

00586



**UNAM**  
**POSGRADO**

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA

DESARROLLO DE UN MODELO DE SOLUCIÓN PARA  
CONSTRUIR UNA NUEVA REGLA DE MEZCLADO PARA  
UNA ECUACIÓN DE ESTADO CÚBICA

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS  
(INGENIERÍA QUÍMICA)

PRESENTA:

Mtro. José Fernando Barragán Aroche

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Enrique Bazúa Rueda  
(Facultad de Química)



MÉXICO, D.F.

2005

m. 344657

Barragan Aroche, Jose Fernando 2005



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.**  
**Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.**  
**Presente.**

Me es grato informarle que el alumno **JOSE FERNANDO BARRAGAN AROCHE** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas (Ingeniería Química) (Clave 582), con el proyecto **"DESARROLLO DE UN MODELO DE SOLUCION PARA CONSTRUIR UNA NUEVA REGLA DE MEZCLADO PARA UNA ECUACION DE ESTADO CUBICA"**, ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Jesús Gracia Fadrique (FQ)
Primer Vocal:	Dr. Rodolfo Mora Vallejo (IMP)
Segundo Vocal:	Dr. Reynaldo Sandoval González (FQ)
Tercer Vocal:	Dr. Miguel Leiva y Nuncio (PEMEX)
Secretario:	Dr. Luis Miguel Trejo Candelas (FQ)
Primer Suplente:	Dra. Silvia Pérez Casas (UAM I)
Segundo Suplente:	Dr. Yuri Fairuzov (II)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.


Atentamente  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**  
Ciudad Universitaria, D. F., 28 de febrero de 2005.

**El Coordinador**

**DR. WILFRIDO RIVERA GOMEZ FRANCO**

C.c.p. Integrantes del Jurado.  
C.c.p. Departamento de Control Escolar de la Facultad de Química.  
C.c.p. Interesado.  
\*ggm.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.  
NOMBRE: JOSE FERNANDO BARRAGAN AROCHE  
FECHA: 23 DE MAYO DE 2005  
FIRMA: 

Sede: División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería. Primer Piso.  
Cd. Universitaria, México, D.F., C.P. 04510. Tel./Fax: 5550-9383



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
PROGRAMA DE POSGRADO EN INGENIERÍA**

Subcomité Académico por Área del Conocimiento  
**Ingeniería Química**

DR. WILFRIDO RIVERA GÓMEZ FRANCO  
COORDINADOR DEL PROGRAMA DE  
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
P R E S E N T E

Por este conducto nos es grato informarle que, habiendo revisado el ejemplar de la tesis de grado que presenta el M. en Ing. Quím. y Cand. Dr. **José Fernando Barragán Aroche**, cuyo título es “Desarrollo de un modelo de solución para construir una nueva regla de mezclado para una ecuación de estado cúbica”, consideramos que cumple con todos los requisitos por lo que damos nuestro voto aprobatorio para que proceda con los trámites académico-administrativos para su examen de grado.

Atentamente,  
“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”  
Ciudad Universitaria, D.F. 7 de abril de 2005.

	Firma	Fecha
Presidente: Dr. Jesús Gracia Fadrique Facultad de Química, UNAM		11/04/2005
Primer Vocal: Dr. Rodolfo Mora Vallejo Instituto Mexicano del Petróleo		11/04/05
Segundo Vocal: Dr. Reynaldo Sandoval González Facultad de Química, UNAM		8/abril/05
Tercer Vocal: Dr. Miguel Leiva y Nuncio Petróleos Mexicanos		29/4/05
Secretario: Dr. Luis Miguel Trejo Candelas Facultad de Química, UNAM		8 IV 05
Primer Suplente: Dra. Silvia Pérez Casas Facultad de Química, UNAM		11-04-05
Segundo Suplente: Dr. Yuri Fairuzov Instituto de Ingeniería, UNAM		26.04.05

## INDICE

Objetivo	1
Introducción	1
CAPÍTULO I	
I.1. La ecuación de estado de van der Waals en un componente puro	2
I.1.2. La ecuación de estado de van der Waals en mezclas	5
I.2. Las ecuaciones de estado cúbicas	7
I.2.1. Clasificación de las reglas de mezclado	9
I.2.2. Clasificación de las reglas de mezclado según Mühlbauer y Raal	9
I.2.3. Clasificación de las reglas de mezclado atendiendo al modelo de origen	12
I.2.4. Reglas de mezclado obtenidas cuando se aplica el límite de presión infinita	13
I.2.5. Reglas de mezclado cuando se aplica el límite de presión cero	14
I.2.6. Reglas de mezclado mediante la aproximación de la densidad adimensional constante	17
I.2.7. Reglas de mezclado predictivas	18
I.3. Consideraciones generales sobre los modelos de composición local y las reglas de mezclado	18
Nomenclatura del Capítulo I	21
Referencias bibliográficas del Capítulo I	22
CAPÍTULO II	
Modelo para mejorar el comportamiento de la ecuación de estado en componentes puros	25
II.1. La ecuación de estado cúbica y los componentes puros	26
II.2. Modelo para la función $\alpha(T)$	27
II.2.1. Expresiones de $\alpha(T)$ para $Tr < 1$	28
II.2.2. Expresiones de $\alpha(T)$ para $Tr > 1$	29
II.3. Ajuste de parámetros	32
II.4. Predicción de propiedades térmicas	33
II.4.1. Cálculo de entalpías residuales a temperaturas supercríticas	33
II.4.2. Presión de vapor	33
II.4.3. Entalpías residuales de vapor supercalentado	34
II.5. Conclusiones particulares	35
Nomenclatura del Capítulo II	54
Referencias bibliográficas del Capítulo II	55

## CAPÍTULO III

Desarrollo del modelo de solución	57
III.1. Propiedades en exceso a partir de funciones moleculares	57
III.2. La función radial de distribución y el orden local	63
III.3. La función radial de distribución para esferas duras en contacto como aproximación para el cálculo del orden local	66
III.4. El efecto energético en la composición local	74
III.5. Construcción de un modelo simplificado para la propiedad en exceso con un modelo para la composición local con efecto de tamaño	75
III.6. La fracción de área de interacción calculada a partir de funciones en contacto como primera aproximación	77
III.7. La fracción de área de interacción calculada a partir de la relación de primeros vecinos máxima como segunda aproximación	81
III.8. La fracción de área de interacción calculada a partir de la relación de diámetros moleculares como tercera aproximación	93
Nomenclatura del Capítulo III	98
Referencias bibliográficas del Capítulo III	99

## CAPÍTULO IV

IV.1. Desarrollo de la nueva regla de mezclado para la ecuación de estado cúbica	101
IV.2. La regla de mezclado de van der Waals	103
IV.3. La regla de mezclado de Huron-Vidal-NRTL (HV-NRTL) como elemento de comparación	105
IV.4. La regla de mezclado VWLC I	107
IV.5. Bases moleculares de la regla de mezclado VWLC	112
IV.5.1. La relación de co-volumenes como aproximación a la relación de vecinos	112
IV.5.2. La regla de mezclado VWLC II	115
IV.6. Ajuste de parámetros para las reglas de mezclado VWLC I y II	116
IV.7. Resultados	118
IV.7.1. Sistemas binarios	119
IV.7.2. Sistemas ternarios y cuaternarios	123
IV.8. Conclusiones	128
Nomenclatura del Capítulo IV	129
Referencias bibliográficas del Capítulo IV	130

## APÉNDICES

Apéndice 1. Energía de Helmholtz en exceso	141
--	-----

Apéndice 2. Deducción de la ecuación (IV-8) de la regla de VDW	148
Apéndice 3. Demostración de la ecuación (IV-31)	149
Referencias bibliográficas de Apéndices	151

## OBJETIVO

El propósito de esta tesis es el desarrollar un modelo de solución que contemple dentro de su estructura a los aspectos moleculares de forma y tamaño, en conjunción con las interacciones energéticas, permitiendo interpretar apropiadamente el orden local molecular. Lo anterior se llevará a cabo con la incorporación de una función radial de distribución. Con este modelo se construye una nueva regla de mezclado, que permite mejorar la capacidad predictiva de una ecuación de estado cúbica y su aplicación en el cálculo de propiedades termodinámicas.

## INTRODUCCIÓN

Las ecuaciones cúbicas de estado son uno de los modelos más utilizados para predecir propiedades termodinámicas y equilibrio de fases. Estas ecuaciones juegan un papel primordial en el diseño, simulación y en la optimización de los procesos en la ingeniería química.

En este trabajo se presenta el contexto general de las ecuaciones de estado cúbicas, se describe en términos generales el modelo a partir de su forma primigenia que es la ecuación de estado de van der Waals y los ingredientes más emblemáticos que se han incorporado a la forma cúbica hasta alcanzar el grado de complejidad actual con el fin de establecer el marco conceptual y la aportación de este trabajo al modelo de la ecuación de estado cúbica.

Se aborda el problema de generar un modelo que permita predecir el comportamiento de mezclas en condiciones severas de alta presión y temperatura, como una respuesta a la necesidad de simular el comportamiento Presión-Volumen-Temperatura (PVT) de los sistemas que se encuentran en los yacimientos petrolíferos donde se ha inyectado gases ligeros. En primera instancia se estudia comparativamente a los modelos propuestos para la dependencia de la ecuación de estado con respecto de la temperatura en los componentes puros. Inclusive se propone un modelo para extrapolar dicha dependencia en condiciones supercríticas.

A continuación se plantea el problema de representar sistemas que poseen interacciones entre moléculas similares y moléculas completamente distintas. Para poder representar adecuadamente estos sistemas se desarrolla el marco teórico que da fundamento a una nueva regla de mezclado, llamada VWLC de “van der Waals con composición local”, que es capaz de incorporar simultáneamente un modelo de un parámetro para representar las interacciones simples con un modelo con composición local de tres parámetros para las interacciones complejas. Finalmente, se presenta el desempeño de estos modelos aplicados a sistemas convencionales de baja presión y en sistemas en condiciones de alta temperatura y presión. Los resultados en baja presión son equivalentes a los resultados obtenidos con modelos convencionales, pero en alta presión el desempeño del modelo VWLC es superior a los correspondientes obtenidos con modelos convencionales.



# CAPÍTULO I

## I.1. LA ECUACIÓN DE ESTADO DE VAN DER WAALS

La primera ecuación cúbica de estado que se presenta históricamente y que además posee un desempeño cualitativo para representar el comportamiento termodinámico de fases líquidas como de vapores, así como la transición de fases, es la propuesta por van der Waals en 1873:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (\text{I-1})$$

En esta ecuación se pueden distinguir dos términos a la derecha de la igualdad. El primer término corresponde a la contribución a la presión, debida a las fuerzas de repulsión entre las moléculas del fluido. La presión se incrementa proporcionalmente a la temperatura  $T$  y es inversamente proporcional al término  $(v-b)$ , que es función del volumen. La constante  $b$  tiene el siguiente significado. Si se compara con la ecuación de estado del gas ideal, la cantidad  $b$  disminuye el volumen en el denominador. En el gas ideal, donde las moléculas no tienen tamaño, el volumen disponible es todo aquel espacio que ocupa el fluido. En un fluido real las moléculas poseen un volumen que ocupa un espacio de manera que, una molécula solamente podrá desplazarse por el espacio no ocupado por otras moléculas, ésta es la diferencia  $(v-b)$ . Por consiguiente, a este término se le ha denominado “*volumen libre*”; la expresión de van der Waals  $(v-b)$  representa una primera aproximación a este término.

El segundo término de la derecha produce una disminución en la presión, resultado de las fuerzas de atracción intermolecular. La constante  $a$ , que en caso de adoptar valores relativamente grandes, indica que las fuerzas de atracción entre las moléculas son altas, lo cual tiene como consecuencia la disminución en la presión que ejerce el gas. Esta cantidad es una representación global de todos los efectos de interacción energética intermolecular. En la ecuación de estado de van der Waals, las cantidades  $a$  y  $b$  son independientes de la temperatura; son parámetros únicos a lo largo de las regiones del líquido, el vapor y en la transición de ambos. Ésta es una de las primeras causas responsables de la incapacidad de la ecuación de estado de van der Waals para predecir *cuantitativamente* el comportamiento de los fluidos reales. La ecuación de estado de van der Waals puede aplicarse a un sistema compuesto de una sustancia pura o bien, de un conjunto de sustancias llamado sistema multicomponente. A continuación se presenta la descripción de su aplicación en un componente puro.

### I.1.1. La ecuación de estado de van der Waals en un componente puro

El fin de un modelo termodinámico, desde el punto de vista de la ingeniería, es la obtención de propiedades y el cálculo de las condiciones de equilibrio de las sustancias.

Para alcanzar este objetivo, considerando como ejemplo en este caso la ecuación de estado de van der Waals, el primer requisito que debe cumplirse es el cálculo de las cantidades  $a$  y  $b$ . El estado termodinámico de un sistema está determinado por un conjunto definido de variables macroscópicas. Este conjunto de variables se fijan considerando la regla de las fases de Gibbs y en algunos casos debe incorporarse el balance de materia, la primera y segunda ley de la termodinámica. Es aceptado definir para el componente puro al conjunto formado por la temperatura  $T$  y la presión  $P$ .

Con  $T$  y  $P$  como variables definidas, se contabilizan en la ecuación (I-1) las siguientes variables como incógnitas:  $a$ ,  $b$  y  $v$ . La cantidad  $R$  es la constante de los gases que adopta el mismo valor que se aplica en la ecuación del gas ideal, por lo cual está definida. La contabilidad algebraica arroja como resultado que se tienen tres incógnitas y una ecuación. Dicho de otra forma, se tienen dos grados de libertad. Para especificar dos relaciones adicionales, van der Waals propone un procedimiento considerando la isoterma correspondiente a la temperatura crítica  $T_C$ , donde la ecuación cúbica describe una curva que presenta un mínimo, un máximo y un punto de inflexión concomitantes. En este punto, van der Waals establece que deben cumplirse las siguientes condiciones:

- Para el máximo y el mínimo: 
$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 \quad (I-2)$$

- Para el punto de inflexión: 
$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad (I-3)$$

Para las sustancias puras las propiedades en el punto crítico se pueden determinar experimentalmente, esto es, la temperatura crítica  $T_C$  y la presión crítica  $P_C$ . Luego, se asigna en las ecuaciones (I-2) y (I-3)  $T=T_C$  y  $P=P_C$ .

El número de grados de libertad es cero cuando se incorporan las dos condiciones de van der Waals (I-2) y (I-3). Resolviendo el sistema de ecuaciones se obtienen las siguientes expresiones:

$$a = \frac{27 (RT_C)^2}{64 P_C} \quad (I-4)$$

$$b = \frac{1 RT_C}{8 P_C} \quad (I-5)$$

$$v_C = \frac{3 RT_C}{8 P_C} \quad (I-6)$$

$$Z_C = \frac{3}{8} \quad (I-7)$$

donde  $v_C$  es el volumen crítico y  $Z_C$  es el factor de compresibilidad crítico.

En síntesis, conociendo las propiedades críticas  $T_C$  y  $P_C$  se calculan las cantidades  $a$  y  $b$  para un valor a la temperatura y al volumen molar  $v$ , es posible calcular la presión correspondiente. Sin embargo en los procesos en ingeniería, como ya se ha establecido, se conocen como datos  $T$  y  $P$ , por lo cual es necesario resolver la ecuación cúbica para el volumen y con esto calcular las propiedades termodinámicas.

Para el cálculo de propiedades termodinámicas se utilizan las siguientes expresiones:

$$H - H^* = \int_{\infty}^v \left[ -T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v + P \right] dV + PV - nRT \quad (\text{I-8})$$

$$S - S^* = \int_{\infty}^v \left[ \frac{R}{V} - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dV + nR \ln \frac{PV}{nRT} \quad (\text{I-9})$$

$$\ln \phi = \int_{\infty}^v \left[ \frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial P}{\partial n} \right)_{T,v} \right] dV - \ln \frac{PV}{nRT} \quad (\text{I-10})$$

donde  $V$  es el volumen total ( $V = nv$ ),  $H$  es la entalpía total,  $S$  es la entropía total,  $n$  es el número de moles presentes y  $\phi$  es el coeficiente de fugacidad; el superíndice  $\neq$  representa a la propiedad evaluada a las mismas condiciones como si se comportara como gas ideal.

En estas expresiones se deben sustituir dos derivadas relevantes:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad (\text{I-11})$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial n} \right)_{T,v} \quad (\text{I-12})$$

La derivada con respecto de la temperatura es una cantidad fundamental y definitiva para garantizar la representación de las propiedades térmicas. Para el caso de sustancias puras, la derivada con respecto de las moles es irrelevante porque no hay cambios de composición, pero es importante en el caso de mezclas multicomponentes.

En la ecuación de estado de van der Waals se evalúa la derivada con respecto de la temperatura considerando lo siguiente:

$$\left( \frac{\partial b}{\partial T} \right)_v = 0 \quad (\text{I-13})$$

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v = 0 \quad (\text{I-14})$$

Es en esta dependencia de la temperatura en donde se encuentran los desarrollos posteriores sobre las ecuaciones de estado cúbicas, particularmente sobre la dependencia del parámetro atractivo  $a$ .

La influencia que posee la dependencia de la temperatura en el modelo es determinante en la predicción del equilibrio. Sea la ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dP^\circ}{dT} = \frac{H^{vap} - H^{liq}}{T(V^{vap} - V^{liq})} \quad (\text{I-15})$$

Esta expresión es una relación exacta; en su deducción no interviene ninguna aproximación, es de aplicación general y es válida a lo largo de toda la curva de presión de vapor  $P^\circ$  de cualquier sustancia. Las cantidades que intervienen son las entalpías de líquido y vapor saturados,  $H^{liq}$  y  $H^{vap}$ ; los volúmenes molares de líquido y vapor saturados,  $V^{liq}$  y  $V^{vap}$ ; así como la temperatura  $T$ . Si las entalpías de saturación son calculadas con el modelo de la ecuación de estado cúbica, se tendrá que la presión de vapor de la sustancia pura depende directamente de la derivada establecida por la ecuación (I-14).

Entonces, tanto las propiedades térmicas como la condición de equilibrio dependen de la funcionalidad de la temperatura en el modelo de la ecuación de estado cúbica. En este trabajo se dedica un capítulo a la revisión de los modelos que incorporan la dependencia de la temperatura además de proponerse un modelo nuevo.

### I.1.2. La ecuación de estado de van der Waals en mezclas

Para el manejo de las mezclas, van der Waals consideró que para una mezcla dada debe tenerse un valor específico para las cantidades  $a$  y  $b$ , como si la mezcla se comportase como un fluido hipotético semejante a un compuesto puro. Esta condición se denomina "teoría de un fluido". Las interacciones y fenómenos moleculares en este fluido hipotético son el resultado de un promedio macroscópico de las propiedades correspondientes de los compuestos puros que conforman la mezcla. Para lograr esto, es necesario encontrar los parámetros apropiados  $a$  y  $b$  para la mezcla en cuestión, esto es, que garanticen que el modelo predice con razonable precisión las propiedades y los fenómenos de equilibrio de la mezcla. La metodología para calcular estos parámetros se conoce como "regla de mezclado". En la regla de mezclado se toman los parámetros calculados para cada uno de los componentes de la mezcla como sustancias puras y se combinan de cierta manera para encontrar los parámetros de la mezcla. Si la estrategia combinatoria es la apropiada, la ecuación de estado efectuará predicciones acertadas del comportamiento de la mezcla.

Con el objetivo de señalar la importancia de poseer una regla de mezclado apropiada, es necesario discutir el desempeño de los principales modelos propuestos. Las características deseables en una regla de mezclado se enumeran a continuación [1][2]:

- Que involucren en su estructura solamente parámetros de interacción binarios y que el número de estos parámetros no sea mayor a tres. Lo anterior tiene consecuencias directas en la problemática numérica, porque los parámetros de interacción son cantidades que el usuario del modelo obtiene, por lo común, mediante un proceso de reducción de datos experimentales. Cuanto mayor es el número de parámetros, el grado de correlación entre los mismos aumenta.
- Que la ecuación de estado posea la capacidad de predecir el comportamiento de mezclas fuertemente no ideales.
- Que la ecuación de estado prediga sistemas binarios como multicomponentes.
- Que la regla de mezclado incluya la dependencia no solo de la composición, sino también de la temperatura.
- Que la ecuación de estado posea una estructura matemática relativamente simple, puesto que para el cálculo de propiedades es necesario calcular las derivadas correspondientes en función de la temperatura y la composición.

La predicción del equilibrio de fases es una función de la regla de mezclado y ésta a su vez depende de la composición. Tal dependencia se aprecia en el cálculo del coeficiente de fugacidad  $\hat{\phi}_i^\psi$  del componente  $i$  en una fase multicomponente  $\psi$ , que está dado por la siguiente ecuación, equivalente a la ecuación (I-10) para mezclas:

$$\ln \hat{\phi}_i^\psi = \int_\infty^V \left[ \frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \right] dV - \ln \frac{pV}{nRT} \quad (\text{I-16})$$

En donde se observa que la ecuación de estado debe ser derivada con respecto de las moles de cada componente. Por lo tanto, el modelo de regla de mezclado afecta a la fugacidad.

La predicción de las propiedades térmicas es función de la temperatura. Lo anterior se demuestra atendiendo a la forma en como se calculan la entalpía y entropía residuales usando una ecuación de estado, ecuaciones (I-8) y (I-9), donde las propiedades están en función del modelo de regla de mezclado y de la dependencia de la temperatura.

Para el caso de un sistema multicomponente, van der Waals propuso la denominada forma cuadrática en composición para encontrar las cantidades  $a$  y  $b$  de la mezcla. La regla de mezclado de van der Waals puede ser escrita de la siguiente forma:

$$a_M = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j a_{ij} \quad (\text{I-17})$$

$$b_M = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j b_{ij} \quad (\text{I-18})$$

donde  $a_M$  y  $b_M$  corresponden a los parámetros de la mezcla en la ecuación de estado cúbica de van der Waals. En la propuesta original de van der Waals, los términos  $a_{ij}$  y  $b_{ij}$  son calculados a partir de la siguiente manera:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (\text{I-19})$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2}(b_i + b_j) \quad (\text{I-20})$$

Estas dos expresiones son análogas a las reglas de mezclado propuestas por Lorentz-Berthelot [31], para potenciales intermoleculares. La ecuación (I-19) corresponde a una media geométrica entre los términos repulsivos moleculares. Mientras que la ecuación (I-20) corresponde a la media aritmética del tamaño efectivo de los pares de moléculas. Posteriormente, se presenta una modificación [3] que consiste en la incorporación de parámetros de ajuste con la intención de sintonizar el desempeño de la ecuación cúbica:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{I-21})$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2}(b_i + b_j)(1 - \varepsilon_{ij}) \quad (\text{I-22})$$

donde las cantidades  $k_{ij}$  y  $\varepsilon_{ij}$  son parámetros de interacción binaria.

De esta forma, la regla de mezclado de van der Waals consiste de las ecuaciones (I-17), (I-18) y alguna de las combinaciones que resultan de las ecuaciones (I-19), (I-20), (I-21) y (I-22).

## I.2. LAS ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS

Aunque la ecuación de estado de van der Waals tiene la capacidad de predecir cualitativamente los fenómenos asociados a las fases fluidas y a la transición de éstas [33], es deficiente en la predicción cuantitativa. Pretender diseñar procesos utilizando este modelo no es conveniente.

Sin embargo, la ecuación de estado de van der Waals fue tomada como punto de partida para el desarrollo de una nueva generación de ecuaciones de estado cúbicas. Históricamente, la primera propuesta significativa fue realizada por Redlich y Kwong en 1945 [32], que fue retomada en los trabajos de Soave en 1972 [8]. Posteriormente, Peng y Robinson, 1976 [3], proponen una forma cúbica adicional. Estas dos ecuaciones de estado

establecen el paradigma que actualmente se encuentra vigente en el campo de las ecuaciones cúbicas. Esta familia de ecuaciones puede ser descrita a partir de la siguiente expresión generalizada:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + uvb + wb^2} \quad (\text{I-23})$$

A partir de esta forma generalizada se rescatan las ecuaciones cúbicas mencionadas dependiendo de los valores que adopten las constantes  $u$  y  $w$ , esto es:

Modelo	$u$	$w$
Soave-Redlich-Kwong [8]	1	0
Peng-Robinson [3]	2	-1

El esfuerzo de mejora de la ecuación de estado cúbica, manifiesto en las formas *modernas* de la ecuación cúbica, se ha dedicado en primera instancia, a la correcta predicción de la presión de vapor de las sustancias puras, mediante el desarrollo de modelos que introducen una dependencia de la temperatura del término atractivo  $a$  de la propia ecuación de estado. En este sentido, se desglosa el término  $a$  de la siguiente forma:

$$a = a_c \alpha(T) \quad (\text{I-24})$$

En donde:

$$a_c = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (\text{I-25})$$

En esta expresión  $\Omega_a$  es una cantidad que se encuentra aplicando las condiciones de van der Waals, esto es, resolviendo el sistema de ecuaciones (I-23), (I-2) y (I-3); considerando como datos a la temperatura crítica  $T_c$  y a la presión crítica  $P_c$  de una sustancia dada. Como consecuencia de este procedimiento se tiene la siguiente expresión:

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{I-26})$$

En donde para los casos de las ecuaciones de estado que se han presentado se tienen los siguientes valores:

Modelo	$\Omega_a$	$\Omega_b$
Soave-Redlich-Kwong [8]	0.42748023	0.086640350
Peng-Robinson [3]	0.45723553	0.077796074

Ahora bien, la cantidad  $\alpha(T)$  es una función de temperatura que no posee una explicación teórica. Se han propuesto una cantidad respetable de modelos al respecto, con el objetivo de predecir de una mejor manera las propiedades de las sustancias puras. En el Capítulo III de este trabajo se realiza una revisión extensa de los modelos propuestos recientemente, así como se propone un modelo para esta función, el cual es probado contra datos experimentales de propiedades de componentes puros. Cabe mencionar que en función de la variante que se utilice para el modelo de la cantidad  $\alpha(T)$  en algunos casos se suele adicionar a los nombres del modelo de la ecuación de estado sobre la que se esté aplicando la modificación, algún distintivo que identifique a la cantidad  $\alpha(T)$  usada. Por ejemplo, se tienen los casos de las ecuaciones PRSV que significa Peng-Robinson-Stryjek-Vera [26], quienes proponen un modelo  $\alpha(T)$  complementario al modelo correspondiente propuesto en la forma original de Peng-Robinson [3].

Para el caso de mezclas, las ecuaciones de estado cúbicas pueden relacionarse con distintos modelos de reglas de mezclado para obtener las cantidades  $a$  y  $b$  en una mezcla. A continuación se presenta una discusión sobre las características generales de los modelos de reglas de mezclado propuestas. El objetivo de este trabajo es el desarrollar una nueva regla de mezclado que incorpore aspectos moleculares adicionales a los que se encuentran reportados en la literatura. El modelo se encuentra en el Capítulo IV.

### I.2.1. Clasificación de las reglas de mezclado

El esfuerzo que se ha dedicado a las ecuaciones de estado cúbicas orientado a la mejora de la capacidad para predecir propiedades termodinámicas en general, se refleja en el gran número de trabajos acerca del desarrollo de las reglas de mezclado [4-7, 9, 13-30]. Existen distintas propuestas para clasificar a las reglas de mezclado. A continuación se presentan dos formas de establecer dicha clasificación.

### I.2.2. Clasificación de las reglas de mezclado según Mühlbauer y Raal

La clasificación de Mühlbauer y Raal [4][5], se presenta a continuación:

- 1) Regla de mezclado clásica (RMC).
- 2) Regla de mezclado con composición local (RMCL).
- 3) Regla de mezclado dependiente de la densidad (RMDD).
- 4) Regla de mezclado dependiente de la composición (RMDC).
- 5) Regla de mezclado independiente de la densidad (RMID).

**La regla de mezclado clásica.** En este apartado se encuentran las formas similares a las ecuaciones (I-21) y (I-22) cuando se aplican a las ecuaciones de estado cúbicas derivadas de la forma básica de van de Waals. En estas reglas de mezclado se contabiliza un máximo de dos parámetros de ajuste.



**Las reglas de mezclado con composición local.** Estas reglas consideran que la ecuación de estado predice propiedades en exceso y en principio estas cantidades deben tener valores semejantes a los que arrojan los modelos derivados de la teoría de composición local de líquidos. La primera expresión desarrollada en este sentido es la propuesta por Huron y Vidal [6]. Por ejemplo, para la ecuación cúbica de estado de Soave [8] la energía de Helmholtz en exceso se calcula aplicando el límite de presión infinita mediante la siguiente expresión:

$$\frac{a_{\infty}^E}{\Lambda RT} = -\frac{a_M}{b_M RT} + \sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad (I-27)$$

donde  $\Lambda = \ln 2$ .

La ecuación anterior se puede expresar como:

$$\frac{a_M}{b_M RT} = \sum_{i=1}^{nc} \frac{a_i}{b_i RT} - \frac{a_{\infty}^E}{\Lambda RT} \quad (I-28)$$

La ecuación (I-28) es en sí misma una regla de mezclado para el parámetro  $a_M$ , siempre y cuando se adopte una regla de mezclado para  $b_M$  y una expresión para la propiedad  $a^E$ . Así, por ejemplo, para el parámetro  $b_M$  se puede adoptar la ecuación (I-22) o alguna otra [9]. Por otro lado, es importante seleccionar un modelo derivado de teoría de líquidos que permita la flexibilidad necesaria para que el ensamble con la ecuación sea el apropiado.

Los modelos basados en el concepto de composición local, tales como Wilson [10], NRTL[11] y UNIQUAC[12] que presentan ventajas sobre los modelos empíricos[3] (Redlich-Kister, SSF, etc.), que no se descartan para hacer estos acoplamientos.

La regla de mezclado de Huron y Vidal [6] constituye el punto de partida para un conjunto de trabajos posteriores que han buscado aliviar las limitaciones de esta regla; que se presentan a continuación:

- La regla de mezclado de Huron y Vidal no cumple con la condición teórica de producir un segundo coeficiente virial cuadrático en composición, que establece la mecánica estadística en el límite de baja densidad [9][13].
- El tiempo de cómputo que es consumido cuando se utiliza la regla de mezclado de Huron y Vidal es proporcional al cubo del número de componentes en la mezcla. Mientras que, el tiempo de cómputo para la RMC es proporcional al cuadrado del número de componentes [15].

Dentro de las modificaciones más importantes de la regla de mezclado de Huron y Vidal, que se catalogan dentro de este apartado, son las propuestas en los trabajos de Michelsen y Dahl [16][17][18] que dan como resultado a la reglas de mezclado llamadas en inglés “*modified Huron-Vidal-one*” (MHV1) y “*modified Huron-Vidal-two*” (MHV2). Sin

embargo, estas reglas de mezclado son defectuosas teóricamente porque no predicen un segundo coeficiente virial cuadrático en la composición. Además, manifiestan una inadecuada dependencia con respecto de la temperatura, lo cual produce deficiencias en la predicción del equilibrio en intervalos amplios de temperatura [19]. Heyen [20] propuso empíricamente una regla de mezclado equivalente a la regla de Huron y Vidal, que fue probada con sistemas complejos, incluso con la presencia de inmiscibilidad líquido-líquido.

**Reglas de mezclado dependientes de la densidad.** En este tipo de modelos se encuentran aquellas expresiones que incorporan dentro de la regla de mezclado una dependencia con respecto de la densidad. Las primeras propuestas en este sentido fueron hechas en los trabajos de Mollerup [21] y de Whiting y Prausnitz [34]. El motivo principal de este tipo de modelos es tratar de cumplir con la condición teórica de predecir un segundo coeficiente virial cuadrático en composición en el límite de baja densidad. Sin embargo, este tipo de reglas de mezclado destruyen la naturaleza cúbica de la ecuación de estado presentan una solución numérica complicada. Dentro de este tipo de modelos se tienen las propuestas de Luedecke y Prausnitz [23], Shibata y Sandler [13] y de Lee y Sandler [24] entre otros. Los avances en este sentido arrojaron buenos resultados pero no superaron la capacidad predictiva de reglas de mezclado más simples que no incorporan la dependencia de la densidad.

**Reglas de mezclado dependientes de la composición.** Este conjunto de modelos se basan en las modificaciones más simples de la regla de mezclado clásica. En términos generales, las reglas de mezclado de este tipo se pueden representar de la siguiente manera:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \Phi(x_i) \quad (I-29)$$

donde  $\Phi(x_i)$  es una función de la composición y de parámetros de ajuste. Las principales propuestas para esta función son las siguientes:

- Panagiotopoulos y Reid [25]  $\Phi(x_i) = 1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji}) x_j$
- Stryjek and Vera [26]  $\Phi(x_i) = 1 - x_i k_{ij} - x_j k_{ji}$
- Adachi y Sugie [27]  $\Phi(x_i) = 1 - l_{ij} + m_{ij}(x_i - x_j)$
- Schwartzenuber y Renon [28]  $\Phi(x_i) = 1 - k_{ij} - l_{ij}(x_i - x_j)$
- Sandoval y col. [30]  $\Phi(x_i, x_j) = 1 - x_i k_{ij} - x_j k_{ji} - \frac{k_{ij} + k_{ji}}{2} (1 - x_i - x_j) - l_{ij}(x_i - x_j^2 + x_j - x_j^2)$

Este tipo de reglas de mezclado son confiables en cuanto a sus capacidades de predicción. Además, devuelven la regla de mezclado clásica cuando se adopta cierto conjunto de valores en los parámetros. Sin embargo, la crítica principal es el no devolver un segundo coeficiente virial cuadrático en composición, además de presentar el síndrome de Michelsen-Kistenmacher o también llamado el problema de la no-invarianza [29].

**Reglas de mezclado independientes de la densidad.** La motivación principal para el desarrollo de este tipo de reglas de mezclado se encuentra en cumplir con la condición teórica marcadas por la termodinámica estadística de que la ecuación de estado presente un segundo coeficiente virial cuadrático en composición, evitar el problema de la no-invarianza, así como mejorar la capacidad de predecir sistemas complejos.

La primera regla de mezclado de esta naturaleza es reportada en el trabajo de Wong y Sandler [9]. Posteriormente, se presentan variantes de este modelo en el trabajo de Wong y col. [14], y Orbey y Sandler [15] [19].

### I.2.3. Clasificación de las reglas de mezclado atendiendo al modelo de origen

La clasificación que atiende al modelo de origen consiste en la regla de mezclado de van der Waals o clásica que corresponde a los modelos contenidos en los apartados RMC y RMDC y de la regla de mezclado conectada con una función de exceso de teoría de líquidos, que se explica a continuación.

Tomando como punto de partida a la forma generalizada de la ecuación de estado cúbica, ecuación (I-23), se encuentra la siguiente expresión para calcular la energía de Helmholtz en una mezcla multicomponente o para un componente puro:

$$a = h^* - T s^* - RT - \frac{a}{b \Delta} \ln \left[ \frac{2v + b(u + \Delta)}{2v + b(u - \Delta)} \right] - RT \ln \frac{P(v-b)}{RT} \quad (\text{I-30})$$

donde:

$h^*$  y  $s^*$ : son la entalpía y entropía del gas ideal a las mismas condiciones de  $T$ ,  $P$  y composición de la mezcla (o componente puro).

$$\Delta = \sqrt{u^2 - 4w},$$

Para la ecuación de estado SRK[8]:  $u = 1$ ,  $w = 0$ ,  $\Delta = 1$

Para la ecuación de estado PR[3]:  $u = 2$ ,  $w = -1$ ,  $\Delta = 2\sqrt{2}$

La expresión para la energía de Helmholtz en exceso se obtiene a partir de la siguiente definición:

$$\frac{a^E}{RT} = \frac{a_M}{RT} - \sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{a_i}{RT} - \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln x_i \quad (\text{I-31})$$

donde el subíndice  $M$  se refiere a la mezcla y el subíndice  $i$  a cada uno de los componentes puros. Recuerde que para las funciones en exceso el mezclado ocurre a  $T$  y  $P$  constantes.

Aplicando la ecuación (I-30) tanto para componente puro como para la mezcla en la definición presentada en la ecuación (I-31), se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{a^E}{RT} = -\frac{a_M}{RTb_M\Delta} \ln \left[ \frac{2v_M + b_M(u + \Delta)}{2v_M + b_M(u - \Delta)} \right] + \sum_{i=1}^{nc} \frac{a_i x_i}{RTb_i\Delta} \ln \left[ \frac{2v_i + b_i(u + \Delta)}{2v_i + b_i(u - \Delta)} \right] - \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln \left[ \frac{v_M - b_M}{v_i - b_i} \right] \quad (I-32)$$

Esta expresión es el punto de partida para todas las formas de reglas de mezclado que incorporan funciones en exceso de teoría de líquidos (por ejemplo: Wilson [10], NRTL [11], UNIQUAC [12] y UNIFAC [35]).

Las formas para las reglas de mezclado se obtienen efectuando simplificaciones a la ecuación (I-32). Estas simplificaciones se pueden clasificar en tres grandes grupos:

1. Aplicando el límite de presión infinita
2. Aplicando el límite de presión cero
3. Aplicando la aproximación de la densidad adimensional constante

A continuación se describen las características de cada una de estas formas.

#### I.2.4. Reglas de mezclado en el límite a presión infinita

Al aplicar el límite de alta presión,  $p \rightarrow \infty$ , se tiene las siguientes condiciones límite en la ecuación (I-23):

$$v - b \rightarrow \frac{RT}{P} \quad v_i = b_i \quad v_M = b_M \quad i=1,2,\dots,nc \quad @ \quad p = \infty$$

Con lo anterior la ecuación (I-32) se simplifica de la siguiente manera:

$$\frac{a^E}{RT} = -\frac{a_M}{RTb_M\Delta} \ln \left[ \frac{2+u+\Delta}{2+u-\Delta} \right] + \sum_{i=1}^{nc} \frac{a_i x_i}{RTb_i\Delta} \ln \left[ \frac{2+u+\Delta}{2+u-\Delta} \right] \quad (I-33)$$

Definiendo:  $C = -\frac{1}{\Delta} \ln \frac{2+u+\Delta}{2+u-\Delta}$ ,

y despejando los términos de la mezcla se obtiene:

$$\frac{a_M}{RTb_M} = \frac{a^E}{CRT} + \sum_{i=1}^{nc} \frac{a_i x_i}{RTb_i} \quad (I-34)$$

Para SRK  $C = -\ln 2 = -0.6931$ ; para PR  $C = -0.6232$ .

Esta expresión corresponde a la regla de mezclado propuesta por Huron y Vidal (1979) [6]. En esta expresión la energía en exceso ( $a^E$ ) es calculada con alguna ecuación derivada de un modelo de teoría de líquidos.

### I.2.5. Reglas de mezclado en el límite a presión cero

En este caso se aprovecha el comportamiento de las isothermas de baja temperatura para la ecuación de estado. Considerando la construcción de una isoterma en el plano presión-volumen (ver Figura I-1) se encuentra que en la condición donde la presión toma el valor de cero, la ecuación de estado cúbica tiene dos raíces.

Estas raíces se encuentran cuando en la ecuación (I-23) se substituye el valor de cero para la presión, esto es:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + uvb + wb^2} = 0 \quad (I-35)$$

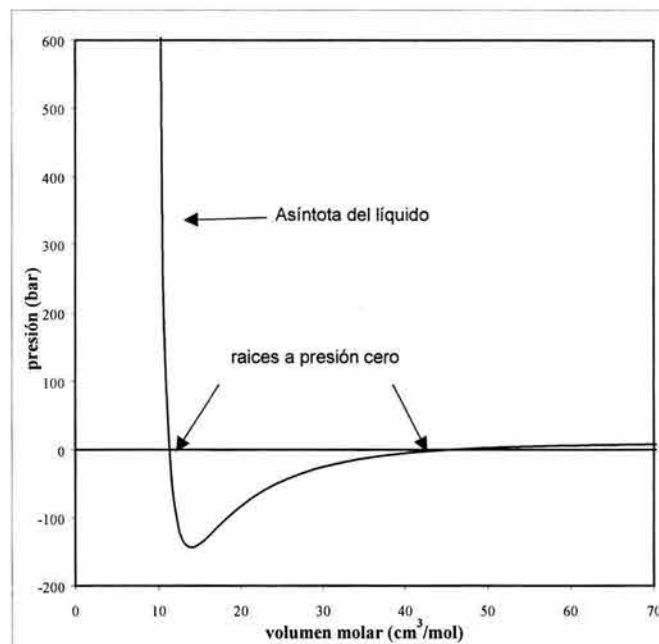


Figura I-1. Isotherma típica de baja temperatura.

eliminando denominadores se tiene:

$$RT (v^2 + uvb + wb^2) - a(v-b) = 0 \quad (I-36)$$

lo cual se puede reescribir como una ecuación cuadrática de la forma:

$$v^2 + \left( ub - \frac{a}{RT} \right) v + \frac{a}{RT} b + wb^2 = 0 \quad (I-37)$$

Ahora, definiendo las siguientes cantidades:

$$v = kb \quad y \quad \alpha = \frac{a}{RTb} \quad (I-38)$$

y substituyendo en la ecuación (9), se obtiene la siguiente ecuación cuadrática:

$$k^2 + (u - \alpha)k + (w + \alpha) = 0 \quad (I-39)$$

Resolviendo la forma cuadrática se obtiene:

$$k = \frac{(\alpha - 1) - \sqrt{\alpha^2 - 2\alpha(u + 2) + u^2 - 4w}}{2} \quad (I-40)$$

El signo de la raíz cuadrada adoptado en la ecuación anterior proporciona el volumen más pequeño que es la raíz con significado físico (ver Figura I-1). La ecuación (I-40) indica que, para presión cero,  $k = v/b$  es sólo función de la temperatura mediante  $\alpha = a / bRT$ . Esta expresión se aplica tanto para cada uno de los componentes puros como para la mezcla:

Para los componente puros, substituyendo  $\alpha_i = \frac{a_i}{RTb_i}$  en la ecuación (I-40) se obtiene  $k_i$ , y por tanto:

$$v_i = k_i b_i \quad i=1,2,\dots,nc \quad (I-41)$$

Para la mezcla, substituyendo  $\alpha_M = \frac{a_M}{RTb_M}$  en la ecuación (I-40) se obtiene  $k_M$ , y por tanto:

$$v_M = k_M b_M \quad (I-42)$$

Substituyendo las ecuaciones (I-41) y (I-42) en la ecuación (I-32) se tiene que:

$$\frac{a_{p=0}^E}{RT} = -\alpha_M \mathfrak{F}_M + \sum_{i=1}^{nc} x_i \alpha_i \mathfrak{F}_i - \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln \left[ \frac{(k_M - 1)b_M}{(k_i - 1)b_i} \right] \quad (I-43)$$

donde:

$$\mathfrak{F}_M = \frac{1}{\Delta} \ln \left[ \frac{2k_M + (u + \Delta)}{2k_M + (u - \Delta)} \right] \quad (I-44)$$

$$\mathfrak{F}_i = \frac{1}{\Delta} \ln \left[ \frac{2k_i + k_i(u + \Delta)}{2k_i + k_i(u - \Delta)} \right] \quad (I-45)$$

Del arreglo de la ecuación (I-43) se obtiene:

$$\frac{a_{p=0}^E}{RT} = -[\alpha_M \mathfrak{F}_M + \ln(k_M - 1)] + \sum_{i=1}^{nc} x_i [\alpha_i \mathfrak{F}_i + \ln(k_i - 1)] - \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln \frac{b_M}{b_i} \quad (I-46)$$

Para facilitar el análisis de la ecuación anterior es conveniente definir las siguientes cantidades:

$$F_M = -[\alpha_M \mathfrak{J}_M + \ln(k_M - 1)] \quad (I-47)$$

$$F_i = -[\alpha_i \mathfrak{J}_i + \ln(k_i - 1)] \quad i=1,2,\dots,nc \quad (I-48)$$

y por la ecuación (I-40) se observa que  $F_M$  es sólo función de  $\alpha_M$ , y que  $F_i$  es sólo función de  $\alpha_i$ . Con base en lo anterior, la ecuación (I-46) se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\frac{a_{p=0}^E}{R T} = F_M - \sum_{i=1}^{nc} x_i F_i - \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln \frac{b_M}{b_i} \quad (I-49)$$

esta expresión puede ser escrita de la siguiente manera:

$$\frac{a_{p=0}^E}{R T} = \frac{a_{Res}^E}{R T} + \frac{a_{FH}^E}{R T}$$

en donde:

$$\frac{a_{Res}^E}{R T} = F_M - \sum_{i=1}^{nc} x_i F_i \quad (I-50)$$

$$\frac{a_{FH}^E}{R T} = -\sum_{i=1}^{nc} x_i \ln \frac{b_M}{b_i} \quad (I-51)$$

El término en la ecuación (I-50) es asociado a factores energéticos y se denomina contribución residual. La ecuación (I-51) corresponde al término asociado a los efectos de tamaño molecular y se denomina contribución combinatorial o término de Flory-Huggins [3]. Ahora bien, arreglando términos en la ecuación (I-49), se encuentra lo siguiente:

$$F_M = \frac{a_{p=0}^E}{R T} - \sum_{i=1}^{nc} x_i F_i + \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln \frac{b_M}{b_i} \quad (I-52)$$

Esta última expresión es la forma general de las reglas de mezclado MHV1 [16] y MHV2 [17]. Sin embargo, este tipo de expresiones presentan una problemática adicional. Cuando la temperatura crece, las isotermas calculadas con la ecuación de estado son tales que se presenta el caso de que el mínimo en la rama del líquido es una presión positiva. Por tanto la ecuación (I-40) tiene como resultado raíces imaginarias (ver la Figura I-2). Entonces, se tiene un valor de temperatura límite para que la ecuación (I-40) arroje como resultado raíces reales con significado físico. Como  $\alpha$  es inversamente proporcional a la temperatura, para la ecuación (I-40) esto se traduce en que  $\alpha$  debe ser mayor que un valor límite dado por:

$$\alpha^{lim} = 2 + u + 2\sqrt{1 + u + w} \quad (I-53)$$

Para la ecuación de SRK  $\alpha^{lim}=5.828$ , para PR  $\alpha^{lim}=6.828$ .

Con el fin de salvar esta discontinuidad y facilitar los cálculos, en el modelo MHV1 se postula que (ver Figura I-3):

$$F = c_1 + c_2 \alpha \quad (\text{I-54})$$

con  $c_2 = -0.593$  para la ecuación SRK.

Para mejorar la representación de la función  $F$ , en el modelo MHV2 se postula lo siguiente:

$$F = c_1 + c_2 \alpha + c_3 \alpha^2 \quad (\text{I-55})$$

con  $c_2 = -0.478$  y  $c_3 = -0.0047$  para la ecuación SRK.

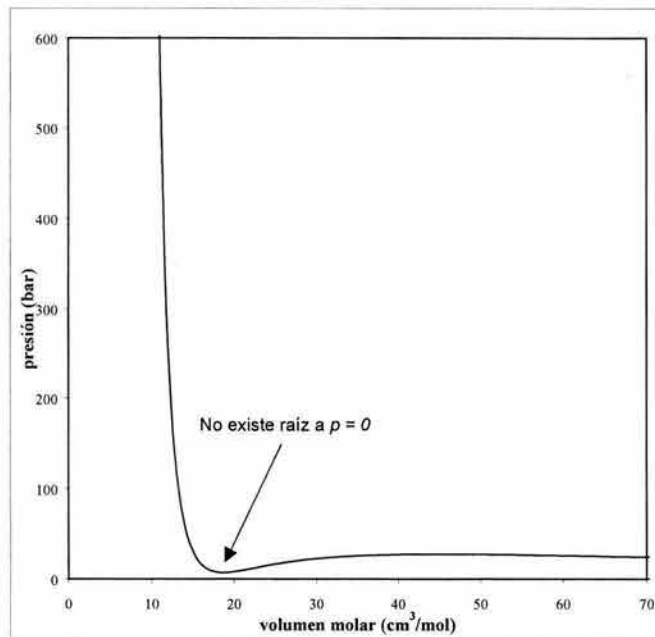


Figura I-2. Isoterma para el caso en que  $\alpha < \alpha^{im}$ .

### I.2.6. Reglas de mezclado mediante la aproximación de la densidad adimensional constante

En esta forma de construcción de modelos para las reglas de mezclado se considera que durante la formación de la mezcla la relación de densidad molecular:

$$k = \frac{v}{b}$$

se mantiene como una constante, esto es:

$$k = k_i = k_M \quad (\text{I-56})$$

Aplicando lo anterior a la ecuación (I-32), se obtiene lo siguiente:



$$\frac{a^E}{RT} = C \left[ \alpha_M - \sum_{i=1}^{nc} x_i \alpha_i \right] - \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln \frac{b_M}{b_i} \quad (\text{I-57})$$

donde se ha considerado que:

$$C = -\frac{1}{\Delta} \ln \left[ \frac{2k + (u + \Delta)}{2k + (u - \Delta)} \right] \quad (\text{I-58})$$

En la Tabla I-1 se muestran los modelos más recientes en estos tres tipos de modelos.

### I.2.7. Reglas de mezclado predictivas

Este tipo de reglas de mezclado derivan de la forma presentada por Holderbaum y Gmehling [7] donde se efectúa la conexión con el modelo UNIFAC [35]. Este último modelo es de naturaleza predictiva, es decir, calcula las propiedades de una sustancia a partir de un ensamble de los grupos funcionales que constituyen la molécula. Entonces, no se requiere de ajuste de datos experimentales para la obtención de parámetros de interacción, lo cual es utilizado para calcular el equilibrio de fases de sistemas multicomponentes para los cuales no existe información experimental.

## I.3. CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LOS MODELOS DE COMPOSICIÓN LOCAL Y LAS REGLAS DE MEZCLADO

Para que una regla de mezclado sea considerada como un modelo útil, desde el punto de vista de la ingeniería, debe tratar de cumplir con las siguientes premisas:

- a) Que requiera solamente dos o tres parámetros por cada pareja de componentes de la mezcla.
- b) Estos modelos funcionen favorablemente al ser aplicados a sistemas multicomponentes, usando los parámetros estimados para las mezclas binarias.
- c) En su construcción se apliquen principios moleculares, puesto que la primera ecuación de estado cúbica tiene origen en la termodinámica estadística.

Los primeros modelos derivados de composición local, como los modelos de Wilson y NRTL, predicen de manera limitada las propiedades en exceso de mezclas complejas. La razón de este comportamiento puede encontrarse en el hecho de que estos modelos se han basado en la idea, insuficiente al parecer, de que el orden que guardan las moléculas entre sí (orden local), es consecuencia exclusiva de los efectos energéticos. En este trabajo, se demuestra que uno de los aspectos importantes para la elaboración de un modelo de solución, es que el orden local es consecuencia de los efectos energéticos, así como de la forma y tamaño moleculares. Aunque se ha propuesto que para corregir las deficiencias de estos modelos, debe introducirse una dependencia de la temperatura en los

parámetros binarios, partiendo principalmente de la idea de que el número de coordinación molecular (número de moléculas que se encuentran en la vecindad de una molécula en particular) es distinto a medida que el sistema cambia su temperatura. La predicción de estos modelos mejora cuando el número de coordinación no permanece constante. Empero el concepto original que habla de la dependencia exclusivamente energética no es abandonada y al parecer es la causa de que estos modelos no hayan tenido el éxito que se esperaba.

El segundo problema de importancia que se manifiesta en los modelos de solución es su capacidad limitada para representar valores grandes de las propiedades en exceso. En particular, se puede demostrar que el modelo de Wilson no funciona cuando se emplea en equilibrio líquido-líquido.

En el trabajo presentado por Solórzano [1] [2] se muestra un minucioso análisis donde son comparadas, en igualdad de condiciones para un sistema multicomponente, algunas de las reglas de mezclado más representativas y populares. En él se concluye que la mejor regla de mezclado resultó ser la de Wong y Sandler [9], cuando se emplea el modelo de Wilson [10] para la energía de Helmholtz en exceso,  $a^E$ . El éxito de esta combinación se atribuye a las características teóricas que se involucran en la construcción de esta regla de mezclado y de la representación de la no idealidad de la fase líquida que hace el modelo de Wilson. Otras reglas de mezclado (Huron y Vidal [6] con el modelo de Wilson; Sandoval, Wilczek-Vera y Vera [30]; Panagiotopoulos y Reid [25], entre otras) arrojan resultados razonables. Se señala que la regla de mezclado de Huron y Vidal con el modelo NRTL presenta ciertas deficiencias en algunos sistemas con componentes no polares. Uno de los hallazgos más importantes de este trabajo es establecer que en la evaluación de una regla de mezclado, puede resultar apropiada cuando se aplica a sistemas binarios, pero su desempeño puede resultar inapropiado cuando se aplica a sistemas multicomponentes. En conclusión, una regla de mezclado debe ser ponderada en sistemas multicomponentes para poder conocer su valía.

Sin embargo, este avance resulta aún insuficiente para predecir el comportamiento termodinámico de un número importante de mezclas, sobre todo de las fuertemente no ideales. Los modelos de Wilson y NRTL establecen como única fuente de no idealidad a las interacciones energéticas que existen entre las moléculas. Sin embargo, no se incluyen los efectos de tamaño y forma de las moléculas, aunque ésta es una contribución importante del orden local, que si bien no es significativa en fluidos conformados por moléculas pequeñas o bien diluidos, si lo es en aquellas mezclas en donde se encuentran moléculas de gran tamaño interactuando con moléculas pequeñas o con formas muy diferentes. Por ejemplo, se tiene el caso extremo de las mezclas de polímeros con su monómero, donde las interacciones energéticas son relativamente menores si se comparan con los efectos de tamaño y forma. En este caso los modelos de solución son incapaces para predecir su comportamiento.

TABLA I-1. Modelos de regla de mezclado con aproximación de densidad adimensional constante.

Modelo	Ecuación de estado	k	C	Regla de mezclado
HV, Huron y Vidal (1979) [6]	SRK	1.000	-0.6931	$\alpha_M = \sum_{i=1}^{nc} x_i \alpha_i + \frac{a_{p=\infty}^E}{CRT}$
MHV1, Dahl y Michelsen (1990) [16]	SRK	1.235	-0.5930	$\alpha_M = \sum_{i=1}^{nc} x_i \alpha_i + \frac{1}{C} \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln \frac{b_M}{b_i} + \frac{a_{p=0}^E}{CRT}$
PSRK, Holderbaum y Gmehling (1991) [7]	SRK	1.100	-0.6466	$\alpha_M = \sum_{i=1}^{nc} x_i \alpha_i + \frac{1}{C} \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln \frac{b_M}{b_i} + \frac{a_{p=0}^E}{CRT}$
LCVM, Boukouvalas y col. (1994) [22]	SRK	1.235	-0.5930	$\alpha_M = \sum_{i=1}^{nc} x_i \alpha_i + \frac{1-\lambda}{C} \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln \frac{b_M}{b_i} + \left( \frac{\lambda}{C^*} + \frac{1-\lambda}{C} \right) \frac{a_{p=0}^E}{RT}$ C*=-0.6931
HVOS, Orbey y Sandler (1995) [15]	SRK	1.000	-0.6931	$\alpha_M = \sum_{i=1}^{nc} x_i \alpha_i + \frac{1}{C} \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln \frac{b_M}{b_i} + \frac{a_{p=0}^E}{CRT}$
CHV Orbey y Sandler (1997) [19]	SRK	1.000	-0.6931	$\alpha_M = \sum_{i=1}^{nc} x_i \alpha_i + \frac{1-\delta}{C} \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln \frac{b_M}{b_i} + \frac{a_{p=\infty}^E}{CRT}$

En el modelo UNQUAC se intenta introducir el efecto de tamaño y forma combinado con el efecto del potencial intermolecular. Sin embargo, en base a la experiencia, este modelo se desempeña con menor efectividad, detrás de los modelos de Wilson y NRTL. La razón puede encontrarse en que este modelo mantiene la dependencia energética establecida por Wilson en la definición de la composición local. Aunque se intenta introducir términos que se asocian al tamaño y forma moleculares, estos resultan insuficientes o mal aplicados pues no inciden directamente en la definición del orden local.

**En este trabajo se pretende desarrollar un modelo de regla de mezclado donde el orden local se defina considerando los efectos energéticos y los de forma y tamaño de las moléculas de manera integrada.**

Para alcanzar este objetivo se analiza el comportamiento del orden local en mezclas asimétricas mediante una función radial de distribución  $g(r)$ . Para la función radial de distribución existen varios modelos, sin embargo, en la mayoría se introduce una dependencia con respecto de la longitud radial y se debe resolver una ecuación integral. Por otro lado, fue necesario que el modelo de función radial fuese lo más sencillo para encontrar resultados sin un alto precio numérico, de manera que se pudiera obtener la evidencia molecular que permita diseñar la regla de mezclado. La inclusión de un modelo complejo impediría que una rutina de equilibrio de fases sea eficiente, puesto que, cuando se realiza la simulación de un proceso, la ecuación de estado debe resolverse miles de veces y en consecuencia los cálculos demorarían demasiado. En el modelo de esferas duras en contacto la ecuación integral para la función radial está resuelta, por tal razón incorporó este modelo de función radial. Para poder emplear este modelo se debe definir el tamaño molecular asociado al parámetro  $b$  de la ecuación de estado, ya que está relacionado al tamaño de las moléculas.

Por lo anterior resulta conveniente el desarrollo de un modelo de solución, donde se incorporen los aspectos que subsanen en cierta medida las deficiencias que hasta el momento se presentan en los modelos de solución, enfatizando que uno de los aspectos claves es precisamente la manera como se defina el orden local molecular. Si las deficiencias son corregidas se podrá generar un modelo de regla de mezclado más robusto que pueda utilizarse en las diferentes aplicaciones de la termodinámica en la ingeniería química.

## Nomenclatura del Capítulo I

$a_i$	parámetro atractivo para el componente $i$ en la EDEC
$a_M$	parámetro atractivo efectivo para la mezcla
$b_i$	parámetro de tamaño para el componente $i$ en la EDEC
$b_M$	parámetro efectivo de tamaño para la mezcla
$C$	parámetro de la EDEC
$g$	función radial de distribución
$H$	entalpía
$k_{ij}$	parámetro de interacción
$k, k_i, k_M$	parámetro de la EDEC

$n$	número de moles
$P$	presión
$P^{\circ}$	presión de vapor
$P_C$	presión crítica
$R$	constante de los gases
$r$	distancia característica
$T$	temperatura absoluta
$T_C$	temperatura crítica
$U$	energía interna
$u$	parámetro de la EDEC
$v$	volumen molar
$w$	parámetro de la EDEC
$x_i$	fracción mol del componente $i$

### Símbolos griegos

$\alpha_i$	función de temperatura del componente puro $i$
$\alpha_{ji}$	parámetro de no-aleatoriedad
$\Delta$	parámetro de la EDEC
$\varepsilon$	parámetro de interacción
$\varphi$	coeficiente de fugacidad
$\Phi$	función de composición de la mezcla
$\Lambda_{ij}$	parámetro de la EDEC
$\theta_j$	fracción volumen global
$\Omega$	parámetro de la EDEC

### Referencias Bibliográficas del Capítulo I

- [1] Solórzano Z., M.; "Estudio comparativo de algunas reglas de mezclado para ecuaciones de estado cúbicas en la predicción de equilibrio líquido-vapor multicomponente", Tesis profesional, Facultad de Química, UNAM,(1993).
- [2] M. Solórzano-Zavala, F. Barragán-Aroche, E.R. Bazúa, Fluid Phase Equilib., 122 (1996) 99-116.
- [3] D.Y. Peng, D.B. Robinson, Ind. Eng. Chem. Fund. 15 (1976) 59-64.
- [4] A.L. Mühlbauer, J.D. Raal, Chem. Eng. J. 60 (1995) 1-10.
- [5] J.D. Raal, A.L. Mühlbauer, Phase Equilibria, Measurement and Computation, Section 17.4, Taylor and Francis, Washington D.C., 1998.
- [6] M.-J. Huron, J. Vidal, Fluid Phase Equilib. 3 (1979) 255-271.
- [7] T. Holderbaum, J. Gmehling, Fluid Phase Equilib. 70 (1991) 251-265.
- [8] G. Soave, Chem. Eng. Sci., 27 (1972) 1197-1203.
- [9] D.S. Wong, S.I. Sandler, AIChE J., 38 (1992) 671-680.
- [10] G.M. Wilson, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 127.
- [11] H. Renon, J.M. Prausnitz, AIChE J., 14 (1968) 135-144.
- [12] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, AIChE J., 21 (1975) 116-128.
- [13] S. Shibata, S.I. Sandler, Ind. Eng. Chem. Res. 28 (1989) 1893-2004.
- [14] D.S. Wong, H. Orbey, S.I. Sandler, Ind. Eng. Chem. Res. 26 (1992) 601.
- [15] H. Orbey, S.I. Sandler, AIChE J. 111 (1995) 53-70.
- [16] M. Michelsen, Fluid Phase Equilib., 60 (1990) 47-58.
- [17] S. Dahl, M. Michelsen, AIChE J., 36 (1990) 1829-1836.
- [18] S. Dahl, A. Fredenslund, P. Rasmussen, Ind. Eng. Chem. Res., 30 (1991) 1936-1954.
- [19] H. Orbey, S.I. Sandler, Fluid Phase Equilib. 132 (1997) 1-14.

- [20] G. Heyen, Second World Congress on Chemical Engineering, S. Neuman (Ed.), Montreal, Canada, 1981.
- [21] J. Mollerup, *Fluid Phase Equilib.* 7 (1981) 121-138.
- [22] C. Boukouvalas, N. Spiliotis, P. Coustikos, N. Tzouvaras, D. Tassios, *Fluid Phase Equilib.* 92 (1994) 75-106.
- [23] D. Luedecke, J. M. Prausnitz, *Fluid Phase Equilib.* 22 (1985) 1-122.
- [24] K. Lee, S.I. Sandler, *Fluid Phase Equilib.* 34 (1987) 113-147.
- [25] A.Z. Panagiotopoulos; R.C. Reid, *Equations of State-Theories and Applications*, K. Chao and R. Robinson Eds., ACS Symp. Ser. No. 300, American Chemical Society, Washinton, D.C. 1986.
- [26] R. Stryjek, J.H. Vera, *Can. J. Chem. Eng.*, 64 (1986) 334-340.
- [27] Y. Adachi, H. Sugie, *Fluid Phase Equilib.* 28 (1986) 103-118.
- [28] J. Schwartzentruber, H. Renon, *Fluid Phase Equilib.* 52 (1989) 127-134.
- [29] M.L. Michelsen, H. Kistenmacher, *Fluid Phase Equilib.* 58 (1990) 229-230.
- [30] R. Sandoval, G. Wilczek-Vera, J.H. Vera, Prediction of ternary vapor-liquid equilibria with the PRSV equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, 52 (1989) 119-126.
- [31] J. M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E. Gomez de Acevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd Edition, Prentice Hall, Inc., Upper Saddle River, NJ, 1999.
- [32] Redlich, O., Kwong, J. N. S., *Chem. Rev.*, 44, 233 (1949).
- [33] P.H. van Konynenburg, R.L. Scott, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 298 [1442], (1980), 495-540.
- [34] W.B. Whiting, J.M. Prausnitz, *Fluid Phase Equilib.* 9 (1982) 119-147.



## CAPÍTULO II

### MODELO PARA MEJORAR EL COMPORTAMIENTO DE LA ECUACIÓN DE ESTADO EN COMPONENTES PUROS

En este capítulo se estudia la predicción de propiedades termodinámicas de las sustancias puras. Esto se hace para garantizar el pronóstico congruente de las propiedades de las mezclas. Se analizan comparativamente un conjunto de modelos para la dependencia de la temperatura de la ecuación de estado cúbica –conocidos en el área bajo el distintivo de la función de la temperatura  $\alpha(T)$ – y se propone una función de la temperatura para predecir el comportamiento de los componentes puros en la región supercrítica.

En particular, el procedimiento que normalmente se utiliza para evaluar a la función  $\alpha(T)$  en componentes puros consiste en realizar un ajuste de los parámetros que posea esta función, calculando la presión de vapor que produce la ecuación de estado cúbica para una sustancia dada y comparar los resultados con datos experimentales. Mediante un procedimiento numérico se busca el mejor conjunto de parámetros de  $\alpha(T)$ .

Si bien un modelo  $\alpha(T)$  es calificado como satisfactorio en la medida que la desviación que produce en la presión de vapor resulte menor, es necesario establecer evaluaciones dentro del orden predictivo del modelo, ya que la bondad en el cálculo de la presión de vapor es el resultado de una inducción producida por el ajuste de parámetros; mientras la evaluación predictiva de alguna otra propiedad termodinámica brinda elementos que permiten dilucidar acerca de la consistencia estructural del modelo  $\alpha(T)$  en cuestión. En este sentido resulta muy conveniente utilizar a la entalpía, que es una propiedad térmica asociada íntimamente a la dependencia de la temperatura, para realizar estudios predictivos en los componentes puros.



## II.1. LA ECUACIÓN DE ESTADO CÚBICA Y LOS COMPONENTES PUROS

En la transición de fase líquido-vapor se han propuesto modelos que incorporan la dependencia de la temperatura,  $\alpha(T)$ , en busca de una representación correcta del comportamiento del equilibrio y de las propiedades térmicas (entalpía y entropía) de las sustancias puras. Sin embargo, cuando las sustancias se encuentran a temperaturas más altas que la temperatura crítica, es necesario definir un modelo para la función  $\alpha(T)$ , de modo tal, que permita predecir satisfactoriamente las propiedades térmicas. Los modelos disponibles para la función  $\alpha(T)$  obedecen a una de las siguientes estrategias:

- Emplear el modelo que se usa en la región subcrítica
- Utilizar un modelo distinto al usado en la región subcrítica
- Usar un modelo que tenga una conexión con el modelo de la región subcrítica

La última de estas estrategias es la de mejor desempeño. En este trabajo se plantea una generalización para el modelo  $\alpha(T)$  en la zona supercrítica que permite, con base en cualquier modelo  $\alpha(T)$  subcrítico, predecir el comportamiento supercrítico sin incorporar parámetros adicionales.

La bondad predictiva de la ecuación de estado en mezclas depende, en primera instancia, de la reproducción de la presión de vapor de los componentes puros. En el contexto de la ingeniería en general, y en la simulación de procesos en particular, donde existen problemas que involucran balances de energía y entropía, es indispensable contar con un modelo  $\alpha(T)$  confiable para el cálculo de estas propiedades. Esto es más importante en los procesos que involucran compuestos ligeros, como es el caso de nitrógeno, dióxido de carbono, hidrógeno, etc.; donde las EDEC deben representar la desviación de la idealidad de dichos gases en condiciones supercríticas. En muchos procesos industriales se tienen mezclas líquidas o gaseosas donde algunos componentes tienen temperaturas críticas menores y otros con temperaturas críticas mayores que la temperatura de la mezcla. Si se desea una simulación correcta de estos sistemas, es necesario contar con un modelo para la

función  $\alpha(T)$  que sea confiable para sustancias subcríticas y supercríticas tomando en cuenta que es deseable utilizar modelos con el menor número de parámetros. Con fundamento en lo anterior, se efectuó una comparación del modelo generalizado que se ha propuesto en este trabajo, considerando los siguientes aspectos:

- Los parámetros del modelo  $\alpha(T)$  en la ecuación de estado se obtienen mediante una reducción contra datos experimentales de presión de vapor.
- La capacidad predictiva del modelo  $\alpha(T)$  en la ecuación de estado en condiciones supercríticas se evalúa contra datos de entalpía residual tomados de la literatura, sin incorporar parámetros adicionales.

En este trabajo se presenta el resultado del ajuste de varios modelos para  $\alpha(T)$ . En la Tabla II-1 se presentan algunos modelos reportados en la literatura para la función modelo  $\alpha(T)$  en la región subcrítica.

## II.2. MODELOS PARA LA FUNCIÓN $\alpha(T)$

La ecuación de Peng-Robinson [17] puede ser presentada de la siguiente forma:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (\text{II-1})$$

Donde el covolumen  $b$  y el parámetro atractivo  $a$  pueden calcularse a la temperatura crítica empleando las condiciones de van der Waals (igualando a cero la primera y segunda derivada de la presión con respecto del volumen), obteniéndose lo siguiente:

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (\text{II-2})$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{II-3})$$

El covolumen  $b$  es considerado como una constante independiente de la temperatura y el término atractivo  $a$  como una función de la temperatura:

$$a(T) = a(T_c)\alpha(T) \quad (\text{II-4})$$

La función  $\alpha(T)$  debe tomar el valor unitario cuando la temperatura corresponda a la crítica. Los parámetros de la función  $\alpha(T)$  son obtenidos mediante ajuste contra datos experimentales de presión de vapor.

### II.2.1. Expresiones de $\alpha(T)$ para $T_R < 1$

Soave (1972) [21] propuso una función  $\alpha(T)$  para la ecuación de estado de Redlich-Kwong (RKS) con el objetivo de mejorar la predicción del equilibrio de componentes puros y en consecuencia la predicción del equilibrio en las mezclas. La propuesta de Soave para la función  $\alpha(T)$  se aplica en sistemas multicomponentes de mezclas de sustancias no polares, por ejemplo hidrocarburos normales. La expresión  $\alpha(T)$  sugerida por Soave [21] es la siguiente expresión empírica:

$$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \quad (\text{II-5})$$

$$\text{Donde } m = 0.480 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2.$$

Mathias (1983) [14] propuso la incorporación de un término adicional a la expresión original de Soave [21] (Tabla II-1), donde se incluye un parámetro de ajuste con lo que se logra mejorar la predicción de sustancias polares. Mathias mantiene en su modelo la dependencia del factor acéntrico propuesta por Soave [21]. Stryjek y Vera (1986a) [24] proponen una modificación semejante a la de Mathias [10] pero para la ecuación de Peng-Robinson [17]. En otros trabajos de estos últimos autores se desarrollaron expresiones para la dependencia de la función  $\alpha(T)$  en donde se desecha la dependencia del factor acéntrico substituyéndolo por un parámetro de ajuste. Soave (1980) [22] presentó una función  $\alpha(T)$

biparamétrica con la cual se obtiene una reproducción muy aceptable de datos experimentales de sustancias polares. Mathias y Copeman (1983) [15] propusieron una expresión donde se añaden dos términos a la forma original de Soave con tres parámetros de ajuste. Otros autores (Adachi y Lu, 1984 [1]; Stryjek y Vera, 1986b [25]; Yu y Lu, 1987 [28]; Melhem y col., 1989 [16]; Twu y col., 1991 [26]; Zabaloy y Vera, 1996 [29]; Barragán, Kleiman y Bazúa, 2001 [31]) han sugerido modelos para expresar la dependencia de la temperatura de la cantidad  $\alpha(T)$  en donde se encuentran dos, tres o más parámetros de ajuste. En general, la representación de la presión de vapor que arroja la ecuación de estado mejora conforme se utiliza un modelo de  $\alpha(T)$  con un mayor número de parámetros. Sin embargo, esto se observa hasta un máximo de tres, porque el nivel de correlación numérica impide prácticamente la incorporación de más de tres parámetros.

## II.2.2. Expresiones de $\alpha(T)$ para $T_R > 1$

La expresión  $\alpha(T)$  original de Soave [21] fue concebida para emplearse indistintamente en todo el intervalo de temperaturas, lo cual es una ventaja porque no produce discontinuidades en la transición del punto crítico. Por otro lado, esta expresión produce resultados aceptables en la región supercrítica. En el trabajo de Soave (1980) [22] la expresión propuesta para  $\alpha(T)$  en la región supercrítica, predice valores negativos a temperaturas relativamente altas. Lo anterior resulta físicamente incongruente, ya que este comportamiento provoca que la ecuación cúbica no converja al gas ideal en el límite de temperatura infinita. En términos generales, las expresiones para  $\alpha(T)$  que poseen tres parámetros ajustables y que reproducen exitosamente el equilibrio líquido-vapor no son necesariamente exitosas en la predicción de propiedades en la región supercrítica.

Para resolver esta dificultad algunos autores (Mathias, 1983 [14]; Harmens y Knapp [12], 1980; Mathias y Copeman [15], 1983; Stryjek y Vera, 1986a [24], 1986b; Yu y Lu, 1987 [28]; Androulakis y col., 1989 [8]) proponen el uso de una segunda expresión para temperaturas mayores a la crítica. Siguiendo las recomendaciones señaladas por Mathias (1983) [14] esta expresión debe cumplir con las siguientes características:

- I) Ser finita y positiva a cualquier temperatura
- II) Ser igual a la unidad en el punto crítico
- III) Debe converger a un valor finito cuando la temperatura tiende al infinito
- IV) Debe ser continua en primera derivada con respecto de la función  $\alpha(T)$  que se use a temperaturas subcríticas, para garantizar que las propiedades térmicas que calculadas sean continuas.
- V) Es deseable que este modelo no involucre parámetros de ajuste adicionales para que resulte práctico en simulación de procesos.

En consecuencia, la dependencia de la temperatura de la ecuación de estado debe contener dos intervalos, uno en la región subcrítica y otro en la supercrítica. Con base en los trabajos revisados, la forma supercrítica posee dos formas generales:

- La forma cuadrática:  $\alpha = \left[ I + \gamma \left( I - \sqrt{T_r} \right) \right]^2$  ,  $T_r > I$  (II-6)

- La forma exponencial:  $\alpha = e^{\beta \left( I - T_r^n \right)}$  (II-7)

La ecuación (II-6) es la misma ecuación (II-5) aplicada a la región supercrítica. Siguiendo la idea básica propuesta por Mathias (1983) [14] se propone en este trabajo una conexión entre cualquiera de las dos formas generales para  $T_r > I$ , ecuaciones (II-6) y (II-7) con cualquier modelo asociado a la región subcrítica. Esta conexión se efectúa siguiendo los siguientes criterios:

- Los modelos deben de coincidir en el punto crítico.
- La primera derivada de  $\alpha(T)$  con respecto de la temperatura debe ser continua en el punto crítico.
- Los parámetros asociados al modelo supercrítico deben ser calculados a partir de los parámetros ajustables del modelo subcrítico.

Aplicando estos criterios, los parámetros en el modelo supercrítico de  $\alpha(T)$  se calculan de la siguiente forma:

$$\text{Para la ecuación (II-6):} \quad \gamma = -\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T_r}\right)_{T_r=1} \quad (\text{II-8})$$

$$\text{Para la ecuación (II-7)} \quad \beta n = -\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T_r}\right)_{T_r=1} \quad (\text{II-9})$$

En donde las derivadas presentes en las ecuaciones (II-8) y (II-9) se calculan utilizando la expresión subcrítica de  $\alpha(T)$  incluyendo los parámetros de ajuste respectivos.

En este trabajo, fueron evaluadas tres opciones distintas para la forma exponencial. Atendiendo a los trabajos de Androulakis y col. (1989) [8] y Yu y Lu (1987) [28], el exponente  $n$  toma el valor de  $2/3$  ó  $1$ , respectivamente. En cada uno de estos dos casos, el parámetro  $\beta$  se calcula con la ecuación (II-9). Como tercera opción se evaluó la forma sugerida por Mathias (1983) [14]. En este caso los parámetros  $\beta$  y  $n$  se calcularon usando la siguiente relación:

$$\beta n = 2(n - 1) \quad (\text{II-10})$$

Combinando las ecuaciones (II-9) y (II-10), se calcula el exponente  $n$  :

$$n = 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T_r} \right)_{T_r=1} \quad (\text{II-11})$$

El parámetro  $\beta$  se obtiene con la ecuación (II-10). En la Tabla II-2 se presentan las ecuaciones para calcular los parámetros de las dos formas generales de  $\alpha(T)$  en la región supercrítica, en función del modelo de  $\alpha(T)$  usado en la región subcrítica presentado en la Tabla II-1, respectivamente.

### II.3. AJUSTE DE PARÁMETROS

Los parámetros de la función  $\alpha(T)$  son característicos para cada sustancia y para cada ecuación. Estos parámetros son empíricos y se obtienen mediante ajuste contra datos experimentales de presión de vapor de la sustancia de interés. En este trabajo se utilizaron las mismas bases de datos experimentales y el mismo algoritmo de reducción de parámetros para todos los modelos de  $\alpha(T)$ . Esto se efectuó para evitar el uso de parámetros reportados en la literatura y garantizar la comparación sobre la misma base.

Los datos experimentales de presión de vapor se tomaron de las recopilaciones de Ambrose y col. (1970 [2], 1974a [3], 1974b [4], 1975a [5], 1975b [6], 1976 [7]), Smith y Srivastava (1986) [20], Boublik y col. (1986) [11], Harvey y col. (1997) [13], Starling (1973) [23], Perry y Green (1984) [18], y Vargaftik (1975) [27]; como se presenta en la Tabla 3. Los valores de  $T_c$ ,  $p_c$  y  $\omega$  se tomaron de las recopilaciones hechas por Stryjek y Vera (1986a) [24] y Reid y col. (1988) [19]. Para el cálculo de la presión de vapor con EDEC se utilizó el algoritmo desarrollado por Barragán y Bazúa (1995) [9]. La función error que se minimizó para el ajuste de los parámetros de la función  $\alpha(T)$  es la siguiente:

$$\varepsilon = \sum_i^{np} \left[ \frac{P_i^{calc} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \right]^2 \quad (\text{II-12})$$

Donde  $P_i^{calc}$  y  $P_i^{exp}$  son la presión de vapor calculada y experimental, respectivamente. El subíndice  $i$  hace referencia a cada dato experimental. Los valores obtenidos para los parámetros de ajuste mediante el proceso de reducción de datos se presentan en la Tablas II-5A, II-5B y II-5C.

## II.4. PREDICCIÓN DE PROPIEDADES TÉRMICAS

### II.4.1. Cálculo de entalpías residuales a temperaturas supercríticas

Para evaluar la influencia de las generalizaciones propuestas, ecuaciones (II-6) y (II-7), en la capacidad predictiva de las EDEC en propiedades térmicas se utilizó a la entalpía residual y se comparó con datos de entalpía residual obtenidos de la literatura, (Tabla II-4). No se efectuó ningún ajuste de parámetros adicional. Hay que señalar que en los presentados en este trabajo se utilizó solamente la conexión en el punto crítico con el modelo de Androulakis y col. (1989) [8]. Sin embargo, es posible efectuar dicha conexión con cualquier otro modelo subcrítico, ya que los resultados obtenidos con otros modelos son similares y las conclusiones que se obtuvieron se consideran con carácter general.

### II.4.2. Presión de vapor

Los valores obtenidos para los parámetros correspondientes a cada modelo  $\alpha(T)$  con la ecuación de Peng-Robinson se presentan en la Tabla II-5. El error relativo promedio calculado para cada una de 53 sustancias con los diferentes modelos de  $\alpha(T)$  se presentan en la Tabla II-6. Se puede apreciar que el uso de parámetros de ajuste en  $\alpha(T)$  permite mejorar notablemente el desempeño de la EDEC, sobre todo en caso de sustancias polares. En una comparación global no es posible apreciar una ventaja significativa entre los modelos que poseen el mismo número de parámetros, (Tabla II-8). La predicción de presión de vapor de la EDEC mejora a medida que se utiliza una expresión de  $\alpha(T)$  con un número mayor de parámetros de ajuste. De acuerdo a lo anterior, el mejor desempeño lo presentan los modelos de  $\alpha(T)$  con tres parámetros. En las Figuras II-1 a II-3 se presenta el comportamiento de los modelos tripamétricos. En estas figuras se puede apreciar que el comportamiento de estos modelos con tres parámetros es muy semejante con la excepción del modelo de Stryjek y Vera. La ecuación de Stryjek y Vera (1986b) [25] es la única forma tripamétrica que incorpora al factor acéntrico en su estructura. La Figura II-2 muestra que el modelo Stryjek y Vera (1986b) [25] provoca un error alto en la predicción de presión de



vapor a la temperatura reducida de 0.7. Lo anterior se debe a la inconsistencia que presenta el factor acéntrico con respecto de los datos experimentales utilizados. En esta misma figura se muestra el desempeño del mismo modelo pero modificando el valor del factor acéntrico de modo que sea consistente con los datos experimentales. Este cambio provoca que el modelo Stryjek y Vera (1986b) [25] sea el modelo que presenta el mejor desempeño de los modelos triparamétricos. El modelo con el factor acéntrico no es recomendable pues impone una restricción de congruencia entre el factor acéntrico y los datos experimentales con los que se ajustan los parámetros restantes. Por esta razón es recomendable el uso de un modelo triparamétrico flexible para la función  $\alpha(T)$ .

#### II.4.3. Entalpías residuales de vapor supercalentado

La comparación de la predicción de la entalpía residual en temperaturas supercríticas se presenta en la Tabla 7. Para describir mejor la comparación los datos se han dividido en tres intervalos de temperatura. El intervalo menor comprende de la temperatura crítica hasta la temperatura reducida de dos. El intervalo intermedio es  $2 < T_r < 4$ . El intervalo alto comprende a todas las temperaturas reducidas mayores que cuatro.

En general, los resultados obtenidos indican que los dos modelos generalizados predicen satisfactoriamente el comportamiento de la entalpía residual en la región supercrítica. Sin embargo, de acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 7, el mejor comportamiento se tiene cuando se utiliza la forma exponencial con un valor de  $n=2/3$ . En contraste, el peor comportamiento se tiene para la misma forma exponencial con un valor de  $n$  calculado por el procedimiento de Mathias. La forma exponencial con un valor de  $n=1$  arroja los mejores resultados en el intervalo más alto de temperatura. La forma cuadrática es un modelo confiable y se recomienda en los intervalos menor y medio de temperatura (de 1 a 4), pero presenta el peor desempeño en el intervalo mayor de temperatura (arriba de 4). Este comportamiento es probablemente una consecuencia de la estructura matemática de la ecuación (6), esto es, la función alfa es una función decreciente a partir del crítico y alcanza el cero a temperatura reducida dada y a temperaturas más altas presenta un comportamiento creciente hasta infinito. Por otro lado, la función exponencial

dada por la ecuación (7) es una función suave en el intervalo comprendido desde la temperatura crítica hasta temperatura infinita. Con base en lo anterior se recomienda el uso de la forma exponencial para temperaturas supercríticas con un valor de  $n=2/3$ , que fue el valor sugerido por Androulakis y col. (1989) [8] para su modelo subcrítico, de manera conjunta con el procedimiento propuesto con la ecuación (7) que se presenta en la Tabla 2. Las Figuras 4 a 7 ilustran el comportamiento descrito anteriormente en el dominio de los tres intervalos de temperatura propuestos.

## II.5. CONCLUSIONES PARTICULARES

Como consecuencia del desarrollo de las capacidades de cómputo con las que se cuenta en la actualidad, ya no puede considerarse como un criterio de comparación el tiempo de cómputo consumido como consecuencia de usar un modelo no paramétrico y uno multiparamétrico. Por lo que no se pueden descartar por este tipo de argumentos a los modelos de dos o tres parámetros. Los modelos que se construyen con funciones específicas para cada intervalo de temperatura son más eficientes que aquellos que utilizan una sola función en todo el intervalo. Después de un análisis global de resultados, se obtienen las siguientes conclusiones generales:

- Para temperaturas por debajo del punto crítico los modelos para  $\alpha(T)$  con tres parámetros son los que mejor representan el comportamiento del equilibrio de una gran variedad de sustancias. Aparentemente, estos modelos tienen una gran flexibilidad para reproducir los datos experimentales.
- De los modelos triparamétricos, el propuesto por Stryjek y Vera (1986b) [25] es el menos recomendable. Los otros modelos triparamétricos son prácticamente equivalentes en su desempeño.
- Los modelos de  $\alpha(T)$  disponibles hasta el momento satisfacen las necesidades de predicción de propiedades de las sustancias puras, incluso las polares dentro del contexto de la simulación de procesos. Por lo anterior no existen incentivos

teóricos para dedicar esfuerzos en desarrollar nuevos modelos para la función  $\alpha(T)$ .

- Los modelos propuestos por Melhem y col. (1989) [16] y Stryjek y Vera (1986a) [24] son una buena opción si se desea una expresión que involucre el mínimo de parámetros.
- Las dos generalizaciones propuestas, la exponencial y la cuadrática, se recomiendan como una opción confiable y exitosa para la predicción de propiedades térmicas en temperaturas mayores a la crítica. Los mejores resultados se obtienen para la forma exponencial con un valor de  $n=2/3$ . El procedimiento establecido a partir de la ecuación (7) que se presenta en la Tabla 2, donde no se incorporan parámetros adicionales, es una alternativa recomendable para extrapolar al modelo de  $\alpha(T)$  a temperaturas supercríticas.

**TABLA II-1.** Algunas expresiones propuestas para la función  $\alpha(T)$  en temperaturas subcríticas

Modelo	$\alpha(T)$ para $T_r < 1$	Parámetros	EDEC
1. Soave (1972) [21]	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - \sqrt{T_r})$ $m = 0.48508 + 1.55171w - 0.15613w^2$	Ninguno	SRK
2. Peng y Robinson (1976) [17]	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - \sqrt{T_r})$ $m = 0.378893 + 1.4897153w - 0.17131848w^2 + 0.0196554w^3$	Ninguno	PR
3. Mathias (1983) [14]	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - T_r^{0.5}) - A(1 - T_r)(0.7 - T_r)$ $m = 0.48508 + 1.55191w - 0.15613w^2$	A	SRK
4. Stryjek y Vera (1986a) [24]	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - T_r^{0.5}) - A(1 - T_r)(0.7 - T_r)$ $m = 0.378893 + 1.4897153w - 0.17131848w^2 + 0.0196554w^3$	A	PR
5. Soave (1980) [22]	$\alpha = 1 + (1 - T_r) \left( A + \frac{B}{T_r} \right)$	A, B	SRK, PR
6. Melhem y col. (1989) [16]	$\ln \alpha = A(1 - T_r) + B(1 - \sqrt{T_r})^2$	A, B	SRK, PR
7. Androulakis y col. (1989) [8]	$\alpha = 1 + A(1 - T_r^{2/3}) + B(1 - T_r^{2/3})^2 + C(1 - T_r^{2/3})^3$	A, B, C	SRK, PR
8. Mathias y Copeman (1983) [15]	$\alpha^{1/2} = 1 + A(1 - \sqrt{T_r}) + B(1 - \sqrt{T_r})^2 + C(1 - \sqrt{T_r})^3$	A, B, C	SRK, PR
9. Yu y Lu (1987) [28]	$\log_{10} \alpha = (A + BT_r + CT_r^2)(1 - T_r)$	A, B, C	SRK, PR
10. Stryjek y Vera (1986b) [25]	$\alpha^{1/2} = 1 + k(1 - \sqrt{T_r})$ $k = m + \left[ A + B(C - T_r)(1 - \sqrt{T_r}) \right] \left[ (1 + \sqrt{T_r})(0.7 - T_r) \right]$ $m = 0.378893 + 1.4897153w - 0.17131848w^2 + 0.0196554w^3$	A, B, C	PR
11. Zabaloy y Vera (1998) [30]	$\alpha = 1 + AT_r \ln T_r + B(1 - T_r) + C(1 - T_r^2)$	A, B, C	PR
12. Barragán-Kleiman-Bazúa (2001) [31]	$\alpha = 1 + A(1 - T_r) + B(1 - T_r^2) + C(1 - T_r^3)$	A, B, C	SRK, PR

**TABLA II-2.** Constantes para la función  $\alpha(T)$  en temperaturas supercríticas

Modelo usado en temperaturas subcríticas	Forma Cuadrática Ecuación (II-6)	Forma Exponencial, ecuación (II-7)		
		$n = 2/3$ $\beta =$	$n = 1$ $\beta =$	Mathias, $[\beta = 2(n-1)/n]$ $n =$
1. Soave (1972) [21]	$\gamma = m$	$3/2 m$	$m$	$1 + 1/2 m$
2. Peng y Robinson (1976) [17]	$m$	$3/2 m$	$m$	$1 + 1/2 m$
3. Mathias (1983) [14]	$m + 0.6 A$	$3/2 (m + 0.6 A)$	$m + 0.6 A$	$1 + 1/2 (m + 0.6 A)$
4. Stryjek y Vera (1986a) [24]	$m + 0.6 A$	$3/2 (m + 0.6 A)$	$m + 0.6 A$	$1 + 1/2 (m + 0.6 A)$
5. Soave (1980) [22]	$A + B$	$3/2 (A + B)$	$A + B$	$1 + 1/2 (A + B)$
6. Melhem y col. (1989) [16]	$A$	$3/2 A$	$A$	$1 + 1/2 A$
7. Androulakis y col. (1989) [8]	$2/3 A$	$A$	$2/3 A$	$1 + 1/3 A$
8. Mathias y Copeman (1983) [15]	$A$	$3/2 A$	$A$	$1 + 1/2 A$
9. Yu y Lu (1987) [28]	$(A + B + C) \ln 10$	$3/2 (A + B + C) \ln 10$	$(A + B + C) \ln 10$	$1 + 1/2 (A + B + C) \ln 10$
10. Stryjek y Vera (1986b) [25]	$m - 0.6A$	$3/2 (m - 0.6 A)$	$m - 0.6 A$	$1 + 1/2 (m - 0.6 A)$
11. Zabaloy y Vera (1998) [30]	$B + 2C - A$	$3/2 (B + 2C - A)$	$B + 2C - A$	$1 + 1/2 (B + 2C - A)$
12. Barragán-Kleiman-Bazúa (2001)[31]	$A + 2B - 3C$	$3/2 (A + 2B - 3C)$	$A + 2B - 3C$	$1 + 1/2 (A + 2B - 3C)$

**TABLA II-3.** Propiedades críticas y datos experimentales de presión de vapor usados para el ajuste de parámetros en los modelos de  $\alpha(T)$ 

Substancia [Reg. CAS]	NP	$T_c$ [K]	$P_c$ [kPa]	$\Omega$	Intervalo de T [K]	Referencia
METANOL [67-56-1]	43	512.58	8095.79	0.56533	288-503	1,2,3
ETANOL [64-17-5]	47	513.92	6148.00	0.64439	292-511	1,3
1-PROPANOL [71-23-8]	19	536.71	5169.55	0.62013	333-378	1
2-PROPANOL [67-63-0]	17	508.40	4764.25	0.66372	325-362	1
1-BUTANOL [71-36-3]	18	562.98	4412.66	0.59022	352-399	1
2-BUTANOL [78-92-2]	17	535.95	4248.52	0.58254	341-380	1
2-METIL-1-PROPANOL [78-83-1]	18	547.73	4295.12	0.59005	343-389	1
2-METIL-2-PROPANOL [75-65-0]	16	506.15	3971.90	0.61365	330-363	1
1-PENTANOL [30899-19-5]	35	588.15	3909.00	0.57839	348-514	1
1-HEXANOL [111-27-3]	14	591.23	3468.15	0.77526	332-428	4,8
1-OCTANOL [111-87-5]	45	652.50	2860.00	0.59440	328-545	2,3
ACETONA [67-64-1]	45	508.10	4696.00	0.30667	259-506	5,6
2-PENTANONA [107-87-9]	17	561.08	3694.00	0.34719	336-385	6
3-PENTANONA [96-22-0]	18	561.46	3729.00	0.34377	330-384	6
3-METIL-2-BUTANONA [563-80-4]	19	555.00	3790.00	0.31314	329-377	6
2-HEXANONA [591-78-6]	30	587.00	3320.00	0.39385	308-428	6
3-HEXANONA [589-38-8]	18	582.82	3319.00	0.37931	349-407	6
3,3-DIMETIL-2-BUTANONA [75-97-8]	34	567.00	3470.00	0.32293	289-405	6
2-HEPTANONA [110-43-0]	30	611.50	2990.00	0.42536	328-452	6
5-NONANONA [502-56-7]	28	640.00	2329.00	0.51374	358-485	6
METIL-n-PROPIL-ETER [557-17-5]	22	476.25	3801.00	0.27215	256-333	7
METIL-ISOPROPIL-ETER [598-53-8]	20	464.48	3762.00	0.26600	250-325	7
METIL-n-BUTIL-ETER [628-28-4]	29	512.78	3371.00	0.31672	266-367	7
METIL-t-BUTIL-ETER [1634-04-4]	16	497.10	3430.00	0.26746	288-351	7
ETIL-n-PROPIL-ETER [628-32-0]	29	500.23	3370.00	0.33612	261-359	7
Di-(n-PROPIL)-ETER [111-43-3]	25	530.60	3028.00	0.37070	293-388	7
Di-(ISOPROPIL)-ETER [108-20-3]	20	500.32	2832.00	0.33168	285-365	7
METIL-FENIL-ETER [100-66-3]	17	645.60	4250.00	0.34817	383-437	7
ETILENO [74-85-1]	28	282.40	5040.00	0.08900	133-277	12
ACETILENO [74-86-2]	14	308.65	6240.00	0.19000	192-308	10
PROPILENO [115-07-1]	50	364.90	4600.00	0.14400	133-363	10
METANO [74-82-8]	29	190.55	4595.00	0.01045	112-189	12
ETANO [74-84-0]	36	305.43	4879.76	0.09781	143-316	12
PROPANO [74-98-6]	30	370.02	4261.00	0.15140	186-369	4,8
BUTANO [106-97-8]	29	425.18	3797.00	0.20000	236-418	4,8
ISOBUTANO [75-28-5]	27	408.20	3650.00	0.18300	153-403	10
PENTANO [109-66-0]	28	469.81	3375.00	0.25060	262-461	4,8
HEXANO [110-54-3]	32	507.68	3040.00	0.30180	274-507	4,8
BENCENO [71-43-2]	45	562.20	4890.00	0.21200	280-560	10
FREÓN 12 [75-71-8]	30	385.00	4140.00	0.20400	203-383	10
FREÓN 13 [75-72-9]	30	302.00	3870.00	0.19800	163-299	10
FREÓN 21 [75-43-4]	27	451.60	5180.00	0.21000	253-449	10
OCTAFLUORO CICLOBUTANO [115-25-3]	50	388.50	2780.00	0.35600	241-388	10
AGUA [7732-18-5]	38	647.3	2208.98	0.34400	278-643	9
HIDROGENO [1333-74-0]	20	33.00	12.90	-0.21600	13.9-32	11, 10
NITROGENO [7727-37-9]	23	126.20	3390.00	0.03900	88-100	12

1. Ambrose y Sparke (1970) [2]    2. Ambrose y col. (1974b) [4]    3. Ambrose y col. (1975a) [5]    4. Smith y Srivastava (1986) [20]  
5. Ambrose y col. (1974a) [3]    6. Ambrose y col. (1975b) [6]    7. Ambrose y col. (1976) [7]    8. Boublik y col. (1986) [11]  
9. Harvey y col. (1997) [13]    10. Vargaftik (1975) [27]    11. Perry y col. (1984) [18]    12. Starling (1973) [23]

**TABLA II-3.** Propiedades críticas y datos experimentales de presión de vapor usados para el ajuste de parámetros en los modelos de  $\alpha(T)$  (Continuación)

Substancia [Reg. CAS]	NP	$T_c$ [K]	$P_c$ [kPa]	$\Omega$	Intervalo de T [K]	Referencia
OXIGENO [7782-44-7]	36	154.60	5040.00	0.02500	55-151	10
DIÓXIDO DE CARBONO [124-38-9]	15	304.10	7380.00	0.23900	216-300	11, 10
MONÓXIDO DE CARBONO [630-08-0]	25	132.90	3500.00	0.06600	68-130	11, 10
SULFURO DE HIDROGENO [7783-06-4]	29	373.20	8940.00	0.08100	210-366	12
NEON [7440-01-9]	13	44.40	2760.00	-0.00290	24.6-42	11, 10
ARGON [7440-37-1]	14	150.80	4870.00	0.00100	83-145	10
XENON [7440-63-3]	13	289.70	5840.00	0.00800	161-280	10
1. Ambrose y Sparke (1970) [2]    2. Ambrose y col. (1974b) [4]    3. Ambrose y col. (1975a) [6]    4. Smith y Srivastava (1986) [20]						
5. Ambrose y col. (1974a) [3]    6. Ambrose y col. (1975b) [5]    7. Ambrose y col. (1976) [7]    8. Boublik y col. (1986) [11]						
9. Harvey y col. (1997) [13]    10. Vargaftik (1975) [27]    11. Perry y col. (1984) [18]    12. Starling (1973) [23]						

**TABLA II-4.** Datos experimentales de entalpía residual de vapor sobrecalentado usados para evaluar la predicción de  $\alpha(T)$

Compuesto [Reg. CAS]	NP	Isoterma [K]	Intervalo P [kPa]	Ref.	Compuesto [Reg. CAS]	NP	Isoterma [K]	Intervalo P [kPa]	Ref.		
Etanol [64-17-5]	17	623.15	100-35 000	3	Hidrógeno [1333-74-0]	14	400.00	10-100 000	4		
Etileno [74-85-1]	13	199.82	7-55 157	2		14	500.00	10-100 000	4		
	13	310.93	7-55 157	2		14	600.00	10-100 000	4		
	13	366.48	7-55 157	2		14	700.00	10-100 000	4		
	13	422.04	7-55 157	2		14	800.00	10-100 000	4		
	13	477.59	7-55 157	2		14	1000.00	10-100 000	4		
	13	533.15	7-55 157	2	Nitrógeno [7727-37-9]	13	144.26	7-55 157	2		
	13	298.15	100-250 000	3		13	199.82	7-55 157	2		
	13	348.15	100-250 000	3		13	310.93	7-55 157	2		
	13	373.15	100-250 000	3		13	366.48	7-55 157	2		
	13	398.15	100-250 000	3		13	422.04	7-55 157	2		
	13	423.15	100-250 000	3		13	477.59	7-55 157	2		
Acetileno [74-86-2]	20	310.00	10-10 000	3		13	522.04	7-55 157	2		
	20	320.00	10-10 000	3	Oxígeno [7782-44-7]	26	160.00	100-70 000	4		
Propileno [115-07-1]	14	373.15	100-200 000	3		29	200.00	100-100 000	4		
	14	398.15	100-250 000	3		29	300.00	100-100 000	4		
	14	423.15	100-250 000	3		29	350.00	100-100 000	4		
Metano [74-82-8]	13	199.82	7-55 157	2		29	400.00	100-100 000	4		
	13	255.37	7-55 157	2		29	450.00	100-100 000	4		
	13	310.93	7-55 157	2		29	500.00	100-100 000	4		
	13	366.48	7-55 157	2		29	600.00	100-100 000	4		
	13	422.04	7-55 157	2		29	700.00	100-100 000	4		
	13	477.59	7-55 157	2		29	800.00	100-100 000	4		
	13	533.15	7-55 157	2		29	900.00	100-100 000	4		
	42	600.00	20-100 000	3		29	1000.00	100-100 000	4		
	42	700.00	20-100 000	3	CO <sub>2</sub> [124-38-9]	12	350.00	100-20 000	4		
	42	800.00	20-100 000	3		14	400.00	100-40 000	4		
	42	900.00	20-100 000	3		15	500.00	100-50 000	4		
	42	1000.00	20-100 000	3		15	600.00	100-50 000	4		
Etano [74-84-0]	13	310.93	7-55 157	2		15	700.00	100-50 000	4		
	13	366.48	7-55 157	2		15	800.00	100-50 000	4		
	13	422.04	7-55 157	2		15	900.00	100-50 000	4		
	13	477.59	7-55 157	2		15	1000.00	100-50 000	4		
	13	533.15	7-55 157	2		32	1100.00	100-60 000	3		
	13	600.00	101-50 000	3		32	1300.00	100-60 000	3		
	13	700.00	101-50 000	3		32	1500.00	100-60 000	3		
Propano [74-98-6]	32	380.00	10-60 000	3		32	1700.00	100-60 000	3		
	32	400.00	10-60 000	3		32	1800.00	100-60 000	3		
	32	460.00	10-60 000	3	CO [630-08-0]	15	143.15	10-20 000	3		
	32	480.00	10-60 000	3		23	203.15	10-100 000	3		
	32	500.00	10-60 000	3		23	273.15	10-100 000	3		
	27	600.00	10-25 000	3		23	323.15	10-100 000	3		
1. Harvey y col. (1997) [13]					3. Vargaftik (1975) [27]					4. Perry y col. (1984) [18]	
2. Starling (1973) [23]											

**TABLA II-4.** Datos experimentales de entalpía residual de vapor sobrecalentado usados para evaluar la predicción de  $\alpha(T)$  (Continuación).

Compuesto [Reg. CAS]	NP	Isoterma [K]	Intervalo P [kPa]	Ref.	Compuesto [Reg. CAS]	NP	Isoterma [K]	Intervalo P [kPa]	Ref.
Isobutano [75-28-5]	18	448.15	100-7 000	3	CO [630-08-0]	23	423.15	10-100 000	3
	23	473.15	100-9 500	3		23	473.15	10-100 000	3
	26	498.15	100-12 000	3		23	573.15	10-100 000	3
	28	523.15	100-14 000	3		23	673.15	10-100 000	3
	30	548.15	100-16 000	3		H <sub>2</sub> S [7783-06-4]	25	377.59	7-55 157
Benceno [71-43-2]	18	575.00	100-50 000	3	25		422.04	7-55 157	2
	18	600.00	100-50 000	3	25		455.37	7-55 157	2
Freón 12 [75-71-8]	17	413.15	20-8 000	3	25		488.71	7-55 157	2
	18	453.15	20-10 000	3	25		522.04	7-55 157	2
	18	473.15	20-10 000	3	25	566.48	7-55 157	2	
	18	513.15	20-10 000	3	25	588.71	7-55 157	2	
	18	553.15	20-10 000	3	Neón [7440-01-9]	12	100.00	100-100 000	4
18	573.15	20-10 000	3	12		200.00	100-100 000	4	
Freón 13 [75-72-9]	18	343.15	20-10 000	3		12	300.00	100-100 000	4
	18	363.15	20-10 000	3		12	400.00	100-100 000	4
	18	393.15	20-10 000	3		12	500.00	100-100 000	4
	18	433.15	20-10 000	3	12	600.00	100-100 000	4	
	18	453.15	20-10 000	3	12	700.00	100-100 000	4	
	18	493.15	20-10 000	3	12	800.00	100-100 000	4	
	18	513.15	20-10 000	3	12	900.00	100-100 000	4	
	18	553.15	20-10 000	3	12	1000.00	100-100 000	4	
	18	573.15	20-10 000	3	Argón [7440-37-1]	27	200.00	100-80 000	4
	Freón 21 [75-43-4]	12	453.15	100-20 000		3	29	230.00	100-100 000
12		463.15	100-20 000	3		29	260.00	100-100 000	4
12		473.15	100-20 000	3		29	290.00	100-100 000	4
C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> [115-25-3]	15	473.15	50-10 000	3		29	320.00	100-100 000	4
	15	523.15	50-10 000	3	29	375.00	100-100 000	4	
	15	573.15	50-10 000	3	29	450.00	100-100 000	4	
	15	623.15	50-10 000	3	29	550.00	100-100 000	4	
	15	653.15	50-10 000	3	29	650.00	100-100 000	4	
Agua [7732-18-5]	15	663.15	50-10 000	3	29	800.00	100-100 000	4	
	14	773.15	100-11 400	1	29	1000.00	100-100 000	4	
	22	923.15	100-60 000	1	29	1300.00	100-100 000	4	
	22	1073.15	100-60 000	1	Xenón [7440-63-3]	23	290.00	100-100 000	4
	22	1273.15	100-60 000	1		23	330.00	100-100 000	4
22	1423.15	100-60 000	1	23		350.00	100-100 000	4	
Hidrógeno [1333-74-0]	14	40.00	10-100 000	4		23	450.00	100-100 000	4
	14	50.00	10-100 000	4		23	600.00	100-100 000	4
	14	60.00	10-100 000	4	23	700.00	100-100 000	4	
	14	80.00	10-100 000	4	23	800.00	100-100 000	4	
	14	100.00	10-100 000	4	23	900.00	100-100 000	4	
	14	150.00	10-100 000	4	23	1000.00	100-100 000	4	
	14	200.00	10-100 000	4	23	1100.00	100-100 000	4	
	14	300.00	10-100 000	4	23	1200.00	100-100 000	4	
					23	1300.00	100-100 000	4	

1. Harvey y col. (1997) [13]

2. Starling (1973) [23]

3. Vargaftik (1975) [27]

4. Perry y col. (1984) [18]



**TABLA II-5A.** Parámetros ajustados para la ecuación de estado de Peng-Robinson con diferentes modelos de alfa

SUBSTANCIA	Stryjek y Vera [24]	Soave (1980) [22]		Melhem y col. (1989) [16]		Androulakis y col. (1989) [8]			Mathias y Copeman (1983) [15]			
		A	B	A	B	A	B	C	A	B	C	
[Registro CAS]												
Metanol [67-56-1]	0.161405	1.029440	0.252520	1.215046	-0.558623	1.816624	1.006324	-1.158784	1.215704	-0.153969	-0.793592	
Etanol [64-17-5]	0.025821	0.876106	0.454192	1.260598	-0.030799	1.796568	2.162690	-1.898330	1.208644	0.737714	-2.110861	
1-propanol [71-23-8]	-0.212973	0.526250	0.675794	1.152241	0.901035	1.492335	3.494874	-2.683390	1.030611	1.850668	-3.405215	
2-propanol [67-63-0]	-0.233700	0.471205	0.764521	1.191214	1.020086	1.530892	3.904370	-3.153398	1.058237	2.125455	-4.029123	
1-butanol [71-36-3]	-0.334278	0.287620	0.805794	1.060740	1.519177	1.404755	3.194875	-0.955503	0.955406	1.935027	-2.594803	
2-butanol [78-92-2]	-0.377203	0.207992	0.852416	1.033976	1.718978	1.162117	5.020904	-4.574556	0.823766	3.210967	-5.844186	
2-metil-1-propanol [78-83-1]	-0.371951	0.225345	0.849144	1.045876	1.684198	1.377629	3.289958	-0.804096	0.935972	2.062451	-2.651141	
2-metil-2-propanol [75-65-0]	-0.431187	0.105827	0.960379	1.046947	1.982264	1.428413	3.086907	0.303018	0.959305	2.017066	-2.085360	
1-pentanol [30899-19-5]	-0.346822	0.233902	0.827923	1.038192	1.617384	1.602874	1.188056	3.465166	1.052063	0.646444	1.097370	
1-hexanol [111-27-3]	-0.004548	0.901195	0.590036	1.387727	0.142558	2.401083	-0.701244	4.948626	1.536468	-1.116022	3.019508	
1-octanol [111-87-5]	-0.381672	0.330908	0.782399	1.064021	1.545514	1.834987	-0.251521	6.004269	1.161632	-0.147623	2.738189	
Acetona [67-64-1]	0.009331	0.650653	0.212822	0.817312	0.234486	1.282928	0.156396	0.803078	0.848712	-0.254063	0.516429	
2-pentanona [107-87-9]	-0.016613	0.619190	0.282606	0.859847	0.350243	1.343765	0.280784	1.028780	0.886788	-0.155969	0.555149	
3-pentanona [96-22-0]	-0.035345	0.596257	0.294877	0.848388	0.429548	1.310098	0.437837	0.850657	0.866113	-0.023794	0.342120	
3-metil-2-butanona [563-80-4]	-0.040972	0.563444	0.281250	0.805327	0.460891	1.254883	0.317820	1.004828	0.827727	-0.068543	0.482960	
2-hexanona [591-78-6]	-0.009629	0.695635	0.285363	0.922702	0.312468	1.477906	0.108600	1.380791	0.969053	-0.306870	0.794810	
3-hexanona [589-38-8]	-0.022972	0.634859	0.310073	0.901201	0.357737	1.411926	0.295164	1.182233	0.931158	-0.172075	0.644375	
3,3-dimetil-2-butanona [75-97-8]	-0.039719	0.602585	0.266027	0.815921	0.467668	1.295502	0.198263	1.178725	0.849523	-0.136953	0.575836	
2-heptanona [110-43-0]	-0.027106	0.692679	0.325134	0.959315	0.359432	1.527368	0.218603	1.460885	1.002920	-0.252378	0.795871	
5-nonanona [502-56-7]	-0.025007	0.770561	0.378224	1.085524	0.220265	1.734613	0.206669	1.776377	1.139322	-0.389301	1.064137	
Metil-n-propil-éter [557-17-5]	-0.021432	0.562609	0.231817	0.752163	0.418533	1.208258	0.008198	1.259341	0.791883	-0.247754	0.759093	
Metil-isopropil-éter [598-53-8]	-0.041103	0.541265	0.240626	0.740486	0.472985	1.129698	0.458186	0.546284	0.747981	0.072274	0.116963	
Metil-n-butil-éter [628-28-4]	-0.016216	0.630095	0.240163	0.819335	0.351960	1.318751	0.011434	1.278178	0.863917	-0.297025	0.765457	
Metil-t-butil-éter [1634-04-4]	-0.051151	0.517576	0.258811	0.741785	0.493964	1.071846	0.925245	-0.282197	0.718573	0.382940	-0.597207	
Etil-n-propil-éter [628-32-0]	0.016602	0.670861	0.232185	0.850317	0.260796	1.405669	-0.281623	1.696817	0.915604	-0.524944	1.153253	
Di-(n-propil)-éter [111-43-3]	0.032059	0.705467	0.248504	0.903628	0.177011	1.479816	-0.259875	1.761066	0.966876	-0.571404	1.251604	
Di-(isopropil)-éter [108-20-3]	-0.037223	0.585443	0.287472	0.832422	0.431920	1.313454	0.194357	1.274162	0.864564	-0.177057	0.718772	
Metil-fenil-éter [100-66-3]	-0.015854	0.620011	0.283025	0.859123	0.366094	1.361008	0.155970	1.282856	0.894960	-0.229961	0.747530	
Etileno [74-85-1]	-0.025312	0.385503	0.134694	0.496010	0.409141	0.827273	-0.312157	1.270334	0.540790	-0.343965	0.929299	
Acetileno [74-86-2]	0.065057	0.582151	0.121438	0.689041	-0.073620	1.205086	-1.743027	4.928940	0.790714	-1.652715	4.840660	
Propileno [115-07-1]	-0.040066	0.452989	0.154994	0.565663	0.490069	0.903102	0.052261	0.818664	0.592392	-0.093313	0.412966	
Metano [74-82-8]	0.018136	0.324198	0.081658	0.398200	0.187682	0.654298	-0.450008	1.384846	0.432576	-0.478224	1.328620	

**TABLA II-5A.** Parámetros ajustados para la ecuación de estado de Peng-Robinson con diferentes modelos de alfa (*Continuación*).

SUBSTANCIA [Registro CAS]	Stryjek y Vera [24] (1986a)	Soave (1980) [22]		Melhem y col. (1989) [16]		Androulakis y col. (1989) [8]			Mathias y Copeman (1983) [15]		
		A	B	A	B	A	B	C	A	B	C
Etano [74-84-0]	-0.020401	0.412143	0.127203	0.509283	0.394001	0.791785	0.1119636	0.487000	0.522800	-0.045407	0.229095
Propano [74-98-6]	-0.045141	0.411909	0.190061	0.576772	0.511481	0.910562	0.062978	0.985173	0.599908	-0.105424	0.583525
Butano [106-97-8]	-0.020735	0.482151	0.201010	0.661542	0.363435	1.064829	-0.234738	1.622550	0.702394	-0.418049	1.287094
Isobutano [75-28-5]	-0.061559	0.476096	0.184586	0.607387	0.597913	1.116353	-0.773582	2.249782	0.722488	-0.702736	1.609659
Pentano [109-66-0]	-0.021313	0.535369	0.225660	0.735751	0.331036	1.165380	-0.062748	1.393472	0.770255	-0.344089	1.048170
Hexano [110-54-3]	-0.019450	0.597177	0.244991	0.809429	0.294126	1.333910	-0.475737	2.340906	0.875588	-0.683239	1.850623
Benceno [71-43-2]	-0.041396	0.459660	0.226221	0.658353	0.524112	1.017147	0.268060	0.821266	0.672271	-0.001939	0.373059
Freón 12 [75-71-8]	0.073981	0.431483	0.207762	0.617671	0.484405	0.984624	-0.072366	1.366143	0.649471	-0.247364	0.970374
Freón 13 [75-72-9]	0.100189	0.447011	0.192875	0.618115	0.419096	0.959827	0.134870	0.806553	0.635967	-0.111959	0.510302
Freón 21 [75-43-4]	-0.030781	0.440994	0.236643	0.656412	0.510993	1.035863	0.030261	1.361861	0.684503	-0.196936	0.940976
C <sub>4</sub> f <sub>8</sub> [115-25-3]	-0.046117	0.533492	0.350204	0.858663	0.483584	1.337073	0.273727	1.575254	0.885947	-0.175417	1.051180
Agua [7732-18-5]	0.066378	0.781143	0.167066	0.880014	0.056784	1.389263	0.130193	0.535380	0.919393	-0.355014	0.387360
Hidrogeno [1333-74-0]	0.099504	0.160537	-0.068168	0.111628	-0.523529	0.184825	-0.438922	0.044770	0.122216	-0.404487	0.166008
Nitrógeno [7727-37-9]	-0.025172	0.266044	0.159857	0.421374	0.439631	0.629721	0.321702	0.043005	0.419385	0.136306	-0.151720
Oxígeno [7782-44-7]	-0.004779	0.359290	0.076888	0.404616	0.322212	0.624461	0.099747	0.263993	0.411616	-0.011165	0.082624
Dióxido carbono [124-38-9]	-0.131062	0.446921	0.254785	0.693070	0.354908	1.098233	-0.385044	3.087413	0.728385	-0.604211	2.920091
Monóxido carbono [630-08-0]	0.046205	0.314430	0.136280	0.433820	0.455900	0.693659	-0.060210	0.888748	0.457265	-0.142845	0.624597
Sulfuro de hidrogeno [7783-06-4]	-0.150489	0.358066	0.169424	0.512749	0.453174	0.715009	0.876303	-0.962102	0.476675	0.548548	-1.264194
Neón [7440-01-9]	0.032940	0.421181	-0.015882	0.401615	-0.275886	0.788256	-1.827722	3.344453	0.511979	-1.556822	3.373216
Argón [7440-37-1]	0.019455	0.288857	0.090508	0.369895	0.281623	0.593629	-0.193888	0.851650	0.392724	-0.250485	0.738920
Xenón [7440-63-3]	0.017379	0.306565	0.088267	0.385074	0.254061	0.617118	-0.204142	0.841271	0.408371	-0.268559	0.739309

**TABLA II-5B.** Parámetros ajustados para la ecuación de estado de Peng-Robinson con diferentes modelos de alfa

SUBSTANCIA [Registro CAS]	Yu y Lu (1987) [28]			Stryjek y Vera (1986b) [25]			Zabaloy y Vera (1998) [30]		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Metanol [67-56-1]	0.417844	0.165154	-0.055787	-0.087282	-0.599141	1.164205	-0.553199	2.501088	-0.921405
Etanol [64-17-5]	0.446715	0.296667	-0.219360	0.049550	-2.078261	0.764891	-0.818366	3.508246	-1.564182
1-propanol [71-23-8]	0.458125	0.396832	-0.410414	0.857866	6.722234	0.160119	-1.075409	4.413255	-2.246218
2-propanol [67-63-0]	0.446791	0.500091	-0.490138	0.382376	-1.116589	1.351045	-1.532191	4.812178	-2.661273
1-butanol [71-36-3]	0.562789	0.140551	-0.289918	0.192789	-3.568071	0.441466	1.705408	4.068121	-0.712413
2-butanol [78-92-2]	0.365571	0.744948	-0.758863	0.142214	-4.219879	0.348251	-3.159852	5.474871	-3.929308
2-metil-1-propanol [78-83-1]	0.577042	0.125427	-0.297499	0.069516	-6.322995	0.400732	2.054175	4.128136	-0.577068
2-metil-2-propanol [75-65-0]	0.649225	-0.017750	-0.215306	0.137215	-6.325512	0.412382	3.851540	3.994388	0.405330
1-pentanol [30899-19-5]	0.805053	-0.585010	0.239747	0.034770	-4.974627	0.303379	7.798149	2.467683	3.199878
1-hexanol [111-27-3]	0.842575	-0.718837	0.551437	-1.196617	-10.8224	0.111873	9.006338	1.489729	4.559499
1-octanol [111-87-5]	0.908317	-0.920615	0.527054	-0.173310	-2.643430	-0.260419	11.118482	1.387544	5.477785
Acetona [67-64-1]	0.444143	-0.211105	0.138537	-0.075451	-0.398216	-0.091073	2.007403	1.270451	0.796407
2-pentanona [107-87-9]	0.491019	-0.255814	0.153690	-0.093682	-0.861436	0.014639	2.546830	1.432859	1.005331
3-pentanona [96-22-0]	0.485854	-0.231017	0.124783	-0.072739	-0.916717	0.068428	2.364853	1.541529	0.848832
3-metil-2-butanona [563-80-4]	0.481137	-0.264936	0.147337	0.096798	1.318803	0.418907	2.511055	1.386418	0.981062
2-hexanona [591-78-6]	0.525857	-0.303207	0.204092	-0.095082	-0.312304	-0.753390	3.072447	1.395433	1.331747
3-hexanona [589-38-8]	0.517061	-0.277510	0.168658	-0.109465	-1.072431	0.037290	2.855801	1.505911	1.146014
3,3-dimetil-2-butanona [75-97-8]	0.492322	-0.293400	0.176370	-0.048010	-0.181858	-1.275771	2.737333	1.312578	1.144865
2-heptanona [110-43-0]	0.550932	-0.313665	0.203506	-0.047671	0.056841	5.820591	3.330708	1.537234	1.406436
5-nonanona [502-56-7]	0.602682	-0.342641	0.239188	-0.411239	-4.911349	0.205532	3.945383	1.711405	1.695709
Metil-n-propil-éter [557-17-5]	0.466104	-0.312093	0.196129	0.000361	0.689257	0.688468	2.670331	1.069357	1.203737
Metil-isopropil-éter [598-53-8]	0.431503	-0.194777	0.091614	-0.134846	-1.685734	0.143095	1.785676	1.398891	0.570473
Metil-n-butil-éter [628-28-4]	0.484056	-0.301583	0.199199	0.175998	2.265159	0.275270	2.747127	1.168772	1.229337
Metil-t-butil-éter [1634-04-4]	0.387621	-0.045900	-0.029606	-0.214995	-3.952217	0.300187	0.709595	1.764357	-0.169698
Etil-n-propil-éter [628-32-0]	0.505612	-0.360697	0.260698	-0.245822	-1.359359	-0.107456	3.252065	0.986259	1.602003
Di-(n-propil)-éter [111-43-3]	0.524154	-0.363275	0.265507	-0.350963	-2.417274	0.025811	3.404838	1.073017	1.659627
Di-(isopropil)-éter [108-20-3]	0.503097	-0.306298	0.183105	-0.061278	-0.412363	-0.444278	2.896113	1.329240	1.221665
Metil-fenil-éter [100-66-3]	0.505832	-0.300026	0.187675	-0.124744	-1.002544	-0.038838	2.893667	1.336637	1.232645
Etileno [74-85-1]	0.361385	-0.340379	0.220243	-0.124911	-0.784283	-0.168959	2.261884	0.451925	1.180931
Acetileno [74-86-2]	0.665075	-1.035934	0.718986	-0.350357	-6.829963	0.385594	7.583240	-0.480127	4.433424
Propileno [115-07-1]	0.375934	-0.265228	0.153085	-0.009307	0.200054	1.190092	1.832657	0.836605	0.799579
Metano [74-82-8]	0.309698	-0.344627	0.225138	-0.060675	-0.711000	0.304400	2.269739	0.179905	1.263055

**TABLA II-5B. Parámetros ajustados para la ecuación de estado de Peng-Robinson con diferentes modelos de alfa (Continuación).**

SUBSTANCIA [Registro CAS]	Yu y Lu (1987) [28]			Stryjek y Vera (1986b) [25]			Zabaloy y Vera (1998) [30]		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Etano [74-84-0]	0.320622	-0.191017	0.101140	-0.036978	-0.252505	-0.264559	1.252822	0.802485	0.489355
Propano [74-98-6]	0.394991	-0.291732	0.161135	-0.040213	-0.617713	0.008222	2.122182	0.858913	0.935344
Butano [106-97-8]	0.453435	-0.392413	0.247304	-0.090582	-1.061776	0.109574	3.028710	0.733146	1.502845
Isobutano [75-28-5]	0.471923	-0.521330	0.376102	0.062078	1.699848	0.419062	3.652158	0.309497	2.043078
Pentano [109-66-0]	0.464419	-0.337833	0.210624	-0.101801	-1.410031	0.189596	2.810117	0.974822	1.306240
Hexano [110-54-3]	0.543298	-0.498749	0.340393	-0.186661	-1.857597	0.096319	4.180775	0.756474	2.156958
Benceno [71-43-2]	0.420307	-0.253826	0.128466	0.019719	-0.183132	0.077628	2.053286	1.135026	0.798386
Freón 12 [75-71-8]	0.433269	-0.358361	0.210511	0.357890	4.920661	0.190367	2.697456	0.805455	1.274353
Freón 13 [75-72-9]	0.389878	-0.243589	0.132022	0.408929	7.274185	0.271774	1.879284	0.967893	0.775772
Freón 21 [75-43-4]	0.453668	-0.355198	0.201509	-0.007818	-0.964231	0.406103	2.796324	0.942723	1.272206
C <sub>4</sub> f <sub>8</sub> [115-25-3]	0.546634	-0.367195	0.207083	-0.051930	-3.356898	0.493989	3.488431	1.426817	1.476610
Agua [7732-18-5]	0.429266	-0.147322	0.120568	-0.091311	-0.059964	-0.853052	1.552219	1.338497	0.570360
Hidrógeno [1333-74-0]	-0.053587	0.144615	-0.038791	-0.234360	-1.860379	0.226171	-0.269104	-0.223460	0.038695
Nitrógeno [7727-37-9]	0.254300	-0.091351	0.019500	-0.013350	-4.214673	0.709731	0.565046	0.844676	0.070105
Oxígeno [7782-44-7]	0.254256	-0.148469	0.077779	-0.024213	0.006993	11.829038	0.787973	0.634515	0.285269
Dióxido carbono [124-38-9]	0.613134	-0.722759	0.427301	0.104579	17.907032	0.831005	5.493464	0.632233	2.796721
Monóxido carbono [630-08-0]	0.323588	-0.279092	0.157566	0.316332	6.100113	0.311633	1.763199	0.558551	0.833676
Sulfuro de hidrógeno [7783-06-4]	0.233441	0.098332	-0.124326	-0.430073	-9.570470	0.309452	-0.680600	1.410405	-0.807073
Neón [7440-01-9]	0.367018	-0.670223	0.534185	-0.542091	-5.292518	0.158046	4.548750	-0.924170	2.999226
Argón [7440-37-1]	0.270052	-0.247059	0.149776	0.060718	1.561087	0.355823	1.536516	0.352870	0.789763
Xenón [7440-63-3]	0.271652	-0.239653	0.147510	0.017577	0.771925	0.380775	1.515805	0.364697	0.781321

**TABLA II-5C.** Parámetros ajustados para la ecuación de estado de Peng-Robinson con diferentes modelos de alfa

SUBSTANCIA [Registro CAS]	Zabaloy y Vera (1998) [30]			Barragán-Kleiman-Bazúa		
	A	B	C	A	B	C
Metanol [67-56-1]	-0.553199	2.501088	-0.921405	2.081174	-0.209597	-0.150577
Etanol [64-17-5]	-0.818366	3.508246	-1.564182	2.910857	-0.541890	-0.209811
1-propanol [71-23-8]	-1.075409	4.413255	-2.246218	3.537831	-0.781973	-0.328217
2-propanol [67-63-0]	-1.532191	4.812178	-2.661273	3.589246	-0.606822	-0.454100
1-butanol [71-36-3]	1.705408	4.068121	-0.712413	5.453227	-3.030263	0.518689
2-butanol [78-92-2]	-3.159852	5.474871	-3.929308	2.987735	0.261984	-0.917028
2-metil-1-propanol [78-83-1]	2.054175	4.128136	-0.577068	5.795558	-3.367685	0.624226
2-metil-2-propanol [75-65-0]	3.851540	3.994388	0.405330	7.038304	-4.720071	1.125045
1-pentanol [30899-19-5]	7.798149	2.467683	3.199878	8.490623	-6.981288	2.189473
1-hexanol [111-27-3]	9.006338	1.489729	4.559499	9.179191	-8.174454	2.951039
1-octanol [111-87-5]	11.118482	1.387544	5.477785	10.883799	-10.21561	3.619516
Acetona [67-64-1]	2.007403	1.270451	0.796407	2.942260	-1.977877	0.627111
2-pentanona [107-87-9]	2.546830	1.432859	1.005331	3.569771	-2.547113	0.814034
3-pentanona [96-22-0]	2.364853	1.541529	0.848832	3.546127	-2.477068	0.767760
3-metil-2-butanona [563-80-4]	2.511055	1.386418	0.981062	3.514272	-2.549850	0.815071
2-hexanona [591-78-6]	3.072447	1.395433	1.331747	4.091548	-3.110652	1.049763
3-hexanona [589-38-8]	2.855801	1.505911	1.146014	3.885283	-2.814533	0.902685
3,3-dimetil-2-butanona [75-97-8]	2.737333	1.312578	1.144865	3.762064	-2.879427	0.965267
2-heptanona [110-43-0]	3.330708	1.537234	1.406436	4.409237	-3.339428	1.106812
5-nonanona [502-56-7]	3.945383	1.711405	1.695709	5.017714	-3.796575	1.254276
Metil-n-propil-éter [557-17-5]	2.670331	1.069357	1.203737	3.406155	-2.650128	0.909853
Metil-isopropil-éter [598-53-8]	1.785676	1.398891	0.570473	2.969484	-2.017702	0.613392
Metil-n-butil-éter [628-28-4]	2.747127	1.168772	1.229337	3.605132	-2.778726	0.954888
Metil-t-butil-éter [1634-04-4]	0.709595	1.764357	-0.169698	2.369773	-1.172768	0.232542
Etil-n-propil-éter [628-32-0]	3.252065	0.986259	1.602003	3.864152	-3.134154	1.126579
Di-(n-propil)-éter [111-43-3]	3.404838	1.073017	1.659627	3.994028	-3.172977	1.123623
Di-(isopropil)-éter [108-20-3]	2.896113	1.329240	1.221665	3.762241	-2.819692	0.925570
Metil-fenil-éter [100-66-3]	2.893667	1.336637	1.232645	3.789789	-2.837744	0.939914
Etileno [74-85-1]	2.261884	0.451925	1.180931	2.423717	-2.058923	0.754517
Acetileno [74-86-2]	7.583240	-0.480127	4.433424	5.059906	-5.067816	1.964114
Propileno [115-07-1]	1.832657	0.836605	0.799579	2.554645	-1.989966	0.683840
Metano [74-82-8]	2.269739	0.179905	1.263055	1.888610	-1.641826	0.612188

**TABLA II-5C.** Parámetros ajustados para la ecuación de estado de Peng-Robinson con diferentes modelos de alfa (*Continuación*).

SUBSTANCIA [Registro CAS]	Zabaloy y Vera (1998) [30]			Barragán-Kleinman-Bazúa		
	A	B	C	A	B	C
Etano [74-84-0]	1.252822	0.802485	0.489355	1.932306	-1.355283	0.439517
Propano [74-98-6]	2.122182	0.858913	0.935344	2.642768	-2.017121	0.670527
Butano [106-97-8]	3.028710	0.733146	1.502845	3.109753	-2.493548	0.865939
Isobutano [75-28-5]	3.652158	0.309497	2.043078	3.693653	-3.442888	1.323356
Pentano [109-66-0]	2.810117	0.974822	1.306240	3.176555	-2.397592	0.801771
Hexano [110-54-3]	4.180775	0.756474	2.156958	4.098226	-3.436715	1.227165
Benceno [71-43-2]	2.053286	1.135026	0.798386	2.850667	-2.043668	0.642181
Freón 12 [75-71-8]	2.697456	0.805455	1.274353	2.970097	-2.344080	0.795164
Freón 13 [75-72-9]	1.879284	0.967893	0.775772	2.465203	-1.732182	0.548837
Freón 21 [75-43-4]	2.796324	0.942723	1.272206	3.127629	-2.405357	0.794305
C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> [115-25-3]	3.488431	1.426817	1.476610	3.997651	-2.923864	0.916389
Agua [7732-18-5]	1.552219	1.338497	0.570360	2.736534	-1.711822	0.542809
Hidrogeno [1333-74-0]	-0.269104	-0.223460	0.038695	-0.461017	0.426740	-0.090378
Nitrógeno [7727-37-9]	0.565046	0.844676	0.070105	1.254553	-0.634507	0.145089
Oxígeno [7782-44-7]	0.787973	0.634515	0.285269	1.420508	-0.981191	0.324408
Dióxido carbono [124-38-9]	5.493464	0.632233	2.796721	4.313070	-3.698461	1.273407
Monóxido carbono [630-08-0]	1.763199	0.558551	0.833676	2.020934	-1.593699	0.546230
Sulfuro de hidrogeno [7783-06-4]	-0.680600	1.410405	-0.807073	0.987610	-0.051536	-0.134980
Neón [7440-01-9]	4.548750	-0.924170	2.999226	2.694590	-3.065487	1.326503
Argón [7440-37-1]	1.536516	0.352870	0.789763	1.560035	-1.239090	0.439724
Xenón [7440-63-3]	1.515805	0.364697	0.781321	1.553599	-1.217804	0.432869

**TABLA II-6. Porcentaje de Error relativo promedio (ARE) en Presión de Vapor para la ecuación de Peng-Robinson**

SUBSTANCIA [Reg. CAS]	Sin parámetros		Un parámetro		Dos parámetros			Tres parámetros				
	Peng - Robinson (1976) [17]		Stryjek y Vera (1986a) [24]		Soave (1980) [22]	Melhem y col. (1989) [16]	Androula- kis y col. (1989)	Mathias y copeman (1983) [15]	Yu y Lu (1987) [28]	Stryjek y Vera (1986b) [25]	Zabaloy y Vera (1998) [30]	BKB (2001)
Metanol [67-56-1]	5.096722	0.712809	0.918302	0.151916	0.918302	0.151916	0.151916	0.151718	0.156987	0.155250	0.164152	0.169445
Etanol [64-17-5]	1.166199	0.885511	1.339262	0.603865	1.339262	0.603865	0.305650	0.258691	0.269033	0.197266	0.303486	0.312958
1-propanol [71-23-8]	3.585954	0.206914	0.238187	0.161704	0.238187	0.161704	0.007755	0.006855	0.006978	0.048429	0.007707	0.007937
2-propanol [67-63-0]	2.707074	0.108076	0.195484	0.140959	0.195484	0.140959	0.003953	0.003875	0.003762	0.003798	0.003931	0.004081
1-butanol [71-36-3]	5.309985	0.067905	0.204353	0.148039	0.204353	0.148039	0.011204	0.009478	0.009780	0.031828	0.011091	0.010371
2-butanol [78-92-2]	4.896812	0.238235	0.316317	0.286615	0.316317	0.286615	0.177704	0.175061	0.175845	0.273879	0.177646	0.178338
2-metil-1-propanol [78-83-1]	5.721480	0.066110	0.205124	0.155210	0.205124	0.155210	0.021879	0.020214	0.020496	0.024467	0.021763	0.020916
2-metil-2-propanol [75-65-0]	3.819567	0.016766	0.096975	0.075861	0.096975	0.075861	0.007826	0.007497	0.007502	0.004341	0.007780	0.007200
1-pentanol [30899-19-5]	8.525410	0.936322	0.396282	0.370351	0.396282	0.370351	0.299805	0.341114	0.321827	0.115636	0.297661	0.233870
1-hexanol [111-27-3]	1.361280	1.344117	0.467231	0.902079	0.467231	0.902079	0.369421	0.404526	0.387941	0.658362	0.368279	0.330770
1-octanol [111-87-5]	35.70570	2.652100	0.882102	1.498431	0.882102	1.498431	0.437223	0.655549	0.554455	0.242604	0.430026	0.213167
Acetona [67-64-1]	0.680436	0.310736	0.281587	0.394077	0.281587	0.394077	0.175499	0.186445	0.174562	0.174408	0.174726	0.172819
2-pentanona [107-87-9]	0.424253	0.082340	0.028701	0.038657	0.028701	0.038657	0.004192	0.004254	0.004199	0.005124	0.004194	0.004504
3-pentanona [96-22-0]	1.021607	0.087335	0.055745	0.032390	0.055745	0.032390	0.003090	0.003463	0.003024	0.004636	0.003056	0.003235
3-metil-2-butanona [563-80-4]	1.124463	0.065520	0.032289	0.031748	0.032289	0.031748	0.011628	0.011380	0.011690	0.010809	0.011658	0.012298
2-hexanona [591-78-6]	0.703961	0.350685	0.134461	0.325348	0.134461	0.325348	0.024242	0.032666	0.024210	0.023965	0.023878	0.030412
3-hexanona [589-38-8]	0.542596	0.089922	0.034813	0.056033	0.034813	0.056033	0.001928	0.002552	0.001913	0.006458	0.001908	0.002895
3,3-dimetil-2-butanona [75-97-8]	2.981335	0.396355	0.184160	0.221614	0.184160	0.221614	0.019574	0.023710	0.020069	0.021314	0.019652	0.034007
2-heptanona [110-43-0]	1.635144	0.329451	0.158527	0.307087	0.158527	0.307087	0.059983	0.061571	0.059835	0.062488	0.060021	0.066866
5-nonanona [502-56-7]	1.193823	0.433145	0.105379	0.371620	0.105379	0.371620	0.027227	0.041902	0.030163	0.225995	0.026314	0.015127
Metil-n-propil-éter [557-17-5]	1.237998	0.338587	0.122527	0.212759	0.122527	0.212759	0.119190	0.116714	0.119770	0.118699	0.119403	0.124478
Metil-isopropil-éter [598-53-8]	2.296186	0.163992	0.207049	0.096319	0.207049	0.096319	0.088968	0.090040	0.088110	0.081132	0.088733	0.085719
Metil-n-butil-éter [628-28-4]	1.227754	0.538004	0.464214	0.543614	0.464214	0.543614	0.457239	0.456123	0.457407	0.466740	0.457346	0.460333
Metil-t-butil-éter [1634-04-4]	1.740068	0.102677	0.202441	0.109896	0.202441	0.109896	0.088370	0.087823	0.087870	0.079557	0.088269	0.087675
Etil-n-propil-éter [628-32-0]	1.187825	0.517817	0.107162	0.437120	0.107162	0.437120	0.081186	0.092115	0.080660	0.068199	0.080614	0.070103
Di-(n-propil)-éter [111-43-3]	1.648108	0.705800	0.562398	0.657765	0.562398	0.657765	0.556886	0.559400	0.557059	0.578967	0.556762	0.553690
Di-(isopropil)-éter [108-20-3]	1.410514	0.166377	0.064804	0.143882	0.064804	0.143882	0.013231	0.018318	0.012798	0.013533	0.012849	0.008527
Metil-fenil-éter [100-66-3]	0.472639	0.131209	0.018584	0.048581	0.018584	0.048581	0.002780	0.002669	0.002809	0.004731	0.002805	0.003688
Etileno [74-85-1]	2.101083	1.253777	0.964035	1.199025	0.964035	1.199025	0.848128	0.890921	0.829314	0.817616	0.846026	0.785312
Acetileno [74-86-2]	1.703483	1.374805	1.267577	1.405187	1.267577	1.405187	0.757564	0.779437	0.759868	0.767912	0.757238	0.738208

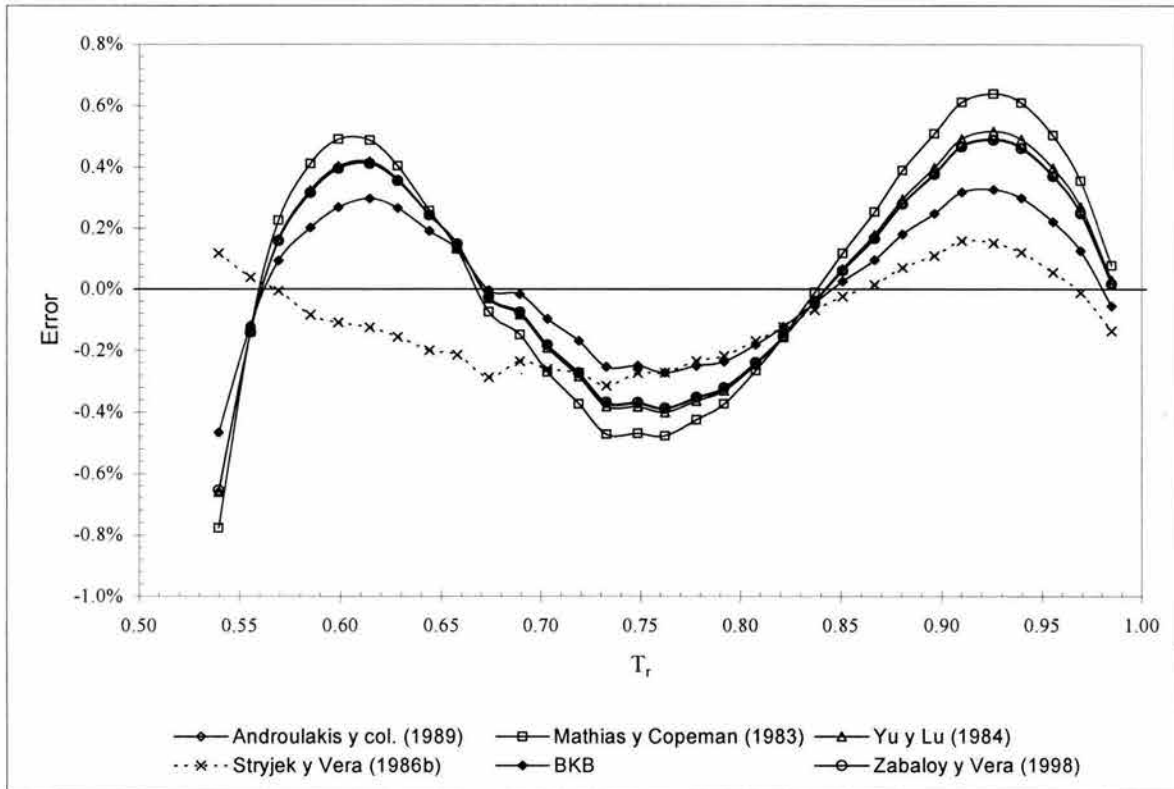
**TABLA II-6.** Porcentaje de Error relativo promedio (ARE) en Presión de Vapor para la ecuación de Peng-Robinson (Continuación).

SUBSTANCIA [Reg. CAS]	Sin parámetros		Un parámetro	Dos parámetros		Tres parámetros					
	Peng - Robinson (1976) [17]	Stryjek y Vera (1986a)[24]		Soave (1980) [22]	Melhem y col. (1989) [16]	Androula- kis y col. (1989)	Mathias y copeman (1983) [15]	Yu y Lu (1987) [28]	Stryjek y Vera (1986b)[25]	Zabaloy y Vera (1998) [30]	BKB (2001)
Propileno [115-07-1]	4.959376	1.087205	0.502745	0.703545	0.720570	0.337977	0.355033	0.341721	0.407742	0.337805	0.396229
Metano [74-82-8]	0.623812	0.502745	0.502745	0.410677	0.495061	0.265397	0.265784	0.266087	0.468767	0.265437	0.267022
Etano [74-84-0]	2.080017	1.150582	1.150582	1.166073	1.107867	1.067015	1.076968	1.058772	1.077372	1.065615	1.043948
Propano [74-98-6]	2.402607	0.705799	0.705799	0.528968	0.618839	0.461074	0.493723	0.449011	0.522246	0.458349	0.399172
Butano [106-97-8]	0.889993	0.643115	0.643115	0.339950	0.609322	0.185094	0.226089	0.181633	0.227620	0.183456	0.128488
Isobutano [75-28-5]	10.597015	4.637135	4.637135	3.238766	4.195736	3.343968	3.128870	3.401458	3.031656	3.355709	3.675258
Pentano [109-66-0]	0.894282	0.629735	0.629735	0.265248	0.530122	0.198768	0.231251	0.198256	0.106129	0.197177	0.152993
Hexano [110-54-3]	1.336778	1.141697	1.141697	0.648254	1.059820	0.373978	0.443466	0.381830	0.264911	0.371786	0.294228
Benceno [71-43-2]	1.950995	0.671870	0.671870	0.523333	0.462000	0.363169	0.394185	0.351468	0.659448	0.359650	0.292697
Freón 12 [75-71-8]	4.821833	4.232092	4.232092	0.270515	0.542389	0.172358	0.218341	0.163407	3.562771	0.169897	0.098844
Freón 13 [75-72-9]	5.026559	3.877655	3.877655	0.237258	0.324709	0.194442	0.207475	0.189959	3.238705	0.193341	0.175773
Freón 21 [75-43-4]	1.024053	0.657392	0.657392	0.302156	0.449910	0.256842	0.282267	0.254019	0.644115	0.255316	0.218815
C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> [115-25-3]	0.774792	0.364386	0.364386	0.174344	0.270562	0.159040	0.169342	0.160711	0.293128	0.158573	0.146862
Agua [7732-18-5]	6.530897	0.335122	0.335122	0.725039	0.867010	0.233007	0.244562	0.238176	0.239334	0.232916	0.257510
Hidrogeno [1333-74-0]	9.097518	1.335977	1.335977	0.709501	0.298775	0.211655	0.215540	0.240046	0.847123	0.212640	0.231837
Nitrógeno [7727-37-9]	0.364724	0.179874	0.179874	0.180217	0.171752	0.171051	0.171025	0.170672	0.142063	0.171028	0.170146
Oxígeno [7782-44-7]	1.011633	0.785225	0.785225	0.951834	0.458270	0.382948	0.419538	0.315019	0.591839	0.373374	0.241979
Dióxido de carbono [124-38-9]	2.167715	1.293278	1.293278	0.211618	0.269412	0.089310	0.097841	0.090528	0.552832	0.089173	0.080258
Monóxido de carbono [630-08-0]	3.532481	2.757280	2.757280	0.308515	0.465032	0.263637	0.285203	0.251387	2.331874	0.262295	0.229305
Sulfuro de hidrógeno [7783-06-4]	5.688935	3.969954	3.969954	1.093169	0.960954	0.856481	0.833951	0.854031	3.129542	0.855403	0.864309
Neón [7440-01-9]	3.029495	2.810543	2.810543	1.630913	1.685969	0.622137	0.674425	0.595672	1.044950	0.621812	0.560178
Argón [7440-37-1]	1.063511	0.771377	0.771377	0.182299	0.320173	0.070432	0.076780	0.068933	0.715229	0.070241	0.072011
Xenón [7440-63-3]	0.819354	0.628995	0.628995	0.195264	0.332972	0.082117	0.093444	0.076245	0.617029	0.081667	0.069677
<b>ERROR GLOBAL PROMEDIO</b>	<b>3.28147</b>	<b>0.94042</b>	<b>0.94042</b>	<b>0.47648</b>	<b>0.53481</b>	<b>0.29265</b>	<b>0.30380</b>	<b>0.29319</b>	<b>0.56612</b>	<b>0.29192</b>	<b>0.27956</b>

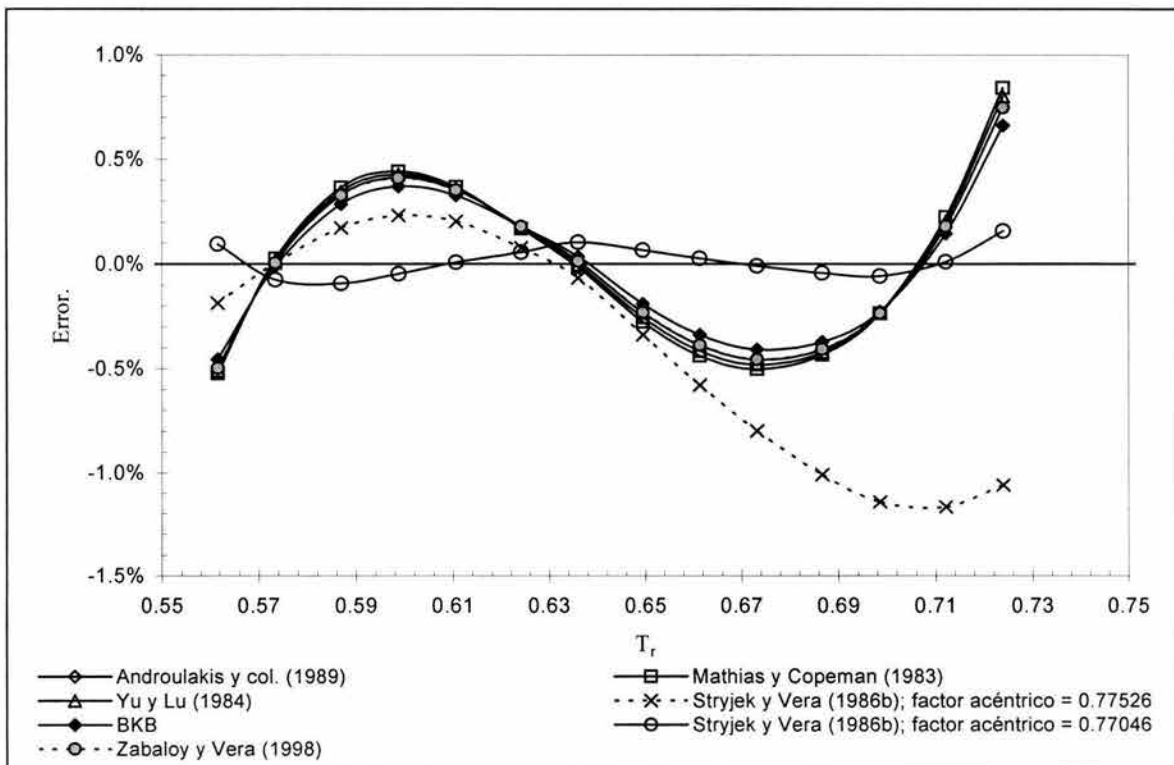


**TABLA II-7.** Error Promedio de Entalpías Residuales para la ecuación de estado de Peng-Robinson

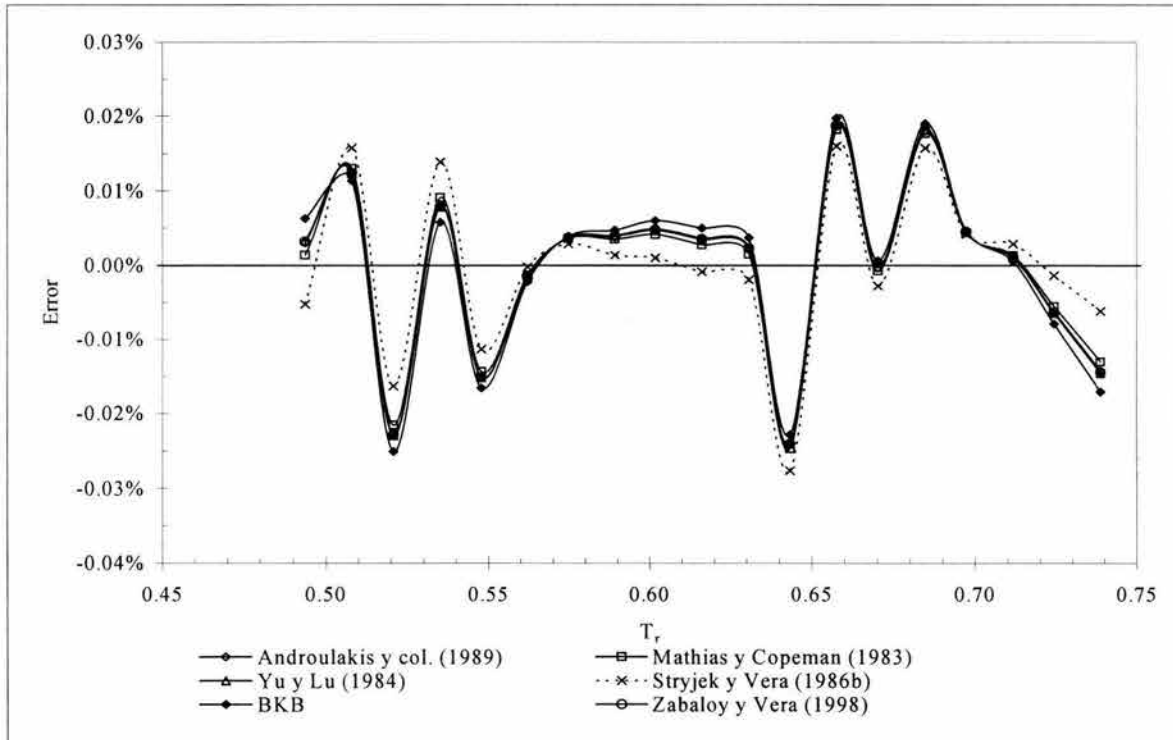
SUBSTANCIA	INTERVALO DE TEMPERATURA REDUCIDA											
	Forma Cuadrática			Forma Exponencial, N = 2/3			Forma Exponencial, N = 1			Forma Exponencial, N obtenidos por el procedimiento de Mathias		
	1-2	2-4	4+	1-2	2-4	4+	1-2	2-4	4+	1-2	2-4	4+
[Reg. CAS]												
Etanol [64-17-5]	0.229675	-	-	0.184779	-	-	0.212132	-	-	0.272457	-	-
Etileno [74-85-1]	0.158320	-	-	0.135522	-	-	0.182950	-	-	0.226459	-	-
Acetileno [74-86-2]	0.071298	-	-	0.073465	-	-	0.070470	-	-	0.066859	-	-
Propileno [115-07-1]	0.097813	-	-	0.104407	-	-	0.081724	-	-	0.075772	-	-
Metano [74-82-8]	0.088223	0.034094	0.022039	0.078956	0.028783	0.011363	0.108220	0.040226	0.076043	0.130348	0.052440	0.132205
Etano [74-84-0]	0.082593	0.053314	-	0.068859	0.042343	-	0.096096	0.040134	-	0.121867	0.036413	-
Propano [74-98-6]	0.092610	-	-	0.086341	-	-	0.097441	-	-	0.109566	-	-
Isobutano [75-28-5]	0.074175	-	-	0.064593	-	-	0.079170	-	-	0.097742	-	-
Benceno [71-43-2]	0.274744	-	-	0.268428	-	-	0.280160	-	-	0.292356	-	-
Freón 12 [75-71-8]	0.061180	-	-	0.055663	-	-	0.063974	-	-	0.073157	-	-
Freón 13 [75-72-9]	0.042095	-	-	0.036456	-	-	0.043237	-	-	0.051015	-	-
Freón 21 [75-43-4]	0.124233	-	-	0.127111	-	-	0.121931	-	-	0.116693	-	-
C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> [115-25-3]	0.049308	-	-	0.033592	-	-	0.044097	-	-	0.061219	-	-
Agua [7732-18-5]	0.061590	0.026803	-	0.051017	0.026677	-	0.056428	0.019415	-	0.063859	0.008441	-
Hidrógeno [1333-74-0]	0.463664	0.329106	0.386116	0.470661	0.335647	0.359421	0.498090	0.376137	0.217360	0.503680	0.385296	0.188819
Nitrógeno [7727-37-9]	0.066681	0.179689	0.159801	0.060808	0.171394	0.164970	0.086560	0.138430	0.090215	0.110725	0.110547	0.039863
Oxígeno [7782-44-7]	0.097228	0.105793	-	0.090236	0.094191	-	0.113895	0.085139	-	0.130465	0.076057	-
Dióxido de carbono [124-38-9]	0.036106	0.030764	0.074771	0.030079	0.018274	0.018757	0.035652	0.043170	0.054527	0.048478	0.084522	0.087550
Monóxido de carbono [630-08-0]	0.151539	0.121965	0.040867	0.141529	0.106256	0.037349	0.170758	0.127496	0.109945	0.193729	0.160106	0.203295
Sulfuro de hidrógeno [7783-06-4]	0.128082	-	-	0.122973	-	-	0.138366	-	-	0.150648	-	-
Neón [7440-01-9]	-	0.220167	0.688850	-	0.184602	0.275700	-	0.214395	0.226992	-	0.236453	0.234500
Argón [7440-37-1]	0.122247	0.091869	0.051858	0.112790	0.081784	0.072374	0.150947	0.074355	0.023075	0.176292	0.073318	0.065341
Xenón [7440-63-3]	0.110100	0.047576	0.012530	0.106106	0.040880	0.017008	0.126997	0.037591	0.042114	0.141245	0.049899	0.088871
<b>ERROR PROMEDIO GLOBAL POR INTERVALO</b>	<b>0.116674</b>	<b>0.053963</b>	<b>0.062471</b>	<b>0.108886</b>	<b>0.049167</b>	<b>0.041606</b>	<b>0.124317</b>	<b>0.052021</b>	<b>0.036534</b>	<b>0.139767</b>	<b>0.055369</b>	<b>0.045237</b>
<b>ERROR PROMEDIO GLOBAL POR FORMA</b>		<b>0.07770</b>		<b>0.06655</b>			<b>0.07096</b>			<b>0.08012</b>		



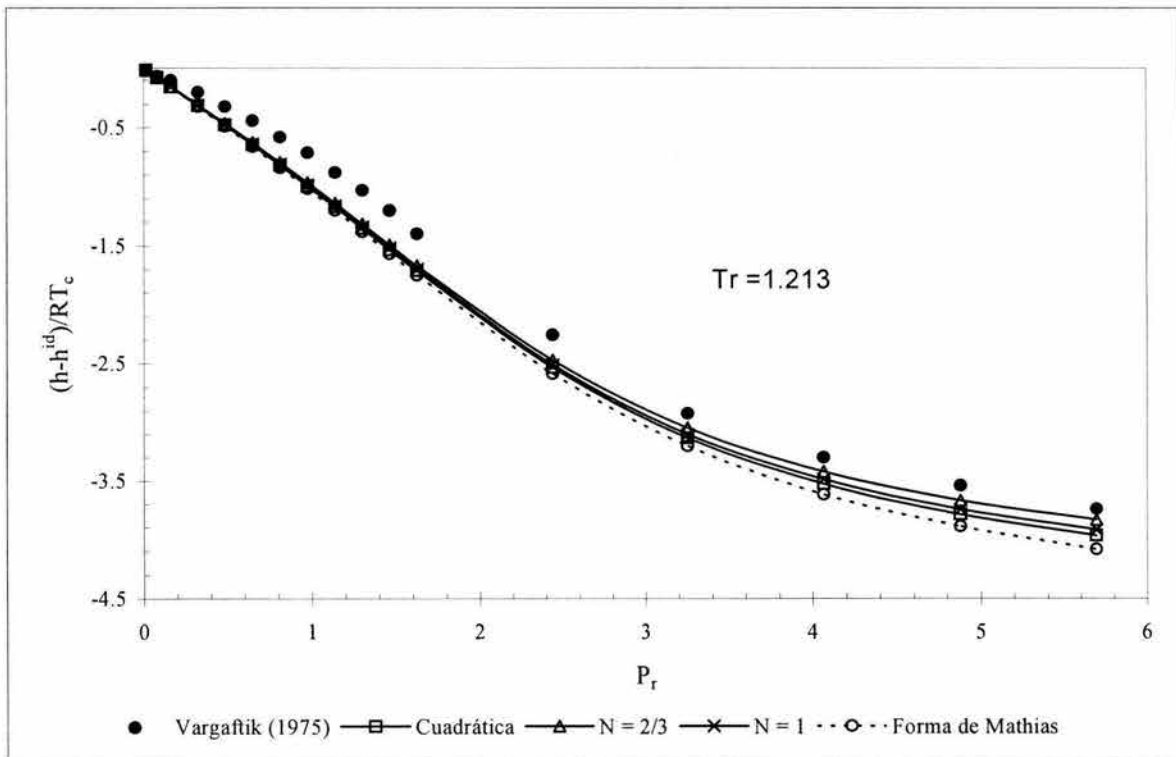
**FIGURA II-1.** Porcentaje de error en la predicción de presión de vapor del hexano para todos los modelos triparamétricos de alfa estudiados con la ecuación de estado de Peng-Robinson.



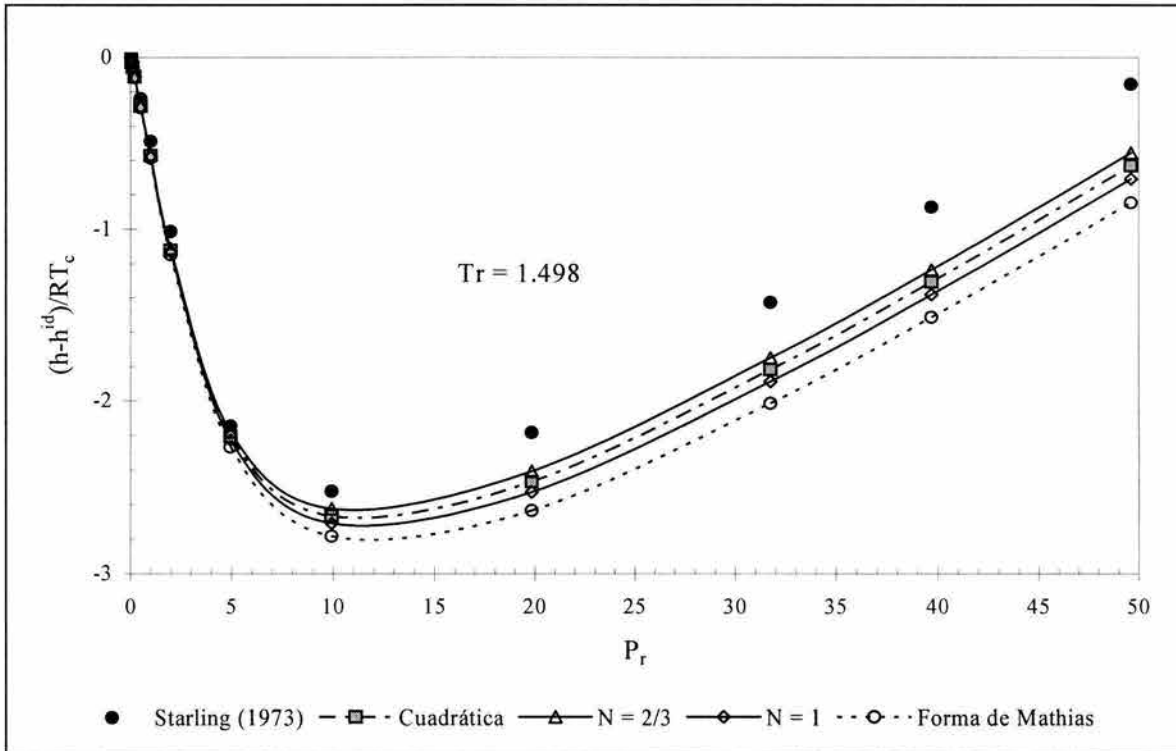
**FIGURA II-2.** Porcentaje de error en la predicción de presión de vapor de 1-hexanol para todos los modelos triparamétricos de alfa estudiados con la ecuación de estado de Peng-Robinson.



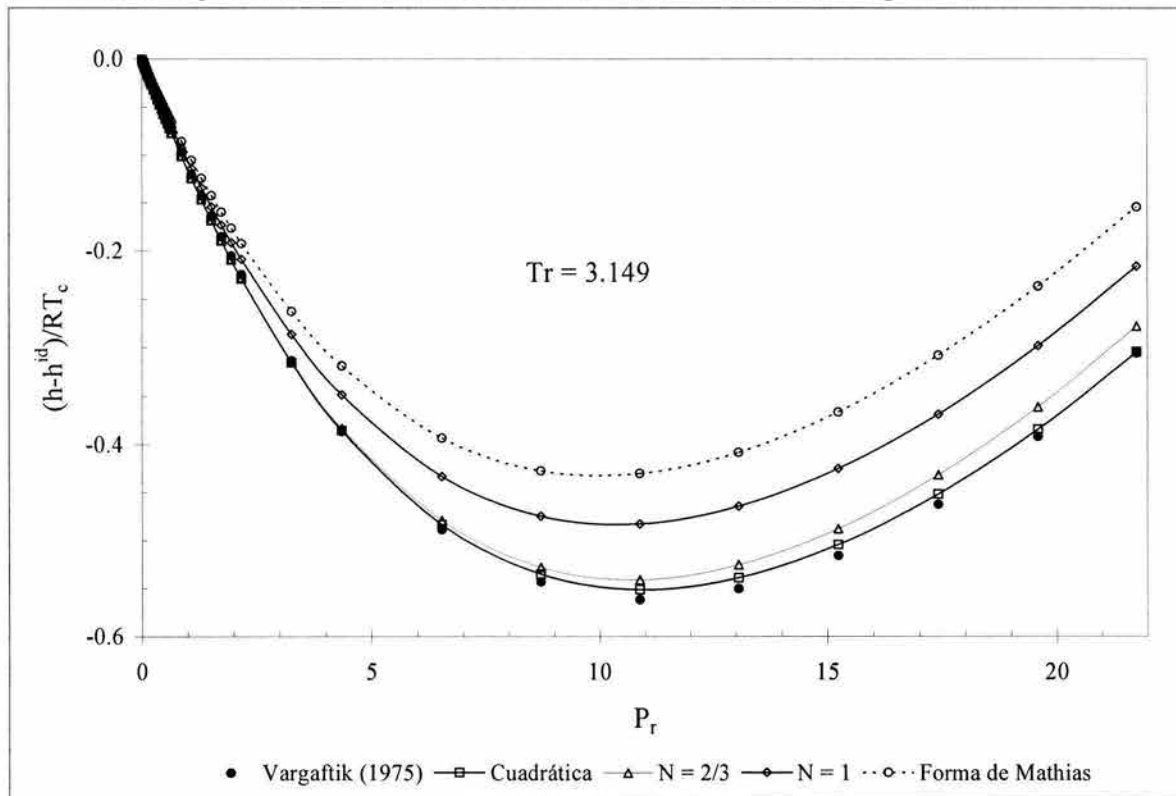
**FIGURA II-3.** Porcentaje de error en la predicción de presión de vapor de 3-metil-2-butanona para todos los modelos triparamétricos de  $\alpha$  estudiados con la ecuación de estado de Peng-Robinson.



**FIGURA II-4.** Predicción de la entalpía residual con los modelos de extrapolación para el etanol a temperatura reducida de 1.213 usando la ecuación de estado de Peng-Robinson.



**FIGURA II-5.** Predicción de la entalpía residual con los modelos de extrapolación para el etileno a temperatura reducida de 1.498 usando la ecuación de estado de Peng-Robinson.



**FIGURA II-6.** Predicción de la entalpía residual con los modelos de extrapolación para el metano a temperatura reducida de 3.149 usando la ecuación de estado de Peng-Robinson.

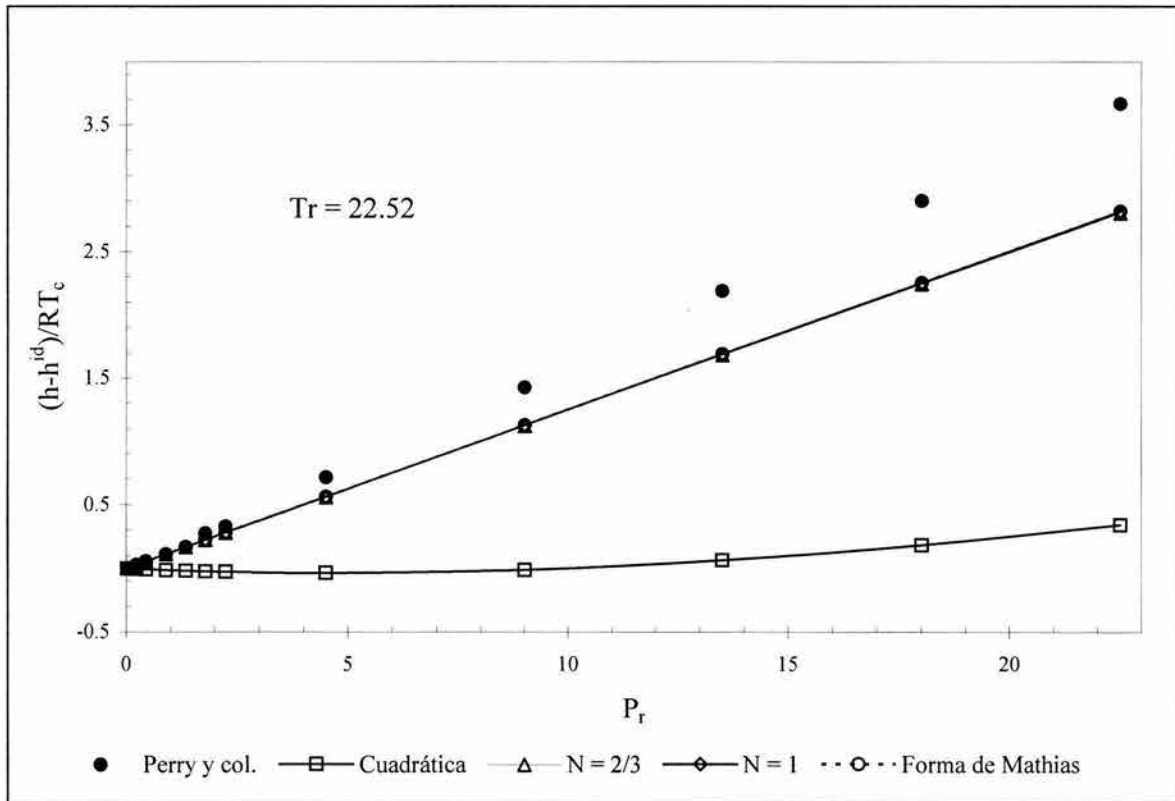


FIGURA II-7. Predicción de la entalpía residual con los modelos de extrapolación para el neón a temperatura reducida de 22.52 usando la ecuación de estado de Peng-Robinson.

## Nomenclatura del Capítulo II

$a$	parámetro de la EDEC
$b$	covolumen ( $\text{cm}^3 / \text{mol}$ )
$A, B, C$	parámetros de ajuste del modelo de alfa
$m$	parámetro del modelo de alfa
$n$	parámetro de la forma exponencial
$p$	presión (kPa)
$R$	constante ( $8314 \text{ kPa cm}^3 / \text{mol K}$ )
$T$	temperatura (K)
$v$	volumen molar ( $\text{cm}^3 / \text{mol}$ )

## Símbolos griegos

$\beta$	parámetro de la forma exponencial
$\omega$	factor acéntrico

## Subíndices

$c$	condiciones críticas
$r$	condiciones reducidas

**Superíndices**

<i>exp</i>	propiedad experimental
<i>calc</i>	propiedad calculada
<i>id</i>	propiedad del gas ideal

**Referencias Bibliográficas del Capítulo II**

- [1] Adachi, Y. and B.C. Lu, "Simplest equation of state for vapor-liquid equilibrium calculation: a modification of the van der Waals equation", *AIChE J.*, **30**(6), 991-993 (1984).
- [2] Ambrose, D. and C.H.S. Sparke, "Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. XXV. Vapour pressures and normal boiling temperatures of aliphatic alcohols", *J. Chem. Therm.*, **2**, 631 (1970).
- [3] Ambrose, D., C.H.S. Sparke and R. Townsend, "Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. XXXIII. The vapour pressure of acetone", *J. Chem. Therm.*, **6**, 693 (1974a).
- [4] Ambrose, D., J.H. Ellender and C.H.S. Sparke, "Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. XXXV. Vapour pressures of aliphatic alcohols", *J. Chem. Therm.*, **6**, 909 (1974b).
- [5] Ambrose, D., C.H.S. Sparke and R. Townsend, "Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. XXXVII. Vapour pressures of methanol, ethanol, pentan-1-ol, and octan-1-ol from the normal boiling temperature to the critical temperature", *J. Chem. Therm.*, **7**, 185 (1975a).
- [6] Ambrose, D., J.H. Ellender, E.B. Lees, C.H.S. Sparke and R. Townsend, "Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. XXXVIII. Vapour pressures of some aliphatic ketones", *J. Chem. Therm.*, **7**, 453 (1975b).
- [7] Ambrose, D., J.H. Ellender, C.H.S. Sparke and R. Townsend, "Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. XLIII. Vapour pressures of some ethers", *J. Chem. Therm.*, **8**, 165 (1976).
- [8] Androulakis, I.P., N.S. Kalospiros and D.P. Tassios, "Thermophysical properties of pure polar and nonpolar compounds with modified VdW-711 equation of state" *Fluid Phase Equilibria*, **45**, 135-163 (1989).
- [9] Barragán-Aroche, J.F., "Desarrollo de programas de cálculo de equilibrio de fases en sistemas multicomponentes", Facultad de Química. UNAM, México (1995).
- [10] Boston, J.F., and P.M. Mathias, "Phase Equilibria in a third generation process simulator", Presented at the 2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Process Industries. Berlin (West), 17-21, March (1980).
- [11] Boublik T., V. Fried and E. Hála, "The vapour pressures of pure substances. Selected values of the temperature dependence of the vapour pressures of some pure substances in the normal and low pressure region", Second revised edition. *Physical Sciences Data 17*. Elsevier, Holland (1986).
- [12] Harmens, A. and H. Knapp, "Three-parameter cubic equation of state for normal substances", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **19**, 291 (1980).
- [13] Harvey, A.P., A. Peskin and S.A. Klein, NIST/ASME Steam Properties, Version 2.1, NIST Standard Reference Data program, December (1997).
- [14] Mathias, P.M., "A versatile phase equilibrium equation of state", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22**, 385-390 (1983).
- [15] Mathias, P.M. and T.W. Copeman, "Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept", *Fluid Phase Equilibria*, **13**, 91-108 (1983).
- [16] Melhem, G., R. Saini and B.M. Goodwin, "A modified Peng-Robinson equation of state", *Fluid Phase Equilibria*, **47**, 189-237 (1989).
- [17] Peng, D.-Y. and D.B. Robinson, "A new two constant equation of state", *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **15**(1), 59-64 (1976).
- [18] Perry, R. H. and D. Green Eds., "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 5th Edition, McGraw Hill Book Co., N.Y., USA (1984).
- [19] Reid, R.C., J.M. Prausnitz and B.E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids", Fourth Edition, McGraw-Hill, Book Co., International (1988).

- [20] Smith, B.D. and R. Srivastava, "Thermodynamic data for pure compounds", Physical Sciences data 25, 26, ELSEVIER Holland (1986).
- [21] Soave, G., "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state", Chem. Eng. Sci., 27, 1197 (1972).
- [22] Soave, G., "Rigorous and simplified procedures for determining the pure component parameters in the Redlich-Kwong-Soave equation of state", Chemical Engineering Science, 35, 1725-1729, (1980).
- [23] Starling, K.E., "Fluid Thermodynamic Properties for Light Petroleum Systems", Gulf Publishing Company, Houston, Texas, USA, (1973).
- [24] Stryjek, R. and J.H. Vera, "PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 64, 323-333 (1986a).
- [25] Stryjek, R. and J.H. Vera, "PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 64, 334-340 (1986b).
- [26] Twu, C.H., D. Bluck, J.R. Cunningham and J.E. Coon, "A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule", Fluid Phase Equilibria, 69, 33-50 (1991).
- [27] Vargaftik, N.B., "Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases, Pure Substances and Mixtures", Hemisphere Publishing Corporation, Harper & Row, Pub. Inc. New York, USA (1975).
- [28] Yu, J.-M. and B.C.-Y. Lu, "A three-parameter cubic equation of state for asymmetric density calculations", Fluid Phase Equilibria, 34, 1-19 (1987).
- [29] Zabaloy, M.S. and J.H. Vera, "Cubic Equation of State for Pure Compound Vapor Pressures from the Triple Point to the Critical Point", Ind. Eng. Chem. Res. 35, 829-836 (1996).
- [30] Zabaloy, M.S. and J.H. Vera, "The Peng-Robinson Sequel. An analysis of the Particulars of the Second and Third Generations", Ind. Eng. Chem. Res. 37, 1591-1597 (1998).
- [31] Barragán-Aroche, J.F., Kleiman-Kovalsky, N., Bazúa-Rueda, E.R., "Estudio comparativo de los modelos de alfa en las ecuaciones de estado cúbicas de Peng-Robinson y Redlich-Kwong. Una propuesta para temperatura subcrítica", Tecnología Ciencia y Educación, 17, 1, 5-22 (2002).

## CAPÍTULO III

### DESARROLLO DEL MODELO DE SOLUCIÓN

#### III.1. PROPIEDADES EN EXCESO A PARTIR DE FUNCIONES MOLECULARES

Las propiedades macroscópicas de los sistemas son consecuencia de fenómenos a nivel molecular. Por este motivo se dedican esfuerzos para desarrollar modelos que incorporen fundamentos moleculares. El objetivo principal de estos trabajos es el describir el comportamiento de las sustancias y sus mezclas empleando la menor cantidad de información experimental. En el caso de los modelos que intentan describir el comportamiento de los líquidos, se pueden establecer dos grandes aproximaciones. La primera, en donde el líquido es considerado como un “gas con alta densidad” en el cual las moléculas pueden moverse de manera caótica. Para este caso, se aplican las ecuaciones de estado. En la segunda aproximación se encuentran aquellos modelos que consideran al líquido como un estado quasi-cristalino, esto es, donde las moléculas no pueden moverse libremente porque se encuentran asociadas a un arreglo de moléculas vecinas que impiden su libre tránsito. Este arreglo molecular obliga a las moléculas a permanecer en un pequeño espacio de volumen con posiciones definidas llamado celda (en inglés *lattice*). Estos modelos también son denominados genéricamente como modelos de celda [1] [3] [4]. Ahora bien, en esta vecindad, dado que las moléculas se encuentran relativamente cercanas, los efectos energéticos, de forma y de tamaño resultan relevantes. El efecto de las fuerzas de atracción entre las moléculas en la mezcla es importante cuando las moléculas de un mismo compuesto interactúan de forma diferente con las moléculas de los otros compuestos; esta diferencia tiene manifestación macroscópica en la entalpía en exceso. Cuando las moléculas de un compuesto puro difieren en forma o tamaño con respecto de las moléculas de los otros compuestos de la mezcla, la manifestación macroscópica se observa en la entropía en exceso. Adicionalmente, si las fuerzas de interacción entre las moléculas de los diferentes compuestos de la mezcla son fuertemente repulsivas, se favorece la posibilidad de ocurrir fenómenos de inmiscibilidad en la fase líquida, además de



expansiones al momento de conformarse la mezcla, que permitan manifestarse en grandes volúmenes en exceso.

En los modelos de celda, si la composición de las moléculas que integran a estos arreglos es la misma que se observa macroscópicamente, se dice que el comportamiento es “aleatorio”. En contraste, si la composición de esta vecindad es diferente de la composición global, se dice que el comportamiento es “no-aleatorio” y que existe “orden local”. Entonces, en aquellos líquidos en los que se presenta el fenómeno de orden local se observará, a nivel molecular, la formación de agrupamientos con composiciones dominadas por uno u otro compuesto participante en la mezcla. Para identificar a cada arreglo se establece una molécula de referencia, a la cual se le denomina “molécula central”. Al resto de las moléculas que participan en el arreglo se les denomina “moléculas vecinas”. Cada conjunto molecular en el líquido estará caracterizado por la molécula central.

Por lo anterior, para explicar un modelo de composición local debe comprenderse antes el significado de las propiedades en exceso, puesto que estas propiedades permiten expresar el comportamiento no-ideal de las mezclas. La definición fundamental a partir de la cual puede establecerse un modelo de solución es la siguiente:

$$a^E = u^E - Ts^E \quad (\text{III-1})$$

En donde  $a$  es la energía de Helmholtz,  $u$  es la energía interna, y  $s$  es la entropía. El superíndice  $E$  significa que es una propiedad en exceso. La energía interna en exceso  $u^E$  es una función de la energía potencial, consecuencia de los efectos inter-moleculares, así como de la forma y tamaño de las moléculas. Esta cantidad se define de la manera siguiente:

$$u^E = u_{mezcla} - \sum_{i=1}^{nc} x_i u_{i,puro} \quad (\text{III-2})$$

En un líquido que manifiesta orden local, el área de la molécula central es relativamente grande y presenta una superficie tal que le permite interactuar con muchas moléculas vecinas. Si la molécula central es relativamente pequeña, tendrá pocos vecinos

para interactuar. Para fines de la siguiente discusión considere un sistema binario formado por los componentes 1 y 2. En esta mezcla existen dos tipos de agrupaciones moleculares: aquellas con moléculas centrales tipo 1 y las que poseen moléculas centrales tipo 2.

Si se constituye la mezcla mencionada anteriormente, se tendrá una composición macroscópica, o global, mediante las ecuaciones de balance de materia dando como resultado la fracción mol global  $x_i$ , donde  $i = 1, 2$ .

Dentro de la celda, las moléculas vecinas que se encuentran adyacentes a la central son llamadas “primeros vecinos”; vecinos que forman una especie de corteza de moléculas que circunda a la molécula central. De manera semejante se pueden identificar capas sucesivas de vecinos. Por razones de simplicidad, se considera que las interacciones más importantes son las que se verifican entre la molécula central y los primeros vecinos a medida que una molécula vecina se encuentre en una capa más externa, interactuará menos con la molécula central y esta contribución energética se desprecia.

Para establecer un modelo que represente las propiedades de una mezcla fluida, se propone utilizar una formulación con fundamento en la teoría de dos fluidos [1][3][4]. Esta teoría está basada en el concepto de primeros vecinos. A la molécula central y su corteza de primeros vecinos se le considera como un líquido hipotético. En una mezcla multicomponente se tendrán tantos fluidos hipotéticos como componentes. Cada fluido hipotético está caracterizado por la molécula central y sus vecinos. En una mezcla binaria se tendrán dos fluidos hipotéticos. El fluido hipotético (1) tiene a la molécula del componente 1 como molécula central y el fluido hipotético (2) tiene a la molécula del componente 2 como molécula central. Siguiendo esta teoría, las propiedades macroscópicas de un líquido se obtienen a partir de la contribución de la propiedad que cada fluido hipotético posea. Por ejemplo, la energía interna de una mezcla binaria está dada por:

$$u_{mezcla} = x_1 u^{(1)} + x_2 u^{(2)} \quad \text{(III-3)}$$

donde  $u^{(i)}$  representa la energía interna del fluido hipotético ( $i$ ).

En este caso, el primer líquido hipotético se forma con una molécula central 1 rodeada de moléculas de los diferentes compuestos de la mezcla. El segundo líquido hipotético se forma con una molécula central 2 rodeada de moléculas correspondientes a las sustancias de la mezcla. En el caso particular de una mezcla binaria, como la planteada anteriormente, la energía interna  $u$  de este fluido es el resultado de las contribuciones de los dos líquidos hipotéticos. La energía interna del líquido 1 es consecuencia de las interacciones moleculares que se verifican entre la molécula central y los primeros vecinos, esto es  $u_{21}$  y  $u_{11}$ , donde el primer subíndice establece el compuesto al cual pertenece la molécula vecina que interacciona con la molécula central indicada por el segundo subíndice. Para el líquido 2 se establecen de la misma manera las cantidades  $u_{12}$  y  $u_{22}$ . Por lo cual, la energía interna de la mezcla se calcula de la siguiente manera:

$$u_{mezcla} = \frac{1}{2} x_1 (Z_{21} u_{21} + Z_{11} u_{11}) + \frac{1}{2} x_2 (Z_{12} u_{12} + Z_{22} u_{22}) \quad (III-4)$$

Donde  $Z_{ji}$  representa al número de moléculas tipo  $j$  que son vecinas de una molécula central tipo  $i$  y el factor de  $\frac{1}{2}$  se introduce para evitar la doble contabilidad de las interacciones moleculares. Estas cantidades son conocidas con el nombre de “número de coordinación” y son una forma de cuantificar directamente el orden local. El número de coordinación se relaciona con la fracción mol local como se verá mas adelante. En la ecuación (III-4) la cantidad  $(Z_{21} u_{21} + Z_{11} u_{11})$  representa la energía potencial de interacción de una molécula central 1 con todos sus primeros vecinos, y es ésta la contribución del fluido hipotético 1. De igual forma, la cantidad  $(Z_{12} u_{12} + Z_{22} u_{22})$  representa la energía potencial de interacción de una molécula central 2 con todos sus primeros vecinos, de igual forma, es ésta la contribución del fluido hipotético 2. Entonces, para el componente puro  $i$ , la energía interna estará dada por:

$$u_{i,puro} = \frac{1}{2} Z_i^{puro} u_{ii} \quad (III-5)$$

Consecuentemente, la energía interna en exceso se obtiene de la siguiente manera:

$$u^E = \frac{1}{2} x_1 (Z_{21} u_{21} + Z_{11} u_{11}) + \frac{1}{2} x_2 (Z_{12} u_{12} + Z_{22} u_{22}) - \frac{1}{2} x_1 Z_i^{puro} u_{ii} - \frac{1}{2} x_2 Z_j^{puro} u_{jj} \quad (III-6)$$

Para resolver la ecuación (III-6) es indispensable un modelo que defina a la composición local, esto es, expresiones para  $Z_{ji}$ . Además, el orden local expresado en términos de fracción mol, se calcula en los siguientes términos:

$$X_{11} = \frac{Z_{11}}{Z_{11} + Z_{21}} \quad ; \quad X_{21} = \frac{Z_{21}}{Z_{11} + Z_{21}} \quad \text{(III-7)}$$

$$X_{22} = \frac{Z_{22}}{Z_{22} + Z_{12}} \quad ; \quad X_{12} = \frac{Z_{12}}{Z_{22} + Z_{12}} \quad \text{(III-8)}$$

donde  $X_{ii}$  es la fracción de moléculas tipo  $i$  que rodean a una molécula central  $i$ . Si no existe orden local entonces estas fracciones mol local son iguales a las globales, esto es  $X_{ii} = x_i$ . Obsérvese que las fracciones mol locales cumplen con las siguientes ecuaciones:  $X_{11} + X_{21} = 1$  y  $X_{22} + X_{12} = 1$ .

Las cantidades que representan al orden local deben ser congruentes con el principio de conservación de la materia. Se ha demostrado que los modelos de solución convencionales no cumplen con el balance de materia [5]. Para tal efecto conviene establecer las siguientes relaciones que simplifican el desarrollo de un modelo de solución sin violar el mencionado principio.

La primera relación se obtiene con el siguiente razonamiento. El número de interacciones  $i-j$  se puede calcular de dos maneras. La primera, considerando que la molécula central es la tipo  $j$ , contabilizando el número de moléculas  $i$  vecinas de la central  $j$  y multiplicando por el número total de moléculas  $j$  se obtiene  $N_j Z_{ij}$ . La segunda, considerando que la molécula central es la tipo  $i$ , se contabiliza el número de moléculas  $j$  alrededor de esta molécula central y se multiplica por el número total de moléculas  $i$ , dando como resultado  $N_i Z_{ji}$ . Esto es:

$$\text{número de interacciones entre moléculas } i-j = N_j Z_{ij} = N_i Z_{ji} \quad \text{(III-9)}$$

o bien, dividiendo entre el total de moléculas se obtiene una expresión equivalente en términos de fracción mol:

$x_j Z_{ij} = x_i Z_{ji}$	(III-10)
---------------------------	----------

Para la mezcla binaria, la ecuación anterior se reduce a:

$$x_2 Z_{12} = x_1 Z_{21} \tag{III-11}$$

La segunda relación se obtiene con el número de interacciones de una molécula 1 con sus vecinos, ya sean moléculas 1 ó 2, se obtiene de dos maneras. La primera, considerando que la molécula 1 es una molécula central donde el número de vecinos es igual al número de vecinos totales de una molécula central 1, esto es  $Z_1$ , que se define como:  $Z_{11} + Z_{21} = Z_1$ . Para el caso del total de vecinos de una molécula central 2, se tiene:  $Z_{22} + Z_{12} = Z_2$ .

Por lo anterior, el número total de interacciones será igual a  $N_1 Z_1$ . Segundo, considerando que la molécula 1 es una molécula vecina. El número de interacciones con las  $N_1$  moléculas centrales será  $N_1 Z_{11}$  y el número de interacciones con las  $N_2$  moléculas centrales será  $N_2 Z_{12}$ . Por lo tanto, el número total de interacciones es igual a  $N_1 Z_{11} + N_2 Z_{12}$ .

Las dos formas de contabilizar las interacciones de las moléculas 1 deben arrojar el mismo resultado, por lo tanto se llega a la siguiente relación:

$$N_1 Z_{11} + N_2 Z_{12} = N_1 Z_1 \tag{III-12}$$

Para el componente 2 se obtiene una relación equivalente:

$$N_2 Z_{22} + N_1 Z_{21} = N_2 Z_2 \tag{III-13}$$

Dividiendo las ecuaciones anteriores por el número total de moléculas  $N_1 + N_2$ , se tiene:

$$x_1 Z_{11} + x_2 Z_{12} = x_1 Z_1 \quad (\text{III-14})$$

$$x_2 Z_{22} + x_1 Z_{21} = x_2 Z_2 \quad (\text{III-15})$$

Estas ecuaciones pueden ser escritas en términos de la fracción mol local,

$$X_{ji} = \frac{Z_{ji}}{Z_i} \quad (\text{III-16})$$

esto es:

$$x_1 X_{11} + x_2 X_{12} = x_1 \quad (\text{III-17})$$

$$x_2 X_{22} + x_1 X_{21} = x_2 \quad (\text{III-18})$$

Las ecuaciones (III-12), (III-13), (III-17) y (III-18) son las expresiones necesarias para establecer la contabilidad dentro de un modelo de solución. Estas se aplicarán mas adelante, pero antes es necesario desarrollar un procedimiento para cuantificar el número de moléculas que son primeros vecinos y calcular de esta manera la fracción mol local, para esto se establece la siguiente formulación. En primer lugar se analiza el efecto de tamaño en el orden local y se dejan fuera de análisis a la contribución energética y al efecto de la forma molecular. Entonces, se considera una mezcla formada por moléculas esféricas de diferente tamaño.

### III.2. LA FUNCIÓN RADIAL DE DISTRIBUCIÓN Y EL ORDEN LOCAL

Considérese que rodeando a una molécula central se encuentra un elemento diferencial de volumen, esto es, una corteza diferencial alrededor de una molécula esta dado por  $4\pi r^2 dr$ , donde  $r$  es la distancia medida a partir del centro de la molécula hasta el inicio de la corteza la cual tiene un espesor  $dr$ . El número de moléculas 2 en esta corteza – cuando no existe orden local– es  $(4\pi r^2 dr) \rho_2$ . La densidad  $\rho_2$  es la densidad molecular de

2, es decir, cuantifica el número de moléculas 2 existentes por unidad de volumen, referido a la localización espacial del centro de masa de la molécula. Esta cantidad se relaciona con las propiedades macroscópicas a partir del producto  $x_2 \rho$ , donde  $\rho$  es la densidad total molecular y  $x_2$  es la fracción mol global del componente 2. Para calcular el número de moléculas 2 que se encuentran en el elemento de volumen que rodea a la molécula central 1 se utiliza la ecuación siguiente:

$$4\pi r^2 dr \rho_2 g_{21} \quad (\text{III-19})$$

En donde  $g_{21}$  es la función radial de distribución de moléculas 2 alrededor de una molécula central 1. La función radial de distribución es una expresión probabilística que describe numéricamente la posibilidad de encontrar moléculas en un elemento dado del espacio que rodea a una molécula central. Cuando esta función adopta el valor de cero significa que no hay probabilidad de encontrar moléculas y, por el contrario, donde se tenga una alta densidad molecular adoptará valores positivos altos. En caso de que no exista orden local  $g_{21}$  será igual a la unidad porque se tendrá la misma probabilidad de encontrar una molécula en cualquier lugar del espacio. Entonces, la función radial de distribución es una medida del orden local. El número total de moléculas 2 vecinas de una molécula 1 se encuentra integrando la expresión (III-19) desde el centro de la molécula hasta cierta distancia característica  $L_{21}$ , esto es:

$$Z_{21} = 4\pi \rho_2 \int_0^{L_{21}} g_{21} r^2 dr \quad (\text{III-20})$$

Donde  $L_{21}$  es la distancia intermolecular asociada a la distancia donde se encuentran localizados los primeros vecinos y es proporcional al diámetro molecular promedio  $\sigma_{21}$ . Con un procedimiento semejante se puede establecer que el número de primeros vecinos 1 que rodean a la molécula central 1 es:

$$Z_{11} = 4\pi \rho_1 \int_0^{L_{11}} g_{11} r^2 dr \quad (\text{III-21})$$

Substituyendo las ecuaciones (III-20) y (III-21) en las ecuaciones (III-7) y (III-8) resulta, para la mezcla binaria en cuestión:

$$X_{11} = \frac{4\pi\rho_1 \int_0^{L_{11}} g_{11} r^2 dr}{4\pi\rho_1 \int_0^{L_{11}} g_{11} r^2 dr + 4\pi\rho_2 \int_0^{L_{21}} g_{21} r^2 dr} \quad (\text{III-22})$$

$$X_{21} = \frac{4\pi\rho_2 \int_0^{L_{21}} g_{21} r^2 dr}{4\pi\rho_1 \int_0^{L_{11}} g_{11} r^2 dr + 4\pi\rho_2 \int_0^{L_{21}} g_{21} r^2 dr} \quad (\text{III-23})$$

Reordenando las ecuaciones anteriores y reconociendo que  $\rho_i = x_i \rho$  se obtienen las siguientes expresiones:

$$X_{11} = \frac{x_1}{x_1 + x_2 G_{21}} \quad (\text{III-24})$$

$$X_{21} = \frac{x_2 G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \quad (\text{III-25})$$

Donde:

$$G_{21} = \frac{\int_0^{L_{21}} g_{21} r^2 dr}{\int_0^{L_{11}} g_{11} r^2 dr} \quad (\text{III-26})$$

En estas expresiones  $x_i$  es la fracción mol global del componente  $i$  en la mezcla y el factor  $G_{21}$  es un factor que representa la no-aleatoriedad del mezclado. En el mezclado ideal las moléculas se distribuyen de manera desordenada (aleatoria). En este caso el factor  $G_{21}$  adopta el valor de uno y las composiciones locales son idénticas a las globales. En mezclas no-ideales este factor es distinto de la unidad, en aquellas mezclas donde las moléculas tienden a agruparse con preferencias y adoptar cierto orden. Si el factor  $G_{21}$  es mayor que la unidad significa que las moléculas 1 y 2 tienen preferencia entre sí, más que con sus semejantes. Si el factor  $G_{21}$  es menor, indica que las moléculas 1 tienden a agruparse con mayor afinidad entre sí y manifiestan liofobia por las moléculas 2.



Las ecuaciones (III-22) y (III-23) establecen que el orden local depende necesariamente del tamaño de las moléculas puesto que los límites de integración  $L_{ij}$  son función del tamaño molecular.

Dada la complejidad del modelo que representa el comportamiento de los fluidos a nivel molecular, la forma para encontrar la función radial de distribución es mediante técnicas experimentales, como son la difracción de rayos X y luz visible; o bien por medio de simulación molecular [6]. Para propósitos de ingeniería, como se explica en el Capítulo I, una regla de mezclado debe ser relativamente sencilla, y los cálculos deben resultar simples y rápidos; porque cuando se realiza la simulación de un proceso la mayor parte del tiempo de cómputo se emplea en calcular propiedades termodinámicas y no se dispone de tiempo suficiente para resolver un problema de equilibrio por los métodos de la simulación molecular.

### III.3. LA FUNCIÓN RADIAL DE DISTRIBUCIÓN PARA ESFERAS DURAS EN CONTACTO COMO APROXIMACIÓN PARA EL CÁLCULO DEL ORDEN LOCAL

En las ecuaciones (III-22) y (III-23) el orden local es una función del cociente de las integrales de la función radial. Este cociente se puede aproximar a partir de la relación que guardan las primeras moléculas vecinas. Dado que ambas integrales poseen ordenes de magnitud semejantes a estas distancias, se ha elegido como una aproximación a la función radial de distribución propuesta por Percus y Yevick [7] [8]. Esta expresión es la siguiente:

$$g_{\sigma_{ij}}^{HS} = \frac{1}{1 - \xi_3} + \frac{3\sigma_i\sigma_j\xi_2}{(\sigma_i + \sigma_j)(1 - \xi_3)^2} \quad (\text{III-27})$$

donde  $\sigma_i$  es el diámetro de la molécula  $i$ ,  $\xi_k$  se define de la siguiente manera:

$$\xi_k = \frac{\pi}{6} \sum_{i=1}^{nc} \rho_i \sigma_i^k \quad (\text{III-28})$$

Donde  $k = 2, 3$  –particularmente  $\xi_3$ , es un volumen característico reducido– y reconociendo que  $\rho_i = x_i \rho$ , donde  $\rho$  es la densidad de la mezcla, se encuentra la siguiente relación:

$$\xi_2 = \xi_3 \frac{\sum_{i=1}^{nc} x_i \sigma_i^2}{\sum_{j=1}^{nc} x_j \sigma_j^3} \quad (\text{III-29})$$

En este caso la cantidad  $\xi_3$  adopta valores en función de la fase que se trate, por ejemplo, para el gas ideal su valor es cercano a cero y para empaquetamiento total se tiene el límite de 0.74. Para los líquidos [1] se tienen valores alrededor de 0.3. Existen procedimientos para calcular el valor de este parámetro en términos del diámetro molecular y la densidad global de la mezcla. El utilizar una expresión similar resulta inapropiado en el contexto de la ecuación de estado cúbica por la siguiente razón. Al momento de introducir una función del volumen dentro de la regla de mezclado se destruye la naturaleza cúbica en el volumen de la ecuación de estado y esto no resulta conveniente desde el punto de vista numérico en el cálculo de propiedades en un simulador de procesos. En consecuencia, hasta el nivel que se ha alcanzado en este estudio, este parámetro se ha fijado en un valor correspondiente al de los líquidos considerando que la influencia en el orden local es relativamente menor. Para un valor de  $\xi$  dado, las funciones radiales de distribución en contacto dependen solamente del tamaño relativo de las moléculas.

Las formas particulares de la función radial de distribución para esferas duras en contacto, ecuación (III-27), donde se ha considerado la identidad (III-29) son las siguientes:

- Componente puro:

$$g_{puro}^{HS} = \frac{1}{1 - \xi_3} + \frac{3}{2} \frac{\xi_3}{(1 - \xi_3)^2} \quad (\text{III-30})$$

- mezcla:

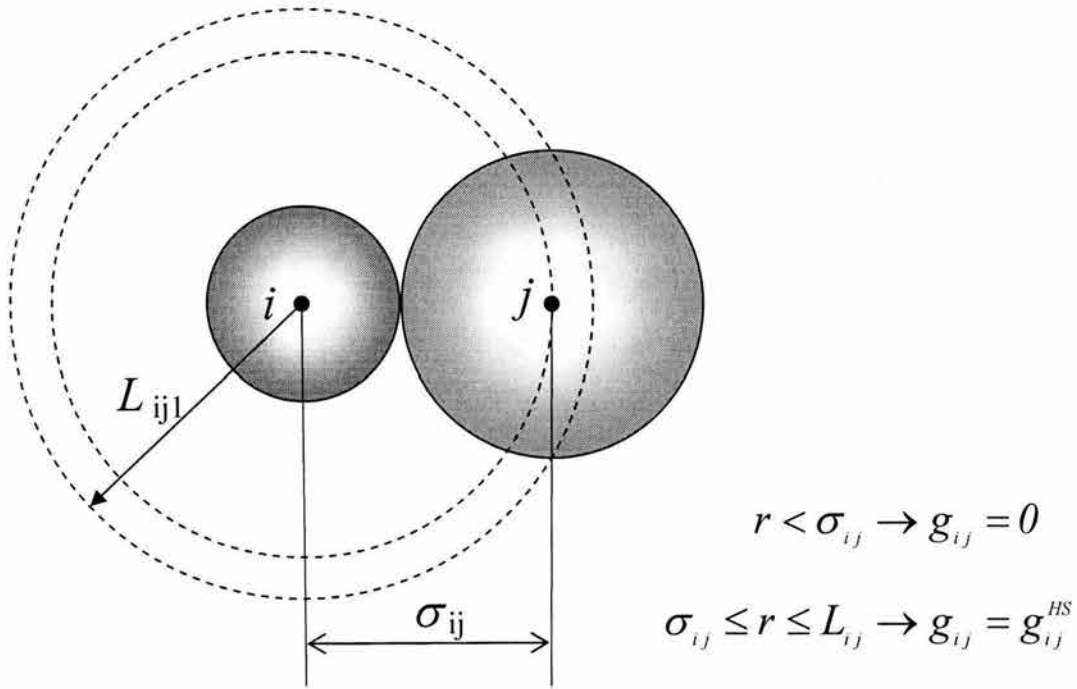
$$g_{ij}^{HS} = \frac{1}{1 - \xi_3} + \frac{3 \sigma_i \sigma_j \xi_3}{(\sigma_i + \sigma_j)(1 - \xi_3)^2} \frac{(x_i \sigma_i^2 + x_j \sigma_j^2)}{(x_i \sigma_i^3 + x_j \sigma_j^3)} \quad (\text{III-31})$$

$$g_{ii}^{HS} = \frac{1}{1-\xi_3} + \frac{3}{2} \frac{\sigma_i \xi_3}{(1-\xi_3)^2} \frac{(x_i \sigma_i^2 + x_j \sigma_j^2)}{(x_i \sigma_i^3 + x_j \sigma_j^3)} \quad (\text{III-32})$$

- límite a dilución infinita:

$$\lim_{x_j \rightarrow 0} g_{ij}^{HS} = \frac{1}{1-\xi_3} + \frac{3\sigma_j \xi_3}{(\sigma_i + \sigma_j)(1-\xi_3)^2} \quad (\text{III-33})$$

En la Esquema III-1, se tienen dos esferas de diferente tamaño representando a las moléculas del sistema  $i$ - $j$ . Sean las ecuaciones (III-20) y (III-21) en términos generalizados conforme a la ecuación (III-34).



Esquema III.1. Representación de la aproximación de esferas duras en contacto.

$$Z_{ij} = 4\pi\rho_i \int_0^{L_{ij}} g_{ij} r^2 dr \quad (\text{III-34})$$

Tomando las condiciones establecidas en el Esquema III-1, la ecuación (III-34) se resuelve de modo que resulta:

$$Z_{ij} = \frac{4}{3} \pi \rho x_i g_{ij}^{HS} (L_{ij}^3 - \sigma_{ij}^3) \quad (\text{III-35})$$

La distancia característica  $L_{ij}$  es proporcional al diámetro promedio de las moléculas  $\sigma_{ij}$ , esto es:

$$L_{ij} = c \sigma_{ij} \quad (\text{III-36})$$

Aplicando esta definición en la ecuación (III-35), se tiene la siguiente expresión para el número de vecinos:

$$Z_{ij} = \frac{4}{3} \pi \rho x_i g_{ij}^{HS} (c^3 - 1) \sigma_{ij}^3 \quad (\text{III-37})$$

Incorporando la definición que se tiene en la ecuación (III-28), cuando  $k=3$ , que se re-escribe a continuación:

$$\xi_3 = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{i=1}^{nc} x_i \sigma_i^3 \quad (\text{III-38})$$

Despejando la densidad y sustituyéndola en la ecuación (III-37) se tiene:

$$Z_{ij} = \frac{4}{3} \pi \frac{\xi_3}{\frac{\pi}{6} \sum_{i=1}^{nc} x_i \sigma_i^3} x_i g_{ij}^{HS} (c^3 - 1) \sigma_{ij}^3 \quad (\text{III-39})$$

Cancelando términos, se obtiene:

$$Z_{ij} = \frac{8 \xi_3 (c^3 - 1)}{\sum_{i=1}^{nc} x_i \sigma_i^3} x_i g_{ij}^{HS} \sigma_{ij}^3 \quad (\text{III-40})$$

Aplicando el límite del componente puro en la ecuación (III-40), resulta:

$$Z_{puro} = 8 \xi_3 g_{puro}^{HS} (c^3 - 1) \quad (\text{III-41})$$

Ahora, si se calcula la proporción que hay de vecinos 2 con respecto de los vecinos 1 mediante las ecuaciones (III-40) y (III-41), se cancela la cantidad  $8 \xi_3 (c^3 - 1)$ , resultando:

$$\frac{Z_{ij}}{Z^{puro}} = \frac{x_i g_{ij}^{HS} \sigma_{ij}^3}{g_{puro}^{HS} \sum_{i=1}^{nc} x_i \sigma_i^3} \quad (III-42)$$

$$\frac{Z_{ij}}{Z_{jj}} = \frac{x_i g_{ij}^{HS} \sigma_{ij}^3}{x_j g_{jj}^{HS} \sigma_j^3} \quad (III-43)$$

Estas ecuaciones permiten calcular la proporción que guardan el número de moléculas vecinas tipo  $j$  con respecto del número de las moléculas tipo  $i$  que se encuentran alrededor de una molécula central tipo  $i$ . Estas relaciones dependen de la proporción de diámetros moleculares, esto es, la influencia que tiene el tamaño de las moléculas que se hallan interactuando en la capa de primeros vecinos sobre el orden local molecular. Cuando la molécula central presente un diámetro molecular relativamente grande se espera que tenga muchas moléculas vecinas –sobre todo las pequeñas– en contacto consigo misma, y por el contrario, si la molécula central es “pequeña” deberá estar en contacto con pocas moléculas vecinas “grandes”. Las ecuaciones (III-40) y (III-41) son expresiones que se asocian con las definiciones de la ecuación (III-26) de la siguiente manera:

$$G_{ij} = \frac{g_{ij}^{HS} \sigma_{ij}^3}{g_{ii}^{HS} \sigma_i^3} \quad (III-44)$$

A partir de las ecuaciones (III-42) y (III-43) se calcula el número de vecinos totales de un sistema binario formado por moléculas 1 y moléculas 2, de la siguiente manera:

$$Z_{12} = \frac{Z^{puro} (x_1 \sigma_{12}^3 g_{12}^{HS})}{g_{puro}^{HS} (x_1 \sigma_{11}^3 + x_2 \sigma_{22}^3)} \quad (III-45)$$

$$Z_{22} = \frac{Z^{puro} (x_2 \sigma_{22}^3 g_{22}^{HS})}{g_{puro}^{HS} (x_1 \sigma_{11}^3 + x_2 \sigma_{22}^3)} \quad (III-46)$$

$$Z_{21} = \frac{Z^{puro} (x_2 \sigma_{21}^3 g_{21}^{HS})}{g_{puro}^{HS} (x_1 \sigma_{11}^3 + x_2 \sigma_{22}^3)} \quad (III-47)$$

$$Z_{11} = \frac{Z^{puro} (x_1 \sigma_{11}^3 g_{11}^{HS})}{g_{puro}^{HS} (x_1 \sigma_{11}^3 + x_2 \sigma_{22}^3)} \quad (III-48)$$

De manera equivalente, se obtiene:

$$\frac{Z_{12}}{Z_{22}} = \frac{x_1 g_{12}^{HS} \sigma_{12}^3}{x_2 g_{22}^{HS} \sigma_2^3} \quad (\text{III-49})$$

$$\frac{Z_{21}}{Z_{11}} = \frac{x_2 g_{21}^{HS} \sigma_{21}^3}{x_1 g_{11}^{HS} \sigma_1^3} \quad (\text{III-50})$$

Por tanto, teniendo como datos a las cantidades  $Z^p$ ,  $\xi_3$ ,  $\sigma_{11}$  y  $\sigma_{22}$  es posible calcular todas las cantidades relacionadas con la composición local.

Con objeto de verificar se tomaron los datos de tamaño molecular propuestos en el trabajo de Gierycz y col. [9], esto es,  $\sigma_{11} = 2.821 \text{ \AA}$  y  $\sigma_{22} = 3.989 \text{ \AA}$ . Estos valores guardan entre sí una proporción igual a  $\sqrt{2}$ . Para el número de coordinación  $Z^p$  se tomó el valor de diez. Por otro lado, para la densidad adimensional  $\xi_3$  se adoptó el valor de 0.3 puesto que este es el valor correspondiente a los fluidos que se hallan en la región del equilibrio líquido-vapor. En la Figura III-1 se presenta el efecto que tiene  $\xi_3$  sobre la composición local. Con esta gráfica se establece que  $\xi_3$  es un parámetro que relativamente no influye en el orden local si es comparado con la influencia que tienen los diámetros moleculares. En la Figura III-2 se presenta el efecto del orden local en las diferentes cantidades relacionadas en función de la fracción mol global. En estos casos se desarrollaron los cálculos para moléculas centrales tipo 1. En la Figura III-3 se presentan los resultados para las celdas con moléculas centrales tipo 2.

En la Figura III-2 se muestran los resultados obtenidos cuando se tiene una molécula central 1. Se observa en el límite a dilución infinita  $x_1 \rightarrow 0$ , en donde la molécula 1 está sumergida en un líquido 2 puro, que la molécula 1, por causa de su tamaño reducido, no tiene capacidad de interactuar con un número grande de vecinos. En este caso se predice el valor de 6, que corresponde al acoplamiento de moléculas en los lados de un cubo. Por otro lado, en la Figura III-3 se presentan los resultados cuando considera que la molécula central es la mayor. En el límite a dilución infinita  $x_2 \rightarrow 0$ , se tiene el caso de una

molécula 2 interactuando solamente con moléculas 1, y como la molécula 2 es más grande que las del tipo 1, esto produce un número grande de vecinos, específicamente de 19. En ambos casos en los extremos  $x_1 = 1$  y  $x_2 = 1$ , el modelo arroja el valor de  $Z^p$ , que en este caso se obtuvo igual a 10.

Los resultados que arroja este modelo son congruentes con los que presentan Hohesiell y Deiters [10] [11]. Estos autores reportan cantidades obtenidas a partir de dinámica molecular. Se trata de un sistema binario en donde la relación de diámetros es igual a  $\sqrt{2}$ . Las conclusiones de este trabajo se resumen en los siguientes puntos:

- El número de primeros vecinos en el sistema binario no es lineal con respecto de la fracción mol global.
- Las funciones de primeros vecinos para  $Z_{11}$  es convexa con respecto de  $X_1$  mientras que  $Z_{22}$  es cóncava.
- En el valor de fracción mol global de 0.5, el valor de  $X_{12}$  es aproximadamente de 0.37 y el valor de  $X_{21}$  es mucho mayor y aproximadamente igual a 0.625.

Lo anterior concuerda con los resultados del modelo propuesto en este apartado.

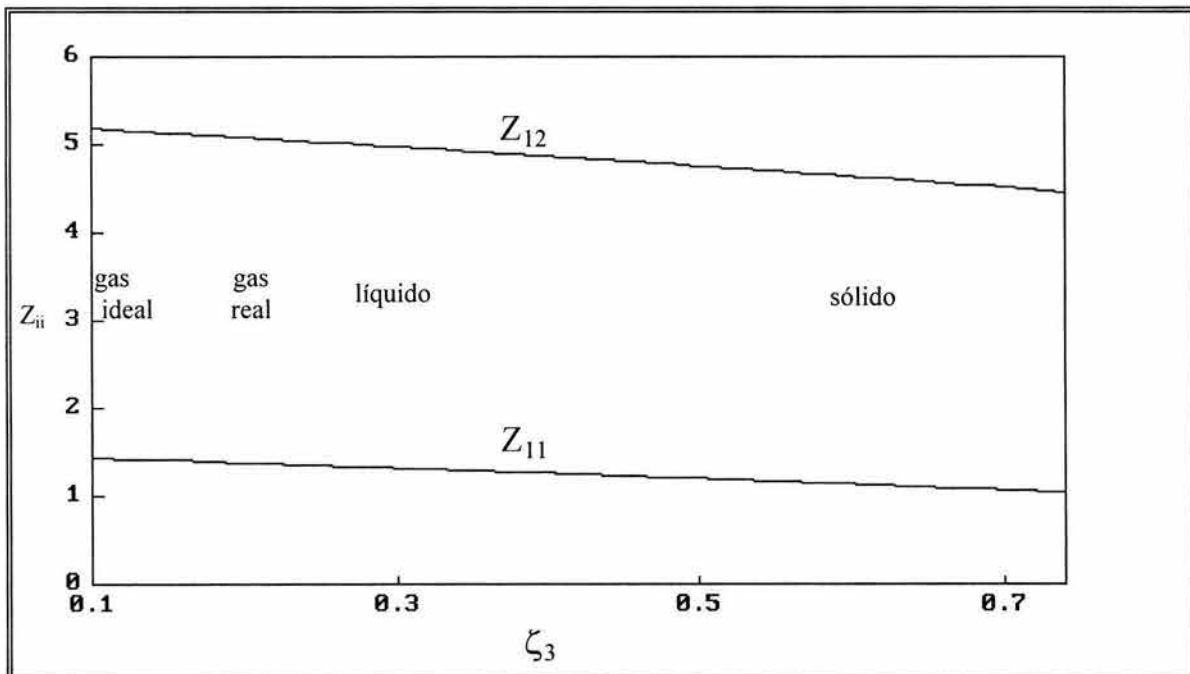


Figura III-1. Influencia del parámetro  $\zeta_3$  en el orden local.

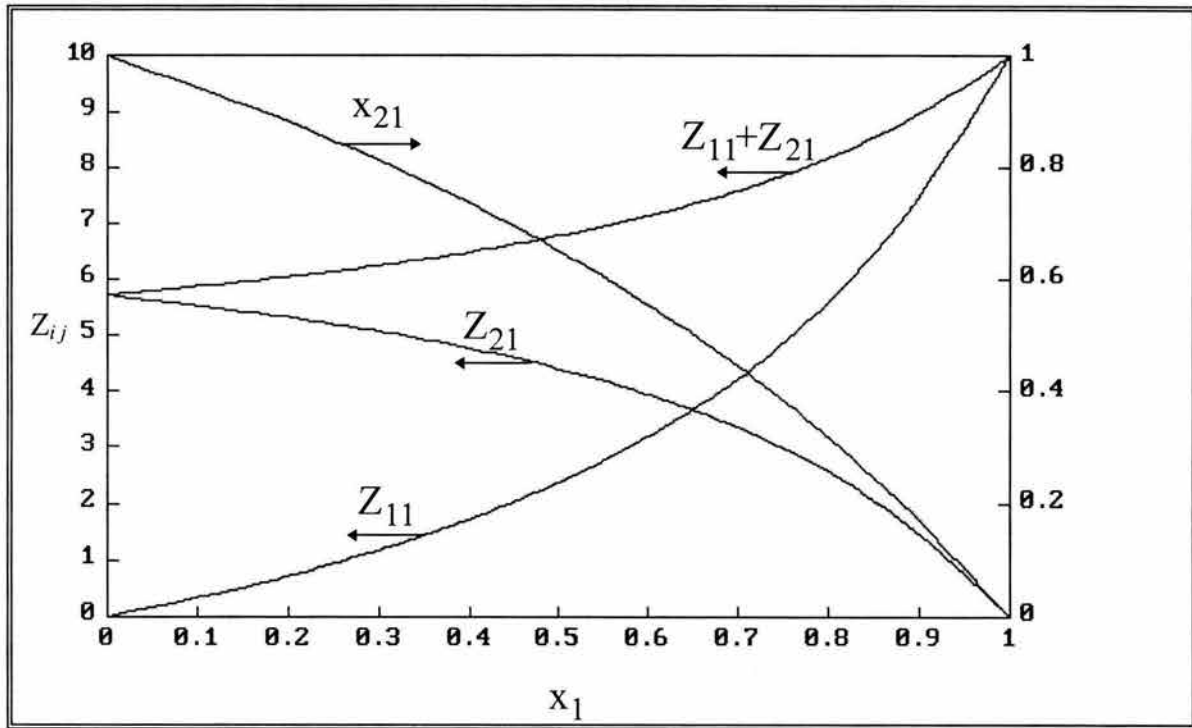


Figura III-2. Distribución de los primeros vecinos y orden local alrededor de una molécula 1 en función de la fracción mol global.

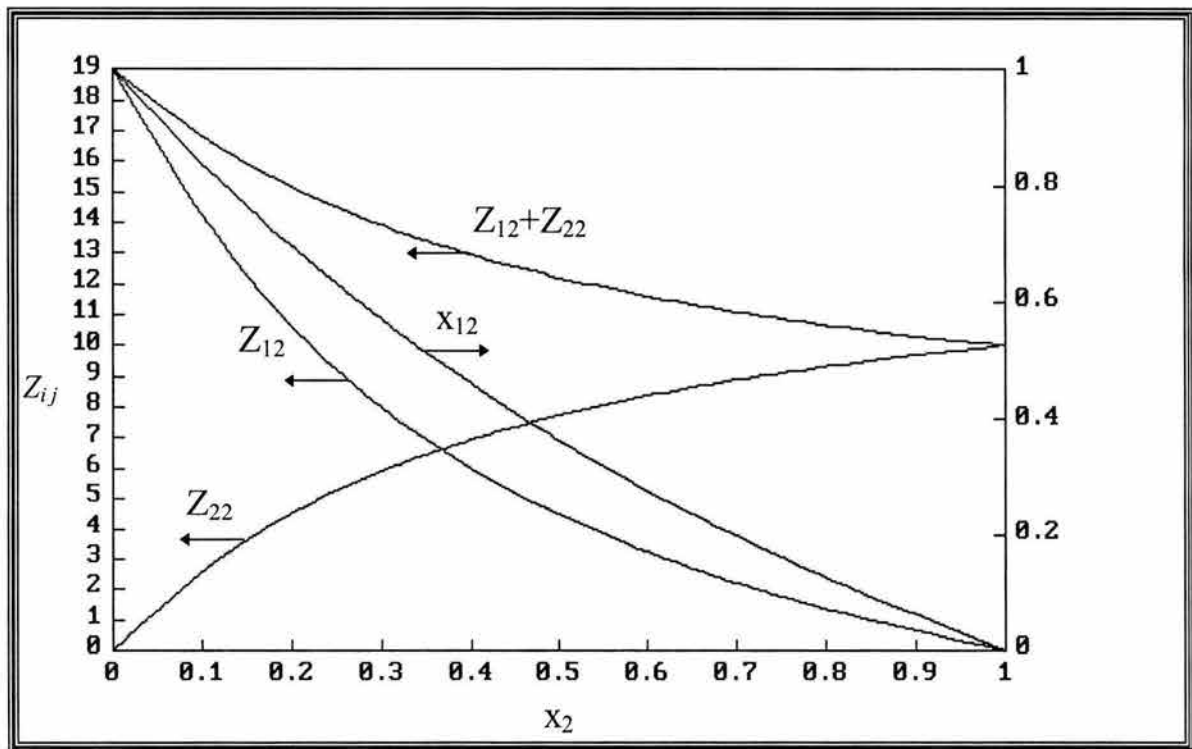


Figura III-3. Distribución de los primeros vecinos y orden local alrededor de una molécula 2 en función de la fracción mol global.



### III.4. EL EFECTO ENERGÉTICO EN LA COMPOSICIÓN LOCAL

La dependencia energética en el modelo de solución de este trabajo, demanda revisar la forma estructural de modelos previos, entre los cuales, se encuentra el modelo de composición local propuesto por Wilson [2]:

$$G_{ji} = \frac{v_j^3}{v_i^3} e^{\frac{u_{ii}-u_{ji}}{RT}} \quad (\text{III-51})$$

El término exponencial contiene la diferencia de potenciales y como factor pre-exponencial aparece el cociente de volúmenes molares. El factor pre-exponencial que Wilson propone es una primera aproximación para incorporar el efecto de tamaño molecular en un modelo de composición local. A continuación se analizan modelos posteriores a Wilson que presentan estructuras semejantes:

$$G_{ji} = e^{\frac{u_{ii}-u_{ji}}{RT}} \quad \text{Kemeny y Rasmunssen [12]} \quad (\text{III-52})$$

$$G_{ji} = e^{\frac{(u_{ii}-u_{ji})N_c}{RT}} \quad \text{Maurer y Prausnitz [13]} \quad (\text{III-53})$$

Donde  $N_c$  es un parámetro dependiente de la densidad.

Los dos últimos modelos carecen del efecto de tamaño y quizás esta es la razón de no ser utilizados como el modelo de Wilson. El modelo de Wilson es un modelo frecuente en los simuladores de proceso.

Con una estructura equivalente, basada en el modelo de Wilson, se propone en el presente trabajo introducir el efecto energético a partir de una forma exponencial que adopte como factor pre-exponencial el modelo propuesto en las ecuaciones (III-42) y (III-43), esto es:

$$G_{ji} = \frac{\sigma_{ji}^3 g_{ji}^{HS}}{\sigma_{ii}^3 g_{ii}^{HS}} e^{\frac{u_{ii} - u_{ji}}{RT}} \quad (\text{III-54})$$

Se tiene antecedente en los trabajos de Lee y col. [14] una forma semejante a la ecuación (III-54) derivada a partir del modelo del potencial del pozo cuadrado, donde se puede identificar a la diferencia de potenciales  $u_{ii} - u_{ji}$  con la diferencia de potencial del pozo cuadrado. Esta expresión permite introducir de manera directa los efectos energéticos y de tamaño molecular.

### III.5. CONSTRUCCIÓN DE UN MODELO SIMPLIFICADO PARA LA PROPIEDAD EN EXCESO CON UN MODELO PARA LA COMPOSICIÓN LOCAL CON EFECTO DE TAMAÑO

Hasta el momento se han establecido los elementos que dan soporte a un modelo basado en composición local en términos del tamaño molecular. Tomando como punto de partida a la ecuación (III-6) junto con las ecuaciones (III-14), (III-15) y la condición de simetría, ecuaciones (III-10) y (III-11); se tiene la siguiente expresión:

$$u^E = \frac{1}{2} x_1 Z_{21} (u_{21} - u_{11}) + \frac{1}{2} x_1 (Z_1 - Z_1^{puro}) u_{11} + \frac{1}{2} x_2 Z_{12} (u_{12} - u_{22}) + \frac{1}{2} x_2 (Z_2 - Z_2^{puro}) u_{22} \quad (\text{III-55})$$

Aplicando nuevamente la condición de simetría, ecuaciones (III-10) y (III-11), a la ecuación (III-55) se obtiene la siguiente expresión:

$$u^E = \frac{1}{2} x_1 Z_{21} (2u_{21} - u_{11} - u_{22}) + \frac{1}{2} x_1 (Z_1 - Z_1^{puro}) u_{11} + \frac{1}{2} x_2 (Z_2 - Z_2^{puro}) u_{22} \quad (\text{III-56})$$

Los dos últimos términos de la ecuación (III-56) están correlacionados con la cantidad  $Z_{21}$  como se demostrará más adelante. Por lo pronto, de manera empírica, se pueden establecer las siguientes relaciones:

$$x_1 (Z_1 - Z_1^{puro}) = -\kappa x_1 Z_{21} \quad (\text{III-57})$$

$$x_2 (Z_2 - Z_2^{puro}) = \lambda x_1 Z_{21} \quad (\text{III-58})$$

Donde  $\kappa$  y  $\lambda$  son constantes independientes de la composición. Substituyendo las ecuaciones (III-57) y (III-58) en la ecuación (III-56) se obtiene:

$$u^E = \frac{1}{2} x_1 Z_{21} [2u_{21} - (1 + \kappa)u_{11} - (1 - \lambda)u_{22}] \quad (\text{III-59})$$

La ecuación (III-59) indica que es posible establecer una dependencia de la energía interna en términos de dos parámetros, uno dependiente del orden molecular local  $Z_{21}$  y el otro asociado a los términos energéticos producto de las interacciones moleculares  $\Delta U$ :

$$u^E = x_1 Z_{21} \Delta U \quad (\text{III-60})$$

en donde  $\Delta U = u_{21} - \frac{1}{2}(1 + \kappa)u_{11} - \frac{1}{2}(1 - \lambda)u_{22}$ . Este modelo se denominará como BB-I.

La energía en exceso en este modelo, se puede asociar a la energía de Helmholtz en exceso por medio de la siguiente identidad termodinámica:

$$\left( \frac{\partial a^E}{\partial T} \right)_{V,N} = -\frac{u^E}{T^2} \quad (\text{III-61})$$

resolviendo por integración se tiene:

$$a^E = T \left[ \int -\frac{u^E}{T^2} dT \right] + I \quad (\text{III-62})$$

La  $a^E$  es el resultado de la contribución combinatorial y la contribución residual [1]:

$$a^E = (a^E)_{\text{combinatorial}} + (a^E)_{\text{residual}} \quad (\text{III-63})$$

donde:

$$(a^E)_{\text{combinatorial}} = I \quad ; \quad (a^E)_{\text{residual}} = T \left[ \int -\frac{u^E}{T^2} dT \right] \quad (\text{III-64})$$

El establecer cual es de los aspectos planteados en de este trabajo es la manera más apropiada para evaluar las dos contribuciones de la propiedad en exceso. En el modelo UNIQUAC, se distingue que la contribución combinatorial es semejante al modelo de Flory y la contribución residual se construye a partir del modelo propuesto por Stavermann [1].

### **III.6. LA FRACCIÓN DE ÁREA DE INTERACCIÓN CALCULADA A PARTIR DE FUNCIONES EN CONTACTO COMO PRIMERA APROXIMACIÓN**

El modelo UNIQUAC considera que las moléculas se constituyen por segmentos de igual tamaño. En el modelo actual las moléculas alargadas son consideradas como collares de segmentos y las moléculas de forma esférica se representan como conglomerados de segmentos. El tamaño de la molécula se cuantifica por el número de segmentos que se requieren para representarla mediante la cantidad  $r_i$ .

La capacidad de las moléculas para interactuar con sus vecinas es proporcional al área exterior. Esto significa que una molécula de forma alargada tiene una capacidad de interacción mayor que una molécula de forma esférica, considerando que ambas moléculas posean el mismo número de segmentos, con idéntico volumen y masa molecular. En el modelo UNIQUAC se define al número de primeros vecinos con  $z$ . Cada segmento está rodeado de  $z$  vecinos, que pueden pertenecer a la misma molécula o a las moléculas vecinas. En una molécula lineal todos los segmentos que tienen expuesta parte de la superficie, lo que les permite interactuar con segmentos de moléculas vecinas, mientras que en las moléculas de forma esférica, se tienen segmentos que solamente están rodeados por segmentos de la misma molécula, esto es, no tienen superficie expuesta y por tanto no pueden interactuar con segmentos de las moléculas vecinas. Solamente aquellos segmentos localizados en la superficie molecular presentan una porción de área interactiva.

Considerando que cada segmento posee una superficie propia, se puede aproximar la superficie molecular a partir del conocimiento del número de segmentos exteriores. De la superficie total de los segmentos localizados en la superficie solamente se tendrá disponible una fracción en función de la forma de la molécula. Si dos moléculas, una lineal y una

esférica, con el mismo número de segmentos; la molécula lineal tendrá la mayor fracción de superficie expuesta, mientras que la molécula esférica tendrá la menor fracción de superficie para interactuar con las moléculas vecinas. Esta fracción de superficie de la molécula  $i$  se representa por la cantidad  $q_i$ . Para calcular el número de vecinos de una molécula central dada, se multiplica el número de vecinos  $z$ , considerado constante, por la fracción de área de interacción  $q_i$ .

Para cuantificar en la mezcla la contribución que cada compuesto imprime a los fenómenos *configuracionales* se puede recurrir a la *fracción de área de interacción* de las moléculas. De esta forma, una fracción de área de interacción del compuesto  $i$  en la mezcla, que se cuantifica por la cantidad  $\theta_i$  que se define [1]:

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{k=1}^{nc} q_k x_k} \quad (\text{III-65})$$

Si las cantidades  $q_i$  son iguales, la fracción de área de interacción  $\theta_i$  corresponde al comportamiento aleatorio, ó llamado también comportamiento sin orden local; la composición alrededor de una molécula central es la misma que la composición global de la mezcla.

Para el caso de una mezcla binaria constituida por moléculas 1 y moléculas 2, la fracción de área de interacción puede ser escrita de la siguiente manera:

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}, \quad \theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (\text{III-66})$$

donde debe cumplirse que  $\theta_1 + \theta_2 = 1$ .

En el modelo de UNIQUAC se incorpora el efecto energético en el orden local siguiendo la forma establecida por Wilson:

$$\frac{X_{ji}}{X_{ii}} = \frac{\theta_j}{\theta_i} \tau_{ji} = \frac{\frac{q_j x_j}{\sum_{k=1}^{nc} q_k x_k}}{\frac{q_i x_i}{\sum_{k=1}^{nc} q_k x_k}} \tau_{ji} = \frac{q_j x_j}{q_i x_i} \tau_{ji} \quad (\text{III-67})$$

Donde  $X_{ji}$  es la fracción mol local de los primeros vecinos tipo  $j$  alrededor de una molécula central  $i$ . En esta ecuación, se distinguen dos contribuciones moleculares: el tamaño molecular y del efecto de interacciones energéticas. El primer efecto se identifica por la relación de las fracciones de superficie de las especies que participan ( $q_j x_j / q_i x_i$ ), el segundo efecto se representa por el factor  $\tau_{ij}$  asociado a las interacciones energéticas. En conjunto el resultado es la interacción energética ponderada por la superficie expuesta de una pareja de moléculas, donde la superficie se encuentra asociada con la forma y el tamaño de la molécula; conforme más superficie exponga una molécula mayor será la probabilidad de que la molécula pueda interactuar con sus vecinas, modificada por la fuerza con la que se atraiga o rechace la molécula central con la vecina.

En cuanto a la forma de expresar al término energético  $\tau_{ij}$ , se tomó como base la forma propuesta por Wilson [2]:

$$\tau_{ij} = e^{-\frac{\varepsilon_{ij}}{RT}} \quad (\text{III-68})$$

Donde  $\varepsilon_{ij}$  es el término asociado a la energía de interacción molecular.

Otra condición que debe cumplirse en la vecindad de la molécula central es que la suma de las composiciones locales de moléculas vecinas es igual a la unidad, esto es:

$$X_{2i} + X_{1i} = 1 \quad (\text{III-69})$$

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Si en esta ecuación se introduce el efecto de la composición local, en términos de la ecuación (III-67) se obtiene lo siguiente:

$$X_{2l} + X_{2l} \frac{\theta_l}{\theta_2 \tau_{2l}} = 1 \quad (\text{III-70})$$

Luego:

$$X_{2l} = \frac{1}{1 + \frac{\theta_l}{\theta_2 \tau_{2l}}} = \frac{x_2 \left( \frac{q_2}{q_1} \right) \tau_{2l}}{x_1 + x_2 \left( \frac{q_2}{q_1} \right) \tau_{2l}} \quad (\text{III-71})$$

Dentro del contexto del modelo propuesto en la ecuación (III-60), la composición local se calcula a partir de la composición directa de primeros vecinos utilizando la aproximación de las funciones de contacto del modelo de esferas duras:

$$X_{2l} = \frac{Z_{2l}}{Z_{1l} + Z_{2l}} = \frac{x_2 \sigma_{2l}^3 g_{2l}^{HS}}{x_1 \sigma_{1l}^3 g_{1l}^{HS} + x_2 \sigma_{2l}^3 g_{2l}^{HS}} = \frac{x_2 \left( \frac{\sigma_{2l}^3 g_{2l}^{HS}}{\sigma_{1l}^3 g_{1l}^{HS}} \right)}{x_1 + x_2 \left( \frac{\sigma_{2l}^3 g_{2l}^{HS}}{\sigma_{1l}^3 g_{1l}^{HS}} \right)} \quad (\text{III-72})$$

Con la estructura que presentan las ecuaciones (III-71) y (III-72) se encuentran equivalencias en los términos que corresponden al efecto del tamaño y forma de las moléculas. Comparando las ecuaciones (III-71) y (III-72), considerando que no existen efectos energéticos, ( $\tau_{ij} = 1$ ), se tiene la siguiente identidad:

$$\frac{q_2}{q_1} \equiv \frac{\sigma_{2l}^3 g_{2l}^{HS}}{\sigma_{1l}^3 g_{1l}^{HS}} \quad (\text{III-73})$$

En el modelo propuesto en la ecuación (III-60) no se ha incorporado en el orden local, para subsanar esto se sigue el concepto de Wilson aplicado en el modelo UNIQUAC, y se presenta en la siguiente propuesta para la composición local:

$$X_{21} = \frac{x_2 \left( \frac{\sigma_{21}^3 g_{21}^{HS}}{\sigma_{11}^3 g_{11}^{HS}} \right) \tau_{21}}{x_1 + x_2 \left( \frac{\sigma_{21}^3 g_{21}^{HS}}{\sigma_{11}^3 g_{11}^{HS}} \right) \tau_{21}} \quad (\text{III-74})$$

$$X_{11} = \frac{x_1}{x_1 + x_2 \left( \frac{\sigma_{21}^3 g_{21}^{HS}}{\sigma_{11}^3 g_{11}^{HS}} \right) \tau_{21}} \quad (\text{III-75})$$

A partir de estas expresiones se postula calcular la proporción que se tiene de vecinos 2 con respecto de vecinos 1 de una molécula central 1, en los términos de las ecuaciones (III-42) y (III-43), donde incorporando el efecto energético, se tiene que:

$$\frac{Z_{21}}{Z_{11}} = \frac{x_2 \sigma_{21}^3 g_{21}^{HS}}{x_1 \sigma_{11}^3 g_{11}^{HS}} \tau_{21} \quad (\text{III-76})$$

$$\frac{Z_{12}}{Z_{11}} = \frac{x_1 \sigma_{12}^3 g_{12}^{HS}}{x_2 \sigma_{22}^3 g_{22}^{HS}} \tau_{12} \quad (\text{III-77})$$

### III.7. LA FRACCIÓN DE ÁREA DE INTERACCIÓN CALCULADA A PARTIR DE LA RELACIÓN DE PRIMEROS VECINOS MÁXIMA COMO SEGUNDA APROXIMACIÓN

Si el modelo contiene dentro de su formulación las funciones de contacto, ecuaciones (III-31) y (III-32), la regla de mezclado resultante tendrá una estructura algebraica poco atractiva para su uso en las aplicaciones de ingeniería (Apéndice 1). Dentro del modelo se requiere una aproximación para hacer más eficiente numéricamente a la nueva regla de mezclado. Para ello se toma como punto de partida las siguientes consideraciones.



Considérese el caso de una mezcla binaria en donde se observan los vecinos de una molécula central 1:

La función establecida en la ecuación (III-60) para representar el número de moléculas vecinas tipo 2 de una molécula central tipo 1 es:

$$Z_{21} = \frac{Z^{puro} x_2 \sigma_{21}^3 g_{21}^{HS}}{(x_1 \sigma_{11}^3 + x_2 \sigma_{22}^3) g_{puro}^{HS}} \quad (III-78)$$

Para calcular el número de moléculas vecinas tipo 1 de la misma molécula central se utiliza la siguiente expresión:

$$Z_{11} = \frac{Z^{puro} x_1 \sigma_{11}^3 g_{11}^{HS}}{(x_1 \sigma_{11}^3 + x_2 \sigma_{22}^3) g_{puro}^{HS}} \quad (III-79)$$

En la corteza que conforma la primera región de vecinos no existen lugares desocupados. Si un sitio ocupado por una molécula vecina es abandonado, otra molécula tomará lugar en este sitio. La capacidad de interaccionar de una molécula central con sus primeros vecinos depende de la superficie externa disponible. Considerando como una aproximación que las moléculas sean semejantes a esferas rígidas, se puede establecer que mayor sea el tamaño de la molécula central, mayor será la superficie expuesta. Al tener una mayor superficie, será posible colocar un mayor número de moléculas vecinas y el número de primeros vecinos 2 alrededor de una molécula central 1,  $Z_{21}$ , crece en proporción directa al diámetro de la molécula central 1. Por otro lado, en el componente puro 1 el número de vecinos de una molécula central 1 es una cantidad constante  $Z^{puro}$ , que corresponde al número máximo de esferas que pueden estar en contacto con una esfera central. A medida que se adicionan moléculas de otra especie química 2, la composición local de los primeros vecinos se modificará al substituirse moléculas 1 por moléculas 2. Si las moléculas 2 son de un diámetro mayor al que poseen las moléculas 1; el número de moléculas 1 desplazadas por cada molécula 2 será mayor, cuanto mayor sea la diferencia de los diámetros de 1 y 2. Por ejemplo, cuando las molécula 2 sea mucho mayor que la molécula central 1, el máximo número de moléculas vecinas tipo 2 será de dos moléculas. En caso contrario, cuando 2 es

de menor diámetro, para sustituir una molécula 1 se requerirán más de una molécula 2. El número de vecinos 2 alrededor de una molécula central 1,  $Z_{21}$ , se modifica en proporción inversa al diámetro de la molécula vecina 2. De la superficie externa que posee la molécula central 1 para interactuar con los primeros vecinos, una parte de esta área se utiliza para interactuar con moléculas vecinas 1 y el resto del área servirá para interactuar con las moléculas vecinas 2. Con esto es posible establecer una relación entre el número de vecinos y la fracción de superficie de interacción  $\theta$ .

Si una mezcla constituida por la adición de moléculas 2 a un líquido puro 1, la composición de primeros vecinos cambia a medida que la adición de 2 progresa, ya que cuando una molécula tipo 2 es una molécula vecina de la central tipo 1 tiene que desplazar a cierto número de moléculas tipo 1 que originalmente ocupaban la posición de vecinas. En el caso límite donde la mezcla solamente contenga una molécula central tipo 1, y el resto sean moléculas tipo 2, el número máximo de moléculas vecinas tipo 2 será  $(Z_{21})_{\max}$ ; esta cantidad se puede expresar en términos de los diámetros moleculares de las moléculas 1 y 2. Considerando a una molécula central tipo 2 y partiendo del componente 2 puro y se define de esta manera la cantidad  $(Z_{12})_{\max}$ . El número de vecinos de una molécula central está acotado por los valores límites que representan el componente puro  $Z^{puro}$  y la condición de dilución infinita  $(Z_{21})_{\max}$  y  $(Z_{12})_{\max}$ . De acuerdo con esto, los límites en una mezcla binaria:

Número de vecinos de una molécula central 1	Fracción mol, $x_1$ :		Número de vecinos de una molécula central 2	Fracción mol, $x_2$ :	
	$\lim x_1 \rightarrow 0$	1		$\lim x_2 \rightarrow 0$	1
$Z_{11}$	0	$Z^{puro}$	$Z_{22}$	0	$Z^{puro}$
$Z_{21}$	$(Z_{21})_{\max}$	0	$Z_{12}$	$(Z_{12})_{\max}$	0

Considerando la cantidad  $(Z_{21})_{\max}$ , para el caso de esferas duras en contacto propuesta por Percus y Yevick [7] [8], se puede calcular:

$$(Z_{21})_{\max} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{Z^{puro} x_2 \sigma_{21}^3 g_{21}^{HS}}{(x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3) g^{puro}} = \frac{Z^{puro} \sigma_{21}^3 \lim_{x_1 \rightarrow 0} (g_{21}^{HS})}{\sigma_2^3 g^{puro}} \quad (\text{III-80})$$

Con objeto de simplificar el modelo en la incorporación en una función de exceso en la regla de mezclado, en la ecuación de estado cúbica, se propone una normalización de los valores de los primeros vecinos, mediante una función del número de vecinos que se encuentre acotada en el intervalo cero-uno. Reconociendo que en el componente puro el número de vecinos es  $Z^{puro}$  y que en el límite a dilución infinita es  $(Z_{21})_{max}$ , se efectúa una normalización de modo que se obtiene una función de primeros vecinos acotada en el dominio de cero a uno. Las funciones obtenidas son las siguientes:

Número de vecinos de una molécula central 1	Fracción mol, $x_1$ :		Número de vecinos de una molécula central 2	Fracción mol, $x_1$ :	
	$\lim x_1 \rightarrow 0$	1		$\lim x_2 \rightarrow 0$	1
$\frac{Z^{puro} - Z_{11}}{Z^{puro}}$ $\frac{Z_{21}}{(Z_{21})_{max}}$	1	0	$\frac{Z^{puro} - Z_{22}}{Z^{puro}}$ $\frac{Z_{12}}{(Z_{12})_{max}}$	1	0

Las expresiones normalizadas indican la relación que existe entre el número de moléculas de un tipo vecinas de una molécula central a composición global dada, con respecto al número máximo de moléculas del mismo tipo vecinas de la molécula central. Con lo anterior las funciones coinciden en ambos extremos de composición con las cantidades normalizadas se pueden proponer las siguientes identidades:

$$\frac{Z^{puro} - Z_{11}}{Z^{puro}} = \frac{Z_{21}}{(Z_{21})_{max}}; \quad \frac{Z^{puro} - Z_{22}}{Z^{puro}} = \frac{Z_{12}}{(Z_{12})_{max}} \quad \text{(III-81)}$$

Lo cual puede escribirse en forma equivalente a la ecuación (III-69):

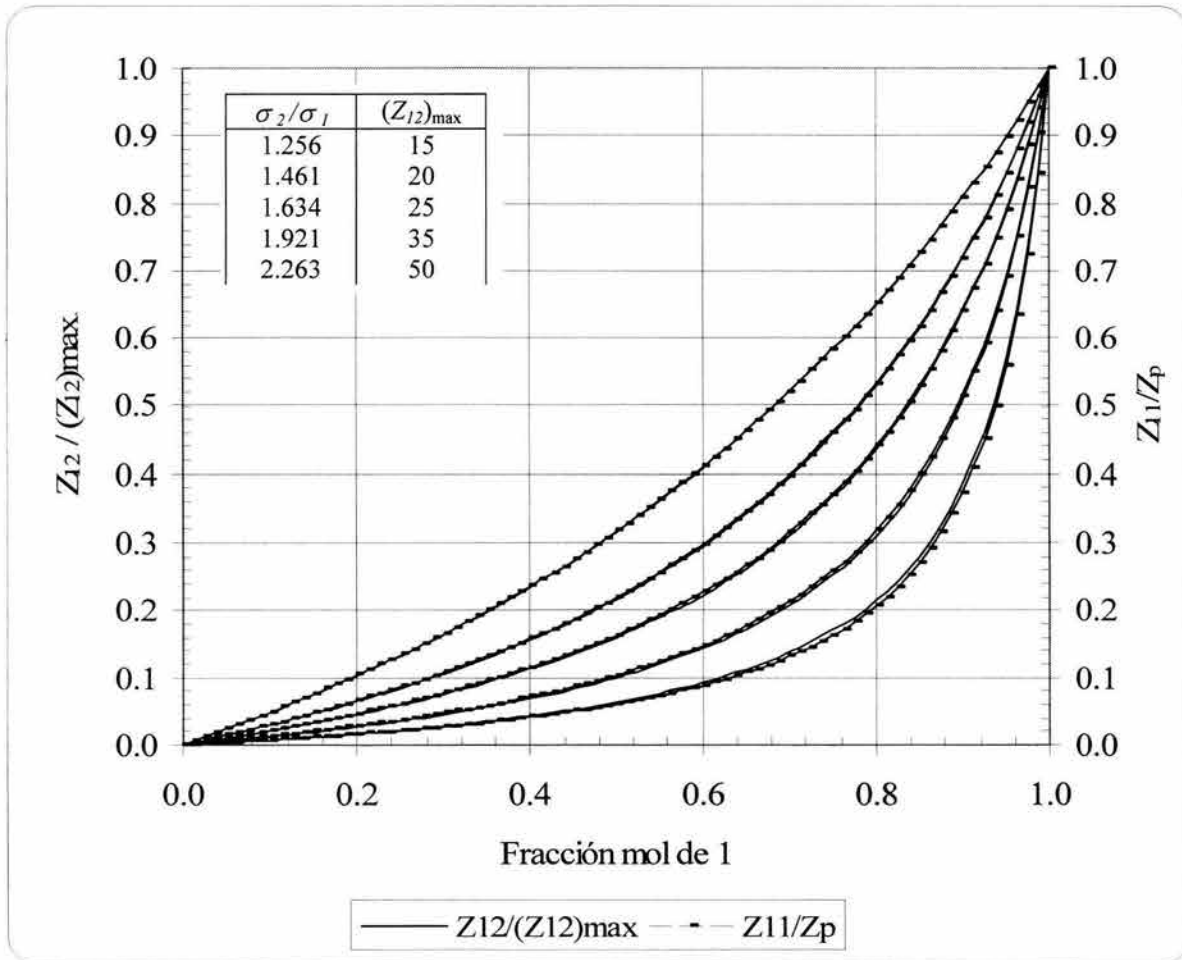
$$\frac{Z_{11}}{Z^{puro}} + \frac{Z_{21}}{(Z_{21})_{max}} = 1 \quad \text{(III-82)}$$

De manera análoga la expresión para la molécula central 2:

$$\frac{Z_{22}}{Z^{puro}} + \frac{Z_{12}}{(Z_{12})_{max}} = 1 \quad \text{(III-83)}$$

Para encontrar una estructura más simple para el modelo de primeros vecinos es necesario encontrar una relación que permita resolver el sistema de ecuaciones. Estudiando el análisis del comportamiento de los cocientes normalizados de los primeros vecinos se construyó la gráfica mostrada en la Figura III-4. A partir de los resultados que se observan en dicha figura se propone utilizar la siguiente aproximación:

$$\frac{Z_{11}}{Z^{puro}} = \frac{Z_{12}}{(Z_{12})_{max}}; \quad \text{y por analogía:} \quad \frac{Z_{22}}{Z^{puro}} = \frac{Z_{21}}{(Z_{21})_{max}} \quad \text{(III-84)}$$



**Figura III-4.** Relaciones  $Z_{12} / (Z_{12})_{max}$  y  $Z_{11} / Z^{puro}$  para una mezcla binaria líquida modificando la relación de diámetros moleculares de  $\sigma_2/\sigma_1$  a la densidad adimensional  $\xi = 0.3$ .

Mediante la relación de simetría dada por la ecuación (III-11) en las ecuaciones (III-82) y (III-83), se obtiene lo siguiente:

$$\frac{Z_{11}}{Z^{puro}} = 1 - \frac{x_2 (Z_{12})_{\max}}{x_1 (Z_{21})_{\max}} \frac{Z_{12}}{(Z_{12})_{\max}} \quad \text{y} \quad \frac{Z_{22}}{Z^{puro}} = 1 - \frac{x_1 (Z_{21})_{\max}}{x_2 (Z_{12})_{\max}} \frac{Z_{21}}{(Z_{21})_{\max}} \quad (\text{III-85})$$

Incorporando las aproximaciones propuestas en las expresiones (III-84) en las ecuaciones (III-85), lo cual se traduce en lo siguiente:

$$\frac{Z_{11}}{Z^{puro}} = \frac{Z_{12}}{(Z_{12})_{\max}} = 1 - \frac{x_2 (Z_{12})_{\max}}{x_1 (Z_{21})_{\max}} \frac{Z_{12}}{(Z_{12})_{\max}}$$

Agrupando términos y despejando resulta:

$$\frac{Z_{11}}{Z^{puro}} = \frac{Z_{12}}{(Z_{12})_{\max}} = \frac{x_1}{x_1 + x_2 \frac{(Z_{12})_{\max}}{(Z_{21})_{\max}}} \quad (\text{III-86})$$

Por un procedimiento semejante se obtiene:

$$\frac{Z_{22}}{Z^{puro}} = \frac{Z_{21}}{(Z_{21})_{\max}} = \frac{x_2 \frac{(Z_{12})_{\max}}{(Z_{21})_{\max}}}{x_1 + x_2 \frac{(Z_{12})_{\max}}{(Z_{21})_{\max}}} \quad (\text{III-87})$$

Considerando las expresiones anteriores, se define la fracción de área de interacción en un sistema binario donde no existe efecto energético que provoque la presencia de composición local:

$$\theta'_1 = \frac{x_1}{x_1 + x_2 \frac{(Z_{12})_{\max}}{(Z_{21})_{\max}}}; \quad \theta'_2 = \frac{x_2 \frac{(Z_{12})_{\max}}{(Z_{21})_{\max}}}{x_1 + x_2 \frac{(Z_{12})_{\max}}{(Z_{21})_{\max}}} \quad (\text{III-88})$$

donde debe cumplirse que  $\theta'_1 + \theta'_2 = 1$ . Además, se cumplen la relación de simetría siguiente:

$$(Z_{21})_{\max} x_1 \theta'_2 = (Z_{12})_{\max} x_2 \theta'_1 \quad (\text{III-89})$$

La pertinencia de estas aproximaciones puede ser demostrada a partir de la construcción de estas funciones tomando las expresiones de las funciones radiales. Por ejemplo, considerándose una mezcla líquida constituida por dos especies cuya proporción de diámetros moleculares es  $\sigma_2/\sigma_1 = 2.26$ , que se encuentra a una densidad adimensional  $\xi = 0.3$ , y utilizando las expresiones dadas por las ecuaciones (III-31), (III-32), (III-45), (III-47) y (III-80); para calcular de manera exacta  $Z_{12}/(Z_{12})_{max}$  y  $(Z_{ij})_{max}/(Z_{ji})_{max}$ ; se comparan los resultados obtenidos con las aproximaciones y con los modelos exactos en el intervalo completo de la composición. Esto se presenta en la Figura III-5. En esta gráfica se encuentran trazadas dos funciones, una correspondiente al resultado del cálculo exacto de  $Z_{12}/(Z_{12})_{max}$  utilizando funciones radiales de distribución y otra que es el resultado de la aproximación para  $Z_{12}/(Z_{12})_{max}$  utilizando ecuación (III-88) con  $(Z_{12})_{max}/(Z_{21})_{max}$ .

Como puede apreciarse en la Figura III-5, la aproximación propuesta arroja resultados satisfactorios. A medida que la relación de diámetros moleculares es mayor a la desviación de la aproximación es razonable. Un análisis semejante del cociente  $Z_{11}/Z^{puro}$  proporciona resultados satisfactorios.

Para la energía en exceso se parte de la ecuación de la energía interna de la mezcla, ecuación (III-4):

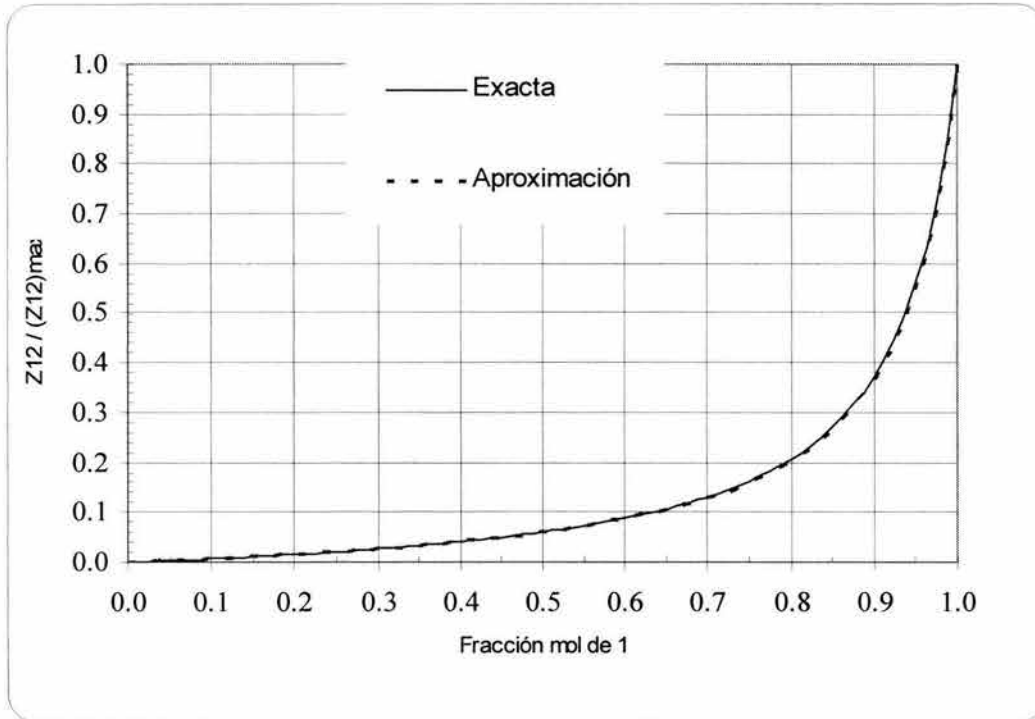
$$u_{mezcla} = \frac{1}{2} x_1 (Z_{21} u_{21} + Z_{11} u_{11}) + \frac{1}{2} x_2 (Z_{12} u_{12} + Z_{22} u_{22}) \quad (III-4)$$

Substituyendo las ecuaciones (III-82) y (III-83) en la ecuación anterior se tiene:

$$u_M = \frac{1}{2} x_1 \left[ Z_{21} u_{21} + \left( Z^p - \frac{Z_{21} Z^{puro}}{(Z_{21})_{max}} \right) u_{11} \right] + \frac{1}{2} x_2 \left[ Z_{12} u_{12} + \left( Z^p - \frac{Z_{12} Z^{puro}}{(Z_{12})_{max}} \right) u_{22} \right] \quad (III-90)$$

La energía en exceso se define como:

$$u^E = u_M - \frac{1}{2} x_1 Z^{puro} u_{11} - \frac{1}{2} x_2 Z^{puro} u_{22} \quad (III-91)$$



**Figura III-5.** Relación  $Z_{12} / (Z_{12})_{max}$  para una mezcla binaria líquida cuyos compuestos poseen una relación de diámetros moleculares de  $\sigma_2/\sigma_1 = 2.26291$  a la densidad adimensional  $\xi = 0.3$ , utilizando el resultado exacto obtenido con la función radial de distribución de esferas duras en contacto y la aproximación propuesta en este trabajo, ecuación (III-86).

Substituyendo resulta:

$$u^E = \frac{1}{2} x_1 Z_{21} \left[ u_{21} - \frac{Z^{puro}}{(Z_{21})_{max}} u_{11} \right] + \frac{1}{2} x_2 Z_{12} \left[ u_{12} - \frac{Z^{puro}}{(Z_{12})_{max}} u_{22} \right] \quad (III-92)$$

**La ecuación (III-92) es la ecuación general del modelo de solución desarrollado en este trabajo.** A partir de esta expresión se encuentran modelos particulares conforme se apliquen consideraciones adicionales.

De esta manera, por ejemplo, al aplicar la condición de simetría presentada en la ecuación (III-11) se obtiene:

$$u^E = \frac{1}{2} x_i Z_{21} \left[ 2u_{21} - \frac{Z^{puro}}{(Z_{21})_{max}} u_{11} - \frac{Z^{puro}}{(Z_{12})_{max}} u_{22} \right] \quad (III-93)$$

Que corresponde a la forma desarrollada en el modelo dado por las ecuaciones (III-59), o bien, la (III-60), donde se aplica la siguiente identidad:

$$\Delta U = u_{21} - \frac{1}{2} \frac{Z^{puro}}{(Z'_{21})_{max}} u_{11} - \frac{1}{2} \frac{Z^{puro}}{(Z'_{12})_{max}} u_{22} \quad (III-94)$$

Para incorporar el efecto energético en la composición local, se adaptó el modelo de Wilson, de forma semejante a lo hecho en el desarrollo del modelo UNIQUAC [15]. Para esto se define al número de moléculas tipo 2 vecinas de una molécula central tipo 1 donde se incorporan los efectos de tamaño y de interacción energética dados por las ecuaciones (III-76) y (III-77) en  $Z'_{21}$ , de aquí surgen las relaciones para una mezcla binaria donde la molécula central es una molécula tipo 1:

$$\frac{Z'_{21}}{Z'_{11}} = \frac{Z_{21}}{Z_{11}} \tau_{21} \quad (III-95)$$

De forma equivalente para el caso de una molécula central 2 se tiene:

$$\frac{Z'_{12}}{Z'_{22}} = \frac{Z_{12}}{Z_{22}} \tau_{12} \quad (III-96)$$

Estas definiciones cumplen con la condición establecida por la ecuación (III-82):

$$\frac{Z'_{11}}{Z^{puro}} + \frac{Z'_{21}}{(Z'_{21})_{max}} = 1 \quad (III-97)$$

Para la molécula central 2 se tiene:

$$\frac{Z'_{22}}{Z^{puro}} + \frac{Z'_{12}}{(Z'_{12})_{max}} = 1 \quad (III-98)$$

A continuación se busca definir el número de vecinos  $Z'_{ji}$ . Para esto se despeja  $Z'_{11}$  de la ecuación (III-95) y se substituye en la ecuación (III-97), obteniéndose:

$$\frac{Z'_{21}}{Z^{puro}} \frac{Z_{11}}{Z_{21}} \frac{1}{\tau_{21}} + \frac{Z'_{21}}{(Z'_{21})_{max}} = 1 \quad (III-99)$$



Despejando de la ecuación (III-82):

$$\frac{Z_{11}}{Z^{puro}} = 1 - \frac{Z_{21}}{(Z_{21})_{\max}} \quad (\text{III-100})$$

Substituyendo en la ecuación (III-99), agrupando términos y despejando:

$$Z'_{21} = \frac{Z_{21} \tau_{21}}{1 - \frac{Z_{21}}{(Z_{21})_{\max}} + \frac{Z_{21} \tau_{21}}{(Z'_{21})_{\max}}} \quad (\text{III-101})$$

En el límite de dilución infinita, se cumple la siguiente identidad:

$$(Z'_{21})_{\max} \equiv (Z_{21})_{\max} \quad (\text{III-102})$$

Substituyendo las ecuaciones (III-102) y (III-82) en la ecuación (III-101) se tiene:

$$Z'_{21} = \frac{Z_{21} \tau_{21}}{\frac{Z_{11}}{Z^{puro}} + \frac{Z_{21} \tau_{21}}{(Z_{21})_{\max}}} \quad (\text{III-103})$$

$$Z'_{11} = \frac{Z_{11}}{\frac{Z_{11}}{Z^{puro}} + \frac{Z_{21} \tau_{21}}{(Z_{21})_{\max}}} \quad (\text{III-104})$$

Un análisis semejante para el caso de una molécula central 2, genera:

$$(Z'_{12})_{\max} \equiv (Z_{12})_{\max} \quad (\text{III-105})$$

$$Z'_{12} = \frac{Z_{12} \tau_{12}}{\frac{Z_{22}}{Z^{puro}} + \frac{Z_{12} \tau_{12}}{(Z_{12})_{\max}}} \quad (\text{III-106})$$

$$Z'_{22} = \frac{Z_{22}}{\frac{Z_{22}}{Z^{puro}} + \frac{Z_{12} \tau_{12}}{(Z_{12})_{\max}}} \quad (\text{III-107})$$

De manera semejante al modelo de UNIQUAC donde se propone cómo relacionar al número de vecinos tipo  $j$  de una molécula central tipo  $i$  con el máximo número de vecinos permitidos en la condición a dilución infinita con la fracción de área de interacción:

$$\theta'_j = \frac{Z_{ji}}{(Z_{ji})_{\max}} \quad (\text{III-108})$$

$$\theta'_i = \frac{Z_{ii}}{Z^{\text{puro}}} \quad (\text{III-109})$$

Para aplicar esta definición, la ecuación (III-103) se divide entre  $(Z_{21})_{\max}$  y la ecuación (III-104) a su vez se divide entre  $Z^{\text{puro}}$ :

$$\frac{Z'_{21}}{(Z_{21})_{\max}} = \frac{\frac{Z_{21} \tau_{21}}{(Z_{21})_{\max}}}{\frac{Z_{11}}{Z^{\text{puro}}} + \frac{Z_{21} \tau_{21}}{(Z_{21})_{\max}}} = \frac{\theta'_2 \tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}} \quad (\text{III-110})$$

$$\frac{Z'_{11}}{Z^{\text{puro}}} = \frac{\frac{Z_{11}}{Z^{\text{puro}}}}{\frac{Z_{11}}{Z^{\text{puro}}} + \frac{Z_{21} \tau_{21}}{(Z_{21})_{\max}}} = \frac{\theta'_1}{\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}} \quad (\text{III-111})$$

A partir de la ecuación general (III-92), se escribe la ecuación equivalente:

$$u^E = \frac{1}{2} x_1 Z'_{21} \left[ u_{21} - \frac{Z^{\text{puro}}}{(Z_{21})_{\max}} u_{11} \right] + \frac{1}{2} x_2 Z'_{12} \left[ u_{12} - \frac{Z^{\text{puro}}}{(Z_{12})_{\max}} u_{22} \right] \quad (\text{III-112})$$

A partir de la expresión general (III-112) aplicando las ecuaciones (III-108) y (III-109) con la consideración de que no existen efectos energéticos en el orden local –esto es  $\tau_{ij} = 1$  en las ecuaciones (III-95) y (III-96)– se puede obtener el modelo BB-I dado por la ecuación (III-60):

$$a^E = u^E = (Z_{12})_{\max} x_2 \theta'_1 \Delta u \quad (\text{III-113})$$

donde:

$$\Delta u = u_{12} - \frac{1}{2} \frac{Z^{\text{puro}}}{(Z_{21})_{\max}} u_{11} - \frac{1}{2} \frac{Z^{\text{puro}}}{(Z_{12})_{\max}} u_{22}$$

Entonces, el modelo BB-I contiene una forma básica del efecto energético y del efecto de tamaño molecular. En la expresión presentada en la ecuación (III-113) se plantea una explicación fundamental puesto que se presenta a la energía en exceso como una función del número máximo de vecinos 1 alrededor de una molécula central 2, ponderado por la fracción de área de interacción, que es precisamente el efecto de la composición local. Además, este término se encuentra modificado por un cambio de energía de interacción. Ahora bien, para tener un modelo más robusto que incorpore el efecto energético en el orden local, se requiere incorporar en la ecuación (III-112) las ecuaciones (III-95), (III-96), (III-110) y (III-111) y poder construir una familia de funciones en exceso, de la cual se presentan dos opciones, que dependen del modo de definir a la cantidad  $\tau_{ij}$ .

#### OPCIÓN A

Considerando las siguientes definiciones:

$$\ln \tau_{21} = -\frac{1}{2} \alpha \frac{\frac{(Z_{21})_{\max}}{Z^{\text{puro}}} u_{21} - u_{11}}{RT}}{RT} = -\frac{1}{2} \alpha \frac{\Delta u_{21}}{RT} \quad (\text{III-114})$$

$$\ln \tau_{12} = -\frac{1}{2} \alpha \frac{\frac{(Z_{12})_{\max}}{Z^{\text{puro}}} u_{12} - u_{22}}{RT}}{RT} = -\frac{1}{2} \alpha \frac{\Delta u_{12}}{RT} \quad (\text{III-115})$$

Se obtiene la siguiente expresión para las energías interna y de Helmholtz en exceso, respectivamente:

$$u^E = \frac{1}{2} x_1 Z^{\text{puro}} \frac{\theta'_2 \tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}} \Delta u_{21} + \frac{1}{2} x_2 Z^{\text{puro}} \frac{\theta'_1 \tau_{12}}{\theta'_1 \tau_{12} + \theta'_2} \Delta u_{12} \quad (\text{III-116})$$

$$\frac{a^E}{RT} = -x_1 \frac{Z^{\text{puro}}}{\alpha} \ln(\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}) - x_2 \frac{Z^{\text{puro}}}{\alpha} \ln(\theta'_1 \tau_{12} + \theta'_2) + \text{Combinatorial} \quad (\text{III-117})$$

#### OPCIÓN B

Considerando las siguientes definiciones:

$$\ln \tau_{21} = -\frac{1}{2} \alpha \frac{u_{21} - \frac{Z^{\text{puro}}}{(Z_{21})_{\max}} u_{11}}{RT} = -\frac{1}{2} \alpha \frac{\Delta u_{21}}{RT} \quad (\text{III-118})$$

$$\ln \tau_{12} = -\frac{1}{2} \alpha \frac{Z^{p_{12}} u_{12} - \frac{Z_{12}^{\max}}{(Z_{12})_{\max}} u_{22}}{RT} = -\frac{1}{2} \alpha \frac{\Delta u_{12}}{RT} \quad (\text{III-119})$$

Se obtiene la siguiente expresión para las energías interna y de Helmholtz en exceso, respectivamente:

$$u^E = \frac{1}{2} x_1 (Z_{21})_{\max} \frac{\theta'_2 \tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}} \Delta u_{21} + \frac{1}{2} x_2 (Z_{12})_{\max} \frac{\theta'_1 \tau_{12}}{\theta'_1 \tau_{12} + \theta'_2} \Delta u_{12} \quad (\text{III-120})$$

$$\frac{a^E}{RT} = -x_1 \frac{(Z_{21})_{\max}}{\alpha} \ln(\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}) - x_2 \frac{(Z_{12})_{\max}}{\alpha} \ln(\theta'_1 \tau_{12} + \theta'_2) + Comb \quad (\text{III-121})$$

### III.8. LA FRACCIÓN DE ÁREA DE INTERACCIÓN CALCULADA A PARTIR DE LA RELACIÓN DE DIÁMETROS MOLECULARES COMO TERCERA APROXIMACIÓN

En la sección anterior se desarrollaron las relaciones de primeros vecinos, ecuaciones (III-10) y (III-11). En estas ecuaciones intervienen dos contribuciones, la primera es la tiene que ver con la diferencia de tamaños moleculares y está representada por los términos  $\theta'_i$ . La segunda se debe al efecto de las fuerzas de interacción entre moléculas y está representada por los términos  $\tau_{ij}$ . De acuerdo con la ecuación (III-88) la contribución del tamaño de las moléculas se incorpora con la relación  $(Z_{ji})_{\max} / (Z_{ij})_{\max}$ . Estas cantidades se calculan con las funciones radiales de distribución utilizando la ecuación (III-80). Con objeto de simplificar el modelo, se exploró en busca de una expresión simplificada, que no implique una pérdida significativa en la exactitud, y que esté basada en la relación de diámetros moleculares. Para cumplir con lo anterior se postula la siguiente aproximación:

$$\frac{(Z_{ji})_{\max}}{(Z_{ij})_{\max}} = \left( \frac{\sigma_i^3}{\sigma_j^3} \right)^{m_{ij}} \quad (\text{III-122})$$

Donde  $\sigma_i$  representa el diámetro de la molécula  $i$ ,  $m_{ij}$  es exponente arbitrario que sirve para reproducir el comportamiento del modelo completo. Para la ecuación (III-122),

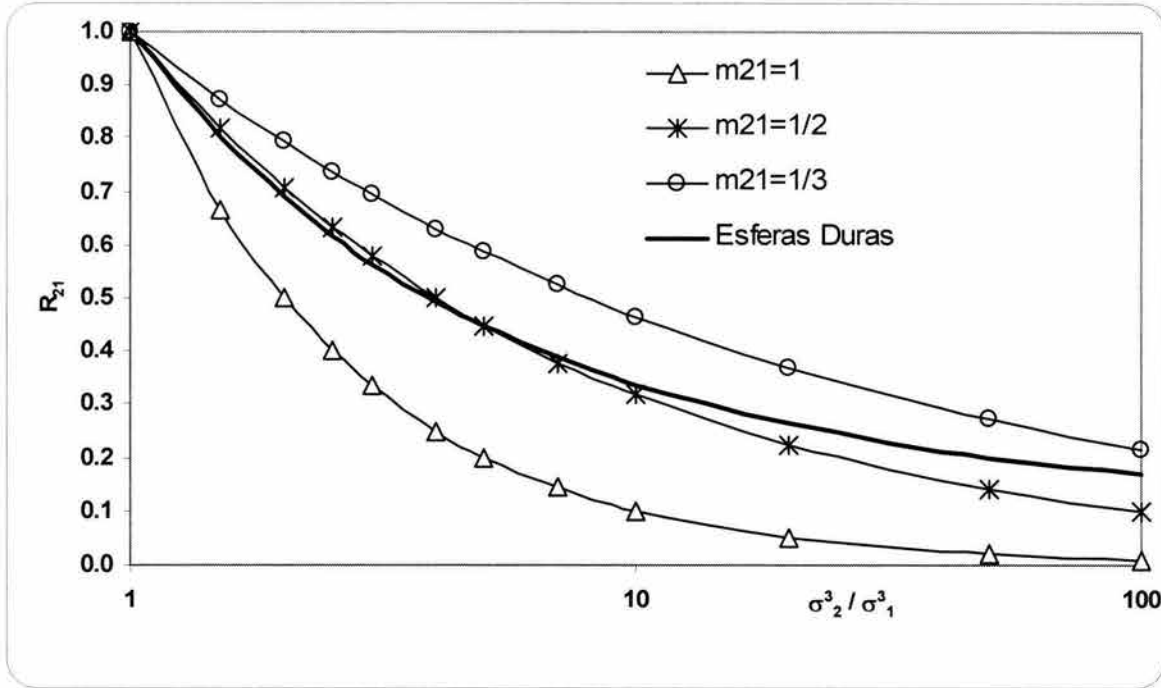
se puede presentar la siguiente interpretación. Considerando el proceso de formación de la mezcla, la substitución de moléculas vecinas tiene que ver con los tamaños moleculares, tanto de la molécula que se substituye como de la molécula que se instala. Como el diámetro molecular elevado al cubo describe directamente el tamaño molecular, el cociente de los diámetros al cubo de las moléculas participantes en la mezcla es la proporción con la cual cambia la composición local, que es idéntica a los extremos de componente puro –en donde sólo se tienen moléculas semejantes– y en el límite de dilución infinita –en donde exclusivamente se tienen vecinos de la otra especie química–.

Para dar sustento a esta propuesta se desarrolló un ejercicio de comparación entre el resultado obtenido aplicando las funciones radiales en contacto y el resultado obtenido con la forma aproximada. Para esto considérese las siguientes relaciones:

$$R_{21} = \frac{(Z_{21})_{\max}}{(Z_{11})_{\max}} = \frac{(Z_{21})_{\max}}{Z^{\text{puro}}} = \left( \frac{\sigma_1^3}{\sigma_2^3} \right)^{1/2} \quad (\text{III-123})$$

$$R_{12} = \frac{(Z_{12})_{\max}}{(Z_{22})_{\max}} = \frac{(Z_{12})_{\max}}{Z^{\text{puro}}} = \left( \frac{\sigma_2^3}{\sigma_1^3} \right)^{2/3} \quad (\text{III-124})$$

Las expresiones exactas para las relaciones  $R_{21}$ ,  $R_{12}$ ; se obtiene utilizando expresiones equivalentes a la ecuación (III-80), conjuntamente con las ecuaciones (III-30) a la (III-33). Para fines de la comparación, se construye una gráfica para la aproximación propuesta y para la función directa en términos de la relación de diámetros  $(\sigma_i^3/\sigma_j^3)$ . De esta manera se encontraron los mejores valores para los exponentes  $m_{ij}$ . En las gráficas de las Figuras III-6 y III-7 se presentan los resultados correspondientes.



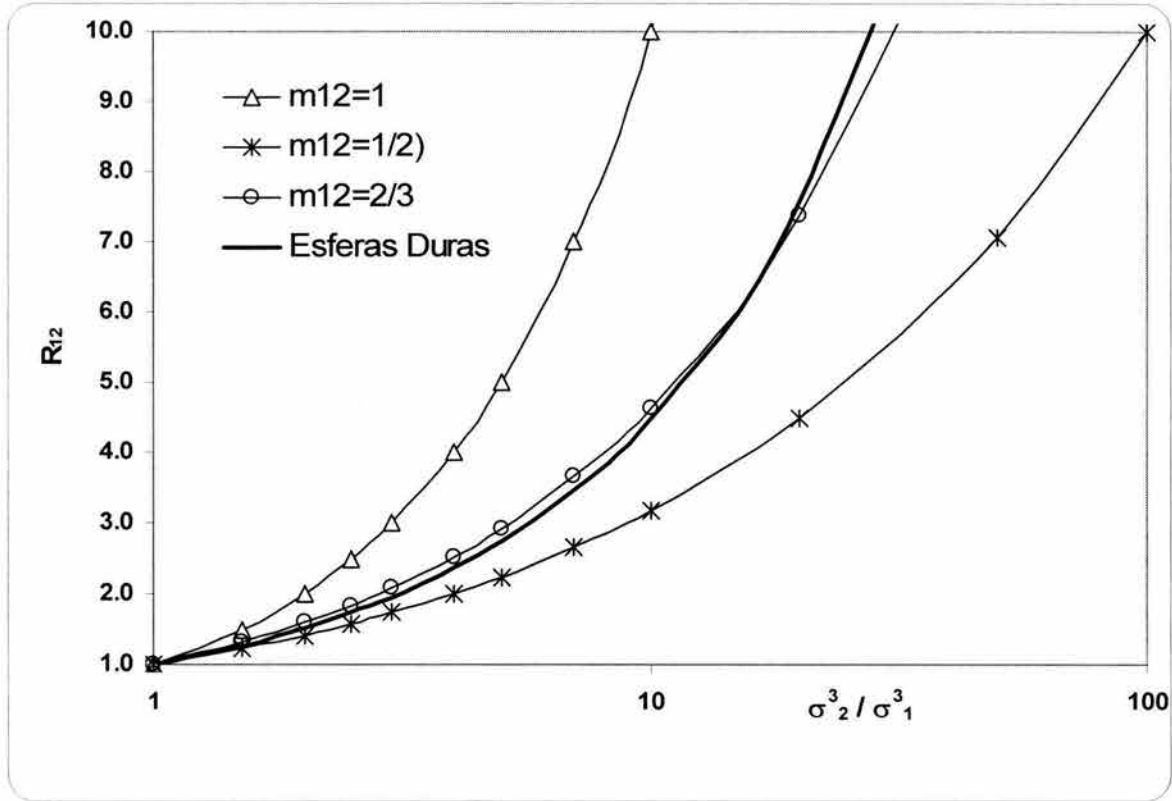
**Figura III-6.** Comparación de la relación  $R_{21} = (Z_{21})_{max} / Z^{puro}$ , para una mezcla binaria líquida modificando la relación de diámetros moleculares en el dominio de  $1 < (\sigma_2/\sigma_1)^3 < 100$  a la densidad adimensional  $\xi = 0.3$ ; referida al resultado exacto obtenido con la función radial de distribución de esferas duras en contacto y la aproximación propuesta en este trabajo, ecuación (III-123).

Considerando entonces los exponentes  $m_{12} = 1/2$  y  $m_{21} = 2/3$ ; permite considerar la relación necesaria para el modelo establecido para calcular las fracciones de área de interacción:

$$\frac{(Z_{12})_{max}}{(Z_{21})_{max}} = \frac{\frac{(Z_{12})_{max}}{Z^{puro}}}{\frac{(Z_{21})_{max}}{Z^{puro}}} = \left( \frac{\sigma_2^3}{\sigma_1^3} \right)^\eta \quad \text{(III-125)}$$

Donde el exponente  $\eta = 7/6$ .

El comportamiento de esta última aproximación puede ser comparado también con el comportamiento de la misma relación  $(Z_{12})_{max} / (Z_{21})_{max}$  calculada con las expresiones dadas por la función radial de distribución de esferas duras en contacto, esto se presenta en la Figura III-8, donde también se muestra el comportamiento de la relación de diámetros elevado a la primera potencia.



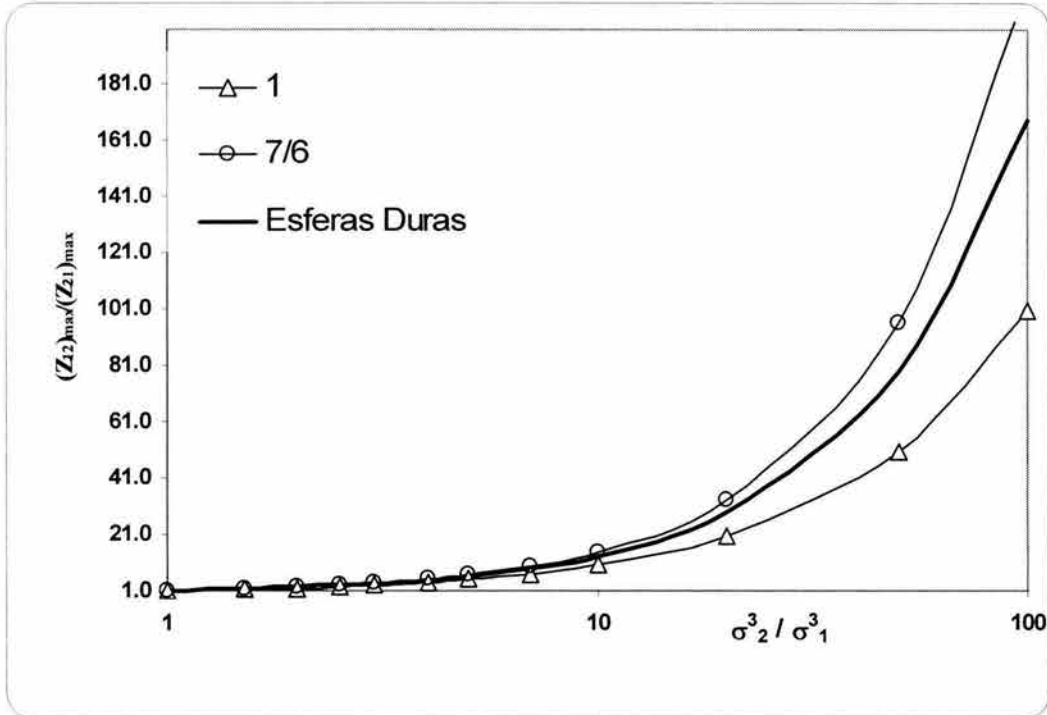
**Figura III-7.** Comparación de la relación  $R_{12} = (Z_{12})_{max} / Z^{puro}$ , para una mezcla binaria líquida modificando la relación de diámetros moleculares en el dominio de  $1 < (\sigma_2/\sigma_1)^3 < 100$  a la densidad adimensional  $\xi = 0.3$ ; referida al resultado exacto obtenido con la función radial de distribución de esferas duras en contacto y la aproximación propuesta en este trabajo, ecuación (III-124).

Ahora bien, introduciendo esta propuesta dentro de las expresiones (III-88); se obtienen las siguientes definiciones:

$$\theta'_1 = \frac{x_1}{x_1 + x_2 \left( \frac{\sigma_2^3}{\sigma_1^3} \right)^\eta}; \quad \theta'_2 = \frac{x_2 \left( \frac{\sigma_2^3}{\sigma_1^3} \right)^\eta}{x_1 + x_2 \left( \frac{\sigma_2^3}{\sigma_1^3} \right)^\eta} \quad (III-126)$$

Considerando estas expresiones, es posible calcular el número de vecinos en términos de la fracción volumen, a partir de las ecuaciones (III-110) y (III-111):

$$\frac{Z'_{21}}{(Z_{21})_{max}} = \frac{\frac{Z_{21} \tau_{21}}{(Z_{21})_{max}}}{\frac{Z_{11}}{Z^{puro}} + \frac{Z_{21} \tau_{21}}{(Z_{21})_{max}}} = \frac{\theta'_2 \tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}} \quad (III-127)$$



**Figura III-8.** Comparación de la relación  $(Z_{12})_{max} / (Z_{21})_{max}$ , para una mezcla binaria líquida modificando la relación de diámetros moleculares en el dominio de  $1 < (\sigma_2 / \sigma_1)^3 < 100$  a la densidad adimensional  $\xi = 0.3$ ; referida al resultado exacto obtenido con la función radial de distribución de esferas duras en contacto y la aproximación propuesta en este trabajo, ecuación (III-125), considerando  $\eta = 1$  y  $\eta = 7/6$ .

$$\frac{Z'_{11}}{Z^{puro}} = \frac{\frac{Z_{11}}{Z^{puro}}}{\frac{Z_{11}}{Z^{puro}} + \frac{Z_{21} \tau_{21}}{(Z_{21})_{max}}} = \frac{\theta'_1}{\theta'_1 + \theta'_1 \tau_{21}} \quad (III-128)$$

Con esto el modelo para calcular la composición local, que se denominará BB-II, queda completo para ser utilizado en la construcción de la nueva regla de mezclado, que se discute en el capítulo siguiente.

~§~



### Nomenclatura del Capítulo III

$a$	energía de Helmholtz
$g_{ij}$	función radial de distribución
$G_{ij}$	término de no-aleatoriedad
$G$	energía de Gibbs total
$L$	distancia característica
$m$	parámetro
$nc$	número de componentes de la mezcla
$N$	número total de moléculas
$Nc$	parámetro independiente de la densidad
$q_i$	parámetro del modelo UNIQUAC
$r$	distancia entre centros moleculares
$r_i$	parámetro del modelo UNIQUAC
$R$	relación de tamaños
$s$	entropía
$T$	temperatura absoluta
$u$	energía de interacción molecular
$x$	fracción mol global
$X$	fracción mol local
$Z$	número de primeros vecinos

### Símbolos griegos

$\alpha$	parámetro de no-aleatoriedad
$\gamma$	coeficiente de actividad
$\eta$	parámetro
$\kappa$	constante
$\lambda$	constante
$\theta$	fracción volumen
$\rho$	densidad molecular
$\sigma$	diámetro molecular
$\tau$	factor energético
$\xi_3$	volumen característico

### Subíndices

$c$	condiciones críticas
$max$	propiedad evaluada en el límite de máxima dilución

### Superíndices

$E$	propiedad en exceso
$HS$	relativo al modelo de esferas duras en contacto
$i$	propiedad de la sustancia $i$
$p, puro$	relativo al componente puro

### Referencias Bibliográficas del Capítulo III

- [1] J. M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E. Gomez de Acevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd Edition, Prentice Hall, Inc., Upper Saddle River, NJ, 1999.
- [2] G.M. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 127.
- [3] J.A. Barker, *Lattice theories of the liquid state*. Pergamon Press, Oxford (1963).
- [4] E.A. Guggenheim, *Applications of statistical mechanics*. Oxford University Press, Oxford (1966).
- [5] C. McDermont, N. Ashton, *Fluid Phase Equilib.* 1, (1977), 33-35.
- [6] D. Frenkel, S. Berend, *Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications*. Academic Press, San Diego, CA, USA, 1996.
- [7] R. L. Rowley, *Statistical Mechanics for Thermophysical Property Calculations*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1994.
- [8] T. M. Reed, K. E. Gubbins, *Applied Statistical Mechanics. Thermodynamic and Transport Properties of Fluids*, McGraw Hill, International Student Edition, Kogakusha, Japan, 1977.
- [9] P. Gierycz, H. Tanaka, K. Nakanishi, *Fluid Phase Equilib.* 16 (1984) 241-253.
- [10] C. Hoheisel, U. Deiters, *Mol. Phys.* 37 (1979) 95-109.
- [11] L. L. Lee, K. E. Starling, *Fluid Phase Equilib.* 21 (1985) 77-93.
- [12] S. Kemeny, P. Rasmussen, *Fluid Phase Equilib.* 7 (1981) 197.
- [13] G. Maurer, J. M. Prausnitz, *Fluid Phase Equilib.* 2 (1981) 91.
- [14] K.-H. Lee, M. Lombardo, S. I. Sandler, *Fluid Phase Equilib.* 21 (1985) 177-196.
- [15] D. Abrams, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 14 (1968) 135-144.



## CAPÍTULO IV

### IV.1. DESARROLLO DE LA NUEVA REGLA DE MEZCLADO PARA LA ECUACIÓN DE ESTADO CÚBICA

Las ecuaciones de estado cúbicas han alcanzado una popularidad significativa debido a su capacidad para predecir propiedades PVT, tomando solamente información de los componentes puros con apropiada selección de parámetros binarios. La versatilidad de las ecuaciones de estado permite predecir inclusive el comportamiento de mezclas que contienen compuestos de naturaleza química distinta. En el caso de sistemas binarios –por ejemplo mezclas de dos hidrocarburos– las ecuaciones de estado cúbicas requieren una regla de mezclado con un único parámetro de interacción binaria. En otras mezclas binarias, donde se tienen compuestos polares con no polares, se manifiestan interacciones moleculares complejas que requieren más de un parámetro. Hasta ahora las ecuaciones de estado cúbicas no pueden incorporar simultáneamente más de un modelo de regla de mezclado en una mezcla multicomponente. La selección del modelo de mezclado se hace en función del tipo de interacción de las parejas binarias de la mezcla. Pero en una misma mezcla se pueden presentar interacciones binarias que requieren un parámetro, mientras que otras interacciones binarias necesitan dos o tres parámetros. Por tanto, si en una mezcla multicomponente se tiene al menos una interacción binaria compleja, el usuario de la ecuación de estado cúbica está obligado a seleccionar un modelo de regla de mezclado multi-paramétrica. En este escenario, todas las parejas binarias se representarán con el modelo de la interacción compleja y será necesario que se obtengan los parámetros correspondientes, dos o tres, para todo el resto de las interacciones, cuando realmente un parámetro es suficiente para las interacciones simples.

Como se ha descrito en el Capítulo I, un número importante de reglas de mezclado han sido desarrolladas, donde destacan las denominadas como reglas de mezclado Ecuación de Estado Cúbica-Función en Exceso (EDEC/A<sup>E</sup>). Entre las propuestas más relevantes destacan las reglas de mezclado de Huron-Vidal (HV) [1], HVOS [2], y, mucho más reciente, las propuestas por Twu y col. [3, 4]. En las reglas de mezclado tipo EDEC/A<sup>E</sup>

propuestas por Twu, se tiene como fundamento el desarrollo de una regla de mezclado capaz de vincular a la regla simple de van der Waals (VDW) –también conocida como la regla de la media geométrica– con otra más compleja tipo EDEC/ $A^E$ . Tomando esta idea fundamental, en este trabajo se desarrolla la estructura general, que se aplica en dos modelos de regla de mezclado, donde se incorporan simultáneamente las reglas de mezclado VDW y una forma EDEC/ $A^E$  similar a la regla HV, dependiendo de la naturaleza de las interacciones binarias en la mezcla a la que se requiera aplicar la ecuación de estado cúbica. Aunque en este trabajo se toma como caso de estudio a la ecuación de Peng-Robinson, la estructura propuesta puede ser aplicada a otras ecuaciones de estado cúbicas.

Se ha demostrado [5, 6, 7, 8] que al utilizar el concepto de composición local para formular reglas de mezclado se consiguen buenos resultados en la predicción de propiedades termodinámicas. La incorporación del concepto de composición local en las ecuaciones de estado cúbicas se realiza con una regla de mezclado tipo EDEC/ $A^E$  por medio de un modelo para la función en exceso  $A^E$ . Para tener elementos al respecto se recomienda revisar las referencias siguientes, [2, 5, 9, 10]. Una restricción que poseen estos modelos consiste en que la función en exceso  $A^E$  seleccionada tiene que aplicarse indistintamente a todas las interacciones binarias. Además, estos modelos no pueden reducirse a la forma cuadrática de la regla clásica de van der Waals (VDW).

El propósito central de este trabajo es desarrollar una regla de mezclado que sea capaz de representar a las mezclas multicomponentes con diversidad de interacciones moleculares, que incluyan compuestos no-polares, como los hidrocarburos; así como compuestos fuertemente polares, como los alcoholes. Uno de los objetivos alcanzados en este trabajo fue el de desarrollar una estructura para la regla de mezclado que permite, de una manera relativamente simple, conectar a la regla de mezclado VDW con una forma tipo EDEC/ $A^E$ . Esta nueva regla de mezclado incorpora directamente el concepto de composición local dentro de la ecuación de estado cúbica, de manera semejante a lo propuesto en el trabajo de Heyen [11]. Además, se ha procurado que los parámetros energéticos asociados a la función de exceso sean calculados a partir de los parámetros de la ecuación cúbica de estado. Además, para una mezcla multicomponente dada, se permite

caracterizar a las interacciones binarias simples con un solo parámetro como en la regla VDW; mientras que, de forma simultánea, las interacciones binarias complejas se representan con los parámetros que se requieren en las reglas tipo EDEC/A<sup>E</sup>.

En este trabajo se proponen dos reglas de mezclado denominadas como VWLC I y II –acrónimo del inglés *van der Waals Local Composition*– que son resultado de incorporar el concepto de composición local. Estas dos reglas de mezclado poseen las ventajas y desventajas propias de la familia EDEC/A<sup>E</sup>. Por ejemplo, estos modelos son capaces de representar adecuadamente mezclas altamente no-ideales, pero no cumplen con la condición teórica del segundo coeficiente virial cuadrático. Para fines comparativos, se empleará una regla de mezclado equivalente a la de Huron-Vidal (HV-NRTL para equilibrio líquido-vapor) frente a las reglas VWLC I y II.

## IV.2. LA REGLA DE MEZCLADO DE VAN DER WAALS

Para fines de este estudio, se propone utilizar la ecuación de estado cúbica de Peng-Robinson [12]:

$$P = \frac{RT}{v - b_M} - \frac{a_M}{v^2 + 2b_M v - b_M^2} \quad (\text{IV-1})$$

Donde  $a_M$  y  $b_M$  son los parámetros asociados a los términos atractivo y repulsivo de la EDEC para la mezcla, respectivamente. La expresión más simple para una regla de mezclado es la propuesta en VDW como la media geométrica [5]. Esta puede ser escrita de la siguiente manera:

$$a_M = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j a_{ij} \quad (\text{IV-2})$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (\text{IV-3})$$

Donde  $k_{ij}$  es el parámetro de interacción binario ( $k_{ij} = k_{ji}$ ) de VDW. Este parámetro es empírico [5] y se utiliza para representar el comportamiento de las fuerzas de atracción

entre moléculas diferentes. Todos los modelos que incorporan el comportamiento molecular de una mezcla incluyen las interacciones entre todas las parejas de moléculas. La interacción entre dos moléculas diferentes no puede ser modelada –con el conocimiento actual de fuerzas intermoleculares– a partir, exclusivamente, del comportamiento de los componentes puros. En consecuencia, es necesario incorporar un parámetro empírico que debe ser ajustado para representar lo mejor posible el comportamiento de la mezcla.

El parámetro repulsivo  $b_M$  para la mezcla, en VDW se calcula como:

$$b_M = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i \quad (\text{IV-4})$$

El parámetro del componente puro  $a_i$  se obtiene a partir de las condiciones críticas conforme a la expresión que se encuentra comúnmente reportada en la literatura [12]:

$$a_i = 0.45724 \frac{(RT_{c_i})^2}{P_{c_i}} \alpha_i \quad (\text{IV-5})$$

Como resultado del análisis previo (Capítulo II) para el componente puro a temperaturas por debajo del punto crítico, se utiliza la expresión propuesta por Mathias y Copeman [13], esto es:

$$\alpha_i^{1/2} = 1 + A_i (1 - T_{r_i}^{1/2}) + B_i (1 - T_{r_i}^{1/2})^2 + C_i (1 - T_{r_i}^{1/2})^3 \quad (\text{IV-6a})$$

Donde  $A_i$ ,  $B_i$ , y  $C_i$  son parámetros empíricos obtenidos por ajuste contra datos experimentales de presión de vapor del componente puro  $i$ . En condiciones supercríticas, se utilizó la forma de Androulakis y col. [33]:

$$\alpha_i = \exp[\delta_i (1 - T_{r_i}^{2/3})] \quad (\text{IV-6b})$$

Donde la definición de  $\delta_i = 2/3 A_i$  permite una transición suave entre la forma subcrítica de Mathias y Copeman con la supercrítica de Androulakis.

La cantidad  $b_i$  para cada componente en la mezcla se calcula con la expresión:

$$b_i = 0.077796 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (\text{IV-7})$$

La regla de mezclado VDW puede ser reescrita, de manera tal que se obtiene la siguiente expresión, donde resulta la relación  $a_M/b_M$ , esto es:

$$\begin{aligned} \frac{a_M}{b_M} &= \sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{a_i}{b_i} + \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} \frac{x_i x_j b_j}{b_M} \left( \frac{a_{ji}}{b_j} - \frac{a_i}{b_i} \right) \\ &= \sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{a_i}{b_i} + \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i \theta_j \left( \frac{a_{ji}}{b_j} - \frac{a_i}{b_i} \right) \end{aligned} \quad (\text{IV-8})$$

Donde:

$$\theta_j = \frac{x_j b_j}{\sum_{k=1}^{nc} x_k b_k} = \frac{x_j b_j}{b_M} \quad (\text{IV-9})$$

La cantidad  $\theta_j$  es la fracción volumen del componente  $j$  en la mezcla. Estas expresiones con una estructura matemática semejante a la forma de las reglas de mezclado tipo EDEC/A<sup>E</sup>. La deducción de la ecuación (IV-8) para un sistema binario se presenta en el Apéndice 2.

### IV.3. LA REGLA DE MEZCLADO HURON-VIDAL-NRTL (HV-NRTL) COMO ELEMENTO DE COMPARACIÓN

De acuerdo a la notación sugerida por Fischer y Gmehling [9] para la familia de las reglas de mezclado EDEC/A<sup>E</sup> –ver la Tabla 2 de la referencia [9]–, la relación  $a_M/b_M$  puede ser escrita de la siguiente manera:

$$\frac{a_M}{b_M} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A^E}{A_0} \quad (\text{IV-10})$$



Para la ecuación de Peng-Robinson el parámetro  $A_o$  se calcula a partir de la siguiente expresión:  $A_o = -\frac{I}{2\sqrt{2}} \ln \left[ \frac{\xi + I + \sqrt{2}}{\xi + I - \sqrt{2}} \right]$ , donde  $\xi = v/b$ . Para una regla de mezclado particular se debe establecer un valor para la cantidad  $\xi$ , así como el modelo para la función en exceso  $A^E$ . En la mayoría de las aplicaciones se utiliza un valor universal para  $\xi$ , porque esto garantiza la forma cúbica en el volumen de la EDEC. De hecho, los valores para  $\xi$  reportados en la literatura para la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong son:  $\xi=1$ , (Huron y Vidal, 1979 [1]);  $\xi=1.235$ , (Michelsen, 1990, [14]); y  $\xi=1.1$ , (Holderbaum y Gmehling, 1991 [15]). En este trabajo se propone el valor de  $\xi=1.2$  para la ecuación de estado de Peng-Robinson. Con este valor, se tiene que  $A_o = -0.5395$ .

La regla de mezclado de VDW puede ser obtenida si se utiliza la siguiente expresión para la función en exceso  $A^E$  confrontando las ecuaciones (IV-8) y (IV-10):

$$\frac{A^E}{A_o} = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i \theta_j \left( \frac{a_{ji}}{b_j} - \frac{a_i}{b_i} \right) \quad (IV-11)$$

Esta última expresión es equivalente a la propuesta de Van Laar [5] para la energía de Gibbs. En el contexto de las reglas de mezclado EDEC/ $A^E$ , el modelo de NRTL es ampliamente recomendado para la función  $A^E$  [6, 16-20, 23]. Considerando esta recomendación, la ecuación (IV-10) se escribe de la siguiente manera:

$$\frac{a_M}{b_M} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{RT}{A_o} \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} \frac{x_i x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^{nc} x_k G_{ki}} \quad (IV-12)$$

Donde  $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$  con  $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$ . La cantidad  $\tau_{ji}$  es un parámetro energético, que se define como sigue:

$$\tau_{ji} = \frac{\Delta g_{ji}}{RT} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (IV-13)$$

Donde  $g_{ji}$  representa la energía de interacción entre las moléculas  $j$  e  $i$ .

La ecuación (IV-12) puede ser reducida a la regla de mezclado de VDW dada por la ecuación (IV-2), tomando en cuenta las siguientes suposiciones:

- La relación a  $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$  se substituye por la expresión:  $G_{ji} = b_j/b_i$ .
- El parámetro energético  $\tau_{ji}$  se substituye por la siguiente expresión:

$$\tau_{ji} = \frac{A_o}{RT} \left( \frac{a_{ji}}{b_j} - \frac{a_i}{b_i} \right) \quad (IV-14)$$

Para la ecuación (IV-13) se tiene:

$$g_{ji} = A_o (a_{ji}/b_j) \quad (IV-15)$$

Esta última expresión indica que la energía de interacción (por mol) entre moléculas  $j$  y sus primeros vecinos  $i$  es proporcional a la cantidad  $a_{ji}/b_j$ .

#### IV.4. LA REGLA DE MEZCLADO VWLC I

De acuerdo con la teoría de van der Waals, la cantidad  $(a/b)$  representa al potencial energético de las interacciones moleculares, tanto en el fluido puro como en la mezcla. En la regla de mezclado de VDW, ecuación (IV-2), el modelo de mezclado es aleatorio. La inclusión de un mezclado no-aleatorio mejora significativamente el desempeño de los modelos aplicados a líquidos. En este trabajo se modifica la regla de mezclado de VDW mediante la incorporación del mezclado no aleatorio en la composición local. Esto significa –basándose en el desarrollo presentado en el Capítulo III– que la ecuación (IV-8) debe ser modificada a:

$$\frac{a_M}{b_M} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{a_i}{b_i} + \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i \Theta_{ji} \left( \frac{a_{ji}}{b_j} - \frac{a_i}{b_i} \right) \quad (IV-16)$$

Donde  $\Theta_{ji}$  es la fracción volumen local de moléculas  $j$  que son vecinas de una molécula central  $i$ . Debe observarse que ha sido substituida la fracción volumen  $\theta_j$  –que

representa al mezclado aleatorio— por la fracción volumen local  $\Theta_{ji}$  correspondiente al mezclado con orden local. Siguiendo la propuesta de Wilson, para una mezcla multicomponente, se propone la fracción volumen que incorpora orden local:

$$\frac{\Theta_{ji}}{\Theta_{ii}} = \frac{\theta_j}{\theta_i} \Lambda_{ji} \quad (IV-17)$$

$$\text{Donde } \Lambda_{ji} = \exp[-\alpha_{ji} \tau_{ji}] \quad (IV-18)$$

El parámetro asociado a la fracción volumen local  $\Lambda_{ji}$  tiene que satisfacer la identidad  $\Lambda_{ii} = 1$ , lo que implica que  $\tau_{ii} = 0$ . Esta expresión posee semejanzas con las reglas de mezclado con composición local dependientes de la densidad –Capítulo 1– [7, 21, 22]; pero con la dependencia del volumen en función del co-volumen de van der Waals,  $b$ . Adicionalmente, las fracciones de volumen local tienen que satisfacer las ecuaciones de conservación, esto es:

$$\sum_{j=1}^{nc} \Theta_{ji} = 1, \text{ para } i=1, 2, \dots, nc \quad (IV-19)$$

Resolviendo las ecuaciones (IV-17) y (IV-19) para la fracción volumen local, se tiene:

$$\Theta_{ji} = \theta_j \Lambda_{ji} / \sum_{k=1}^{nc} \theta_k \Lambda_{ki} \quad (IV-20)$$

Substituyendo la ecuación anterior en la ecuación (IV-16), se obtienen la siguiente expresión:

$$\frac{a_M}{b_M} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{a_i}{b_i} + \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} \frac{x_i \theta_j \Lambda_{ji}}{\sum_{k=1}^{nc} \theta_k \Lambda_{ki}} \left( \frac{a_{ji}}{b_j} - \frac{a_i}{b_i} \right) \quad (IV-21)$$

**Esta ecuación es el elemento central de la nueva regla de mezclado VWLC, propuesta en este trabajo.** La ecuación (IV-21) es semejante a la ecuación (IV-12) cuando se sustituyen las fracciones mol  $x_j$  y  $x_i$  por las fracciones volumen  $\theta_j$  y  $\theta_k$ , se resalta que  $x_i$

es una variable que no distingue el tamaño molecular mientras que  $\theta_i$  sí lo hace. Salvo esta diferencia, la comparación de estas dos expresiones permite encontrar la relación planteada en la ecuación (IV-14). Por lo cual se propone aplicar esta identidad en la ecuación (IV-18). En consecuencia, la expresión para el parámetro asociado a la fracción de volumen local es la siguiente:

$$\Lambda_{ji} = \exp \left[ \frac{-\alpha_{ji} A_o \left( \frac{a_{ji}}{b_j} - \frac{a_i}{b_i} \right)}{RT} \right] \quad (IV-22)$$

A partir de esto se define el parámetro  $\alpha'_{ji} = \alpha_{ji} A_o$ , la ecuación (IV-22) se reduce a:

$$\Lambda_{ji} = \exp \left[ \frac{\alpha'_{ji} \left( \frac{a_{ji}}{b_j} - \frac{a_i}{b_i} \right)}{RT} \right] \quad (IV-23)$$

La regla de mezclado VWLC permite asignar valores distintos a los parámetros  $k_{ji}$  y  $k_{ij}$  en la cantidad  $a_{ji}$  que se define por la ecuación (IV-3).

En síntesis, **la regla de mezclado propuesta VWLC-I se constituye a partir de las ecuaciones (IV-4), (IV-9), (IV-21), (IV-23) y (IV-3)**. Esta nueva regla de mezclado posee solamente cantidades asociadas a los parámetros  $a$  y  $b$  de la ecuación de estado cúbica. Además, para cada binario se tienen disponibles tres parámetros de ajuste:  $k_{ji}$ ,  $k_{ij}$  y  $\alpha'_{ji} = \alpha'_{ij}$ . Tomando en cuenta que  $A_o$  es una cantidad negativa, independientemente del valor que adopte  $\xi$ , el parámetro  $\alpha'_{ji}$  tomará necesariamente valores positivos. Una ventaja importante de esta regla de mezclado es que no requiere un valor predeterminado para la cantidad  $\xi$ , ya que esta cantidad se encuentra implícita en el parámetro  $\alpha'_{ji}$ .

La forma general propuesta por Fischer y Gmehling [9] para la familia de reglas de mezclado tipo EDEC/ $A^E$  permite expresar a la regla de mezclado VWLC I de la siguiente manera:

$$\frac{A^E}{A_o} = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i \theta_j \Lambda_{ji} \left( \frac{a_{ji}}{b_j} - \frac{a_i}{b_i} \right) \quad (IV-24)$$

Este modelo es similar al modelo de función de exceso de NRTL cuando  $L_{ji}$  es equivalente con  $G_{ji}$  y la ecuación (IV-14) se utiliza para calcular  $\tau_{ji}$ . Las principales diferencias se ubican en la ecuación (IV-24), considerando que se han sustituido las fracciones mol  $x_j$  e  $x_i$  presentes en NRTL por las fracciones volumen  $\theta_j$  y  $\theta_k$  del modelo VWLC; además los parámetros energéticos se calculan a partir de las cantidades propias de la ecuación de estado cúbica.

Finalmente, la regla de mezclado dada por la ecuación (IV-21) puede ser escrita como una regla de mezclado para la cantidad  $a_M$ , de la siguiente manera:

$$a_M = \frac{\sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j a_{ji} \exp \left[ \frac{\alpha'_{ji} \left( \frac{a_{ji}}{b_j} - \frac{a_i}{b_i} \right) \right]}{\sum_{k=1}^{nc} \theta_k \exp \left[ \frac{\alpha'_{ki} \left( \frac{a_{ki}}{b_k} - \frac{a_i}{b_i} \right) \right]} \quad (IV-25)$$

Donde  $a_{ji}$  está definida por la ecuación (IV-3).

La substitución de  $\theta_k$  por la fracción mol  $x_k$  en la ecuación (IV-25) es similar a la expresión propuesta por Heyen [11, 10]. Entonces, la nueva regla de mezclado –VWLC I– puede plantearse de forma alternativa con las ecuaciones (IV-4), (IV-9), (IV-3) y (IV-25).

La regla de mezclado VWLC I puede ser reducida a la forma de mezclado de VDW bajo las siguientes consideraciones:

Todos los parámetros  $\alpha'_{ji}$  deben ser igualados a cero. Con esto los términos exponenciales son iguales a la unidad y todas las cantidades  $\Lambda_{ji}$  adoptan el valor unitario. Las fracciones de volumen local  $\Theta_{ji}$  se reducen a  $\theta_j$ ; el efecto de no-aleatoriedad desaparece. Esta es una condición necesaria y suficiente para reproducir el comportamiento aleatorio [21]. La consecuencia inmediata de esta simplificación es que la ecuación (IV-25) se reduce a la ecuación (IV-2). Además, como ocurre en la ecuación (IV-2), las cantidades  $a_{ji}$  y  $a_{ij}$  están multiplicadas por el mismo producto  $x_i x_j$ , lo que implica que solamente se mantiene un parámetro de

interacción, por tanto  $k_{ji}$  y  $k_{ij}$  son iguales. En caso de que se asignen valores distintos a estas dos cantidades, el efecto neto es equivalente a utilizar un parámetro que tiene un valor igual al promedio.

La regla de mezclado VWLC I es equivalente a la forma general de Fischer y Gmehling [9] con el modelo NRTL para sistemas binarios isotérmicos, cuando se establece lo siguiente:

- Los parámetros de los componentes puros  $b_i$  son iguales, las fracciones volumen  $\theta_i$  se convierten en fracciones mol  $x_i$ .
- El parámetro de no-aleatoriedad es substituido de modo que  $\alpha'_{ji} = \alpha_{ji} A_o$ .
- Se cumple la ecuación (IV-14).

En la regla de mezclado VWLC I todos los términos son funciones de los parámetros de la ecuación de estado cúbica y contiene solamente parámetros de interacción binarios. Con esta regla de mezclado es posible discriminar entre interacciones binarias simples y complejas, dentro de una misma mezcla multicomponente, a partir del parámetro  $\alpha'_{ji}$ . De acuerdo con esto, en una mezcla multicomponente, se permiten interacciones binarias representadas por un parámetro idéntico al obtenido para la regla de VDW, si se asigna el valor de cero a la cantidad  $\alpha'_{ji}$  correspondiente al binario. Mientras que el resto de los binarios pueden ser representados por la forma triparamétrica de la regla de mezclado. Esta particularidad de la regla de mezclado VWLC I, permite representar en una misma mezcla multicomponente, interacciones complejas y simples, con un número apropiado de parámetros de interacción y con la misma regla de mezclado. Para las interacciones simples –moléculas no polares de tamaño y naturaleza similar– basta con utilizar la regla de VDW, mientras que para las interacciones complejas –mezclas con moléculas no polares interactuando con moléculas de sustancias polares, con puentes de hidrógeno, alcoholes, etc.– se utilizará la forma de tres parámetros. La regla de mezclado VWLC I posee la capacidad de incorporar estos comportamientos armónicamente y, sobre todo, arroja buenos resultados, como se presenta en las siguientes secciones.

## IV.5. BASES MOLECULARES DE LA REGLA DE MEZCLADO VWLC

A continuación se presentan de forma sintética aquellos elementos fundamentales expuestos en el Capítulo III necesarios para la discusión del modelo de la regla de mezclado. La regla de mezclado VWLC I se fundamenta en la teoría de dos fluidos, considerando que la mezcla líquida es una matriz de celdas, en cuyos centros se localiza una molécula de referencia denominada molécula central. Cada molécula central caracteriza a una celda formada por moléculas vecinas y la mezcla se forma de  $nc$  celdas llamadas *regiones de fluido*. Al considerar los extremos de composición en los cuales se puede establecer la mezcla, se tienen dos casos. El primero es aquel donde la molécula central  $i$  está rodeada exclusivamente por moléculas  $i$ ; la energía configuracional de esta región tipo  $i$  se define como  $u_{ii}$ . La segunda región es aquella donde la molécula central  $i$  se encuentra rodeada exclusivamente por moléculas  $j$ . Si la molécula  $j$  es de un tamaño mayor que la molécula  $i$ , entonces el número máximo de moléculas  $j$  que pueden rodear a la molécula central  $i$  es menor que el número máximo de moléculas  $i$  que son vecinas de la molécula central  $i$  en el componente puro. El número máximo de moléculas  $j$  que rodean a una molécula central  $i$  es inversamente proporcional al tamaño de la molécula  $j$ . De esta manera, la interacción de una pareja de moléculas está influenciada por el promedio de los diámetros moleculares.

### IV.5.1. La relación de co-volúmenes como aproximación a la relación de vecinos

La incorporación de un modelo de energía en exceso dentro de una nueva regla de mezclado para una ecuación de estado cúbica, demanda que el número de parámetros, del componente puro o para la mezcla, sea el menor posible. La ecuación de estado aplicada al componente puro requiere al menos de tres parámetros: la temperatura crítica, la presión crítica y el factor acéntrico. Dependiendo del grado de exigencia requerida en la precisión de la ecuación de estado con respecto de las propiedades del compuesto puro, se utilizan uno, dos o tres parámetros para mejorar la dependencia de la temperatura. Estos parámetros

son obtenidos mediante ajuste contra datos de presión de vapor. Entonces, en el caso extremo se tiene un total de cinco parámetros del componente puro.

La propuesta de este trabajo es utilizar el covolumen de van der Waals, que posee una interpretación física, es un elemento importante para la construcción de la fracción de área de interacción. Por lo anterior, se propone que la ecuación (III-122) se escriba de la siguiente manera:

$$\frac{\text{Máximo número de moléculas } j \text{ que pueden rodear a una molécula } i}{\text{Máximo número de moléculas } i \text{ que pueden rodear a una molécula } i} = \frac{(Z_{ji})_{\max}}{(Z_{ii})_{\max}} = \left( \frac{\sigma_i^3}{\sigma_j^3} \right)^{m_{ij}} = \frac{b_i}{b_j} \quad (\text{IV-26})$$

Donde  $m_{ij}$  es un parámetro de ajuste.

Escribiendo la composición local en términos de la fracción mol local  $x_{ji}$  –la fracción de moléculas  $j$  que rodean a una molécula central  $i$ , referido al total de moléculas vecinas–. Entonces, la energía configuracional de la mezcla puede ser escrita como sigue:

$$u_M = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_{ji} u_{ji} \quad (\text{IV-27})$$

La fracción mol local  $x_{ji}$  debe cumplir con la ecuación de conservación siguiente:

$$\sum_{j=1}^{nc} x_{ji} = 1, \text{ para la molécula central } i \quad (\text{IV-28})$$

Así también, para una mezcla aleatoria:

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j b_j}{x_i b_i} = \frac{\theta_j}{\theta_i} \quad (\text{IV-29})$$

En esta última expresión se ha tomado al co-volumen  $b_i$  como una medida del tamaño de las moléculas. Para el caso de una mezcla no-aleatoria, conforme a lo sugerido en los trabajos de Wilson y de Renon y Prausnitz [6] –como en el modelo de NRTL– se



propone la siguiente expresión para incorporar el efecto de las fuerzas de interacción molecular:

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{\theta_j}{\theta_i} \exp\left[-\beta \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT}\right] \quad (\text{IV-30})$$

Donde  $\beta$  es un factor de no-aleatoriedad.

Combinando las ecuaciones (IV-28) y (IV-30), se obtiene la siguiente expresión para la composición local (Apéndice 3):

$$x_{ji} = \frac{\theta_j \exp\left[-\beta \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT}\right]}{\sum_{k=l}^{nc} \theta_k \exp\left[-\beta \frac{(u_{ki} - u_{ii})}{RT}\right]} \quad (\text{IV-31})$$

Substituyendo la ecuación anterior en la ecuación (IV-27), se obtiene la expresión para la energía configuracional:

$$u_M = \sum_{i=l}^{nc} \sum_{j=l}^{nc} x_i u_{ji} \frac{\theta_j \exp\left[-\beta \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT}\right]}{\sum_{k=l}^{nc} \theta_k \exp\left[-\beta \frac{(u_{ki} - u_{ii})}{RT}\right]} \quad (\text{IV-32})$$

Esta ecuación puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$u_M = \sum_{i=l}^{nc} x_i u_{ii} + \sum_{i=l}^{nc} \sum_{j=l}^{nc} x_i \frac{\theta_j \exp\left[-\beta \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT}\right]}{\sum_{k=l}^{nc} \theta_k \exp\left[-\beta \frac{(u_{ki} - u_{ii})}{RT}\right]} (u_{ji} - u_{ii}) \quad (\text{IV-33})$$

Existe una correspondencia entre el cociente  $a/b$  y la energía configuracional. De modo que, para una ecuación de estado cúbica, se tienen las siguientes identidades:

$$u_M \Leftrightarrow a_M/b_M \quad (IV-34)$$

$$u_{ii} \Leftrightarrow a_i/b_i \quad (IV-35)$$

$$u_{ji} \Leftrightarrow a_{ji}/b_j \quad (IV-36)$$

Aplicando estas correspondencias, la ecuación (IV-33) puede ser reducida a la ecuación (IV-21). Considerando que el parámetro de no-aleatoriedad en ambas ecuaciones se equiparan por simple inspección de las ecuaciones, de modo que  $\alpha'_{ji} = \beta$ . La ecuación (IV-36) indica que el número de moléculas  $j$  que rodean a una molécula central  $i$  es inversamente proporcional al tamaño de la molécula  $j$ .

#### IV.5.2. La regla de mezclado VWLC II

El procedimiento presentado que permite obtener la regla de mezclado VWLC I, es un procedimiento general, de modo que puede ser aplicado bajo otros criterios por los cuales se pueden obtener otras reglas de mezclado. Con el objetivo de mostrar esta cualidad, se toma como punto de partida, las premisas que se utilizaron en el trabajo de Abrams y Prausnitz [8] que dio origen al modelo de UNIQUAC, para proponer otra nueva regla de mezclado, que se denomina VWLC II. El modelo de UNIQUAC considera que las moléculas son conglomerados de segmentos idénticos. Luego, para poder cuantificar la energía de interacción molecular, es menester considerar y calcular la interacción de los segmentos de una molécula con los segmentos de la otra; la energía de interacción molecular total es el resultado de la suma de las interacciones de los segmentos moleculares. Esta condición es incorporada para dar origen a la regla de mezclado VWLC II. Para esto se introduce un factor de tamaño molecular dentro de la expresión de la composición local. El factor de tamaño es el promedio de la relación de volúmenes moleculares calculados a partir de los covolumenes. Esto es porque una molécula que posee

mayor tamaño tendrá una mayor probabilidad de interactuar con sus vecinas puesto que ofrece una mayor superficie de interacción:

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{\theta_j}{\theta_i} \exp \left[ -\beta \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \frac{1}{\left( \frac{1 + (b_i/b_j)^{1/3}}{2} \right)^3} \right] \quad (\text{IV-37})$$

El factor de tamaño molecular incorporado en la ecuación (IV-37) obedece a la ecuación (IV-26).

Se presentan dos ejemplos de reglas de mezclado que permiten una conexión de formas basadas en composición local con la regla de mezclado de VDW. La primera, la regla VWLC I, por medio de la ecuación (IV-30) y la segunda, la regla VWLC II, donde se aplica la ecuación (IV-37). En las siguientes secciones se presentan los resultados obtenidos para los modelos aplicados a sistemas binarios y multicomponentes.

#### IV.6. AJUSTE DE PARÁMETROS PARA LAS REGLAS DE MEZCLADO VWLC I Y II

Para la obtención de los parámetros de interacción binarios de las reglas de mezclado VWLC I y II y de las reglas de mezclado de referencia –VDW y HV-NRTL– fue necesario generar una base de datos con la información de los componentes puros. Las propiedades críticas –temperatura y presión críticas– y los factores acéntricos para todos los componentes, fueron tomados de Poling y col. [24]. Los parámetros del modelo de  $\alpha_i$  de Mathias y Copeman, ecuación (IV-6a), fueron obtenidos, conforme a lo descrito en el Capítulo II, mediante un ajuste de parámetros contra datos experimentales de presión de vapor de componente puro, tomados de Vargaftik [25], Boublík y col. [26] y Daubert y Danner [29].

Para evaluar la capacidad de las reglas de mezclado VWLC, se obtuvieron los parámetros de interacción binarios para 42 sistemas de baja presión y para 11 sistemas de alta presión, buscando cubrir un amplio intervalo de temperaturas, en función de la disponibilidad y calidad de los datos experimentales. El compendio de esta información experimental se muestra en las Tablas 1 y 2.

En el caso de la regla de mezclado HV-NRTL, se propone utilizar el valor de  $\xi=1.2$ , porque con este valor se obtuvieron los mejores resultados, sobre todo en mezclas que contienen alcoholes. Este valor para  $\xi$  es similar al propuesto por Michelsen [14] para la regla de mezclado MHV1 y por Tochigi y col. [32] en la ecuación de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong.

La totalidad de parámetros de interacción binarios fueron obtenidos utilizando la información experimental aplicando un procedimiento de ajuste no-lineal de mínimos cuadrados. La función objetivo que se aplicó para evaluar los errores relativos promedio (ARE) –del inglés, *Average Relative Errors*– en el cálculo de presiones de burbuja para cada dato experimental, es la siguiente:

$$ARE = \sum_{i=1}^{i=np} \sqrt{\frac{\left(\frac{P_{exp}^o - P_{calc}^o}{P_{exp}^o}\right)_i^2}{np}} \quad (IV-38)$$

Los resultados obtenidos para los parámetros de interacción binarios en cada modelo –VDW, HV-NRTL, VWLC I y VWLC II– se presentan en las Tablas 3 y 4.

Cuando una mezcla binaria es representada razonablemente bien por la regla de VDW de un parámetro y la regla de mezclado HV-NRTL arroja resultados similares, las reglas de mezclado VWLC I y VWLC II deberán utilizarse de modo que se recobre la forma de la regla de mezclado de VDW; esto será mediante la asignación de  $\alpha'_{ji} = 0$  y haciendo que los parámetros de los modelos VWLC,  $k_{12}$  y  $k_{21}$ , sean idénticos al parámetro

obtenido para la regla de mezclado de VDW,  $k_{12}$ . Estas asignaciones se utilizarán en las mezclas multicomponentes sin modificaciones o parámetros adicionales.

Twu y col. [3] afirman lo siguiente: *“To make any cubic equation-of-state useful for practical application, it is extremely desirable to have a mixing rule that incorporates an excess Gibbs energy expression which transitions smoothly to the conventional van der Waals one-fluid mixing rules. This is important because the same mixing rule can be applied to all binaries, whether components are polar, nonpolar, inorganic gases, or any combination of these”*. En este trabajo, las reglas de mezclado propuestas, VWLC-I y VWLC-II, satisfacen este enunciado.

Los errores ARE obtenidos para la presión de burbuja en sistemas binarios estudiados y los errores obtenidos en la predicción de la composición del vapor se presentan en las Tablas 5 y 6. Los errores en la composición del vapor fueron calculados como ARE.

## IV.7. RESULTADOS

Para conocer la capacidad predictiva, de las reglas de mezclado VWLC I y II como las reglas de mezclado de referencia, se estudiaron 23 sistemas ternarios y uno en condiciones de baja presión. Además, se estudió su comportamiento en tres sistemas ternarios en condiciones de alta presión. Los sistemas multicomponentes fueron seleccionados por su contenido en interacciones moleculares complejas, del tipo alcohol-hidrocarburo, puentes de hidrógeno y asimetría molecular. Las reglas de mezclado VWLC I y VWLC II, han sido estudiadas en condiciones de baja y alta presión y en intervalos amplios de temperatura. Se ha establecido un marco de referencia a través del análisis de dos reglas de mezclado convencionales, la regla de mezclado de VDW con un parámetro de interacción binario; y la segunda, la regla tipo Huron y Vidal asociada al modelo NRTL, que posee tres parámetros de ajuste. Aplicadas todas a los mismos sistemas, utilizando las

mismas rutinas de cálculo y los mismos procedimientos de obtención de parámetros. En otras palabras, han sido estudiadas en igualdad de circunstancias.

#### IV.7.1. Sistemas binarios

El examen de los resultados obtenidos para los 42 sistemas binarios a baja presión se presenta en la Tabla 5 y en la Tabla 6 para los 11 sistemas correspondientes a alta presión. La calidad del desempeño de las reglas de mezclado demuestra que VWLC I, VWLC II y HV-NRTL son equivalentes; no se puede observar ventaja en su mutua comparación. Las reglas de mezclado tripamétricas –VWLC I, VWLC II y HV-NRTL– presentan una marcada superioridad en un número importante de sistemas, cuando se comparan con el comportamiento de la regla de un parámetro de VDW. En ciertos casos, se tiene un comportamiento aceptable utilizando la regla de mezclado de un parámetro de VDW. En tal caso, el uso de tres parámetros resulta irrelevante. A estos sistemas se les ha denominado *binarios de VDW*. Las Figuras IV-1 a IV-5 muestran los resultados para una selección de sistemas binarios. En todos estos casos se ha utilizado el mismo conjunto de valores de los parámetros de interacción, independientemente de la temperatura que se trate. Como puede apreciarse, no hay diferencia entre los modelos tripamétricos; la regla de mezclado de VDW presenta serias desviaciones de los datos experimentales. En particular, el sistema acetónitrilo-heptano, que presenta inmiscibilidad en la fase líquida, y aunque no se ha incorporado información sobre el equilibrio líquido-líquido en el procedimiento de obtención de parámetros, se observa –Figura IV-3– que la ecuación de estado cúbica con las dos reglas de mezclado VWLC es capaz de predecir la inmiscibilidad líquido-líquido. Esta evidencia motiva para desarrollar un esfuerzo en este sentido para comprender mejor a los modelos propuestos y su relación con la ecuación de estado.

Una de las implicaciones más relevantes de la ecuación de estado cúbica, es la representación de sistemas en condiciones de alta presión. Los sistemas seleccionados cubren intervalos amplios de temperatura, aunque no se ha incorporado la dependencia de la temperatura, el uso de parámetros independientes de la temperatura ha resultado

aceptable. Nuevamente, se observa que algunos sistemas son representados por la regla de mezclado de un parámetro de VDW. En contraste, (Figuras IV-4 y IV-5) para el sistema dióxido de carbono-metanol, donde se presentan las isopletras de 298.15K y 228.15K se observa que el mejor desempeño lo tienen las reglas con tres parámetros, pero no se aprecia diferencia significativa entre las reglas de mezclado VWLC I, VWLC II y HV-NRTL, sin embargo, el modelo de un parámetro de VDW no presenta resultados generales con desviaciones sistemáticas o mayores al 15% del comportamiento experimental.

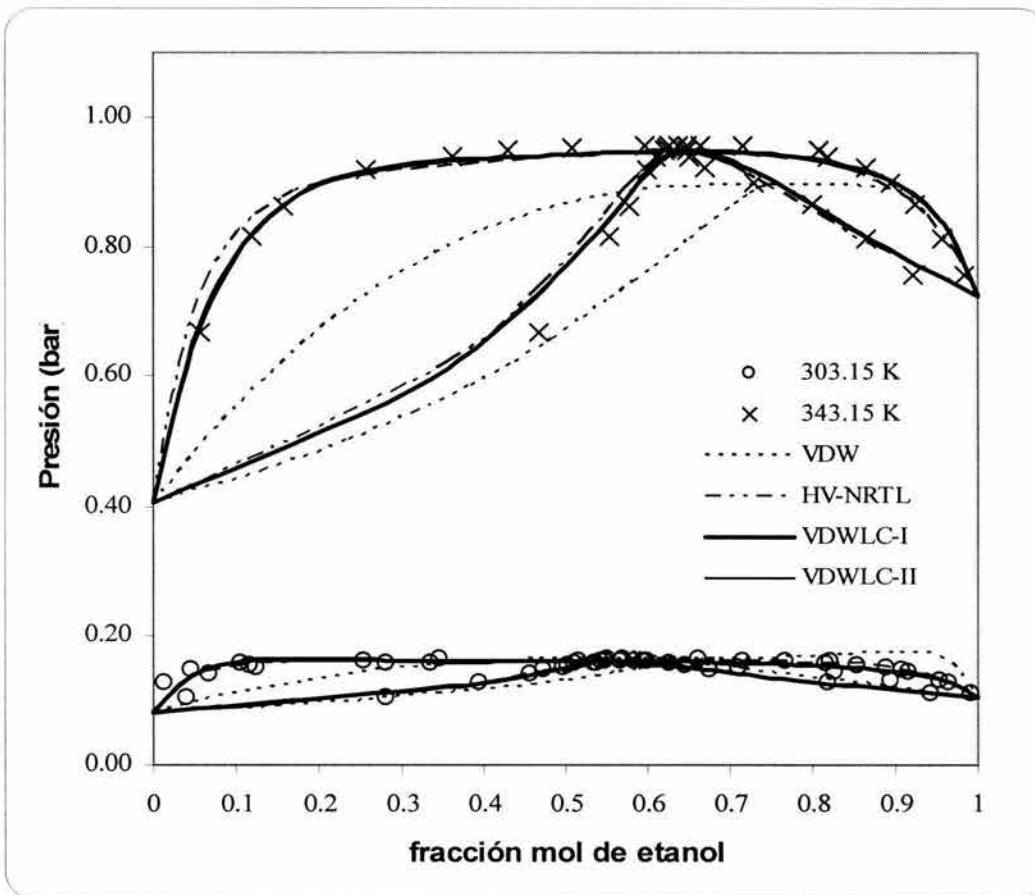
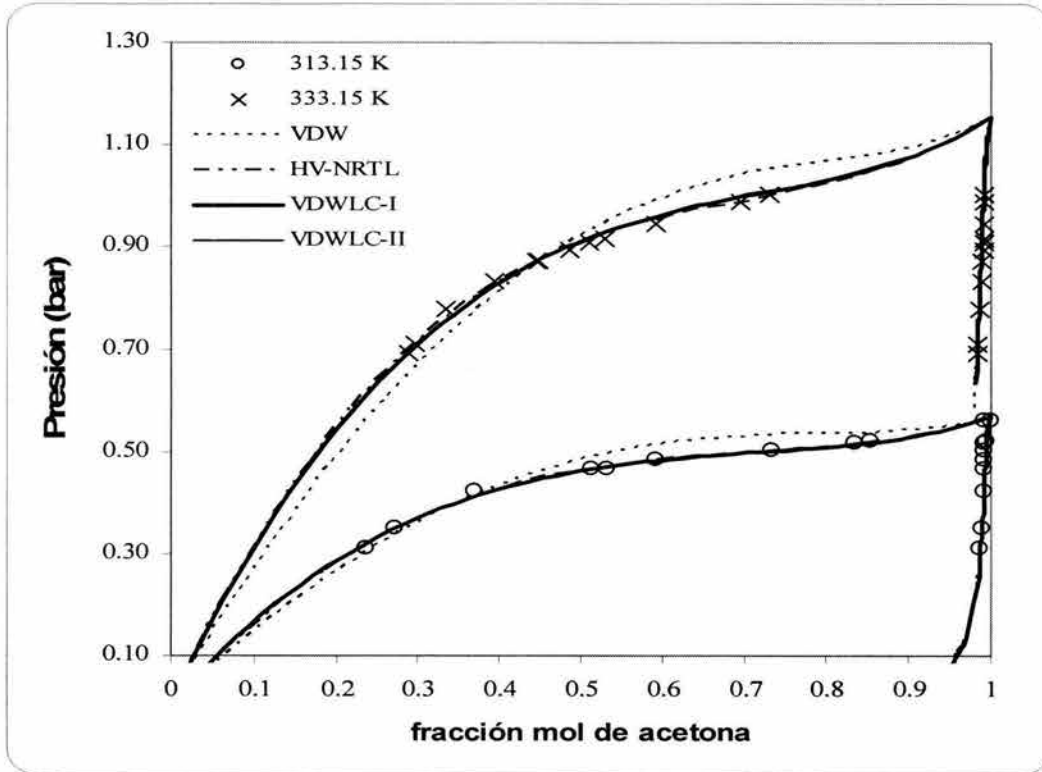
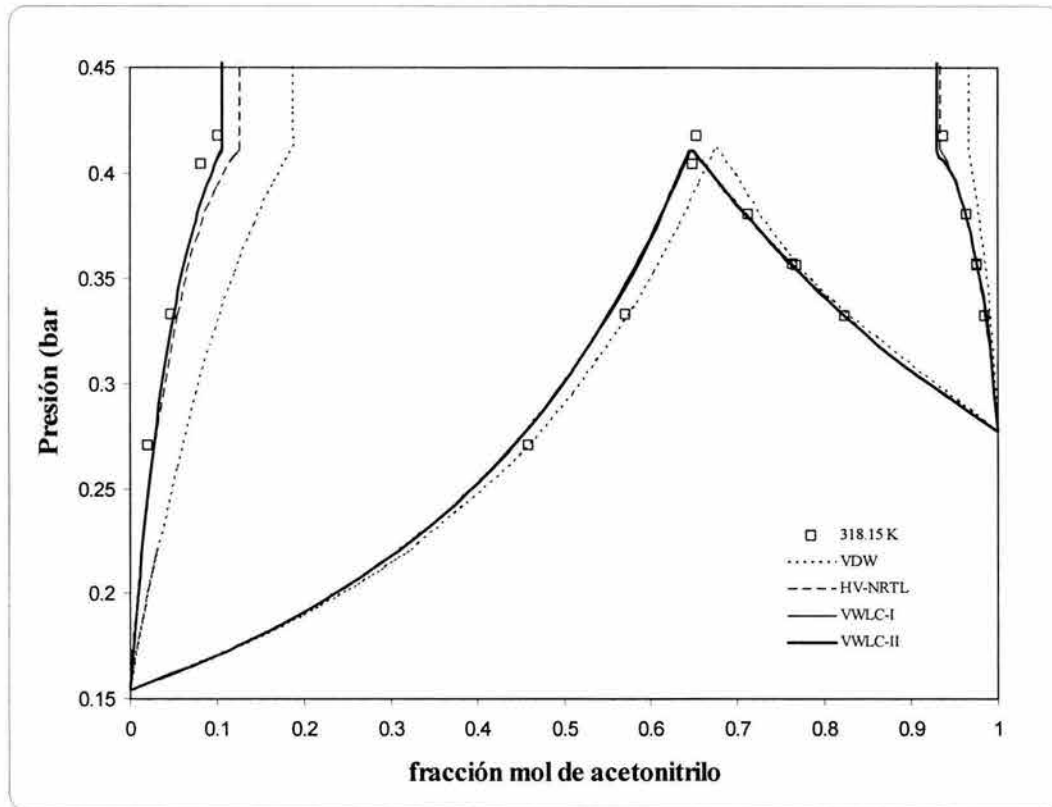


Figura IV-1. Comparación entre datos experimentales y calculados con la EDEC para el equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-heptano a 303.15 y 343.15 K.



**Figura IV-2.** Comparación entre datos experimentales y calculados con la EDEC para el equilibrio líquido-vapor del sistema acetona-decano a 313.15 y 333.15 K.



**Figura IV-3.** Comparación entre datos experimentales y calculados con la EDEC para el equilibrio líquido-vapor del sistema acetonitrilo-heptano a 318.15K.



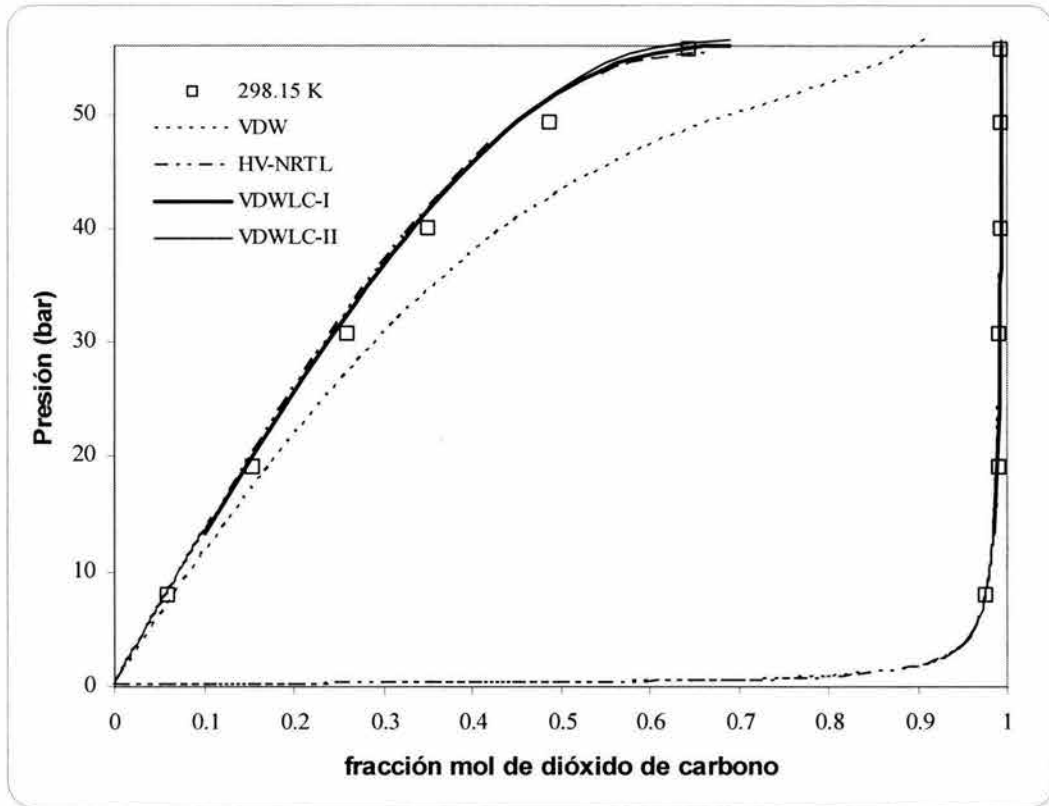


Figura IV-4. Comparación entre datos experimentales y calculados con la EDEC para el equilibrio líquido-vapor del sistema dióxido de carbono-metanol a 298.15 K.

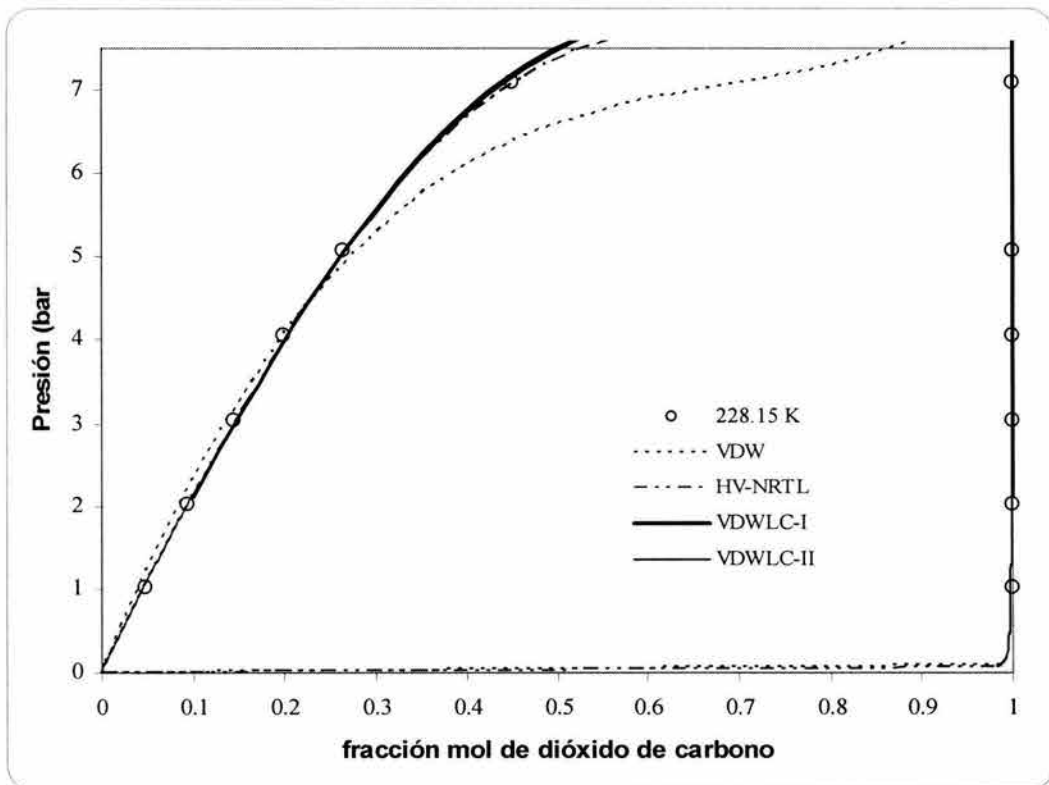


Figura IV-5. Comparación entre datos experimentales y calculados con la EDEC para el equilibrio líquido-vapor del sistema dióxido de carbono-metanol a 228.15 K.

En la obtención de los parámetros binarios en intervalos amplios de temperatura las reglas de mezclado VWLC son capaces de reproducir el comportamiento de sistemas multicomponentes fuertemente no-ideales, en intervalos amplios de presión y de temperatura, incluso fuera del dominio de los intervalos de temperatura que se tienen en los binarios. Los parámetros de interacción binarios fueron obtenidos por medio de un proceso de minimización del error relativo promedio calculado para la presión de vapor de la mezcla, ecuación (IV-38), sin tomar en consideración la información disponible sobre la composición del vapor; los cálculos correspondientes a la composición del vapor son estrictamente predictivos.

#### IV.7.2. Sistemas ternarios y cuaternarios

Es reconocido [27] [31] que una correlación apropiada obtenida en el equilibrio líquido-vapor en sistemas binarios, no es garantía para tener buenos resultados en sistemas multicomponentes que involucren tales sistemas binarios. Razón por la cual es necesario establecer un análisis donde se compare el desempeño de las reglas de mezclado en el equilibrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes, contra resultados experimentales.

Como parte del proceso de análisis, para cada mezcla multicomponente se buscó identificar aquellas mezclas tipo binario VDW. De esta manera, se pone de manifiesto la ventaja estructural de las reglas de mezclado VWLC sobre las reglas tipo EDEC/A<sup>E</sup>, ya que las primeras tienen la cualidad de incorporar un parámetro para los binarios VDW y tres parámetros para el resto de los binarios; lo que resulta útil en las mezclas multicomponentes. Esto significa que se cumple con la premisa postulada por Twu [3] *“to have the ability that incorporates an excess Gibbs energy expression which transitions smoothly to the conventional van der Waals one-fluid mixing rule”*. Para confirmar esto, los resultados obtenidos de la aplicación de los modelos propuestos –VWLC I y VWLC II– en varios sistemas multicomponentes se presentan y discuten a continuación.

La capacidad predictiva de cada una de las reglas de mezclado se efectuó por medio del cálculo de la presión de burbuja y la composición del vapor, para cada una de las mezclas multicomponentes. Para este estudio se utilizaron los parámetros de interacción binarios exclusivamente, sin la incorporación de parámetros adicionales –ternarios o cuaternarios–. Fueron seleccionados 12 sistemas ternarios y un sistema cuaternario, en condiciones de baja presión. Dentro del conjunto de estos sistemas, se tienen algunos ternarios en condiciones isotérmicas y otros en condiciones isobáricas; en total, 23 grupos de datos experimentales. Adicionalmente, se incluyó en el análisis a tres sistemas ternarios bajo condiciones de alta presión. En las Tablas 7 y 8 se presentan las condiciones experimentales y la referencia bibliográfica de cada conjunto de datos experimentales correspondientes a las condiciones de baja presión. Mientras que en la Tabla 9 se muestran los sistemas ternarios correspondientes a condiciones de alta presión.

Ahora bien, tomando en cuenta que en el caso de los sistemas ternarios de baja presión seleccionados tienen un binario VDW, las reglas de mezclado VWLC I y VWLC II poseen solamente 7 parámetros binarios, que se comparan favorablemente contra los 9 parámetros necesarios para la regla de mezclado HV-NRTL. La regla de mezclado de VDW requiere 3 parámetros para las mezclas ternarias. Las Tablas 10 y 11, se presentan los errores en cálculos de predicción de presión de burbuja y composición del vapor para los sistemas multicomponentes.

La variedad de sistemas es tal que permite conocer el desempeño de los modelos con la presencia de distintas interacciones moleculares en una mezcla; interacciones polar/polar/polar, polar/polar/no-polar, siendo estas combinaciones un elemento que permite calificar la calidad de los modelos de mezclado. La participación de alcoholes en la mezcla multicomponente imprime un carácter de mayor complejidad a las interacciones moleculares. En todos estos casos, las reglas de mezclado VWLC I, VWLC II y HV-NRTL arrojan predicciones muy aceptables. En algunos casos se tiene un desempeño mejor por parte de las reglas de mezclado VWLC I y VWLC II sobre el correspondiente a la regla de mezclado HV-NRTL. Para el sistema cuaternario, todas las reglas de mezclado asociadas a composición local – VWLC I, VWLC II y HV-NRTL– producen resultados similares. En este sistema, las reglas de mezclado VWLC I y VWLC II utilizaron dos binarios modelados

con los parámetros de la regla de VDW y por tanto, solamente se utilizaron 14 parámetros de interacción binarios, número de parámetros que es menor a los 18 parámetros de interacción binarios que se utilizan en la regla de mezclado de HV-NRTL. Para la regla de VDW se utilizaron en total 6 parámetros de interacción binarios. Como se esperaba, las reglas de mezclado basadas en modelos de composición local tienen desempeños mucho mejores que la regla simple de VDW. Con fundamento en los resultados obtenidos para los sistemas de baja presión, ninguna de las tres reglas de mezclado basada en modelos de composición local – VWLC I, VWLC II y HV-NRTL– es superior al resto de las otras. En el caso de sistemas a alta presión, las reglas de mezclado VWLC I y VWLC II fueron aplicadas en cálculos de equilibrio líquido-vapor de los sistemas ternarios nitrógeno-etanol y dióxido de carbono-metanol-agua; donde este último posee una cualidad especial, porque se tiene información experimental, en el trabajo de Jarne y col. [30], que corresponde a puntos de rocío. Los datos experimentales proveen una prueba definitiva para distinguir las capacidades predictivas de una regla de mezclado, sobre todo si se considera que en este trabajo solamente se utilizaron datos de presión de burbuja para la obtención de los parámetros de interacción binarios. El ejercicio completo de cálculo de los puntos de rocío es plenamente predictivo. Además, como ha sido señalado en la literatura [27] [31], una prueba contundente para evaluar un modelo de regla de mezclado es utilizar parámetros de interacción binarios sintonizados exclusivamente con información experimental de sistemas binarios.

Los resultados presentados en la Tabla 11 muestran que las reglas de mezclado VWLC I y II son capaces de representar sistemas en condiciones de alta presión. Mientras que la regla de mezclado HV-NRTL produce resultados de mala calidad para el ternario dióxido de carbono-metanol-agua (Figuras IV-6 y IV-7). Las predicciones obtenidas para los puntos de rocío se muestran en las Figuras IV-8 y IV-9. En todos los casos las reglas de mezclado VWLC I y II reproducen el comportamiento experimental, inclusive en las predicciones de puntos de rocío. Es importante señalar que los parámetros de interacción binarios utilizados para los sistemas binarios dióxido de carbono-agua y metanol-agua, fueron obtenidos a partir de información experimental que se encuentra en intervalos de temperatura mayores que los correspondientes al sistema ternario estudiado.

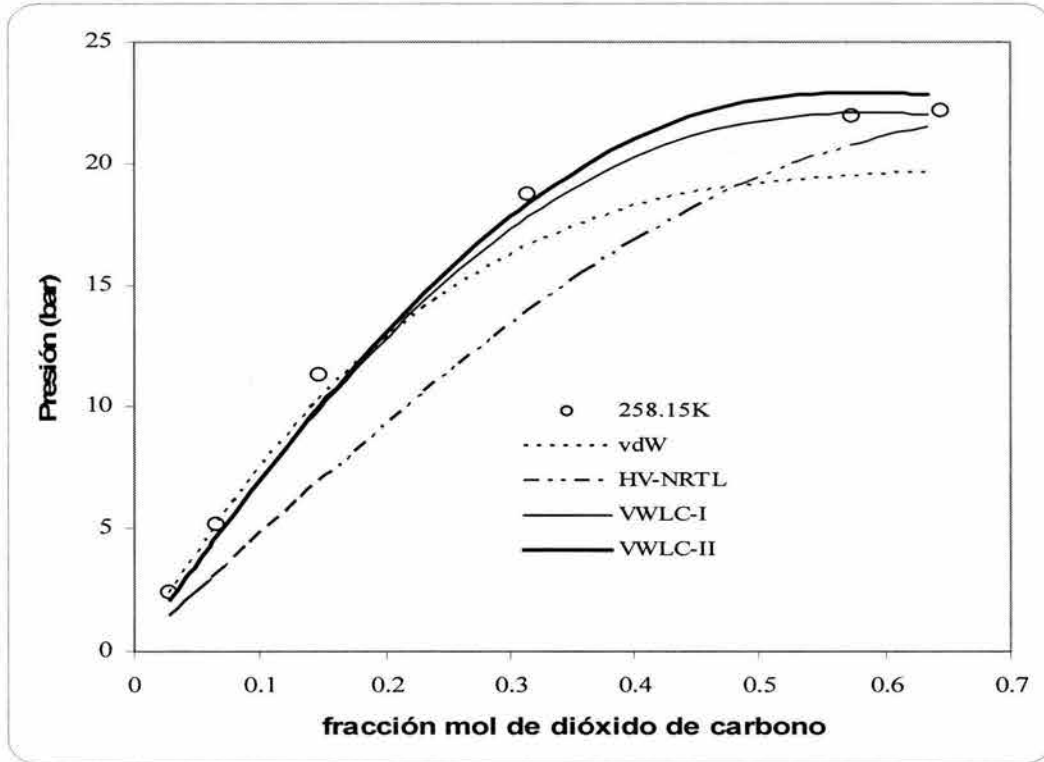


Figura IV-6. Comparación entre datos experimentales y calculados con la EDEC para el equilibrio líquido-vapor del sistema dióxido de carbono-metanol-agua a 258.15 K.

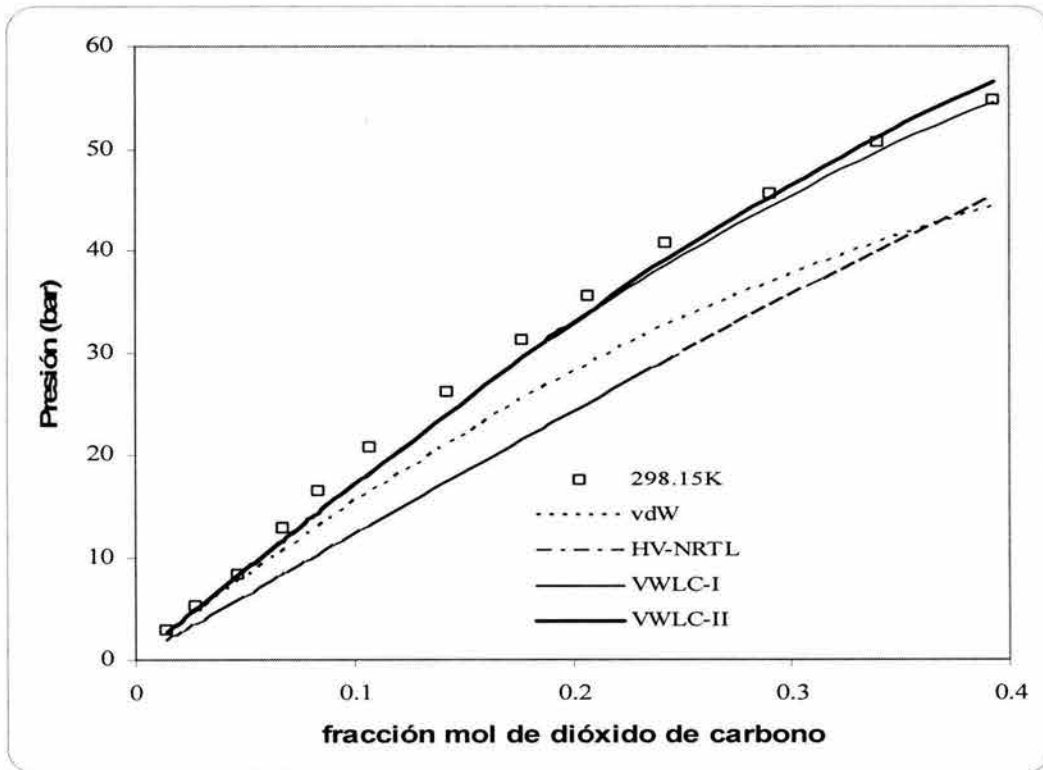
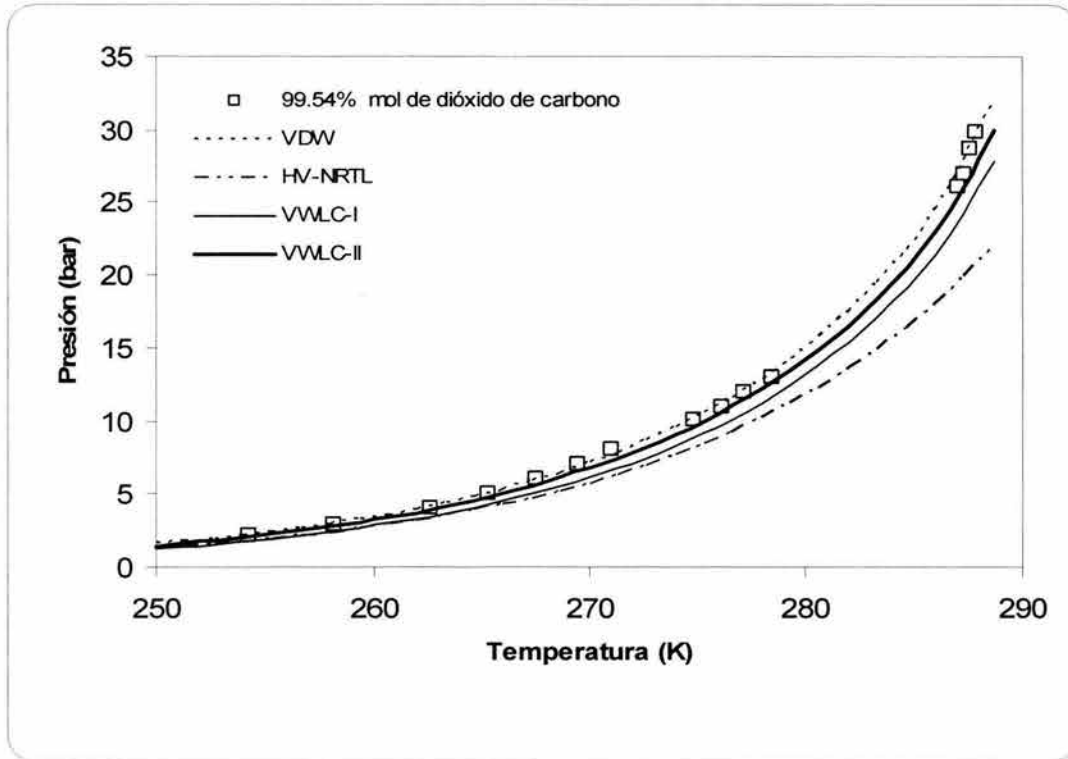
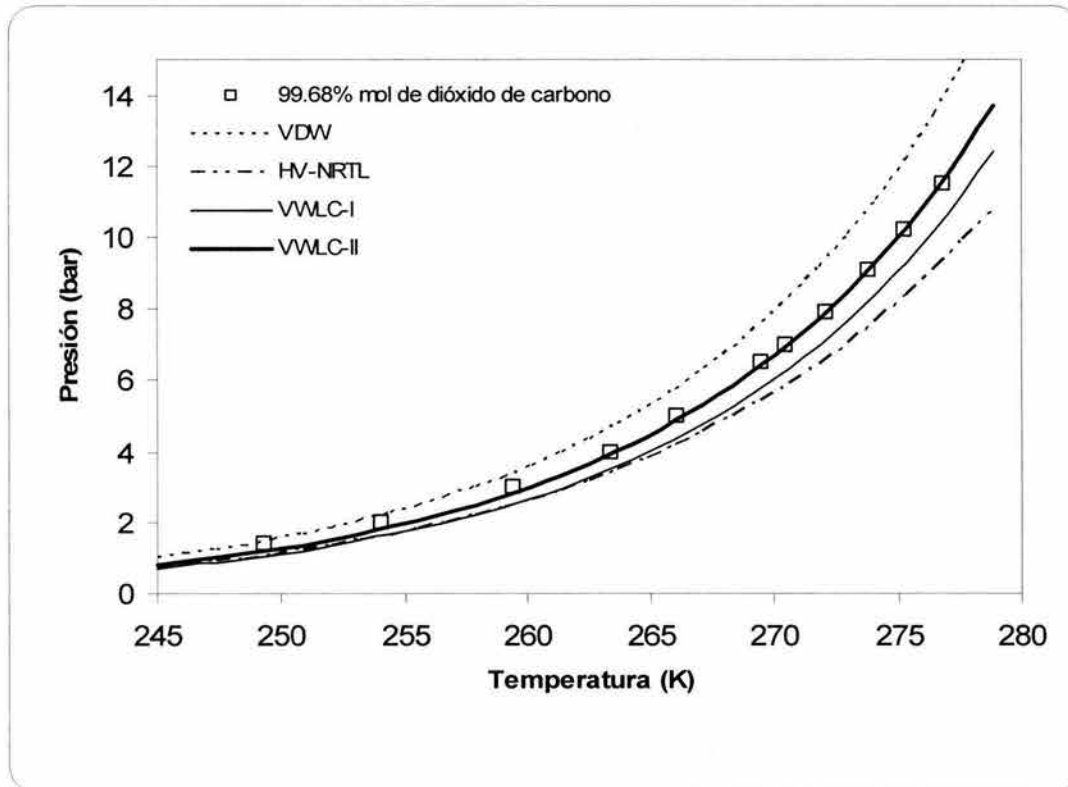


Figura 7. Comparación entre datos experimentales y calculados con la EDEC para el equilibrio líquido-vapor del sistema dióxido de carbono-metanol-agua (puntos de burbuja) a 298.15K.



**Figura 8.** Comparación entre datos experimentales y calculados con la EDEC para el equilibrio líquido-vapor del sistema dióxido de carbono-metanol-agua (puntos de rocío) a 99.58% mol de dióxido de carbono en la fase vapor.



**Figura 9.** Comparación entre datos experimentales y calculados con la EDEC para el equilibrio líquido-vapor del sistema dióxido de carbono-metanol-agua (puntos de rocío) a 99.54% mol de dióxido de carbono en la fase vapor.

## IV.8. Conclusiones

Como consecuencia de un análisis de los resultados obtenidos se presentan los siguientes comentarios y conclusiones:

- La regla de mezclado de un parámetro de VDW –que no incorpora ningún modelo de composición local– es apropiada para representar sistemas binarios que contienen interacciones hidrocarburo-hidrocarburo.
- La regla de mezclado HV-NRTL es un modelo confiable que puede ser aplicado a sistemas binarios y multicomponentes a baja presión. Para el caso de los sistemas en alta presión, este modelo permite un ajuste aceptable para sistemas binarios, sin embargo produce predicciones pobres en sistemas ternarios.
- Las reglas de mezclado VWLC I y VWLC II presentan resultados aceptables en sistemas binarios y en mezclas multicomponentes. Estos modelos pueden compararse favorablemente con la regla de mezclado HV-NRTL en condiciones de baja presión. De acuerdo con el análisis general, las reglas de mezclado VWLC producen resultados confiables en sistemas multicomponentes en condiciones de baja presión y resultan prometedoras para los sistemas en condiciones de alta presión. Destaca que, un conjunto simple de parámetros de interacción binarios es suficiente para representar sistemas multicomponentes a lo largo de un intervalo amplio de temperatura y presión.
- Como consecuencia de estos resultados, se contempla una ruta de investigación que incluya a otros modelos de composición local en conexión con la regla simple de VDW, considerando funciones de exceso multiparamétricas, sobre todo con aplicaciones a sistemas fuertemente no-ideales, como son las mezclas con alcoholes o en los problemas de equilibrio líquido-líquido-vapor.
- Se alcanza el objetivo de utilizar parámetros de interacción binarios obtenidos para la regla simple de VDW, dentro de las reglas de mezclado VWLC, conjuntamente con parámetros obtenidos con el efecto de composición local para interacciones complejas. Las reglas de mezclado VWLC son capaces de representar sistemas multicomponentes complejos que involucran una variedad

amplia de compuestos, incluso pueden ser considerados sistemas con interacciones de moléculas no-polares con moléculas polares con alcoholes.

La incorporación del concepto de composición local en la regla de mezclado de VDW, mejora la capacidad de la ecuación de estado cúbica para representar sistemas multicomponentes. Las reglas de mezclado VWLC son capaces de conectar en forma suave y consistente, el comportamiento del modelo de la regla de mezclado de VDW con la estructura de las reglas de mezclado que involucran el concepto de composición local en mezclas multicomponentes. La principal característica de esta nueva regla de mezclado, es precisamente el establecer este puente entre una forma de un parámetro con una forma multiparamétrica de manera simultánea y consistente. Estos resultados constituyen una motivación importante en el desarrollo de nuevas líneas de investigación en la física de fluidos.

#### Nomenclatura del Capítulo IV

$a_i$	parámetro atractivo para el componente $i$ en la EDEC
$a_M$	parámetro atractivo efectivo para la mezcla
$A_i$	parámetro de la dependencia de la temperatura para el componente $i$ en la EDEC
$A_O$	constante particular de la EDEC
$A^E$	energía de Helmholtz en exceso
$ARE$	error relativo promedio (Average Relative Error)
$b_i$	parámetro de tamaño para el componente $i$ en la EDEC
$b_M$	parámetro efectivo de tamaño para la mezcla
$B_i$	parámetro de la dependencia de la temperatura para el componente $i$ en la EDEC
$C_i$	parámetro de la dependencia de la temperatura para el componente $i$ en la EDEC
$G_{ji}$	parámetro del modelo de composición local
$g_{ji}$	parámetro de energía de interacción para el sistema binario $ij$ de la regla de mezclado HV-NRTL
$k_{ij}$	parámetro de interacción para el sistema binario $ij$
$nc$	número de componentes
$np$	número de datos experimentales
$P$	presión
$P_{exp}^o$	presión de burbuja experimental
$P_{calc}^o$	presión de burbuja calculada
$P_C$	presión crítica
$R$	constante de los gases
$T$	temperatura absoluta
$T_C$	temperatura crítica
$T_{ri}$	temperatura reducida del componente $i$
$u$	energía de interacción
$v$	volumen molar
$x_i$	fracción mol del componente $i$



## Símbolos griegos

$\alpha_i$	función de temperatura del componente puro $i$
$\alpha_{ji}$	parámetro de no-aleatoriedad de la regla de mezclado HV-NRTL
$\alpha'_{ij}$	parámetro de la regla de mezclado VWLC
$\beta_{ji}$	parámetro del grado de la perturbación de la no-aleatoriedad en la regla de mezclado HV-NRTL
$\beta'_{ji}$	parámetro del grado de la perturbación de la no-aleatoriedad en la regla de mezclado VWLC
$\Lambda_{ij}$	parámetro de la fracción de volumen local
$\theta_j$	fracción volumen global
$\tau$	parámetro energético en la regla de mezclado HV-NRTL
$\xi$	densidad reducida
$\Theta_{ji}$	fracción de volumen local de las moléculas $j$ que rodean a una molécula $i$

## Referencias Bibliográficas del Capítulo IV

- [1] M.-J. Huron, J. Vidal, "New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures", *Fluid Phase Equilib.* 3 (1979) 255-271.
- [2] H. Orbey, S.I. Sandler, "On the combination of equation of state and excess free energy models", *Fluid Phase Equilib.* 111 (1995) 53-70.
- [3] C.H. Twu, J.E. Coon, D. Bluck, B. Tilton, "CEOS/A<sup>E</sup> mixing rules from infinite pressure to zero pressure and then to no reference pressure", *Fluid Phase Equilib.* 158-160 (1999) 271-281.
- [4] C.H. Twu, W.D. Sim, V. Tassone, "A versatile liquid activity model for SRK, PR and a new cubic equation-of-state TST", *Fluid Phase Equilib.* 194-197 (2002) 385-399.
- [5] J. M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E. Gomez de Acevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd Edition, Prentice Hall, Inc., Upper Saddle River, NJ, 1999.
- [6] H. Renon, J.M. Prausnitz, "Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures", *AIChE J.* 14 (1968) 135-144.
- [7] G.M. Wilson, "A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing", *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 127-130.
- [8] D. Abrams, J.M. Prausnitz, "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems", *AIChE J.* 21 (1975) 116-128.
- [9] K. Fisher, J. Gmehling, "Further development, status and results of the PSRK method for the prediction of vapor-liquid equilibria and gas solubilities", *Fluid Phase Equilib.* 112 (1995) 1-22.
- [10] J.D. Raal, A.L. Mühlbauer, *Phase Equilibria, Measurement and Computation*, Section 17.4, Taylor and Francis, Washington D.C., 1998.
- [11] G. Heyen, *Second World Congress on Chemical Engineering*, S. Neuman (Ed.), Montreal, Canada, 1981.
- [12] D. Peng, D.B. Robinson, "A New Two-Constant Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59-64.
- [13] P.M. Mathias, T.W. Copeman, "Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept", *Fluid Phase Equilib.* 13 (1983) 91-108.
- [14] M.L. Michelsen, "A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state", *Fluid Phase Equilib.* 60 (1990) 213-219.
- [15] T. Holderbaum, J. Gmehling, "PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC", *Fluid Phase Equilib.* 70 (1991) 251-265.
- [16] T. Ohta, "Prediction of ternary phase equilibria by the PRSV2 equation of state with the NRTL mixing rule", *Fluid Phase Equilib.* 47 (1989) 1-15.
- [17] T. Ohta, "Use of the PRSV2 equation of state with the NRTL mixing rule for the prediction of ternary high-pressure vapor-liquid equilibria" *Fluid Phase Equilib.* 59 (1990) 329-335.
- [18] T. Ohta, "Representation of excess enthalpies by the PRSV equation of state with the modified Huron-Vidal first order and Wong-Sandler mixing rules", *Fluid Phase Equilib.* 129 (1997) 89-103.
- [19] T. Ohta, "Isothermal vapor-liquid equilibria of the ternary system formed by ethanol, tert-amyl methyl ether and toluene", *Fluid Phase Equilib.* 153 (1998) 105-111.
- [20] M.S. Zabaloy, E.A. Brignole, J.H. Vera, "A Flexible Mixing Rule Satisfying the Ideal-Solution Limit for Equations of State", *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 922-930.
- [21] W. B. Whiting, J.M. Prausnitz, "Equations of state for strongly nonideal fluid mixtures: Application of local compositions toward density-dependent mixing rules", *Fluid Phase Equilib.* 9 (1982) 119-147.
- [22] R.P. Danner, P.A. Gupte, "Density dependent local composition models: an interpretive review", *Fluid Phase Equilib.* 29 (1986) 415-430.

- [23] C. Tsonopoulos, J.L. Heideman, "High-pressure vapor-liquid equilibria with cubic equations of state", *Fluid Phase Equilib.* 29 (1986) 391-414.
- [24] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, Fifth Edition, McGraw-Hill, New York, 2001.
- [25] N.B. Vargaftik, *Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases. Pure Substances and Mixtures*, Second Edition, Hemisphere Publishing Corp., Springer-Verlag, Berlin, 1975.
- [26] T. Boublík, V. Fried, E. Hála, *The Vapour Pressures of Pure Substances*, Second Revised Edition, *Physical Sciences Data* 17, ELSEVIER, Amsterdam-Oxford-New York, 1984.
- [27] M. Solórzano-Zavala, F. Barragán-Aroche, E.R. Bazúa, "Comparative study of mixing rules for cubic equations of state in the prediction of multicomponent vapor-liquid equilibria", *Fluid Phase Equilib.* 122 (1996) 99-116.
- [28] J. Gmehling, U. Onken, *Vapor-liquid equilibrium data collection*, DECHEMA, *Chemistry Data Series* I/2a, I/2b, I/2c, I/2f, I/3b, I/3+4, I/6a, I/6b, I/6c, I/7, Frankfurt/Main, 1977.
- [29] T.E. Daubert, R.P. Danner, *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals. Data Compilation*, Design Institute for Physical Property Data, AIChE, Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1989.
- [30] C. Jarne, S.T. Blanco, M. Artal, E. Rauzy, S. Otín, I. Velasco, "Dew points of binary carbon dioxide + water and ternary carbon dioxide + water + methanol mixtures: Measurement and modelling", *Fluid Phase Equilib.*, 216 (2004) 85-93.
- [31] P. Ghosh, "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria Using Peng-Robinson and Soave-Redlich-Kwong Equations of State", *Chem. Eng. Technol.* 22 (1999) 379-399.
- [32] K. Tochigi, P. Kolar, T. Izumi, K. Kojima, "A note on a modified Huron-Vidai mixing rule consistent with the second virial coefficient condition", *Fluid Phase Equilib.* 96 (1994) 215-221.
- [33] I.P. Androulakis, N.S. Kalospiros, D.P. Tassios, "Thermophysical properties of pure polar and nonpolar compounds with a modified VdW-711 equation of state", *Fluid Phase Equilib.*, 45 (1989) 135-163.

**TABLA 1. Sistemas binarios (baja presión) seleccionados para calcular parámetros de interacción**

	Componente 1	Componente 2	Condición Experimental (Isobárico / Isotérmico)	Número de datos exp.	Referencia de DECHEMA Vapor- Liquid Equilibrium Data Collection. Vol. I [28]
1	metanol	benceno	308.15K, 318.15K, 325.15K, 328.15K, 363.15K, 101.3 kPa	82	Parte 2a, pp. 205-233
2	metanol	tolueno	101.3 kPa	49	Parte 2a, pp. 267-269; 2c, pp. 229-237
3	etanol	benceno	298.15K, 313.15K, 318.15K, 323.15K, 328.15K	66	Parte 2a, pp. 398-422
4	etanol	n-hexano	298.15K, 308.15K, 101.3 kPa	27	Parte 2a, pp. 450-457
5	etanol	n-heptano	303.15K, 313.15K, 323.15K, 343.15K, 101.3 kPa	79	Parte 2a, pp. 485-498
6	etanol	acetona	298.15K, 305.15K, 313.15K, 321.15K, 323.15K, 328.15K	75	Parte 2a, pp. 320-328; Parte 2c, pp. 308-311
7	etanol	cloroformo	308.15K, 318.15K, 328.15K, 333.15K	106	Parte 2a, pp. 284-292
8	2-propanol	benceno	333.15K, 343.15K, 101.3 kPa	66	Parte 2b, pp. 65-78; Parte 2f, pp. 65-67
9	2-propanol	n-hexano	303.15K, 313.15K, 328.21K, 331.15K, 91.19 kPa, 101.3 kPa	106	Parte 2b, pp. 97-100
10	2-propanol	n-heptano	298.15K, 303.15K, 313.15K, 318.15K, 331.15K, 333.15K, 101.3 kPa	111	Parte 2b, pp. 112-113; Parte 2d, pp. 89-91; Parte 2f, pp. 84-85
11	2-propanol	cloroformo	323.15K, 101.3 kPa	30	Parte 2d, p. 40; Parte 2f, p. 35
12	2-propanol	acetona	298.15K, 328.15K, 101.3 kPa	64	Parte 2b, pp. 44-48; Parte 2d, p. 45
13	2-propanol	c-hexano	333.15K	10	Parte 2b, p. 86
14	1-butanol	n-heptano	323.15K	8	Parte 2b, p. 217
15	1-butanol	c-hexano	318.15K, 323.15K	26	Parte 2b, pp. 184-182
16	1-butanol	benceno	318.15K, 381.55K, 101.3 kPa, 192.6 kPa	80	Parte 2b, pp. 176-183; Parte 2f p. 169
17	1-butanol	n-hexano	323.15K, 332.53K, 101.3 kPa	59	Parte 2b, pp. 200-201; Parte 2d, p. 199; Parte 2f, pp. 184-186
18	1-hexanol	c-hexano	323.15K, 333.15K, 354.35K	45	Parte 2b, pp. 416-419
19	fenol	CCl <sub>4</sub>	323.15K	14	Parte 2b, p. 355
20	cloroformo	n-hexano	298.15K, 308.15K, 318.15K, 328.15K	39	Parte 6a, pp. 423-427
21	cloroformo	n-heptano	298.15K, 323.15K, 986.6 kPa	52	Parte 6b, pp. 74-78
22	cloroformo	benceno	298.15K, 307.75K, 323.15K, 986.6 kPa, 101.3 kPa	62	Parte 7, pp. 64-82
23	cloroformo	acetona	288.15K, 293.15K, 298.15K, 303.15K, 308.15K, 313.15K, 323.15K, 328.15K, 101.3 kPa	110	Parte 3+4, pp. 87-127
24	acetona	benceno	298.15K, 308.15K, 313.15K, 318.15K, 328.15K, 101.3 kPa	114	Parte 3b, pp. 152-178; Parte 3+4, pp. 194-208
25	acetona	tolueno	308.15K	14	Parte 3+4, pp. 232-233
26	acetona	n-hexano	293.15K, 308.15K, 313.15K, 318.15K, 328.15K	70	Parte 3+4, pp. 222-231; Parte 3b, pp. 198-204
27	acetona	CCl <sub>4</sub>	318.15K	12	Parte 3+4, p. 84
28	acetona	decano	313.15K, 333.15K	22	Parte 3+4, pp. 246-247
29	acetoneitrilo	benceno	293.15K, 318.15K, 101.3 kPa	120	Parte 7, pp. 122-133
30	acetoneitrilo	n-heptano	318.15K, 66.7 kPa, 79.9 kPa, 93.3 kPa	31	Parte 6b, pp. 80-83

**TABLA 1. Sistemas binarios (baja presión) seleccionados para calcular parámetros de interacción (Cont.)**

	Componente 1	Componente 2	Condición Experimental (Isobárico / Isotérmico)	Número de datos exp.	Referencia de DECHEMA Vapor- Liquid Equilibrium Data Collection. Vol. I [28]
31	n-heptano	piridina	353.15K	13	Parte 6b, pp. 115
32	n-heptano	n-octano	328.15K	12	Parte 6b, pp. 188-195
33	n-hexano	n-octano	328.15K	11	Parte 6c, p. 366
34	n-hexano	decano	308.15K	12	Parte 6c, p. 368
35	benceno	n-hexano	298.15K, 328.15K, 26.6 kPa, 40.0 kPa, 53.3 kPa, 101.3 kPa	78	Parte 6a, pp. 536-559
36	benceno	n-heptano	293.15K, 318.15K, 328.15K, 353.15K, 24.0 kPa, 40.0 kPa, 53.3 kPa, 98.7 kPa, 101.3 kPa	137	Parte 6b, pp. 138-157
37	benceno	decano	313.15K	12	Parte 6c, p. 572-574
38	tolueno	n-heptano	298.15K, 26.7 kPa, 53.3 kPa, 80.0 kPa 101.3 kPa	104	Parte 6b, pp. 168-185
39	CCl <sub>4</sub>	c-hexano	313.15K, 333.15K, 343.15K	41	Parte 6a, pp. 139-150
40	CCl <sub>4</sub>	c-pentano	298.15K	15	Parte 6a, p. 60
41	CS <sub>2</sub>	c-pentano	288.15K, 298.15K, 308.15K	46	Parte 6a, pp. 63-65
42	CS <sub>2</sub>	c-hexano	298.15K	10	Parte 6a, pp. 153

**TABLA 2. Sistemas binarios (alta presión) seleccionados para calcular parámetros**

	Componente 1	Componente 2	Condición Experimental Temperatura [Presión] Intervalo	Número de datos exp.	Referencia de DECHEMA Vapor- Liquid Equilibrium Data Collection. Vol. VI [28]
43	nitrógeno	metanol	223-273K [1500-12500 kPa]	17	Parte 4, pp. 1169-1209
44	nitrógeno	CO <sub>2</sub>	223-273K [3200-16700 kPa]	14	Parte 1, pp. 306-315
			273K [5510-11900 kPa]	3	
			223-273K [3480-11800 kPa]	15	
			218-273K [1270-13800 kPa]	29	
			233-293K [5060-12700 kPa]	13	
270K [3190-12300 kPa]	34				
45	CO <sub>2</sub>	metanol	213-247K [101-1520 kPa] 298-313K [577-8050 kPa]	30 17	Parte 1, pp. 621-624
46	nitrógeno	decano	311-411K [1720-34400 kPa]	90	Parte 1, pp. 349-350
47	metano	decano	244-277K [1560-6900 kPa]	21	Parte 1, pp. 485-490
			310-510K [138-36100 kPa]	156	
			423-583K [2750-18600 kPa]	28	
48	nitrógeno	metano	88-188K [101-4820 kPa]	63	Parte 1, pp. 285-297
			112-180K [104-4930 kPa]	91	
			90-90K [12-381 kPa]	9	
			113-183K [120-4964 kPa]	94	
49	metanol	agua	373-523K [104-8400 kPa]	56	Parte 1, p. 730
50	CO <sub>2</sub>	agua	383-623K [10000-50000 kPa]	84	Parte 1, pp. 633-635
51	nitrógeno	etano	200-290K [218-12000 kPa]	31	Parte 1, pp. 300-303
			138-194K [3-13400 kPa]	46	
52	etano	metanol	298K [1090-4120 kPa]	5	Parte 1, pp. 555-556
53	metano	CO <sub>2</sub>	173-219K [596-6640 kPa]	62	Parte 1, pp. 398-406
			199-271K [581-7900 kPa]	58	
			230-270K [892-8510 kPa]	36	
			270K [3190-8430 kPa]	10	
			153-219K [582-6343 kPa]	47	
153-219K [582-6453 kPa]	41				

**TABLA 3. Parámetros de interacción binarios (sistemas de baja presión)**

	Sistema Binario		VDW		HV-NRTL		VWLC-I			VWLC-II		
	Componente 1	Componente 2	$k_{12}$	$\Delta u_{12}$ [kJ/mol]	$\Delta u_{21}$ [kJ/mol]	$\alpha_{12}$	$k_{12}$	$k_{21}$	$\alpha'_{12}$	$k_{12}$	$k_{21}$	$\alpha'_{12}$
1	metanol	benceno	0.09473	3.68163	5.11895	0.45252	0.37384	0.04140	0.29297	0.38217	0.02476	0.24297
2	metanol	tolueno	0.09245	4.79066	5.19552	0.40507	0.42820	0.05431	0.29204	0.44062	0.02904	0.22702
3	etanol	benceno	0.08594	2.31971	5.02110	0.51013	0.25479	0.08954	0.29934	0.25908	0.08351	0.26893
4	n-hexano	etanol	0.04705	6.32579	4.37336	0.42263	-0.06423	0.47540	0.26574	-0.07420	0.48482	0.21435
5	etanol	n-heptano	0.04110	5.30227	5.78683	0.40191	0.48996	-0.06789	0.27219	0.51047	-0.08910	0.21351
6	acetona	etanol	0.02282	0.00100	1.96519	0.07872	0.02282	0.02282	-	0.02282	0.02282	-
7	cloroformo	etanol	0.04955	6.18995	-1.30977	0.3	0.22747	0.02323	0.13353	0.29448	-0.03571	0.09044
8	benceno	2-propanol	0.09631	3.24848	1.87109	0.51224	0.12447	0.15959	0.35	0.11626	0.13931	0.27472
9	n-hexano	2-propanol	0.06603	4.90270	2.80484	0.49267	0.00189	0.35640	0.30483	-0.00585	0.36579	0.26624
10	2-propanol	n-heptano	0.07191	4.22326	5.37083	0.53806	0.41682	-0.01402	0.32769	0.42380	-0.02719	0.28018
11	cloroformo	2-propanol	0.04968	2.67737	0.09163	0.67543	0.12351	-0.00050	0.15166	0.11604	0.00642	0.17139
12	acetona	2-propanol	0.04026	1.00100	0.86818	0.3	0.04026	0.04026	-	0.04026	0.04026	-
13	c-hexano	2-propanol	0.10993	5.41936	2.39229	0.47676	0.15420	0.23205	0.27054	0.14949	0.24442	0.25967
14	n-heptano	1-butanol	0.04990	4.22346	2.03479	0.44945	-0.11614	0.33108	0.30046	-0.12153	0.33335	0.25292
15	c-hexano	1-butanol	0.07417	6.64068	1.62736	0.51813	0.13642	0.21397	0.28443	0.13585	0.21485	0.27814
16	benceno	1-butanol	0.07574	4.27591	-0.05170	0.32881	0.15232	0.02770	0.10042	0.14478	0.03499	0.11385
17	n-hexano	1-butanol	0.06055	5.91468	1.20142	0.42917	-0.01097	0.26838	0.22064	-0.01040	0.26708	0.19174
18	c-hexano	1-hexanol	0.06753	5.59414	1.21156	0.68590	0.10403	0.13360	0.32354	0.10840	0.13327	0.35673
19	CCl <sub>4</sub>	fenol	0.05741	5.39598	2.34206	0.67357	-0.09231	0.33575	0.36965	-0.09348	0.33437	0.36178
20	cloroformo	n-hexano	0.00590	2.24359	-0.19495	0.44866	0.00590	0.00590	-	0.0059	0.0059	-
21	cloroformo	n-heptano	-0.00001	2.27641	-0.06512	0.50279	0.16048	-0.13069	0.09439	0.09326	-0.06968	0.03426
22	cloroformo	benceno	-0.01659	-1.05479	0.50483	0.3	-0.01659	-0.01659	-	-0.01660	-0.01659	-
23	acetona	cloroformo	-0.06368	-4.44065	6.23744	0.38538	-0.16910	0.05531	0.17	-0.16630	0.05236	0.17
24	acetona	benceno	0.02695	0.67921	0.40587	0.3	0.02695	0.02695	-	0.02695	0.02695	-
25	acetona	tolueno	0.03197	-0.07107	1.58824	0.30170	-0.08017	0.18901	0.10031	0.03672	0.04622	0.37
26	acetona	n-hexano	0.09764	2.65852	2.58391	0.27649	0.27273	0.01127	0.24511	0.28092	0.00133	0.21563
27	acetona	CCl <sub>4</sub>	0.05785	0.97892	2.29838	0.95555	0.06428	0.11268	0.53119	0.06544	0.11092	0.51168
28	acetona	decano	0.07343	8.41311	-1.26822	0.17597	0.02916	0.24598	0.06095	-0.45356	0.71282	0.01002
29	benceno	acetoneitrilo	0.06400	1.83826	1.99314	0.89944	0.08508	0.12030	0.53996	0.08480	0.12058	0.54015
30	acetoneitrilo	n-heptano	0.15443	6.83838	5.36750	0.35181	0.43916	0.11020	0.20858	0.46209	0.08399	0.18983
31	n-heptano	piridina	0.03646	1.20816	3.63136	0.27064	0.08314	0.07161	0.05039	0.05394	0.06934	0.03199
32	n-heptano	octano	0.00660	1.83425	-1.12548	0.47829	0.06379	-0.03875	0.65370	0.06539	-0.03871	0.75587

**TABLA 3. Parámetros de interacción binarios (sistemas de baja presión) (Cont.)**

	Sistema Binario		VDW			HV-NRTL			VWLC-I			VWLC-II			
	Componente 1	Componente 2	$k_{12}$	$\Delta u_{12}$ [kJ/mol]	$\Delta u_{21}$ [kJ/mol]	$\alpha_{12}$	$k_{12}$	$k_{21}$	$\alpha'_{12}$	$k_{12}$	$k_{21}$	$\alpha'_{12}$	$k_{12}$	$k_{21}$	$\alpha'_{12}$
33	n-hexano	octano	-0.00736	2.11387	-2.11366	0.15899	-0.00736	-0.00736		-0.00736	-0.00736		-0.00736	-0.00736	
34	n-hexano	decano	-0.00186	-0.72589	0.82245	0.30620	-0.00186	-0.00186		-0.00186	-0.00186		-0.00186	-0.00186	
35	n-hexano	benceno	0.01350	-0.00886	1.81993	0.37928	0.01350	0.01350		0.01350	0.01350		0.01350	0.01350	
36	benceno	n-heptano	0.01100	1.98697	-0.02350	0.44490	0.01100	0.01100		0.01100	0.01100		0.01100	0.01100	
37	benceno	decano	-0.01173	33.87586	-26.7201	0.01576	-0.01173	-0.01173		-0.01173	-0.01173		-0.01173	-0.01173	
38	n-heptano	tolueno	0.00578	0.29776	0.86107	0.3	0.00578	0.00578		0.00578	0.00578		0.00578	0.00578	
39	CCl <sub>4</sub>	c-hexano	0.00695	1.58783	-0.98585	0.43476	0.00695	0.00695		0.00695	0.00695		0.00695	0.00695	
40	c-pentano	CCl <sub>4</sub>	0.00303	-0.51574	0.67965	0.27039	0.00303	0.00303		0.00303	0.00303		0.00303	0.00303	
41	CS <sub>2</sub>	c-pentano	-0.00129	1.72852	-0.20114	0.47206	0.14916	-0.13965		0.14916	0.06427		0.14916	-0.13894	0.05917
42	CS <sub>2</sub>	c-hexano	-0.00833	1.64570	0.05952	0.72134	0.01050	0.08222		0.01050	0.07146		0.00011	0.00779	0.02041

**TABLA 4. Parámetros de interacción binarios (sistemas de alta presión)**

	Sistema Binario		VDW			HV-NRTL			VWLC-I			VWLC-II			
	Componente 1	Componente 2	$k_{12}$	$\Delta u_{12}$ [kJ/mol]	$\Delta u_{21}$ [kJ/mol]	$\alpha_{12}$	$k_{12}$	$k_{21}$	$\alpha'_{12}$	$k_{12}$	$k_{21}$	$\alpha'_{12}$	$k_{12}$	$k_{21}$	$\alpha'_{12}$
43	nitrógeno	metanol	-0.16084	5.19069	-0.10110	0.18409	-0.04369	0.93347	0.15368	-0.12429	0.92239	0.15368	-0.12429	0.92239	0.20188
44	nitrógeno	CO <sub>2</sub>	-0.01405	-0.22689	2.32796	0.30602	-0.01405	-0.01405	-	-0.01405	-0.01405	-	-0.01405	-0.01405	-
45	CO <sub>2</sub>	metanol	0.02870	5.04789	-1.13649	0.28116	0.62387	-0.42172	0.01191	0.62387	0.01191	0.01191	0.32311	-0.10862	0.03707
46	nitrógeno	decano	0.13456	3.05762	-0.08268	0.95766	0.32964	0.32964	0.1	0.32964	0.1	0.1	0.58246	0.58246	0.70657
47	metano	decano	0.02557	1.67637	-1.16658	0.3	0.02557	0.02557	-	0.02557	-	-	0.02557	0.02557	-
48	nitrógeno	metano	0.03547	0.37380	0.18363	0.3	0.03547	0.03547	-	0.03547	-	-	0.03547	0.03547	-
49	metanol	agua	-0.07734	-15.55980	22.97020	0.04048	-0.03762	0.00948	0.04002	-0.03762	0.00948	0.04002	0.19185	-0.27457	0.01
50	CO <sub>2</sub>	agua	-0.01557	13.83340	6.40215	0.29972	1.93994	-1.41104	0.01	1.93994	0.01	0.01	1.73374	-1.19586	0.01
51	nitrógeno	etano	0.03804	0.90680	0.36036	0.1	-0.52800	0.64348	0.1	-0.52800	0.64348	0.1	-0.51853	0.64010	0.1
52	etano	metanol	0.03650	3.96058	3.05537	0.61006	-0.32787	0.61660	0.32981	-0.32787	0.61660	0.32981	-0.32787	0.61660	0.32981
53	metano	CO <sub>2</sub>	0.08998	1.16588	1.10782	0.2	0.08998	0.08998	-	0.08998	-	-	0.08998	0.08998	-

**TABLA 5. Errores para las presiones de burbuja en sistemas binarios (baja presión)**

Sistema Binario			Error Relativo Promedio (ARE)							
			Punto de burbuja Presión (porcentaje)				Fracción mol (fase vapor) del primer componente (porcentaje)			
			VDW	HV-NRTL	VWLC I	VWLC II	VDW	HV-NRTL	VWLC I	VWLC II
1	metanol	benceno	11.09	1.15	1.37	1.31	8.19	0.89	1.04	0.96
2	metanol	tolueno	16.14	2.12	2.66	2.50	8.20	1.57	1.89	1.77
3	etanol	benceno	6.96	0.65	0.82	0.78	5.47	0.9	1.02	1.01
4	etanol	n-hexano	14.03	0.8	1.47	1.24	8.07	1.08	1.51	1.32
5	etanol	n-heptano	17.38	4.34	5.36	5.16	13.15	3.93	4.27	4.20
6	etanol	acetona	1.40	1.52	1.40	1.40	-	-	-	-
7	etanol	cloroformo	6.12	1.46	1.35	1.26	3.86	0.98	0.85	0.79
8	2-propanol	benceno	1.99	0.94	0.93	0.88	2.25	1.21	1.29	1.20
9	2-propanol	n-hexano	10.85	4.23	4.35	4.27	5.32	1.89	1.84	1.82
10	2-propanol	n-heptano	11.44	4.17	4.78	4.66	8.07	2.66	3.11	3.02
11	2-propanol	cloroformo	2.29	1.7	1.84	1.85	1.93	1.1	1.30	1.31
12	2-propanol	acetona	1.66	1.84	1.66	1.66	1.73	1.8	1.73	1.73
13	2-propanol	c-hexano	6.53	0.41	0.45	0.43	4.38	0.68	0.78	0.67
14	1-butanol	n-heptano	6.39	1.77	1.76	1.76	2.88	1.13	1.08	1.09
15	1-butanol	c-hexano	8.75	1.35	1.28	1.27	2.22	0.92	0.96	0.96
16	1-butanol	benceno	2.48	1.60	1.30	1.30	0.72	0.71	0.72	0.72
17	1-butanol	n-hexano	10.6	2.94	3.35	3.35	4.2	4.04	4.07	4.07
18	1-hexanol	c-hexano	6.51	1.25	1.57	1.53	0.35	0.4	0.39	0.39
19	fenol	CCl <sub>4</sub>	4.81	0.57	0.58	0.58	0.28	0.13	0.14	0.13
20	cloroformo	n-hexano	0.53	0.67	0.53	0.53	0.49	0.38	0.49	0.49
21	cloroformo	n-heptano	0.96	0.49	0.48	0.48	0.49	0.38	0.35	0.35
22	cloroformo	benceno	1.03	0.94	1.03	1.03	0.84	0.83	0.84	0.84
23	cloroformo	acetona	1.30	0.38	0.91	0.91	1.09	0.62	0.83	0.83
24	acetona	benceno	1.08	0.98	1.08	1.08	0.81	0.78	0.81	0.81
25	acetona	tolueno	1.89	0.53	0.50	0.52	0.68	0.54	0.55	0.54
26	acetona	n-hexano	4.11	1.4	1.32	1.33	2.88	0.95	0.9	0.91
27	acetona	CCl <sub>4</sub>	2.21	0.13	0.13	0.13	1.77	0.33	0.34	0.34
28	acetona	decano	4.26	0.96	1.15	1.18	0.11	0.14	0.13	0.13
29	acetonitrilo	benceno	1.81	1.07	1.11	1.11	1.3	0.9	1.01	1.01
30	acetonitrilo	n-heptano	14	3.31	2.49	2.34	8.52	2.11	1.81	1.74
31	n-heptano	piridina	1.53	0.32	0.29	0.31	2.57	0.86	0.95	0.91
32	n-heptano	n-octano	0.61	0.35	0.26	0.26	0.6	0.39	0.41	0.41
33	n-hexano	n-octano	0.68	0.68	0.68	0.68	0.32	0.29	0.32	0.32
34	n-hexano	decano	0.31	0.25	0.31	0.31	-	-	-	-
35	benceno	n-hexano	0.83	0.85	0.83	0.83	0.93	0.93	0.93	0.93
36	benceno	n-heptano	1.72	1.23	1.72	1.72	0.83	0.75	0.83	0.83
37	benceno	decano	0.98	0.69	0.98	0.98	0.33	0.34	0.33	0.33
38	tolueno	n-heptano	0.71	0.78	0.71	0.71	0.45	0.44	0.45	0.45
39	CCl <sub>4</sub>	c-hexano	0.27	0.20	0.27	0.27	0.23	0.27	0.23	0.23
40	CCl <sub>4</sub>	c-pentano	0.16	0.20	0.16	0.16	0.24	0.23	0.24	0.24
41	CS <sub>2</sub>	c-pentano	0.29	0.15	0.17	0.20	0.28	0.18	0.12	0.18
42	CS <sub>2</sub>	c-hexano	0.54	0.19	0.11	0.37	0.4	0.23	0.26	0.22

- : no disponible en información experimental.

**TABLA 6. Errores para las presiones de burbuja en sistemas binarios (alta presión)**

Sistema Binario			Error Relativo Promedio (ARE)							
			Punto de burbuja Presión (porcentaje)				Fracción mol (fase vapor) del primer componente (porcentaje)			
			VDW	HV-NRTL	VWLC I	VWLC II	VDW	HV-NRTL	VWLC I	VWLC II
43	nitrógeno	metanol	8.67	0.77	0.53	0.52	0.11	0.11	0.06	0.07
44	nitrógeno	CO <sub>2</sub>	8.92	6.45	8.92	8.92	3.21	3.11	3.21	3.21
45	CO <sub>2</sub>	metanol	11.46	3.18	3.33	3.35	0.34	0.17	0.18	0.21
46	nitrógeno	decano	7.01	5.31	5.54	4.86	0.55	0.60	0.59	0.60
47	metano	decano	4.90	6.61	4.90	4.90	0.89	0.84	0.89	0.89
48	nitrógeno	metano	1.23	1.17	1.23	1.23	0.56	0.53	0.56	0.56
49	metanol	agua	2.03	1.19	1.09	1.55	1.45	1.31	1.33	1.25
50	CO <sub>2</sub>	agua	33.04	7.28	6.97	7.07	5.69	5.48	2.99	3.45
51	nitrógeno	etano	11.62	6.09	9.01	8.40	1.40	1.09	1.09	1.10
52	etano	metanol	8.54	1.16	1.16	1.16	0.46	0.29	0.29	0.29
53	metano	CO <sub>2</sub>	2.24	2.24	2.24	2.24	-	-	-	-

**TABLA 7. Sistemas ternarios seleccionados para evaluar a las reglas de mezclado (baja presión)**

	Sistema Ternario	Condición Experimental (Isobárico / Isotérmico)	Número de datos exp.	Referencia de DECHEMA Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Vol. I [28]
1	acetona-etanol-n-hexano	328.15K	21	Parte 2a, p. 662
2	acetona-etanol-n-hexano	101.3 kPa	20	Parte 2a, p. 663
3	etanol-cloroformo-n-hexano	308.15K	36	Parte 2a, pp. 647-648
4	etanol-cloroformo-n-hexano	318.15K	36	Parte 2a, pp. 649-650
5	etanol-cloroformo-n-hexano	328.15K	36	Parte 2a, pp. 651-652
6	etanol-cloroformo-n-hexano	101.3 kPa	36	Parte 2a, pp. 653-654
7	acetona-cloroformo-n-hexano	308.15K	37	Parte 3+4, pp. 372-373
8	acetona-cloroformo-n-hexano	318.15K	37	Parte 3+4, pp. 374-375
9	acetona-cloroformo-n-hexano	328.15K	37	Parte 3+4, pp. 376-377
10	acetona-cloroformo-n-hexano	101.3 kPa	37	Parte 3+4, pp. 378-379
11	acetona-cloroformo-etanol	328.15K	36	Parte 2c, pp. 626-627
12	acetona-cloroformo-etanol	101.3 kPa	36	Parte 2c, pp. 628-629
13	cloroformo-etanol-n-heptano	323.15K	92	Parte 2c, pp. 630-632
14	n-hexano-etanol-benceno	328.15K	43	Parte 2a, pp. 679-680
15	n-hexano-etanol-benceno	101.3 kPa	7	Parte 2a, p. 678
16	etanol-benceno-n-heptano	24.0 kPa	54	Parte 2a, pp. 681-682
17	etanol-benceno-n-heptano	53.3 kPa	50	Parte 2a, pp. 683-684
18	acetonitrilo-benceno-n-heptano	318.15K	51	Parte 6b, pp. 471-472
19	acetonitrilo-benceno-n-heptano	101.3 kPa	36	Parte 6b, pp. 473-474
20	benceno-n-heptano-2-propanol	101.3 kPa	26	Parte 2f, p. 579
21	n-hexano-benceno-2-propanol	101.3 kPa	56	Parte 2b, p. 499-500
22	n-hexano-benceno-1-butanol	101.3 kPa	55	Parte 2b, pp. 506-507
23	2-propanol-cloroformo-benceno	323.15K	16	Parte 2f, p. 576

**TABLA 8. Sistema cuaternario seleccionado para evaluar a las reglas de mezclado (baja presión)**

Sistema Cuaternario	Condición Experimental	Número de datos exp.	Referencia de DECHEMA Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Vol. I [28]
etanol-cloroformo-acetona-n-hexano	328.15K	84	Parte 2a, p. 647-654



**TABLA 9. Sistemas ternarios seleccionados para evaluar a las reglas de mezclado (alta presión)**

	Sistema Ternario	Condición Experimental Temperatura (Presión)	Número de datos exp.	Referencia
24	CO <sub>2</sub> -metanol-agua (puntos de burbuja)	273.15K (911-3358 kPa)	7	DECHEMA Vapor- Liquid Equilibrium Data Collection. Vol. VI [28] Parte 4, pp. 1164-1168
		298.15K (295-2604 kPa)	7	
		298-243K (163-5476 kPa)	7	
		243-258K (238-1334 kPa)	7	
		258-273K (247-2214 kPa)	7	
25	CO <sub>2</sub> -metanol-agua (puntos de rocío)	246-288K (120-4350 kPa)	137	Jarne et al. (2004) [29]
26	nitrógeno-etano-metanol	240K (2500 kPa)	10	DECHEMA Vapor- Liquid Equilibrium Data Collection. Vol. VI [28] Parte 4, pp. 1195-1210
		240K (5000 kPa)	9	
		240K (7500 kPa)	7	
		260K (1500 kPa)	7	
		260K (2500 kPa)	11	
		260K (5000 kPa)	9	
		260K (7500 kPa)	9	

**TABLA 10. Errores para presión de vapor en sistemas multicomponentes (baja presión)**

Sistema Multicomponente		Error Relativo Promedio (ARE)							
		Presión de Vapor (porcentaje)				Fracción mol (fase vapor) del primer componente (porcentaje)			
		VDW	HV- NRTL	VWLC I	VWLC II	VDW	HV- NRTL	VWLC I	VWLC II
1	acetona-etanol-n-hexano	6.46	2.39	1.11	0.99	4.3	1.44	1.11	1.08
2	acetona-etanol-n-hexano	6.63	2.59	1.54	1.49	4.27	2.10	1.97	1.99
3	etanol-cloroformo-n-hexano	8.42	2.24	1.41	2.14	5.19	1.16	1.11	1.35
4	etanol-cloroformo-n-hexano	9.47	1.49	2.17	1.30	5.64	0.81	1.25	0.93
5	etanol-cloroformo-n-hexano	9.91	1.52	1.89	0.95	6.10	0.89	1.62	1.15
6	etanol-cloroformo-n-hexano	9.86	1.88	1.68	1.28	6.60	1.58	2.31	1.73
7	acetona-cloroformo-n-hexano	5.35	2.4	1.40	1.47	2.79	1.88	1.65	1.65
8	acetona-cloroformo-n-hexano	4.11	2.28	1.56	1.56	2.2	1.68	1.47	1.46
9	acetona-cloroformo-n-hexano	3.00	1.75	1.03	0.98	2.17	1.72	1.45	1.45
10	acetona-cloroformo-n-hexano	3.02	2.02	0.87	0.87	1.81	1.44	1.40	1.39
11	acetona-cloroformo-etanol	2.57	1.39	2.50	2.21	1.02	0.99	1.64	1.54
12	acetona-cloroformo-etanol	2.94	1.36	2.33	2.10	0.84	0.78	1.37	1.29
13	cloroformo-etanol-n-heptano	6.25	1.28	1.07	1.35	-	-	-	-
14	n-hexano-etanol-benceno	11.78	1.76	2.46	2.09	4.65	2.56	2.49	2.48
15	n-hexano-etanol-benceno	14.65	1.23	3.59	3.05	6.97	0.76	1.90	1.64
16	etanol-benceno-n-heptano	11.89	2.54	2.79	2.40	9.2	1.69	2.12	1.88
17	etanol-benceno-n-heptano	13.91	3.14	4.11	3.81	11.59	3.23	4.25	3.99
18	acetonitrilo-benceno-n-heptano	5.75	2.24	1.22	1.18	3.51	1.13	1.44	1.34
19	acetonitrilo-benceno-n-heptano	3.63	1.32	2.21	2.36	2.74	1.1	1.55	1.47
20	benceno-n-heptano-2-propanol	6.2	1.73	2.27	2.21	-	-	-	-
21	n-hexano-benceno-2-propanol	4.91	1.46	1.44	1.67	3.67	3.03	3.01	3.05
22	n-hexano-benceno-1-butanol	8.74	1.19	2.29	2.30	2.74	0.73	0.95	0.95
23	2-propanol-cloroformo-benceno	2.75	2.36	2.02	1.85	2.09	0.82	0.52	0.48
24	etanol-cloroformo-acetona-n-hexano	4.48	1.08	0.93	1.26	2.68	0.79	0.93	0.96

- : no disponible en información experimental

**TABLA 11. Errores para presión de vapor en sistemas multicomponentes (alta presión)**

Sistema Multicomponente		Error Relativo Promedio (ARE)							
		Presión de Vapor (porcentaje)				Fracción mol (fase vapor) del primer componente (porcentaje)			
		VDW	HV-NRTL	VWLC I	VWLC II	VDW	HV-NRTL	VWLC I	VWLC II
25	dióxido de carbono-metanol-agua	13.84	31.72	8.42	8.50	-	-	-	-
26	dióxido de carbono -metanol-agua	14.40	18.10	11.64	6.15	-	-	-	-
27	nitrógeno-etano-metanol	20.89	9.42	8.15	8.28	7.10	2.97	3.27	3.29

- : no disponible en información experimental



**APÉNDICE 1. ENERGÍA DE HELMHOLTZ EN EXCESO,  $a^E$ :**

Para el modelo de la energía de Helmholtz en exceso se resuelve mediante la siguiente identidad termodinámica:

$$\left( \frac{\partial a^E / T}{\partial T} \right)_{P,N} = -\frac{u^E}{T^2} \quad (A1-1)$$

De esta expresión se obtiene:

$$a^E = T \int -\frac{u^E}{T^2} dT + I \quad (A1-2)$$

Substituyendo la expresión de la energía en exceso en la ecuación anterior se tiene:

$$\frac{a^E}{RT} = -x_1 \int \frac{Z_{21}^* \Delta\lambda_{21} \tau_{21}}{Z_{11}^* + \frac{Z_{21}^* \tau_{21}}{(Z_{21}^*)_{max}}} \frac{dT}{RT^2} - x_2 \int \frac{Z_{12}^* \Delta\lambda_{12} \tau_{12}}{Z_{22}^* + \frac{Z_{12}^* \tau_{12}}{(Z_{12}^*)_{max}}} \frac{dT}{RT^2} + I \quad (A1-3)$$

Las integrales se resuelven de la siguiente forma:

$$\int \frac{dv}{v} = \ln(v) + I \quad (A1-4)$$

Aplicando lo siguiente:

$$v = \frac{Z_{ii}^*}{Z^P} + \frac{Z_{ji}^*}{(Z_{ji}^*)_{max}} \tau_{ji} \quad (A1-5)$$

$$dv = \frac{Z_{ji}^*}{(Z_{ji}^*)_{max}} \frac{\alpha \Delta\lambda_{ji}}{RT^2} \tau_{ji} dT \quad (A1-6)$$

Con lo que se obtiene:

$$\frac{a^E}{RT} = -\frac{x_1 (Z_{21}^*)_{\max}}{\alpha} \int \frac{\frac{Z_{21}^*}{(Z_{21}^*)_{\max}} \frac{\alpha \Delta \lambda_{21}}{RT^2} \tau_{21} dT}{\frac{Z_{11}^*}{Z^P} + \frac{Z_{21}^* \tau_{21}}{(Z_{21}^*)_{\max}}} - \frac{x_2 (Z_{12}^*)_{\max}}{\alpha} \int \frac{\frac{Z_{12}^*}{(Z_{12}^*)_{\max}} \frac{\alpha \Delta \lambda_{12}}{RT^2} \tau_{12} dT}{\frac{Z_{22}^*}{Z^P} + \frac{Z_{12}^* \tau_{12}}{(Z_{12}^*)_{\max}}} + I \quad (\text{A1-7})$$

De esta forma la expresión para la energía de Gibbs en exceso finalmente es:

$$\boxed{\frac{a^E}{RT} = -\frac{x_1 (Z_{21}^*)_{\max}}{\alpha} \ln \left[ \frac{Z_{11}^*}{Z^P} + \frac{Z_{21}^* \tau_{21}}{(Z_{21}^*)_{\max}} \right] - \frac{x_2 (Z_{12}^*)_{\max}}{\alpha} \ln \left[ \frac{Z_{22}^*}{Z^P} + \frac{Z_{12}^* \tau_{12}}{(Z_{12}^*)_{\max}} \right] + I} \quad (\text{A1-8})$$

En esta expresión se tiene lo siguiente en los límites de componente puro:

$$\text{Cuando } x_1 = 1, x_2 = 0 \text{ se tiene que: } \quad Z_{21}^* = 0; \quad Z_{11}^* = Z^P$$

Entonces, se tiene en la ecuación (A1-8):

$$\left. \frac{a^E}{RT} \right|_{x_1=1} = -\frac{x_1 (Z_{21}^*)_{\max}}{\alpha} \ln \left[ \frac{Z_{11}^*}{Z^P} = 1 \right] = 0 \quad (\text{A1-9})$$

Un resultado semejante se obtiene cuando  $x_1 = 0, x_2 = 1$ .

En esta expresión falta por determinar el valor de la constante de integración. Para este caso particular se tomará el combinatorial de Staverman.

Por otro lado, para la ecuación (A1-8) se considera lo siguiente:

$$Z_{ji}^* = \frac{Z^P x_j \sigma_{ji}^3 g_{ji}}{(x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3) g^P} \quad (\text{A1-10})$$

además que

$$(Z_{21}^*)_{\max} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{Z^p x_2 \sigma_{21}^3 g_{21}}{(x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3) g^p} = \frac{Z^p \sigma_{21}^3 g_{21}^*}{\sigma_2^3 g^p} \quad (\text{A1-11})$$

$$(Z_{12}^*)_{\max} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{Z^p x_1 \sigma_{12}^3 g_{12}}{(x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3) g^p} = \frac{Z^p \sigma_{12}^3 g_{12}^*}{\sigma_1^3 g^p} \quad (\text{A1-12})$$

para el caso de la función radial de esferas duras propuesta por Percus y Yevick [1], se tiene:

$$g_{12} = g_{21} = \frac{1}{1-\xi} + \frac{3\sigma_1\sigma_2}{(\sigma_1+\sigma_2)} \frac{\xi}{(1-\xi)^2} \frac{(x_1\sigma_1^2 + x_2\sigma_2^2)}{(x_1\sigma_1^3 + x_2\sigma_2^3)} \quad (\text{A1-13})$$

$$g_{21}^* = \lim_{x_1 \rightarrow 0} g_{21} = \frac{1}{1-\xi} + \frac{3\sigma_1}{(\sigma_1+\sigma_2)} \frac{\xi}{(1-\xi)^2} \quad (\text{A1-14})$$

$$g_{12}^* = \lim_{x_2 \rightarrow 0} g_{12} = \frac{1}{1-\xi} + \frac{3\sigma_2}{(\sigma_1+\sigma_2)} \frac{\xi}{(1-\xi)^2} \quad (\text{A1-15})$$

$$g^p = \frac{1}{1-\xi} + \frac{3}{2} \frac{\xi}{(1-\xi)^2} \quad (\text{A1-16})$$

### DEDUCCIÓN DE LAS EXPRESIONES PARA EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD:

Considerando la definición del coeficiente de actividad:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^E}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \approx \frac{1}{RT} \left( \frac{1}{N} \frac{\partial N a^E}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \quad (\text{A1-17})$$

Escribiendo la ecuación (A1-8) en términos del número de moles se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{N a^E}{RT} = & -\frac{N_1 (Z_{21}^*)_{\max}}{\alpha} \ln \left( \frac{Z_{11}^*}{Z^p} + \frac{Z_{21}^* \tau_{21}}{(Z_{21}^*)_{\max}} \right) \\ & -\frac{N_2 (Z_{12}^*)_{\max}}{\alpha} \ln \left( \frac{Z_{22}^*}{Z^p} + \frac{Z_{12}^* \tau_{12}}{(Z_{12}^*)_{\max}} \right) \end{aligned} \quad (\text{A1-18})$$

Derivando la ecuación (A1-18) con respecto de las moles del primer componente se tiene:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial N A^E / RT}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_{j \neq 1}} &= - \frac{(Z_{21}^*)_{\max}}{\alpha} \ln \left( \frac{Z_{11}^*}{Z^P} + \frac{Z_{21}^* \tau_{21}}{(Z_{21}^*)_{\max}} \right) \\ &\quad - \frac{N_1 (Z_{21}^*)_{\max}}{\alpha} \left( \frac{\frac{1}{Z^P} \frac{\partial Z_{11}^*}{\partial N_1} + \frac{\tau_{21}}{(Z_{21}^*)_{\max}} \frac{\partial Z_{21}^*}{\partial N_1}}{\frac{Z_{11}^*}{Z^P} + \frac{Z_{21}^* \tau_{21}}{(Z_{21}^*)_{\max}}} \right) \\ &\quad - \frac{N_2 (Z_{12}^*)_{\max}}{\alpha} \left( \frac{\frac{1}{Z^P} \frac{\partial Z_{22}^*}{\partial N_1} + \frac{\tau_{12}}{(Z_{12}^*)_{\max}} \frac{\partial Z_{12}^*}{\partial N_1}}{\frac{Z_{22}^*}{Z^P} + \frac{Z_{12}^* \tau_{12}}{(Z_{12}^*)_{\max}}} \right) \end{aligned} \quad (A1-19)$$

Donde, aplicando la función radial de distribución de Percus y Yevick [1], se tiene:

$$\frac{\partial Z_{21}^*}{\partial N_1} = - \frac{Z_{21}^* \sigma_1^3}{N_1 \sigma_1^3 + N_2 \sigma_2^3} + \frac{3 \xi_3}{8 (1 - \xi_3)^2} \frac{Z^P N_2^2 \sigma_1^3 \sigma_2^3 (\sigma_2 - \sigma_1) (\sigma_1 + \sigma_2)^2}{(N_1 \sigma_1^3 + N_2 \sigma_2^3)^3 g^P} \quad (A1-20)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z_{12}^*}{\partial N_1} &= - \frac{Z_{12}^* \sigma_1^3}{N_1 \sigma_1^3 + N_2 \sigma_2^3} + \frac{Z^P \sigma_{12}^3 g_{12}}{(N_1 \sigma_1^3 + N_2 \sigma_2^3) g^P} \\ &\quad + \frac{3 \xi_3}{8 (1 - \xi_3)^2} \frac{Z^P N_1 N_2 \sigma_1^3 \sigma_2^3 (\sigma_2 - \sigma_1) (\sigma_1 + \sigma_2)^2}{(N_1 \sigma_1^3 + N_2 \sigma_2^3)^3 g^P} \end{aligned} \quad (A1-21)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z_{11}^*}{\partial N_1} &= - \frac{Z_{11}^* \sigma_1^3}{N_1 \sigma_1^3 + N_2 \sigma_2^3} + \frac{Z^P \sigma_1^3 g_{11}}{(N_1 \sigma_1^3 + N_2 \sigma_2^3) g^P} \\ &\quad + \frac{3 \xi_3}{2 (1 - \xi_3)^2} \frac{Z^P N_1 N_2 \sigma_1^6 \sigma_2^2 (\sigma_2 - \sigma_1)}{(N_1 \sigma_1^3 + N_2 \sigma_2^3)^3 g^P} \end{aligned} \quad (A1-22)$$

$$\frac{\partial Z_{22}^*}{\partial N_1} = - \frac{Z_{22}^* \sigma_1^3}{N_1 \sigma_1^3 + N_2 \sigma_2^3} + \frac{3 \xi_3}{2 (1 - \xi_3)^2} \frac{Z^P N_2^2 \sigma_1^2 \sigma_2^6 (\sigma_2 - \sigma_1)}{(N_1 \sigma_1^3 + N_2 \sigma_2^3)^3 g^P} \quad (A1-23)$$

Ahora, para el caso de la derivada con respecto de las moles del segundo componente se tiene:

$$\left( \frac{\partial A^E / RT}{\partial N_2} \right)_{T,P,N_{j \neq 2}} = - \frac{(Z_{12}^*)_{\max}}{\alpha} \ln \left( \frac{Z_{22}^*}{Z^P} + \frac{Z_{12}^* \tau_{12}}{(Z_{12}^*)_{\max}} \right)$$

$$-\frac{N_2(Z_{12}^*)_{max}}{\alpha} \left( \frac{1}{Z^P} \frac{\partial Z_{22}^*}{\partial N_2} + \frac{\tau_{12}}{(Z_{12}^*)_{max}} \frac{\partial Z_{12}^*}{\partial N_2} \right) - \frac{N_1(Z_{21}^*)_{max}}{\alpha} \left( \frac{1}{Z^P} \frac{\partial Z_{11}^*}{\partial N_2} + \frac{\tau_{21}}{(Z_{21}^*)_{max}} \frac{\partial Z_{21}^*}{\partial N_2} \right) \quad (A1-24)$$

Donde, aplicando la función radial de distribución de Percus y Yevick [1], se tiene:

$$\frac{\partial Z_{12}^*}{\partial N_2} = -\frac{Z_{12}^* \sigma_2^3}{N_1 \sigma_1^3 + N_2 \sigma_2^3} + \frac{3}{8} \frac{\xi_3}{(1-\xi_3)^2} \frac{Z^P N_1^2 \sigma_1^3 \sigma_2^3 (\sigma_1 - \sigma_2)(\sigma_1 + \sigma_2)^2}{(N_1 \sigma_1^3 + N_2 \sigma_2^3)^3 g^P} \quad (A1-25)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z_{21}^*}{\partial N_2} = & -\frac{Z_{21}^* \sigma_2^3}{N_1 \sigma_1^3 + N_2 \sigma_2^3} + \frac{Z^P \sigma_{21}^3 g_{21}}{(N_1 \sigma_1^3 + N_2 \sigma_2^3) g^P} \\ & + \frac{3}{8} \frac{\xi_3}{(1-\xi_3)^2} \frac{Z^P N_1 N_2 \sigma_1^3 \sigma_2^3 (\sigma_1 - \sigma_2)(\sigma_1 + \sigma_2)^2}{(N_1 \sigma_1^3 + N_2 \sigma_2^3)^3 g^P} \end{aligned} \quad (A1-26)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z_{22}^*}{\partial N_2} = & -\frac{Z_{22}^* \sigma_2^3}{N_1 \sigma_1^3 + N_2 \sigma_2^3} + \frac{Z^P \sigma_2^3 g_{22}}{(N_1 \sigma_1^3 + N_2 \sigma_2^3) g^P} \\ & + \frac{3}{2} \frac{\xi_3}{(1-\xi_3)^2} \frac{Z^P N_1 N_2 \sigma_2^6 \sigma_1^2 (\sigma_1 - \sigma_2)}{(N_1 \sigma_1^3 + N_2 \sigma_2^3)^3 g^P} \end{aligned} \quad (A1-27)$$

$$\frac{\partial Z_{11}^*}{\partial N_2} = -\frac{Z_{11}^* \sigma_2^3}{N_1 \sigma_1^3 + N_2 \sigma_2^3} + \frac{3}{2} \frac{\xi_3}{(1-\xi_3)^2} \frac{Z^P N_1^2 \sigma_1^2 \sigma_1^6 (\sigma_1 - \sigma_2)}{(N_1 \sigma_1^3 + N_2 \sigma_2^3)^3 g^P} \quad (A1-28)$$

Además, para el modelo de Percus y Yevick [1], se tiene:

$$g_{21} = g_{12} = \frac{1}{1-\xi_3} + \frac{\xi_3}{(1-\xi_3)^2} \frac{3\sigma_1\sigma_2}{\sigma_1+\sigma_2} \frac{N_1\sigma_1^2 + N_2\sigma_2^2}{N_1\sigma_1^3 + N_2\sigma_2^3} \quad (A1-29)$$

$$g_{11} = \frac{1}{1-\xi_3} + \frac{\xi_3}{(1-\xi_3)^2} \frac{3\sigma_1}{2} \frac{N_1\sigma_1^2 + N_2\sigma_2^2}{N_1\sigma_1^3 + N_2\sigma_2^3} \quad (A1-30)$$

$$g_{22} = \frac{1}{1-\xi_3} + \frac{\xi_3}{(1-\xi_3)^2} \frac{3\sigma_2}{2} \frac{N_1\sigma_1^2 + N_2\sigma_2^2}{N_1\sigma_1^3 + N_2\sigma_2^3} \quad (A1-31)$$



En términos de los coeficientes de actividad:

$$\ln \gamma_1 = \frac{(Z_{21}^*)_{\max}}{\alpha} \left\{ -\ln \left( \frac{Z_{11}^*}{Z^P} + \frac{Z_{21}^* \tau_{21}}{(Z_{21}^*)_{\max}} \right) - x_1 \left( \frac{(\bar{Z}_{11}^*)_1}{Z^P} + \frac{(\bar{Z}_{21}^*)_1 \tau_{21}}{(Z_{21}^*)_{\max}} \right) \right\} - \frac{x_2 (Z_{12}^*)_{\max}}{\alpha} \left( \frac{(\bar{Z}_{22}^*)_1}{Z^P} + \frac{(\bar{Z}_{12}^*)_1 \tau_{12}}{(Z_{12}^*)_{\max}} \right) \left( \frac{Z_{11}^*}{Z^P} + \frac{Z_{21}^* \tau_{21}}{(Z_{21}^*)_{\max}} \right) \quad (\text{A1-32})$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{(Z_{12}^*)_{\max}}{\alpha} \left\{ -\ln \left( \frac{Z_{22}^*}{Z^P} + \frac{Z_{12}^* \tau_{12}}{(Z_{12}^*)_{\max}} \right) - x_2 \left( \frac{(\bar{Z}_{22}^*)_2}{Z^P} + \frac{(\bar{Z}_{12}^*)_2 \tau_{12}}{(Z_{12}^*)_{\max}} \right) \right\} - \frac{x_1 (Z_{21}^*)_{\max}}{\alpha} \left( \frac{(\bar{Z}_{11}^*)_2}{Z^P} + \frac{(\bar{Z}_{21}^*)_2 \tau_{21}}{(Z_{21}^*)_{\max}} \right) \left( \frac{Z_{22}^*}{Z^P} + \frac{Z_{12}^* \tau_{12}}{(Z_{12}^*)_{\max}} \right) \quad (\text{A1-33})$$

Donde, aplicando la función radial de distribución de Percus y Yevick [1], se tiene:

$$(\bar{Z}_{12}^*)_2 = N \frac{\partial Z_{12}^*}{\partial N_2} = -\frac{Z_{12}^* \sigma_2^3}{x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3} + \frac{3}{8} \frac{\xi_3}{(1-\xi_3)^2} \frac{Z^P x_1^2 \sigma_1^3 \sigma_2^3 (\sigma_1 - \sigma_2)(\sigma_1 + \sigma_2)^2}{(x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3)^3 g^P} \quad (\text{A1-34})$$

$$(\bar{Z}_{21}^*)_2 = N \frac{\partial Z_{21}^*}{\partial N_2} = -\frac{Z_{21}^* \sigma_2^3}{x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3} + \frac{Z^P \sigma_{21}^3 g_{21}}{(x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3) g^P} + \frac{3}{8} \frac{\xi_3}{(1-\xi_3)^2} \frac{Z^P x_1 x_2 \sigma_1^3 \sigma_2^3 (\sigma_1 - \sigma_2)(\sigma_1 + \sigma_2)^2}{(x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3)^3 g^P} \quad (\text{A1-35})$$

$$(\bar{Z}_{22}^*)_2 = N \frac{\partial Z_{22}^*}{\partial N_2} = -\frac{Z_{22}^* \sigma_2^3}{x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3} + \frac{Z^P \sigma_2^3 g_{22}}{(x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3) g^P} + \frac{3}{2} \frac{\xi_3}{(1-\xi_3)^2} \frac{Z^P x_1 x_2 \sigma_2^6 \sigma_1^2 (\sigma_1 - \sigma_2)}{(x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3)^3 g^P} \quad (\text{A1-36})$$

$$(\bar{Z}_{11}^*)_2 = N \frac{\partial Z_{11}^*}{\partial N_2} = -\frac{Z_{11}^* \sigma_2^3}{x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3} + \frac{3}{2} \frac{\xi_3}{(1-\xi_3)^2} \frac{Z^P x_1^2 \sigma_1^6 \sigma_2^2 (\sigma_1 - \sigma_2)}{(x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3)^3 g^P} \quad (\text{A1-37})$$

$$(\bar{Z}_{21}^*)_1 = N \frac{\partial Z_{21}^*}{\partial N_1} = -\frac{Z_{21}^* \sigma_1^3}{x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3} + \frac{3}{8} \frac{\xi_3}{(1-\xi_3)^2} \frac{Z^P x_2^2 \sigma_1^3 \sigma_2^3 (\sigma_2 - \sigma_1) (\sigma_1 + \sigma_2)^2}{(x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3)^3 g^P} \quad (\text{A1-38})$$

$$(\bar{Z}_{12}^*)_1 = N \frac{\partial Z_{12}^*}{\partial N_1} = -\frac{Z_{12}^* \sigma_1^3}{x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3} + \frac{Z^P \sigma_{12}^3 g_{12}}{(x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3) g^P} + \frac{3}{8} \frac{\xi_3}{(1-\xi_3)^2} \frac{Z^P x_1 x_2 \sigma_1^3 \sigma_2^3 (\sigma_2 - \sigma_1) (\sigma_1 + \sigma_2)^2}{(x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3)^3 g^P} \quad (\text{A1-39})$$

$$(\bar{Z}_{11}^*)_1 = N \frac{\partial Z_{11}^*}{\partial N_1} = -\frac{Z_{11}^* \sigma_1^3}{x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3} + \frac{Z^P \sigma_1^3 g_{11}}{(x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3) g^P} + \frac{3}{2} \frac{\xi_3}{(1-\xi_3)^2} \frac{Z^P x_1 x_2 \sigma_1^6 \sigma_2^2 (\sigma_2 - \sigma_1)}{(x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3)^3 g^P} \quad (\text{A1-40})$$

$$(\bar{Z}_{22}^*)_1 = N \frac{\partial Z_{22}^*}{\partial N_1} = -\frac{Z_{22}^* \sigma_1^3}{x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3} + \frac{3}{2} \frac{\xi_3}{(1-\xi_3)^2} \frac{Z^P x_2^2 \sigma_1^2 \sigma_2^6 (\sigma_2 - \sigma_1)}{(x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3)^3 g^P} \quad (\text{A1-41})$$

**APÉNDICE 2. DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN (IV-8) DE LA REGLA DE VDW**

Las ecuaciones (IV-2) y (IV-4) pueden ser escritas, respectivamente, para una mezcla binaria de la siguiente forma:

$$a_M = x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + 2 x_1 x_2 a_{12} \quad (A2-1)$$

$$b_M = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (A2-2)$$

Ahora dividiendo la cantidad  $a_M$  entre  $b_M$  y realizando manipulaciones algebraicas, se obtiene que:

$$\begin{aligned} \frac{a_M}{b_M} &= \frac{x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + 2 x_1 x_2 a_{12}}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \\ &= x_1 \left( \frac{a_1}{b_1} \right) \frac{x_1 b_1}{x_1 b_1 + x_2 b_2} + x_2 \left( \frac{a_2}{b_2} \right) \frac{x_1 b_1}{x_1 b_1 + x_2 b_2} + \frac{2 x_1 x_2 a_{12}}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \\ &= x_1 \left( \frac{a_1}{b_1} \right) \left[ 1 - \frac{x_2 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \right] + x_2 \left( \frac{a_2}{b_2} \right) \left[ 1 - \frac{x_1 b_1}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \right] + \frac{2 x_1 x_2 a_{12}}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \\ &= x_1 \left( \frac{a_1}{b_1} \right) + x_2 \left( \frac{a_2}{b_2} \right) + \frac{x_1 x_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left[ 2 a_{12} - \frac{a_1 b_2}{b_1} - \frac{a_2 b_1}{b_2} \right] \\ &= x_1 \left( \frac{a_1}{b_1} \right) + x_2 \left( \frac{a_2}{b_2} \right) + \frac{x_1 x_2 b_1 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left[ \frac{2 a_{12}}{b_1 b_2} - \frac{a_1}{b_1^2} - \frac{a_2}{b_2^2} \right] \\ &= x_1 \left( \frac{a_1}{b_1} \right) + x_2 \left( \frac{a_2}{b_2} \right) + \frac{x_1 x_2 b_1 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left[ \frac{a_{12}}{b_1 b_2} - \frac{a_2}{b_2^2} \right] + \frac{x_1 x_2 b_1 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left[ \frac{a_{21}}{b_1 b_2} - \frac{a_1}{b_1^2} \right] \\ &= x_1 \left( \frac{a_1}{b_1} \right) + x_2 \left( \frac{a_2}{b_2} \right) + \frac{x_1 x_2 b_1}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left[ \frac{a_{12}}{b_1} - \frac{a_2}{b_2} \right] + \frac{x_1 x_2 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left[ \frac{a_{21}}{b_2} - \frac{a_1}{b_1} \right] \\ &= x_1 \left( \frac{a_1}{b_1} \right) + x_2 \left( \frac{a_2}{b_2} \right) + x_2 \theta_1 \left[ \frac{a_{12}}{b_1} - \frac{a_2}{b_2} \right] + x_1 \theta_2 \left[ \frac{a_{21}}{b_2} - \frac{a_1}{b_1} \right] \end{aligned} \quad (A2-3)$$

La última expresión es la forma particular de la ecuación (IV-8) para una mezcla binaria.

**APÉNDICE 3. DEMOSTRACIÓN DE LA ECUACIÓN (IV-31):**

Se tienen las siguientes ecuaciones como punto de partida:

$$\sum_{j=1}^{nc} x_{ji} = 1, \text{ para la molécula central } i \quad (\text{IV-28})$$

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{\theta_j}{\theta_i} \exp\left[-\beta \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT}\right] \quad (\text{IV-30})$$

**Sistemas multicomponentes**

De la ecuación (IV-30) se despeja  $x_{ji}$ :

$$x_{ji} = x_{ii} \frac{\theta_j}{\theta_i} \exp\left[-\beta \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT}\right] \quad (\text{A3-1})$$

Realizando la suma sobre todos los componentes:

$$\sum_{j=1}^{nc} x_{ji} = 1 = \sum_{j=1}^{nc} x_{ii} \frac{\theta_j}{\theta_i} \exp\left[-\beta \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT}\right] \quad (\text{A3-2})$$

Como  $x_{ii}$  es una cantidad que no depende de la suma sobre  $j$ , se puede factorizar:

$$x_{ii} \sum_{j=1}^{nc} \frac{\theta_j}{\theta_i} \exp\left[-\beta \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT}\right] = 1 \quad (\text{A3-3})$$

Despejando, se tiene:

$$x_{ii} = \frac{1}{\sum_{j=1}^{nc} \frac{\theta_j}{\theta_i} \exp\left[-\beta \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT}\right]} \quad (\text{A3-4})$$

Ahora, en la expresión anterior el índice de la suma puede ser cambiado de  $j$  por  $k$ , para evitar una confusión:

$$x_{ii} = \frac{1}{\sum_{k=1}^{nc} \frac{\theta_k}{\theta_i} \exp\left[-\beta \frac{(u_{ki} - u_{ii})}{RT}\right]} \quad (\text{A3-5})$$

Substituyendo  $x_{ii}$ , en la ecuación (A3-1), se tiene:

$$x_{ji} = \frac{\frac{\theta_j}{\theta_i} \exp\left[-\beta \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT}\right]}{\sum_{k=1}^{nc} \frac{\theta_k}{\theta_i} \exp\left[-\beta \frac{(u_{ki} - u_{ii})}{RT}\right]} \quad (\text{A3-6})$$

Eliminando la cantidad  $\theta_i$  por factorización en denominador y numerador se obtiene finalmente:

$$x_{ji} = \frac{\theta_j \exp\left[-\beta \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT}\right]}{\sum_{k=1}^{nc} \theta_k \exp\left[-\beta \frac{(u_{ki} - u_{ii})}{RT}\right]} \quad (\text{A3-7})$$

Esta es la ecuación (IV-31) aplicada en términos de sistemas multicomponentes.

### Sistemas binarios

Tomemos como base el sistema binario de los componentes 1 y 2, las ecuaciones (IV-28) y (IV-30) se escriben:

$$x_{2i} + x_{1i} = 1 \quad (\text{A3-8})$$

$$\frac{x_{2i}}{x_{1i}} = \frac{\theta_2}{\theta_1} \exp\left[-\beta \frac{(u_{2i} - u_{1i})}{RT}\right] \quad (\text{A3-9})$$

Despejando  $x_{2i}$  y combinando, se tiene lo siguiente:

$$\begin{aligned} x_{2i} &= x_{1i} \frac{\theta_2}{\theta_1} \exp\left[-\beta \frac{(u_{2i} - u_{1i})}{RT}\right] = (1 - x_{2i}) \frac{\theta_2}{\theta_1} \exp\left[-\beta \frac{(u_{2i} - u_{1i})}{RT}\right] \\ &= \frac{\theta_2}{\theta_1} \exp\left[-\beta \frac{(u_{2i} - u_{1i})}{RT}\right] - x_{2i} \frac{\theta_2}{\theta_1} \exp\left[-\beta \frac{(u_{2i} - u_{1i})}{RT}\right] \end{aligned} \quad (\text{A3-10})$$

Agrupando todos los términos que contienen  $x_{2i}$  del lado derecho:

$$\begin{aligned} x_{2i} + x_{2i} \frac{\theta_2}{\theta_1} \exp\left[-\beta \frac{(u_{2i} - u_{1i})}{RT}\right] &= \frac{\theta_2}{\theta_1} \exp\left[-\beta \frac{(u_{2i} - u_{1i})}{RT}\right] \\ x_{2i} \left(1 + \frac{\theta_2}{\theta_1} \exp\left[-\beta \frac{(u_{2i} - u_{1i})}{RT}\right]\right) &= \frac{\theta_2}{\theta_1} \exp\left[-\beta \frac{(u_{2i} - u_{1i})}{RT}\right] \end{aligned} \quad (\text{A3-11})$$

Despejando:

$$x_{21} = \frac{\frac{\theta_2}{\theta_1} \exp\left[-\beta \frac{(u_{21} - u_{11})}{RT}\right]}{1 + \frac{\theta_2}{\theta_1} \exp\left[-\beta \frac{(u_{21} - u_{11})}{RT}\right]} \times \frac{\theta_1}{\theta_1} \quad (\text{A3-12})$$

Finalmente:

$$x_{21} = \frac{\theta_2 \exp\left[-\beta \frac{(u_{21} - u_{11})}{RT}\right]}{\theta_1 + \theta_2 \exp\left[-\beta \frac{(u_{21} - u_{11})}{RT}\right]} \quad (\text{A3-13})$$

Esta es la ecuación (IV-31) aplicada a binarios.

## Referencias Bibliográficas de Apéndices

- [1] R. L. Rowley, Statistical Mechanics for Thermophysical Property Calculations, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1994.