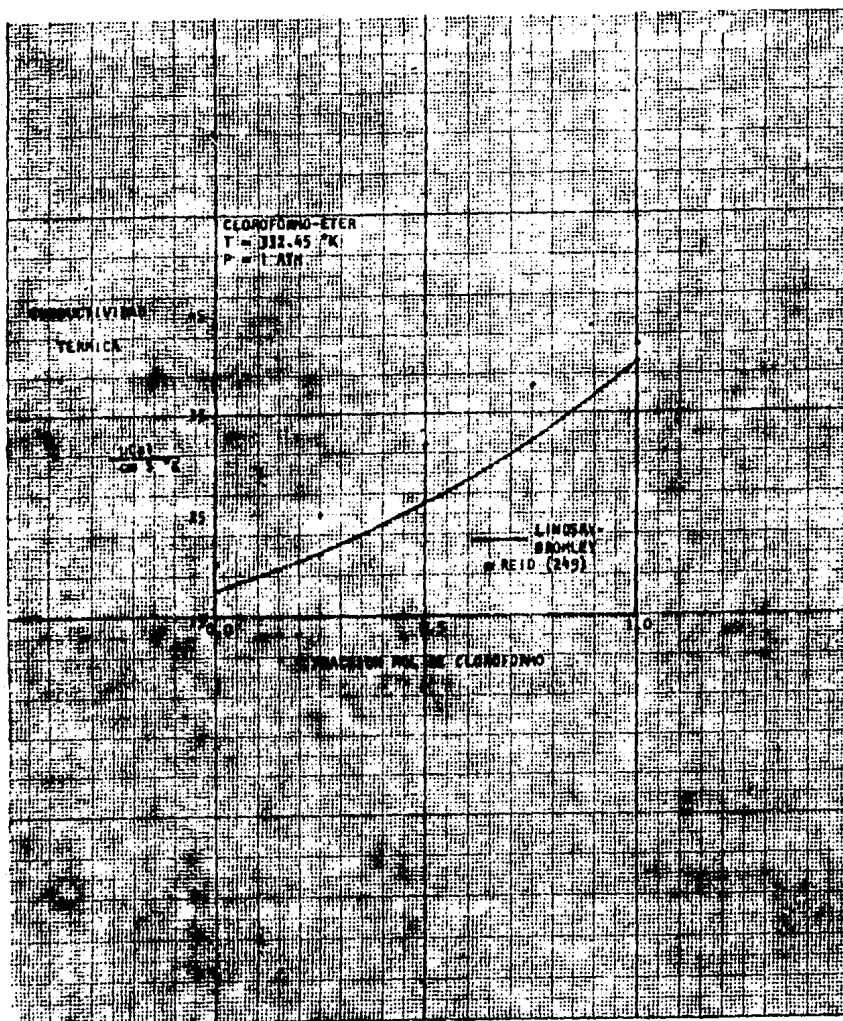


FIGURA 23. PREDICION DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA PARA MEZCLAS GASEOSAS A BAJAS PRESIONES

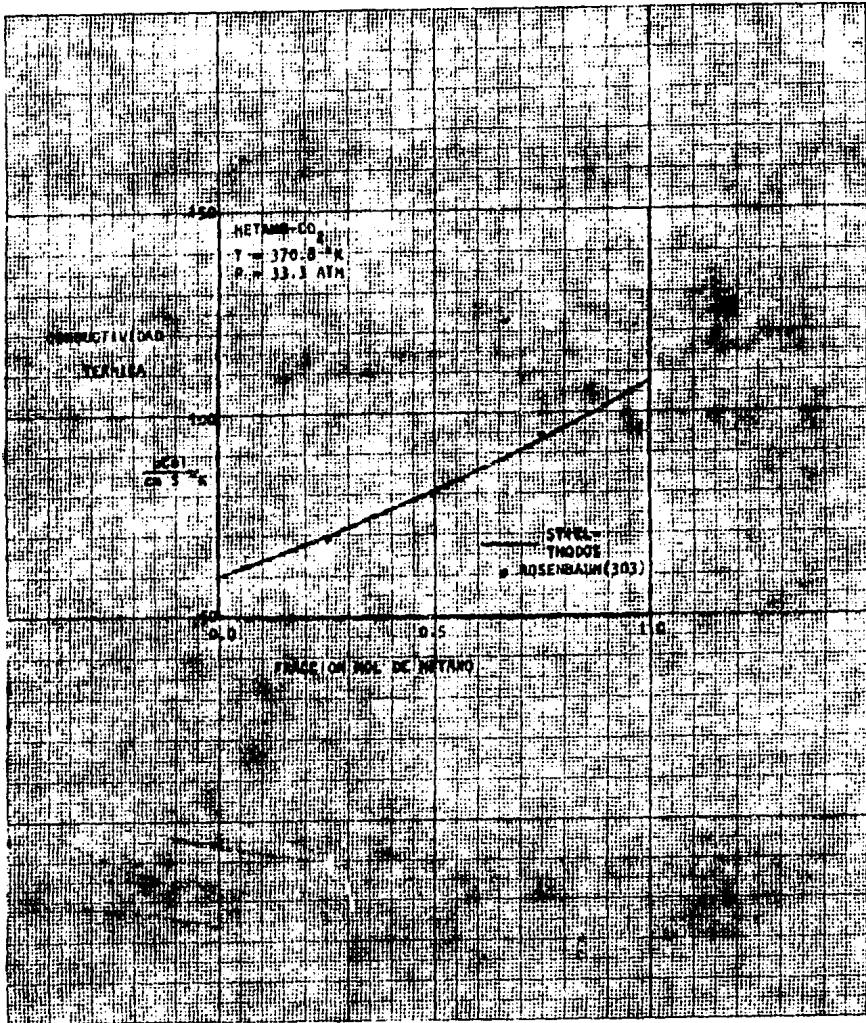


FIGURA 24. EFECTO DE LA PRESION SOBRE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA DE MEZCLAS GASEOSAS

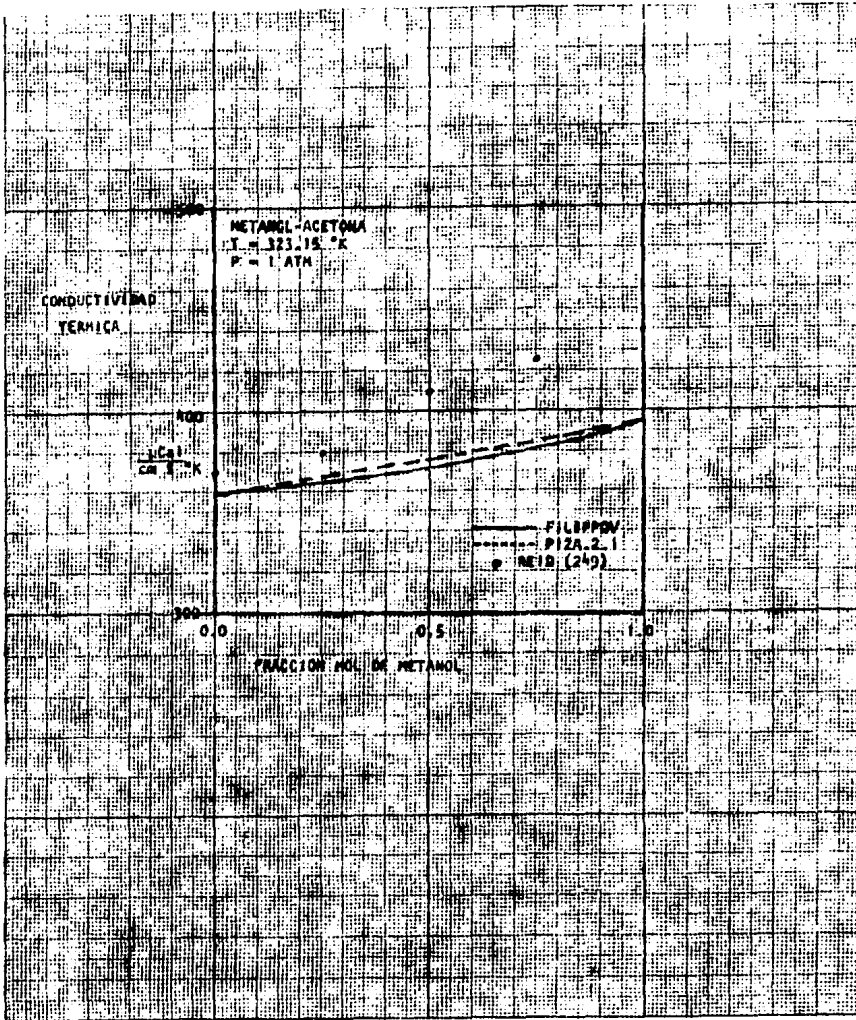


FIGURA 25. CONDUCTIVIDAD TERMICA DE MEZCLAS DE LIQUIDOS

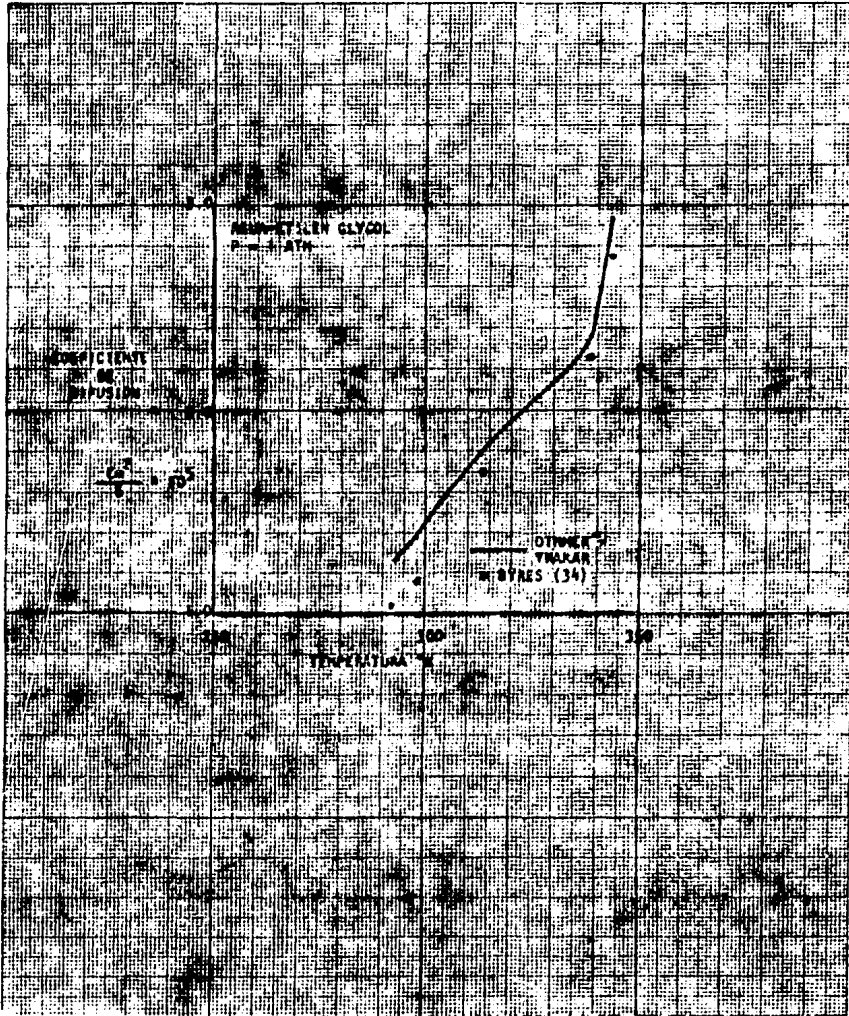


FIGURA 26. PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE GASES Y SOLVENTES ORGANICOS EN AGUA

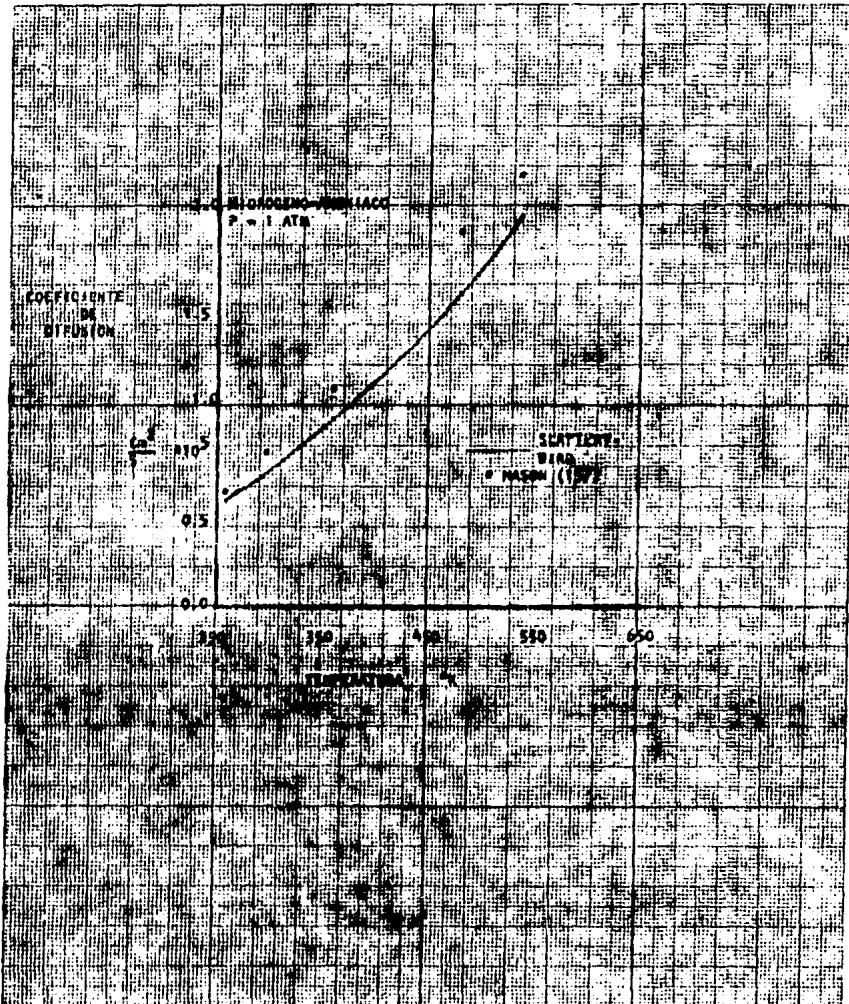


FIGURA 27. PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE MEZCLAS GASEOSAS BINARIAS A BAJAS PRESIONES

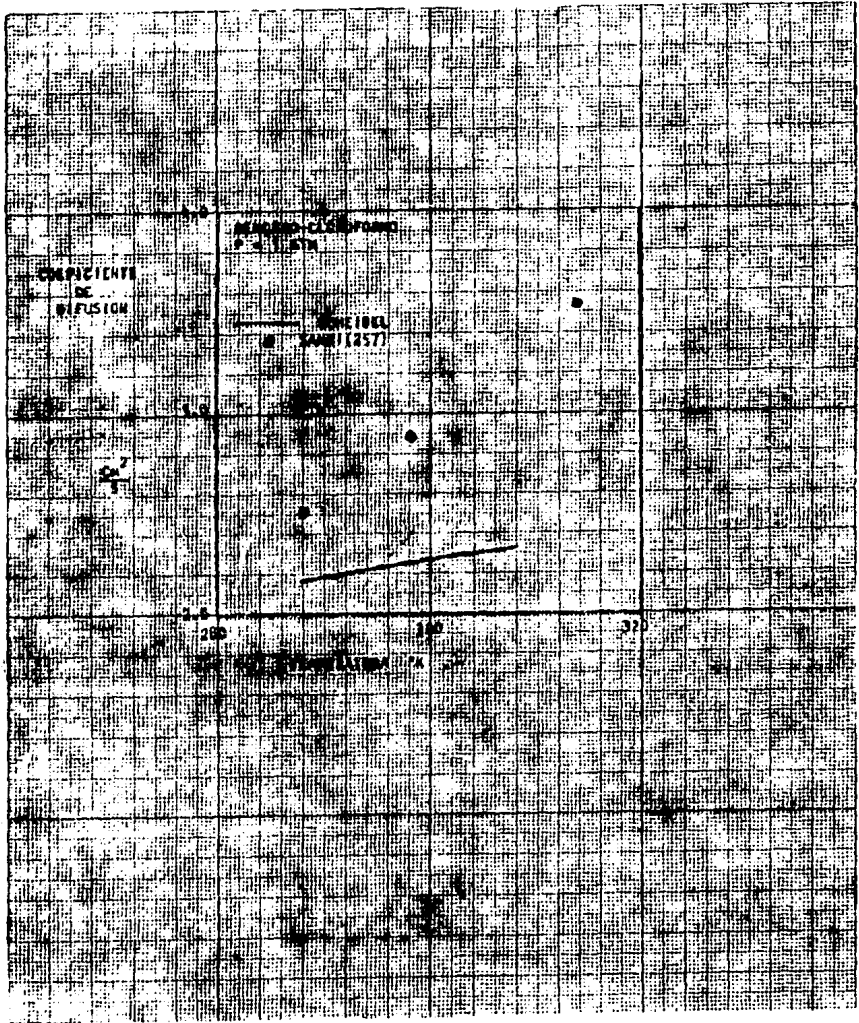


FIGURA 28. PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSION DE MEZCLAS BINARIAS DILUIDAS

TABLA 12 RESULTADOS DE TENSION SUPERFICIAL PARA EL SISTEMA METANO-PROPANO

TEMPERATURA °K	PRESION ATM	FRACCION MOL DE METANO		σ_{exp} (340) Dinas/ cm	σ_{calc} Dinas/cm
		X_1	Y_1		
283.15	85.6	0.450	0.783	0.50	0.6158
	75.4	0.418	0.788	0.98	0.9793
	62.3	0.327	0.787	2.04	2.1745
	52.5	0.266	0.776	2.97	3.2057
	39.6	0.183	0.736	4.46	4.8611
	13.4	0.122	0.659	6.19	6.5944

7.- CONCLUSIONES

Dada la necesidad de contar con valores de propiedades Termodinámicas y de transporte en el diseño y desarrollo de procesos se ha desarrollado el presente trabajo que evalúa dichas propiedades.

Este paquete cuenta con diferentes opciones y rutas de cálculo que el usuario deberá seleccionar de acuerdo a las necesidades de precisión de los resultados ó de las limitaciones de los modelos, las primeras se pueden seleccionar de acuerdo a los resultados reportados y las limitaciones de los modelos ya han sido mencionadas cuando fueron referidos, exceptuando los rangos de presión y temperatura a que están sujetas las ecuaciones de estado y que son las siguientes :

Ecuación	Temperatura, K	Presión, ATM
SRK	111.11 - 588.89	1 - 340
PR	111.11 - 588.89	1 - 340
BWRSH	111.11 - 422.22	1 - 204
LKPKP	111.11 - 422.22	1 - 170

De acuerdo a los resultados obtenidos y al extenso uso que se le ha dado, la ecuación de Soave-Redlich-Kwong es probablemente la mejor ecuación de estado para cálculos de equilibrio líqui

do-vapor, siguiéndole la ecuación de Peng-Robinson, las ecuaciones multiparamétricas como la Benedict-Webb-Rubin-Starling-Han y la Lee-Kesler-Plocker-Knapp-Prausnitz presentan algunos inconvenientes, aunque el principal desde el punto de vista computacional, es que, aún no siendo ecuaciones que requieran procesos iterativos de convergencia, utilizan un poco más tiempo de cómputo.

Un punto de particular importancia es el problema que representa resolver las ecuaciones cúbicas (SRK y PR) , ya que tradicionalmente se resuelven con técnicas numéricas como lo es el Newton-Raphson, Raichmond, Gundersen, etc, (94).

En este trabajo se utilizaron varias técnicas numéricas, pero el método de Newton-Raphson presenta menos divergencia que otros, aunque tiene un inconveniente, cuando el sistema se encuentra a altas presiones se requiere de un gran número de iteraciones para alcanzar la convergencia. Este problema puede ser resuelto utilizando técnicas analíticas como lo es el método de Cardan el cual resuelve la ecuación cúbica de una manera más rápida , disminuyendo el tiempo de cómputo. Por esta razón se recomienda el uso del método de Cardan.

En cuanto a los modelos de coeficientes de actividad, los que más frecuentemente se utilizan son UNQUAC, UNIFAC y ASOG , aún cuando para muchos casos es útil el uso de otros modelos, contando con las propias limitaciones de cada uno de ellos.

Aún queda mucho trabajo por desarrollar, y parte de éste

consistirá en terminar la implementación de la ecuación LKPKP y el modelo ASOG, así como el continuar dando más opciones de cálculo para el paquete de propiedades físicas y de transporte y deberá trabajarse en diferentes métodos para la evaluación de propiedades críticas de mezclas multicomponentes, como lo son los que utilizan ecuaciones de estado (190,262), u otro tipo de análisis de la región crítica (107); como uno de los renglones más importantes que debe mencionarse es el que se refiere a un programa compacto que ocupe lo menos posible de memoria de computadora, por lo que se deben aplicar las estructuras Plex (66,265) a este sistema.

El sistema desarrollado es la base de un paquete que debe ser implementado para tener una mayor eficiencia cuando sea integrado a un simulador de procesos y se recomienda el desarrollo de rutinas en las áreas del equilibrio Líquido-Líquido-Vapor, Sólido-Líquido-Vapor y sistemas de electrolitos.

8.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- ABBOT M.M.
Measurement of Vapor-Liquid Equilibrium
En: STROVICK T.S., SANDLER S.I.
"Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry"
American Chemical Society Symposium Series 60
U.S.A. 1977
- 2.- ABBOT M.M.
Cubic Equations of State : An Interpretative Review
En: CHAO K.C., ROBINSON R.L.
"Equations of State in Engineering and Research"
Advances in Chemistry Series 182
U.S.A. 1979
- 3.- AKGERHAN A., GAINER J.L.
Predicting Gas-Liquid Diffusivities
J.Chem.Eng.Data 17, (3), 372, (1972)
- 4.- ADLER S.B., OSKARDESH H., SCHREINER W.C.
These Equations Predict Equilibria
Hydrocarbon Processing 47, (4), 145, (1968)
- 5.- ADLER S.B., SPENCER C.F., OSKARDESH H., KUO C.M.
Industrial Uses of Equations of State: A State of the Art-Review
En: STROVICK T.S., SANDLER S.I.
"Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry"
American Chemical Society Symposium Series 60
- 6.- ADLER S.B., YOUNG D.A., MARK M.A.
Studies in Molecular Dynamics X. Corrections to the Augmented Van der Waals Theory for the Square Well Fluid
J.Chem.Phys. 56, (6), 3013, (1972)
- 7.- ANDERSON J.L.
Prediction of the Concentration Dependence of Macromolecular Diffusion Coefficients
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 12, (4), 488, (1973)
- 8.- ASPEN-Computer Aided Industrial Process Design-The ASPEN - PROJECT
MIT-2295T9-13
U.S.A. 1980

- 9.- BABB S.E., SCOTT G.J.
Rough Viscosities to 10000 Bars
J.Chem.Phys. 40, (12), 3666, (1964)
- 10.- BAE J.H., REED T.M., III
Viscosity and Diffusion Coefficients of Polar Gas Mixtures
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 10, (1), 36, (1971)
- 11.- BALZHISER R.E., SAMUELS M.R., ELIASSEN J.D.
Termodinámica Química para Ingenieros
Prentice-Hall International
España 1974
- 12.- BARKER J.A., FOCK W., SMITH F.
Calculation of Gas Transport Properties and the Interac- -
tion of Argon Atoms
Phys.Fluids 7, 897, (1964)
- 13.- BARNES F.J., FLORES J.L.
Evaluación de Diversas Modificaciones a la Ecuación de Red-
lich-Kwong
IMIQ , (), 30, (1977)
- 14.- BAZUA E.R.
Cubic Equation of State for Mixtures Containing Polar Com-
pounds
En: NEWMAN S.A,
"Chemical Engineering Thermodynamics"
Ann Arbor Science Publishers
U.S.A. 1982
- 15.- BEARMAN R.J.
On the Molecular Bases of Some Current Theories of Diffu- -
sion
J.Phys.Chem. 65, 1961, (1961)
- 16.- BENDER E.
An Equation of State for Predicting Vapour-Liquid Equili- -
bria of System N_2 -Ar- O_2
Cryogenics 13, (1), 11, (1973)
- 17.- BENEDICT M., WEBB G.B., RUBIN L.C.
An Empirical Equation for Thermodynamics Properties of -
Light Hydrocarbons and Their Mixtures
Chem.Eng.Progress 47, (9), 449, (1951)

- 18.- BERGMAN D.F.
Predicting the Phase Behavior of Natural Gas in Pipelines
Ph.D. Thesis
University of Michigan 1976
- 19.- BERRY U., KOELLER R.C.
Diffusion in Compressed Binary Gaseous Systems
AIChE J. 6, (2), 274, (1960)
- 20.- BIRD R.B., STEWART W.E., LIGHTFOOT E.N.
Transport Phenomena
Wiley Sons
U.S.A.
- 21.- BISHNOI P.R., ROBINSON D.B.
New Mixing Rules for the BWR Parameters to Predict Mixtures Properties
Can.J.Chem.Eng. 50, (1), 101, (1972)
- 22.- BONDI M.
What Thermophysical and Other Physical Properties Data are Needed ?
Chem.Eng.Progress 75, (4), 70, (1979)
- 23.- BRELVI S.W.
Simple Correlations for Unique Structure Parameters
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 21, (3), 367, (1982)
- 24.- BROCK J.R., BIRD R.B.
Surface Tension and Principle of Correspondence States
AIChE J. 1, (2), 174, (1955)
- 25.- BROKAW R.S.
Estimating Thermal Conductivities for Non Polar Gas Mixtures
Ind.Eng.Chem. 47, (11), 2398, (1955)
- 26.- BROKAW R.S.
Predicting Transport Properties of Dilute Gases
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 8, (2), 240, (1969)
- 27.- BROKAW R.S., O'NEAL C.
Relation Between Thermal Conductivity and Viscosity for -
Some Non-Polar Gases
Phys.Fluids 5, (5), 567, (1962)

- 28.- BROMLEY L.A., WILKE C.R.
Viscosity Behavior of Gases
Ind.Eng.Chem. 43, (7), 1641, (1951)
- 29.- BRULE M.R., LEE L.L., STARLING K.E.
Predicting Thermodynamic Properties for Fossil-Fuel Chemicals
Chem.Eng. 86, (22), 155, (1979)
- 30.- BRUNET J., DOAN M.H.
Transport Properties of Simple Non Polar Binary Liquid Mixtures
Can.J.Chem.Eng. 48, (8), 441, (1970)
- 31.- BURCH S.C.
Theories of Liquid Viscosity
Chem.Rev. 62, (6), 513, (1962)
- 32.- BUCHARD J.K., TOOR H.L.
Diffusion in An Ideal Mixture of Three, Completely Miscible Non-Electrolytic Liquids. Toluene, Chlorobenzene, Bromobenzene
J.Phys.Chem. 66, (10), 2015, (1962)
- 33.- BURGER D.H.
The Development and Use of a Computer File & Oil Reservoir Fluid Property Data
M.Eng. Thesis
University of Calgary 1976
- 34.- BYRES C.H., KING C.J.
Liquid Diffusivities in the Glycol-Water System
J.Phys.Chem. 70, (8), 2499, (1966)
- 35.- CARMAN P.C.
Self-Diffusion and Interdiffusion in Complex Forming Binary Systems
J.Phys.Chem. 71, (8), 2565, (1967)
- 36.- CARMAN P.C.
Transition State Theory for Diffusion Coefficients in Multicomponent Liquids
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 12, (4), 492, (1973)
- 37.- CARNAHAN N.F., STARLING K.E.
Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres
J.Chem.Phys. 51, (2), 635, (1969)

- 38.- CARNAHAN N.F., VADOVIC C.J.
Predict Gas Viscosity of Alkanes
Hydrocarbon Processing 49, (5), 159, (1970)
- 39.- CAVETT R.H.
Physical Data for Distillation Calculations: Vapor-Liquid-Equilibria
API Division of Refining 42, 351, (1962)
- 40.- COMINGS E.W., GILMORE T.F.
Thermal Conductivity of Binary Mixtures of CO₂, N₂, and Ethane at High Pressures: Comparison with Correspondence and Theory
AIChE J. 12, (6), 1172, (1966)
- 41.- COMINGS E.W., HAHN T.F., PETERSON J.N.
Thermal Conductivity of Mixtures of Argon-Helium, Argon-Nitrogen and Argon-Neon
AIChE J. 17, (2), 289, (1971)
- 42.- CONCEPT-Chemical Process Simulation & Design-User's Manual
AAA Technology and Specialties Co.
U.S.A. 1982
- 43.- CULLINAN H.T.
Analysis of the Flux Equations of Multicomponent Diffusion
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 4, (1), 133, (1965)
- 44.- CULLINAN H.T.
Predictive Theory for Multicomponent Diffusion Coefficients
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 6, (1), 72, (1967)
- 45.- CULLINAN H.T.
A Principle of Equivalent States for Transport Properties of Multicomponent Liquid Systems
Can.J.Chem.Eng. 49, (5), 632, (1971)
- 46.- CULLINAN H.T., CUSICK M.R.
Predictive Theory for Diffusion in Mixed Solvents
AIChE J. 13 (6), 1171, (1967)
- 47.- CULLINAN H.T., LEFFLER J.
Variation of Liquid Diffusion Coefficients With Composition Dilute Ternary Systems
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 9, (1), 88, (1970)

- 48.- CULLINAN H.T., LEFFLER J.
Variation of Liquid Diffusion Coefficients with Composition Binary Systems
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 9, (1), 84, (1970)
- 49.- CULLINAN H.T., LENCZYK J.P.
Determination of the Thermodynamic Contribution to the Diffusion Coefficient Matrix of a Ternary Liquid System
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 10, (4), 600, (1971)
- 50.- CHAO K.C., SEADER J.D.
A General Correlation of Vapor-Liquid Equilibria in Hydrocarbon Mixtures
AIChE J. 7, (4), 598, (1961)
- 51.- CHILDS G.E., HANLEY J.M.
Applicability of Dilute Gas Transport Property Table of Real Gases
Cryogenics 8, (2), 94, (1968)
- 52.- DAUBERT T.E.
Phase Equilibria from Equations of State
Ed: STROVICK T.S., SANDLER S.I.
"Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry"
American Chemical Society Symposium Series 60
U.S.A. 1977
- 53.- DAWSON R., KHOURY F., KOBAYASHI R.
Self-Diffusion Measurements in Methane By Pulsed Nuclear - Magnetic Resonance
AIChE J. 16, (5), 725, (1970)
- 54.- DERR E.L., DEAL C.H.
Analytical Solution Of Groups, Correlation of Activity Coefficients Through Structural Group Parameters
I.Chem.Eng.Symposium Series 32
Englang 1969
- 55.- DE SANTIS R., GIRONI F., MARRELI L.
Vapor-Liquid Equilibrium from a Hard-Sphere Equation of State
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 15, (3), 183, (1976)
- 56.- DESIGN 2000-Guide to Solving Process Engineering Problems - by Simulation
CHEMSHARE Process Simulation
U.S.A. 1983

- 57.- DJORDJEVIC B.D., MIHAJLOV A.N., TASIC A.T.
Correlation of Second Virial Coefficients of Polar Gases by
Redlich-Kwong Equation of State
AIChE J. 26, (5), 858, (1980)
- 58.- DULLIEN F.A.L., SHERMILT L.W.
Activity Based Diffusion Coefficients for Liquid Solutions
Nature 190, (4775), 526, (1961)
- 59.- DURAN J.L., KALIAGUINE S.
Application de l' Equation de Wilson 2'L' Estimation des -
Enthalpies de Me'Lange
Can.J.Chem.Eng. 49, (4), 278, (1971)
- 60.- ECKERMAN R.
A Physical Property Data Bank for Chemical Engineering
Int.Chem.Eng. 23, (1), 1, (1983)
- 61.- EDMISTER W.C.
Applied Hydrocarbon Thermodynamics
Gulf Publishing
U.S.A. 1961
- 62.- EDMISTER W.C., BOOTH S.H., HORNEY R.E.
Process Simulation for Mixtures of Hydrocarbons, Petroleum
and Associated Gases, in Coexisting Vapor and Liquid Sys-
tems
Ed: SQUIRES R.G., REKLAITIS G.V.
"Computer Applications to Chemical Engineering"
American Chemical Society Symposium Series 124
U.S.A. 1980
- 63.- ELY J.F., HANLEY J.M.
Prediction of Transport Properties 1.- Viscosity of Fluids
and Mixtures
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 20, (4), 323, (1981)
- 64.- ELY J.F., HANLEY J.M.
Prediction of Transport Properties 2.- Thermal Conductivity
of Pure Fluids and Mixtures
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 22, (1), 90, (1983)
- 65.- EVANS H.B., CLEVER H.L.
Surface Tensions of Binary Mixtures of Isooctane with Ben-
zene, Cyclohexane and n-Dodecane at 30°
J,Phys.Chem. 68, (12), 3433, (1964)

- 66.- EVANS L.B.,SEIDER W.D.,JOSEPH B.
System Structures for Process Simulation
AIChE J. 23, (5), 658, (1977)
- 67.- FAIR J.R.
Advances Process Engineering
AIChE Monograph Series 76, (13), (1980)
- 68.- FREDENSLUND A.,CHRISTENSEN L.J.
A Corresponding States Model for the Thermal Conductivity-
of Gases and Liquids
Chem.Eng.Science 35, 871, (1980)
- 69.- FREDENSLUND A.,GMEHLING J.,RASMUSSEN P.
Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution Method
Elsevier Scientific Publishing Co.
Holland 1977
- 70.- FREDENSLUND A.,GMEHLING J.,RASMUSSEN P.
Vapor Liquid Equilibria By UNIFAC group Contribution. Revi
sion and Extension 2
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 21, (1), 118, (1982)
- 71.- FREDENSLUND A.,KIKIC I,ALESSI P.,RASMUSSEN P.
On The Combinatorial Part of the UNIFAC and UNIQUAC Models
Can.J.Chem.Eng. 58, (2), 253, (1980)
- 72.- FREDENSLUND A.,MOLLERUP J.,HAIL K.R.
Vapor-Liquid, Equilibrium Data for the Systems
J.Chem.Eng.Data 21, (3), 301, (1976)
- 73.- FREDENSLUND A.,RASMUSSEN P.,JENSEN T.
Pure-Component vapor pressures using UNIFAC Group Contribu
tion
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 20, (3), 239, (1981)
- 74.- FREDENSLUND A.,RASMUSSEN P.,MICHELSEN M.L.
Recent Progress in the Computation of Equilibrium Ratios
Chem.Eng.Comm. 4, 485, (1980)
- 75.- FREDENSLUND A.,RASMUSSEN P.,MOLLERUP J.
Thermophysical and Transport properties for Chemical Pro -
cess Design
En : MAH R.S.A.,SEIDER W.D.
"Foundations of Computer-Aided Chemical Process Design"
Vol. II Engineering Foundation
U.S.A. 1981

- 76.- FREDENSLUND A., RASMUSSEN P., RUZCLKA V.
Representation of Petroleum Fractions by Group Contribution
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 22, (1), 49, (1983)
- 77.- FRITH K.M.
Your Computer Can Help You Estimate Physical-Property Data
Chem.Eng. 79, (4), 72, (1972)
- 78.- FULLER G.G.
A Modified Redlich-Kwong-Soave Equation of State Capable -
of Representing the Liquid State
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 15, (4), 254, (1976)
- 79.- FULLER E.N., SCHETTLER P.D., GIDDINGS J.C.
New Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion -
Coefficients
Ind.Eng.Chem. 58, (5), 18, (1966)
- 80.- GAINER J.L.
Effect of Molecular Properties on Binary Liquid Diffusion_
Coefficients
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 5, (3), 436, (1966)
- 81.- GAMBILL W.R.
Surface and Interfacial Tensions
Chem.Eng. 64, (5), 143, (1958)
- 82.- GAMBILL W.R.
To Get Viscosity for a Gas Mixture
Chem.Eng. 65, (23), 157, (1958)
- 83.- GAMBILL W.R.
Fused Salt Thermal Conductivity
Chem.Eng. 66, (16), 129, (1959)
- 84.- GARCIA-BARCENA G.L.
S.B. Thesis in Chemical Engineering
Massachusetts Institute of Technology 1958
- 85.- GEORGE B.A.
Solving Unusual Design Problems with Equations of State
Gas Processors Association
Sixty-First Annual Convention, 171, (1983)
- 86.- GHAI R.K., ERTL H., DULLIEN F.A.L.
Liquid Diffusion of Nonelectrolytes : Part I
AIChE J. 19, (5), 881, (1973)

- 87.- GHAI R.K., ERTL H., DULLIEN F.A.L.
Liquid Diffusion of Nonelectrolytes: Part II
AIChE J. 20, (1), 1, (1974)
- 88.- GMEHLING J., ONKEN J.
Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection
DECHEMA Vol. 1, Part 1
Germany 1977
- 89.- GRABOSKI M.S., DAUBERT T.E.
A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium -
Calculations : 1.- Hydrocarbon Systems
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 17, (4), 443, (1978)
- 90.- GRABOSKI M.S., DAUBERT T.E.
A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium -
Calculations : 2.- Systems Containing CO₂, H₂S, N₂, and CO
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 17, (4), 448, (1978)
- 91.- GRABOSKI M.S., DAUBERT T.E.
A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium -
Calculations : 3.- Systems Containing Hydrogen
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 18, (2), 300, (1979)
- 92.- GRAYSON H.G., STREED C.W.
Vapor-Liquid Equilibria for High Temperature, High Pressure
Hydrogen-Hydrocarbon Systems
Paper 20-PD7, 169 Sixth World Petroleum Conference
GERMANY June 1963
- 93.- GUFFEY G.G., WEHE A.H.
Calculation of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium --
with Renon's and Black's Activity Equations
AIChE J. 18, (5), 913, (1972)
- 94.- GUNDERSEN T.
Numerical Aspects of the Implementation of Cubic Equations
of State in Flash Calculation Routines.
Comp.Chem.Eng. 6, (3), 245, (1982)
- 95.- GUPTA G.P., SAXENA S.C.
Calculation of Viscosity and Diffusion Coefficients of -
Non-Polar Mixtures at Ordinary Pressures
AIChE J. 14, (3), 519, (1968)
- 96.- HADDEN S.T.
Surface Tension of Hydrocarbons
Hydrocarbon Processing 45, (10), 161, (1966)

- 97.- HALKIADAKIS E.A., BOWERY R.G.
The Estimation of Molecular Parameters for the Stockmayer_
(12-6-3) Potential Using Critical Properties
Chem.Eng.Science 30, (1), 53, (1975)
- 98.- HALUSKA J.L., COLVER C.P.
Molecular Binary Diffusion for Nonideal Liquid Systems
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 10, (4), 610, (1971)
- 99.- HANLEY H.J.M.
Prediction of the Viscosity and Thermal Conductivity Coe-
fficients of Mixtures
Cryogenics 16, (11), 643, (1976)
- 100.- HANLEY H.J.M.
Can Theory Contribute. Transport Properties
En : STROVICK T.S., SANDLER S.I.
"Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical In-
dustry"
American Chemical Society Symposium Series 60
U.S.A. 1977
- 101.- HANLEY H.J.M., RAINWATER J.C.
Prediction of the Transport Properties of Natural Gas and_
Similar Mixtures
Advances in Cryogenics Engineering 23, 561, (1977)
- 102.- HARMENS A.
A Cubic Equation of State for the Prediction of N₂-Ar-O₂
Cryogenics 17, (9), 519, (1977)
- 103.- HARMENS A, KNAPP H.
Three Parameter Cubic Equation of State for Normal Substar_
ces
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 19, (3), 291, (1980)
- 104.- HAYDEN J.L., O'CONNELL J.P.
A Generalized Method for Predicting Second Virial Coeffi-
cients
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 14, (1), 209, (1975)
- 105.- HAYDUK W., CHENG S.C.
Review of Relation Between Diffusivity and Solvent Viscosi_
ty in Dilute Liquid Solutions
Chem.Eng.Science 26, 635, (1971)
- 106.- HAYDUK W., LAUDIE H.
Prediction of Diffusion Coefficients for Non-Electrolytes_
in Dilute Aqueous Solutions
AIChE J. 20, (3), 611, (1974)

- 107.- HEIDEMANN R.A., KHALIL A.M.
The Calculation of Critical Points
AIChE J. 26, (5), 769, (1980)
- 108.- HENRY W.P., DANNER R.P.
Revised Acentric Factor Values
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 17, (3), 373, (1978)
- 109.- HIMMELBLAU D.M.
Diffusion of Dissolved Gases in Liquids
Chem.Rev. 64, 527, (1964)
- 110.- HIMMELBLAU D.M., TANG Y.P.
Effective Binary Diffusion Coefficients In Mixed Solvents
AIChE J. 11, (1), 54, (1965)
- 111.- HIRANUMA M.
Significance and Value of the Third Parameter in the Modified Wilson Equation
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 20, (1), 25, (1981)
- 112.- HISS T.G., CUSSLER E.L.
Diffusion in High Viscosity Liquids
AIChE J. 19, (4), 698, (1973)
- 113.- HOLMES J.T., OLANDER D.R., WILKE C.R.
Diffusion in Mixed Solvents
AIChE J. 8, (5), 646, (1962)
- 114.- HOLMES M.J., VAN WINKLE M.
Prediction of Ternary Vapor-Liquid Equilibria from Binary Data
Ind.Eng.Chem. 62, (1), 21, (1970)
- 115.- HOPKE S.W., LIN C.J.
Improve Absorber Predictions
Hydrocarbon Processing 51, (6), 136, (1974)
- 116.- HOUGEN O.A., WATSON K.M., RAGATZ K.
Chemical Process Principles. Part II Thermodynamics
John Wiley & Sons 2a. Ed.
U.S.A. 1959
- 117.- HSU H., BIRD R.B.
Multicomponent Diffusion Problems
AIChE J. 6, (3), 516, (1960)
- 118.- HUDSON J.W., VAN WINKLE M.
Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria in Miscible Systems from Binary Parameters
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 9, (3), 466, (1970)

- 119.- IRANY E.P.
The Viscosity Function
J.Am.Chem.Soc. 60, (9), 2106, (1938)
- 120.- IRANY E.P.
The Viscosity Function II. Viscosity and Constitution
J.Am.Chem.Soc. 61, (7), 1734, (1939)
- 121.- IRANY E.P.
The Viscosity Function IV. Non-Ideal Systems
J.Am.Chem.Soc. 65, (7), 1392, (1943)
- 122.- JAGANNATHAN T.K.,VISWANATA D.S.,KULDOR N.R.
Predict Organic Liquid Viscosity
Hydrocarbon Processing 47, (2), 135, (1968)
- 123.- JOFFE J.
Modified Mixing Rules for the Lee-Kesler Equation
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 20, (4), 578, (1981)
- 124.- JOHNSON D.W.,COVER C.P.
Mixture Properties by Computer Part 3: Viscosity, Thermal
Conductivity and diffusivity
Hydrocarbon Processing 48, (3), 113, (1969)
- 125.- JONES H.K.D.,YU B.C.Y.
Heats of Mixing of Liquids for the System Ethanol-Benzene
-nHexane
J.Chem.Eng.Data 11, (4), 488, (1966)
- 126.- JOY D.S.,KYLE B.G.
Calculation of Ternary Liquid-Liquid Equilibria
AIChE J. 15, (2), 298, (1969)
- 127.- KAMAL M.R.,CANJAR L.N.
Binary Liquid Diffusion Coefficients
AIChE J. 8, (3), 329, (1962)
- 128.- KAMAL M.R.,CANJAR L.N.
Diffusion Coefficients
Chem.Eng.Progress 62, (1), 82, (1966)
- 129.- KENDALL J.,MONROE K.P.
The Viscosity of Liquids II: The Viscosity Composition -
Curve for Ideal Liquid Mixtures
J.Am.Chem.Soc. 39, (8), 1787, (1917)

- 130.- KETT T.K., ANDERSON D.K.
Multicomponent Diffusion in Non-Associating Non-Electrolyte Solutions
J.Phys.Chem. 73, (5), 1262, (1969)
- 131.- KETT T.K., ANDERSON D.K.
Ternary isothermal Diffusion and the Validity of the Onsager Reciprocal Relation in Non Associating Systems
J.Phys.Chem. 73, (5), 1268, (1969)
- 132.- KIM K., ROSS J.
On the Determination of Potential Parameters from Transport Coefficients
J.Chem.Phys. 46, (4), 818, (1967)
- 133.- KOJIMA K. TOCHIGI K.
Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method
Kodansha-Elsevier
JAPAN 1979
- 134.- KROLIKOWSKI T.S.
Industrial View of the State-of-the-Art in Phase Equilibria
En ; STROVICK T.S., SANDLER S.I.
"Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry"
American Chemical Society Symposium Series 60
U.S.A. 1977
- 135.- LARYSZ J.R.
P.P.D.S.: Physical Properties Data Service
En : LEESLEY M.E.
"Computer-Aided Process Plant Design"
Gulf Publishing Comp
U.S.A. 1982
- 136.- LEACH M.J.
An Approach to Multiphase Vapor-Liquid Equilibria
Chem.Eng. 84, (10), 137, (1977)
- 137.- LEE B.I., ERBAR J.H., EDMISTER W.C.
Prediction of Thermodynamic Properties for Low Temperature Hydrocarbon Process Calculations
AIChE J. 19, (2), 349, (1973)
- 138.- LEE B.I., KESLER M.T.
A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three -- Parameter Corresponding States
AIChE J. 21, (3), 510, (1975)

- 139.- LEE B.I., KESLER M.G.
On the Development of an Equation of State for Vapor-Liquid Equilibrium Calculations
En: STROVICK T.S., SANDLER S.I.
"Phase equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry"
American Chemical Society Symposium Series 60
U.S.A. 1977
- 140.- LEE B.I., KESLER M.G., SANDLER S.I.
A Third Parameter for Use in Generalized Thermodynamic Correlations
Ind. Eng. Chem. Fundamentals 18, (1), 49, (1979)
- 141.- LEE T.J., LEE L.L., STARLING K.E.
Three Parameter Corresponding-States Conformal Solution Mixing Rules for Mixtures of Heavy and Light Hydrocarbons
En: CHAO K.C., ROBINSON R.L.
"Equations of State in Engineering and Research"
Advances in Chemistry Series 182
U.S.A. 1979
- 142.- LEES F.P., SARRAM P.
Diffusion Coefficient of Water in Some Organic Liquids
J. Chem. Eng. Data 16, (1), 41, (1971)
- 143.- LENOIR J.M., KOPPANY L.R.
Need Equilibrium Ratios? Do it Right
Hydrocarbon Processing 46, (11), 249, (1967)
- 144.- LEWIS G.N., RANDALL M.
Thermodynamics
McGraw-Hill 2a. Ed.
U.S.A. 1961
- 145.- LI C.C.
Thermal Conductivity of Liquid Mixtures
AIChE J. 22, (5), 927, (1976)
- 146.- LIN C.T., DAUBERT T.E.
Prediction of Partial Molar Volume from the Lee-Kesler Equation of State
AIChE J. 25, (2), 365, (1979)
- 147.- LINDSAY A.I., BROMLEY L.A.
Thermal Conductivity of Gas Mixtures
Ind. Eng. Chem. 42, (8), 1508, (1950)

- 148.- LO C.
General Correlations of Vapor-Liquid Equilibria
AIChE J. 18, (4), 866, (1972)
- 149.- LOFLIN T.,McLAUGHIN E.
Diffusion in Binary Liquid Mixtures
J.Phys.Chem. 73, (1), 186, (1969)
- 150.- LOSENICKY Z.
Thermal Conductivity of Binary Liquid Solutions
J.Phys.Chem. 72, (12) 4308, (1968)
- 151.- LU B.C,HAMAN S.E.M.,CHUNG W.K.,ELSHAYAL I.M.
Generalized Temperature-Dependent Parameters of the Redlich
-Kwong Equation of State for Vapor-Liquid Equilibrium Calculations
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 16, (1), 51, (1977)
- 152.- MANI N.,JENAR E.S.
Thermal Conductivity Measurement of Liquid and Dense Gaseous methane
Advances in Cryogenics Engineering 18, 280, (1973)
- 153.- MARRERO T.R., MASON E.A.
Correlation and Prediction of Gaseous Diffusion Coefficients
AIChE J. 19, (3), 498, (1973)
- 154.- MARTIN J.J.
Equations of State
Ind.Eng.Chem. 59, (12), 35, (1967)
- 155.- MARTIN J.J.
Cubic Equations of State. Which?
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 18, (2), 81, (1979)
- 156.- MASON E.A.,MONCHICK L.
Heat Conductivity of Polyatomic and Polar Gases
J.Chem.Phys. 36, (6), 1622, (1962)
- 157.- MASON E.A.,MONCHICK L.
Transport Properties of Polar Gas Mixtures
J.Chem.Phys. 36, (10), 2746, (1962)
- 158.- MASON E.A.,SAXENA S.C.
Approximate Formula for the Thermal Conductivity of Gas Mixtures
Phys.Fluids 1, (5), 361, (1958)

- 159.- MASUOKA H.,TAWAPAYA R.,SAITO S.
Calculation of Solid-Liquid Equilibria Using the Modified_
BWR Equation of State of Lee and Kesler
J.Chem.Eng. of Japan 12, (4), 257, (1979)
- 160.- MATHIAS P.M.
A Versatile Phase Equilibrium Equation of State
Ind.Eng.Chem.Process.Des.Dev. 22, (3), 385, (1983)
- 161.- McALLISTER R.A.
The Viscosity of Liquid Mixtures
AIChE J. 6, (3), 427, (1960)
- 162.- McLAUGHIN E.
The Thermal Conductivity of Liquid and Dense Gases
Chem.Rev. 64, 389, (1964)
- 163.- McWILLIAMS M.L.
An Equation to Relate K-Factors to Pressure and Temperatu-
re
Chem.Eng. 80, (20), 138, (1973)
- 164.- MEISSNER H.P.,MICHAELS A.S.
Surface Tensions of Pure Liquids and Liquids Mixtures
Ind.Eng.Chem. 41, (12), 2782, (1949)
- 165.- MILLER D.G.
Graphical Methods for Determining a Nonlinear Constant in_
Vapor Pressure Equations
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 2, (1), 68, (1963)
- 166.- MILLER D.G.
On the Reduced Frost-Kalkwarf vapor pressure equation
Ind.eng.Chem.Fundamentals 2, (1), 78, (1963)
- 167.- MILLER A.A.
Free Volume and Viscosity of Liquids: Effects of Temperature
J.Phys.Chem. 67, (5), 1031, (1963)
- 168.- MILLER A.A.
Free Volume and the Viscosity of Liquid Water
J.Chem.Phys. 38, (7), 1568, (1963)
- 169.- MILLER A.A.
Free Volumes and Viscosities of Benzene, and Carbon Tetra--
chloride
J.Phys.Chem. 62, (12), 2809, (1963)

- 170.- MILLER D.G.
Estimating Vapor Pressures- A Comparasion of Equations
Ind.Eng.Chem. 56, (3), 46, (1964)
- 171.- MODELL M.,REID R.C.
Thermodynamics and it's Applications
Prentice-Hall 2.Ed.
U.S.A. 1974
- 172.- MONFORT J.P.,HERNANDEZ O.
Calculation of Critical Constants of Solutions with the -
NRTL Equation
Can.J.Chem.Eng. 58, (2), 271, (1980)
- 173.- MONFORT J.P.,ROJAS R.L.
Datos de Equilibrio Líquido-Vapor y su Tratamiento Termo--
dinámico
Series Cientificas I.M.P.
MEXICO 1982
- 174.- MORTIMER R.G.
Transition State Theory for Diffusion Coefficients in Mul-
ticomponent Liquids
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 12, (4), 492, (1973)
- 175.- MORTIMER R.G.,CLARK N.H.
Transition State Theory for Diffusion Coefficients in Mul-
ticomponent Liquids
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 10, (4), 604, (1971)
- 176.- MOTARD R.L.,LEE H.M.
CHESS User's Manual
University of HOUSTON
U.S.A. 1970
- 177.- NAGATA I,YAMADA T.
Correlation and Prediction of Heats of Mixing of Liquid -
Mixtures
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 11, (4), 574, (1972)
- 178.- NEUFELD P.D.,JANZEN A.R.,AZIZ R.A.
Empirical Equations to Calculate 16 of the Transport Colli-
sion Integral for the Lennard-Jones(12-6) Potential
J.Chem.Phys. 57, (3), 1100, (1972)
- 179.- OLANDER D.R.
Mutual Diffusion in Dilute Binary Systems
AIChE J. 9, (3), 207, (1963)

- 180.- OTHMER D.F., THAKAR M.S.
Correlating Diffusion Coefficients in Liquids
Ind.Eng.Chem. 45, (4), 589, (1953)
- 181.- PACHAYYAPPAN V., ISRAHIM S.H., KULDOR N.R.
A New Correlation of Thermal Conductivity
Chem.Eng. 74, (4), 140, (1967)
- 182.- PAL A.K., BARUA A.K.
Viscosity of Some Quadropolar Gases and Vapors
J.Chem.Phys. 14, (2), 872, (1968)
- 183.- PALMER D.A.
Predicting Equilibrium Relationships for Maverick Mixtures
Chem.Eng. 82, (4), 80, (1975)
- 184.- PALMER G.
Thermal Conductivity of Liquids
Ind.Eng.Chem. 40, (1), 89, (1948)
- 185.- PASSUT C.A., DANNER R.D.
Correlation of Ideal Gas Enthalpy, Heat Capacity, and Entropy
Ind.Eng.Chem.Procces Des.Dev. 11, (4), 543, (1972)
- 186.- PASSUT C.A., DANNER R.D.
Acentric Factor. A Variable Correlating Parameter for the Properties of Hydrocarbons
Ind.Eng.Chem.Procces Des.Dev. 12, (3), 365, (1973)
- 187.- PELOFSKY P.H.
Surface Tension-Viscosity Relation for Liquids
J.Chem.Eng.Data 11, (3), 394, (1966)
- 188.- PENG D.Y., ROBINSON D.B.
Two and Three Phase Equilibrium Calculations for Systems -
Containing Water
Can.J.Chem.Eng. 54, (12), 595, (1976)
- 189.- PENG D.Y., ROBINSON D.B.
A New Two-Constant Equation of State
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 15, (1), 59, (1976)
- 190.- PENG D.Y., ROBINSON D.B.
A Rigorous Method for Predicting the Critical Properties -
of Multicomponent System from an Equation of State
AIChE J. 23, (2), 137, (1977)

- 191.- PENG D.Y.,ROBINSON D.B.,NG H.J.
Application of the Peng-Robinson Equation of State
En: STROVICK T.S.,SANDLER S.I.
"Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry"
American Chemical Society Symposium Series 60
U.S.A. 1977
- 192.- PERRY R.H.,CHILTON C.H.
Chemical Engineers' Handbook
Mc Graw-Hill 5a.Ed.
U.S.A. 1973
- 193.- PITZER K.S.
The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids I :
Theoretical Basis and Virial Coefficients
J.Am.Chem.Soc. 77, (13), 3427, (1955)
- 194.- PITZER K.S.
Origin of the Acentric Factor
En : STROVICK T.S.,SANDLER S.I.
"Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry"
American Chemical Society Symposium Series 60
U.S.A. 1977
- 195.- PITZER R.S.,CURL R.F.
The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids IV :
Empirical Equation for the Second Virial Coefficients
J.Am.Chem.Soc. 79, (10), 2369, (1957)
- 196.- PITZER K.S.,LIPPMANN D.Z.,CURL R.F.,HUGGINS C.M,
The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids II :
Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization
J.Am.Chem.Soc. 77, (13), 3433, (1955)
- 197.- PLOCKER U.J.,KNAPP H.
Save Time in Computing Density
Hydrocarbon Processing 55, (5), 199, (1976)
- 198.- PRAUSNITZ J.M.
Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria
Prentice-Hall
U.S.A. 1969

- 199.- PRAUSNITZ J.M.
State of the Art Review of Phase Equilibria
En : STROVICK T.S., SANDLER S.I.
"Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry"
American Chemical Society Symposium Series 60
U.S.A. 1977
- 200.- PRAUSNITZ J.M.
Recent Development in the UNIFAC Method for Calculating Activity Coefficients from Group Contributions
En : STROVICK T.S., SANDLER S.I.
"Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry"
American Chemical Society Symposium Series 60
U.S.A. 1977
- 201.- PRAUSNITZ J.M.
Practical Applications of Molecular Thermodynamics for -
Calculating Phase Equilibria
Int.Chem.Eng. 19, (3), 401, (1979)
- 202.- PRAUSNITZ J.M.
Calculation of Phase Equilibria for Separation Operations
Trans.I.Chem.Eng. 59, (1), 3, (1981)
- 203.- PRAUSNITZ J.M.
Equilibrium Properties from Activity Coefficient Correlations
En : HENLEY E.J., SEADER J.D.
"Equilibrium-Stage Separation Operations In Chemical Engineering"
John Wiley & Sons
U.S.A. 1981
- 204.- PRAUSNITZ J.M., ANDERSON T.F.
Application of the UNIQUAC Equation to Calculation of Multicomponent Phase Equilibria 1.-Vapor-Liquid Equilibria
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 17, (4), 552, (1978)
- 205.- PRAUSNITZ J.M., ABRAMS D.S.
Statistical Thermodynamics of Liquid Mixture: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems
AIChE J. 21, (1), 116, (1975)

- 206.- PRAUSNITZ J.M., ANDERSON T.F.
Application of the UNIQUAC Equation to Calculation of Multicomponent Phase Equilibria 2.- Liquid-Liquid Equilibria
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 17, (4), 561, (1978)
- 207.- PRAUSNITZ J.M., ANDERSON T.F., GMEHLING J.
Solid-Liquid Equilibria Using UNIFAC
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 17, (4), 269, (1978)
- 208.- PRAUSNITZ J.M., BAZUA E.R.
Vapor-Liquid Equilibria for Cryogenic Mixtures
Cryogenics 11, (4), 114, (1971)
- 209.- PRAUSNITZ J.M., BERET S.
Perturbed Hard Chain Theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules.
AIChE J. 21, (6), 1123, (1975)
- 210.- PRAUSNITZ J.M., BRUIN S.
One-Parameter Equation for Excess Gibbs Energy of Strongly Nonideal Liquid Mixtures
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 10, (4), 562, (1971)
- 211.- PRAUSNITZ J.M., CHUEH P.L.
Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures: Vapor-Phase Fugacity Coefficients in Non Polar and Quantum Gas Mixtures
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 6, (3), 492, (1967)
- 212.- PRAUSNITZ J.M., CHUEH P.L.
Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures: Calculation of Critical Temperatures, Volumes, and Pressures of Non-Polar Mixtures
AIChE J. 13, (6), 1107, (1967)
- 213.- PRAUSNITZ J.M., CHUEH P.L.
Computer Calculations for High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria
Prentice-Hall
U.S.A. 1968
- 214.- PRAUSNITZ J.M., DONOHUE M.D.
Perturbed Hard Chain Theory for Fluid Mixtures: Thermodynamic Properties for Mixtures in Natural Gas and Petroleum Technology
AIChE J. 24, (5), 849, (1978)

- 215.- PRAUSNITZ J.M., ECKERT C.A.
Statistical Surface Thermodynamics of Simple Liquid Mixtures
AIChE J. 10, (5), 677, (1964)
- 216.- PRAUSNITZ J.M., ECKERT C.A., OYRE R.V., O'CONNELL J.P.
Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria
Prentice Hall
U.S.A. 1967
- 217.- PRAUSNITZ J.M., ECKERT C.A., O'CONNELL J.P., GREENS E.A.
Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria
Prentice Hall
U.S.A. 1980
- 218.- PRAUSNITZ J.M., EDMISTER W.C., CHAO K.C.
Hydrocarbon Vapor-Liquid Equilibria and Solubility Parameter
AIChE J. 6, (2), 214, (1960)
- 219.- PRAUSNITZ J.M., EL-TWATY A.I.
Correlation of K-Factors for Mixtures of Hydrogen and Heavy Hydrocarbons
Chem. Eng. Science 35, (6), 1765, (1980)
- 220.- PRAUSNITZ J.M., FREDENSLUND A., GMEHLING J., MICHELSEN M.Z.
Computerized Design of Multicomponent Distillation Columns Using the UNIFAC Group Contribution Method For Calculation of Activity Coefficients
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 16, (4), 450, (1977)
- 221.- PRAUSNITZ J.M., FREDENSLUND A., JONES R.L.
Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures
AIChE J. 21, (6), 1086, (1975)
- 222.- PRAUSNITZ J.M., GMEHLING J., LIN D.D.
High Pressure Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures Containing one or More Polar Components
Chem. Eng. Science 34, 951, (1979)
- 223.- PRAUSNITZ J.M., GUNN R.P.
Volumetric Properties of Nonpolar Gaseous Mixtures
AIChE J. 4, (4), 430, (1968)

- 224.- PRAUSNITZ J.M.,HIDEBRAND J.H.,SCOTT R.L.
Regular and Related Solutions
Van Nostrand Reinheld Co.
U.S.A. 1970
- 225.- PRAUSNITZ J.M.,MYERS A.L.
Kihara Parameters and Second Virial Coefficients for Cryo-
genics Fluids and Their Mixtures
AIChE J. 9, (1), 5, (1963)
- 226.- PRAUSNITZ J.M.,O'CONNELL J.P.
Empirical Correlation of Second Virial Coefficients for Va-
por-Liquid Equilibrium Calculations
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 6, (2), 245, (1967)
- 227.- PRAUSNITZ J.M.,OEL'RICH L.,PLOCKER J.,KNAPP H.
Equation of State Methods for Computing Phase Equilibria -
and Enthalpies
Int.Chem.Eng. 21, (1), 1, (1981)
- 228.- PRAUSNITZ J.M.,OISHI T,
Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions --
Using a Group-Contribution Method
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 17, (3), 333, (1978)
- 229.- PRAUSNITZ J.M.,OYRE R.J.
Multicomponent Equilibria with the Wilson Equation
Ind.Eng.Chem. 57, (5), 18, (1965)
- 230.- PRAUSNITZ J.M.,PRESTON G.T.,CHAPMAN T.W.
Transport Properties of Cryogenic Liquids and Their Mixtu-
res
Cryogenics 7, (5), 279, (1967)
- 231.- PRASUNITZ J.M.,PLOCKER J.,KNAPP H.
Calculation of High-Pressures Vapor-Liquid Equilibria from
a Corresponding-States Correlation with Emphasis on Asymme-
tric Mixtures
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 17, (3), 324, (1978)
- 232.- PRASUNITZ J.M.,RENON H.
Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for -
Liquid Mixtures
AIChE J. 14, (1), 135, (1968)

- 233.- PRAUSNITZ J.M., RENON H.
Estimation of Parameters for the NRTL Equation for Excess-Gibbs Energies of Strongly Nonideal Liquid Mixtures
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 8, (3), 413, (1969)
- 234.- PRAUSNITZ J.M., SPROW F.B.
Surface Thermodynamics of Liquid Mixtures
Can.J.Chem.Eng. 45, (2), 25, (1967)
- 235.- PRIGOGINE I.
The Molecular Theory of Solutions
North-Holland Publishing Co.
Holland 1957
- 236.- PROCESS SIMULATION PROGRAM- Input Manual
Simulation Sciences Inc.
U.S.A. 1980
- 237.- RAMAMURTHY A.V., NARSIMHAN G.
On a Reduced Equation for Gaseous Diffusivity
Can.J.Chem.Eng. 48, (3), 297, (1970)
- 238.- RATTBUN R.E., BABB A.L.
Empirical Method for Prediction of the Concentration Dependence of Mutual Diffusivities in Binary Mixtures of Associated and Nonpolar Liquids
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 5, (2), 273, (1966)
- 239.- REDDY K.A., DORAISWAMY L.K.
Estimating Liquid Diffusivity
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 6, (1), 77, (1967)
- 240.- REDLICH O.
Phase Equilibria from Equations of State
En : HENLEY E.J., SEADER J.D.
"EQUILIBRIUM-Stage Separation Operations in Chemical Engineering"
Wiley Sons,
U.S.A. 1981
- 241.- REDLICH O., KISTER A.T.
Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions
Ind.Eng.Chem. 40, (2), 345, (1948)
- 242.- REDLICH O., KWONG J.N.S.
On the Thermodynamics of solutions. An Equation of State . Fugacities of Gaseous Solutions
Chem.Rev. 44, 233, (1949)

- 243.- REE F.H., REE T., EYRING H.
Relaxation Theory of Transport Problems in Condensed Systems
Ind.Eng.Chem. 50, (7), 1036, (1958)
- 244.- REICHENBERG D.
The Indeterminacy of the Values of Potencial as Derived -
from Transport and Virial Coefficients
AIChE J. 19, (4), 854, (1973)
- 245.- REICHENBERG D.
New Methods for the Estimation of the Viscosity Coeffi- -
cients of Pure Gases at Moderate Pressures (With Particu-
lar Reference to Organic Vapors)
AIChE J. 21, (1), 181, (1975)
- 246.- REID R.C., KLINCEWICZ K.M.
Estimation of Critical Properties with Group Contributions
methods
AIChE J. 30, (1), 137, (1984)
- 247.- REID R.C., SANJOSE J.L.
Estimating Liquid Heat Capacities- PART I
Chem.Eng. 83, (23), 161, (1976)
- 248.- REID R.C., SANJOSE J.L.
Estimating Liquid Heat Capacities- PART II
Chem.Eng. 83, (24), 67, (1976)
- 249.- REID R.C., SHERWOOD T.K., PRAUSNITZ J.M.
The Properties of Gases and Liquids
McGraw Hill 3.Ed.
U.S.A. 1977
- 250.- RICE D.K.
The Thermodynamics of Non-Uniform Systems, and the Interfa-
cial Tension Near a Critical Point
J.Phys.Chem. 64, 976, (1960)
- 251.- ROBBINS L.A., KINGREA C.L.
Estimate Thermal Conductivity
Hydrocarbon Processing 41, (5), 133, (1962).
- 252.- ROBINSON R.L., CHAO K.C.
A Correlation of Vaporization Equilibrium Ratios for Gas -
Processing Systems
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 10, (2), 221, (1971)

- 253.- ROWLINSON J.S.
Prediction of Thermodynamic Properties
En: STROVICK T.S., SANDLER S.I.
"Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry"
American Chemical Society Symposium Series 60
U.S.A. 1977
- 254.- SAKSENA M.P., HARMINDER H.
Thermal Conductivity of Binary Liquids Mixtures
Ind. Eng. Chem. Fundamentals 13, (3), 245, (1974)
- 255.- SANDLER S.I.
Thermodynamic Models and Process Simulation
En: MAH R.S.H., SEIDER W.D.
"Foundations of Computer-Aided Chemical Process Design"
Engineering Foundations Vol II
U.S.A. 1981
- 256.- SANDLER M.P., FISZDON J.K.
On the Viscosity and Thermal Conductivity of Dense Gases
Physica 95A, 602, (1979)
- 257.- SANNI S.A., HUTCHISON P.
Diffusivities and Densities for Binary Liquid Mixtures
J. Chem. Eng. Data 18, (3), 317, (1973)
- 258.- SCHEIBEL E.G.
Liquid Diffusivities
Ind. Eng. Chem. 46, (9), 2007, (1954)
- 259.- SCHONHORN H.
Surface Tension-Viscosity Relationship for Liquids
J. Chem. Eng. Data 12, (3), 524, (1967)
- 260.- SCHMIDT R.L.
Surface Tension of Binary Liquid Mixtures
J. Phys. Chem. 71, 1152, (1967)
- 261.- SCHMIDT G., WENZEL H.
A Modified van der Waals Type Equation of State
Chem. Eng. Science 35, (7), 1503, (1980)
- 262.- SCHMIDT G., WENZEL H.
Estimation of Critical Data by Equation of State
Can. J. Chem. Eng. 59, (4), 527, (1981)

- 263.- SCHREIBER L.,ECKERT C.A.
Use of Infinite Dilution Activity Coefficients with Wilson
Equation
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 10, (4), 572, (1971)
- 264.- SEADER J.D.,SEIDER W.D.,PAULS A.C.
Flowtran Simulation- An Introduction
CACHE
U.S.A. 1977
- 265.- SEIDER W.D.,EVANS L.E.,JOSEPH B.,WONG E.,JIRAPUNGHAN S.
Routing of Calculations in Process Simulation
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 18, (2), 292, (1979)
- 266.- SEIDER W.D.,GUTAM R.,WHITE III C.W.
Computation of Phase and Chemical Equilibrium:A Review
En: SQUIRES R.G.,REKLAITIS G.J.
"Computer applications to Chemical Engineering"
American Chemical Society Symposium Series 124
U.S.A. 1980
- 267.- SGP/ZAR - Simulador General de Procesos Zaragoza
Departamento de Tecnologia. ENEP ZARAGOZA
MEXICO 1980
- 268.- SHAH M.K.
Development of a Procedure for use of an Equation of State
M.S. Thesis
University of Calgary (1978)
- 269.- SHAIN S.A.
A Note on Multicomponent Diffusion
AIChE J. 7, (1), 17, (1961)
- 270.- SIMPROC - Simulador General de Procesos IMP
Subdireccion de Ingenierfa de Proyectos
Instituto Mexicano del Petr6leo
MEXICO 1977
- 271.- SINOR J.E.,WEBBER J.H.
Vapor-Liquid Equilibria at Atmospheric Pressure. Systems -
Containing Ethyl Alcohol,nHexane,Benzene and Methylciclo -
pentane
J.Chem.Eng.Data 5, (3), 243, (1960)

- 272.- SKJOLD-JORGENSEN S., KOLBE B., GMEHLING J., RSSMUSSEN P.
Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution .
Revision and Extension
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 18, (4), 714, (1979)
- 273.- SLATTERY J.C., BIRD B.R.
Calculation of the Diffusion Coefficient of Dilute Gases
and of the Self-Diffusion Coefficient of Dense Gases
AIChE J. 4, (2), 137, (1958)
- 274.- SMITH D.J.F.
Thermal Conductivity of Liquids
Ind.Eng.Chem 22, (11), 1246, (1930)
- 275.- SMITH J.M., VAN NESS H.C.
Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics
McGraw Hill 3. Ed.
JAPAN 1975
- 276.- SOAVE G.
Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State
Chem.Eng.Science 27, (6), 1197, (1972)
- 277.- SOAVE G.
Rigorous and Simplified Procedures for Determining the Pure Component Parameters in the Redlich-Kwong-Soave Equation of State
Chem.Eng.Science 35, (8), 1725, (1980)
- 278.- SSI/100 User's Manual
Simulation Sciences Incorporation
U.S.A. 1976
- 279.- STARLING K.E., HAN M.S.
Thermo Data Refiner for LPG Part 15: Industrial Applications
Hydrocarbon Processing 51, (5), 129, (1972)
- 280.- STARLING K.E., HAN M.S.
Thermo Data Refiner for LPG part 14: Mixtures
Hydrocarbon Processing 51, (6), 107, (1972)
- 281.- STEIN B.R.
Modified Redlich-Kwong Equation of State for Phase Equilibrium Calculations
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 21, (4), 564, (1982)

- 282.- STERBACEK Z., BISKUP B., TAUSK P.
Calculation of Properties Using Corresponding State Methods
Chemical Engineering Monographs 5
Elsevier Scientific Publishing Co.
U.S.A. 1979
- 283.- STIEL L.I., DEAN D.E.
The Viscosity of Non-Polar Gas Mixtures at Moderate and -
High Pressures
AIChE J. 11, (3), 526, (1965)
- 284.- STIEL L.I., HAKIM D.I., STEINBERG D.
Generalized Relationship for the Surface Tension of Polar -
Fluids
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 10, (1), 174, (1971)
- 285.- STIEL L.I., LETSOU A.
Viscosity of Saturated Non-Polar Liquids at Elevated Pressu--
res
AIChE J. 19, (2), 409, (1973)
- 286.- STRUNK M.R., CUSTEAD W.G., STEVENSON G.L.
The Prediction of the Viscosity of Non-Polar Binary Gaseous
Mixtures at Atmospheric Pressure
AIChE J. 10, (4), 483, (1964)
- 287.- STRUNK M.R., FEHSENFELD G.D.
The Prediction of the Viscosity of Multicomponent Non-Polar
Gaseous Mixtures at Atmospheric Pressure
AIChE J. 11, (3), 389, (1965)
- 288.- SUGI H., KATAYAMA T.
Liquid-Liquid Equilibrium Data for the Three Ternary Sys -
tems of Aqueous Alcohol Solutions and Applicability of the_
ASOG
J.Chem.Eng.Japan 10, (5), 400, (1977)
- 289.- TAI T.B., RAMALHO R.S., KALIAGUINE S.
Application of Wilson's Equation to Determination of Vapor-
Liquid Equilibrium Data and Heats of Mixing for Non-Ideal -
Solutions
Can.J.Chem.Eng. 50, (12), 771, (1972)
- 290.- TASSIOS D.
Single-Parameter Equation for Isothermal Vapor-Liquid Equi-
librium Correlations
AIChE J. 17, (6), 1367, (1971)

- 291.- TASSIOS D.P., LARSON C.D.
Prediction of Ternary Activity Coefficients from Binary -
Data
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 11, (1), 35, (1972)
- 292.- TASSIOS D.P., MARINA J.M.
Effective Local Compositions in Phase Equilibrium Correla -
tions
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 12, (1), 67, (1973)
- 293.- TECHNICAL DATA BOOK - PETROLEUM REFINING
American Petroleum Institute
U.S.A. 1971
- 294.- THODOS G., FORMAN J.C.
Critical Temperatures and Pressures of Hydrocarbons
AIChE J. 4, (3), 356, (1958)
- 295.- THODOS G., FORMAN J.C.
Critical Temperatures and Pressures of Organic Compounds
AIChE J. 6, (2), 206, (1960)
- 296.- THODOS G., HATTIKUDUR J.R.
Equations for the Collision Integrals
J.Chem.Phys. 52, (8), 4313, (1970)
- 297.- THODOS G., HATTIKUDUR J.R.
Viscosity of Gas Mixtures at Normal Pressures : Binary Po -
lar-No Polar Systems
AIChE J. 17, (5), 1220, (1971)
- 298.- THODOS G., KENNEDY J.T.
The Transport Properties of Carbon Dioxide
AIChE J. 7, (4), 625, (1961)
- 299.- THODOS G., MATUR G.P.
The Self-Diffusivity of Substances in the Gaseous and Li -
quid States
AIChE J. 11, (4), 613, (1965)
- 300.- THODOS G., MISIC P.
The Thermal Conductivity of Hydrocarbon Gases at Normal -
Pressures
AIChE J. 7, (2), 264, (1961)

- 301.- THODOS G., MISIC P.
Thermal Conductivity Measurements for Nitrogen in the Dense Gaseous State
AIChE J. 11, (4), 650, (1965)
- 302.- THODOS G., OWENS F.J.
Thermal Conductivity: Reduced State Correlation for Ethylene and its application to Gaseous Aliphatic Hydrocarbons - and Their Derivates at Moderate Pressures
AIChE J. 6, (4), 676, (1960)
- 303.- THODOS G., ROSENBAUM B.M.
Thermal Conductivity of Mixtures in the Dense Gaseous States: The Methane-Carbon Dioxide System
J.Chem.Phys. 51, (4) 1361, (1969)
- 304.- THODOS G., ROY D.
Thermal Conductivity of Gases. Hydrocarbons at Normal Pressures
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 7, (4), 529, (1968)
- 305.- THODOS G., ROY D.
Thermal Conductivity of Gases Organic Compounds at Atmospheric Pressure
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 9, (1), 71, (1970)
- 306.- THODOS G., SCHAEFER C.A.
Thermal Conductivity of Graphite-Silicon, Oil and Graphite Water Suspensions
Ind.Eng.Chem. 50, (10), 1585, (1958)
- 307.- THODOS G., SCHAEFER C.A.
Thermal Conductivity of Diatomic Gases. Liquid and Gaseous States
AIChE J. 5, (3), 367, (1959)
- 308.- THODOS G., STIEL L.I.
The Viscosity of Non Polar Gases at Normal Pressures
AIChE J. 7, (4), 611, (1961)
- 309.- THODOS G., STIEL L.I.
The Viscosity of Polar Gases at Normal Pressures
AIChE J. 8, (2), 229, (1962)
- 310.- THODOS G., STIEL L.I.
The Thermal Conductivity of Non-Polar Substances in the Dense Gaseous and Liquid Regions
AIChE J. 10, (1), 26, (1964)

- 311.- THODOS G.,STIEL L.I.
The Viscosity of Polar Substances in the Dense Gaseous and
Liquid Regions
AIChE J. 10, (2), 275, (1964)
- 312.- THODOS G.,STIEL L.I.,JOSSI J.A.
The Viscosity of Pure Substances in the Dense Gaseous and-
Liquid Phases
AIChE J. 8, (1), 59, (1962)
- 313.- THODOS G.,YOON P.
Viscosity of Non-Polar Gaseous Mixtures at Normal Pressu--
res
AIChE J. 16, (2), 300, (1970)
- 314.- TOCHIGI K.,KOJIMA K.
Prediction of Liquid-Liquid Equilibria by an Analytical So
lutions of Groups
J.Chem.Eng.Japan 10, (1), 61, (1977)
- 315.- TOCHIGI K.,MINAMI S.,KOJIMA K.
Prediction of Vapor-Liquid Equilibria whith Chemical Reac-
tion by Analytical Solutions of Groups
J.Chem.Eng.Japan 10, (5), 349, (1977)
- 316.- TONDON P.K.,SAXENA S.G.
Modification of Brokaw's Method for Calculating Viscosity_
of Mixtures of Gases
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 7, (2), 314, (1968)
- 317.- TOOR H.L.
Diffusion in Three Component Gas Mixtures
AIChE J. 3, (2), 198, (1957)
- 318.- TSONOPOULOS C.
Second Virial Cross-Coefficients Correlation and Predic---
tion
En : CHAO K.C.,ROBINSON R.L.
"Equations of State in Engineering and Research"
Advances in Chemistry Series 182
U.S.A. 1979
- 319.- TSUBOKA T.,KATAYAMA T.
Modified Wilson Equation for Vapor-Liquid and Liquid-Li-
quid Equilibria
J.ChemEng.Japan 8, (3), 181, (1975)

- 320.- TURNER J.C.R.
On the Formulation of The Diffusion Coefficient in Isother-
mal Binary Systems
Chem.Eng.Science 30, (2), 151, (1975)
- 321.- UNNO Y.,HOSHINO D.,NAGAHAMA K.,HIRATA M.
Predicction of Solid Equilibria from Vapor-Liquid Equili-
brium Data Using the Solutions of Groups Model.
J.Chem.Eng.Japan 12, (2), 81, (1979)
- 322.- VADERSLICE J.T.,WEISSMAN S.,MASON E.A.,FALLON R.J.
High Temperature Transport Properties of Dissociating Hy-
drogen
Phys.Fluids 5, (2), 155, (1962)
- 323.- VAN NESS A.C.,ABBOT M.M.
Vapor-Liquid Equilibrium Part III Data Reduction with Pre-
cise Expressions for G^E
AIChE J. 21, (1), 62, (1975)
- 324.- VAN VELZEN D.,CARDOZO R.L.,LANGENKAMP H.
A Liquid Viscosity-Temperature-Chemical Constitution Rela-
tion for Organic Compounds
Ind.Eng.Chem.Fundamentals 11, (1); 20, (1972)
- 325.- VIDAL J.
Mixing Rules and Excess Properties in Cubic Equations of -
State
Chem.Eng.Science 33, 787, (1978)
- 326.- VIGNES A.
Diffusion in Binary Solution
Ind.Eng.ChemFundamentals 5, (1), 189, (1966)
- 327.- VISWANATH D.S.
On Thermal Conductivity of Liquids
AIChE J. 13, (5), 850, (1967)
- 328.- WATERMAN W.W.,FRAZIER J.P.
This Distillation Program Generates its Own Data
Hydrocarbon Processing 44, (11) 155, (1965)
- 329.- WATSON K.M.,WIEN F.R.,MURPHY G.B.
High Temperature Viscosities of Liquid Petroleum Fracctions
Ind.Eng.Chem. 28, (5), 605, (1936)

- 330.- WEDLAKE G.D., RATCLIFFE G.A.
A Comparison of the Group Solution Model and the Principle
of Convergence for the Prediction of Liquid Mixtures Viscosities
Can.J.Chem.Eng. 51, (4), 511, (1973)
- 331.- WEISSMAN S.
Estimation of Diffusion from Viscosity Measurement : Polar
and Polyatomic Gases
J.Chem.Phys. 40, (10), 3397, (1964)
- 332.- WEISSMAN S., MASON E.A.
Determination of Gaseous-Diffusion Coefficients from Viscosity
Measurements
J.Chem.Phys. 37, (6), 3397, (1962)
- 333.- WHITTALL R., SEIDER W.D.
Pacer User's Manual
University of Pennsylvania
U.S.A. 1970
- 334.- WILKE C.R., CHANG P.
Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions
AIChE J. 1, (2), 264, (1955)
- 335.- WILSON G.M.
Vapor Liquid Equilibrium XI. A New Expression for the Excess
Free Energy of Mixture
J.Am.Chem.soc. 86, (1), 127, (1964)
- 336.- WILSON G.M.
Vapor-Liquid Equilibria, Correlation by Means of a Modified
Redlich-Kwong Equation of State
Advances in Cryogenics Engineering 9, 168, (1964)
- 337.- WILSON G.M.
Calculation of Enthalpy Data from a Modified Redlich-Kwong
Equation of State
Advances in Cryogenics Engineering 11, 392, (1966)
- 338.- WILSON G.M.
Areas of Research on Activity Coefficients from Group Contributions
at the Thermochemical Institute
Ed : STROVICK T.S., SANDLER S.I.
"Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry"
American Chemical Society Symposium Series 60
U.S.A. 1977

- 339.- WILSON G.M., DEAL C.A.
Activity Coefficients and Molecular Structure
Ind.Eng.Chem Fundamentals 1, (1), 135, (1962)
- 340.- WINANG C.F., KATZ D.L.
Surface Tensions of Methane-Propane Mixtures
Ind.Eng.Chem 35, (2); 239, (1943)
- 341.- WON K.W., WALKER C.K.
An Equation of State for Polar Mixtures : Calculation of -
High Pressures Vapor-Liquid Equilibria of Trace Polar Solu
tes in Hydrocarbons Mixtures
En : CHAO K.C., ROBINSON R.L.
"Equations of State in Engineering and Research"
Advances in Chemistry Series 182
U.S.A. 1979
- 342.- YARBOROUGH L.
Vapor-Liquid Equilibria Data for Multicomponent Mixtures -
Containing Hydrocarbon and Nonhydrocarbon Components
J.Chem.Eng.Data 17, (2), 129, (1972)
- 343.- YEN L.C., WOODS S.S.
A Generalized Equation for Computer Calculation of Liquid_
Densities
AIChE J. 12, (1), 95, (1966)
- 344.- YU W.C., LEE H.M., LIGON R.M.
Predict High Pressure Properties
Hydrocarbon Processing 61, (1), 171, (1982)
- 345.- Zudkevitch D., JOFFE J.
Correlation and Prediction of Vappr-Liquid Equilibria -
with the Redlich-Kwong Equation of State
AIChE J. 16, (1), 112, (1970)
- 346.- QUAYLE O.R.
The Parachors of Organic Compounds
Chem. Rev. 53, 439, (1953)

APENDICES

Cálculo de propiedades físicas .

Las propiedades físicas de los compuestos puros son sumamente importantes ya que todas las ecuaciones, correlaciones ó métodos utilizan una ó más de esas propiedades como parámetros. Es por esto que se recomienda el uso de valores experimentales, y para ello existen en la literatura bancos de datos de un gran número de compuestos en diferentes sistemas de unidades (88,176,216, 217,249,264,267,278,293), pero cuando no se dispongan de valores experimentales, se sugieren varios métodos de cálculo.

1.- TEMPERATURA CRITICA

Reid, Sherwood y Prausnitz (249) recomiendan el método de Lydersen si se dispone de la temperatura normal de ebullición, mediante la siguiente relación :

$$T_c = T_b (0.567 + \sum \Delta_T - (\sum \Delta_T)^2)^{-1} \quad (A.1)$$

donde Δ_T es la contribución estructural que se da en la tabla A 1 . Si no se dispone de la temperatura normal de ebullición se sugiere el método de Forman y Thodos (249,295).

La correlación de Lydersen puede ser aplicada a casi todos los compuestos orgánicos, mientras que el método de Forman y

Thodos no puede ser aplicado a alcoholes secundarios o terciarios, aldehidos o compuestos azufrados.

En general, ambos métodos dan errores menores al 2% (249).

2.- PRESION CRITICA

Los dos métodos más comunmente usados son el método de Lydersen y el método de Forman y Thodos (249).

El método de Lydersen relaciona a la presión crítica como :

$$P_c = M (0.34 + \Sigma \Delta_p)^{-2} \quad (A.2)$$

donde Δ_p es la contribución estructural dada en la tabla A 1. Este método da el mismo error que para el cálculo de la temperatura crítica.

3.- VOLUMEN CRITICO

El método de Lydersen también nos proporciona una relación para el cálculo del volumen crítico :

$$V_c = 40 + \Sigma \Delta_v \quad (A.3)$$

donde Δ_v es la contribución estructural dada en la tabla A 1. Este método da errores similares a los dados para temperatura y presión críticas. Para hidrocarburos se recomienda el método de Riedel (249) :

$$V_c = \frac{RT_c}{P_c} (3.72 + 0.26 (\alpha_c - 7.0))^{-1} \quad (A.4)$$

$$\alpha_c = 0.9076 (1.0 + \frac{(T_b/T_c) \ln P_c}{1.0 - (T_b/T_c)}) \quad (A.5)$$

4.- FACTOR DE COMPRESIBILIDAD CRITICO

El factor de compresibilidad crítico está definido como :

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c} \quad (A.6)$$

Si conocemos P_c, V_c y T_c podemos fácilmente determinar Z_c , - pero si no contamos con uno ó más de estos parámetros podemos utilizar el método de García-Barcena (84), el cual sugiere una ecuación de la forma :

$$Z_c = f(T_b) - g (T_b / M) \quad (A.7)$$

donde

$$f (T_b) = 0.296965 - 0.556360 \cdot 10^{-4} T_b - 0.548308 \cdot 10^{-7} T_b^2 - 0.131928 \cdot 10^{-9} T_b^3 \quad (A.8)$$

para alcoholes primarios y compuestos inorgánicos del tipo H_2X y H_3X :

$$g (T_b / M) = -0.44045 \cdot 10^{-1} + 0.121314 \cdot 10^{-1} (T_b/M) - 0.560249 \cdot 10^{-3} (T_b/M)^2 + 0.119192 \cdot 10^{-4} (T_b/M)^3 \quad (A.9)$$

para nitrilos, ácidos carboxílicos, cetonas, compuestos nitroalifáticos y ácidos inorgánicos del tipo HX :

$$g (T_b/M) = -0.576037 + 0.197281(T_b/M) - 0.194404 \cdot 10^{-1} (T_b/M)^2 + 0.627350 \cdot 10^{-3} (T_b/M)^3 \quad (A.10)$$

para otras sustancias :

$$g (T_b/M) = 0.0 \quad (A.11)$$

García-Barcelona encontró desviaciones promedio de 2.7%.

5.- FACTOR ACENTRICO

Pitzer (196) introduce el concepto de factor acéntrico que está definido como :

$$\omega = - \log (P_{vp} / P_r (a T_r=0.70)) - 1.000 \quad (A.12)$$

Cuando no se dispone de la presión de vapor se puede utilizar el método de Edmister (61) cuya ecuación es :

$$\omega = \frac{3}{7} \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \log P_c - 1.000 \quad (A.13)$$

donde

$$\theta = T_b / T_c \quad (A.14)$$

Este método da errores de $\pm 5\%$ (249).

6.- PRESION DE VAPOR

Uno de los métodos más utilizados para calcular la presión de vapor es la ecuación de Antoine (216) :

$$\ln P_{vp} = A - \frac{B}{T + C} \quad (A.15)$$

debido a que en la literatura se encuentran las constantes A, B y C para un gran número de compuestos; sin embargo cuando no se encuentran disponibles tales constantes se pueden utilizar las siguientes correlaciones :

La correlación de Frost-Kalkwarf (249) cuya ecuación es:

$$\log P_{vpr} = \left(\frac{B^\circ}{T_c} \right) \left(\frac{1}{T_r - 1} \right) + \left(\frac{1.80 B^\circ}{T_c + 2.67} \right) \log T_r + 0.1832 \left(\frac{P_v}{T_r^2 - 1} \right) \quad (\text{A.16})$$

donde B° es una constante que debe ser evaluada de un punto conocido. Este método aplica mejor a compuestos orgánicos.

Otra correlación es la de Kirchoff (249) :

$$\log P_{vpr} = h^* \left(1.0 - \left(\frac{1.0}{T_r} \right) \right) \quad (\text{A.17})$$

donde $h^* = T_{br} \left(\frac{\log P_c}{1 - T_{br}} \right)$ (A.18)

Este método no puede ser usado a temperaturas abajo del punto normal de ebullición.

Otra correlación sencilla es la de Riedel-Plank-Miller (165, 166, 170) que puede escribirse como :

$$\log P_{vpr} = - \left(\frac{G}{T_r} \right) (1 - T_r^2 + g(1 - T_r)^3) \quad (\text{A.19})$$

$$G = 0.2471 + 0.4525 h^* \quad (\text{para } 10 \leq P_{vp} \leq 1500 \text{ mm Hg}) \quad (\text{A.20})$$

$$G = 0.2271 + 0.4525 h^* \quad (\text{para } P_{vp} \leq 1500 \text{ mm Hg}) \quad (\text{A.21})$$

$$g = \left(h^* / G - (1 + T_{br}) \right) / (1 - T_{br})^2 \quad (\text{A.22})$$

donde h^* es estimada por la ecuación (A.18).

7.- DENSIDAD DE LIQUIDOS

Basados en el método de Lydersen, Greekorn y Houden (249) Yen y Woods (343) desarrollaron un método para la evaluación de densidades reducidas de líquidos y que es el siguiente :

A.- DENSIDADES DE LIQUIDOS SATURADOS

$$\rho_{rs} = 1 + Aa(1-Tr)^{.333} + Bb(1-Tr)^{.666} + Dd(1-Tr)^{.75} \quad (A.23)$$

$$Aa = 17.4425 - 214.578 Zc + 989.625 Zc^2 - 1522.06 Zc^3 \quad (A.24)$$

$$Bb = -3.28257 + 13.6777 Zc + 107.4844 Zc^2 - 384.211 Zc^3$$

$$\text{si } Zc < 0.26 \quad (A.25)$$

$$Bb = 60.2091 - 402.063 Zc + 501.0 Zc^2 + 641.0 Zc^3$$

$$\text{si } Zc > 0.26 \quad (A.26)$$

Para valores de Zc entre 0.21 y 0.29 los autores reportan un error promedio de 2.1 % .

B.- DENSIDADES DE LIQUIDOS COMPRESIBLES

$$\rho_r = \rho_{rs} + (\Delta\rho_r)_{27} + \delta_{Zc} \quad (A.27)$$

$$\Delta Pr = Pr - P_{vpr} \quad (A.28)$$

$$(\Delta\rho_r)_{27} = E_{27} + F_{27} \ln \Delta Pr + G_{27} \exp(H_{27} \Delta Pr) \quad (A.29)$$

si $\Delta Pr > 0.20$

$$(\Delta\rho_r)_{27} = ((\Delta Pr)_{27}(\text{con } \Delta Pr = 0.21)) * (\Delta Pr / 0.20) \quad (A.30)$$

si $\Delta Pr < 0.20$

$$E_{27} = 0.714 - 1.626 (1-Tr)^{.333} - 0.646 (1-Tr)^{.666} + 3.699 (1-Tr) - 2.198 (1-Tr)^{.75} \quad (A.31)$$

$$F_{27} = 0.268 \text{ Tr}^{2.0967} / (1.0 + 0.80 (- \ln \text{Tr})^{0.441}) \quad (\text{A.32})$$

$$G_{27} = 0.05 + 4.221(1.01 - \text{Tr})^{0.75} \text{Exp}(-7.818(1.01 - \text{Tr})) \quad (\text{A.33})$$

$$H_{27} = -10.6 + 45.22 (1 - \text{Tr}) \cdot^{.333} - 103.79 (1 - \text{Tr}) \cdot^{.666} \\ + 114.44 (1 - \text{Tr}) - 47.38 (1 - \text{Tr}) \cdot^{.75} \quad (\text{A.34})$$

En las ecuaciones anteriores el subíndice 27 se refiere a un factor de compresibilidad = 0.27 en la ecuación (A.27). El término δ_{Zc} es igual a cero para $Zc = 0.27$. Para factores de compresibilidad diferentes a 0.27 el valor de δ_{Zc} esta dado por:

$$\delta_{Zc} = I + j \ln \Delta Pr + K \text{Exp} (L * \Delta Pr) \quad (\text{A.35})$$

donde:

$$I = a_1 + a_2(1 - \text{Tr}) \cdot^{.333} + a_3(1 - \text{Tr}) \cdot^{.666} + a_4(1 - \text{Tr}) + a_5(1 - \text{Tr}) \cdot^{.75} \quad (\text{A.36})$$

$$J = b_1 + b_2(1 - \text{Tr}) \cdot^{.333} + b_3(1 - \text{Tr}) \cdot^{.666} + b_4(1 - \text{Tr}) + b_5(1 - \text{Tr}) \cdot^{.75} \quad (\text{A.37})$$

$$K = c_1 + c_2 \text{Tr} + c_3 \text{Tr}^2 + c_4 \text{Tr}^3 \quad (\text{A.38})$$

$$L = d_1 + d_2(1 - \text{Tr}) \cdot^{.333} + d_3(1 - \text{Tr}) \cdot^{.666} + d_4(1 - \text{Tr}) + d_5(1 - \text{Tr}) \cdot^{.75} \quad (\text{A.39})$$

Los valores para los coeficientes de las ecuaciones (A.36- A.39) para $Zc = 0.29, 0.25, 0.23$ están dados en la tabla A2 - y los autores reportan errores promedio de 1.9 %.

TABLA A1
CONTRIBUCIONES PARA EL METODO DE LYDERSEN

	Δ_T	Δ_P	Δ_V
Incrementos sin anillos			
$-\text{CH}_3$	0.020	0.227	55
$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2 \\ \end{array}$	0.020	0.227	55
$\begin{array}{c} \\ -\text{CH} \\ \end{array}$	0.012	0.210	51
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	0.000	0.210	41
$\begin{array}{c} \\ =\text{CH}_2 \\ \end{array}$	0.018	0.198	45
$\begin{array}{c} \\ =\text{CH} \\ \end{array}$	0.018	0.198	45
$\begin{array}{c} \\ =\text{C}- \\ \end{array}$	0.000	0.198	36
$=\text{C}=\end{array}$	0.000	0.198	36
$\equiv\text{CH}$	0.005	0.153	36
$\equiv\text{C}-$	0.005	0.153	36
Incrementos con anillos			
$-\text{CH}_2-$	0.013	0.184	44.5
$\begin{array}{c} \\ -\text{CH} \\ \end{array}$	0.012	0.192	46
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	-0.007	0.154	31
$\begin{array}{c} \\ =\text{CH} \\ \end{array}$	0.011	0.154	37
$\begin{array}{c} \\ =\text{C}- \\ \end{array}$	0.011	0.154	36
$=\text{C}=\end{array}$	0.011	0.154	36

TABLA A1 (Continuación)

Incrementos por Halógenos	Δ_T	Δ_P	Δ_V
-F	0.018	0.224	18
-Cl	0.017	0.320	49
-Br	0.010	0.500	70
-I	0.012	0.830	95
Incrementos por oxígeno			
-OH (Alcoholes)	0.082	0.060	18
-OH (Fenoles)	0.031	-0.020	3
-O- (Sin anillo)	0.021	0.160	20
-O- (Con anillo)	0.014	0.120	8
$\overset{ }{\text{C}}=\text{O}$ (Sin anillo)	0.040	0.290	60
$\overset{ }{\text{C}}=\text{O}$ (Con anillo)	0.033	0.200	50
$\overset{ }{\text{HC}}=\text{O}$ (Aldehidos)	0.048	0.333	73
-COOH (Acidos)	0.085	0.400	80
-COO- (Esteres)	0.047	0.470	80
=O	0.020	0.120	11
Incrementos por nitrógeno			
-NH ₂	0.031	0.095	28
$\overset{ }{\text{NH}}$ (Sin anillo)	0.031	0.135	37
$\overset{ }{\text{NH}}$ (Con anillo)	0.024	0.090	27
$\overset{ }{\text{N-}}$ (Sin anillo)	0.014	0.170	42
$\overset{ }{\text{N-}}$ (Con anillo)	0.007	0.130	32

TABLA A1 (Continuación)

	Δ_T	Δ_P	Δ_V
Incrementos por nitrógeno			
-CN	0.060	0.360	80
-NO ₂	0.055	0.420	78
Incrementos por azufre			
-SH	0.015	0.270	55
-S- (Sin anillo)	0.015	0.270	55
-S- (Con anillo)	0.008	0.240	45
=S	0.003	0.240	47

TABLA A2
VALORES DE LAS CONSTANTES PARA LA ECUACION DE YEN-WOODS

	Zc=0.29	Zc=0.25	Zc=0.23
a ₁	-0.0817	0.0933	0.0890
a ₂	0.3274	-0.3445	-0.4344
a ₃	-0.5014	0.4042	0.7915
a ₄	0.3870	-0.2083	-0.7654
a ₅	-0.1342	0.05473	0.3367
b ₁	-0.0230	0.0220	0.0674
b ₂	-0.0124	0.003363	-0.06104
b ₃	-0.1625	-0.07960	0.06261
b ₄	-0.2135	0.08546	-0.2378
b ₅	0.08643	-0.02170	0.1665
c ₁	0.05626	0.01937	-0.01393
c ₂	-0.3518	-0.03055	-0.003459
c ₃	0.6194	0.06310	-0.1611
c ₄	-0.3809	0.0000	0.0000
d ₁	-21.0	-16.0	-6.550
d ₂	55.174	30.699	7.8027
d ₃	-33.637	19.645	15.344
d ₄	-28.104	-81.305	-37.04
d ₅	26.277	47.031	20.169