



7
200.
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**Escuela Nacional de Estudios Profesionales
ZARAGOZA**

**ANALISIS DE LOS METODOS PARA LA
PREDICCION DE PROPIEDADES
TERMODINAMICAS DE COMPUESTOS POLARES**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

MARTHA PATRICIA MARTINEZ GUTIERREZ

NOVIEMBRE 1987





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 está 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.

INDICE.

| | |
|---|-----|
| INTRODUCCION. ----- | 1 |
| GENERALIDADES. ----- | 3 |
| ECUACIONES DE ESTADO. ----- | 11 |
| DE FULLER. ----- | 20 |
| DE HORVARTH LIN. ----- | 25 |
| DE CHUNG LU. ----- | 33 |
| DE SOAVE. ----- | 38 |
| MODIFICACION A LA ECUACION DE SOAVE-REDLICH KWONG POR DICKSON. ----- | 56 |
| DE TEJA Y PATEL. ----- | 67 |
| MODIFICACION A LA ECUACION DE SOAVE-REDLICH KWONG POR MATHIAS. ----- | 82 |
| MODIFICACION A LA ECUACION DE PENG Y ROBINSON POR UMESI. ----- | 91 |
| CORRELACIONES. ----- | 107 |
| MODIFICACIONES A LA CORRELACION DE PITZER Y CURL. ----- | 113 |
| POR O'CONNELL Y PRAUSNITZ. ----- | 113 |
| POR TSONOPOULOS. ----- | 120 |
| POR TARAKAD Y DANNER. ----- | 127 |
| MODELOS PARA LA EVALUACION DEL COEFICIENTE- DE ACTIVIDAD. ----- | 136 |

| | |
|---------------------|-----|
| NRTL. ----- | 145 |
| UNIQAC. ----- | 161 |
| ASOG. ----- | 181 |
| UNIFAC. ----- | 187 |
| CONCLUSIONES. ----- | 196 |
| BIBLIOGRAFIA. ----- | 198 |
| APENDICE. ----- | 203 |

INTRODUCCION.

Actualmente existen a nivel mundial una gran cantidad de complejos industriales, tales como las refinarias en las que se requiere representar el comportamiento de los procesos, lo cual implica la necesidad de disponer de una serie de herramientas técnicas cuya eficiencia debe ser notable con las que el ingeniero de proceso encargado del diseño obtenga información confiable del proceso, para ello es necesario evaluar las propiedades de las mezclas involucradas en este. Tal es el caso de una torre de destilación donde es necesaria la evaluación del equilibrio de fases (líquido-vapor), entalpía y densidades entre otras. Una gran cantidad de los métodos desarrollados para aplicación en la ingeniería química son semi-empíricos, tratándose de extender lo más posible los rangos de fiabilidad aún teniendo siempre la necesidad de usar parámetros correlacionados con base en información experimental.

En la industria existen algunas mezclas complejas cuya predicción de propiedades es difícil de obtener debido a sus características moleculares, ya que se deben considerar las fuerzas intermoleculares, haciendo que la mezcla tenga cierto carácter polar. En la literatura existen ecuaciones de estado, correlaciones y modelos moleculares que se han generado para la predicción en particular de estas mezclas.

Este trabajo tiene como objetivo principal realizar una investigación y recopilación de estos métodos de predicción para el cálculo de pro -

propiedades de compuestos puros y mezclas multicomponente de compuestos polares. Las propiedades que se estudiaron fueron coeficientes de fugacidad y actividad que son importantes en la evaluación del equilibrio así como la predicción de la entalpia y parámetros como el factor de compresibilidad y segundo coeficiente virial.

GENERALIDADES.

"La Termodinámica es el estudio de la energía y su transformación de una forma a otra". (23).

Es la termodinámica una herramienta muy usada por la ingeniería química, para generar una gran cantidad de propiedades termodinámicas de compuestos químicos y sus mezclas, requeridas para un diseño y operación eficientes de las plantas químicas, donde se encuentran relacionados procesos industriales que involucran condiciones de equilibrio y transferencia de especies químicas entre las fases presentes.

En el diseño de bombas, compresores, torres, tanques y otros equipos, se requieren valores de propiedades termodinámicas tales como; entalpía, entropía, fugacidad, presión, temperatura entre otras, para mezclas binarias, mezclas multicomponente y componentes puros. Para medir la temperatura y la presión se tiene una alta capacidad, ya que se ha contado con instrumentos ó dispositivos que conforman una medida precisa de estas propiedades en un rango extenso de cada una de ellas. Algunas propiedades como la entropía presentan dificultades en su medición, para eliminar éstas, los valores de las propiedades requeridas son estimadas a partir de una serie de relaciones termodinámicas de propiedades fácilmente mensurables. Esta ha sido la principal razón por la cual parámetros como la temperatura, la presión, el volumen y la composición han sido empleadas desde hace tiempo para describir un sistema.

Uno de los valores de la termodinámica es el de efectivamente usar el número mínimo de medidas experimentales que sean necesarias para describir totalmente todas las otras propiedades termodinámicas del sistema, a través de relaciones termodinámicas con las cuales se pueden obtener una gran cantidad de resultados y conclusiones prácticas. Ya que es inconcebible que alguna vez estén disponibles datos experimentales para todas las clases de compuestos y mezclas de interés para la industria. Generalmente deben determinarse experimentalmente ó ser estimadas propiedades termodinámicas a ser utilizadas y se tienen casos en los cuales no se dispone de datos experimentales. Una determinación experimental de propiedades involucra incertidumbres, si también una estimación implica que el resultado pueda ser aproximado sin embargo, datos experimentales confiables son preferidos a valores obtenidos aún con el mejor método de estimación. Si las propiedades termodinámicas fueran experimentalmente determinadas el trabajo sería difícil y prolongado además de existir propiedades cuya medición es complicada, -ésto ha ocasionado que se le de gran importancia al desarrollo de métodos para la predicción de propiedades termodinámicas de interés. Para estas estimaciones un camino ideal es el de proporcionar datos termodinámicos dignos de confianza para sustancias puras y mezclas a una presión y temperatura, indicar el estado sea líquido, sólido ó gas, el requerir para esta estimación un número mínimo de datos de entrada, prefiriéndose un método de estimación simple a uno complejo.

Las moléculas pueden clasificarse en términos de sus propiedades eléctricas como: Aquellas moléculas en las que están presentes fuerzas de

dispersión que son ocasionadas por vibraciones de las nubes de electrones con referencia a los núcleos de los átomos, eléctricamente neutras y simétricas son usualmente no polares. Las moléculas que sufren de desplazamiento de cargas de polarización positivas y negativas que se originan por la inducción de una molécula con momento dipolo sobre la otra molécula del par y de distribuciones de cargas asimétricas, estas moléculas tienen como propiedad característica la de tener un momento-dipolo diferente de cero y son eléctricamente neutras, son llamadas polares. Y finalmente aquellas que tienen valencia residuales que pueden resultar asociarse ó formar el ácido hidrógeno.

Para el caso de moléculas esféricas ó también llamadas moléculas simples monoatómicas, un método de predicción con dos parámetros independientes ajusta bien, los parámetros más usados que los caracterizan son la temperatura crítica y la presión crítica.

Si se trata de moléculas no polares y cuyos campos de fuerza se desvían de la simetría esférica, un tercer parámetro es introducido en los métodos de estimación, de los parámetros más usados están: el factor acéntrico y el radio de giro.

Para moléculas polares, las cuales son de interés en este trabajo se involucra un parámetro adicional en los métodos de predicción, debido a que las propiedades de las sustancias polares son afectadas significativamente por la presencia de cargas electrostáticas en forma de momentos dipolo y multipolo.

Los métodos de estimación de propiedades para sustancias no polares, - ligeramente polares y polares, según sus bases son clasificados en teóricos, correlaciones y semiteóricos; las relaciones teóricas están - apoyadas principalmente en consideraciones del comportamiento molecu - lar, tales como; el tamaño molecular, interacciones moleculares, forma molecular, entre otras, estos métodos de predicción teóricos pueden - usarse en muchos casos, pero no son genéricamente válidos, para su uso debe tomarse en cuenta las condiciones para las cuales ésta relación - conduce a errores inadmisibles. Las correlaciones son totalmente empíricas, están constituidas generalmente por una serie de funciones que - son ajustadas a partir de datos experimentales, estas se usan en situa - ciones parecidas a aquellas usadas para establecerlas. Los métodos de predicción semiteóricos, una combinación de los dos anteriores, emplean parámetros obtenidos por ajuste de datos experimentales, lo cual implica corregir empíricamente los defectos teóricos de estas relaciones. - Los mejores métodos de estimación de propiedades están basados en relaciones desarrolladas de esta forma teórica-empírica.

Dentro del desarrollo de los métodos de predicción se encuentran ecua - ciones de estado, correlaciones y modelos moleculares para el cálculo de propiedades termodinámicas como el coeficiente de fugacidad, coefi - ciente de actividad y la entalpia para los diferentes tipos de sistemas entre los que se encuentran los polares, ya sean puros o presentes en - mezclas binarias o multicomponente.

La mayoría de los métodos de predicción antes nombrados han sido dirigidos al comportamiento de compuestos no polares y ligeramente polares y una minoría han sido propuestos para predecir el comportamiento termodinámico de compuestos polares. Los cuales presentan fuerzas electrostáticas entre las moléculas que pueden ser del tipo permanente como las de los compuestos con enlace de hidrógeno o bien inducidas y que no poseen enlace de hidrógeno.

Para el caso de correlaciones y ecuaciones de estado para compuestos polares, ambas parten de las correlaciones planteadas para compuestos no polares o ligeramente polares, introducen al menos una función para incluir las fuerzas eléctricas manifestadas por el momento dipolo y la existencia de enlaces de hidrógeno. En las correlaciones cada función de contribución es determinada empíricamente sea para tomar en cuenta las desviaciones de la esfericidad o la presencia de fuerzas eléctricas. Aquí usan el criterio de mínima desviación de todos los datos experimentales disponibles y las funciones obtenidas son aplicables a la contribución a la que correspondan. Para cuando se trata de mezclas se utilizan reglas de mezclado para calcular los parámetros de la mezcla involucrados en las funciones de contribución.

De entre las correlaciones para el cálculo de propiedades termodinámicas de fluidos se encuentran:

| CORRELACION | AÑO | APLICACION |
|-----------------------|-----------|------------|
| Pitzer | 1955 | No Polar |
| Pitzer-Curl | 1957 | No Polar |
| O'Connell y Prausnitz | 1967 | Polar |
| Tsonopoulos | 1974/1975 | Polar |
| Tarakad-Danner | 1977 | Polar |

Las correlaciones por lo regular únicamente requieren del conocimiento de los parámetros críticos y del factor acéntrico, para el caso de polares se complican con la introducción de algún ó algunos parámetros - determinados experimentalmente.

Algunas de las ecuaciones de estado en orden cronológico, son las siguientes:

| ECUACION | AÑO | APLICACION |
|------------------|------|------------|
| Van der Waals | 1873 | No Polar |
| Kammerling Onnes | 1901 | No Polar |
| Redlich-Kwong | 1949 | No Polar |
| Soave | 1972 | No Polar |
| Fuller | 1976 | Polar |
| Peng-Robinson | 1976 | No Polar |
| Horvarth-Lin | 1977 | Polar |

| ECUACION | AÑO | APLICACION |
|------------------|-----------|------------|
| Soave | 1979/1980 | Polar |
| Teja-Patel | 1981 | Polar |
| Dickson Ozokwelu | 1981 | Polar |
| Smith-Wenzel | 1981 | Polar |
| Ozimini Umesi | 1983 | Polar |
| Mathias | 1983 | Polar |

Dentro de esta serie de ecuaciones se encuentran ecuaciones del tipo de Van der Waals, las cuales permiten una solución analítica, debido a su sencillez matemática.

Los modelos moleculares emplean parámetros de interacción binaria obtenidos a partir de datos experimentales, estos modelos manejan contribuciones para diferencias en tamaño y forma y para diferencias de fuerzas moleculares. Algunos de los modelos moleculares propuestos pueden ser usados cuando datos experimentales de equilibrio de fases no están disponibles. Estos métodos de predicción aplican a mezclas multicomponente con la introducción de reglas de mezclado.

Algunos de los modelos moleculares que han propuesto son:

| MODELO | AÑO |
|----------|------|
| Van Laar | 1910 |
| Whol | 1946 |
| Wilson | 1964 |

| MODELO | AÑO |
|--------------------------------|-----------|
| NRTL (Renon-Prausnitz) | 1968/1971 |
| UNIQUAC (Abrams-Prausnitz) | 1975/1977 |
| UNIFAC (Fredenslund-Prausnitz) | 1975/1981 |

Generalmente estos modelos moleculares son usados para predecir idealidad de la fase líquida con bastante precisión, y su aplicación depende de la disponibilidad de los parámetros.

CAPITULO I. ECUACIONES DE ESTADO.

La fugacidad, entalpia, entropia, capacidad calorífica, viscosidad, conductividad térmica, densidad, tensión superficial, difusividad, son propiedades requeridas en los cálculos de ingeniería para el estudio y diseño de plantas, lo cual ha impulsado el desarrollo de ecuaciones de estado que describen analíticamente la mayor parte de las variables termodinámicas de sustancias puras, mezclas binarias y mezclas multi-componente.

Una expresión analítica en la que se relacionan la presión, la temperatura, el volumen y la composición es conocida como ecuación de estado y está dada por:

$$f(P,V,T,x)=0$$

en sistemas de un componente y una sola fase, la ecuación de estado estará constituida por tres propiedades:

$$f(P,V,T)=0$$

de las cuales dos son tomadas como variables independientes.

A través de la ecuación de estado se intenta representar de modo preciso la relación entre presión, volumen, temperatura y composición, de

aquí que el principal objetivo sea encontrar una ecuación de estado - que tenga una forma tal que se pueda aplicar para obtener información - de cualquier material, o sea, predecir con gran precisión: entalpia, - entropia, fugacidad, equilibrio líquido-vapor, densidad, de sustancias puras y mezclas. En su gran mayoría las propiedades termodinámicas - requeridas a nivel industrial, involucran mezclas y muy pocas veces - sustancias puras. Se busca primero una ecuación de estado que aplique a sustancias puras, debido a que una ecuación de estado incapaz de re- presentar la conducta de una sustancia pura, regularmente no manejará - mezclas que contengan esta sustancia.

Dentro de la serie de ecuaciones de estado que se han propuesto exis - ten aquellas que se conocen como ecuaciones de estado simples, las cua - les son sencillas, sus parámetros son usualmente ajustados y contienen pocos términos, entre éstas se encuentran las ecuaciones de Van der - Waals (1873), la Virial truncada en el segundo ó tercer término - (1910), la ecuación de Redlich-Kwong (1949), la de Wilson (1964), la - ecuación de Soave (1972), la de Peng Robinson (1976), y la ecuación de Mathias (1985) entre otras. A partir de las anteriores característi - cas se explica el éxito que han tenido las ecuaciones de estado sim - ples. También se tienen ecuaciones de estado multiparámetricas, las - cuales, contienen mucho más parámetros que las citadas anteriormente, - del orden de 8 a 20, son complicadas e involucran un gran número de - términos, lo que implica que su uso requiere un cálculo iterativo, ha - ciendo su manipulación pesada, aunado a ésto un consumo considerable - de tiempo de máquina; de este tipo son la ecuación Virial, la ecuación

de Beattie-Bridgeman (1927), la de Benedict-Webb-Rubin (1940), la ecuación de Benedict-Webb-Rubin-Starling (1973); este tipo de relación es usada para cuando los cálculos requieren de una alta precisión.

"Para sustancias puras, las ecuaciones de estado multiparamétricas, no son más exactas que las ecuaciones de estado simples. Sin embargo, en algunos casos las ecuaciones de estado más complicadas producen mejores resultados. Dependiendo del sistema tratado, una ecuación de estado simple ó multiparamétrica puede ser ligeramente mejor". (16).

El ingeniero encargado de predecir propiedades termodinámicas, prueba muchas ecuaciones de estado para hallar la mejor, eligiendo además un método numérico para su solución, éste es debido a que cada ecuación tiene rangos de aplicación limitados de temperatura, presión y tipo de compuestos. En términos generales las ecuaciones de estado han venido mejorándose con la implementación de parámetros de ajuste que de una u otra forma van dando mayor precisión a la estimación de propiedades tanto de mezclas como de compuestos puros.

Las ecuaciones cúbicas en volumen contienen dos o tres parámetros por componente puro, son las que han tenido un desarrollo sistemático, ya que es la ecuación polinomial más simple, capaz de reproducir y dar la ecuación de gas ideal en el límite cuando el volumen tiende a infinito, y de (inambiguamente) representar ambos volúmenes del líquido y/o gas; en condiciones apropiadas de presión y temperatura, estas

han sido formuladas para calcular propiedades termodinámicas, tales como:

- Presiones de vapor
- Densidades
- Segundo coeficiente Virial
- Coeficiente de distribución
- Calores de mezclado

de componentes puros y mezclas, para estas últimas utilizan reglas de mezclado. Por lo tanto, el atractivo de las ecuaciones de estado simples radica en su facilidad de implementación.

A continuación se mencionará brevemente en forma cronológica las ecuaciones de estado simples para compuestos no polares que han servido como base para el desarrollo de ecuaciones de estado aplicables a sistemas cuyos componentes son polares. La primera ecuación de estado empleada desde el siglo pasado fue la ecuación de gas ideal, la cual relaciona las propiedades termodinámicas en forma sencilla (PVT); cuando fue aplicada a presiones mayores de cinco atmósferas encontraron que los gases no polares y polares no se comportaban de acuerdo a la ecuación de gas ideal. Con la intención de corregir las suposiciones de la anterior ecuación; tamaño molecular infinitesimal y ausencia de fuerzas intermoleculares, Van der Waals en 1873 propuso una ecuación de dos parámetros, que aplica a fluidos simples en una pequeña región y por lo general a bajas presiones. Con la introducción de esta ecuación un número considerable de ecuaciones de estado han sido

planteadas para la predicción de propiedades. Redlich-Kwong en (1949) propuso una ecuación de estado similar a la propuesta por Van der Waals, la cual contiene dos constantes características de cada sustancia, es fácilmente aplicable para el cálculo de las relaciones PVT para sistemas simples y multicomponente, esta ecuación no describe exactamente el comportamiento de datos PVT en grandes intervalos de temperatura y presión, y tiene imprecisiones al determinarse con ella el equilibrio líquido-vapor de mezclas multicomponentes a condiciones cercanas al punto crítico, además de no ser aplicable a compuestos polares, esta ecuación de estado tuvo gran aceptación para ser aplicada en los cálculos de procesos industriales. Una gran cantidad de modificaciones han sido propuestas para mejorar los rangos de aplicación de la ecuación de Redlich-Kwong, estas modificaciones son de cuatro tipos:

- 1) Los parámetros de la ecuación son considerados dependientes de la temperatura y/o sustancia.
- 2) Introducción de al menos un parámetro más.
- 3) Adición de un término de corrección.
- 4) Mejorar las reglas de mezclado.

Siendo los dos primeros tipos los más usados. Para ampliar el rango de temperatura y presión, y extender la aplicación a un mayor número de compuestos no polares que se desvían de la forma esférica, se han publicado una gran cantidad de artículos para modificar la ecuación de Redlich-Kwong y la más extensamente aceptada modificación es la de

Soave que propuso en 1972, en la cual se hace dependiente de la temperatura el parámetro "a" e introduce el uso del factor acéntrico, con el empleo de las reglas de mezclado propuestas por Redlich-Kwong, la ecuación de Soave es aplicable a mezcla multicomponente, y además es recomendable para hidrocarburos puros y vapores saturados a altas temperaturas, sin embargo, no da buenos ajustes para compuestos polares, siendo además otra de las ecuaciones de estado que es altamente promovida y empleada a nivel industrial, el éxito que ha tenido esta modificación para la predicción de propiedades termodinámicas de sistemas hidrocarburos ha alentado a otros a plantear nuevas formas de ecuaciones de estado cúbicas, ya que se desea aumentar la precisión en la predicción de volúmenes de líquido, manteniendo la capacidad que tiene la ecuación de Soave para representar presiones de vapor de compuestos no polares. Posteriormente en 1976 Peng y Robinson modificaron la ecuación de Redlich-Kwong con los mismos criterios que Soave, al tomar el parámetro "a" como una función de la temperatura y usar el factor acéntrico como un parámetro de correlación, en contraste con la modificación de Soave los parámetros son evaluados empleando datos de presión de vapor del punto de ebullición al punto crítico, ya que la habilidad para la predicción de propiedades a condiciones cercanas al punto crítico es de vital importancia, con esto, la predicción de los volúmenes de la fase líquida y en sistemas cuyas condiciones están cercanas al punto crítico es mejor, comparada con la ecuación de Soave, pero no amplía el rango de aplicación a compuestos con momento dipolo diferente de cero. Esta ecuación es quizá la ecuación cuyo uso es más amplio y de mayor aceptación a nivel industrial. El éxito que han tenido en la industria las dos anteriores modificaciones está limitado por la

correcta predicción del volumen de líquido, la cual no fue mejorada significativamente, y en general, los valores predichos son más grandes que los valores experimentales, ésta falla en la reproducción del estado líquido, puede deberse a que el parámetro de repulsión " σ " no cambia con la temperatura.

Casi todo el desarrollo de ecuaciones de estado ha sido restringido a fluidos cuyas moléculas son rígidas, que se desvían levemente de la forma esférica y que poseen estructura electrónica correspondiente a la de no polaridad. Cuando se ha dirigido la atención a ecuaciones de estado que apliquen a compuestos polares, se obtienen buenas predicciones de presión de vapor pero los valores de densidad son erróneos para la fase líquida. Siendo que en una gran cantidad de procesos industriales se encuentran involucrados éstos procesos como el de Extracción de Aceites Lubricantes de Furfural, o bien, con N-Metil Pirrolidina, Extracción de Aromáticos con Sulfolano, Recuperación de Butadieno, entre otros.

Grande ha sido el mérito que han tenido las ecuaciones de estado para emplearse en los cálculos de propiedades de fluidos polares y no polares, puros ó en mezclas, tanto para la fase líquida como para la fase vapor. Una de las propiedades termodinámicas de interés es el factor de compresibilidad, ya que esta propiedad es útil para el cálculo de la densidad de fluidos y el volumen específico. También los coeficientes de distribución líquido-vapor son herramientas vitales en el diseño de equipos de separación. Otra propiedad frecuentemente

empleada es la entalpia, las predicciones por cambios de temperatura y presión son de las aplicaciones termodinámicas más importantes, tales como los procesos de vaporización y condensación total ó parcial de mezclas en procesos físicos, para los cálculos de balances de energía en procesos de destilación. Un ejemplo general son las estimaciones cuantitativas de propiedades para el cálculo de las etapas de equilibrio en equipos de separación. Estas propiedades pueden estar basadas en datos experimentales para la mezcla a condiciones de temperatura, presión y composición útiles a la industria, generalmente estos datos no están disponibles y en lo anterior radica la importancia de las ecuaciones de estado. Tres son los tipos de propiedades necesarias para las fases coexistentes en equilibrio líquido-vapor, estas son:

- Densidad de líquido y vapor, saturados
- Factor de distribución
- Entalpia del líquido y vapor, saturados

Dentro de los métodos generales para la predicción de propiedades de equilibrio de mezclas fluidas se encuentran involucradas ecuaciones de estado, ya sea cuando una ecuación de estado es usada para reproducir adecuadamente ambas fases ó cuando se emplea una ecuación de estado válida únicamente para la fase vapor. Valores de otras propiedades de interés industrial pueden estimarse a partir de relaciones termodinámicas; propiedades como la entropía, capacidades caloríficas, energía libre de Helmholtz, entre otras necesarias para el diseño de distintos -

equipos involucrados en los procesos.

Dentro de las aplicaciones de la termodinámica están comprendidas las predicciones de los cambios de entalpia y entropia con la temperatura. Los cambios isotérmicos de entalpia y entropia se pueden obtener a partir del uso de ecuaciones de estado empleándose para ésto las relaciones de Maxwell. Y el concepto de propiedades residuales las cuales relacionan el estado real de un fluido a su estado de gas ideal a la misma temperatura y presión y representan cambios en la propiedad por la transición entre estos dos estados.

Para el caso de la entalpia se tiene

$$H = E + PV$$

y

$$\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V - P \quad (A)$$

e integrando

$$H_2 - H_1 = \int_{V_1}^{V_2} T \left(\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V - P \right) dV + \Delta(PV) \quad (B)$$

y para la entropia

$$S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} \left(\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V - P \right) dV \quad (C)$$

En este capítulo se describirán algunas de las ecuaciones de estado cúbicas propuestas para el cálculo de propiedades termodinámicas de compuestos polares, las cuales serán descritas en un orden cronológico abarcando desde 1976 hasta el año de 1983, esta descripción contendrá:

- Ecuación Base
- Características
- Alcances y Limitaciones

1) Ecuación de Fuller.

Con el fin de plantear una ecuación que represente adecuadamente la fase líquida, Fuller en 1976 propuso una ecuación de estado de la forma de la ecuación de Van der Waals dada por la expresión siguiente:

$$P = RT/(V-b(T)) - a(T)/(V(V+cb(T))) \quad (I.1)$$

introduciendo además de los parámetros a y b un tercer parámetro c, ya que, "La ecuación de Soave-Redlich-Kwong (1972) falla en la representación de la fase líquida, pudiendo ser eliminada esta dificultad con la adición de un tercer parámetro". (10) Además Fuller plantea los parámetros a y b como dependientes de la temperatura, el parámetro de volumen b será una función decreciente de la temperatura .

Para condiciones en el punto crítico introdujo un parámetro β el cual fue definido como

$$\beta_c = b/V_c \quad (T = T_c) \quad (I.2)$$

y el parámetro c en términos de β está dado por

$$c(\beta) = 1/\beta \left[(1/\beta - 3/4)^{1/2} - 3/2 \right] \quad (I.3)$$

el parámetro b

$$b = \Omega_b(\beta) R T_c / P_c \quad (I.4)$$

y en donde

$$\Omega_b(\beta) = \beta \frac{(1-\beta)(2+c\beta) - (1+c\beta)}{(2+c\beta)(1-\beta)^2} \quad (I.5)$$

para a se tiene

$$a(T) = \Omega_a(\beta) R^2 T_c a(T) / P_c \quad (I.6)$$

$$\Omega_a(\beta) = \frac{(1+c\beta)^2 \Omega_b(\beta)}{\beta(1-\beta)^2(2+c\beta)} \quad (I.7)$$

$$\alpha^{1/2} (T) = 1 + q(\beta) (1 - T_R)^{1/2} \quad (I.8)$$

$$q(\beta) = (\beta/0.26)^{1/4} m \quad (I.9)$$

$$m = 0.480 + 1.5740w - 0.176 w^2 \quad (I.10)$$

$$z_c(\beta) = \frac{(1 - \beta_c)(2 + c_c \beta_c) - (1 + c_c \beta_c)}{(2 + c_c \beta_c) (1 - \beta_c)^2} \quad (I.11)$$

donde w es el factor acéntrico.

Para encontrar una función de β en términos de la temperatura, determinó esta dependencia para 27 sustancias, con datos de volumen de líquido saturado en un rango de temperatura reducida de 0.5 a 1. Empleó un método iterativo cuyo criterio de solución era el de fugacidades (A9), para encontrar el valor de β . La expresión del coeficiente de fugacidad que utilizó en sus cálculos fue:

$$\ln \phi = PV/RT - 1 - \ln (P(v-b)/RT) - a(T)/cbRT \ln ((V + cb)/V) \quad (I.12)$$

la cual la obtuvo de la relación termodinámica (A13)

$$\ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) dP/P$$

Una de las correlaciones fue

$$\beta = \beta_c + (\beta_0 - \beta_c) (2/(1 + e^{9(T_R - 1)})) - 1 \quad (I.13)$$

aplicable a altas temperaturas e introdujo un valor θ que es un límite asintótico a bajas temperaturas cuya correlación en términos del factor de compresibilidad crítico lo obtuvo por un ajuste de datos por mínimos cuadrados, la expresión fue:

$$B_0/B_c = 7.7880 - 36.8316 Z_c + 50.7061 Z_c^2 \quad (I.14)$$

además de un valor θ el cual lo correlacionó en términos del paracoro, y con datos de volumen de líquido saturado, cuya ecuación fue:

$$\theta = 10.9356 + 0.0285 P \quad (I.15)$$

P: paracoro

P caracteriza el volumen molecular y puede ser considerado como una medida de la desviación de la esfericidad de la molécula.

En términos generales Fuller en su ecuación introduce una segunda función empírica y un tercer parámetro, plantea a esta equiparable con la ecuación de Soave-Redlich-Kwong. Fuller compara los valores calculados a partir de su modificación con los de la ecuación de Soave, para la presión de vapor de parafinas, olefinas y compuestos polares, tales como benceno, amoníaco, dióxido de carbono, dióxido de azufre y agua, como se observa en la Tabla I.1, los porcentajes de error que obtienen menores al 3% a excepción del agua. Para cuando la propiedad comparada es el volumen del líquido saturado para los mismos compuestos, existe una diferencia más notable entre estas dos ecuaciones ya que la

ecuación de Fuller disminuye en aproximadamente un 15% el error, además de representar fluidos polares como el agua con un 3.363% de error.

Esta ecuación describe la región de líquido comprimido y fluidos supercríticos muy densos.

Utilizando la ecuación (I.1) y generando la derivada de la presión con respecto a la temperatura a volumen constante se obtiene la expresión de la entropía, dada por la siguiente ecuación

$$\frac{S-S^o}{R} = - \ln RT - \frac{Tdb}{dT} \frac{1}{(V-b)} + \ln (V-b) +$$

$$\frac{ac}{R} \frac{db}{dT} \frac{1}{c^2 b^2} \ln \frac{1}{(V+cb)} - \frac{1}{cb} \frac{1}{(V+cb)} - \frac{1}{R} \frac{da}{dT} \ln \frac{V+cb}{V}$$

También puede ser calculada a partir de la ecuación propuesta los cambios de entalpia con la temperatura, generada con la sustitución de la derivada de la presión con respecto a la temperatura a volumen constante y la expresión de presión en la ecuación (B).

$$H-H^o = - \frac{T}{(V-b)} \frac{db}{dT} + \frac{a}{Rcb^2} \frac{db}{dT} -$$

(I.17)

$$\frac{1}{R} \frac{da}{dT} - \frac{a}{RT} \ln \frac{V}{(V+cb)}$$

$$-\frac{ab}{R(V+cb)} \frac{db}{dT} + z - 1 \quad (\text{I.17})$$

2) Ecuación de Horvarth-Lin.

Horvarth-Lin, observaron que de los 289 fluidos incluidos en el banco de datos del Reid and Sherwood (21), 235 tienen un factor de compresibilidad crítico menor ó igual a 0.275, de esto plantearon una ecuación de estado con la cual se pudiera predecir el comportamiento de la mayoría de los fluidos. Propusieron una ecuación de forma similar a la de Van der Waals

$$P = RT/(v-b) - a/T(V+c)V \quad (\text{I.18})$$

además de incluir los parámetros a y b, se tiene un tercer parámetro c, la ecuación la plantearon en forma adimensional quedándoles;

$$P_R = 1/\beta^*(T_R)/(V_b-1) - \alpha / \beta^2 * 1/T_R V_b (V_b + \gamma) \quad (\text{I.19})$$

donde las variables dimensionales son:

$$P_R = P/P_c$$

TABLA I.1

Comparación de presiones de vapor y volumen de líquido saturado

| COMPUESTO | PRESION DE VAPOR | | VOLUMEN DE LIQ. SATURADO | |
|---------------------|------------------|--------|--------------------------|--------|
| | SRK | FULLER | SRK | FULLER |
| Metano | 1.61 | 1.42 | 9.69 | 1.48 |
| Etano | 0.96 | 0.81 | 15.75 | 2.95 |
| Propano | 1.41 | 1.09 | 15.15 | 0.83 |
| n-Butano | 1.18 | 0.96 | 14.83 | 1.07 |
| Isobutano | 1.17 | 1.03 | 12.98 | 2.55 |
| n-Pentano | 1.02 | 0.74 | 16.61 | 1.06 |
| Isopentano | 0.73 | 0.45 | 14.10 | 2.21 |
| n-Hexano | 1.90 | 1.44 | 16.90 | 1.71 |
| Ciclohexano | 0.78 | 0.51 | 13.29 | 1.18 |
| n-Heptano | 2.79 | 1.20 | 17.76 | 1.23 |
| n-Octano | 3.31 | 1.33 | 18.07 | 1.21 |
| Diisobutil | 1.07 | 0.95 | 19.02 | 1.70 |
| n-Nonano | 1.11 | 1.62 | 18.65 | 2.86 |
| n-Decano | 2.76 | 2.00 | 19.94 | 2.58 |
| Etileno | 1.79 | 1.59 | 9.48 | 3.16 |
| Propileno | 1.30 | 1.03 | 12.17 | 1.67 |
| 1-Buteno | 1.17 | 0.99 | 13.28 | 1.22 |
| Benceno | 1.33 | 1.10 | 14.81 | 2.21 |
| Acetileno | 2.82 | 2.52 | 14.34 | 1.60 |
| Amoníaco | 1.02 | 1.03 | 30.66 | 4.73 |
| Dióxido de carbono | 0.54 | 0.29 | 15.80 | 1.76 |
| Monóxido de carbono | 1.67 | 1.56 | 6.52 | 0.93 |
| Nitrógeno | 1.55 | 1.36 | 9.78 | 1.74 |
| Oxígeno | 1.02 | 0.85 | 6.97 | 2.25 |
| Dióxido de azufre | 1.61 | 1.24 | 18.15 | 1.99 |
| Agua | 13.23 | 10.99 | 41.28 | 3.63 |

$$T_R = T/T_C \tag{I.20}$$

$$V_b = V/b$$

y las constantes

$$\alpha = aP_c/R^2T_c^3$$

$$\beta = bP_c/RT_c \tag{I.21}$$

$$\gamma = c/b$$

Las constantes para la primera ecuación de este método son:

$$a = \alpha R^2T_c^3/P_c$$

$$b = \beta RT_c/P_c \tag{I.22}$$

$$c = \beta\gamma RT_c/P_c$$

la primera y segunda derivadas con respecto al volumen aplicadas sobre la ecuación (I.18) son iguales a cero. Para la ecuación (I.19) planteamos:

$$b_R = b/V_c \tag{I.23}$$

$$b_R^3 + 3\gamma^{-1} b_R^2 + 3\gamma^{-2} b_R - \gamma^{-2} = 0.0 \quad (I.24)$$

$$1/b_R = 1 + (\gamma + 1)^{1/3} + (\gamma + 1)^{2/3} \quad (I.25)$$

Las expresiones de α y β en términos de b_R son:

$$\alpha = \frac{(1 + \gamma b_R^2) (1 - 2 b_R - \gamma b_R)^2}{(1 - b_R)^4 (2 + \gamma b_R)^2} \quad (I.26)$$

$$\beta = \frac{1 - 2 b_R - \gamma b_R^2}{(2 + \gamma) + (2 + 4\gamma) b_R + (\gamma + 2\gamma^2) b_R^2} \quad (I.27)$$

Para obtener el valor de las constantes adimensionales plantearon el factor de compresibilidad en términos de estas constantes a partir de la ecuación original

$$Z_C^* = \frac{\beta}{b_R} = \frac{1 + (1 + \gamma)^{1/3} + (1 + \gamma)^{2/3}}{(7\gamma + 8 + 4(\gamma + 2)(\gamma + 1)^{1/3} + (\gamma + 8)(\gamma + 1)^{2/3}} \quad (I.28)$$

el valor de Z_C^* es el valor real del factor de compresibilidad, calcularon los valores de γ para varios compuestos y describieron correctamente las propiedades del fluido, de presiones bajas a una región cercana al punto crítico.

Una forma de obtener el valor límite del volumen reducido b_R es por la expresión siguiente:

$$b_R = 8/9 Z_C \quad (I.29)$$

la cual tiene buenos resultados para un rango de factor de compresibilidad crítico de 0.23 a 0.27 a bajas temperaturas y altas presiones.

Otra expresión propuesta fue:

$$b_R = 1.179 Z_C - 0.0727 \quad (I.30)$$

6

$$\gamma = 1/(360 Z_C^{4.72}) \quad (I.31)$$

las dos anteriores ecuaciones mostraron resultados similares, la última es preferida ya que se calcula directamente la constante γ . Algunos valores de α , β , γ son dados en la tabla I.2.

En el cálculo de presiones de vapor de compuestos puros recomendaron la ecuación (I.24) para el factor de compresibilidad

$$Z = V_b/(V_b-1) - A/(\beta(V_b + \gamma)) \quad (I.32)$$

y rearreglándola en forma polinomial

$$Z^3 (\gamma-1)B+1 Z^2+ A-B- \gamma B^2 Z - AB = 0 \quad (I.33)$$

donde

$$A = \alpha P_R / T_R^3 \quad (I.34)$$

$$B = \beta P_R / T_R \quad (I.35)$$

evaluaron además el coeficiente de fugacidad cuya expresión fue:

$$\ln \frac{f}{P} = Z-1 - \ln (Z-B) - \frac{A}{\gamma B} \ln (1+\gamma B/Z) \quad (I.36)$$

utilizando el método de Newton-Raphson y el mismo criterio de convergencia que Fuller (10) obtuvieron los valores del factor de compresibilidad de ambas fases; líquida y vapor a diferentes temperaturas.

Otra propiedad que puede ser calculada a partir de la ecuación planteada por Horvarth-Lin es el cambio isotérmico de la entalpia dada por:

$$\frac{H - H^0}{RT} = \frac{-2A}{\gamma B} \ln \frac{1 + \gamma}{V_b} + Z - 1 \quad (I.37)$$

TABLA I.2

Valores de α , β y γ para la ecuación (1.38)

| FACTOR DE COMPRESIBILIDAD CRITICO | α | β | γ | b_R |
|--------------------------------------|----------|---------|----------|--------|
| 0.220 | 0.4480 | 0.0535 | 3.5275 | 0.1855 |
| 0.222 | 0.4469 | 0.0546 | 3.3799 | 0.1882 |
| 0.224 | 0.4459 | 0.0557 | 3.2399 | 0.1909 |
| 0.226 | 0.4448 | 0.0568 | 3.1067 | 0.1936 |
| 0.228 | 0.4438 | 0.0579 | 2.9802 | 0.1962 |
| 0.230 | 0.4429 | 0.0590 | 2.8598 | 0.1988 |
| 0.232 | 0.4420 | 0.0601 | 2.7453 | 0.2014 |
| 0.234 | 0.4411 | 0.0612 | 2.6363 | 0.2040 |
| 0.236 | 0.4403 | 0.0623 | 2.5325 | 0.2065 |
| 0.238 | 0.4395 | 0.0633 | 2.4336 | 0.2090 |
| 0.240 | 0.4387 | 0.0644 | 2.3394 | 0.2115 |
| 0.242 | 0.4379 | 0.0655 | 2.2495 | 0.2139 |
| 0.244 | 0.4372 | 0.0665 | 2.1638 | 0.2163 |
| 0.246 | 0.4365 | 0.0676 | 2.0820 | 0.2187 |
| 0.248 | 0.4359 | 0.0686 | 2.0040 | 0.2210 |
| 0.250 | 0.4353 | 0.0696 | 1.9294 | 0.2233 |
| 0.252 | 0.4347 | 0.0706 | 1.8582 | 0.2256 |
| 0.254 | 0.4341 | 0.0716 | 1.7901 | 0.2278 |
| 0.256 | 0.4335 | 0.0726 | 1.7251 | 0.2300 |
| 0.258 | 0.4330 | 0.0736 | 1.6629 | 0.2322 |
| 0.260 | 0.4325 | 0.0746 | 1.6033 | 0.2343 |
| 0.262 | 0.4320 | 0.0755 | 1.5464 | 0.2364 |
| 0.264 | 0.4316 | 0.0765 | 1.4919 | 0.2384 |
| 0.266 | 0.4311 | 0.0774 | 1.4397 | 0.2405 |
| 0.268 | 0.4307 | 0.0784 | 1.3897 | 0.2425 |
| 0.270 | 0.4303 | 0.0793 | 1.3417 | 0.2444 |
| 0.272 | 0.4299 | 0.0802 | 1.2958 | 0.2463 |
| 0.274 | 0.4295 | 0.0811 | 1.2518 | 0.2482 |
| 0.276 | 0.4292 | 0.0819 | 0.2095 | 0.2501 |

Proponen una ecuación de tres parámetros y un grupo de constantes adimensionales donde se asume que son las mismas para todos los fluidos que tengan el mismo factor de compresibilidad. Horvarth-Lin calcula el factor de compresibilidad del amoníaco comparándolo con el obtenido por la ecuación de Redlich-Kwong para un rango de temperatura reducida de 0.7 a 1.5 y presión reducida de 0.1 a 40.0, encontraron que para estos compuestos los porcentajes de error son menores, teniéndose una mejora a bajas temperaturas, al comparar los resultados con la ecuación de Redlich-Kwong y en condiciones cercanas al punto crítico, la ecuación de Horvarth-Lin produce porcentajes de error más grandes. Esta ecuación se plantea como adecuada para la predicción del comportamiento PVT de compuestos polares, los cuales regularmente tienen valores de factor de compresibilidad críticos bajos, representando con mayor exactitud la región de dos fases y la fase condensada para fluidos donde el rango de factor de compresibilidad sea hasta de 0.275, en el caso de que se aplique a fluidos simples se tiene menor precisión que la ecuación de Redlich-Kwong.

A partir del cambio de entalpia y entropía con respecto a la temperatura a volumen constante puede obtenerse el logaritmo del coeficiente de fugacidad la expresión es la siguiente:

$$\ln \phi = \frac{H - H^{\circ}}{RT} - \frac{S - S^{\circ}}{R} \quad (I.38)$$

Sustituyendo la expresión anterior las ecuaciones (I.36) e (I.37) se genera la ecuación para el cálculo de la entropía residual dada por:

$$\frac{S - S^{\circ}}{R} = \ln (Z - B) - \frac{A}{\gamma B} \ln (1 + \gamma B/Z) - \frac{2A}{\gamma B} \ln (1 + \gamma) / V_D \quad (I.39)$$

3) Ecuación de Chung-Lu.

Para la predicción de propiedades de compuestos han correlacionado los parámetros a y b de la ecuación de Redlich-Kwong como dependientes de la temperatura en términos del factor acéntrico, pero estos ajustes los han hecho para compuestos no polares. Para 1977 Chung-Lu usaron también la ecuación de Redlich-Kwong para predecir propiedades de la fase líquida de compuestos polares puros, a partir de que: Los dos

parámetros involucrados en la ecuación de Redlich-Kwong, son dependientes de la temperatura y el tipo de sustancia" (5), la expresión de la ecuación de Redlich-Kwong es:

$$P = RT/(V-b) - a/(T^{0.5} V(V+b)) \quad (I.40)$$

donde

$$a = \Omega_a R^2 T_c^{2.5} / P_c$$

$$b = \Omega_b RT_c / P_c$$

donde los parámetros Ω_a y Ω_b los propusieron dependientes de la temperatura.

A partir de la igualdad de la densidad de líquido saturado con la densidad determinada experimentalmente y también la igualdad de los coeficientes de fugacidad de las dos fases a la presión de saturación, correlacionaron los parámetros de componentes puros Ω_a y Ω_b en términos de la temperatura reducida, la cual dividieron en dos intervalos.

Primer rango $0.80 \leq T_R \leq 1.0$

$$\Omega_a = \sum_{i=0}^2 a_i T_{R_i} \quad (I.41)$$

$$\Omega_b = \sum_{i=0}^2 b_i T_{R_i} \quad (I.42)$$

Segundo rango $T_{R_{\min}} < T_R < 0.85$

$$\Omega_a = \sum_{i=0}^3 c_i (1 - T_R)^{i/3} \quad (I.43)$$

$$\Omega_b = \sum_{i=0}^3 d_i (1 - T_R)^{i/3} \quad (I.44)$$

a_i , b_i , c_i y d_i son coeficientes que fueron determinados por ajuste de mínimos cuadrados para los compuestos polares; agua, amoníaco y dióxido de azufre. Estos valores son dados en la tabla I.5.

Con las correlaciones que obtuvieron para estos tres compuestos calcularon el volumen de saturación para el líquido V^L y la presión de vapor, comparando los resultados con las ecuaciones de Fuller y Peng y Robinson, obtuvieron para la presión de vapor, la desviación absoluta promedio con el método propuesta fue de 0.30, para la ecuación de Fuller de 3.6 y para la Peng y Robinson de 2.92%. Para la otra propiedad calculada con esta ecuación obtuvo de desviación absoluta para el agua un 0.23%, para el amoníaco 0.50% y para el dióxido de azufre 1.65%, la desviación absoluta promedio fue de 0.69%, con la ecuación de Fuller de 3.35% y con la Peng y Robinson de 16.19%.

La expresión para el cambio isotérmico de entalpia es:

$$\frac{H - H^{\circ}}{RT} = - \frac{Tdb/dT}{V-b} + \frac{0.5a}{bRT^{1.5}} + \frac{adb/dT}{R b^2 T^{0.5}} - \frac{da/dT}{T^{0.5} Rb}$$

$$\ln \frac{V+b}{V} + \frac{adb/dT}{RT^{0.5} b(b+V)} + 2 - 1 \quad (I.45)$$

y calculando la diferencial de la ecuación (D) se obtiene el cambio de entropia.

$$\frac{S - S^{\circ}}{R} = \ln V - B - \frac{Tdb/dT}{(V-b)} + \frac{da/dT}{bRT^{0.5}} - \frac{0.5a}{bRT^{1.5}}$$

$$\ln \frac{V+b}{V} + \frac{adb/dT}{RT^{0.5} b(b+V)} - \frac{1}{b(b+V)} - \frac{1}{b^2} \quad (I.46)$$

$$\ln \frac{V+b}{V} + \ln RT$$

TABLA I.3
 Coeficientes de las Ecuaciones (1.41)-(1.44)

| Compuesto | w | a ₀ | a ₁ | a ₂ | b ₀ | b ₁ | b ₂ | |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Agua | 0,344 | 0,36526700 | 0,08518086 | -0,09541014 | 0,07627356 | -0,03320950 | 0,02290354 | |
| Amoníaco | 0,250 | 0,26088631 | 0,36871812 | -0,26675646 | 0,05573980 | 0,03386021 | -0,02069510 | |
| SO ₂ | 0,246 | 0,29163777 | 0,44864318 | -0,35809628 | 0,06022791 | 0,05170076 | -0,03723175 | |
| | c ₀ | c ₁ | c ₂ | c ₃ | d ₀ | d ₁ | d ₂ | d ₃ |
| | 0,40925584 | -0,28857541 | 0,53892719 | -0,26342328 | 0,08122640 | -0,07518783 | 0,11314523 | -0,05825271 |
| | 0,41301515 | -0,21693466 | 0,36790691 | -0,13338963 | 0,08232383 | -0,06062898 | 0,09453094 | -0,04811773 |
| | 0,45009827 | -0,20254830 | 0,34915824 | -0,04663033 | 0,08722262 | -0,05479808 | 0,07408855 | -0,01290151 |

4) Ecuación de Soave.

De las ecuaciones de estado más usadas a nivel industrial se encuentra la modificación que hizo Soave en 1972 a la ecuación de Redlich-Kwong, a partir de esta puede estimarse con gran precisión las presiones de vapor de compuestos no polares y mezclas de este mismo tipo de sustancia .

Esta modificación estuvo basada en suponer que: una mejora en la reproducción de las condiciones de saturación de sustancias puras conduce a una mejora para mezclas Esta modificación la hizo partiendo de la ecuación original de Redlich-Kwong y haciendo el parámetro "a" dependiente de la temperatura, la expresión que obtuvo, fue:

$$P = RT/(V-b) - a(T)/(V(V+b)) \quad (I.47)$$

donde

$$V = ZRT/P$$

$$A = aP/R^2T^2$$

$$B = bP/RT$$

las expresiones de los parámetros "a" y "b" fueron:

$$a_i(T_{c_i}) = a_{c_i} = 0.42747 R^2 T_{c_i}^2 / P_{c_i} \quad (I.48)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}}$$

valores correspondientes al punto crítico y para una temperatura diferente de la crítica, propuso un factor adimensional $\alpha_i(T_i)$, quedándose finalmente la expresión del parámetro "a" en términos de la temperatura como

$$a_i(T) = a_{c_i} \alpha_i(T) \quad (I.49)$$

la ecuación del factor adimensional la obtuvo de datos experimentales de presión de vapor para hidrocarburos, siendo esta

$$\ln \alpha_i^{0.5} = m_i \left(1 - \frac{T_i}{T_{R_i}} \right)^{0.5} \quad (I.50)$$

donde

$$m_i = 0.480 + 1.574 w_i - 0.176 w_i^2 \quad (I.51)$$

Cada valor del factor acéntrico define un valor de presión de vapor a una temperatura reducida de 0.7. Todas las líneas obtenidas con la ecuación de $\alpha^{0.5}$ pasan a través de puntos donde $T_R = 0.7$ y $\alpha = \alpha(0.7)$.

Para 1979 Soave propuso una modificación a la propuesta en 1972, la cual fuera aplicable a el cálculo del equilibrio líquido-vapor de com-

puestos polares y gases cuánticos y sus mezclas. Planteó el mismo tipo de modificación que en 1972 para la dependencia de la temperatura del factor de atracción $a(T)$, así como una nueva expresión derivada de presiones de vapor experimentales de componentes polares y fluidos cuánticos para el factor adimensional.

$$\alpha (T/T_c) = 1 + (1 - T/T_c) (m + n T_c/T) \quad (1.52)$$

m y n son dos parámetros ajustables y son característicos de cada componente, son encontrados por tres diferentes procedimientos los cuales emplean presiones de vapor experimentales y los mejores valores de m y n serán aquellos que minimicen la función error, dada por:

$$e = \sum_k ((P_{\text{calc},k}^{\circ} - P_{\text{exp},k}^{\circ}) / P_{\text{exp},k}^{\circ})^2 \quad (1.53)$$

6

$$e = \sum_k ((\ln P_{\text{calc},k}^{\circ} / P_{\text{exp},k}^{\circ}))^2 \quad (1.54)$$

esta última para cuando se supone que cada porcentaje de error es pequeño.

Los procedimientos son:

- a) Riguroso
- b) Simplificado
- c) Directo

PROCEDIMIENTO RIGUROSO.

Suponer un valor para m y un valor para n , a una temperatura dada, calcula

$$\alpha(T/T_C) = 1 + (1 - T/T_C) (m + n T_C/T) \quad (I.55)$$

supone un valor de presión de vapor P^s y calcula

$$T_R = T / T_C \quad (I.56)$$

$$P_R = P^s / P_C$$

Para A

$$A = \frac{0.42748 \alpha(T/T_C) P_R}{T_R^2} \quad (I.57)$$

Para B

$$B = \frac{0.08664 P_R}{T_R} \quad (I.58)$$

calculados A y B resolver la ecuación cúbica

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0.0 \quad (I.59)$$

esta será resuelta dos veces, la raíz más pequeña será el factor de compresibilidad de la fase líquida y la raíz mayor el factor de compresibilidad de la fase vapor.

Con estas raíces Z_V y Z_L se calculan los coeficientes de fugacidad cuyas expresiones son las siguientes:

$$\ln f_L/P^\circ = Z_L - 1 - \ln(Z_L - B) - \frac{A}{B} \ln(1 + B/Z_L) \quad (I.60)$$

$$\ln f_V/P^\circ = Z_V - 1 - \ln(Z_V - B) - \frac{A}{B} \ln(1 + B/Z_V) \quad (I.61)$$

si

$$\ln f_L/P^\circ - \ln f_V/P^\circ$$

no se aproxima a cero se supondrá otro valor de presión de vapor P° y -

se repetirán los pasos siguientes hasta que la diferencia sea aproximadamente igual a cero.

Con el valor de presión de vapor calculado $P_{\text{calc},k}^{\circ}$ y el experimental se evalúa la función error, para varios puntos, si no es la mínima desviación se volverán a suponer valores de m y n que minimicen la función error.

PROCEDIMIENTO SIMPLIFICADO.

Este procedimiento se basa en suponer que en las proximidades de cada punto de presión de vapor experimental el logaritmo de la presión de vapor calculada varía linealmente con los valores supuestos de m y n , así:

$$(\ln P_{\text{calc},k}^{\circ}) = \ln((P_{\text{exp},k}^{\circ} + \delta P_k^{\circ})/P_{\text{exp},k}^{\circ}) / (\alpha_k' - \exp, k) \quad (\text{I.62})$$

Se calcula el valor de

$$T_R = T/T_C$$

$$P_R = P^{\circ}/P_C$$

$$B = 0.08664 P_R/T_R$$

se supone un valor de α y se calcula

$$A = 0.42748 \alpha (T/T_C) P_R / T_R^2 \quad (I.63)$$

se resuelve la ecuación cúbica

$$Z^3 - Z^2 + Z (A - B - B^2) - AB = 0.0 \quad (I.64)$$

obteniéndose la raíz mayor Z_V para la fase vapor y la menor para la fase líquida Z_L , se aplica luego el cálculo de la fugacidad para cada fase, si la diferencia entre las dos se aproxima a cero, se tiene entonces el valor de α_{exp} para el punto, si no se asume otro valor de $\alpha (T/T_C)$ e incrementar ó disminuir ligeramente la presión de vapor experimental en un valor δP_k^o y obtener el valor de α_k con el mismo procedimiento que para $\alpha_{exp, k}$.

Se tiene que

$$\ln P_{calc, k}^o - \ln P_{exp, k}^o = \frac{(\delta \ln P^o)}{(\delta \alpha)_k} (\alpha_{calc, k} - \alpha_{exp, k}) \quad (I.65)$$

sustituyendo $\alpha_{calc, k}$

$$\ln P_{calc, k}^o - \ln P_{exp, k}^o = \frac{(\delta \ln P^o)}{(\delta \alpha)_k} (1 - (1 - T_k/T_C) (m + nT_C/T) - \alpha_{exp, k}) \quad (I.66)$$

$$m \sum_k \delta_k^2 (1 - T_{R,k})^2 + n \sum_k \delta_k^2 \frac{(1 - T_{R,k})^2}{T_{R,k}} = \sum_k \delta_k^2 (1 - T_{R,k}) (\alpha_{\text{exp},k} - 1) \quad (\text{I.66a})$$

$$m \sum_k \delta_k^2 \frac{(1 - T_{R,k})^2}{T_{R,k}} + n \sum_k \delta_k^2 \frac{1 - T_{R,k}}{T_{R,k}} = \sum_k \delta_k^2 \frac{1 - T_{R,k}}{T_{R,k}} (\alpha_{\text{exp},k} - 1) \quad (\text{I.66b})$$

donde

$$\delta_k = \frac{(\delta \ln P^\circ)}{(\delta \alpha)_k} \quad (\text{I.67})$$

$$T_{R,k} = T_K / T_C$$

las ecuaciones (I.66a) y (I.66b) se resuelven obteniéndose los valores de m y n.

PROCEDIMIENTO DIRECTO.

Solamente con dos datos de presión de vapor experimental a dos temperaturas de ebullición experimental a la presión de 10 mm Hg y la tempera

tura a la presión atmosférica, obtuvo que:

$$\alpha_{10} = 1 + 1 - \frac{T_{10}}{T_c} \quad m + n \frac{T_c}{T_{10}} \quad (I.68)$$

$$\alpha_{760} = 1 + 1 - \frac{T_{760}}{T_c} \quad m + n \frac{T_c}{T_{760}} \quad (I.69)$$

despejando m de la última ecuación

$$m = (\alpha_{760} - 1) / (1 - T_{R,760}) - n / T_{R,760} \quad (I.70)$$

y sustituyendola en la ecuación (I.68) obtuvo

$$n = \frac{\alpha_{10} - 1}{1 - T_{R,10}} - \frac{\alpha_{760} - 1}{1 - T_{R,760}} \quad / \quad \frac{1}{T_{R,10}} - \frac{1}{T_{R,760}} \quad (I.71)$$

A partir de una ecuación de presión de vapor generalizada, en términos del factor acéntrico, dada por:

$$\log P_R^o = \frac{7}{3} (1 + w) (1 - 1/T_R) \quad (I.72)$$

y de esta, planteo para los dos puntos

$$w_{10} = -1 + \frac{3}{7} \frac{T_{R,10}}{T_{R,10} - 1} \log P_{R,10}^o$$

$$w_{760} = -1 - \frac{3}{7} \frac{T_{R,760}}{T_{R,760}^{-1}} \log P_{R,760}^{\circ} \quad (I.75)$$

w_{10} y w_{760} fueron limitados en un rango de 0 a 1 el cual incluye la mayor parte de los compuestos a excepción de los gases cuánticos, hidrógeno y helio, el rango de presión crítica es de 200 a 1200 psia, el agua no está incluida ya que su presión crítica es de 3210 psia.

Dando los valores límites de w_{10} y w_{760} calculo los valores de α_{10} y α_{760} con el método dado en el procedimiento anterior, de los valores que calculo, obtuvo las siguientes ecuaciones:

$$\alpha_{10} = \sum_{i=1}^3 (w_{10}^{i-1} \sum_{j=1}^4 (T_{R,10}^{j-1} C_{ij})) \quad (I.74)$$

$$\alpha_{760} = \sum_{i=1}^3 (w_{760}^{i-1} \sum_{j=1}^4 (T_{R,760}^{j-1} D_{ij})) \quad (I.75)$$

Los valores de los coeficientes α_{10} y α_{760} se listan en la tabla I.4 de las ecuaciones (I.74) e (I.75), se calculan los valores de α_{10} y α_{760} para sustituir en las ecuaciones (I.70) e (I.71) y obtener los valores de m y n.

Los resultados obtenidos por cada uno de los tres métodos: el riguroso, simplificado y directo son comparables en exactitud.

Las reglas de mezclado que utilizó Soave en 1972 para mezclas de hidrocarburos fueron:

$$a_m = \left(\sum_i x_i a_i^{0.5} \right)^2 \quad (I.76)$$

$$b_m = \left(\sum_i x_i b_i \right)$$

y la pasó a una forma más general

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (I.77)$$

donde

$$a_{ii} = a_i$$

$$a_{jj} = a_j$$

$$a_{ij} = a_{ji}$$

y

$$b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (I.78)$$

las cuales reproducen la influencia de la composición sobre estos parámetros.

$$b_{ii} = b_i$$

TABLA I.4.a
Valores de α_{10}

| w | $T_R=0.425$ | 0.45 | 0.475 | 0.50 | 0.525 | 0.55 | 0.575 |
|------|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 0 | 1.34316 | | | | | | |
| 0.05 | 1.39334 | | | | | | |
| 0.10 | 1.44332 | 1.42385 | | | | | |
| 0.15 | 1.49311 | 1.47185 | | | | | |
| 0.20 | 1.54272 | 1.51968 | 1.49625 | | | | |
| 0.25 | | 1.56734 | 1.54210 | | | | |
| 0.30 | | 1.61485 | 1.58780 | 1.56033 | | | |
| 0.35 | | | 1.63335 | 1.60405 | | | |
| 0.40 | | | 1.67877 | 1.64763 | | | |
| 0.45 | | | 1.72406 | 1.63109 | 1.65763 | | |
| 0.50 | | | | 1.73442 | 1.69911 | | |
| 0.55 | | | | 1.77765 | 1.74048 | | |
| 0.60 | | | | 1.82076 | 1.78175 | 1.74218 | |
| 0.65 | | | | | 1.82291 | 1.78148 | |
| 0.70 | | | | | 1.86397 | 1.82067 | |
| 0.75 | | | | | 1.90493 | 1.85978 | 1.81399 |
| 0.80 | | | | | | 1.89879 | 1.85113 |
| 0.85 | | | | | | 1.93772 | 1.88817 |
| 0.90 | | | | | | 1.97656 | 1.92514 |
| 0.95 | | | | | | 2.01533 | 1.96203 |
| 1.00 | | | | | | | 1.99864 |
| 1.05 | | | | | | | 2.03558 |
| 1.10 | | | | | | | 2.07226 |
| 1.15 | | | | | | | 2.10886 |

TABLA I.4.b
Valores de α_{760}

| w | $T_R=0.60$ | 0.625 | 0.65 | 0.675 | 0.70 | 0.725 | 0.75 | 0.775 |
|------|------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 0.00 | 1.22836 | 1.21176 | 1.19527 | | | | | |
| 0.05 | 1.26497 | 1.24622 | | | | | | |
| 0.10 | 1.30149 | 1.28061 | 1.25976 | 1.23899 | | | | |
| 0.15 | 1.33792 | 1.31495 | | | | | | |
| 0.20 | 1.37425 | 1.34918 | 1.32404 | 1.29889 | 1.27380 | | | |
| 0.25 | | 1.38335 | | | | | | |
| 0.30 | | 1.41774 | 1.38808 | 1.32912 | 1.29968 | | | |
| 0.35 | | 1.45144 | | | | | | |
| 0.40 | | | 1.45187 | 1.41815 | 1.38431 | 1.35043 | | |
| 0.45 | | | | | | | | |
| 0.50 | | | 1.51538 | 1.47748 | 1.43935 | 1.40109 | 1.36279 | |
| 0.55 | | | | | | | | |
| 0.60 | | | | 1.53659 | 1.49423 | 1.45163 | 1.40890 | |
| 0.65 | | | | | | | | |
| 0.70 | | | | 1.59547 | 1.54892 | 1.50205 | 1.45494 | 1.40771 |
| 0.75 | | | | | | | | 1.42648 |
| 0.80 | | | | | 1.60344 | 1.55233 | 1.50088 | 1.44922 |
| 0.85 | | | | | | | | 1.46929 |
| 0.90 | | | | | 1.65777 | 1.60246 | 1.54672 | 1.49067 |
| 0.95 | | | | | | | | 1.51157 |
| 1.00 | | | | | | 1.65245 | 1.59245 | 1.53205 |

$$b_{jj} = b_j \quad (I.79)$$

$$b_{ij} = b_{ji}$$

Además

$$a_{ij} = (1 - C_{ij})(a_i + a_j)/2 \quad (I.80)$$

$$b_{ij} = (1 - D_{ij})(b_i + b_j)/2 \quad (I.81)$$

donde

$$C_{ii} = C_{jj} = D_{ii} = D_{jj} = 0$$

$$C_{ij} = C_{ji}$$

$$D_{ij} = D_{ji} \quad (I.82)$$

D_{ij} y C_{ij} son coeficientes ajustados a partir de datos experimentales, llamados parámetros de interacción binaria, valores de estos coeficientes son dados en la Tabla I.5.

Esta modificación a la ecuación de Redlich-Kwong puede ser aplicada al cálculo del equilibrio líquido-vapor de sistemas que contienen compuestos polares y no polares, no incluyendo sistemas que forman dos capas

TABLE I.5
Parámetros de Interacción

| i | j | C_{ij} | D_{ij} |
|---|---|-----------|-----------|
| 1 | 1 | 1.555092 | 1.506134 |
| 1 | 2 | -0.276458 | -0.062512 |
| 1 | 3 | -0.736226 | -1.001445 |
| 1 | 4 | 0.502181 | 0.556138 |
| 2 | 1 | 1.306669 | 1.736126 |
| 2 | 2 | 0.334701 | -1.778567 |
| 2 | 3 | -3.127539 | 0.453852 |
| 2 | 4 | 1.581320 | -0.425687 |
| 3 | 1 | -0.329170 | -0.616658 |
| 3 | 2 | 1.321589 | 2.357301 |
| 3 | 3 | -1.921615 | -3.054739 |
| 3 | 4 | 0.997106 | 1.367791 |

de líquido. Esta relación puede ser calculada a partir del coeficiente de fugacidad, el cual lo obtuvo de sustituir en la ecuación (A/3) la ecuación cúbica del factor de compresibilidad que para el caso de componentes puros fue:

$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln (Z-B) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{Z+B}{Z} \right) \quad (\text{I.83})$$

y

$$A = 0.42747 \quad i \quad (T) \quad \frac{P/P_{ci}}{(T/T_{ci})^2}$$

$$B = 0.08664 \quad \frac{P/P_{ci}}{T/T_{ci}}$$

Al sustituir la ecuación (I.47) y la deriva de la presión con respecto a la temperatura a volumen constante, se genera la ecuación de cambio isotérmico de la entalpia dada por:

$$\frac{H-H^0}{RT} = \frac{a}{bRT} \quad \ln \quad \frac{V}{V+b}$$

(I.84)

$$\frac{da/dT}{bR} \quad \ln \quad \frac{V}{V+b} \quad + \quad Z - 1$$

y para la entropía residual

$$\frac{S-S^0}{R} = \frac{\ln(V-b)}{R} + \frac{da/di}{bR} \ln \frac{V+b}{V} \quad (I.85)$$

Para mezclas obtuvo que:

$$\ln \frac{f_i}{pX_i} = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln (Z-B) - \frac{A}{B} \quad (I.86)$$

$$\left(\frac{2a_i^{0.5}}{a^{0.5}} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right)$$

y las relaciones son:

$$\frac{a_i^{0.5}}{a^{0.5}} = \frac{\alpha_i^{0.5} T_{ci}/P_{ci}^{0.5}}{\sum X_i \alpha_i^{0.5} T_{ci}/P_{ci}^{0.5}}$$

$$\frac{b_i}{b} = \frac{T_{ci}/P_{ci}}{\sum_i T_{ci}/P_{ci}}$$

En esta ecuación Soave modificó la dependencia de la temperatura del parámetro "A" e introdujo otro parámetro ajustable, además de cambiar los parámetros de las reglas mezclado. En el caso de mezclas binarias Soave aplicó su modelo para describir el comportamiento de los sistemas agua-metanol, agua-etanol y metanol-acetona, obteniendo una alta precisión. Para la mezcla de agua-isopropanol la exactitud la plantea moderadamente buena y con la mezcla agua-1 butanol la modificación propuesta no es aplicable debido a la presencia de más de una fase líquida.

El cálculo de cambios en la entalpia y la entropia para mezclas está dado por:

$$\frac{H-H^0}{RT} = \frac{a}{bRT} \ln \frac{V}{V+b} + 2 - 1 -$$

(I.87)

$$\frac{\sum_j \frac{E_j}{bR} X_1 X_j (1-C_{ij})/2 \gamma_{ij}}{bR} \ln \frac{V}{V+b}$$

Para la entropía

$$\frac{S-S^{\circ}}{R} = \frac{\ln(V-b)}{RT} + \frac{\sum_i \sum_j X_i X_j (T-C_{ij}) / 2 Y_{ij}}{bR} \ln \frac{V}{V+b} \quad (I.88)$$

donde

$$Y_{ij} = \sum_i \sum_j a_{ci} \left(-\frac{n_i T_{ci}}{T_i^2} - \frac{m_i}{T_{ci}} \right) + a_{cj} \left(-\frac{n_j T_{cj}}{T_j^2} - \frac{m_j}{T_{cj}} \right)$$

5) Modificación a la Ecuación de Soave-Redlich-Kwong por Dickson

En ese mismo año Emma Dickson Ozols planteó una ecuación basada en la más aceptada modificación de Redlich-Kwong, la ecuación propuesta por Soave en 1972, es preferida por su simplicidad y por dar resultados precisos en la predicción de desviaciones de entalpía y entropía, densidades de vapor y coeficientes de equilibrio. Partiendo de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (I.89)$$

y con $V = ZRT/P$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (I.90)$$

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

el parámetro a está dado por:

$$a_i(T) = a_{c_i} \alpha_i(T) \quad (I.91)$$

donde a_{c_i} es a en el punto crítico

$$a_{c_i} = 0.4274 \frac{R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \quad (I.92)$$

y $\alpha_i(T)$ es sobre el cual Dickson propuso un modelo modificado

$$\alpha_i^{1/2} = e^{m_i (1 - T_{Ri}^{n_i})} \quad (I.95)$$

m_i y n_i son constantes empíricas para cada componente. Se tienen valores de m y n para treinta y siete componentes puros dados en la Tabla I.6, estos valores los obtuvo ajustando presiones de vapor experimentales de agua, nitrógeno, ácido sulfhídrico, parafinas, y alquenos, al modelo α de la ecuación de Soave con un análisis de regresión no lineal, y obtuvo los valores de m y n con el criterio de desviación pro-

medio entre presiones de vapor experimentales y calculadas, en un rango del punto crítico a el punto triple, para un conjunto de datos, fijando que esta desviación fuera menor ó igual a 11. Para cuando se trata de compuestos para los cuales no estuvieron disponibles los datos, Dickson propuso una correlación para m y n en función del factor acéntrico, obteniendo diferentes combinaciones de m y n contra el factor acéntrico, de las cuales eligió dos:

$$m_i = A + Bw_i \quad (1.94)$$

donde

$$A = 0.2666 \quad B = 0.4459$$

quedándole

$$m_i = 0.2666 + 0.4459 w_i \quad (1.95)$$

para n

$$n_i = \frac{1}{m_i} (A + B w_i) \quad (1.96)$$

y $A = 0.2469 \quad B = 0.7495$, entonces

$$n_i = \frac{1}{m_i} (0.2469 + 0.7495 w_i) \quad (1.97)$$

TABLA I. 6
Valores de m y n

| Compuesto | m | n |
|---|--------|--------|
| Metano | 0.2750 | 0.9721 |
| Etano | 0.3842 | 0.8330 |
| Propano | 0.4425 | 0.8058 |
| n-Butano | 0.4872 | 0.8410 |
| Isobutano | 0.4550 | 0.8395 |
| n-Pentano | 0.4910 | 0.8788 |
| Isopentano | 0.4682 | 0.8931 |
| n-Hexano | 0.4942 | 0.9573 |
| n-Heptano | 0.5252 | 0.9659 |
| n-Octano | 0.5339 | 1.0234 |
| n-Nonano | 0.5874 | 0.9864 |
| n-Decano | 0.5992 | 1.0080 |
| nC ₁₁ ^H ₂₄ | 0.6069 | 1.0464 |
| nC ₁₂ ^H ₂₆ | 0.6223 | 1.0623 |
| nC ₁₃ ^H ₂₈ | 0.6206 | 1.1269 |
| nC ₁₄ ^H ₃₀ | 0.6152 | 1.1941 |
| nC ₁₅ ^H ₃₂ | 0.6209 | 1.2306 |
| nC ₁₆ ^H ₃₄ | 0.6323 | 1.2491 |
| nC ₁₇ ^H ₃₆ | 0.6317 | 1.2817 |
| nC ₁₈ ^H ₃₈ | 0.6576 | 1.2429 |
| nC ₁₉ ^H ₄₀ | 1.1557 | |
| nC ₂₀ ^H ₄₂ | 0.7186 | 1.2222 |
| Eteno | 0.4276 | 0.7079 |
| Propeno | 0.4394 | 0.7983 |
| But-1-eno | 0.4698 | 0.8236 |
| Pen-1-eno | 0.4988 | 0.8329 |
| Hex-1-eno | 0.5342 | 0.8362 |

(Continuación Tabla 1.6)

| Compuesto | m | n |
|--------------------|--------|--------|
| Benceno | 0.4906 | 0.8170 |
| Tolueno | 0.4930 | 0.8288 |
| Etilbenceno | 0.5186 | 0.9069 |
| O-Xileno | 0.4949 | 0.9750 |
| M-Xileno | 0.4991 | 0.9888 |
| P-Xileno | 0.4790 | 1.0335 |
| Agua | 0.4501 | 1.1484 |
| Acido sulfhídrico | 0.5765 | 0.8665 |
| Dióxido de carbono | 0.5080 | 0.8038 |
| Nitrógeno | 0.5166 | 0.8776 |

estos valores los calculó a partir de un ajuste no lineal de mínimos cuadrados. Esta modificación a la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong representa más correctamente el término α de la ecuación de 1972, como una función que disminuye conforme la temperatura reducida aumenta, obtuvo presiones de vapor para componentes puros muy aproximados a los experimentales, para hidrocarburos parafínicos un rango de desviación promedio de 0.59 a 1%, para hidrocarburos insaturados fue de 0.91 a 0.99%, para tolueno, etilbenceno y meta-xileno un porcentaje de desviación promedio del 1%, del orto-xileno 0.99, a 0.98% con el para-xileno y 0.91% para el benceno, en el caso en que predijo presiones de vapor de no hidrocarburos como el agua, calculó un 0.98% de error, con el ácido sulfhídrico 0.80%, para el dióxido de carbono de 0.26% y 0.37% de error para nitrógeno, siendo en términos globales el error menor al 1%.

Los cambios isotérmicos de la entalpia y la entropía son dados por las siguientes expresiones:

Para la entropía residual

$$\frac{S-S^{\circ}}{R} = \frac{\ln(V-b)}{RT} + \frac{da/dT}{bR} \ln \frac{V+b}{V} \quad (I.98)$$

y para la entalpia

$$\frac{H-H^0}{RT} = \frac{a}{bRT} \ln \frac{V}{V+b}$$

(1.99)

$$\frac{da/dT}{bR} \ln \frac{V}{V+b} + \dots = 1$$

Para mezclas Dickson, empleó las reglas de mezclado propuestas por Soave en 1979, las cuales son:

$$a = a_c \cdot a = \sum_i \sum_j X_i X_j a_{ij} \quad (1.100)$$

donde

$$a_{ij} = a_{c_{ij}} \cdot a_{ij}$$

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

$$a_{ij} = (1 - K_{ij})(a_{ci} \alpha_i + a_{cj} \alpha_j)^{1/2} \quad (1.101)$$

K_{ij} es un parámetro de interacción determinado experimentalmente, valores de K_{ij} para diferentes mezclas son dados en la Tabla I.7 los cuales los ajustó a partir de 3529 puntos, y el rango de estos es de 0.0 a 0.2.

El parámetro b para la mezcla tiene la expresión siguiente:

$$\bar{b} = \sum_i^n x_i b_i \quad (1.102)$$

Otra propiedad que puede ser calculada, es el coeficiente de fugacidad cuya expresión fue obtenida de reorganizar la ecuación (1.88) en términos del factor de compresibilidad, quedándole

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

la expresión anterior la sustituyó en la ecuación (A 13), obteniendo así el coeficiente de fugacidad del componente puro

$$\ln \phi = (z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{B} \ln\left(1 + \frac{B}{z}\right) \quad (1.105)$$

las dos ecuaciones anteriores son exactamente las mismas ecuaciones que obtuvo Soave en 1972. Para mezclas la expresión del coeficiente de fugacidad, que obtuvo fue

TABLA I.7

Parámetros de interacción de sistemas binarios

| Sistema | K_{ij} |
|--|----------|
| $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ | 0.108295 |
| $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ | 0.141282 |
| $\text{CO}_2\text{-C}_3\text{H}_8$ | 0.144669 |
| $\text{CO}_2\text{-n-C}_4\text{H}_{10}$ | 0.157221 |
| $\text{CO}_2\text{-I-C}_4\text{H}_{10}$ | 0.125162 |
| $\text{CO}_2\text{-n-C}_5\text{H}_{12}$ | 0.124252 |
| $\text{CO}_2\text{-I-C}_5\text{H}_{12}$ | 0.126900 |
| $\text{CO}_2\text{-n-C}_6\text{H}_{14}$ | 0.127600 |
| $\text{CO}_2\text{-n-C}_7\text{H}_{16}$ | 0.133650 |
| $\text{CO}_2\text{-n-C}_{10}\text{H}_{22}$ | 0.119541 |
| $\text{CO}_2\text{-n-C}_{16}\text{H}_{34}$ | 0.140023 |
| $\text{CO}_2\text{-Tolueno}$ | 0.097540 |
| $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_4$ | 0.052550 |
| $\text{CO}_2\text{-C}_3\text{H}_6$ | 0.096518 |
| $\text{CO}_2\text{-C}_4\text{H}_8$ | 0.068143 |
| $\text{CO}_2\text{-N}_2$ | 0.000024 |
| $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$ | 0.121827 |
| $\text{N}_2\text{-H}_2\text{S}$ | 0.162460 |
| $\text{N}_2\text{-CH}_4$ | 0.046562 |
| $\text{N}_2\text{-C}_2\text{H}_4$ | 0.079515 |
| $\text{N}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ | 0.038470 |
| $\text{N}_2\text{-I-C}_4\text{H}_{10}$ | 0.098965 |
| $\text{N}_2\text{-n-C}_5\text{H}_{12}$ | 0.075677 |
| $\text{N}_2\text{-n-C}_6\text{H}_{14}$ | 0.121826 |
| $\text{N}_2\text{-n-C}_{10}\text{H}_{22}$ | 0.098535 |
| $\text{H}_2\text{S-CO}_2$ | 0.121827 |
| $\text{H}_2\text{S-C}_2\text{H}_4$ | 0.094046 |
| $\text{H}_2\text{S-C}_3\text{H}_6$ | 0.036759 |

TABLA I.7 (Continuación)

| Sistema | K_{ij} |
|-----------------------|----------|
| $H_2S-C_3H_8$ | 0.076951 |
| $H_2S-n-C_4H_{10}$ | 0.051550 |
| $H_2S-i-C_4H_{10}$ | 0.049992 |
| $H_2S-n-C_5H_{12}$ | 0.049531 |
| $H_2S-n-C_7H_{16}$ | 0.076592 |
| $H_2S-n-C_{10}H_{22}$ | 0.042598 |
| H_2S -Tolueno | 0.007305 |
| CH_4-CO_2 | 0.092550 |
| CH_4-N_2 | 0.046562 |
| CH_4-H_2S | 0.073000 |
| $CH_4-C_2H_6$ | 0.004508 |
| $CH_4-C_3H_8$ | 0.000053 |
| $CH_4-n-C_4H_{10}$ | 0.000068 |
| $CH_4-i-C_4H_{10}$ | 0.000076 |
| $CH_4-n-C_5H_{12}$ | 0.000000 |
| $CH_4-i-C_5H_{12}$ | 0.000003 |
| $CH_4-n-C_6H_{14}$ | 0.009674 |
| $CH_4-n-C_7H_{16}$ | 0.004911 |
| $CH_4-n-C_8H_{18}$ | 0.011940 |
| $CH_4-n-C_{10}H_{22}$ | 0.024672 |
| CH_4 -Tolueno | 0.021237 |
| $C_2H_4-CO_2$ | 0.052550 |
| $C_2H_4-C_2H_6$ | 0.009950 |

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln (Z-B) - \frac{A}{B} \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_j^a c_{ij}^a i_j}{\bar{a} \bar{a}_c} \quad (I.104)$$

$$- \frac{b_i}{b} \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right)$$

Partiendo de las reglas de mezclado originales propuestas por Soave y los parámetros de interacción, la ecuación fue buena para cuando la usó en la predicción del equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias. Empleó como propiedad de comparación el factor de distribución para sistemas binarios de dióxido de carbono, nitrógeno, ácido sulfhídrico, parafinas ligeras, alquenos e hidrocarburos aromáticos. Para mezclas con dióxido de carbono obtuvo errores promedio de 1.27 a 10.36 para éste y 0.93 a 10.24 para el segundo integrante de la mezcla, los sistemas de nitrógeno con errores de 3.94 a 8.31 y 1.95 a 26.69 y para el ácido sulfhídrico de 1.22 a 6.44 y 3.43 a 15.99 respectivamente.

El cálculo de cambios de entalpia para mezclas empleando las reglas de mezclado usadas es:

$$\frac{\Delta H^f}{RT} = \frac{A}{B} - \frac{\sum_i \sum_j X_i X_j y_{ij} (1 - K_{ij})}{bR} \quad (I.105)$$

$$\ln (1+B/Z) + (1 - Z)$$

para la entropia

$$\frac{S-S^0}{R} = \frac{\ln V-b}{RT} + \frac{\sum_i \sum_j X_i X_j Y_{ij} (1-K_{ij})}{bR} \ln \frac{V+b}{V} \quad (I.106)$$

$$Y_{ij} = (a_{ci} a_{cj} \alpha_i \alpha_j)^{1/2} \frac{m_i^{n_i-1} T_{ri}^{n_i-1}}{T_{ci}} + \frac{m_j^{n_j-1} T_{rj}^{n_j-1}}{T_{cj}}$$

$$a_{ci}^{1/2} = (0.42747/P_{ci})^{1/2} RT_{ci}$$

$$\frac{A}{B} = \frac{a}{RTb}$$

6) Ecuación de Teja-Patel

Dentro de las ecuaciones de estado cúbicas que más éxito han tenido se encuentran las ecuaciones de Soave y Peng y Robinson las cuales mantienen un valor de factor de compresibilidad fijo para todas las sustancias, generando densidades de líquido que difieren del valor experimental, con el fin de eliminar lo anterior, para 1981 Teja y Patel utilizaron la siguiente ecuación de estado

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a(T)}{v(v+b)+c(v-b)} \quad (I.107)$$

en la cual el parámetro a es función de la temperatura y los parámetros b y c son constantes. Para el punto crítico emplearon la expresión

$$\frac{P_c V_c}{RT_c} = \xi_c \quad (I.108)$$

donde ξ_c es un parámetro empírico, para cuando $\xi_c = 0.3074$ se obtiene la ecuación de Peng y Robinson y si $\xi_c = 0.3533$ se obtiene la ecuación de Soave-Redlich-Kwong. Las formas de las ecuaciones para los parámetros a , b y c son:

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha \quad (I.109)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (I.109)$$

$$c = \Omega_c \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\Omega_c = 1 - 3 \xi_c \quad (I.110)$$

$$\Omega_a = 3 \epsilon_c^2 + 3(1 - 2 \epsilon_c) \Omega_b + \Omega_b^2 - 3 \epsilon_c + 1 \quad (I.111)$$

$$\Omega_b^3 + (2 - 3 \epsilon_c) \Omega_b^2 + 3 \epsilon_c^2 \Omega_b - \epsilon_c^3 = 0 \quad (I.112)$$

la raíz más pequeña y positiva es la que se toma para Ω_b .

La expresión de $\alpha(T_R)$ la dieron como una función de la temperatura -
cuya ecuación es:

$$\alpha(T_R) = (1 + F(1 - T_R^{1/2}))^2 \quad (I.113)$$

donde F es una pendiente, la cual la obtuvieron a partir de desviaciones mínimas para las densidades de líquido saturado y simultáneamente la igualdad de las fugacidades sobre la curva de presión de vapor, tan bien los valores de ϵ_c los obtuvieron con este criterio.

Encontraron los valores de F y ϵ_c para treinta y ocho sustancias entre las que se encuentran hidrocarburos y sustancias polares, los valores de F y ϵ_c son dados en la Tabla (I.8).

Esta ecuación la implementaron para predecir densidades de vapor saturado para hidrocarburos y sustancias polares, comparándolas con las predicciones de la ecuación de Soave y Peng y Robinson. Para el caso

de hidrocarburos las desviaciones promedio son de 0.56 a 2.48% para la ecuación propuesta, con Soave de 0.33 a 4.62% y Peng-Robinson 0.62 a 2.86%, para compuestos polares, entre los que se encuentran agua, amoníaco y benceno, el rango de desviación promedio fue de 0.71 a 4.48%, de 2.0 a 6.81% y 1.27 a 11.31%, para las ecuaciones de Teja y Patel, Soave y Peng-Robinson respectivamente. para cuando calcularon densidades de líquido saturado de hidrocarburos y compuestos polares obtuvieron con la ecuación planteada una desviación promedio total de 2.44% y 3.27% con la ecuación de Peng y Robinson, de aquí se observa una mejora, si los compuestos son fluidos polares de hidrocarburos pesados. esta ecuación falla si se aplica a condiciones cercanas al punto crítico.

Teja y Patel para corregir la falla cuando la ecuación es aplicada en una región cercana a las condiciones críticas, proponen asumir ξ'_c como una función lineal de la temperatura, en el intervalo de $0.9 < T_R < 1.0$, cuya expresión es:

$$\xi'_c = \xi_c - 10 (\xi_c - Z_c) (T_R - 0.9) \quad (1.114)$$

si $T_R = 1.0$ entonces $\xi'_c = Z_c$

A partir de la ecuación (1.114) las desviaciones de densidad de líquido saturado en esta región es mayor que las desviaciones promedio de densidad de vapor saturado.

Una ecuación de estado generalizada fue propuesta por Teja y Patel

TABLA I.8
Valores de ξ_c y F

| No. | Componente | ξ_c | F |
|-----|---------------------|---------|----------|
| 1 | Argón | 0.228 | 0.450751 |
| 2 | Nitrogeno | 0.329 | 0.516798 |
| 3 | Oxigeno | 0.327 | 0.487035 |
| 4 | Metano | 0.324 | 0.455336 |
| 5 | Etano | 0.317 | 0.561567 |
| 6 | Etileno | 0.318 | 0.554369 |
| 7 | Propano | 0.317 | 0.648049 |
| 8 | Propileno | 0.324 | 0.661305 |
| 9 | Acetileno | 0.310 | 0.664179 |
| 10 | n-Butano | 0.309 | 0.678389 |
| 11 | i-Butano | 0.315 | 0.683133 |
| 12 | I-Butano | 0.315 | 0.696423 |
| 13 | n-Pentano | 0.308 | 0.746470 |
| 14 | i-Pentano | 0.314 | 0.741095 |
| 15 | n-Hexano | 0.305 | 0.801605 |
| 16 | n-Heptano | 0.305 | 0.868856 |
| 17 | n-Octano | 0.301 | 0.918544 |
| 18 | n-Nonano | 0.301 | 0.982750 |
| 19 | n-Decano | 0.297 | 1.021919 |
| 20 | n-Undecano | 0.297 | 1.080416 |
| 21 | n-Dodecano | 0.294 | 1.115585 |
| 22 | n-Tridecano | 0.295 | 1.179982 |
| 23 | n-Tetradecano | 0.291 | 1.188785 |
| 24 | n-Heptadecano | 0.283 | 1.297054 |
| 25 | n-Octadecano | 0.276 | 1.276058 |
| 26 | n-Eicosano | 0.277 | 1.409671 |
| 27 | Dióxido de carbono | 0.309 | 0.707727 |
| 28 | Monóxido de Carbono | 0.328 | 0.555060 |

TABLA I.3 (Continuación)

| No. | Component | ξ_c | F |
|-----|-------------------|---------|----------|
| 29 | Dióxido de azufre | 0.507 | 0.754956 |
| 30 | Acido sulfhídrico | 0.520 | 0.563165 |
| 31 | Agua | 0.269 | 0.689805 |
| 32 | Amoníaco | 0.282 | 0.627090 |
| 33 | Benceno | 0.510 | 0.704657 |
| 34 | Metanol | 0.272 | 0.972708 |
| 35 | Etanol | 0.500 | 1.050593 |
| 36 | Propan-1-ol | 0.505 | 1.024737 |
| 37 | Butan-1-ol | 0.504 | 1.109787 |
| 38 | Pentan-1-ol | 0.511 | 1.242855 |

para aplicar a otras sustancias, para esto, los parámetros F y ξ_c los correlacionaron en términos del factor acéntrico (w), cuyas correlaciones están dadas por

$$F = 0.45213 + 1.3098w - 0.295937w^2 \quad (I.115)$$

y

$$\xi_c = 0.329052 - 0.076799w + 0.0211947w^2 \quad (I.116)$$

a partir de esta generalización se pueden obtener propiedades termodinámicas para sustancias no polares, cuya pérdida en exactitud para la predicción de factores de compresibilidad de sustancias no polares es menor a un 0.2%.

Además plantearon otra alternativa para extender el rango de aplicación de la ecuación (I.107) a nuevas sustancias que incluyeran compuestos polares, propusieron que el factor de compresibilidad Z de un fluido a una temperatura y presión reducidas dadas puede obtenerse a partir de los factores de compresibilidad de dos fluidos de referencia ($r1$) y ($r2$) a la misma temperatura y presión reducidas, la expresión es:

$$Z = z(r1) + \frac{w - w(r1)}{w(r2) - w(r1)} (z(r2) - z(r1)) \quad (I.117)$$

obteniéndose $z^{(r1)}$ y $z^{(r2)}$ con la nueva ecuación de estado, δ con otra ecuación de estado.

Tomaron como fluidos de referencia (r1) y (r2) a el argón y n-octano y otro fue etano y n-decano.

Los fluidos de referencia que se elijan deben ser similares al fluido en estudio.

Para el cálculo de factores de compresibilidad de compuestos no polares usaron las constantes generalizadas, la desviación absoluta promedio fue de 2.88%, usando el primer par de referencia de 3.06% y el segundo par de 3.35%.

Para la ecuación generalizada de estado (ecuaciones (1.115) e (1.116)), se requiere gran cantidad de constantes de muchos componentes para obtener correlaciones de F y ξ_c , la ventaja más importante del método de principio de estados correspondientes generalizado es que solamente involucra una ecuación de estado para los dos fluidos de referencia, la elección de los fluidos y las ecuaciones de referencia son flexibles, su desventaja es introducir una interpolación-extrapolación lineal para el factor acéntrico, mientras que para las correlaciones generalizadas es cuadrática.

Las expresiones para el cálculo de entalpia y entropia son:

$$H-H^{\circ} = PV - RT - \left(T \frac{da}{dT} - a \right) \frac{1}{2n} \ln \frac{(V+m)}{(V+q)} \quad (I.118)$$

$$S-S^{\circ} = -R \ln \frac{(RT)}{(V-b)} - \frac{da}{dT} \frac{1}{2n} \ln \frac{(V+m)}{(V+q)} \quad (I.119)$$

en donde

$$n^2 = \left(\frac{b+c}{2} \right)^2 + bc$$

$$m = \frac{b+c}{2} - n$$

$$q = \frac{b+c}{2} + n$$

La ecuación (I.107), se emplea para el cálculo de propiedades de mez -

cia, con reglas de mezclado para cada uno de los parámetros involucrados, para el caso de a, la expresión es:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (1.120)$$

aquí a_{ij} es un término de interacción cuya evaluación la hicieron con la ecuación

$$a_{ij} = \xi_{ij} (a_{ii} a_{jj})^{1/2} \quad (1.121)$$

ξ_{ij} , es un parámetro de interacción, el cual lo involucraron a partir de datos de equilibrio líquido-vapor experimentales, estos parámetros de interacción los obtuvieron para cada par de compuestos, minimizando la desviación absoluta promedio en el punto de burbuja, valores de estos se dan en la Tabla (1.9). Ninguna información adicional es necesaria para el cálculo de mezclas ternarias ó multicomponentes. El parámetro b de la mezcla lo calcularon de

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (1.122)$$

y el parámetro c

$$c_m = \sum_i x_i c_i \quad (1.123)$$

las ecuaciones (1.120)-(1.123) las emplearon para la ecuación de estado

TABLE I.9
Valores Optimos ϵ_{ij}

| No. | Sistema | Temperatura | ϵ_{ij} |
|-----|----------------------------|-------------|-----------------|
| 1 | Metano-Etano | 250.0 | 0.995 |
| 2 | Metano-Butano | 211.0 | 1.008 |
| 3 | Metano-i-Butano | 311.0 | 0.986 |
| 4 | Metano-n-Pentano | 275.2 | 0.980 |
| 5 | Metano-n-Hexano | 375.2 | 0.990 |
| 6 | Etano-Propano | 277.6 | 0.996 |
| 7 | Etano-Propileno | 283.2 | 0.994 |
| 8 | Etano-n-Butano | 310.4 | 0.999 |
| 9 | Etano-n-Pentano | 311.0 | 1.001 |
| 10 | Etano-n-Heptano | 366.5 | 1.015 |
| 11 | Etileno-Metano | 150.0 | 0.974 |
| 12 | Etileno-Etano | 255.4 | 0.992 |
| 13 | Etileno-Propano | 273.1 | 0.981 |
| 14 | Etileno-n-Butano | 322.0 | 0.938 |
| 15 | Propano-i-Butano | 299.8 | 0.987 |
| 16 | Propano-n-Pentano | 361.0 | 0.987 |
| 17 | Propano-i-Pentano | 375.2 | 0.979 |
| 18 | Propileno-Propano | 311.0 | 0.970 |
| 19 | Propileno-1-Butano | 294.3 | 1.002 |
| 20 | n-Butano-n-Decano | 377.6 | 0.995 |
| 21 | 1-Butano-n-Butano | 411.0 | 1.003 |
| 22 | CO ₂ -Metano | 241.5 | 0.907 |
| 23 | CO ₂ -Etano | 253.0 | 0.872 |
| 24 | CO ₂ -Etileno | 251.6 | 0.943 |
| 25 | CO ₂ -Propano | 294.5 | 0.869 |
| 26 | CO ₂ -n-Butano | 273.2 | 0.891 |
| 27 | CO ₂ -i-Butano | 311.0 | 0.873 |
| 28 | CO ₂ -n-Pentano | 377.6 | 0.865 |

TABLA I.9 (Continuación)

| No. | Sistema | Temperatura | ξ_{ij} |
|-----|----------------------------|-------------|------------|
| 29 | H ₂ S-Metano | 277.6 | 0.920 |
| 30 | H ₂ S-Etano | 283.2 | 0.911 |
| 31 | H ₂ S-i-Butano | 344.4 | 0.954 |
| 32 | H ₂ S-n-Heptano | 311.0 | 0.947 |

generalizada (I.115)-(I.116). Para esta ecuación las reglas de mezclado que usaron fueron para:

Temperatura

$$T_{c_m} V_{c_m} = \sum_i \sum_j x_i x_j T_{c_{ij}} V_{c_{ij}} \quad (I.124)$$

Volumen

$$V_{c_m} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{c_{ij}} \quad (I.125)$$

y

$$V_{c_{ij}} = 0.5 (V_{c_i} + V_{c_j})$$

Factor de compresibilidad

$$Z_{c_m} = \sum_i x_i Z_{c_i} \quad (I.126)$$

Factor Acéntrico

$$w_m = \sum_i x_i w_i \quad (I.127)$$

y presión

$$P_{c_m} = Z_{c_m} R T_{c_m} / V_{c_m} \quad (I.128)$$

y si se usan fluidos de referencia entonces

$$Z = X_1 Z_1 + X_2 Z_2 \quad (I.129)$$

La expresión del coeficiente de actividad que obtuvieron fue

$$RT \ln \left(\frac{f_i}{x_i P} \right) = - RT \ln (Z-B) + \frac{RTb_i}{(v - b_m)}$$

$$\frac{Ex_{ij} a_{ij}}{d} \ln \left(\frac{Q+d}{Q-d} \right) + \frac{a_m (b_i + c_i)}{2 (Q^2 - d^2)} \quad (I.130)$$

$$\frac{a_m}{8d^3} [3b_m c_i + 3b_i c_m + b_m b_i + c_m c_i] \star \ln \left(\frac{Q+d}{Q-d} \right) - \frac{2Qd}{Q^2 - d^2}$$

donde

$$Q = v + \left(\frac{b_m + c_m}{2} \right)$$

$$d = b_m c_m + \frac{(b_m + c_m)^2}{4} \quad 1/2$$

$$B = b_m P / RT_c$$

Para el cálculo del equilibrio líquido-vapor con las ecuaciones (I.128) (I.131) para fluidos no polares pequeños obtuvieron predicciones casi idénticas a las de Peng y Robinson y Soave. Para la mezcla de dióxido de carbono y n-decano calcularon los coeficientes de distribución con la ecuación propuesta, la de Peng y Robinson y el método de dos fluidos de referencia, donde estos fueron el dióxido de carbono y el n-decano, en la Tabla (I.10) se dan los valores de estos coeficientes a los experimentales, para diferentes condiciones de presión y una temperatura de 344.5K, observan que la ecuación propuesta por Teja y Patel da mejores resultados para sistemas binarios que contienen n-alcenos y fluidos polares.

La desviación de entalpia para mezclas multicomponentes, está dada por:

$$H-H^o = PV - RT - T \sum_i \sum_j X_i X_j \gamma_{ij} \epsilon_{ij} - a$$

(I.131)

$$\frac{1}{2n} \ln \left(\frac{V+m}{V+q} \right)$$

Para la entropía

$$S - S^o = - R \ln \left(\frac{RT}{V-b} \right) -$$

$$\sum_i \sum_j X_i X_j \gamma_{ij} \epsilon_{ij} \frac{1}{2n} \ln \left(\frac{V+m}{V+q} \right) \quad (I.132)$$

donde

$$\gamma_{ij} = a_{ci}^{1/2} a_{cj}^{1/2} \alpha_i^{1/2} \alpha_j^{1/2} - \frac{F_i^{0.5}}{T_{ci}^{1/2} T_i^{1/2}} - \frac{F_j^{0.5}}{T_{cj}^{1/2} T_j^{1/2}}$$

7) Modificación a la ecuación de Soave - Redlich - Kwong por Mathias

La ecuación de Soave 1972 correlaciona adecuadamente las presiones de vapor de sustancias no polares y ligeramente polares, para cuando aplicaron ésta a compuestos polares obtuvieron serios errores. La ecuación de Soave por definición reproduce presiones de vapor de todas las sustancias, en el punto crítico y a una temperatura reducida de 0.7, las diferencias de los valores de presión de vapor predichos para compuestos polares con los calculados con Soave 1972 son mayores en el rango de temperatura reducida de 0.7 a 1.0 y menores en el intervalo de 0.7 hacia abajo, ó viceversa. Para 1983 fue hecho, otro intento para extender el rango de aplicación de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong a compuestos polares, en esta modificación Mathias introduce un

cuarto parámetro P_i . La ecuación de Soave y las expresiones involucradas de $a_i(T)$ y b_i las mantuvo iguales. Mathias propuso una nueva expresión para el cálculo del factor adimensional α_i la cual es la que involucra ese cuarto parámetro, la expresión que obtuvo fue:

$$\alpha_i^{0.5} = 1 + m_i (1 - T_{Ri}^{0.9}) - P_i (1 - T_{Ri})^* (0.7 - T_{Ri}) \quad (I.133)$$

siendo el tercer término el que introdujo Mathias para poder calcular las presiones de vapor de compuestos polares, donde P_i es el parámetro de polaridad, valores de este son proporcionados en la Tabla (I.11). Además utilizó para la pendiente de los trazos de $\alpha_i^{0.5}$ versus $T_R^{0.5}$ una correlación propuesta por Graboski-Daubert en 1978, la cual la dedujeron de una gran cantidad de datos experimentales de presión de vapor, la expresión que obtuvieron finalmente fue:

$$m_i = 0.48508 + 1.5519 w_i - 0.15613 w_i^2$$

Mathias comparó la predicción de presiones de vapor para seis compuestos polares, calculándolos a partir de su ecuación y la ecuación de Soave, el porcentaje de desviación promedio con la ecuación de Mathias para el agua fue de 0.3%, para la acetona y el metanol de 0.4%, para el etanol y 1-pentanol de 0.7% y para el 1-octanol de 2.2%, los valores de desviación promedio obtenidos con la ecuación de Soave para estos cinco compuestos, fue del rango de 2.5% a 10.2% este último para el agua, lo cual muestra un muy buen mejoramiento en los cálculos de

TABLA 1.10
 Comparación de valores de K

| P(bar) | Exp. | | Nueva Ec. | | P-R | | 2-Ref. | |
|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | K ₁ | K ₂ |
| 12.8 | 8.91 | 0.004 | 8.86 | 0.003 | 8.25 | 0.003 | 8.91 | 0.003 |
| 27.6 | 4.69 | 0.004 | 4.61 | 0.003 | 4.31 | 0.003 | 4.69 | 0.002 |
| 41.4 | 3.24 | 0.004 | 3.20 | 0.003 | 3.00 | 0.004 | 3.24 | 0.003 |
| 55.2 | 2.5 | 0.004 | 2.49 | 0.005 | 2.34 | 0.005 | 2.50 | 0.003 |
| 69.0 | 2.05 | 0.005 | 2.06 | 0.007 | 1.94 | 0.007 | 2.05 | 0.004 |

TABLA I.11

Valores de factor de polaridad para sustancias fuertemente polares

| Sustancia | $T_c, ^\circ K$ | P_c, atm | ω | μ |
|------------|-----------------|------------|----------|---------|
| Agua | 647.3 | 218.3 | 0.3439 | 1.1277 |
| Acetona | 508.1 | 46.38 | 0.3070 | 0.0715 |
| Metanol | 512.64 | 79.91 | 0.5650 | 0.2359 |
| Etanol | 513.92 | 60.65 | 0.6460 | 0.1006 |
| 1-Pentanol | 588.15 | 38.58 | 0.5850 | -0.2615 |
| 1-Octanol | 652.50 | 29.25 | 0.5980 | -0.2139 |

presiones de vapor.

A partir de la expresión de presión utilizada por Mathias y derivando ésta con respecto a la temperatura a volumen constante, al sustituirlo en la ecuación (C) se obtiene:

$$\frac{S-S^{\circ}}{R} = \frac{\ln V-b}{RT} + \frac{da/dT}{bP} \ln \frac{V+b}{V} \quad (I.134)$$

y al usar la derivada anterior y la expresión de presión se genera la ecuación para los cambios de entalpia

$$\frac{H-H^{\circ}}{RT} = \frac{a}{bRT} \ln \frac{V}{V+b} - \frac{1}{bR} \frac{da}{dT} \ln V + Z - 1 - \frac{1}{bR} \frac{da}{dT} \ln V + b \quad (I.35)$$

Mathias utilizó las mismas reglas de mezclado utilizadas por Soave en 1979, lo que hizo fue modificar las expresiones de los parámetros a_{ij} y b_{ij} , siendo estas las siguientes:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} [1 - K_{aij}^0 - K_{aij}^1 T/1000]$$

$$b_{ij} = (b_i + b_j)/2 [1 - K_{bij}^0 - K_{bij}^1 T/1000]$$

donde la funcionalidad de los parámetros es lineal con la temperatura. En éstas, incluyó cuatro parámetros binarios. El parámetro K_a^0 es el mismo parámetro que emplea Soave en su ecuación. El valor de K_a^1 se podrá asumir como cero, a excepción de los sistemas inmiscibles. Cuando se trata de mezclas de hidrocarburos, si los valores de los cuatro parámetros binarios son tomados como cero, la ecuación produce buenos resultados. Valores de los parámetros binarios K_b^0 y K_b^1 son dados en la Tabla I.12 para una mezcla de hidrógeno con una serie de solventes y en la Tabla I.13 para un sistema agua-otros solventes. Mathias empleó como propiedad termodinámica a comparar los valores de la constante de equilibrio, utilizando errores promedio.

Para cuando trató mezclas binarias, el modelo dió buenos resultados en el caso de mezclas de hidrógeno y varios solventes entre los que se encuentran parafinas y compuestos polares como el tolueno, agua, amoníaco, metanol entre otros, los errores de la constante de equilibrio fueron de 2.45 a 6.71 para el hidrógeno y de 0.60 a 12.87 para el solvente.

TABLA I.12

Equilibrio líquido-vapor binario: sistemas con hidrógeno

| Solvente | K_b^c | K_b^l |
|-----------------|---------|---------|
| Metano | 0.0335 | 0.0 |
| Etano | 0.0230 | 0.0 |
| Propano | 0.0071 | 0.0 |
| n-Butano | -0.2770 | 0.8701 |
| n-Hexano | 0.1998 | 0.5849 |
| n-Octano | 0.7840 | 1.7775 |
| Benceno | 0.4451 | 1.0722 |
| Tetralin | 0.2547 | 0.6100 |
| Difenilmetano | 0.1378 | 0.3538 |
| n-Cresol | 0.2142 | 0.4534 |
| 1-Metilnftaleno | 0.1495 | 0.3574 |
| n-Xileno | 0.4095 | 0.9475 |
| Quinolina | 0.1241 | 0.2493 |
| n-Decano | 0.3683 | 0.8204 |
| Biciclohexil | 0.2526 | 0.5511 |
| Tolueno | 0.4295 | 1.0140 |
| Agua | 0.5063 | 0.8450 |
| Amoníaco | 0.0640 | 0.1779 |
| Metanol | 0.2561 | 0.4677 |

TABLA I.13

Equilibrio líquido-vapor binario: sistemas con agua

| Otro Componente | K_a^o | K_b^o | K_b^1 |
|-----------------|---------|---------|----------|
| Hidrógeno | 0 | 0.5063 | -0.8450 |
| Nitrógeno | 0 | 0.4225 | -0.6950 |
| Metano | 0 | 0.3849 | -0.8391 |
| Etano | 0 | 0.3643 | -0.9056 |
| Oxígeno | 0 | 0.4369 | -1.0460 |
| Metanol | -0.0218 | 0.1494 | -0.02474 |
| Etanol | 0.0079 | 0.1354 | -0.0703 |

te. Otro sistema que estudió fue el de metano con diez solventes, entre ellos compuestos polares, para cuando el valor del parámetro de interacción K_b^0 fue ajustado el error en la predicción del coeficiente de distribución para el metano fue de 2.58 a 5.22 y para el solvente de 3.78 a 8.77, con K_b^0 igual a cero, el error fue de 2.96 a 8.7 y 3.5% a 8.88% respectivamente.

Las ecuaciones para cambios de entalpia y de entropia para mezclas son:

$$\frac{S-S^0}{R} = \frac{\ln V-b}{RT} + \frac{\sum_i \sum_j X_i X_j a_{ij}^{1/2} a_{cj}^{1/2} \gamma_{ij}}{bP} \ln \frac{V+b}{V} \quad (I.136)$$

y

$$\frac{H-H^0}{RT} = \frac{a}{bRT} \ln \frac{V}{V+b} + Z - 1$$

$$\frac{\sum_i \sum_j X_i X_j a_{ij}^{1/2} a_{cj}^{1/2} \gamma_{ij}}{bR} \ln \frac{V}{V+b} \quad (I.137)$$

donde

$$\gamma_{ij} = \alpha_i^{1/2} \left(- \frac{0.9 m_i T_i^{0.1}}{T_{ci}} - \frac{1.7 P_i}{T_{ci}} - \frac{2 p_i T_i}{T_{ci}^2} \right) +$$

$$a_j^{1/2} \left(- \frac{0.9m_j T_j^{0.1}}{T_{cj}} - \frac{1.7p_j}{T_{cj}} - \frac{2p_j T_j}{T_{cj}^2} \right)$$

8) Modificación a la ecuación de Peng y Robinson por Unesi.

Ozimini Unesi en este mismo año propuso una modificación sobre la ecuación de Peng y Robinson, esta última planteada con la intención de corregir el principal defecto de la ecuación de Soave 1972, la predicción del estado líquido, usando la ecuación de Peng y Robinson

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{(V(V+b)+b(V-b))} \quad (I.158)$$

en la cual plantearon el parámetro a una dependencia de la temperatura igual a la propuesta por Soave y mantuvieron el parámetro b constante, sus expresiones son:

$$a(T) = a(T_c) \alpha \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0.637}$$

$$b(T) = b(T_c)$$

la expresión para el factor $\alpha^{1/2}$ fue

$$\alpha^{1/2} = 1 + K (1 - T_R)^{1/2} \quad (I.139)$$

dentro de esta ecuación además de incluir la temperatura reducida se encuentra una constante K la cual es característica de cada sustancia y fue correlacionada en términos del factor acéntrico, la ecuación que correlacionaron fue

$$K = 0.37464 + 1.54226 w - 0.26992 w^2 \quad (I.140)$$

la anterior ecuación es similar a la obtenida por Soave en 1972, la ecuación de K la obtuvo de datos de presión de vapor del punto normal de ebullición a el punto crítico y Soave en 1972 usó los valores de presión de vapor en el punto crítico y los valores a la temperatura reducida de 0.7. La principal ventaja de la ecuación de Peng-Robinson es la mejor predicción de los volúmenes de la fase líquida y su aplicación a sistemas que están a condiciones cercanas a las del punto crítico.

La modificación que hizo Unesi a la ecuación fue la de cambiar el divisor de la ecuación (I.136) en una parte quedándole

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + c(v-b)} \quad (I.141)$$

esta expresión contiene tres parámetros a, b y c la cual aplicando a estas condiciones en el punto crítico del fluido obtuvo, que la primera y segunda derivadas son iguales a cero. Además para los tres parámetros utilizó las siguientes expresiones:

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

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

$$c = \Omega_c \frac{RT_c}{P_c}$$

en el punto crítico

$$\Omega_c = 1 - Z_c$$

$$\Omega_b^3 + (2 - Z_c) \Omega_b^2 + 3Z_c \Omega_b - Z_c^3 = 0 \quad (I.143)$$

$$\Omega_a = 3Z_c^2 + 3(1 - Z_c) \Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 5Z_c$$

donde las raíces obtenidas son tres para Ω_b , la raíz positiva es la única que se usa, con el valor de

$$Z_c = P_c V_c / RT_c$$

obtuvo los valores de los parámetros a, b y c en el punto crítico.

Para aplicar esta ecuación de estado a otras temperaturas definió un parámetro ajustable ξ quedando

$$\Omega_c = 1 - 3 \xi$$

$$\Omega_b^3 + (2 - \xi) \Omega_b^2 + 3 \Omega_b - \xi^3 = 0 \quad (\text{I.144})$$

$$\Omega_a = 3 \xi^2 + 3 (1 - 2 \xi) \Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3 \xi$$

Tomó el mismo tipo de modificación que hizo Soave (1972) el parámetro a dependiente de la temperatura

$$a = a(T_c) \alpha(T_R) \quad (\text{I.145})$$

en donde

$$a(T_c) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{I.146})$$

$$\alpha(T_R) = 1.0 + F (1 - T_R^{1/2})^2 \quad (\text{I.147})$$

F es una constante característica para cada componente y para cuando se aplica el punto crítico $\mu(T_R) = 1$.

Los valores de ξ y F los determinó de valores experimentales de presiones de vapor y densidad de líquido saturado a partir de una Regresión No Lineal. Con esto Ozmini obtuvo una correlación para los valores de ξ y F.

$$F = 0.38588 + 0.09056 \bar{R} \quad (I.148)$$

$$\xi = 0.331537 - 0.006477 \bar{R} \quad (I.149)$$

A partir de estas ecuaciones obtuvo valores de presiones de vapor y densidades de líquido saturado para compuestos no polares con un porcentaje de error menor al 5% para ambas fases, esta ecuación para compuestos no polares la utilizó para predecir presiones de vapor de compuestos polares obteniendo una desviación absoluta promedio de 30.553% y para densidades de líquido saturado de 11.88%. Con estos resultados mostró como con el radio de giro como parámetro de tamaño y forma se separan las contribuciones polares de las no polares.

Para el caso de compuestos polares, redefinió los parámetros a y b formados por contribuciones polares y no polares

$$a = a_{np} + a_p \quad (I.150)$$

$$b = b_{np} + b_p \quad (I.151)$$

donde p y np significan respectivamente polar y no polar.

A partir de la estructura molecular de los compuestos definió los compuestos no polares análogos a los compuestos polares, como las parafinas que tuvieran el mismo radio de giro que el compuesto polar. Para obtener la contribución no polares de los parámetros a y b, correlacionó las relaciones de la temperatura crítica, presión crítica, y el radio de giro para las parafinas, dadas por las siguientes expresiones.

$$T_{cnp} = 90.84 + 136.074 \bar{R} - 7.2433 \bar{R}^2 \quad (I.152)$$

$$P_{cnp} = 68.358 - 13.0256 \bar{R} + 0.79011 \bar{R}^2 \quad (I.153)$$

Para calcular la contribución polar, utilizó los valores totales de los parámetros a y b para los compuestos polares y los valores de las a_{np} y b_{np} de los compuestos análogos, con las diferencias dadas por las ecuaciones (I.152) e (I.153) obtuvo a_p y b_p estas las representó gráficamente como una función de la temperatura crítica, para varios compuestos y obtuvo una ecuación algebraica, cumpliendo que a_p y b_p deben ser reproducidas simultáneamente con un porcentaje de error del 5% y los valores de a_p y b_p los obtuvo de las formas funcionales siguientes:

$$a_p = a_{pc} * 1.0 + K(1 - (T/T_c)^{\alpha})^2 \quad (I.154)$$

$$b_p = b_{p_c} * 1.0 + m (1 - (T/T_c)^3) \quad (I.155)$$

los valores de a_p y b_p en el punto crítico los calculó para el compuesto polar de

$$\Omega_c = 1 - 3Z_c \quad (I.156)$$

$$\Omega_b^3 + (2 - 3Z_c) \Omega_b^2 + 3Z_c \Omega_b - Z_c^3 = 0 \quad (I.157)$$

$$\Omega_a = 3Z_c^2 + 3(1 - 2Z_c) \Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3Z_c \quad (I.158)$$

Aplicó las ecuaciones (I.156) e (I.157) a treinta y ocho compuestos polares y encontró que α iba de 1.9 a 5.2 y β de 3.0 a 14.0, tomó un valor fijo para $\alpha = 2.5$ y para $\beta = 10.0$ para el cálculo de los valores óptimos de K y m , los cuales se reportan en la Tabla (I.14).

De las anteriores ecuaciones (I.156) e (I.157)

$$a_p = a_{p_c} * 1.0 + K (1 - (T/T_c)^{2.5})^2 \quad (I.159)$$

$$b_p = b_{p_c} * 1.0 + m (1 - (T/T_c)^{10.0}) \quad (I.160)$$

y partiendo de las propiedades críticas, el radio de giro y dos constantes específicas K y m obtuvo las propiedades de un compuesto polar

TABLA I.14
Valores K y m

| Compuestos | K | m |
|---------------------|---------|----------|
| Metanol | 0.36929 | -0.82541 |
| Etanol | 0.56121 | -0.80404 |
| N-Propanol | 0.58554 | -0.87358 |
| Isopropanol | 0.69834 | -0.82450 |
| N-Butanol | 0.64033 | -0.91748 |
| Isobutanol | 0.72426 | -0.79930 |
| 1-Pentanol | 0.69826 | -0.98114 |
| 1-Hexanol | 0.78159 | -0.92658 |
| Formato de metilo | 0.31396 | -0.58970 |
| Acetato de metilo | 0.38817 | -0.72544 |
| Formato de etilo | 0.36203 | -0.73283 |
| Acetato de etilo | 0.45431 | -0.84093 |
| Formato de n-propil | 0.41093 | -0.78426 |
| Formato de n-butil | 0.90543 | -1.04636 |
| Acetato de n-propil | 0.51818 | -0.96048 |
| Acetato de n-butil | 0.75611 | -0.94548 |
| Acetato de vinilo | 0.45606 | -0.94826 |
| Propionato de metil | 0.52469 | -0.62485 |
| Nutilamina | 0.25788 | -0.21999 |
| Etilamina | 0.40527 | -0.70543 |
| N-Propilamina | 0.33056 | -0.55933 |
| N-Butilamina | 0.39645 | -0.66839 |
| Dimetil eter | 0.46713 | -0.90506 |
| Diethyl eter | 0.58457 | -1.13189 |
| Metil etil eter | 0.45096 | -1.07488 |
| Oxido de etileno | 0.24341 | -0.57344 |
| Acetona | 0.28939 | -0.69571 |
| Metil etil cetona | 0.31917 | -0.79750 |

TABLA I.11 (Continuación)

| Compuestos | K | m |
|-----------------------|---------|----------|
| Dietil cetona | 0.35878 | -0.81056 |
| Metil isobutil cetona | 0.52483 | -1.12631 |
| Cloroetano | 0.24860 | -1.00847 |
| Cloruro de vinilo | 0.26258 | -1.02250 |
| Diclorometano | 0.23513 | -0.69250 |
| Cloroformo | 0.49378 | -0.30469 |
| Anhídrido acético | 1.83049 | -0.78773 |
| Amoníaco | 0.23628 | -0.59755 |
| N-Propionaldehído | 0.24707 | -0.57775 |
| Sulfuro de dimetil | 0.27117 | -1.09252 |

la fase vapor y la fase líquida. Comparó su ecuación de estado con las ecuaciones de Soave 1972, Soave 1979 y la de Peng-Robinson 1976, calculó para treinta y ocho compuestos polares la presión de vapor y la densidad de líquido saturado, el error absoluto promedio para cuando calculó la presión de vapor fue con Soave 1972 de 2.222, con Soave 1979 de 1.104, para cuando implementó la de Peng-Robinson de 2.746 y un error absoluto promedio más grande () a los de los anteriores obtuvo con su ecuación, en el caso de densidad de líquido saturado y la diferencia con las demás fue mayor, para la ecuación cúbica propuesta un error de 1.409, con Soave 14.1 - 14.14 (1972/1979) y con Peng y Robinson de 14.18.

Para lograr la generalización de la ecuación de estado, planteó series homólogas de compuestos dentro de una familia química, estas series se forman cuando un miembro de la serie difiere del otro miembro por un grupo metilo.

Para el caso de los treinta y ocho compuestos polares estudiados por Ozimini, este obtuvo cuatro series homólogas donde para

Alcoholes primarios

$$K = 0.27943 + 0.11643 \bar{R} \quad (I.161)$$

$$m = - 0.6594 - 0.0741 \bar{R}$$

Derivados del ácido fórmico

$$K = -0.61233 + 0.35417 \bar{R}$$

(I.162)

$$m = 0.06727 - 0.27288 \bar{R}$$

Acetatos normales

$$K = -0.37156 + 0.25286 \bar{R}$$

(I.165)

$$m = -0.26973 - 0.16799 \bar{R}$$

Cetonas primarias

$$K = 0.06229 + 0.08248 \bar{R}$$

(I.164)

$$m = -0.034438 + 0.13428 \bar{R}$$

Con el uso de las correlaciones generalizadas de K y m para cada serie homóloga, el porcentaje de desviación absoluta promedio fue de 9.352 y 1.888 para presiones de vapor y densidad de líquido saturado respectivamente. Para cuando predijo presiones de vapor y densidad de líquido saturados con constantes específicas de K y m el porcentaje de desviación absoluto promedio que obtuvo Gilmari fue de 3.0 para presiones de vapor y de 1.517 para densidades. Las correlaciones generalizadas para predecir los valores de las series homólogas no son exactas.

Ozmini también planteó la expresión del coeficiente de fugacidad para describir la no idealidad de las fases presentes. Donde la expresión del coeficiente de fugacidad de un componente puro está dada por:

$$\ln \phi = (Z-1) - \ln (Z-B) + \frac{a}{RT(X-Y)} \ln \left(\frac{V-X}{V-Y} \right) \quad (\text{I.169})$$

$$X = \frac{-(b+c)}{2} + \frac{(b+c)^2 + 4bc}{2} \quad (\text{I.170})$$

$$Y = \frac{-(b+c)}{2} - \frac{(b+c)^2 + 4bc}{2} \quad (\text{I.171})$$

la ecuación (I.169) la obtuvo de sustituir la ecuación (I.139) en la ecuación A13

$$\ln \phi_i = \int_0^P (\Sigma_i - 1) dP/P$$

Las desviaciones de entalpia para compuestos puros es calculada con la siguiente expresión:

$$H-H^0 = RT (\Sigma-1) + \frac{a(T)-Tda/dT}{(X-Y)} \ln \left(\frac{V-X}{V-Y} \right) \quad (\text{I.172})$$

Para desviación de entropía

$$S-S^{\circ} = -R \ln \left(\frac{RT}{V-b} \right) - \frac{da}{dT} \frac{1}{2n} \ln \left(\frac{V+m}{V+q} \right) \quad (I.173)$$

$$n^2 = \left(\frac{b+c}{2} \right)^2 + bc$$

$$m = \frac{b+c}{2} - n$$

$$q = \frac{b+c}{2} + n$$

Para el caso de una mezcla de K componentes obtuvo la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \ln \theta_K &= -\ln(Z-B) + \frac{b_k}{V-b} + \frac{2}{RTE^2} (E^2 \left(\sum_i y_i^{a_{ik}} \right) \\ &+ (aD(b_k+c_k) - a(bc_k+cb_k))) \ln \left(\frac{V-c}{c-w} \right) \quad (I.174) \\ &+ \frac{a}{RTE^2} ((b_k+c_k) \left(\frac{c}{V-c} + \frac{w}{V-w} \right) \\ &+ (bc_k+cb_k) \frac{1}{V-b} + \frac{1}{V-w}) \end{aligned}$$

En el caso de mezclas, además de las interacciones entre moléculas del mismo componente, también hay interacción entre moléculas disimilares. Las reglas de mezclado son para los parámetros

$$b = \sum_{i=1}^n y_i b_i \quad (\text{I.165})$$

$$c = \sum_{i=1}^n y_i c_i \quad (\text{I.166})$$

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j a_{ij} \quad (\text{I.167})$$

donde b y c son parámetros proporcionales a el tamaño de las moléculas y dan un promedio del volumen molecular, a refleja la fuerza de atracción entre dos moléculas, siendo un promedio de todos los pares de moléculas i y j. Cuando i es diferente de j

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} \quad (\text{I.168})$$

las anteriores reglas de mezclado son estándar. Estas reglas de mezclado las reporta Ozimini no adecuadas para la predicción de propiedades termodinámicas, debido a que en las mezclas de compuestos polares existe un potencial de atracción más complejo entre moléculas diferentes.

donde

$$D = - \left(\frac{b+c}{2} \right) \quad (I.175)$$

$$E = (b+c)^2 + 4bc \quad (I.176)$$

$$C = - \frac{(b+c)}{2} + \frac{(b+c)^2 + 4bc}{2} \quad (I.177)$$

$$W = - \frac{(b+c)}{2} - \frac{(b+c)^2 + 4bc}{2} \quad (I.178)$$

La ecuación de coeficiente de fugacidad es aplicable a las fases líquida y vapor. Esta ecuación de estado cúbica es comparable con la mejor de las otras ecuaciones en la predicción de propiedades de la fase vapor y considerablemente mejor a algunas otras ecuaciones en la predicción de propiedades de la fase líquida.

En términos generales el panorama de las ecuaciones de estado para la predicción de propiedades de compuestos polares y sus mezclas, está comprendido por las siguientes ecuaciones: En 1976 Fuller planteó una ecuación de estado del tipo de Van der Waals en la cual propuso tres parámetros, esta ecuación reproduce volúmenes de líquidos saturados y comprimidos de compuestos puros, incluyendo compuestos altamente polares. Otra ecuación del tipo de Van der Waals es la que presentaron

Horvarth-Lin en 1977, esta también incluye tres parámetros, y únicamente aplica a fluidos cuyos factores de compresibilidad son menores de 0.275, da mejores resultados que la ecuación de Redlich-Kwong para fluidos normales y polares. Soave en 1979 hace una modificación a su ecuación planteada en 1972 introduce un parámetro de polaridad que hace que esta ecuación sea aplicable a compuestos polares y sus mezclas. Para 1981 Dickson Ozokwelu modificó la ecuación de Soave 1972 logrando buenas evaluaciones para algunas mezclas y compuestos que incluyen compuestos polares. En este mismo año Teja y Patel proponen una ecuación de tres parámetros aplicables a ambas fases y que mejora la predicción comparándola con la de Peng y Robinson para hidrocarburos pesados, además de ser aplicable a compuestos polares. De las últimas ecuaciones de estado planteadas se encuentra la de Mathias en 1983 que emplea como base la ecuación de Soave 1979 y extiende el rango de aplicación a compuestos polares y sus mezclas a partir de la introducción del parámetro de polaridad p . Otra ecuación planteada en este año fue la de Ozimini Umesi, la cual contiene dos parámetros basados en contribuciones polares y no polares, obtiene en las estimaciones pequeñas desviaciones, su principal defecto es no ser aplicable a mezclas.

Cada ecuación y modificación propuesta acreditan la mejor predicción de propiedades de fluidos polares, la prueba y evaluación de cada una de estas resolvería el problema de selección. La razón por la que no se lleva a cabo este trabajo, es el tiempo que tomaría realizarlo.

CAPITULO II. CORRELACIONES.

El cálculo del equilibrio líquido-vapor y otras propiedades para compuestos químicos y sus mezclas multicomponente son requeridas para realizar un eficiente diseño, así como una buena operación de las plantas de procesamiento. En estas predicciones se debe considerar la no idealidad de la fase vapor. Esto puede llevarse a cabo a través del uso de correlaciones de datos experimentales, ya que una determinación de todas las propiedades termodinámicas sería un trabajo muy arduo, esto ha provocado el uso de correlaciones apropiadas para la predicción de las propiedades.

El principio de estados correspondientes es la base de la mayoría de las correlaciones, este "expresa la generalización de aquellas propiedades dependientes de las fuerzas intermoleculares que están relacionadas a las propiedades críticas en la misma forma para todos los compuestos" (21). Este principio involucra dos parámetros independientes, la temperatura crítica y la presión crítica, los cuales caracterizan la conducta física de las moléculas simples monoatómicas (simétricamente esféricas), este arreglo de dos parámetros no es aplicable a moléculas no esféricas y ligeramente polares. Con la intención de extender el rango de aplicación práctico al principio de estados correspondientes le han adicionado un tercer parámetro, de tal forma que pueden predecirse propiedades de moléculas cuyos campos de fuerza desvían de la simetría esférica, el tercer parámetro más usado es el factor acéntrico propuesto por Pitzer (19), este factor para una sustancia lo

planteo con referencia a su presión de vapor, como el logaritmo de la presión de vapor de una sustancia es aproximadamente lineal en la recíproca de la temperatura absoluta, cuya expresión es:

$$\log p_R^{\text{sat}} = a - \frac{b}{T_R} \quad (\text{II.1})$$

aquí p_R^{sat} es la presión de vapor reducida, T_R la temperatura reducida. En el punto crítico $a = 0$ y la ecuación (II.1) queda

$$\log p_R^{\text{sat}} = a \left(1 - \frac{1}{T_R} \right) \quad (\text{II.2})$$

Pitzer observó que para el argón, kriptón y xenón, tenía la misma curva de presión reducida y esta pasaba por $\log p_R^{\text{sat}} = -1$ a una temperatura reducida de 0.7, Pitzer definió el factor acéntrico como:

$$w = -\log_{10} (p_R^{\text{sat}}) \quad T_R = 0.7^{-1} \quad (\text{II.3})$$

para el argón, kriptón y xenón $w = 0$. Otro tercer parámetro que han usado es el radio de giro propuesto por Thompson en (1966), este se encuentra definido en términos del producto de los momentos de inercia principales A, B y C. Posteriormente para poder predecir propiedades de compuestos polares un cuarto parámetro fue propuesto para describir los efectos de la presencia de centros de carga electrostática en la forma de dipolos.

Para densidades reducidas hasta 1/4 (aproximadamente en términos de presión de 15 atm), el efecto de las desviaciones de la idealidad de la fase vapor pueden ser calculadas usando el segundo coeficiente virial B de compuestos puros y coeficientes cruzados para cada par de moléculas. De aquí la importancia de la ecuación virial propuesta por Kammeling Onnes en 1901 y su expresión es la siguiente:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad (II.4)$$

donde Z es el factor de compresibilidad, B es el segundo coeficiente virial, C es el tercer coeficiente virial, y así sucesivamente, está expresada en series de potencias del recíproco del volumen molar. También puede ser expresada como una serie de potencias de la presión cuya ecuación es:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (II.5)$$

aquí B' es el segundo coeficiente virial, C' es el tercer coeficiente virial, etc. Estos coeficientes viriales de las dos ecuaciones anteriores son función de la temperatura exclusivamente". Por medio de estudios hechos por la mecánica estadística han encontrado valores de los coeficientes viriales, los cuales además tienen significado físico, para el término B/V encontraron que representa las interacciones entre pares de moléculas, el siguiente término, interacciones entre tres moléculas, y continúan sucesivamente, estas interacciones se les conoce con el nombre de viriales. Cualquiera de las expresiones de la ecuación Virial predice valores del factor de compresibilidad con pre-

cisión para cuando son aplicada arriba de un medio de la densidad crítica. Para el caso de gases polares el tercer coeficiente virial raramente se conoce, por lo que la Ecuación es truncada después del segundo coeficiente virial, con esto la predicción del factor de compresibilidad puede hacerse con precisión para condiciones abajo de un cuarto de la densidad reducida. Para cuando se tienen presiones bajas o moderadas en la gráfica de factor de compresibilidad contra presión, se tiene que el factor de compresibilidad se aproxima a la unidad para diferentes isothermas de un gas, las cuales tienden a hacerse rectas, para el caso de la ecuación (II.5) se tiene que se reduce a la ecuación de la tangente para cuando la presión es igual a cero:

$$Z = 1 + B'P \quad (II.6)$$

la ecuación (II.4) también puede ser truncada después del segundo coeficiente virial quedando

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} \quad (II.7)$$

entre los coeficientes viriales B' y B existe la siguiente relación

$$B' = \frac{B}{RT} \quad (II.8)$$

que al ser sustituida en la ecuación (II.6) se obtiene la ecuación más conveniente y más usada ya que es explícita en el volumen. Generalmente la mayor parte de las aplicaciones industriales son por debajo de

una presión de 15 atmósferas por esto la ecuación Virial truncada solo es aplicable para las no idealidades de la fase vapor. La ecuación Virial puede ser extendida a mezclas de n componentes, utilizando la siguiente regla de mezclado para el segundo coeficiente virial de la mezcla.

$$B_{ij} = \sum_i \sum_j y_i y_j b_{ij} \quad (II.9)$$

El segundo coeficiente virial es altamente sensible a los efectos de tamaño y forma, así también como a los efectos de polaridad

"Varias correlaciones han sido propuestas para el segundo coeficiente virial de sustancias no polares y pocas para polares" (17). Las principales correlaciones en las cuales están basadas correlaciones para el segundo coeficiente virial reducido de compuestos polares son la de Pitzer (1955) usó la forma más sencilla de la ecuación virial, proponiendo una expresión que involucra dos funciones de la temperatura reducida B^0 y B' para el cálculo del segundo coeficiente virial reducido, esta correlación genera resultados confiables para gases no polares y ligeramente polares. Otra correlación para la predicción del segundo coeficiente virial reducido es la propuesta en 1957 por Pitzer-Curl la cual contiene dos funciones de la temperatura reducida obtenidas a partir de datos experimentales. Esta correlación es usada primordialmente como base para generar correlaciones para la predicción del coeficiente de compuestos polares, siendo altamente conveniente.

que se propone una nueva correlación se intenta que esta sea apropiada para su implementación en computadora y requiera un mínimo de información experimental.

La importancia en la predicción de segundos coeficientes viriales reducidos de vapores puros y mezclas, radica en el buen estimado que generará este para coeficientes de fugacidad de la fase vapor, a partir de ciertas relaciones termodinámicas, bien pueden ser calculadas propiedades como el factor de compresibilidad y la entalpia. El cálculo del equilibrio líquido-vapor involucra uno de los métodos generales en el cual se requiere un método de predicción exclusivo de la fase vapor, aunado a otro únicamente válido para la fase líquida.

El cálculo del segundo coeficiente virial reducido para compuestos polares y sus mezclas, también está basado en el desarrollo de correlaciones aplicables a compuestos no polares y ligeramente polares, para las cuales se extiende el rango de aplicación generalmente con la introducción de funciones de contribución que involucran un cuarto parámetro. En este trabajo se describirán algunas de las correlaciones propuestas entre los años de 1967 y 1985 las cuales incluyen:

- Correlación base
- Parámetros y características
- Aplicación y limitaciones.

- 1) Modificación a la Correlación de Pitzer y Curl por O'Connell y Prausnitz.

En 1967 O'Connell y Prausnitz propusieron una correlación para el cálculo del segundo coeficiente virial, está formada por tres funciones:

- a) Función de contribución no polar.
- b) Función de interacciones basadas en el momento dipolo.
- c) Función de asociación para sustancias que exhiben fuerzas específicas.

La ecuación final fue:

$$\frac{P_{ci} B_{ii}}{RT_{ci}} = f_B^{(0)}(T_R) + w_{Hi} f_B^{(1)}(T_R) + f_{\mu}(u_R, T_R) + \eta_i f_a(T_R) \quad (II.10)$$

Partiendo de la correlación para el segundo coeficiente virial propuesta por Pitzer y Curl (1957), la cual corresponde a la contribución no polar y que tiene la siguiente forma:

$$\frac{P_{ci} B_{ii}}{RT_{ci}} = f_B^{(0)}(T_R) + w_i f_B^{(1)}(T_R) \quad (II.11)$$

en donde P_{ci} ; es la presión crítica de i
 T_{ci} ; es la temperatura crítica de i
 w_i ; es el factor acéntrico de i
 T_R ; es la temperatura reducida

A partir de datos experimentales Pitzer y Curl obtuvieron las funciones $f_B^{(0)}(T_R)$ y $f_B^{(1)}(T_R)$ dadas por:

$$f_B^{(0)}(T_R) = 0.1445 - \frac{0.330}{T_R} - \frac{0.1385}{T_R^2} - \frac{0.0121}{T_R^3} \quad (II.12)$$

O'Connell y Prausnitz emplearon en lugar del factor acéntrico de i (w_i) el factor acéntrico de un compuesto homomorfo al compuesto polar, el homomorfo de una molécula polar es la molécula no polar que tiene aproximadamente el mismo tamaño y forma de la molécula polar por ejemplo de la acetona su homomorfo es el isobutano, denotado por w_{Hi}

Para el caso de la contribución por interacciones basadas en el momento dipolo reducido obtuvieron una función empírica que depende del momento dipolo reducido y la temperatura reducida, la expresión es:

$$\begin{aligned} f \mu(\mu_R, T_R) = & 5.237220 + 5.665807 (\ln \mu_R) \\ & - 2.133816 (\ln \mu_R)^2 + 0.2525575 (\ln \mu_R)^3 \\ & + 1/T_R (5.769770 - 6.181427 (\ln \mu_R) \\ & + 2.283270 (\ln \mu_R)^2 - 0.2649074 (\ln \mu_R)^3) \end{aligned} \quad (II.13)$$

donde μ_R es el momento dipolo definido por la ecuación

$$\mu_R = \frac{10^5 \mu_i^2 P_{ci}}{T_{ci}^2} \quad (\text{II.14})$$

y μ_i ; momento dipolo, Debye

P_{ci} ; presión crítica en atm

T_{ci} ; temperatura crítica, K

La función empírica $f \mu_R$ la determinaron de datos experimentales de 17 fluidos polares que no exhiben fuerzas químicas específicas y su uso - esta restringido para $\mu_R > 4$.

De aquí que para $\mu_R < 4$, $f \mu(T_R, \mu_R) = 0$ por los términos logarítmicos.

La última contribución debido a fuerzas químicas específicas; asociación, se introduce una n_j la cual es la constante de asociación y fue determinada empíricamente, "esta constante es un reflejo de la tendencia a asociarse de los componentes consigo mismo formando dímeros". -
(17)

La función de asociación es la siguiente:

$$f_a(T_R) = \text{EXP} (6.6(0.7-T_R)) \quad (\text{II.15})$$

la anterior función fue obtenida para la mayor parte de las sustancias asociadas.

Valores de factor acéntrico del compuesto homomorfo (w_{Hi}), momento dipolo (μ) y la constante de asociación son dados en la tabla (II.1).

Las contribuciones polares $f \mu_R(T_R, \mu_R)$ y $f_a(T_R)$ son útiles para cuando la T_R es menor ó igual a 0.95 y $\mu_R > 4$.

Esta correlación tiene errores no mayores a 100 cc/gmol ó sea 10% para la mayoría de las sustancias polares, para cuando se trabaja a bajas temperaturas el error se incrementa hasta 200 cc/gmol.

Este método homomorfo tiende a sobre corregir los pequeños efectos de la polaridad.

Para el caso de mezclas, la obtención del segundo coeficiente virial B_{ij} ($i \neq j$) es partiendo de las correlaciones propuestas para segundos coeficientes viriales de compuestos puros y reglas de mezclado, para los parámetros tales como:

$$T_{ci} = (T_{ci} T_{cj})^{1/2} \quad (II.16)$$

$$w_{ij} = 0.5 (w_i + w_j) \quad (II.17)$$

TABLA II.1
Parámetros de Componentes Puros

| Substancia | w_H | μ (Debye) | n |
|--------------------------|-------|---------------|------|
| Fluoruro de metilo | 0.105 | 1.82 | 0 |
| Dicloro de fluorometano | 0.201 | 0.55 | 0 |
| Dimetil eter | 0.152 | 1.30 | 0.55 |
| Amoníaco | 0.010 | 1.47 | 0 |
| Cloruro de metilo | 0.105 | 1.86 | 0 |
| Metilamina | 0.105 | 1.25 | 0.72 |
| Dióxido de azufre | 0.105 | 1.61 | 0 |
| Trimetilamina | 0.187 | 0.65 | 0.20 |
| Dimetilamina | 0.152 | 1.03 | 0.56 |
| Dicloromonofluorometano | 0.187 | 1.29 | 0.30 |
| Etilamina | 0.152 | 1.22 | 0.62 |
| Acetaldehído | 0.152 | 2.70 | 0 |
| Bromuro de metilo | 0.105 | 1.80 | 0 |
| Cloruro de etilo | 0.152 | 2.05 | 0 |
| Etil Eter | 0.252 | 1.16 | 0.28 |
| Tricloromonofluorometano | 0.201 | 0.50 | 0 |
| Formato de metilo | 0.201 | 1.37 | 0.58 |
| 1,1,2 Tricloro-1,2,2, | | | |
| Trifluoro etano | 0.240 | 1.40 | 0 |
| Diethylamina | 0.201 | 0.92 | 0.28 |
| Etil mercaptano | 0.152 | 1.58 | 0.31 |
| Bromuro de etilo | 0.152 | 2.03 | 0 |
| Alcohol terbutílico | 0.201 | 1.60 | 0.54 |
| Acetato de metilo | 0.215 | 1.72 | 0.62 |
| 2-Propanol | 0.187 | 1.60 | 0.65 |
| Formato de etilo | 0.252 | 1.93 | 0.36 |
| Acetona | 0.187 | 2.88 | 0 |
| Diclorometano | 0.152 | 1.54 | 0.32 |
| Metanol | 0.105 | 1.66 | 1.21 |

TABLA II.1 (Continuación)

| Substancia | w_H | μ (Debye) | n |
|-----------------------|-------|---------------|------|
| Etanol | 0.152 | 1.69 | 1 |
| Acetato de etilo | 0.278 | 1.78 | 0.50 |
| Iodura de metilo | 0.105 | 1.60 | 0 |
| Metil n-propil cetona | 0.278 | 2.80 | 0.55 |
| Propionato de metilo | 0.326 | 1.69 | 0.43 |
| Metil etil cetona | 0.187 | 2.70 | 0.30 |
| Trietilamina | 0.310 | 0.66 | 0.27 |
| Alcohol secbutílico | 0.215 | 1.60 | 0.58 |
| Cloroformo | 0.187 | 1.02 | 0.28 |
| Formato de propilo | 0.297 | 1.89 | 0.39 |
| 1-Propanol | 0.201 | 1.68 | 0.57 |
| Acetonitrilo | 0.152 | 5.94 | 0 |
| Alcohol isobutílico | 0.215 | 1.64 | 0.49 |
| Fluorobenceno | 0.233 | 1.58 | 0 |
| 1 Butanol | 0.252 | 1.65 | 0.45 |
| Metil isobutil cetona | 0.302 | 1.65 | 0.50 |
| Nitrometano | 0.187 | 5.44 | 0 |
| Piridina | 0.215 | 2.20 | 0.20 |
| Agua | 0.010 | 1.84 | 0 |

$$P_{cij} = 4 T_{cij} \frac{(P_{ci} V_{ci}/T_{ci} + P_{cj} V_{cj}/T_{cj})}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3} \quad (\text{II.18})$$

$$V_{ci} = \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} (0.0293 - 0.08 w_i)$$

En el caso en que la mezcla este constituida por una sustancia polar i y una no polar j se empleará para

$$w_{ij} = 0.5 (w_{Hi} + w_j) \quad (\text{II.19})$$

Si ambos i y j son compuestos polares, la regla de mezclado para el factor acéntrico queda;

$$w_{Hij} = 0.5 (w_{Hi} + w_{Hj}) \quad (\text{II.20})$$

el momento dipolo reducido

$$\mu_{Rij} = \frac{10^5 \mu_i \mu_j P_{cij}}{T_{cij}} \quad (\text{II.21})$$

la constante de asociación

$$n_{ij} = 0.5 (n_i + n_j) \quad (\text{II.22})$$

Las inexactitudes en los cálculos son del orden de 100 cc/gmol para mezclas polares y de la mitad de este valor para componentes asociados.

2) Modificación a la Correlación de Pitzer y Curl por Tsonopoulos.

Tsonopoulos planteó una correlación del segundo coeficiente virial reducido en (1974/1975), basándose en la correlación propuesta por Pitzer-Curl en 1957 para compuestos no polares para el cálculo del segundo coeficiente virial reducido, la modificó y la extendió a compuestos polares, con y sin enlace de hidrógeno, empleando el factor acéntrico y un parámetro adicional para compuestos sin enlace de hidrógeno y dos parámetros adicionales para el término polar si los compuestos tienen enlace de hidrógeno. Pitzer-Curl plantearon el cálculo del segundo coeficiente virial para compuestos no polares, tales como: gases inertes y hidrocarburos los cuales son caracterizados por momentos dipolares iguales a cero, a partir de adicionar a la temperatura y presión crítica un tercer parámetro el factor acéntrico de Pitzer propuesto en 1955, la expresión del segundo coeficiente virial reducida que propusieron en estas bases fue:

$$\frac{B_{PC}}{RT_c} = f_{PC}^{(0)}(T_R) + w f_{PC}^{(1)}(T_R) \quad (11.25)$$

donde

$$f_{PC}^{(0)}(T_R) = 0.1445 - \frac{0.350}{T_R} - \frac{0.1585}{T_R^2} - \frac{0.121}{T_R^3} \quad (II.24)$$

y

$$f_{PC}^{(1)}(T_R) = 0.073 + \frac{0.46}{T_R} - \frac{0.50}{T_R^2} - \frac{0.097}{T_R^3} - \frac{0.0073}{T_R^4} \quad (II.25)$$

Los coeficientes de la primera función fueron obtenidos por ajuste de datos experimentales del segundo coeficiente virial para compuestos con factor acéntrico igual a cero como el argón.

Para temperaturas reducidas de 0.53 el error es del 10% y no se obtuvieron buenos resultados para temperaturas reducidas menores de 0.75.

Para la segunda función $f_{PC}^{(1)}$ tomaron valores experimentales de los segundos coeficientes viriales para compuestos que tienen valores del factor acéntrico grandes y calcularon 6% de error para temperaturas reducidas iguales a 0.55.

La modificación hecha por Tsonopoulos a las funciones $f_{PC}^{(0)}(T_R)$ y $f_{PC}^{(1)}(T_R)$ son para

$$f^{(0)}(T_R) = f_{PC}^{(0)}(T_R) - \frac{0.000607}{T_R^3} \quad (II.26)$$

obtenida a partir de datos experimentales de segundos coeficientes viriales más recientes para argón y kriptón y para

$$f^{(1)}(T_R) = 0.0637 + \frac{0.331}{T_R^2} - \frac{0.423}{T_R^3} - \frac{0.006}{T_R^8} \quad (II.27)$$

la cual contiene un término menos que la $f_{PC}^{(1)}(T_R)$.

De aquí que

$$\frac{BP_c}{TR_c} = f^{(0)}(T_R) + w f^{(1)}(T_R) \quad (II.28)$$

la diferencia entre las dos correlaciones es de 3 cc/gmol.

Para compuestos polares donde la característica es que tienen momento-dipolo diferente de cero, el cual expresa los efectos de fuerzas electrostáticas entre moléculas.

A estos compuestos polares pueden dividirse en dos clases, los que tienen enlace de hidrógeno donde el enlace formado entre un átomo de hidrógeno atacado por el átomo de oxígeno en una molécula con el otro átomo de hidrógeno de la otra molécula, es la característica principal y los que no tienen enlace de hidrógeno.

Para estos últimos los segundos coeficientes viriales reducidos fueron ajustados con la adición de un término en la correlación modificada de Pitzer y Curl dada por:

$$\frac{BP_c}{RT_c} = f^{(0)}(T_R) + w f^{(1)}(T_R) + f^{(2)}(T_R) \quad (II.29)$$

donde

$$f^{(2)}(T_R) = \frac{a}{T_R^6} \quad (II.30)$$

el valor de la anterior función será despreciable para cuando se tengan altas temperaturas.

El parámetro a es una función del momento dipolo reducido definido como

$$\mu_R = \frac{10^5 \mu^2 P_c}{T_c^2} \quad (II.31)$$

las unidades de μ son los debye, la presión crítica en atm y la temperatura crítica en K.

Tsonopoulos planteó correlaciones del parámetro a en términos del momento dipolo reducido para cada familia de compuestos:

Para cetonas

$$a = - 0.00020483 \mu_R \quad (\text{II.32})$$

Para eteres

$$\ln (-a) = - 12.63147 + 2.09681 \ln R \quad (\text{II.33})$$

Para compuestos con enlace de hidrógeno, donde existen moléculas que - contienen hidrógeno vinculados a átomos de oxígeno, nitrógeno o sea - átomos electronegativos, así existe una formación de enlaces de hidrógeno, ya que se asocian mutuamente formando dimeros.

La función $f^{(2)}(T_R)$ está dada por

$$f^{(2)}(T_R) = \frac{a}{T_R^6} - \frac{b}{T_R^8} \quad (\text{II.34})$$

para altas temperaturas, la función $f^{(2)}(T_R)$ se hace despreciable, en esta función se introduce como parámetro adicional b para el cual también existen correlaciones en función de μ_R .

Para 1-alcoholes de cadena recta y manteniendo el valor constante de $a = 0.0878$, b tiene la expresión

$$b = 0.00908 + 0.0006957 (\mu_R) \quad (\text{II.35})$$

Este segundo parámetro es necesario para cuando el ajuste es a temperaturas reducidas menores de 0.6.

Valores del factor acéntrico, momento dipolo reducido y la constante a son dados en la Tabla (II.2).

Esta correlación únicamente es adecuada para los compuestos de los que se conocen las constantes a y b; como cetonas, éteres, fenol, alcoholes de cadena lineal, agua y halo alcanos. Y comparando la correlación con la propuesta por O'Connell y Prausnitz se tiene una menor desviación de los datos experimentales.

A partir del uso de reglas de mezclado de los parámetros de compuestos puros son empleadas para obtener los segundos coeficientes binarios de mezclas, para la temperatura crítica se tiene

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{0.5} (1 - K_{ij}) \quad (\text{II.36})$$

la presión crítica

$$P_{c_{ij}} = 4T_{c_{ij}} \frac{(P_{c_i} V_{c_i} / T_{c_i} + P_{c_j} V_{c_j} / T_{c_j})}{(V_{c_i}^{1/3} + V_{c_j}^{1/3})^3} \quad (\text{II.37})$$

y el factor acéntrico

$$w_{ij} = 0.5 (w_i + w_j) \quad (\text{II.38})$$

TABLA II.2
Parámetros de sustancias puras

| Sustancia | w | μ_R | a |
|------------------------|-------|---------|----------|
| Acetona | 0.31 | 147.0 | -0.03090 |
| Metil etil cetona | 0.33 | 112.0 | -0.02224 |
| Metil n-propil cetona | 0.34 | 90.0 | -0.02277 |
| Diethyl cetona | 0.35 | 87.4 | -0.01686 |
| Metil ter butil cetona | 0.29 | 81.4 | -0.01065 |
| Acetaldehído | 0.314 | 188. | -0.05081 |
| Acetonitrilo | 0.323 | 250.4 | -0.1198 |
| Metil eter | 0.21 | 56.0 | -0.01513 |
| Etil eter | 0.282 | 22.6 | -0.00202 |
| Isopropil eter | 0.34 | 14.5 | -.000089 |

Si se tiene una mezcla binaria polar-no polar se hacen

$$a_{ij} = 0 \quad (II.39)$$

$$b_{ij} = 0$$

y para mezcla binaria polar-polar

$$a_{ij} = 0.5 (a_i + a_j) \quad (II.40)$$

$$b_{ij} = 0.5 (b_i + b_j) \quad (II.41)$$

En el caso de la regla para la temperatura se introduce el parámetro K_{ij} el cual será considerado cero si los componentes i y j son de tamaño y naturaleza similar, conocida como la constante característica de cada par, y la obtienen a partir de valores experimentales de segundos coeficientes viriales de la mezcla. "Para este caso también obtuvieron mejores resultados que la correlación de O'Connell y Prausnitz".

3) Modificación a la Correlación de Pitzer y Curl por Tarakad y Danner.

Otra correlación es la propuesta por Tarakad y Danner en (1977) basados en el principio fundamental del teorema de estados correspondientes - plantean además de los primeros parámetros presión crítica y temperatura crítica los cuales caracterizan la conducta física, un parámetro -

para describir los efectos de desviación de la simetría esférica llama do radio de giro definido por Thompson, y un cuarto parámetro el cual corrige los efectos para la presencia de centros de carga electrostática en forma de dipolos y multipolos, este cuarto parámetro es llamado de polaridad.

Así para cuando con temperatura crítica, presión crítica y radio de giro se caracteriza un fluido a este se le conoce con el nombre de fluido estándar.

Utilizaron tres contribuciones diferentes para la obtención del segundo coeficiente virial:

- a) Contribución fluido simple
- b) Contribución por efectos de forma y tamaño
- c) Contribución por efectos de polaridad

la ecuación final es:

$$B^* = B^*_{\text{fluido simple}} + B^*_{\text{forma tamaño}} + B^*_{\text{polaridad}} \quad (II.42)$$

Para el caso de la contribución de un fluido simple tomaron la ecuación propuesta por Pitzer y Curl, que fue mencionada anteriormente y cuya ecuación es la siguiente:

$$B^*_{\text{fluido simple}} = \frac{BP_c}{RT_c} = 0.1445 - \frac{0.353}{T_R} - \frac{0.1385}{T_R^2} - \frac{0.0121}{T_R^3}$$

$$- \frac{0.000007}{T_R^8} \quad (II.43)$$

y para la contribución por efectos de tamaño y forma introdujeron como tercer parámetro el radio de giro \bar{R} el cual fue propuesto por Thomp - son (1966), lo que intentaron con el empleo del radio de giro fue sepa - rar los efectos de tamaño y forma de los efectos de polaridad, y así - el radio de giro \bar{R} el cual se expresa en amstrongs fue definido en tér - minos de la estructura molecular como un producto de momentos de iner - ción, A, B y C y de la masa molecular m, la expresión defínición es:

$$\bar{R} = \frac{(2(3.1416) (ABC)^{1/3})^{1/2}}{m^{1/2}}$$

$$\bar{R} = ((AB)^{1/2}/m)^{1/2} \quad (II.44)$$

la primera para moléculas tridimensionales y la segunda para moléculas planas.

De datos experimentales de segundos coeficientes viriales para 50 hi - drocarburos y segundos coeficientes viriales calculados de la contribu - ción de fluido simple obtuvieron una ecuación que involucra el radio -

de giro y la temperatura reducida, para la corrección de tamaño y forma dada por la expresión siguiente:

$$B^*_{\text{tamaño forma}} = \left(-0.0787 + \frac{0.0812}{T_R^2} - \frac{0.0646}{T_R^3} \right) \bar{R} \quad (\text{II.45})$$

$$- \left(\frac{0.00347}{T_R^2} - \frac{0.000149}{T_R^7} \right)$$

De aquí que el segundo coeficiente virial, para compuestos no polares es dado por las contribuciones:

$$B^*_{\text{estandar}} - B^*_{\text{fluido simple}} + B^*_{\text{tamaño forma}} \quad (\text{II.46})$$

y los fluidos que puedan ser representados con una desviación menor de 5% para una temperatura reducida menor de 0.75 serán denominados fluidos estándar, dentro de este grupo se encuentran los fluidos monoatómicos, diatómicos no polares, hidrocarburos no polares y ligeramente polares.

Para los efectos de polaridad se basaron en la siguiente ecuación:

$$-\Delta B^* = - (B^*_{\text{total}} - B^*_{\text{estandar}}) T_R \quad (\text{II.47})$$

El valor B^* estándar es el calculado por la ecuación (II.46) y B^* total es el segundo coeficiente virial experimental.

A altas temperaturas $-\Delta B^*$ es muy pequeño y a bajas temperaturas $-\Delta B^*$ puede ser un indicador de los efectos de fuerzas polares, de aquí que el cuarto parámetro \emptyset lo definieron a la temperatura reducida de 0.6:

$$\emptyset = - (\Delta B^*)_{T_R} = 0$$

$$\emptyset = - (B^*_{total} - B^*_{estándar})_{T_R} = 0.6 \quad (II.48)$$

y para fluidos estándar \emptyset tiene el valor de cero.

Los valores de \emptyset los calcularon de el segundo coeficiente virial experimental y el obtenido de la ecuación de fluido estándar, \emptyset siempre será positiva, la desventaja principal de este cuarto parámetro es el requerimiento del segundo coeficiente virial experimental a una $T_R = 0.6$, B^* polaridad fue planteada como una función de T_R y \emptyset

$$B^*_{polaridad} = B^* = \emptyset \frac{1}{T_R} \quad (II.49)$$

y para una $T_R = 0.6$

$$\emptyset = \Delta B^*$$

entonces:

$$\Delta B^* = \theta \frac{1}{T_R^7} \quad (\text{II.50})$$

donde θ es el coeficiente de regresión y para $T_R = 0.6$

$$\theta = -0.028 \quad (\text{II.51})$$

quedando

$$B^*_{\text{polaridad}} = - \frac{(0.028) \theta}{T_R^7} \quad (\text{II.52})$$

Así cada contribución para el segundo coeficiente virial puede ser calculada separadamente, el segundo coeficiente virial lo plantearon para ser calculado de la siguiente correlación generalizada:

$$B^* = \frac{B^*_c}{RT_c} = (B^*_{\text{fluido estándar}} + B^*_{\text{polaridad}}) \quad (\text{II.53})$$

Con la introducción del cuarto parámetro de polaridad, además de los fluidos estándar nombrados, la aplicación se extiende a hidrocarburos polares, compuestos con enlace de hidrógeno, compuestos inorgánicos. Para cuando hicieron cálculos de coeficientes viriales la desviación promedio fue menor de 100 cc/gmol.

Para correlacionar el segundo coeficiente virial de mezclas binarias se requiere usar una serie de reglas de parámetros binarios tales como:

$$T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{1/2} (1 - K_{ij}) \quad (II.54)$$

$$P_{cij} = 4 T_{cij} \frac{(P_{ci} V_{ci}/T_{ci} + P_{cj} V_{cj}/T_{cj})}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3} \quad (II.55)$$

$$\bar{K}_{ij} = 0.5 (R_i + R_j) \quad (II.56)$$

y el cuarto parámetro

$$\theta_{ij} = (\theta_i + \theta_j) 0.5 \quad \text{si la interacción es polar-polar}$$

$$\theta_{ij} = 0 \quad \text{si es polar-no polar ó no polar-no polar}$$

$$B_{\text{mezcla binaria}} = x_i^2 B_{ii} + 2 x_i x_j B_{ij} + x_j^2 B_{jj} \quad (II.57)$$

La K_{ij} involucrada en la regla de mezclado de la temperatura es una constante de interacción, la cual puede ser calculada por las siguientes reglas:

- 1.- Para mezclas donde ambos componentes estén en las clases de hidrocarburos, gases raros, gases inertes, monóxido de carbono o perhalocarburos se usará:

$$K_{ij} = 1 - \frac{8(V_{ci} V_{cj})^{1/2}}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3} \quad (\text{II.58})$$

- 2.- Para cuando sea entre hidrocarburos, perhalocarburos con no aromáticos, $K_{ij} = 0.1$.
- 3.- Para mezclas binarias que contengan eteres, $K_{ij} = 0.1$.
- 4.- Para mezclas binarias que contengan acetonas, $K_{ij} = 0.12$.
- 5.- Para las que contengan alcoholes, $K_{ij} = 0.14$.
- 6.- Para mezclas binarias que contengan agua, $K_{ij} = 0.35$

Si se cubre parcialmente alguna de las reglas, se usará el valor más alto.

- 7.- Para todas las mezclas binarias que contengan monóxido de carbono, la expresión de la constante de interacción será:

Con el empleo de estas reglas de mezclado, la aplicación se extiende a mezclas que contengan componentes polares, el mayor error fue de 100 cc/gmol.

El panorama general de correlaciones propuestas para compuestos polares está conformado por: la correlación de O'Connell-Prausnitz planteada en 1967 para el cálculo del segundo coeficiente virial reducido - cuyas funciones además de las propuestas por Pitzer-Curl, son las que introducen el término de polaridad y asociación. Con esto extiende el rango de aplicación a compuestos polares. En 1974 Tsouopoulos modifica las dos funciones propuestas por Pitzer-Curl por nuevo ajuste de datos de argón, kriptón, y xenón, diferencia además a los compuestos polares que tienen enlace de hidrógeno y los que no tienen, introduciendo una tercer función para correlacionarlos, esta tiene un parámetro "a" para compuestos sin enlace de hidrógeno el cual es característico para cada grupo de compuestos y un parámetro "b" para cuando tienen enlace de hidrógeno. Esta correlación extiende los rangos de temperatura y presión aún más comparándola con la propuesta por O'Connell - Prausnitz. Tarakad-Danner en 1977 propusieron una correlación para el segundo coeficiente virial reducido en forma de contribuciones utilizando funciones de la temperatura reducida de Tsouopoulos (1974), para el caso de fluidos simples, el radio de giro y la temperatura reducida para la corrección de tamaño y forma, y un cuarto parámetro el factor de polaridad determinado a partir de datos experimentales del segundo coeficiente virial, mejorándose así la evaluación de este y ampliando también los rangos de compuestos químicos.

CAPITULO III. MODELOS PARA LA EVALUACION DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

El diseño de procesos químicos comúnmente involucra la separación de mezclas fluidas por destilación, extracción y operaciones similares, los métodos de diseño usados para este fin requieren información cuantitativa del equilibrio de fases de mezclas. El ingeniero encargado de esta actividad necesita datos experimentales de equilibrio, los cuales generalmente están disponibles para ciertas condiciones particulares de temperatura, presión y composición, por lo cual debe elegir entre hacer una corrida experimental ó utilizar un método de estimación. lo primero es costoso y provocaría un gran consumo de tiempo, de esto se ve que existe una necesidad de métodos confiables para estimar el equilibrio de fases.

Dentro de la industria química las operaciones de destilación son frecuentemente operadas a bajas y moderadas presiones, en donde la fase vapor puede ser asumida como ideal, pero si están presentes moléculas polares es difícil calcular de manera aproximada la fugacidad de la fase vapor especialmente a estos niveles de presión, y cuando la fase líquida involucra hidrocarburos de estructura similar como los miembros de las series homólogas, el coeficiente de actividad para cada componente será igual a uno al asumir conducta de solución ideal, en el caso de que se trate de materiales de naturaleza química diferentes como las mezclas acuosas se encuentran fuertes desviaciones de la Ley de Raoult.

Cuando esta diferencia es mayor a cero tiene desviación positiva de la idealidad y menor a cero negativa. La actividad de un componente a las mismas condiciones de temperatura, presión y composición lo definen como la relación de la fugacidad del componente a estas condiciones con la fugacidad a las mismas condiciones de temperatura y a condiciones específicas de presión y composición. Y el coeficiente de actividad se define como la relación de la actividad del componente con su fracción mol.

Para una solución real la energía libre de Gibbs es la suma de la energía libre de la solución ideal y la energía libre en exceso para los efectos no ideales. Existiendo la siguiente relación entre el coeficiente de actividad y la energía libre de Gibbs.

$$G^E/RT = \sum_{i=1}^n (x_i \ln \gamma_i)$$

o bien

$$\ln \gamma_i = \frac{\partial (nG^E/RT)}{\partial n_i} \quad T, P, n_j$$

los modelos de coeficientes de actividad intentan representar G^E/RT como una función de la temperatura y la composición para una gran cantidad de soluciones líquidas existentes en las industrias químicas y del petróleo, la exactitud con la cual se prediga la desviación de la idealidad depende de la aplicabilidad del método usado. Varios han sido los métodos propuestos para tratar de abarcar compuestos polares y no polares involucrados en mezclas multicomponente. Uno de los primeros modelos para predecir coeficientes de actividad de compuestos no polares puros y sus mezclas fue el de Margules (1895) quien planteó una expresión para el cálculo del coeficiente de actividad, de la cual existen de dos y tres sufijos, la primera aplica a mezclas simples que contengan componentes similares y con la de tres sufijos obtuvo buenos resultados al aplicarla a sistemas binarios que se desvían de la idealidad, posteriormente Van Laar en (1910) dió una ecuación que contiene dos constantes empíricas, ésta aplica a soluciones simples con líquidos no polares. Para 1935 Scatchard y Hamer plantean una ecuación que contiene dos parámetros ajustables y una relación de volúmenes molares específicos de los componentes, su conducta es intermedia entre la de Van Laar y Margules de tres sufijos. Otra expresión fue la propuesta por Whol en 1946 para la energía libre de Gibbs de soluciones binarias, la cual es una expresión en series de potencias de fracciones de volumen, contiene además un parámetro que representa el volumen molar y las constantes empíricas de interacción tomando en cuenta las de dos y tres partículas aplicadas a mezclas no polares. Scatchard y Hildebrand propusieron en 1962 la teoría de solución regular, la cual esta

blece que las desviaciones de la idealidad son producto de las diferencias en las fuerzas de atracción entre las especies, todos los coeficientes de las soluciones regulares son mayores a uno y la entropía en exceso es igual a cero cuando la mezcla se realiza a volumen constante. La expresión del coeficiente de actividad involucra la fracción volumen, esta teoría regularmente la usan para estimar la no idealidad de mezclas líquidas que contienen componentes no polares ó ligeramente polares e hidrocarburos. Para () Chao y Sander plantearon una expresión más general a partir de la anterior teoría, introdujeron una expresión empírica para el cálculo del volumen en términos del factor acéntrico, la temperatura y presión reducidas, ésta involucra catorce constantes y se emplea para obtener coeficientes de actividad de hidrocarburos,, metano, e hidrógeno. Para 1964 Wilson derivó una ecuación que aplica a mezclas miscibles, mezclas altamente asimétricas en las que están involucrados compuestos polares con solventes no polares. Esta ecuación para una mezcla binaria requiere dos parámetros ajustables que relacionan al volumen molar del componente puro y a las energías de interacción entre las moléculas, además de la variación del coeficiente de actividad con la temperatura, para cuando calcularon coeficientes de actividad con esta ecuación para mezclas que no son altamente asimétricas obtuvieron resultados similares a la ecuación de Margules de tres sufixos y la ecuación de Van Laar.

Los métodos para predecir coeficientes de actividad de mezclas multi-componente en las que están involucrados compuestos polares son de suma importancia, ya que tales mezclas han ido incrementando su presen-

cia en la industria química especialmente en procesos de producción de aceites lubricantes, en el área de refinación y en petroquímica.

Dentro de los métodos propuestos para el cálculo de coeficientes de actividad se encuentran dos grandes ramos a los que en años recientes han dirigido más ampliamente su atención; el basado en métodos de composición local donde la mezcla es representada por estructuras individuales y el método de contribución de grupos en el que se caracterizan las interacciones entre grupos funcionales, la exactitud en los cálculos realizados con estos métodos depende bastante de los datos experimentales usados para obtener los parámetros necesarios.

Este capítulo contendrá una descripción de los métodos de composición local y contribución de grupos para predecir los coeficientes de actividad de mezclas en las que estén presentes compuestos polares, conformado por:

- Modelo Base
- Características
- Alcances y Limitaciones

Métodos de composición local.

Los métodos de composición local están basados en el concepto de composición local el cual fue introducido por Wilson en 1964, este supone que al examinar una mezcla líquida microscópicamente, ésta no es homogénea.

génea ya que la composición en un punto no es igual necesariamente en otro punto de la mezcla. Para cuando se trata de moléculas simples no polares las moléculas se encuentran distribuidas al azar, si son polares; cada molécula está rodeada por moléculas vecinas, dependiendo del momento dipolo de la molécula central. Una mezcla la representan conformada por moléculas individuales y sus vecinas, estas estructuras individuales están mutuamente arregladas una frente a otra. Una porción de una mezcla binaria es representada en la Figura III.1, 16 moléculas - son del componente 1 denotadas por círculos sombreados y un número - igual del componente 2 con círculos blancos, la fracción mol del compo- nente 1 es $x_1 = 0.5$, la composición local, se calcula considerando únicamente las moléculas en la vecindad inmediata de una molécula central, como se observa en el círculo de la Figura III.1, el cual está consti- tuido por dos moléculas del componente 2 y cuatro del componente 1, - arregladas rodeando una molécula central sombreada.

Con esto definió la composición local como:

$$x_{ij} = \frac{\text{Moléculas de } i \text{ alrededor de moléculas } i}{\text{Todas las moléculas alrededor de } j} \quad (\text{III.1})$$

de aquí que

$$\begin{aligned} x_{11} &= 4/6 \\ x_{21} &= 2/6 \\ x_{11} + x_{21} &= 1 \end{aligned}$$

Las mediciones de fracción mol totales pueden obtenerse, pero las fracción mol locales no, de aquí surgió la necesidad de relacionar ambas fracciones, para este propósito Guggenheim en 1952 propuso la Teoría de solución pseudoquímica para moléculas del mismo tamaño. "Representa a un líquido como una red tridimensional, con sitios de red igualmente espaciados, llamó celda al volumen en la vecindad inmediata de un sitio, cada molécula en el líquido está dividida en segmentos ligados y cada segmento ocupa una celda". (1)

Propuso la siguiente relación entre las fracciones locales y las globales.

$$\frac{X_{21}}{X_{11}} = \frac{X_2 \exp(-g_{21} / RT)}{X_1 \exp(-g_{11} / RT)} \quad \text{(III.2)}$$

$$\frac{X_{12}}{X_{22}} = \frac{X_1 \exp(-g_{12} / RT)}{X_2 \exp(-g_{22} / RT)} \quad \text{(III.5)}$$

donde g_{11} , g_{12} , g_{21} y g_{22} son definidas como energía de interacción entre los pares de moléculas 1-1, 1-2, 2-1, 2-2.

Wilson en 1964 introdujo una ecuación en donde los efectos de diferencia en tamaño molecular y fuerzas intermoleculares fueran tomadas en cuenta, supone que la fracción volumen θ_i expresada como:

$$\phi_i = \frac{X_i V_{iL}}{V_L} \quad (\text{III.4})$$

Puede ser idéntica a la fracción volumen local, Wilson propuso para esta fracción

$$\phi_i = \frac{V_{iL} X_i \exp(-g_{ii}/RT)}{\sum_{j=1}^C V_{jL} X_j \exp(-g_{ij}/RT)} \quad (\text{III.5})$$

donde $g_{ij} = g_{ji}$ y $g_{ii} \neq g_{jj}$

La expresión de la Energía Libre de Gibbs en exceso que obtuvo fue:

$$G^E/RT = - \sum_i X_i \ln \left(\sum_j \Lambda_{ij} X_j \right) \quad (\text{III.6})$$

y para el coeficiente de actividad

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_j X_j \Lambda_{ij} \right) - \frac{X_k \Lambda_{ki}}{\sum_j X_j \Lambda_{kj}} \quad (\text{III.7})$$

donde

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp \frac{-(g_{ij} - g_{ii})}{RT} \quad (\text{III.8})$$

la expresión propuesta por Wilson es aplicable a una gran variedad de mezclas líquidas cuyos componentes son altamente no ideales, particularmente útil para sistemas de soluciones de polares en solventes no polares y para una gran variedad de mezclas miscibles.

1) ECUACION (NON-RANDOM, TWO-LIQUID) NRTL.

Con el propósito de corregir esta dificultad, Renon y Prausnitz en 1968 propusieron una ecuación para el cálculo de coeficientes de actividad para mezclas binarias y su generalización a sistemas multicomponente, emplearon el concepto de composición local.

Renon y Prausnitz modificaron la ecuación III.2 a través de la introducción α_{12} una constante característica de la distribución molecular de la mezcla, la expresión fue

$$\frac{X_{21}}{X_{11}} = \frac{X_2}{X_1} \frac{\exp(-\alpha_{12} g_{21} / RT)}{\exp(-\alpha_{12} g_{11} / RT)} \quad \text{(III.9)}$$

para la molécula 2

$$\frac{X_{12}}{X_{22}} = \frac{X_1}{X_2} \frac{\exp(-\alpha_{12} g_{12} / RT)}{\exp(-\alpha_{12} g_{22} / RT)} \quad \text{(III.10)}$$

α_{12} la consideraron una constante empírica, independiente de la temperatura y ($g_{12} = g_{21}$).

Las fracciones mol locales de las moléculas 1 y 2 se encuentran relacionadas por las siguientes expresiones:

$$X_{12} + X_{11} = 1 \quad (\text{III.11})$$

$$X_{21} + X_{22} = 1 \quad (\text{III.12})$$

Sustituyendo en la ecuación III.11 la ecuación III.9 obtuvieron:

$$X_{21} = \frac{X_2 \exp(-\alpha_{12}(g_{21} - g_{11}) / RT)}{X_1 + X_2 \exp(-\alpha_{12}(g_{21} - g_{11}) / RT)} \quad (\text{III.13})$$

y la ecuación III.12 en la ecuación III.10

$$X_{12} = \frac{X_1 \exp(-\alpha_{12}(g_{12} - g_{22}) / RT)}{X_2 + X_1 \exp(-\alpha_{12}(g_{12} - g_{22}) / RT)} \quad (\text{III.14})$$

las ecuaciones III.13 y III.14 son las expresiones de las fracción mol locales.

A partir de la Teoría de Scott (1956) de dos-líquidos, Prausnitz y Renon plantearon la expresión para la energía de Gibbs en exceso,

Scott supone que existen dos clases de celda en una mezcla binaria, una para la molécula 1 y una para la molécula 2, para una celda en donde la molécula 1 es la central, la energía de Gibbs residual es la suma de las energías de Gibbs residuales de las interacciones entre dos cuerpos uno de ellos la molécula central, dada por

$$g^{(1)} = X_{11} g_{11} + X_{21} g_{21} \quad (\text{III.15})$$

para cuando se trata de líquido puro $X_{11} = 1$ y $X_{21} = 0$, aplicó estas condiciones a la ecuación III.15 y obtuvo la energía de Gibbs residual de una celda con molécula 1 en su centro como

$$g_{\text{puro}}^{(1)} = g_{11} \quad (\text{III.16})$$

Si es una celda con molécula central 2, energía de Gibbs es

$$g^{(2)} = X_{12} g_{12} + X_{22} g_{22} \quad (\text{III.17})$$

y

$$g_{\text{puro}}^{(2)} = g_{22} \quad (\text{III.18})$$

La energía de Gibbs en exceso de una mezcla binaria estará dada por la suma de dos cambios en la energía libre de Gibbs residual, el primer cambio dado por la transferencia de X_1 molécula de una celda de el

líquido puro 1 a una celda 1 en solución $(g^{(1)} - g_{\text{puro}}^{(1)}) X_1$ y el cambio por la transferencia de X_2 moléculas de la celda del líquido puro 2 a una celda 2 en solución $(g_{\text{puro}}^{(2)} - g^{(2)}) X_2$ la expresión final para la energía de Gibbs en exceso que obtuvo fue:

$$g^E = X_1 (g^{(1)} - g_{\text{puro}}^{(1)}) + X_2 (g^{(2)} - g_{\text{puro}}^{(2)}) \quad (\text{III.19})$$

sustituyeron las ecuaciones III.11, III.12, III.15 - III.18 en la ecuación III.19 y obtuvieron

$$g^E = X_1 X_{21} (g_{21} - g_{11}) + X_2 X_{12} (g_{12} - g_{22}) \quad (\text{III.20})$$

A la cual llamaron la Ecuación NRTL (NONRANDOM, TWO-LIQUID)

Las expresiones para los coeficientes de actividad para un sistema binario los obtuvieron a partir de la diferenciación de la ecuación III.20, quedando para el componente 1

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

$$+ \tau_{12} \frac{\exp(-\alpha_{12} \tau_{12})}{(X_2 + X_1 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}))^2}$$

y para el componente 2

$$\ln \gamma_2 X_1^2 \left(\tau_{12} \frac{\exp(-2 \alpha_{12} \tau_{12})}{(X_2 + X_1 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}))^2} \right. \\ \left. + \tau_{21} \frac{\exp(-\alpha_{12} \tau_{21})}{(X_1 + X_2 \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}))^2} \right) \quad \text{(III.22)}$$

$$\tau_{12} = (g_{12} - g_{22})/RT \quad \text{(III.23)}$$

$$\tau_{21} = (g_{21} - g_{11})/RT \quad \text{(III.24)}$$

y

$$g_{12} = g_{21}$$

Los parámetros ajustables de la ecuación NRTL son $(g_{12} - g_{22})$ y $(g_{21} - g_{11})$, α_{12} puede ser un tercer parámetro ajustable o bien tener un valor predeterminado.

Para las ecuaciones de composición local la condición de sistemas binarios simétricos es la igualdad de los parámetros τ_{12} y τ_{21} .

Para el caso de sistemas asimétricos τ_{12} es diferente de τ_{21} .

Prausnitz y Renon clasificaron los sistemas en siete tipos:

I.- Sistemas cuya desviación de la idealidad no sea grande,

$$g_{\text{MAXIMA}}^e < 0.35RT \quad (\text{III.25})$$

- a) Sistemas de sustancias no polares como hidrocarburos y tetracloruro de carbono, no se incluyen mezclas de fluorocarbonos y parafinas ($\alpha_{12} = 0.30$)
 - b) Sistemas de sustancias no polares y líquidos polares no asociables. ($\alpha_{12} = 0.30$)
 - c) Mezclas de líquidos polares, algunas con energía de Gibbs en exceso negativa y positiva. ($\alpha_{12} = 0.30$)
- II. Mezclas de hidrocarburos saturados con líquidos polares no asociables. ($\alpha_{12} = 0.20$)
- III. Sistemas de hidrocarburos saturados y homólogos de perfluorocarburos. ($\alpha_{12} = 0.40$)
- IV. Mezclas de sustancias fuertemente asociables consigo mismas con sustancias no polares como hidrocarburos y tetracloruro de car -

bono. ($\alpha_{12} = 0.47$)

V. El sistema acetonitrilo-tetracloruro de carbono y nitrometano-tetracloruro de carbono. ($\alpha_{12} = 0.47$)

VI. El sistema agua-acetona y agua-dioxano. ($\alpha_{12} = 0.30$)

VII. El sistema agua-butilglicol y agua-piridina. ($\alpha_{12} = 0.47$)

Las ecuaciones de composición local solamente toman en cuenta las interacciones entre dos cuerpos y para soluciones con 3, 4, ... componentes las suposiciones que hicieron son las mismas que para mezclas binarias.

La fracción mol local está dada por:

$$\frac{X_{ji}}{X_{ki}} = \frac{X_j}{X_k} \frac{\exp(-\alpha_{ij} g_{ji} / RT)}{\exp(-\alpha_{ik} g_{ki} / RT)} \quad (\text{III.26})$$

donde X_{ji} es la fracción mol local para la molécula j y X_{ki} es la fracción mol local de la molécula k en la vecindad de la molécula i .

La energía de Gibbs en exceso de la Mezcla multicomponente

$$g^E / RT = \sum_{i=1}^N X_i \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} X_k} \quad (\text{III.27})$$

donde N es el número de componentes de la mezcla

$$\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii}) / RT \quad (\text{III.28})$$

y

$$G_{ij} = \exp (-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\text{III.29})$$

El coeficiente de actividad lo obtuvieron como

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} X_k} + \sum_{j=1}^N \frac{X_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} X_k} \quad (\text{III.30})$$

$$* \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^N X_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} X_k} \right)$$

Los valores de α_{ij} son elegidos independientemente para cada sistema binario, esta constante característica se selecciona a partir de las características químicas de los componentes de la mezcla.

La ecuación NRTL da buenos resultados para cuando se aplica a mezclas fuertemente no ideales y puede representar el equilibrio líquido-vapor, líquido-líquido y vapor-líquido-líquido usando ya sea las respectivas constantes características recomendadas (α_{12}) o bien a partir de la ecuación NRTL de tres parámetros.

Bruin y Prausnitz en 1971 modificaron la ecuación propuesta por Renon en 1968 la ecuación NRTL a una ecuación de un parámetro, usaron en lugar de la fracción mol local, la fracción volumen local, esta fue definida por Wilson en 1964 y su expresión es:

$$\frac{\theta_{21}}{\theta_{11}} = \frac{\theta_{21}}{1-\theta_{21}} = \frac{v_2 x_2}{v_1 x_1} \frac{\exp(-g_{12}^P / RT)}{\exp(-g_{11}^P / RT)} \quad (\text{III.51})$$

la fracción volumen local θ_{21} de una molécula del tipo dos con volumen molar v_2 alrededor de una molécula del tipo uno con volumen molar v_1 , g_{12} y g_{11}^P con energía de interacción entre los pares de moléculas 1-2 y 1-1 respectivamente.

Para cuando la molécula central es del tipo 2

$$\frac{\theta_{12}}{\theta_{22}} = \frac{\theta_{12}}{1-\theta_{12}} = \frac{v_1 x_1 \exp(-g_{21}^P / RT)}{v_2 x_2 \exp(-g_{22}^P / RT)} \quad (\text{III.32})$$

las dos ecuaciones anteriores las sugirió para tomar en cuenta la distribución molecular de las mezclas binarias.

Renon al derivar la relación para energía de Gibbs en exceso implícitamente supuso que el tamaño de las moléculas del tipo 1 y 2 es el mismo. Bruin y Prausnitz introdujeron en este sentido una modificación, consideraron una celda con una molécula del tipo 1 central y una celda con una molécula del tipo 2 en su centro, asumieron que el tamaño de la molécula del tipo 2 es más grande que el de la molécula tipo 1. De aquí plantearon la energía de Gibbs residual de la celda 1.

$$g^{(1)} = zq_{12} \theta_{11} g_{11}^P + zq_{12} \theta_{21} g_{12}^P \quad (\text{III.33})$$

donde zq_{12} son el total de contactos posibles y q_{12} es una medida del número de lugares que una molécula del tipo 1 ocupa en la estructura de seudored con un número de coordinación Z .

Existen $zq_{12} \theta_{11}$ contactos que contribuyen a las energías de interacción 1-1 si θ_{11} es la fracción volumen local de las moléculas del tipo 1 alrededor de otra molécula del tipo 1 y $zq_{12} \theta_{12}$ contactos con ener-

gas de interacción 1-2 para las moléculas del tipo 2 alrededor de la molécula central del tipo 1.

Para cuando $\theta_{11} = 1$ y $\theta_{21} = 0$, se obtiene la energía de Gibbs residual del componente puro

$$g_{11}^{(1)} = \lim_{x_1 \rightarrow 1} g^{(1)} = zq_{21} g_{11}^P \quad (\text{III.34})$$

para cuando el componente 1 está a dilución infinita en el componente 2.

$$g_{21}^{(1)} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} g^{(1)} = zq_{12} g_{12}^P \quad (\text{III.35})$$

la ecuación III.35 da la energía de Gibbs residual para una celda cuya molécula central es del tipo 1 y está completamente rodeada por moléculas del tipo 2.

La energía de Gibbs residual de la celda 2 es dada de manera similar

$$g^{(2)} = zq_{21} \theta_{12} g_{12}^P + zq_{21} \theta_{22} g_{22}^P \quad (\text{III.36})$$

la energía de Gibbs residual del componente puro 2

$$g_{22}^{(2)} = \lim_{x_2 \rightarrow 1} g^{(2)} = zq_{21} g_{22}^P \quad (\text{III.37})$$

cuando el componente 2 está a dilución infinita

$$g_{12}^{(2)} = \frac{1}{x_2} \lim_{x_2 \rightarrow 0} g^{(2)} = zq_{21} g_{12}^P$$

En 1953 Prigogine y Bellemans estudiaron mezclas de moléculas de aproximadamente igual tamaño introdujeron un factor de peso $\rho_{12} = \rho_{21} = 1/2$ para tomar en cuenta el doble contacto de las moléculas.

Para cuando se tienen sistemas en las que el tamaño varía, las celdas con molécula central grande tendrán más número de moléculas que las celdas con molécula central pequeña, Prausnitz y Bruin introdujeron una corrección para este efecto

$$\rho_{12} = \rho_{21} = \frac{1}{2} q_{12} \quad (\text{III.39})$$

Finalmente la energía de Gibbs en exceso está dada por la suma de dos cambios residuales; el primero x_1 moléculas del tipo 1 son transferidas del líquido puro 1 a la celda 1 en la mezcla y x_2 moléculas del tipo 2 son transferidas del líquido puro 2 a la celda 2 en la mezcla, la expresión es:

$$g^E = x_1 \rho_{12} (g^{(1)} - g_{11}^{(1)}) + x_2 \rho_{21} (g^{(2)} - g_{22}^{(2)}) \quad (\text{III.40})$$

Sustituyendo en la ecuación III.40 las nueve ecuaciones anteriores

$$g^E/RT = x_1 \phi_{21} \rho_{12} \frac{(g_{21}^{(1)} - g_{11}^{(1)})}{RT} \quad (III.41)$$

$$+ x_2 \phi_{12} \rho_{21} \frac{(g_{12}^{(2)} - g_{22}^{(2)})}{RT}$$

$$g^E/RT = q_{12} x_1 \phi_{21} \tau_{21} + q_{21} x_2 \phi_{12} \tau_{12} \quad (III.42)$$

donde

$$\begin{aligned} T_{21} &= \frac{1}{2} (g_{21}^{(1)} - g_{11}^{(1)}) / RT \\ &= \alpha_{12}^{-1} q_{12} (g_{12}^P - g_{11}^P) / RT \end{aligned} \quad (III.43)$$

$$\begin{aligned} T_{12} &= \frac{1}{2} (g_{12}^{(2)} - g_{22}^{(2)}) / RT \\ &= \alpha_{12}^{-1} q_{12} (g_{12}^P - g_{22}^P) / RT \end{aligned} \quad (III.44)$$

donde $\alpha_{12} = 2/1$

$$\phi_{12} = \frac{v_1 x_1 \exp \left[-\frac{(g_{12}^P - g_{22}^P)}{RT} \right]}{v_2 x_2 + v_1 x_1 \exp \left[-\frac{(g_{12}^P - g_{22}^P)}{RT} \right]} \quad (\text{III.45})$$

$$= \frac{v_1 x_1 \exp \left[-\alpha_{12} \tau_{12} / q_{21} \right]}{v_2 x_2 + v_1 x_1 \exp \left[-\alpha_{12} \tau_{12} / q_{12} \right]}$$

y

$$\phi_{21} = \frac{v_2 x_2 \exp \left[-\frac{(g_{12}^P - g_{11}^P)}{RT} \right]}{v_1 x_1 + v_2 x_2 \exp \left[-\frac{(g_{12}^P - g_{11}^P)}{RT} \right]} \quad (\text{III.46})$$

$$= \frac{v_2 x_2 \exp \left[-\alpha_{12} \tau_{21} / q_{12} \right]}{v_1 x_1 + v_2 x_2 \exp \left[-\alpha_{12} \tau_{21} / q_{21} \right]}$$

Para el cálculo de los coeficientes de actividad las expresiones que obtuvieron fueron

$$\ln \gamma_1 = q_{12} \phi_{21}^2 \tau_{21} + q_{21} \frac{x_2}{x_1} \phi_{12} (1 - \phi_{12}) \tau_{12} \quad (\text{III.47})$$

y

$$\ln Y_2 = q_{21} \phi_{12}^2 \tau_{12} + q_{12} \frac{x_1}{x_2} \phi_{21} (1 - \phi_{21}) \tau_{21} \quad (\text{III.48})$$

Prausnitz y Bruin sugieren ciertos valores de los factores de tamaño q_{12} y q_{21} en función de los volúmenes molares v_1 y v_2

Si $v_1 > v_2$

$$q_{12} = \frac{v_1}{(v_1 v_2)^{1/2}} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{1/2} \quad (\text{III.49})$$

$$q_{21} = 1$$

Si $v_1 = v_2$

(III.50)

$$q_{12} = q_{21} = 1$$

Si $v_1 < v_2$

$$q_{12} = 1$$

$$q_{21} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{1/2} \quad (\text{III.51})$$

Con esta ecuación simplificada, los resultados obtenidos son casi tan buenos como cuando se emplea la ecuación dos ó tres parámetros, si se trata de mezclas líquidas no polares. Para cuando están presentes en la mezcla uno ó más componentes polares son mucho mejores los resultados a partir de la ecuación NRTL de dos ó tres parámetros.

2) ECUACION (UNIVERSAL, QUASI-CHEMICAL) UNIQUAC

Abrams y Prausnitz en 1975 plantearon una ecuación semiteórica, basándose en la teoría de red cuasi-química propuesta en 1952 por Guggenheim para moléculas pequeñas del mismo tamaño, "Guggenheim representa a un líquido como una red tridimensional de sitios de red igualmente espaciados, y llamó celda al volumen en la vecindad inmediata de un si tio, cada molécula en el líquido es dividida en segmentos ligados y cada segmento ocupa una celda, introdujo una variable θ que refleja la configuración molecular de la mezcla, a esta variable le asignó el valor de N_{12} refiriéndose a el número de vecinas más cercanas, donde una molécula es del tipo 1 y la otra del tipo 2". (1)

Prausnitz y Abrams propusieron usar el Concepto de Composición Local para generalizar la teoría cuasi-química a mezclas de moléculas polisegmentadas que difieren en tamaño y forma.

La microestructura de la red la describieron a partir de fracciones de área locales designadas por θ , para la molécula 1 la composición en una región en la vecindad inmediata de esta molécula es dada por θ_{21}

que se refiere a la fracción de sitios externos alrededor de la molécula 1 que son ocupados por segmentos de la molécula 2 y θ_{11} fracción de sitios externos alrededor de la molécula 1 que son ocupados por segmentos de otra molécula 1

$$\theta_{11} + \theta_{21} = 1 \quad (\text{III.52})$$

para composición en la vecindad de la molécula 2, se tienen θ_{12} y θ_{22} , las cuales son definidas de manera similar a θ_{11} y θ_{21}

$$\theta_{12} + \theta_{22} = 1 \quad (\text{III.53})$$

La energía potencial de la red U_0 la calcularon a partir de la suma de las energías de interacción entre los pares de segmentos no enlazados, su expresión es:

$$- U_0 = \frac{z}{2} q_1 N_1 (\theta_{11} U_{11} + \theta_{21} U_{21}) + \frac{z}{2} q_2 N_2 (\theta_{22} U_{22} + \theta_{12} U_{12}) \quad (\text{III.54})$$

donde U_0 es la energía de red necesaria para remover todas las moléculas de la red, N_1 son las moléculas del componente 1 y N_2 las del componente 2, z es el número de coordinación de la red, U_{ij} las energías de interacción entre los sitios i y j , q_1 y q_2 son parámetros propor -

cionales a el área superficial externa. Una molécula del componente 1 la representan como un conjunto de segmentos enlazados y por definición todos los segmentos son del mismo tamaño.

En el caso del área de contacto externa esta sí varía, ya que pueden haber elementos en algunos compuestos que no tengan ó sea menor su área de contacto externa a otros. El producto zq_1 da el número de moléculas vecinas más cercanas a una molécula del componente 1 y zq_2 el número de moléculas más cercanas a una molécula del componente 2.

La ecuación (III.54) puede quedar expresada en términos de parámetros de energía U_{ij} que representan un promedio para los componentes i y j al sustituir

$$U_{ij} = \frac{z}{2} U_{ij} \quad (\text{III.55})$$

$$\begin{aligned} - U_0 &= q_1 N_1 (\theta_{11} U_{11} + \theta_{21} U_{21}) \\ &+ q_2 N_2 (\theta_{22} U_{22} + \theta_{12} U_{12}) \end{aligned} \quad (\text{III.56})$$

el signo negativo asociado a la energía de la red U_0 cumple la condición referida a la energía potencial del estado de gas ideal en el que la separación entre las moléculas es infinita y $U_0 = 0$.

Para obtener la fracción local promedio consideraron primero una mezcla atómica, en donde todos los parámetros de energía U_{ij} son iguales a cero y en consecuencia $U_0 = 0$, las expresiones que obtuvieron fueron

$$\theta_1 = \frac{q_1 N_1}{q_1 N_1 + q_2 N_2} \quad (\text{III.57})$$

y

$$\theta_2 = \frac{q_2 N_2}{q_1 N_1 + q_2 N_2} \quad (\text{III.58})$$

para una mezcla atómica la fracción de área local promedio es igual a las fracciones de área promedio.

Para mezclas no atómicas (U_0 diferente de cero) obtuvieron las fracciones de área local promedio con

$$\theta_{11}^{(1)} = \frac{\theta_1}{\theta_1 + \theta_2 \exp - \frac{(U_{12} - U_{11})}{RT}} \quad (\text{III.59})$$

y

$$\theta_{22}^{(1)} = \frac{\theta_2}{\theta_2 + \theta_1 \exp - \frac{(U_{12} - U_{22})}{RT}} \quad (\text{III.60})$$

Wilson en 1964 propuso relaciones muy similares a las ecuaciones (III.59) e (III.60).

Abrams y Prausnitz propusieron una ecuación para la energía de Gibbs en exceso formada por dos contribuciones

$$g^e = g^e \text{ (combinatorio) } + g^e \text{ (residual)} \quad (\text{III.61})$$

la parte combinatoria la dieron con la expresión siguiente

$$\frac{g^e}{RT} \text{ (combinatoria)} = x_1 \ln \frac{\theta_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\theta_2}{x_2} + (z/2) (q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\theta_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\theta_2}) \quad (\text{III.62})$$

donde θ son las fracciones de segmentos promedio las cuales son función de el número de segmentos por molecular

$$\theta_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (\text{III.63})$$

y

$$\theta_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (\text{III.64})$$

la contribución residual fue:

$$\frac{g^e}{RT} (\text{residual}) = - q_1 x_1 \ln (\theta_1 + \theta_2 t_{21}) - q_2 x_2 \ln (\theta_2 + \theta_1 t_{12}) \quad (\text{III.65})$$

donde

$$t_{21} = \exp - \frac{(U_{21} - U_{11})}{RT} \quad (\text{III.66})$$

y

$$t_{12} = \exp - \frac{(U_{12} - U_{22})}{RT} \quad (\text{III.67})$$

$$U_{12} = U_{21}$$

Los parámetros estructurales r y q que corrigen los efectos de tamaño y forma molecular para componentes puros los calcularon a partir de ángulos de enlace y distancias de enlace, los valores proporcionados por Abrams y Prausnitz para algunos compuestos son dado en el artículo (1).

La ecuación final que obtuvieron es la ecuación UNIQUAC (UNIVERSAL, QUASI-CHEMICAL).

Para una mezcla binaria propusieron las siguientes expresiones de coeficientes de actividad

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\theta_1}{x_1} + (z/2) q_1 \ln \frac{\theta_1}{\theta_1} + \theta_2 \left(1_1 - \frac{r_1}{r_2} 1_2 \right) - q_1 \ln (\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right) \quad (\text{III.68})$$

$$1_1 = (z/2) (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad (\text{III.69})$$

$$1_2 = (z/2) (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (\text{III.70})$$

para el componente 2

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\theta_2}{x_2} + (z/2) q_2 \ln \frac{\theta_2}{\theta_2} + \theta_1 \left(1_2 - \frac{r_2}{r_1} 1_1 \right) - q_2 \ln (\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) + \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right) \quad (\text{III.71})$$

Una buena representación del equilibrio de mezclas binarias es obtenida empleando la ecuación de UNIQUAC, la cual contiene dos parámetros estructurales r y q obtenidos estos de datos de componente puro y dos parámetros ajustables $(U_{21} - U_{11})$ y $(U_{12} - U_{22})$ por par de componentes

dados en el artículo para una serie de sistemas binarios que incluyen componentes con grandes diferencias de tamaño y forma, estos valores los obtuvieron de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor para 220 sistemas binarios, para estos mismos sistemas representativos, en los cuales están incluidos compuestos polares como alcoholes, aromáticos, cetonas, calcularon el equilibrio líquido-vapor obteniendo valores de varianza en un rango de 0.001 a 0.0093 el primer valor correspondiente a una mezcla de hexano y nitroetano y el segundo para el sistema metilacetato-etanol.

Abrams y Prausnitz propusieron la siguiente ecuación para el cálculo de la energía de Gibbs en exceso de mezclas con tres ó más componentes

$$\frac{g^e}{RT} \text{ (combinatorio)} = \sum_i x_i \ln \frac{\theta_i}{x_i} \quad \text{(III.72)}$$

$$+ (z/2) \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i}$$

$$\frac{g^e}{RT} \text{ (residual)} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j t_{ji} \right) \quad \text{(III.73)}$$

y

$$t_{ji} = \exp - \frac{U_{ii} - U_{ji}}{RT} \quad \text{(III.74)}$$

a partir de las anteriores ecuaciones obtuvieron la expresión para el coeficiente de actividad

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\theta_i}{x_i} + (z/2) q_i \ln \frac{\theta_i}{\theta_i} + l_i - \frac{\theta_i}{x_i} \sum_j x_j l_j - q_i \ln \left(\sum_j \theta_j t_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_j \frac{\theta_j t_{ij}}{\sum_k \theta_k t_{kj}} \quad (\text{III.75})$$

$$t_{ii} = t_{jj}$$

aquí

$$l_j = (z/2) (r_j - q_j) - (r_i - 1) \quad (\text{III.76})$$

la fracción de área promedio se define

$$\theta_i = \frac{q_i N_i}{\sum_j q_j N_j} = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (\text{III.77})$$

y la fracción de vapor de la mezcla

$$y_1 = \frac{F_1 \cdot N_1}{F_1 \cdot N_1 + F_2 \cdot N_2} \quad (III.12)$$

La ecuación UNIQUAC requiere de solamente dos parámetros ajustables por par de componentes y de una buena representación del equilibrio líquido vapor para mezclas líquidas de no electrolitos, como hidrocarburos, acetonas, ésteres, amidas, alcoholes, nitrilos y agua.

Abrams y Prausnitz a partir de la ecuación de dos parámetros ajustables de UNIQUAC, la redujeron a la ecuación de UNIQUAC de un parámetro a través de considerar que

$$U_{11} = \frac{\Delta U_1^{vap}}{q_1} \quad (III.13)$$

$$y \quad U_{22} = \frac{\Delta U_2^{vap}}{q_2} \quad (III.14)$$

U_1^{vap} es la energía necesaria para vaporizar una mol de líquido 1 pura isotérmicamente, de líquido saturado a gas ideal.

El parámetro ajustable en U_{11} el cual es igual a U_{11} , para el cálculo de este propusieron la siguiente expresión:

$$U_{12} = U_{21} = (U_{11} U_{22})^{1/2} (1 - C_{12}) \quad (III.31)$$

que es la media geométrica de las energías U_{11} y U_{22} , en esta se incluyó un parámetro ajustable C_{12} , valores de este son dados en el artículo (11), para mezclas binarias, cuando se trata de líquidos no polares C_{12} es positivo y menor a uno, para mezclas polar-no polar C_{12} es positiva y también menor a la unidad.

Para el caso de mezclas líquidas de no polares esta ecuación representó según Abrams y Prausnitz los datos de igual forma que la ecuación de UNIQUAC de dos parámetros.

Para los mismos sistemas binarios probados con la ecuación de dos parámetros donde están incluidos compuestos polares como alcoholes, cetonas, acetilenos, calcularon el equilibrio líquido-vapor obteniendo un rango de varianza de 0.0001 para nitrometano-benceno a 0.1972 para el sistema metanol-benceno, observándose que los resultados obtenidos con la ecuación de dos parámetros es significativamente mejor para cuando se aplica a sistemas que incluyen compuestos polares.

Andersen y Prausnitz en 1973 presentaron valores de los parámetros estructurales para componentes puros que hacen más cercanos los valores dados en 1975, estos parámetros se presentan en el artículo original (11) con parámetros de energía binaria que amplían la anteriormente dada.

Anderson y Prausnitz en 1978 propusieron una modificación a la ecuación de UNIQUAC para mejorar las predicciones para el equilibrio líquido-vapor de mezclas que contuvieran alcoholes y agua, esta modificación es sobre la contribución a la energía de Gibbs en Exceso residual, la expresión que propusieron fue:

$$\frac{g^c}{RT} (R) = - q_1' x_1 \ln (\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}') - q_2' x_2 \ln (- \theta_2' + \theta_1' \tau_{12}'') \quad (III.82)$$

donde las expresiones para la fracción de área θ' fueron:

$$\theta_1' = \frac{x_1 q_1'}{x_1 q_1' + x_2 q_2'} \quad (III.83)$$

$$\theta_2' = \frac{x_2 q_2'}{x_1 q_1' + x_2 q_2'} \quad (III.84)$$

Donde q es la superficie externa geométrica y q' es la superficie de interacción, la primera es más pequeña que la segunda. En la ecuación propuesta por Abrams y Prausnitz en 1975 $q = q'$.

Los valores óptimos de q' los obtuvieron experimentalmente, para diferentes sistemas que contenían agua y alcoholes, valores de este parámetro de tamaño son dados en el artículo original (2).

Las expresiones de los coeficientes de actividad para una mezcla binaria fueron:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\theta_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\theta_1} + \theta_2 \left(1_1 - \frac{r_1}{r_2} 1_2 \right) \quad (\text{III.85})$$

$$- q_1' \ln (\theta_1' + \theta_2' \tau_{21})$$

$$+ \theta_2' q_1' \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} \right)$$

y para el componente dos

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\theta_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\theta_2} + \theta_1 \left(1_2 - \frac{r_2}{r_1} 1_1 \right) \quad (\text{III.86})$$

$$- q_2' \ln (\theta_2' + \theta_1' \tau_{12})$$

$$+ \theta_1' q_2' \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} \right)$$

con la introducción de q' se tiene un parámetro estructural más de componente puro, con esto obtuvieron mejores predicciones para mezclas que contenían agua y alcoholes.

La contribución de energía de Gibbs en exceso residual la modificaron también para la predicción de propiedades de mezclas con tres ó más componentes la expresión fue:

$$\frac{g^E}{RT} (R) = - \sum_i q_i' x_i \ln \left(\sum_j \theta_j' \tau_{ji} \right) \quad (\text{III.86})$$

donde

$$\theta_i' = \frac{q_i' x_i}{\sum_j q_j' x_j} \quad (\text{III.87})$$

y el coeficiente de actividad del componente i de la mezcla lo expresaron como

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\vartheta_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \frac{\theta_i}{\vartheta_i} + l_i \quad (\text{III.88})$$

para el cálculo del coeficiente de actividad se requieren los parámetros de componente puro r , q y q' y los parámetros ajustables por par.

Para predicciones de equilibrio líquido-vapor para mezclas multicomponentes obtuvieron buenos resultados, para el caso de sistemas ácido acético, ácido fórmico-agua y acetona-acetonitrilo-agua encontraron grandes errores. Para sistemas cloroformo-etanol-n heptano y cloroformo-acetona-metanol los errores que obtuvieron fueron menores. Para el

sistema tetracloruro de carbono-metanol-benceno obtuvieron muy buenas predicciones.

Nagata y Katoh en 1981 propusieron otra modificación a la ecuación de UNIQUAC propuesta por Abrams y Prausnitz en 1975, esta modificación fue el adicionar un parámetro proporcional C, para mejorar los resultados de sistemas en donde uno de los componentes era un alcohol.

Partieron de asumir que la energía de mezclado U^E para una mezcla binaria es función de la fracción mol, la fracción de área y los parámetros de interacción binarios, la expresión fue

$$U^E = x_1 \theta_{21} \Delta U_{21} + x_2 \theta_{12} U_{12} \quad (\text{III.89})$$

La expresión para la fracción de área local la definieron como: para una molécula dos cercana a una molécula central uno;

$$\theta_{21} = \frac{\theta_2 \exp(-\Delta U_{21}/CRT)}{\theta_1 + \theta_2 \exp(-\Delta U_{21}/CRT)} \quad (\text{III.90})$$

y para una molécula del tipo uno cercana a una molécula central dos;

$$\theta_{12} = \frac{\theta_1 \exp(-\Delta U_{12}/CRT)}{\theta_2 + \theta_1 \exp(-\Delta U_{12}/CRT)} \quad (\text{III.91})$$

$$\theta_2 + \theta_1 \exp(-\Delta U_{12}/CRT)$$

las cuales ya llevan involucrados el nuevo parámetro de proporcionalidad C, Y

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (\text{III.92})$$

$$\theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (\text{III.93})$$

donde q_1 y q_2 son parámetros de área superficial de las moléculas.

Obtuvieron la contribución combinatoria a la energía libre de Gibbs en exceso, como

$$\begin{aligned} \frac{g^E}{RT} (C) &= x_1 \ln \frac{\theta_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\theta_2}{x_2} \\ &+ \frac{Z}{2} (q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\theta_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\theta_2}) \end{aligned} \quad (\text{III.94})$$

donde las fracciones segmental θ_1 y θ_2 estuvieron dadas por

$$\theta_1 = \frac{r_1 y_1}{r_1 x_1 + r_2 x_2} \quad (\text{III.95})$$

y

$$\theta_2 = \frac{\tau_2 x_2}{\tau_1 x_1 + \tau_2 x_2} \quad (\text{III.96})$$

Para la contribución residual

$$\frac{g^E}{RT} (R) = C - x_1 \ln (\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - x_2 \ln (\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \quad (\text{III.97})$$

donde

$$\tau_{21} = \exp \left(- \frac{\Delta U_{21}}{CRT} \right) = \exp \left(- \frac{a_{21}}{CT} \right) \quad (\text{III.98})$$

$$\tau_{12} = \exp \left(- \frac{\Delta U_{12}}{CRT} \right) = \exp \left(- \frac{a_{21}}{CT} \right) \quad (\text{III.99})$$

valores de a_{21} y a_{12} para diferentes sistemas binarios están dados en el artículo original (15).

Esta ecuación final de la energía de Gibbs en exceso es conocida como la ecuación de UNIQUAC EFECTIVA de tres parámetros.

Partiendo de la relación existente entre el coeficiente de actividad y la energía de Gibbs en exceso, obtuvieron los coeficientes de actividad para una mezcla binaria:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\theta_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\theta_1} + \theta_2 \left(1_1 - \frac{r_1}{r_2} 1_2 \right) \quad (\text{III.100})$$

$$+ C - \ln (x_1 + G_{21} x_2) + x_2 \frac{G_{21}}{x_1 + G_{21} x_2} - \frac{G_{12}}{G_{12} x_1 + x_2}$$

$$- \ln \frac{\theta_1}{x_1} + 1 - \frac{\theta_1}{x_1}$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\theta_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\theta_2} + \theta_1 \left(1_2 - \frac{r_2}{r_1} 1_1 \right) \quad (\text{III.101})$$

$$+ C - \ln (x_2 + G_{12} x_1) + x_1 \frac{G_{21}}{x_1 + G_{21} x_2} - \frac{G_{12}}{G_{12} x_1 + x_2}$$

$$- \ln \frac{\theta_2}{x_2} + 1 - \frac{\theta_2}{x_2}$$

donde

$$l_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad (\text{III.102})$$

$$l_2 = \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (\text{III.103})$$

$$G_{21} = \frac{q_2}{q_1} \tau_{21} \quad (\text{III.104})$$

$$G_{12} = \frac{q_1}{q_2} \tau_{12} \quad (\text{III.105})$$

Valores del parámetro proporcional C son dados para diferentes sistemas binarios en el artículo original (5).

La ecuación de UNIQUAC efectiva según Nagata y Katoh predice que la ecuación de UNIQUAC original, para sistemas como etanol-noctano, n-hexano-nitroetano, metanol-benceno, acetona-cloroformo, 2 butanona-ácido butanoico.

Para el caso de mezclas con 3, 4, componentes, propusieron una expresión para la energía libre de Gibbs en exceso, adicionando la suposición de que la constante C debería tener el mismo valor para todas las mezclas binarias que están incluidas en la mezcla multicomponente, las ecuaciones III.94 , III.97 las cambiaron a:

$$\frac{gE}{RT} (C) = \sum_i x_i \ln \frac{\theta_i}{x_i} + \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (III.106)$$

$$\frac{gE}{RT} (R) = -C \sum_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (III.107)$$

para el caso de los parámetros binarios

$$\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{\Delta U_{ji}}{CRT} \right) = \exp \left(- \frac{a_{ji}}{CT} \right) \quad (III.108)$$

la fracción segmental

$$\theta_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (III.109)$$

y la fracción de área

$$\phi_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (III.110)$$

Obteniendo así la ecuación de UNIQUAC efectiva de tres parámetros y C.

La expresión del coeficiente de actividad que plantearon fue:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\theta_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\theta_i} + l_i - \frac{\theta_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{III.111})$$

$$+ C - \ln \left(\sum_j x_j G_{ji} \right) + 1 - \sum_k \frac{x_k G_{ik}}{\sum_j x_j G_{jk}} - \left(\ln \frac{\theta_i}{x_i} + 1 - \frac{\theta_i}{x_i} \right)$$

aquí

$$l_j = \left(\frac{Z}{2} \right) (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (\text{III.112})$$

y

$$G_{ji} = \frac{q_j}{q_i} \tau_{ji} \quad (\text{III.113})$$

Para sistemas ternarios como acetona-cloroforno-metano y acetonitrilo-benceno-n heptano las ecuaciones de UNIQUAC original y la UNIQUAC efectiva de tres parámetros dan los mismos resultados.

La ecuación de tres parámetros de UNIQUAC efectiva la redujeron a una ecuación de dos parámetros a partir de considerar que C el parámetro de proporcionalidad fuera igual a la unidad.

La ecuación de dos parámetros de UNIQUAC efectiva dió mejores resultados para el cálculo del equilibrio líquido-vapor comparada con la ecuación de UNIQUAC original.

Dentro de los procesos químicos están involucrados una gran cantidad de compuestos puros y además una extensa variedad de combinaciones para generar diferentes mezclas. Sin embargo, el número de grupos tales como CH_2 , CH , CO , COO y COOH entre otros, que forman estos compuestos es relativamente pequeño, a partir de lo anterior se propusieron los métodos para predecir coeficientes de actividad de mezclas no ideales en las que están involucrados compuestos polares y no polares.

Métodos de contribución de grupos.

Los métodos de contribución de grupos tienen como base el concepto de solución de grupos funcionales propuesto por Lagziur en 1925, él sugirió que las interacciones físicas entre moléculas polifuncionales pueden ser obtenidas de la suma de las interacciones entre los grupos funcionales que forman las moléculas. Asumió que la propiedad física de un fluido es la suma de las contribuciones de los grupos funcionales de la molécula, además supone que la contribución hecha por un grupo es independiente de la de otro grupo, si la influencia de un grupo en la molécula no es afectada por la naturaleza de otro grupo.

3) METODO ASOG

Con el método de ASOG propuesto por Derr y Deal en 1969 se inició el desarrollo de este ramal, parten de suponer que la Energía Libre de Gibbs en Exceso para una solución es la suma de dos contribuciones, una asociada con las diferencias de tamaño y la otra con las interacciones energéticas de grupos específicos de átomos que forman la molécula, tal suposición es la misma que plantearon para generar la ecuación de UNIQUAC.

La contribución de tamaño y forma la dieron como

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{v_i}{\sum_j x_j v_j} + 1 - \frac{v_i}{\sum_j x_j v_j} \quad (\text{III.114})$$

donde v_j es número de átomos diferentes al hidrógeno en la molécula j y x_j es la fracción mol del componente j en la solución líquida.

Y la contribución residual como:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{ki}) \quad (\text{III.115})$$

la sumatoria se toma para todos los grupos funcionales presentes en la solución, donde Γ_k es el coeficiente de actividad del grupo k en la

mezcla, Γ_{ki} coeficiente de actividad del grupo k en el estado estándar del componente puro i y v_{ki} es el número de grupos de interacción k en la molécula i .

El coeficiente de actividad del grupo k en la mezcla la expresaron como

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \left(\sum_i x_i \Lambda_{ki} \right) - \sum_i \left(\frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_m x_m \Lambda_{im}} \right) \quad (\text{III.116})$$

definiendo a la fracción mol del grupo k ; x_k como

$$x_k = \frac{\sum_j x_j v_{kj}}{\sum_j x_j \sum_k v_{kj}} \quad (\text{III.117})$$

y Λ_{ki} , Λ_{ik} son parámetros de interacción entre grupos, los cuales dependen de la temperatura.

Para el coeficiente de actividad en estado estándar para el grupo k propusieron la ecuación siguiente:

$$\ln \Gamma_{ki} = 1 - \ln \sum_l x_{li} \Gamma_{kl} - \sum_l (x_{li} \Lambda_{lk} + \sum_j x_{ji} \Lambda_{lj}) \quad (\text{III.118})$$

la fracción mol del grupo l del componente i; x_{li} la expresaron como:

$$x_{li} = v_{li} / \sum_k v_{ki} \quad (\text{III.119})$$

esta ecuación es exclusivamente aplicable al cálculo del equilibrio líquido-vapor y el error promedio en la predicción de los coeficientes de actividad es del 10%.

Kojima y Tochigi emplearon el número de parámetros de interacción de grupos publicados, estos parámetros involucrados en las expresiones anteriores son función de la temperatura, esta dependencia la expresaron como:

$$\ln \Lambda_{ki} = m_{ki} + n_{ki} / T \quad (\text{III.120})$$

en donde m_{ki} y n_{ki} son parámetros característicos de los grupos k y l - independientes de la temperatura y T es la temperatura en grados Kelvin, estos parámetros característicos los obtuvieron de una cantidad mínima de datos experimentales para 324 sistemas binarios y un rango de temperaturas de 30 a 150°C, los valores son dados en el artículo (13) siendo de 31 grupos los parámetros que determinaron, los grupos son:

| | | | | | |
|-----------------|---------|------|-------------------|------------------|-----------|
| CH ₂ | alcano | COO | ester | Cl | Cloruro |
| C=C | alqueno | COOH | ácido carboxílico | CCl ₂ | dicloruro |

| | | | | | |
|------------------|---------------|-------------------|----------------------|------------------|--------------------|
| ArCH | C aromático | HCOOH | ácido fórmico | CCl ₃ | tricloruro |
| CyCH | cicloalcano | CON | amida | CCl ₄ | tetracloruro |
| H ₂ O | agua | CN | nitrilo | ArCl | cloruro aromático |
| OH | alcohol | NH ₂ | amina primaria | ArF | fluoruro aromático |
| ArOH | alcohol arom. | NH | amina secundaria | Br | bromuro |
| COH | polialcohol | N | amina ternaria | I | Ioduro |
| CO | cetona | ArNH ₂ | amina aromática | CS ₂ | disulfuro de C |
| O | ether | NO ₂ | nitrocompuesto | | |
| CHO | aldehído | ArNO ₂ | nitrocompuesto arom. | | |

Predijeron el equilibrio líquido-vapor para sistemas binarios en donde están incluidos alcanos, cicloalcanos, alcoholes, glicoles, cetonas, ácido, nitrilos entre otros, calculadas con desviaciones aritméticas - absolutas en un rango de 0.046 para la mezcla etanol-heptano y 0.001 - para acetatos de etilo-benceno, etil eter-etano, benceno-fenol y benceno-anfílica. Para sistemas binarios no incluidos dentro de los datos - base obtuvieron una desviación promedio de 0.001 para benceno-alcohol-benzil, tetracloruro de carbono-benceno, disulfuro de carbono-ciclopentano y el valor superior del rango de 0.065 para hexano-formato de metilo.

Para el caso de mezclas multicomponente predijeron el equilibrio para 10 sistemas ternarios, cuaternarios y con cinco compuestos, las desvia

ciones absolutas que calcularon varían para el primer componente de 0.004 para los sistemas metilciclopentano-etanol-benceno, benceno-ciclohexano-2-propil a 0.078 acetato de metilo-metanol agua, para el segundo componente de 0.003 acetona-cloroforno-metanol, benceno-metilciclopentano-hexano a 0.046 metanol-2-metilbutano-isopreno y para el último corresponde de 0.004 acetona-cloroforno-metanol, para sistemas cuaternarios obtuvo la menor desviación para hexano-metilciclopentano-etanol-benceno y en el caso de sistemas con cinco componentes fue el de hexano-metil ciclopentano-ciclohexano-benceno-tolueno.

4) METODO UNIFAC

Fredenslud, Jones y Prausnitz en 1975 propusieron una ecuación semiteórica para predecir coeficientes de actividad de mezclas líquidas no electrolíticas. Fredenslud y sus colaboradores usaron como base para el planteamiento de esta ecuación el concepto de solución de grupos Funcionales y la ecuación de UNIQUAC propuesta por Abrams y Prausnitz en 1975.

La expresión del coeficiente de actividad para la mezcla la formaron de dos contribuciones:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{III.121})$$

combinatoria residual

Para la contribución combinatoria tomaron la contribución correspondiente a el método de UNIQUAC que es debida a diferencias en tamaño y forma de las moléculas en la mezcla

$$\ln \gamma_1^C = \ln \frac{\theta_1}{x_1} + \frac{Z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + l_1 - \frac{\theta_1}{x_1} (x_1 l_1 + x_2 l_2) \quad (\text{III.122})$$

$$\ln \gamma_2^C = \ln \frac{\theta_2}{x_2} + \frac{Z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + l_2 - \frac{\theta_2}{x_2} (x_2 l_2 + x_1 l_1) \quad (\text{III.123})$$

donde

$$l_1 = \frac{Z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad Z = 10 \quad (\text{III.24})$$

$$l_2 = \frac{Z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad Z = 10.$$

$$\theta_1 = \frac{q_1 x_1}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \quad (\text{III.125})$$

$$\theta_2 = \frac{q_2 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2}$$

$$\phi_1 = \frac{r_1 x_1}{r_1 x_1 + r_2 x_2}$$

$$\theta_2 = \frac{r_2 x_2}{r_1 x_1 + r_2 x_2} \quad (\text{III.126})$$

los parámetros r y q los calcularon a partir de

$$r_1 = \sum_k v_k^{(1)} R_k$$

$$r_2 = \sum_k v_k^{(2)} R_k \quad (\text{III.127})$$

$$q_1 = \sum_k v_k^{(1)} Q_k$$

$$q_2 = \sum_k v_k^{(2)} Q_k \quad (\text{III.128})$$

donde $v_k^{(1)}$ es el número de grupos del tipo k en la molécula 1

Los valores de R_k y Q_k son dados en el artículo (7) los cuales son parámetros de grupo que calcularon de propiedades de componentes puros.

Para la contribución residual debido a interacciones moleculares se basaron en el concepto de contribuciones de grupos y propusieron la expresión

$$\ln \gamma_1^{(R)} = \sum_k v_k^{(1)} \ln \frac{r_k}{r_1} - \ln \frac{r_1}{r_1} \quad (\text{III.129})$$

$$\ln \gamma_2^R = \sum_k v_k^{(2)} \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(2)} \quad (\text{III.130})$$

donde Γ_k es el coeficiente de actividad residual del grupo k y $\Gamma_k^{(1)}$ es el coeficiente de actividad residual del grupo k con referencia a una solución que contenga solamente moléculas del tipo 1.

La expresión para el primer coeficiente que propusieron fue

$$\ln \Gamma_k = Q_k - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \frac{\sum_m \theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \quad (\text{III.131})$$

donde

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (\text{III.132})$$

que es la fracción de área del grupo m y X_m es la fracción mol del grupo m en la mezcla.

$$\psi_{mn} = \exp - \frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} = \exp (-a_{mn}/T) \quad (\text{III.133})$$

donde U_{mn} es una medida de la energía de interacción entre los grupos m y n, y a_{mn} es un parámetro de interacción de grupos en donde $a_{mn} = a_{nm}$.

Valores de a_{nn} y a_{mm} son proporcionados en el artículo original (7).
 Aplicables en un rango de temperaturas de 275 a 400°K, los parámetros de interacción de grupos los calcularon a partir de una Regresión por mínimos cuadrados no lineal.

Las expresiones finales de los coeficientes de actividad de una mezcla binaria fueron

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\theta_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\theta_1} + l_1$$

$$- \frac{\theta_1}{x_1} (1_1 x_1 + 1_2 x_2) + \sum_k \frac{(1)}{k} \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(1)} \quad (\text{III.134})$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\theta_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\theta_2} + l_2$$

$$- \frac{\theta_2}{x_2} (1_1 x_1 + 1_2 x_2) + \sum_k \frac{(2)}{k} \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(2)} \quad (\text{III.135})$$

El método de UNIFAC lo probaron para mezclas binarias como etanol-to-lueno, heptano-2-butanona, hexano-2-butanona, alfa-hexeno-1,1,2-tricloroetano, algunos de los cuales no los incluyeron en los datos base, pero obtuvieron una buena similitud entre los coeficientes de actividad calculados y experimentales, probaron además el método para ciclohexano con 1,2 dicloroetano y acetato de metilo cuyos resultados fue -

ron favorables, para el caso de alcoholes primarios y secundarios, sus predicciones fueron buenas y no tan erróneas. Sin embargo al aplicarlo a sistemas con metanol no tuvieron éxito, aplica a sistemas altamente no ideales como la mezcla líquida acetonitrilo-heptano, su característica más importante del Método UNIFAC es el requerir solamente conocer la estructura molecular de los componentes, lo que implica conocer los parámetros de grupos.

Para aplicar el método UNIFAC a mezclas, Fredenslund y colaboradores no incluyeron ninguna suposición y la expresión del coeficiente de actividad que propusieron para el componente i en la mezcla fue:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\theta_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i + l_i - \frac{\theta_i}{x_i} \sum_j x_j l_j}{\theta_i + l_i} \quad (\text{III.156})$$

para la contribución combinatoria y para la residual

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k^{(i)} v_k \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \quad (\text{III.157})$$

donde

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad Z = 10 \quad (\text{III.158})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (\text{III.159})$$

$$\theta_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{III.140})$$

$$T_{ji} = \exp - \frac{U_{ji} - U_{ij}}{RT} \quad (\text{III.141})$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (\text{III.142})$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (\text{III.143})$$

para el caso de Γ_k , θ_m y ψ_{mn} aplican las mismas ecuaciones dadas en la sección de mezcla binaria.

Con este método calcularon los coeficientes de actividad de sistemas ternarios, que no estuvieron incluidos en los datos base, el primer sistema fue el de acetonitrilo-benceno-n-heptano, el de etanol-benceno agua y acetona-acetonitrilo-agua para los cuales obtuvieron buenas concordancias entre los valores calculados y experimentales.

El método UNIFAC da buenas predicciones del equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias que contengan hidrocarburos (saturados, insaturados, aromáticos), alcoholes, agua, cetonas, esterés, éteres, hidrocarburos clorados, aminas y nitrilos, exceptuando aquellas que contengan agua y metanol, originalmente consideraron 25 grupos funcionales, con-

el propósito de extender aún más la aplicabilidad del método de UNIFAC Fredenslund, Gmehling, Michelsen, Rasmussen y Prausnitz en 1977, determinaron nuevos parámetros de UNIFAC, parámetros de área y volumen sondados en el artículo (8) para el caso de parámetros de interacción generaron una serie para más de 50 grupos diferentes, listados en el artículo (8) basándose en la mayor parte de la literatura publicada y empleando datos de equilibrio líquido-vapor de más de 2500 sistemas binarios no electrolíticos. A partir de lo anterior incluyeron ácidos orgánicos, alcoholes secundarios, metanol, la mayor parte de hidrocarburos clorados, disulfuro de carbono y compuestos con grupo nitro y además revisaron algunos parámetros de otros grupos. Adicionaron un grupo metileno a los grupos cetona, eter, ester, aminas secundarias y alcoholes.

Llevaron a cabo cálculos de coeficientes de actividad a dilución infinita para mezclas binarias de alcanos con: éteres, cetonas (acetona a nonanona), alcoholes y aminas primarias, obteniendo buenos resultados al comparar los valores de coeficientes de actividad. Para el caso de mezclas multicomponente predijeron el sistema cloroformo-metanol-acetato de metilo, obteniendo una buena predicción para coeficientes de actividad, el sistema 1, 2 dicloroetano-1-propanol-tolueno-acetona, calcularon las desviaciones promedio de la fracción mol de la fase vapor, para el primero de 0.009, el segundo componente de 0.006, de 0.007 y 0.016 para el tercer y cuarto componente respectivamente.

Dentro de los modelos moleculares para la predicción de propiedades termodinámicas para compuestos polares y mezclas en los que éstas estén presentes se tiene el siguiente contexto general para los métodos de composición local. En 1964 Wilson propuso representar a las mezclas como estructuras individuales y planteó una ecuación que involucra los efectos de diferencias en tamaño y tomó en cuenta las fuerzas intermoleculares, ésta reproduce mezclas líquidas no ideales en las que están involucradas polares con no polares. Otra ecuación basada en este concepto es la NRTL en la que se incluye un parámetro que caracteriza la distribución molecular, el cual puede ser: ajustado o bien tener un valor fijo dependiendo del sistema en estudio. Esta es aplicable a mezclas altamente no ideales.

Abrams y Prausnitz en 1975 plantearon una ecuación en la emplean parámetros de estructura, requiriendo dos parámetros ajustables por componentes, representando mezclas que contengan agua, hidrocarburos, ésteres. Posteriormente la ecuación UNIQUAC fue modificada por Anderson y Prausnitz, introduciendo una modificación a la contribución residual, con esto ampliaron el rango de aplicación a sistemas con alcoholes, otra modificación fue la de Magata y Katoh en 1981, éstas adicionaron a la expresión de UNIQUAC un parámetro, con el que se mejora la predicción de sistemas en dando uno de los componentes fuera un alcohol.

El panorama general de métodos de contribución de grupos está conformado por la ecuación ASOG propuesta en 1969, ésta al igual que las ecua-

ciones de composición local considera dos contribuciones una por diferencias de tamaño y forma y la otra por interacciones de grupos de átomos, esta ecuación aplica a mezclas binarias y multicomponente donde están incluidas cetonas, aromáticos, alcoholes entre otros.

Kojima y Togchigi extendieron el número de parámetros de interacción de grupos a mayor cantidad de compuestos, como: aminas, haluros, nitrocompuestos y ácidos, al predecir equilibrios de mezclas multicomponentes obtuvieron bajos valores de desviaciones absolutas.

Para 1975 propusieron una ecuación basada en UNIQUAC y el concepto de contribución de grupos maneja parámetros de área, volumen y el de interacción. Esta ecuación requiere de conocer únicamente los grupos funcionales presentes en la mezcla estudiada, su aplicación es para sistemas en las que están presentes, alcoholes, esterres, aminas entre otras, para 1977 Fredenslund y sus colaboradores extendieron la aplicabilidad de este método al incluir ácidos, compuestos con grupos nitro, además de revisar algunos de los ya reportados, obteniendo una buena predicción de coeficientes de actividad para mezclas multicomponentes.

CONCLUSIONES.

Para el diseño y simulación de los procesos químicos se requieren estimados cuantitativos de propiedades, como la densidad, coeficiente de fugacidad y actividad entre otras, cuya disponibilidad de datos experimentales se encuentra frecuentemente limitada.

El ingeniero de procesos debe hacer una selección preliminar para el uso de métodos de cálculo de estas propiedades, tales como: ecuaciones de estado, modelos de coeficientes de actividad y correlaciones, que se adaptan al tipo de compuesto del cual se requieran conocer las propiedades. Grandes esfuerzos se han hecho para generar una ecuación de estado simple con pocos parámetros con la cual poder predecir el comportamiento de compuestos polares. La mayoría de las ecuaciones propuestas tienen como base general la ecuación de Van der Waals, la cual ha sido modificada haciendo los parámetros función de la temperatura, introduciendo nuevos parámetros y modificando las reglas de mezclado. A partir de la información proporcionada en los artículos, la ecuación de Teja y Patel es precisa para predecir propiedades de compuestos polares ya sean puros o en mezclas, con ella calculan volumen de líquido y vapor saturados con menor porcentaje de desviación al compararla con otras ecuaciones lo cual lo reportan los propios autores. En lo que se refiere a correlaciones para predecir el segundo coeficiente virial éstas parten fundamentalmente del principio de estados correspondientes, extendiendo su aplicación a moléculas asimétricas y moléculas con

carga electrostática con la introducción de dos parámetros. La mejor correlación propuesta para el cálculo de la desviación de la fase vapor fue la planteada por Tarakad y Danner obteniendo ellos un menor porcentaje de desviación con respecto a los datos experimentales del segundo coeficiente virial, y será usada únicamente para predicciones de la desviación de la idealidad de la fase vapor a presiones moderadas para éteres, cetonas, alcoholes. Los métodos para el cálculo de equilibrio de fases utilizan como criterio la igualdad de los potenciales químicos entre cada fase y la aplicación de la energía libre de Gibbs. El modelo más utilizado para el cálculo del coeficiente de actividad es UNIFAC. Aplicable a sistemas que contienen no electrolitos, requiere únicamente los parámetros de los grupos presentes en la mezcla, constantemente se incrementa su rango de aplicabilidad, existiendo actualmente más de 60 contribuciones de grupo con la cual se cubre gran parte de las familias químicas como: parafínicas, olefinicas, aromáticos, alcoholes, etc., está restringido con lo que respecta a presiones bajas (3 atmósferas) y temperaturas de 50 - 300°F.

BIBLIOGRAFIA.

- 1) ABRAMS D. and PRAUSNITZ J.
Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures:
A New Expression for the excess Gibbs Energy of
Partly or completely miscible systems.
AIChE Journal 1975 21(1) 116-128.
- 2) ANDERSON T. and PRAUSNITZ J.
Application of the UNIQUAC equation to
Calculation of multicomponent phase equilibria.
1. Vapor-Liquid Equilibria.
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.
1978 17(4) 552-561
- 3) BALZHISER E.R. and SAMUELS T.M.
Termodinámica Química para Ingeniería
PHI 1980
- 4) BLACK C.
Vapor Phase Imperfections in Vapor-Liquid Equilibria
Industrial and Engineering Chemistry
1958 50(3) 391-402
- 5) CHUNG K.W. and C.Y. LU
On the Representation of Liquid Properties of Pure
Polar Compounds by means of a Modified Redlich
Kwong Equation of State
The Canadian Journal of
Chem. Eng. 1977 55 707-711

- 6) DICKSON E.
Development of a Modified
Soave Redlich-Kwong Equation of State
1978.
- 7) FREDENSLUND A., JONES R. and PRAUSNITZ J.
Group-Contribution Estimation of Activity
Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures
AIChE Journal 1975 21(6) 1086-1099
- 8) FREDENSLUND A., GMEHLING J., MICHELSEN M., RASMUSSEN P.
and PRAUSNITZ J.
Computerized Design of Multicomponent Distillation
Columns Using the UNIFAC Group Contribution Method
for Calculation of Activity Coefficients
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.
1977 16(4) 450-462
- 9) FREDENSLUND A., RASMUSSEN P. and MICHELSEN M.
Recent Progress in the Computation of
Equilibrium Ratios.
Chem. Eng. Commun. 1980 4 485-500
- 10) FULLER G.
A Modified Redlich-Kwong Soave Equation of State
Capable of Representing the Liquid State
Ind. Eng. Chem. Fundam. 1976 15(4) 254-257.
- 11) HENLEY E. and SEADER J.
Separation Operation in Chemical Engineering.
John Wiley (1981)

- 12) HORVARTH C. and LIN H.
A Simple Three-Parameter Equation of State
with Critical Compressibility-Factor Correlation
The Canadian Journal of Chem. Eng.. 1975 55 450-456.
- 13) KOJIMA K. and TOCHIGI K.
Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method
Kodansha Scientific Books 1979.
- 14) MATHIAS M. PAUL
A Versatile Phase Equilibrium Equation of State
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1983 22 385-391.
- 15) NAGATA I. and KATOH K.
Effective UNIQUAC Equation in Phase Equilibrium Calculation
Fluid Phase Equilibria 1980 (5) 225-244
- 16) NEWMAN STEPHAN
Chemical Engineering Thermodynamics
Ann Arbor Science 1983.
- 17) O'CONNELL J.P. and PRAUSNITZ J.M.
Empirical Correlation of Second Virial Coefficients
for Vapor-Liquid Equilibrium Calculations
I & E C Process Design and Development
1967 6(2) 245-250.
- 18) OZIMINI N.
A Modified Peng-Robinson Equation of State
for Polar Fluids. 1983
- 19) PENG D. and ROBINSON D.
A New Two-Constant Equation of State
Ind. Eng. Chem. Fundam. 1976 15(1) 59-64

- 20) PRAUSNITZ J.M.
Practical Applications of Molecular Thermodynamics
for Calculating Phase Equilibria
International Chemical Engineering 1979 19(3) 401-409.
- 21) REID C.R., PRAUSNITZ J.M. and SHERWOOD K.T.
Properties Liquid and Gas
Mc Graw-Hill 3a. Ed. 1977.
- 22) SKJOLD-JORGENSEN S., KOLE B.,
GMEHLING I. and RASMUSSEN P.
Vapor-Liquid Equilibria by UNIQUAC Group Contribution
Revision and Extension
Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.
1979 18(4) 714-722.
- 23) SMITH J.M. and VAN NESS H.C.
Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química
Mc Graw-Hill 1980
- 24) SQAWE G.S.
Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong
Equation of State
Chem. Eng. Science 1972 27(5) 1197-1203
- 25) SQAWE G.S.
Application of a Cubic Equation of State to
Vapour-Liquid Equilibria of Systems Containing Polar Compour
I. Chem. E. Symposium Series 1979 (58)

- 26) SOAVE G.S.
Rigorous and Simplified Procedures for Determining
the Pure-Component Parameters in the Redlich-Kwong-Soave
Equation of State
Chemical Engineering Science
1980 35 1725-1729
- 27) TARAKAD RAMANATHAN R. and DANNER RONALD.
and Improved Corresponding State Method
for Polar Fluids: Correlation fo Second Virial Coefficients
AIChE Journal 1977 23(5) 685-695.
- 28) TEJA A. and PATEL N.
The Applications of a Generalized Equation of State
to the Correlation and Prediction of Phase Equilibria
Chem. Eng. Commun 1981 13 39-53
- 29) TSONOPOULOS CONSTANTINE
An Empirical Correlation of Second
Virial Coefficients.
AIChE Journal 1974 20(2) 263-272
- 30) TSONOPOULOS CONSTANTINE
Second Virial Coefficients of Polar Haloalkanes
AIChE Journal 1975 21(4) 827-829
- 31) WALAS STANLEY M.
Phase Equilibria in Chemical Engineering
Butterworth Publishers 1985.

APENDICE.

EQUILIBRIO FISICO.

'EN EL EQUILIBRIO LAS PROPIEDADES MACROSCOPICAS NO VARIAN CON EL TIEMPO' (23).

Así la velocidad de cambio y la velocidad de aproximación al equilibrio es proporcional a la diferencia de potencial entre el estado real y el estado de equilibrio de aquí que la velocidad de cambio disminuya conforme el sistema se aproxime al estado de equilibrio. El estado de equilibrio de un sistema cerrado con n_i moles de mezcla de N componentes a temperatura y presión fijas, la energía libre de Gibbs del sistema G^z es mínima en el equilibrio.

Para cada fase en un sistema multicomponente la funcionalidad de la energía libre de Gibbs está dada por:

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

para n_i moles y N componentes la diferencial total es:

$$d(nG) = - (nS) dT + (nV) dP + \sum_{i=1}^N \frac{\partial G}{\partial n_i} dn_i$$

donde $j \neq i$ y se define

$$\begin{aligned} \mu_i &= \frac{\partial (nG)}{\partial n_i} \Big|_{P, T, n_j} = \frac{\partial (nV)}{\partial n_i} \Big|_{P, T, n_j} \\ &= \mu_i (P, T, n_1, n_2, \dots, n_c) \end{aligned} \tag{A.2}$$

se denomina Potencial Químico del componente i , sustituyendo la ecuación (A.2) en la ecuación (A.1), queda la expresión general

$$d(nG) = - (nS)dT + (nV)dP + \sum_{i=1}^c (\mu_i dn_i) \tag{A.3}$$

Para la energía de Gibbs, si se consideran dos fases en equilibrio se tiene

$$\begin{aligned} d(nG)^I &= - (nS)^I dT + (nV)^I dP + \sum_{i=1}^c (\mu_i^I dn_i^I) \\ d(nG)^{II} &= - (nS)^{II} dT + (nV)^{II} dP + \sum_{i=1}^c (\mu_i^{II} dn_i^{II}) \end{aligned} \tag{A.4}$$

dn_i no puede ser cero

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \tag{A.5}$$

para cada especie química en-

un sistema multicomponente y de múltiples fases a la misma temperatura y presión son idénticos en todas las fases en el Equilibrio Físico, lo cual se expresa como

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^N \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (A.6)$$

FUGACIDAD

Otro Criterio del Equilibrio de Fases más usado es el de la Fugacidad, G.M. Lewis en 1901 introdujo la Fugacidad como una pseudopresión.

y ya que $\mu_i = \bar{G}_i$

$$d\mu_i = RT d \ln \bar{F}_i \quad (T = \text{cte}) \quad (A.7)$$

integrando

$$\mu_i = RT \ln \bar{F}_i \quad (A.8)$$

$$\bar{F}_i^I = \bar{F}_i^{II} = \dots = \bar{F}_i \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (A.9)$$

Este Criterio de Equilibrio de Fases requiere que para un sistema de múltiples fases, a la misma temperatura y presión se encuentren en equilibrio, la fugacidad de cada especie química debe ser la misma en todas las fases.

La definición del equilibrio entre las fases I y II es la igualdad entre

$$T^I = T^{II} \quad p^I = p^{II} \quad \hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} \quad (\text{A.10})$$

COEFICIENTE DE FUGACIDAD

Estos coeficientes están definidos por las siguientes ecuaciones:

$$\phi^V = \frac{f_i^V}{P} \quad (\text{A.11})$$

$$\phi_i^L = \frac{f_i^L}{P}$$

para componentes puros y para mezclas están definidos análogamente

$$\phi_i^V = \frac{F_i^V}{y_i P} \quad (\text{A.12})$$

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

Para expresar el coeficiente de fugacidad a partir del factor de compresibilidad se emplea como punto de partida las siguientes ecuaciones

$$dG = V_i dp$$

$$dG_i = RT d \ln f \quad (T \text{ cte})$$

y como $Z_i = PV_i/RT$, entonces

$$\ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (T \text{ cte})$$

(A.13)

$$\ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (T \text{ cte})$$

para componentes puros y mezclas.