



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

**"PREDICCIÓN DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE
HIDROCARBUROS LIGEROS USANDO LA ECUACION
DE ESTADO MOBACK".**

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el título de

INGENIERO QUIMICO

Presenta

JOSE RENE RANGEL MENDEZ

ASESOR: M. C. PEDRO ALONSO DAVILA



18

7

17

QC3

.T4

R3

C.1



1080076950

T
0316
0 47
23



01



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

**"PREDICCION DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE
HIDROCARBUROS LIGEROS USANDO LA ECUACION
DE ESTADO MOBACK".**

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el título de

INGENIERO QUIMICO

Presenta

JOSE RENE RANGEL MENDEZ

ASESOR: M. C. PEDRO ALONSO DAVILA



DEDICATORIA

Doy gracias a Dios y a mis Padres Raymundo y Micaela por haberme dado la herencia mas grande de la vida que es una formación profesional.

A mi abuelita y hermanos por su apoyo y cariño que siempre me han brindado.

Gracias a mis amigos con los cuales he convivido a través de mi carrera profesional.

AGRADECIMIENTO

A la Facultad de Ciencias Químicas dependiente de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, y al CIEP (Centro de Investigación y Estudios de Posgrado) por haberme dado la oportunidad de trabajar en sus instalaciones para el desarrollo de mi tesis de licenciatura.

A mi Asesor

M.C Pedro Alonso Davila

Por su valiosa asesoría y entusiasta persistencia en la culminación y desarrollo de este estudio.

CONTENIDO

RESUMEN	1
CAPITULO I	
<i>Ecuaciones de Estado</i>	
1.1 Introducción.	3
1.2 Ecuaciones de Estado.	5
- fuerzas intermoleculares.	5
- volumen excluido.	6
- fuerzas atractivas.	7
- ecuación de van der waals.	8
- ecuaciones de estado derivadas de van der waals.	8
- teoria de van der waals de los fluidos.	9
1.3 Ecuaciones de Estado BACK y MOBACK	11
CAPITULO II	
<i>Evaluación de Parámetros de la Ecuación de Estado MOBACK</i>	
2.1 Introducción.	16
2.2 Metodología de la Estimación de Parámetros de Ecuaciones de Estado.	17
2.3 Condiciones de equilibrio de fases (criterio de Maxwell).	18
2.4 Determinación de los parámetros de la ecuación MOBACK.	20
2.5 Propiedades volumétricas.	23
- Método de convergencia.	23
- Cálculo de propiedades PVT	24
CAPITULO III	
<i>Aplicación de MOBACK a Mezclas</i>	
3.1 Introducción.	34
3.2 Desarrollo de reglas de mezclado.	34
3.3 Cálculo de propiedades volumétricas de una mezcla.	39
CAPITULO IV	
<i>Propiedades Termodinámicas</i>	
4.1 Introducción.	45
4.2 Propiedades Residuales.	45
4.3 Derivación de las propiedades Termodinámicas de la Ecuación de estado MOBACK.	48
4.4 Procedimiento de cálculo de propiedades termodinámicas.	49
4.5 Cálculo de Entalpía de vaporización.	50
CONCLUSIONES	55
APÉNDICE	56
BIBLIOGRAFÍA	60

RESUMEN

Este trabajo se realizó tomando en cuenta la importancia fundamental del desarrollo de modelos para la estimación de propiedades termodinámicas y equilibrio de fases en el diseño y desarrollo de procesos en la Industria Química, petroquímica y del petróleo .

Para estos fines se implementó una ecuación de estado basada en modelos moleculares y perturbada para obtener las propiedades de fluidos reales, esta ecuación se llama *MOBACK*, es una ecuación de estado que originalmente cuenta con cuatro parámetros y esta escrita en forma general para la energía de Helmholtz de la siguiente manera;

$$F = F_H + F_A$$

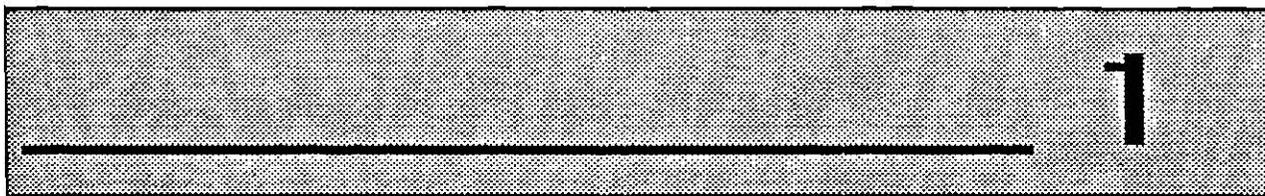
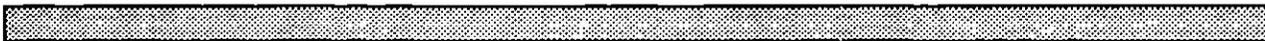
donde F_H representa la contribución de cuerpos duros y F_A la contribución de fuerzas atractivas y constituye el término que *perturba* el comportamiento de esferas duras.

Para la aplicación de esta ecuación fue necesario evaluar los parámetros de cada una de las sustancias puras consideradas por regresión no lineal; para ello se utilizó un programa basado en el método de Marquardt. En la regresión no lineal se pueden utilizar solo datos saturados más datos de una sola fase, con ellos se evaluó la desviación porcentual tanto en presión como en volumen. La función objetivo a optimizar contiene el criterio de Maxwell que satisface el equilibrio de fases.

Para mezclas se desarrollaron las reglas de mezclado originales y con ellas se procedió a estimar propiedades volumétricas. Para concluir con el trabajo se realizó el desarrollo de las ecuaciones para el cálculo de propiedades termodinámicas y se reportaron los resultados correspondientes de sustancias puras y una mezcla. Todos estos programas se escribieron en FORTRAN y fueron procesados en el centro de cómputo del CIEP (Centro de Investigación y Estudios de Posgrado) de la Facultad de Ciencias Químicas en el sistema DEC 5000/240.

CAPITULO I

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



ECUACIONES DE ESTADO

1.1 INTRODUCCIÓN

La termodinámica del equilibrio de fases, y la calidad de las propiedades termodinámicas son un factor clave en el diseño de procesos y equipo industrial. Estas propiedades pueden ser calculadas para sustancias puras y mezclas si las relaciones PVT se conocen. Esto ha propiciado el desarrollo de modelos termodinámicos llamados "ecuaciones de estado", que contienen información sobre el comportamiento físico de las sustancias.

Todos los sistemas tienen ciertas características físicas. Por ejemplo, los gases tienden a ser más compresibles que los líquidos, y los líquidos fluyen mejor que los sólidos. Estas y otras características pueden ser expresadas como una interrelación entre variables, tales como; la variación del volumen con presión y número de partículas, o como varía la energía interna con entropía y volumen. A estas relaciones entre variables se les llama "ecuaciones de estado", y son útiles, porque nos permiten transferir información de un conjunto de variables a cualquier otro que sea más apropiado para nuestro problema particular.

Las ecuaciones de estado hacen posible entonces representar, propiedades termodinámicas, propiedades volumétricas (PVT) y equilibrio de fases de fluidos puros y mezclas en una forma analítica compacta.

Las ecuaciones de estado se pueden representar en forma funcional como $f(P, V, T) = 0$, donde solo dos de las variables son independientes. Las *ecuaciones fundamentales de la termodinámica* son relaciones entre grupos de tres propiedades -por ejemplo $f(U, S, V) = 0$ - que permiten derivar todas las propiedades termodinámicas incluyendo la relación PVT, por ejemplo las ecuaciones fundamentales permiten derivar ecuaciones de estado.

$$dU = TdS - PdV \quad (1.1)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (1.2)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (1.3)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.4)$$

De la ecuación 1.1 obtenemos:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \quad (1.5)$$

y de la ecuación 1.3

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad (1.6)$$

y aplicando el criterio de exactitud de las ecuaciones fundamentales

$$\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (1.7)$$

Sustituyendo la ecuación 1.7 en 1.5 tendremos

$$P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad (1.8)$$

Por otro lado de la ecuación 1.4 derivamos

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S = \frac{G-H}{T}; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (1.9)$$

aplicando el criterio de exactitud

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (1.10)$$

y de 1.2 obtenemos

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

Sustituyendo 1.10 en esta expresión obtenemos

$$= T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \quad (1.11)$$

El par de ecuaciones 1.8 y 1.10 que relacionan presión, volumen y temperatura son conocidas como **Ecuaciones de Estado Termodinámicas**. De hecho las ecuaciones 1.6, 1.9 y otras relaciones que se pueden derivar para U y H , también son **ecuaciones de estado**. Representan planos tangentes en un diagrama de tres dimensiones de la variable dependiente (U, H, A, G) y de dos variables independientes ($S, V, o P$; y $T, V o P$).

1.2 ECUACIONES DE ESTADO

Una ecuación que expresa una interrelación entre variables se le llama "ecuación de estado". Las ecuaciones de estado útiles para aplicaciones en ingeniería son aquellas que relacionan variables medibles como temperatura, presión y volumen, pero en principio no hay razón por la cual no se puedan considerar relaciones de entropía, temperatura y energía interna o cualquier otro conjunto de variables.

Las propiedades macroscópicas de los sistemas se deben al comportamiento de los constituyentes microscópicos, y los modelos desarrollados para dichos constituyentes se pueden traducir en ecuaciones de estado para el sistema macroscópico.

El tamaño, la forma y la estructura de las moléculas determinan las fuerzas que actúan entre ellas y finalmente su comportamiento PVT. Los tipos de fuerzas son; fuerzas atractivas que tienden a mantener las moléculas juntas, y fuerzas repulsivas que tienden a mantenerlas separadas. Las primeras actúan cuando la separación de las moléculas es relativamente grande, y la última es efectiva cuando las moléculas están relativamente cercanas. Los efectos de las fuerzas se describen en términos de potenciales cuyos gradientes son fuerzas.

Las ecuaciones de estado han adquirido una mayor importancia práctica, ya que se construyen sobre la base de obtener expresiones con mayor justificación teórica, están formadas por dos términos, uno repulsivo y otro atractivo, que toman en cuenta la influencia del tamaño de las moléculas y las fuerzas intermoleculares que actúan en el fluido.

Fuerzas intermoleculares

En 1873 van der Waals postuló la existencia de fuerzas de carácter electrostático entre las moléculas que constituyen un gas. Estas fuerzas, dada su naturaleza, son inversamente proporcionales a una potencia positiva y entera de la distancia que separa a las moléculas. En general existen dos tipos:

a) *Fuerzas repulsivas.* Debidas a la estructura de las nubes electrónicas de cada molécula, que provocan una repulsión electrostática. Estas fuerzas pueden expresarse en la forma

$$F_R = k_R r^{-13} \quad (1.12)$$

donde F_R = Fuerza repulsiva intermolecular

k_R = Constante positiva

r = Distancia entre moléculas

b) *Fuerzas atractivas*. Debidas a las posiciones de los electrones en una molécula en relación con los de otra y que causa una atracción eléctrica neta:

$$F_A = -k_A r^{-7} \quad (1.13)$$

donde: F_A = Fuerza atractiva intermolecular

k_A = Constante positiva

r = Distancia entre moléculas

Comparando las ecuaciones anteriores, resulta evidente que las fuerzas repulsivas se manifiestan a distancia mucho más cortas que las fuerzas de atracción.

Volumen excluido

Este es otro factor, también considerado por Van der Waals, se refiere al volumen que ocupan las moléculas debido a sus dimensiones (fig. 1.1). Si el diámetro de las moléculas es σ , entonces los centros de dos moléculas pueden aproximarse a una distancia σ .

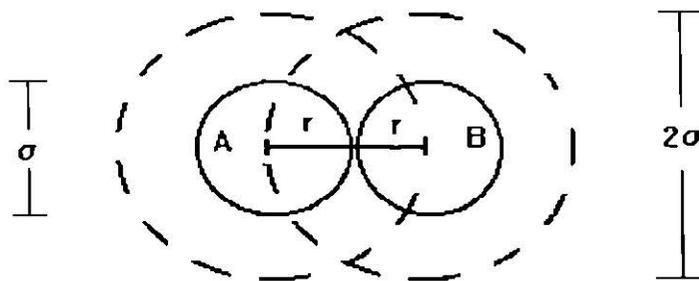


Figura 1.1 volumen excluido

Puede notarse que para el centro de la molécula **A**, hay alrededor del centro de la molécula **B** un volumen excluido de radio 2σ , dentro del cual no se puede entrar el centro de **A**. El volumen de una molécula esférica es $\frac{4}{3}\pi\sigma^3$. El volumen excluido para un mol de moléculas, que contiene $N_0/2$ pares es (se divide por 2 para no contar dos veces cada molécula):

$$\frac{1}{2}(N_0 - 1)\left(\frac{4}{3}\pi\sigma^3\right) \approx \frac{2}{3}N_0\pi\sigma^3 \equiv b \quad (1.14)$$

donde N_0 es el número de Avogadro.

El volumen molar excluido b fue llamado por van der Waals *covolumen*, este es el volumen no-accesible a las moléculas contenidas en un mol del gas; no es el volumen geométrico de las moléculas en un mol de gas.

El volumen geométrico (o volumen de 1 mol de partículas empaquetadas en contacto entre sí) es

$$\frac{4}{3}N_0\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 = \frac{1}{6}\pi N_0\sigma^3 = \frac{b}{4} \quad (1.15)$$

El volumen geométrico de las moléculas es un cuarto de el covolumen, ó en otras palabras el volumen excluido es cuatro veces el volumen de todas las moléculas presentes.

Este resultado se obtuvo considerando a las moléculas como esferas duras, pero cuando la presión tiende a infinito, el volumen del gas debe de tender al valor de b . Para esto las moléculas deberán estar empaquetadas lo mas densamente posible. En este estado las moléculas ocupan un volumen mayor que la suma del volumen geométrico de todas las moléculas (por los espacios vacíos entre ellas). De consideraciones geométricas (Hirschfelder, et. al. 1954 p. 286) se deduce que el volumen de un mol de partículas densamente empaquetadas es

$$V_o = N_o \sigma^3 / \sqrt{2} \quad (1.16)$$

El volumen accesible al centro de una molécula entonces será:

$$(V^{1/3} - \sigma)^3 - \frac{1}{2} N_o (\frac{4}{3} \pi \sigma^3) \cong V - \frac{2}{3} N_o \pi \sigma^3 \cong (V - b) \quad (1.17)$$

donde V es el volumen total que ocupa un mol del gas; $V^{1/3}$ es muy grande comparado con el diámetro σ de una molécula.

Fuerzas atractivas

Las fuerzas de atracción que operan entre las partículas del gas disminuyen la presión que se ejercería en ausencia de esas fuerzas. La corrección necesaria se puede deducir de la siguiente manera. Las moléculas del gas que se encuentran en la "capa" adyacente a la pared del recipiente experimentan un empuje neto hacia el interior del gas debido a la influencia de las moléculas en la "capa" adyacente próxima.

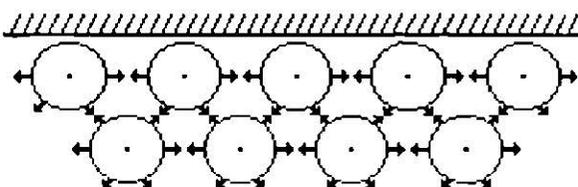


Figura 1.2

Esas fuerzas atractivas surgen del fenómeno de "presión interna", y su magnitud es proporcional al número de moléculas en la "capa superficial" y al número de moléculas en la "capa adyacente a la capa superficial". Ambas cantidades son proporcionales a la densidad del gas n/V y por lo tanto la fuerza neta que produce la disminución de presión es proporcional al cuadrado de la densidad del gas, o igual a a/V^2 , donde a es el coeficiente de proporcionalidad que toma en cuenta las fuerzas atractivas entre las moléculas del gas.

Ecuación de van der Waals

Estos dos efectos son incorporados en una modificación de la ley del gas ideal propuesta por van der Waals para un gas real,

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

en su forma mejor conocida se presenta como la suma de dos términos:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (1.18)$$

Los dos términos del lado derecho reflejan el efecto de las fuerzas intermoleculares repulsivas y atractivas. Recordando que el covolumen es igual a cuatro veces el volumen de todas las moléculas $b = 4\left(\frac{1}{6} \pi N_o \sigma^3\right)$, sustituyendo en la ecuación de van der Waals y arreglando obtenemos las siguientes expresiones:

$$P = \frac{NkT}{V(1 - 4\xi)} - \frac{a}{V^2} ; \quad P = P_{rep} + P_{att}$$

$$Z = \frac{1}{1 - 4\xi} - \frac{a\rho}{RT} ; \quad Z = Z_{rep} + Z_{att} \quad (1.19)$$

donde a es el coeficiente atractivo, ξ es la fracción de empaque de esferas duras, la cual en el caso de esferas duras de diámetro σ esta relacionada al volumen molar o a la densidad molar por:

$$\xi = \frac{1}{6} \pi N_o (\sigma)^3 / V = 0.74048 \rho^* \quad (1.20)$$

aquí ρ^* es densidad reducida con respecto a moléculas densamente empaçadas, donde $\rho^* = 1/V^* = V^o/V = \rho/\rho^o = N_o \sigma^3 / (\sqrt{2} V)$, V^o es volumen molar de las moléculas empaçadas (no es volumen geométrico), y σ es igual al diámetro de colisión de la molécula.

El primer término de la ecuación (1.19) es valida a densidades bajas y el segundo a densidades altas. A causa de la cancelación de los errores compuestos, la ecuación de van der Waals es cualitativamente correcta únicamente a densidades intermedias.

Ecuaciones de estado derivadas de van der Waals

El desarrollo de modelos analíticos mejorados de las ecuaciones de estado a seguido dos rutas distintas, una empírica y otra teórica. No obstante, algunos modelos empíricos se basaron en parte sobre formas teóricas, estos modelos se conocen como semiempíricos o semiteóricos.

Entre las ecuaciones de estado del tipo de van der Waals, las ecuaciones cúbicas son las más usadas debido a su simplicidad, y confiabilidad. Muchas ecuaciones de estado se han propuesto, y las más usuales contienen el primer término intacto. Las más populares en el cálculo de equilibrio de fases y mezclas son Redlich-Kwong (1949), Soave(1972) y Peng-Robinson (1976). Algunas de estas ecuaciones fueron analizadas por Chao y Greenkorn (1975), Beret y Prausnitz (1975), Vidal (1983, 1984), Tsonopoulos y Heidman (1985, 1986) para algunos fluidos puros y llegaron a la conclusión de que fallan a densidades altas. Estas ecuaciones son modelos semiteóricos y contienen únicamente dos o tres parámetros.

Las ecuaciones de estado totalmente empíricas (multiparamétricas) generalmente se emplean para correlacionar datos de propiedades termodinámicas experimentales. Contienen hasta cincuenta o más constantes que son ajustadas por una técnica de regresión de datos experimentales de PVT , H , C_v , C_p y segundo coeficiente virial. Son muy seguras al hacer cálculos dentro del rango de datos experimentales, pero requieren de una considerable cantidad de datos experimentales para minimizar el error en los cálculos.

Las ecuaciones de estado empíricas generalmente son específicas para una sustancia y no es fácil su generalización ni su extensión a mezclas. Las ecuaciones más adecuadas fueron desarrolladas por Benedict, Webb y Rubin (1940), Starling y Han (1972), Altunin y Gadetskii (1971), Wagner (1972), Jacobsen y Stewart (1973), Bender (1975) y Goodwin (1975).

Teoría van der Waals de los fluidos

En vista del éxito práctico de las ecuaciones cúbicas del tipo de van der Waals es conveniente construir ecuaciones de estado que tengan una mejor justificación teórica. Los fluidos se pueden tratar como un sistema de moléculas gobernadas por un potencial repulsivo y con un potencial atractivo que es tratado como una perturbación.

La esencia de la aproximación perturbativa es una descomposición de la energía potencial total en dos partes:

$$U = U_{rep} + U_{att}$$

aquí, U_{rep} es la contribución a la energía potencial total de las repulsiones, o bien, es la energía potencial de un sistema sin perturbar (referencia); generalmente se asume que constituye la mayor parte del valor de U . La perturbación es U_{att} , suele ser pequeña y se define por la diferencia entre el potencial del sistema real y el potencial del sistema de referencia,

$_{att} = U - U_{rep}$. El sistema de referencia generalmente se toma como un sistema de esferas duras, aunque no es estrictamente necesario.

El modelo generalizado de van der Waals separa los efectos de las fuerzas repulsivas y atractivas entre las moléculas, y sustituye una ecuación de estado de esferas duras para considerar los efectos de las fuerzas repulsivas. En algunos casos, el modelo asume que el efecto de las fuerzas atractivas es lineal en densidad a altas densidades.

Un gas de esferas duras es de gran interés teórico, aún cuando el potencial intermolecular de esferas duras no representa el potencial intermolecular de una sustancia real, puede usarse como la base de un cálculo perturbacional de la ecuación de estado de un fluido real.

El principal problema de extender el primer término de la ecuación de van der Waals a altas densidades fue resuelto por Reiss, Frisch y Ledowitz (1959) quienes desarrollaron la teoría de fluidos de partícula-escalada, la cual condujo a la siguiente ecuación de estado para esferas duras (h).

$$Z^h = \frac{P^h V}{NkT} = \frac{P^h V}{RT} = \frac{1 + \xi + \xi^2}{(1 - \xi)^3} \quad (1.21)$$

el superíndice h indica esfera dura (o cuerpo duro convexo).

Después Carnahan y Starling (1969) establecieron que la expansión virial para esferas duras requería un término adicional, y propusieron la siguiente ecuación:

$$Z^h = \frac{1 + \xi + \xi^2 - \xi^3}{(1 - \xi)^3} = 1 + \frac{4\xi - 2\xi^2}{(1 - \xi)^3} \quad (1.22)$$

Las propiedades de fluidos reales confirmaron que la ecuación de Carnahan-Starling es mejor que la ecuación (1.21). Boublik (1975) derivó la ecuación de estado para cuerpos duros convexos de cualquier forma geométrica:

$$Z^h = \frac{1 + (3\alpha - 2)\xi + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)\xi^2 - \alpha^2 \xi^3}{(1 - \xi)^3}$$

$$Z^h = 1 + \frac{(3\alpha + 1)\xi + (3\alpha^2 - 3\alpha - 2)\xi^2 + (1 - \alpha^2)\xi^3}{(1 - \xi)^3} \quad (1.23)$$

donde α representa el factor de no esfericidad (anisotropía). Para $\alpha = 1$, esferas duras la ecuación 1.23 se simplifica a 1.22.

En estudios de dinámica molecular, Alder (1972) expreso a la energía de Helmholtz residual reducida $F^{(att)}/RT$ por una serie de potencias de ρ^* (densidad reducida) como sigue:

$$\frac{A^{(att)}}{RT} = \sum_n \sum_m D_{nm} (1/T^*)^n (\rho^*)^m \quad (1.24)$$

donde $1/T^* = \bar{u}/k$ representa el valor mínimo del potencial de pozo cuadrado y D_{nm} son constantes universales (independientes de la naturaleza de las moléculas), \bar{u} es la energía característica. Adler encontró que es necesario expandir la serie hasta $n=4$ y $m=9$ (doce elementos cero) con veinticuatro constantes D_{nm} para reproducir adecuadamente los resultados obtenidos a altas densidades. La serie de potencias son para reemplazar el potencial y las funciones de distribución mas altas, las cuales no pueden ser evaluadas directamente. La universalidad de las constantes D_{nm} significa que las funciones de distribución de varios fluidos son funciones idénticas de T^* y ρ^* y por lo tanto se usan para todos los fluidos. Este tratamiento se denomina *teoría aumentada de van der Waals de los fluidos*.

Esta ecuación es buena para la reproducción exacta de la energía interna y capacidad calorífica por dinámica molecular excepto cerca del punto critico, estos resultados fueron comparados con fluidos reales dando resultados satisfactorios.

Ecuaciones de estado perturbativas

Fue hasta 1977 cuando Chen y Kreglewski combinaron la ecuación de Boublik (1.23) con $Z^{atractivo}$ derivado por Alder (1.24) en una sola ecuación de estado conocida como ecuación **BACK**.

1.3 ECUACIONES DE ESTADO **BACK** Y **MOBACK**

La ecuación de estado propuesta por Boublik-Alder-Chen-Kreglewski, se conoce como **BACK**, es una ecuación confiable en la predicción de propiedades termodinámicas de componentes puros y mezclas, y se representa por ;

$$Z = Z^{repulsivo} + Z^{atractivo} \quad (1.25)$$

ó

$$F = F^{repulsivo} + F^{atractivo} \quad (1.26)$$

Donde Z representa el factor de compresibilidad y F la energía libre de Helmholtz residual. $Z^{repulsivo}$ y $Z^{atractivo}$ están dados por:

$$Z^{repulsivo} = 1 + \frac{(3\alpha + 1)\xi + (3\alpha^2 - 3\alpha - 2)\xi^2 + (1 - \alpha^2)\xi^3}{(1 - \xi)^3} \quad (1.27)$$

$$Z^{\text{atractivo}} = \sum_n \sum_m m D_{nm} (1/T^*)^n (\rho^*)^m \quad (1.28)$$

donde:

$$\xi = 0.74048 \rho^*$$

$$\rho^* = V^\circ / V,$$

$$1/T^* = u/kT$$

$$u/k = u^\circ / k(1 + \eta/kT)$$

ξ es la fracción paquete, α el parámetro de no esfericidad, V° el volumen de empaque, k la constante de Boltzmann y u es el parámetro energético, los parámetros ajustables de esta ecuación son cuatro α , V° , u°/k , η/k y diferentes para cada uno de los componentes puros.

El término atractivo está representado por un doble polinomio en el cual se incluyen 24 coeficientes calculados originalmente para argón y posteriormente para etano que es una molécula más anisotrópica y se toman como universales. Esta ecuación ha sido modificada por varios autores como Chao y Lee (1988), quienes cambiaron el término atractivo con el fin de que proporcionara mejores resultados tanto para sustancias polares como para no polares en las regiones de equilibrio de fases y una fase. Saager, Hennenberg y Fischer (1992) reformularon la ecuación BACK, obtuvieron una diferente dependencia de la temperatura para cuerpos duros y determinaron la parte atractiva con un ajuste de regresión con datos experimentales de etano. A esta ecuación se le conoce con el nombre **MOBACK**.

Constantes universales D_{nm} para la contribución atractiva de la ecuación de Estado MOBACK. Obtenidas de un ajuste de mínimos cuadrados a propiedades de ETANO por Saager et al (1992)

n	m	D_{nm}
1	1	-0.163031455509x10 ²
1	2	0.236050623433x10 ²
1	3	-0.202780263621x10 ³
1	4	0.708094241795x10 ³
1	5	-0.111419155539x10 ⁴
1	6	0.617745238907x10 ³
2	1	0.116598345999x10 ²
2	2	-0.198345701422x10 ²
2	3	-0.123560229535x10 ²
2	4	0.512656570463x10 ³
2	5	-0.402302186654x10 ⁴
2	6	0.137248475700x10 ⁵
2	7	-0.233748173692x10 ⁵
2	8	0.203815498538x10 ⁵
2	9	-0.763817381071x10 ⁴

Continuación

3	1	-0.930674564526x10 ¹
3	2	0.112366881230x10 ²
3	3	0.105838007455x10 ³
3	4	-0.330441036286x10 ³
3	5	0.271037994941x10 ³
4	1	0.177215789449x10 ¹
4	2	-0.768101660142x10 ¹
4	3	0.149849547238x10 ²
4	4	0.116361036713x10 ²

La ecuación de estado MOBACK se representa por la forma general (1.26) para la energía de Helmholtz residual y aquí se deriva la forma para factor de compresibilidad y presión:

$$\frac{F_H}{RT} = (\alpha^2 - 1) \ln(1 - \xi) + \frac{(\alpha^2 + 3\alpha)\xi - 3\alpha\xi^2}{(1 - \xi)^2}$$

$$\frac{F_A}{RT} = \sum_n \sum_m D_{nm} \tau^{-n} \xi^m$$

donde $\xi = 0.1617(\rho/\rho_0) [a + (1-a)(T/T_0)^\gamma]^{-1}$

y $\tau = (T/T_0)(1 + \eta/kT)^{-1}$

$a = 0.689$ $\gamma = 0.3674$

los parámetros ajustables son ρ_0 , T_0 , α y η

Derivación del factor de compresibilidad Z

$$\frac{F}{RT} = \int_0^{\rho} (Z-1) \frac{d\rho}{\rho}; \quad \frac{F_H}{RT} = \int_0^{\rho} (Z_H-1) \frac{d\rho}{\rho}; \quad \frac{F_A}{RT} = \int_0^{\rho} (Z_A) \frac{d\rho}{\rho}$$

$$Z_H = \rho \left[\frac{\partial (F_H/RT)}{\partial \rho} \right] + 1 \quad Z_A = \rho \left[\frac{\partial (F_A/RT)}{\partial \rho} \right]$$

evaluando

$$\frac{d}{d\rho} (\alpha^2 - 1) \ln(1 - \xi) = (\alpha^2 - 1) \frac{d(1 - \xi)/d\rho}{(1 - \xi)}$$

$$\frac{d(1 - \xi)}{d\rho} = -\frac{d\xi}{d\rho} = \text{constante} = -C_0$$

$$\frac{d(1 - \xi)}{d\rho} = (\alpha^2 - 1) \frac{-C_0}{(1 - \xi)}$$

$$\frac{d}{d\rho} \frac{(\alpha^2 + 3\alpha)\xi - 3\alpha\xi^2}{(1-\xi)^2} = C_o \frac{[(\alpha^2 + 3\alpha) + (\alpha^2 - 3\alpha)\xi]}{(1-\xi)^3}$$

$$\frac{d(F_H/RT)}{d\rho} = \frac{(\alpha^2 - 1)(-C_o)(1-\xi)^2}{(1-\xi)^3} + C_o \frac{[(\alpha^2 + 3\alpha) + (\alpha^2 - 3\alpha)\xi]}{(1-\xi)^3}$$

$$= C_o \left[\frac{1 + 3\alpha + (3\alpha^2 - 3\alpha - 2)\xi + (1 - \alpha^2)\xi^2}{(1-\xi)^3} \right] \quad \text{donde } \rho = \xi/C_o$$

obtenemos

$$Z_H = \frac{1 + (3\alpha - 2)\xi + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)\xi^2 - \alpha^2 \xi^3}{(1-\xi)^3}$$

Evaluando ahora

$$\frac{d(F_A/RT)}{d\rho} = \sum_n \sum_m m D_{nm} \tau^{-n} \xi^{m-1} \frac{d\xi}{d\rho} = C_o \sum_n \sum_m m D_{nm} \tau^{-n} \xi^{m-1}$$

$$Z_A = \sum_n \sum_m m D_{nm} \tau^{-n} \xi^m$$

$$Z_{\text{MOBACK}} = Z_H + Z_A$$

$$Z = \frac{1 + (3\alpha - 2)\xi + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)\xi^2 - \alpha^2 \xi^3}{(1-\xi)^3} + \sum_n \sum_m m D_{nm} \tau^{-n} \xi^m$$

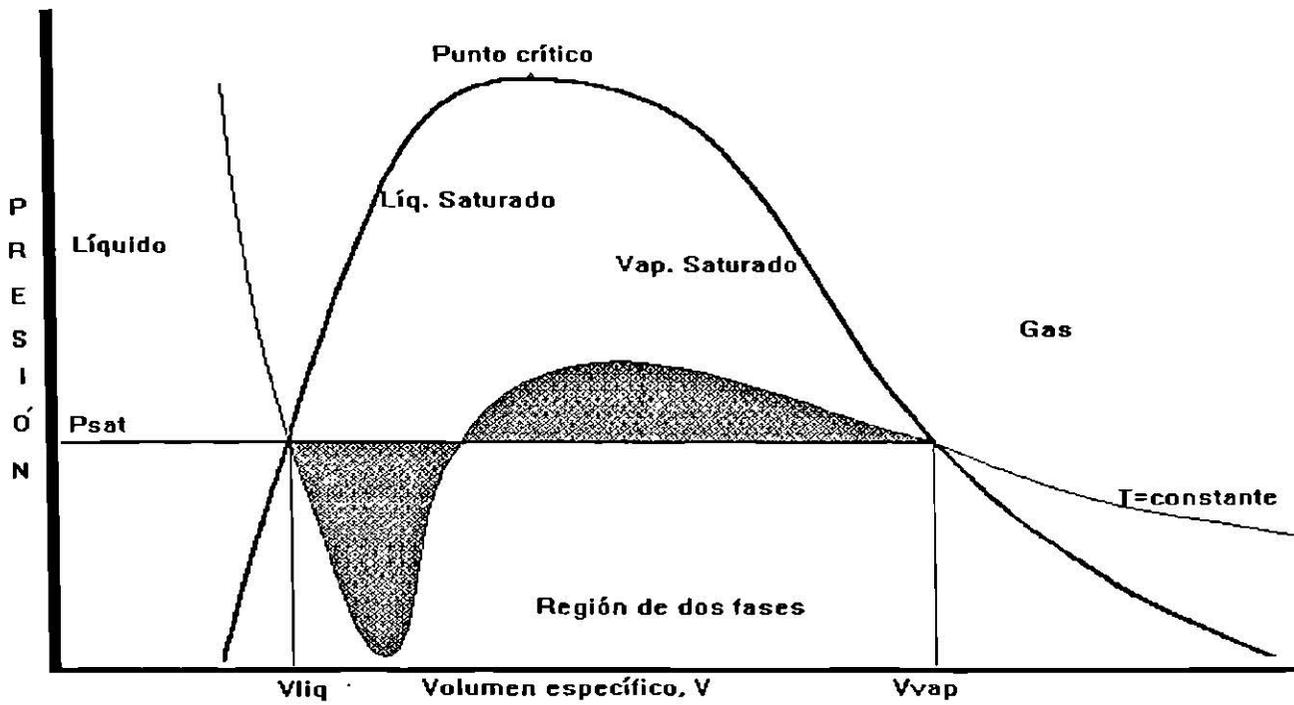
Las expresiones explícitas para factor de compresibilidad y presión son:

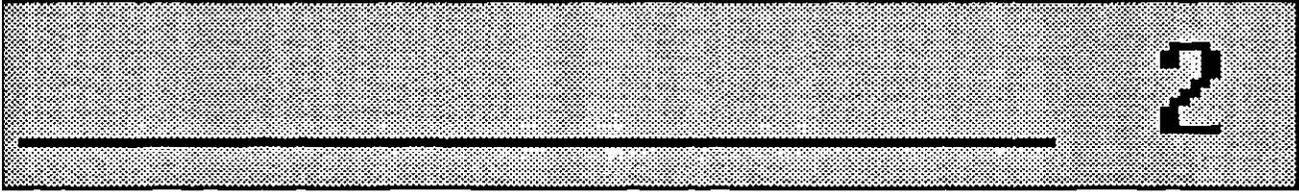
$$Z = \frac{P}{\rho RT} = \rho \left[\frac{\partial(F/RT)}{\partial\rho} \right] + 1 \quad (1.29)$$

$$P = \rho RT \left(\rho \left[\frac{\partial(F/RT)}{\partial\rho} \right] + 1 \right) = Z\rho RT \quad (1.30)$$

Estas expresiones son las formas mas comunes de las ecuaciones de estado.

CAPITULO II



2***EVALUACIÓN DE PARÁMETROS DE LA ECUACIÓN DE ESTADO
MOBACK*****2.1 INTRODUCCIÓN**

Un problema común en ingeniería química es el establecer un modelo de un sistema, en el cual ciertas variables están relacionadas, y estimar los parámetros del modelo a partir de un conjunto de mediciones experimentales de las variables. Este es el caso de las ecuaciones de estado, que una vez formuladas requieren la evaluación de los parámetros ajustables.

Se presenta aquí el método iterativo para la estimación de los parámetros óptimos de la ecuación de estado MOBACK. Los parámetros se determinaron por regresión no lineal a datos experimentales PVT de cada sustancia pura. Se llevó a cabo el ajuste simultáneo del modelo a tres tipos de datos experimentales: datos PVT en una sola fase, a datos en las condiciones termodinámicas de equilibrio para la coexistencia de las fases líquido y vapor y a la condición termodinámica en el punto crítico. No se incluyeron el ajuste de otras variables como el segundo coeficiente virial, entalpía, coeficiente de Joule-Thompson, C_v , etc. por dos razones:

- i)* es más fácil obtener datos experimentales PVT
- ii)* se quiere demostrar que estos datos son suficientes para evaluar los parámetros de la ecuación de estado MOBACK.

2.2 METODOLOGIA DE LA ESTIMACION DE PARAMETROS DE ECUACIONES DE ESTADO

De acuerdo a Sievers y Schulz (1980) una ecuación de estado es más segura si los parámetros se ajustan a datos PVT o PpT en lugar de hacerlo a mediciones de Entalpías y Capacidades Caloríficas; y según Bender (1971) una ecuación de estado podrá predecir la presión de vapor y los volúmenes saturados, si en su formulación se toman en cuenta las condiciones de equilibrio de fases.

El método usual para la determinación de los parámetros de una ecuación de estado

$$P = P(T, V) \quad (2.1)$$

es un ajuste de mínimos cuadrados ponderados de datos experimentales PVT de la sustancia pura. Este procedimiento debe de ser extendido para ajustar *simultáneamente* datos homogéneos (fase pura) y las condiciones de equilibrio de fases (coexistencia de fases), como fue propuesto por Bender (1970) y utilizado por Sievers y Schulz (1980), Schmidt y Wagner (1985), Reuck y Armstrong (1979), Teja y Singh (1977), y Bender (1975).

La función objetivo que se minimizó es la sumatoria ponderada de las desviaciones al cuadrado:

$$S = \sum_{i=1}^I w_{pi} [p(T_{exp,i}, \rho_m^{exp,i}) - p_{exp,i}]^2 + \sum_{j=1}^J w_{sj} \left[\frac{\rho_m^{L,exp,j} \rho_m^{V,exp,j}}{\rho_m^{L,exp,j} - \rho_m^{V,exp,j}} \int_{\rho_m^{V,exp,j}}^{\rho_m^{V,exp,j}} p(T_{exp,j}, \rho_m) \frac{d\rho_m}{\rho_m^2} - p_{s,exp,j} \right]^2 + w_{c1} [p(T_{exp,i}, \rho_m^{exp,i}) - p_{exp,i}]^2 + w_{c2} \left[\rho_m^{c,exp} \left(\frac{\partial p(T, \rho_m)}{\partial \rho_m} \right)_T \right]^2 + w_{c2} \left[\rho_m^{c,exp} \left(\frac{\partial^2 p(T, \rho_m)}{\partial \rho_m^2} \right)_T \right]^2 \quad (2.2)$$

Los residuales indicados en esta ecuación están formados por la diferencia entre los valores calculados por la ecuación de estado con temperatura experimental T_{exp} y densidad y presión experimentales, ρ_m^{exp} y p_{exp} , presión de vapor $p_{s,exp}$ y presión crítica $p_{c,exp}$, respectivamente. Cada residual al cuadrado individualmente se pondera por un factor de peso w .

Los datos PpT de una fase en las regiones de vapor o líquido y de la línea de equilibrio de fases líquido-vapor se consideran en la primera sumatoria. El número total de datos es I .

Las condiciones termodinámicas para el equilibrio de fases líquido-vapor se incorporaron en los primeros dos términos. La igualdad de las presiones de líquido y vapor saturados a la misma temperatura se incluye en la primera sumatoria, cuando se usan datos de las fases coexistentes.

El criterio de igualdad de potenciales químicos para las fases coexistentes líquido y vapor se da en la segunda sumatoria, que representa el '*criterio de Maxwell*' (se presenta en la siguiente sección), en una forma que se resuelve para presión de vapor. Las propiedades de la fase líquida se indican por el superíndice L y las de la fase vapor por el superíndice V . El número total de datos de equilibrio de fases líquido-vapor es J .

Los últimos tres términos en la ecuación (2) representan las condiciones en el punto crítico. Como la densidad crítica no puede medirse exactamente, la ecuación de estado no está restringida a cumplir con esa condición exactamente, por eso se incluyeron como parte de la suma de cuadrados al igual que los otros datos, y se ponderaron (peso estadístico) con los pesos w_{c1} , w_{c2} y w_{c3} . Si se utilizara el método de los multiplicadores de Lagrange para introducir estas condiciones como restricciones en la función objetivo, entonces se tendrían que satisfacer exactamente.

2.3 CONDICIONES DE EQUILIBRIO DE FASES (CRITERIO DE MAXWELL)

Las relaciones termodinámicas para el equilibrio de fases de una sustancia pura requiere que las temperaturas, presiones y energía libre de Gibbs de las dos fases sean iguales. La energía libre de Gibbs puede también ser expresada en función de la energía libre de Helmholtz. Las condiciones de equilibrio serán entonces:

$$T^L = T^V = T \quad (2.3)$$

$$P^L = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_V^L = P^V = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_V^V = P^{sat} \quad (2.4)$$

$$G^L = A^L + P^{sat} V^L = G^V = A^V + P^{sat} V^V \quad (2.5)$$

donde P^{sat} es la presión de vapor o saturación y los superíndices L y V se refieren a líquido y vapor saturados, respectivamente.

Aunque la superficie PVT de un fluido real es discontinua en la región de saturación, una ecuación de estado es una función continua que produce una isoterma '*teórica*' en la región de saturación, definiendo una región de estados inestables, la figura 2.1 ilustra la forma de la isoterma teórica de una ecuación de estado y la forma de la isoterma real en un diagrama PV.

De las condiciones de equilibrio (2.4) y (2.5) se obtiene para la isoterma teórica de una ecuación de estado

$$G^V - G^L = A^V - A^L + P^{sat} (V^V - V^L) = 0 \quad (2.6)$$

Pero del diagrama de la figura 2.1 se observa que los estados A y E correspondientes a los volúmenes de líquido y vapor saturados (V^L y V^V), son estados de equilibrio para los cuales se cumple que $G^L = G^V$. Pero, teniendo en cuenta la relación de equilibrio (2.6), obtenemos

$$A^L - A^V = P^{sat} (V^V - V^L) = \text{área del rectángulo AEFG} \quad (2.7)$$

Mediante la evaluación de la integral $\int dA$ a lo largo de la trayectoria EDCBA puede determinarse una ecuación alterna para $A^L - A^V$. Como esta trayectoria es un segmento de una isoterma, entonces $dA = -PdV$ y por lo tanto ;

$$A^L - A^V = \int_{EDCBA} PdV = -\int_{ABCDE} PdV = \text{área bajo la isoterma} \quad (2.8)$$

De las ecuaciones (2.7) y (2.8) se deduce que las áreas sombreadas bajo la isoterma mostrada en la figura 2.1 son iguales , es decir ;

$$G^V - G^L = -\int_{V^L}^{V^V} PdV + P_{sat} (V^V - V^L) = 0 \quad (2.9)$$

esta expresión constituye el llamado **CRITERIO DE MAXWELL** el cual indica que la suma de las áreas entre las isotermas real y teórica en un diagrama PV es igual a cero. Esta condición no es automáticamente satisfecha por las isotermas subcríticas de las ecuaciones de estado. Por lo tanto, como lo indica Bender (1970), el criterio de Maxwell junto con la condición (2.3) debe ser considerada cuando se evalúan los parámetros de una ecuación de estado que se quiere que represente exactamente el comportamiento de fase de una sustancia pura.

Para aplicar el '*criterio de Maxwell*', es necesario conocer la presión de vapor p_s y las densidades ortobaricas ρ_m^L y ρ_m^V . Esas propiedades se miden independientemente como una función de la temperatura, y los datos generalmente no se reportan a las mismas temperaturas. Por lo tanto se necesitan correlaciones para las propiedades de saturación, que permitan obtener valores a la misma temperatura y *suavizar* los errores experimentales. Con este proposito se utilizan aquí. En todos los casos se utilizaron las correlaciones de suavización reportadas en las monografías de datos experimentales.

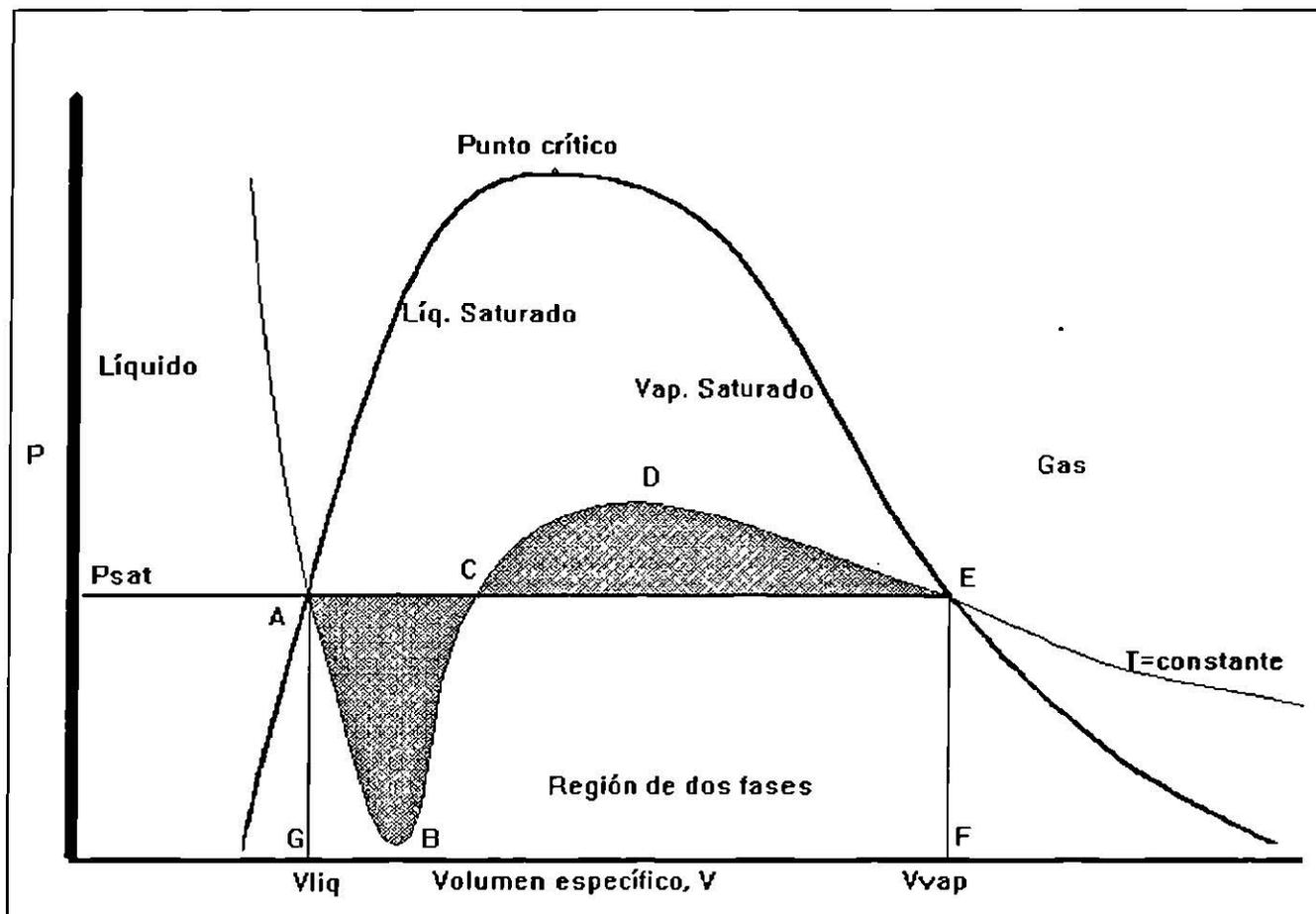


FIG. 2.1 (Representación del criterio de Maxwell)

2.4 DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE LA ECUACION MOBACK

La utilización práctica de la función objetivo dada en la ecuación (2.2) requiere el procesamiento en computadora de los datos experimentales. Para ello se desarrolló un programa de computo que minimiza la función objetivo. Se usó la subrutina ZXSSQ de minimización de la suma de cuadrados de M funciones con N variables que esta basada en el algoritmo de Marquardt-Levenberg.

El programa se escribió en FORTRAN y se ejecutó en el sistema DEC 5000/240. Una versión de este programa se puede utilizar en microcomputadoras PC.

Ilustraremos el proceso de estimación de los parámetros ajustables ρ_0 , T_0 , α y η de la ecuación de estado MOBACK con Etano. Para esta sustancia se utilizaron los datos experimentales reportados por Goodwin et al (1976). El ajuste se realizó con dos conjuntos de datos y pesos globales diferentes: *i*) 1200 datos PVT saturados con $w=10$, punto crítico con $w=100$, *ii*) los mismos datos con pesos $w=10$ y $w=1000$ respectivamente, mas 970 datos PVT de la región homogénea, con $w=100$.

Todos los datos experimentales disponibles para las sustancias puras de interés fueron examinados y se seleccionaron solamente datos confiables para la determinación de los parámetros de la ecuación de estado. Todos los valores fueron convertidos a unidades SI (sistema internacional).

Los resultados de la estimación de parámetros de la ecuación de estado MOBACK se presentan en la en la tabla siguiente. Las notas sobre la tabla; **2 fases** indica que el ajuste se realizó solo con datos de equilibrio de fases, y **2+1 fases** indica que el ajuste se llevó a cabo con datos de equilibrio de fases y de datos de fases puras líquido y vapor.

RESULTADOS DE LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS DE LA ECUACIÓN DE ESTADO MOBACK PROGRAMA MARQUARDT

Nomenclatura: SSQ = Sumatoria de cuadrados
 DESV = Desviación standard

Etano	2 fases (Datos Goodwin)	(2+1) fases
ALFA	1.214769175208294	1.215627667882
ENK	-0.02985751411676221	0.139131862719
TO	305.4601843372413	306.454332192340
DO	0.006759987034111	0.006800999055
SSQ	0.917866E-4	0.550086E-1
DESV	0.339881E-4	5.28330

Isobutano	2 fases (Datos Goodwin)	(2+1) fases
ALFA	1.221203942950	1.211725786716
ENK	27.712319459151	15.813515564761
TO	385.150483351789	390.821584384841
DO	0.003822351735	0.003873974480
SSQ	0.85260E-2	12.0523
DESV	0.240587E-2	0.835148E-1

Propano	2 fases (Datos Goodwin)	(2+1) fases
ALFA	1.227535371688	1.222092222091
ENK	13.175448335447	18.872454943051
TO	362.4788411236626	354.964333175241
DO	0.005010143606	0.004949816636
SSQ	0.310195E-2	0.609637E-1
DESV	0.147644E-2	0.615351E-2

Metano	2 fases (Datos Wagner)	(2+1) fases
ALFA	1.165430232462917	
ENK	-5.866902070095999	
TO	186.3829755881322	
DO	0.009209956719766904	
SSQ	0.168379E-2	
DESV	0.243922E-2	

CO	2 fases (Datos Goodwin)	(2+1) fases
ALFA	1.161511458134	
ENK	0.436899307344	
TO	124.807552831895	
DO	0.009829591485	
SSQ	0.337535E-3	
DESV	0.722283E-3	

Etileno	2 fases (Datos Jahangiri)	(2+1) fases
ALFA	1.186683020722	
ENK	3.614872524768	
TO	270.429033332038	
DO	0.007077333662	
SSQ	0.375848E-4	
DESV	0.265548E-3	

n-Butano	2 fases (Datos Younglove)	(2+1) fases
ALFA	1.221486836321	
ENK	34.407032908585	
TO	397.419546833182	
DO	0.003847184096	
SSQ	0.118624E-1	
DESV	0.466540E-2	

N ₂	2 fases (Datos Jahangiri)	(2+1) fases
ALFA	1.161610867815	
ENK	-1.127371040738	
TO	120.103206896186	
DO	0.010118899325	
SSQ	0.336642E-3	
DESV	0.107928E-2	

CO ₂	2 fases (Datos Wagner)	(2+1) fases
ALFA	1.216544760025	
ENK	31.944329404350	
TO	276.326778612749	
DO	0.010291495617	
SSQ	0.126352E-1	
DESV	0.603430E-2	

2.5 PROPIEDADES VOLUMÉTRICAS

Para obtener las propiedades volumétricas de una sustancia pura se aplica el criterio de Maxwell ya antes mencionado (región de saturación), para el cual es necesario contar con datos experimentales. A una temperatura constante se calculan los volúmenes saturados por medio de un método iterativo en el cual se cumple la relación de equilibrio (ec. 2.9) , y con estos volúmenes se calcula la presión de vapor.

Método de convergencia

Al resolver problemas que se presentan en la practica de la Ingeniería Química, frecuentemente es necesario aplicar técnicas de cálculo iterativas; la rapidez de resolución de estos problemas es altamente dependiente del método de convergencia seleccionado.

En este caso se utilizó un método general de convergencia aplicable a la solución de funciones no lineales de una variable, este método está basado en una aplicación evolutiva de los polinomios de Lagrange, es decir que la variable puede ser representada sucesivamente por un polinomio de primero, segundo, hasta enésimo grado en la función.

Utilizando el polinomio de Lagrange, el valor de la variable propuesto para la iteración $n + 1$ queda expresado como:

$$X_{n+1} = P_{n+1}(y_c) = \sum_{j=1}^n \left[\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n \left(\frac{y_c - y_i}{y_j - y_i} \right) \right] X_j$$

donde:

X_i = Valor de la variable en la iteración i .

y_i = Valor de la función en la iteración i .

y_c = Valor de convergencia de la función = 0.

El método requiere de la suposición externa del valor de la variable en las dos primeras iteraciones. A partir de la tercera iteración se aplica la fórmula arriba indicada, en la cual el valor de n evoluciona desde 2 hasta $N + 1$ (siendo N el grado máximo de interpolación especificado) al aumentar la información disponible para el ajuste.

Calculo de propiedades PVT

Línea de saturación.

Se implementó el criterio de Maxwell utilizando la ecuación de estado MOBACK para determinar presión de vapor, y volúmenes de líquido y vapor saturados. En las tablas 2.1 y 2.2 se reportan y comparan los valores calculados con datos experimentales de Etano y Dióxido de Carbono, los datos cubren toda la región de saturación. En éstas tablas se reporta desviación porcentual puntual y desviación promedio.

$P.EXP(bar)$ = Presión experimental

$P.CAL(bar)$ = Presión calculada

$VLE(cc/mol)$ = Volumen de líquido experimental

$VLC(cc/mol)$ = Volumen de líquido calculado

$VVE(cc/mol)$ = Volumen de vapor experimental

$VVC(cc/mol)$ = Volumen de vapor calculado

Las gráficas 2.1, 2.2 y 2.3 reportan la desviación porcentual en presión, en las cuales se puede observar que el comportamiento de la ecuación de estado es bastante bueno para algunas sustancias como Propano, Etano, Dióxido de Carbono y n-Butano.

Se puede observar que la desviación es mayor cerca de los puntos crítico y triple. En la región de líquido la pendiente de las isothermas (dp/dV) es muy grande, y esto hace que la predicción de presión en la zona del punto triple (fig 2.1) tenga desviaciones mayores. En la región del punto crítico se presentaron problemas de convergencia, ya que los volúmenes de saturación se encuentran muy próximos entre sí, pero el método implementado del polinomio de Lagrange resultó ser el más adecuado para vencer esta dificultad. Sin embargo, la desviación mayor en los volúmenes de saturación y en la presión de vapor al aplicar el criterio de Maxwell, se debe principalmente a que el modelo (ecuación de estado MOBACK) predice un punto crítico un poco diferente al punto crítico real, pero la predicción de las propiedades volumétricas en casi toda la región subcrítica es bastante buena.

Una fase.

El cálculo de propiedades PVT en una fase se obtuvo aplicando directamente la ecuación de estado MOBACK con los parámetros antes calculados. Este cálculo se realizó con algunas sustancias tales como Etano, Metano, Propano e Isobutano, cuyos resultados se pueden apreciar en las gráficas 2.4, 2.5, 2.6 y 2.7, donde se observa que la desviación se incrementa a presiones elevadas (supercríticas), esto se debe a que en esta zona la pendiente de las isothermas (dp/dV) es muy grande y un pequeño cambio en volumen provoca cambios muy grandes en presión y con ello desviaciones mayores en esta región.

Estos resultados demuestran que para la región de saturación y una fase a alta y baja presión los parámetros de la ecuación de estado MOBACK ajustados a datos experimentales de la región de saturación son suficientes para la predicción de propiedades volumétricas (PVT).

2.1 DATOS SUAVIZADOS PARA C₂H₆

Datos experimentales; Goodwin, R, D., and Roder, H, M., 1976.

TEMP(K)	P.EXP(bar)	P.CAL(bar)	VLE(cc/mol)	VLC(cc/mol)	VVE(cc/mol)	VVC(cc/mol)	%DESVP	%DESVNL	%DESVVV
90.3480	.113084E-04	.11338E-04	46.125	46.365	.65991E+09	0.66253E+09	-0.26192	-51971	-0.39772
100.0000	.110993E-03	.11239E-03	46.886	47.179	.74706E+08	0.73974E+08	-1.2615	-62626	0.97970
110.0000	.746715E-03	.75424E-03	48.019	48.019	.12240E+08	0.12125E+08	-1.0072	-66036	0.94609
120.0000	.354483E-02	.35714E-02	48.556	48.885	.28148E+07	0.27926E+07	-0.74821	-67906	0.79013
130.0000	.129129E-01	.12992E-01	49.446	49.791	.83669E+06	0.83098E+06	-0.61483	-69710	0.68159
140.0000	.383141E-01	.38523E-01	50.381	50.740	.30312E+06	0.30133E+06	-0.54564	-71409	0.59048
150.0000	.967220E-01	.97196E-01	51.365	51.739	.12821E+06	0.12738E+06	-0.49048	-72748	0.49229
160.0000	.214607	.21553	52.406	52.792	61307.	61069.	-0.42982	-73610	0.38774
170.0000	.428988	.43054	53.514	53.911	32338.	32244.	-0.36236	-74046	0.28899
180.0000	.787429	.78974	54.700	55.106	18461.	18422.	-0.29325	-74216	0.20741
190.0000	1.34717	1.3502	55.977	56.393	11236.	11219.	-0.22776	-74328	0.14789
200.0000	2.17377	2.1774	57.362	57.790	7203.4	7195.6	-0.16905	-74588	0.10848
210.0000	3.33954	3.3435	58.880	59.323	4817.7	4813.7	-0.11816	-75176	0.82373E-01
220.0000	4.92221	4.9259	60.560	61.022	3334.3	3332.3	-0.74749E-01	-76225	0.61303E-01
230.0000	7.00389	7.0066	62.444	62.930	2371.9	2371.0	-0.38087E-01	-77826	0.37708E-01
240.0000	9.67044	9.6712	64.588	65.105	1724.0	1723.9	-0.76840E-02	-80032	0.76103E-02
250.0000	13.0115	13.009	67.080	67.636	1273.4	1273.5	0.16373E-01	-82886	-0.58165E-02
260.0000	17.1212	17.116	70.053	70.660	950.72	950.81	0.33409E-01	-86539	-0.10126E-01
270.0000	22.1006	22.091	73.736	74.411	712.91	712.88	0.42313E-01	-91508	0.46432E-02
280.0000	28.0622	28.051	78.570	79.352	532.17	531.75	0.41523E-01	-99502	0.79191E-01
290.0000	35.1424	35.133	85.615	86.614	388.67	387.46	0.27630E-01	-1.16736	0.31233
300.0000	43.5407	43.546	99.082	100.80	262.26	259.38	-0.12538E-01	-1.73590	1.0997
305.0000	48.3709	48.393	124.26	125.08	176.73	176.46	-0.45128E-01	-65967	0.14780
305.1530	48.5290	48.550	128.04	127.35	170.08	172.08	-0.43849E-01	.53610	-1.1754

%DSP=	-0.288666846676
%DSVL=	-0.844111910663
%DSVV=	0.358987582772

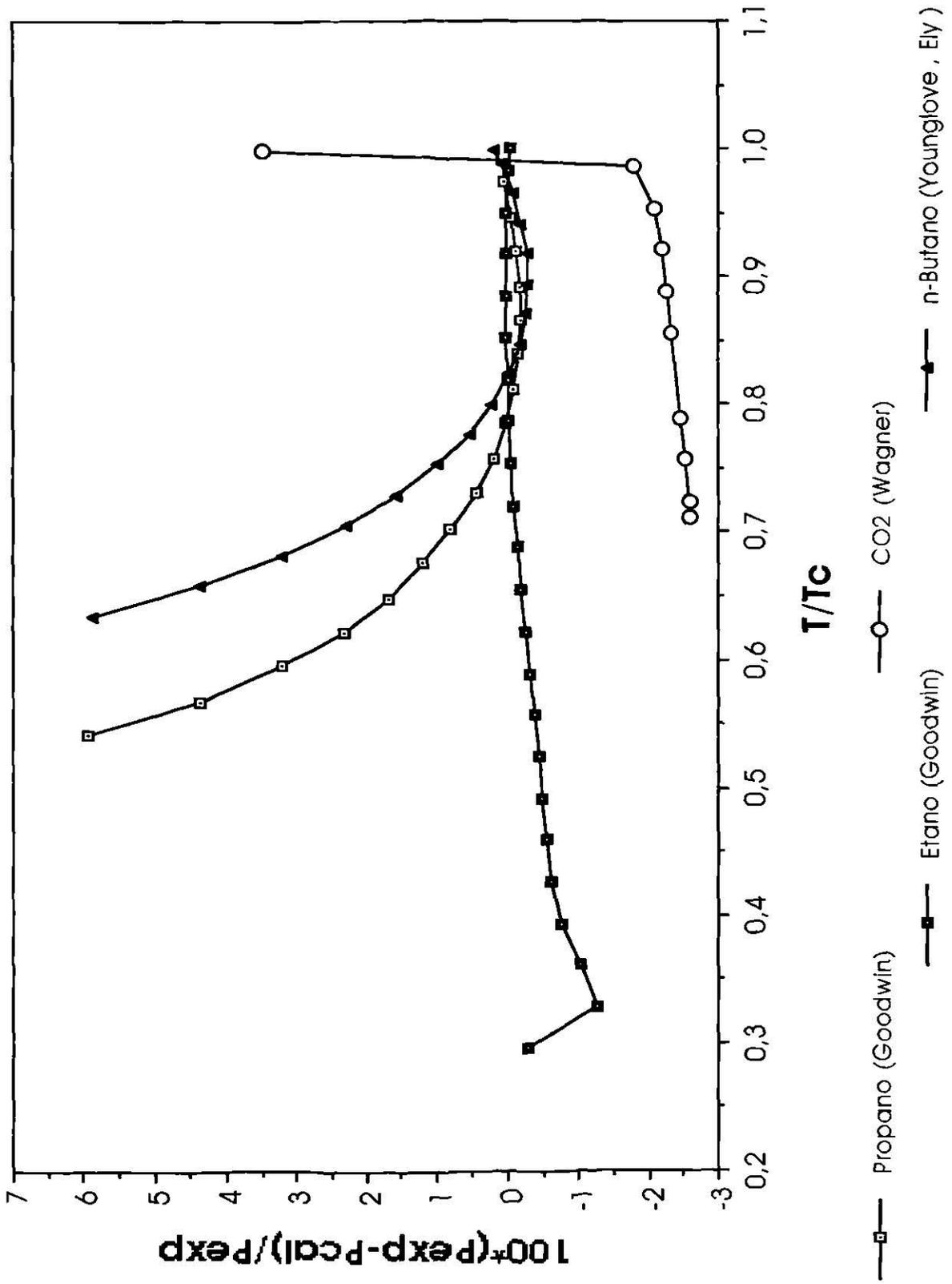
2.2 DATOS SUAVIZADOS PARA CO₂

Datos experimentales; Wagner, W., and Kleinrahm, R., 1990.

TEMP(K)	P.EXP(bar)	P.CAL(bar)	VLE(cc/mol)	VLC(cc/mol)	VVE(cc/mol)	VVC(cc/mol)	%DESV/P	%DESV/VL	%DESV/VV
303.9000	73.3728	73.341	80.887	78.081	112.28	120.46	0.44245E-01	3.4694	-7.2852
300.0000	67.1209	67.097	64.785	65.938	163.95	166.51	0.36563E-01	-1.7799	-1.5639
290.0000	53.1738	53.186	54.691	55.837	255.95	259.14	-0.22111E-01	-2.0952	-1.2443
280.0000	41.6055	41.635	49.809	50.899	361.51	364.98	-0.71606E-01	-2.1890	-0.96169
270.0000	32.0329	32.057	46.533	47.587	498.01	501.93	-0.74986E-01	-2.2651	-0.78683
260.0000	24.1891	24.193	44.061	45.089	683.16	688.14	-0.16424E-01	-2.3321	-0.72898
250.0000	17.8531	17.832	42.076	43.083	943.32	949.28	0.11870	-2.3938	-0.63108
240.0000	12.8281	12.783	40.416	41.408	1321.4	1328.4	0.35045	-2.4543	-0.52803
230.0000	8.93213	8.889	38.990	39.971	1890.6	1898.8	0.70874	-2.5151	-0.43333
220.0000	5.99381	5.9196	37.739	38.711	2781.3	2791.3	1.2389	-2.5759	-0.35849
216.5800	5.17928	5.1031	37.343	38.313	3198.2	3209.2	1.4709	-2.5965	-0.34517

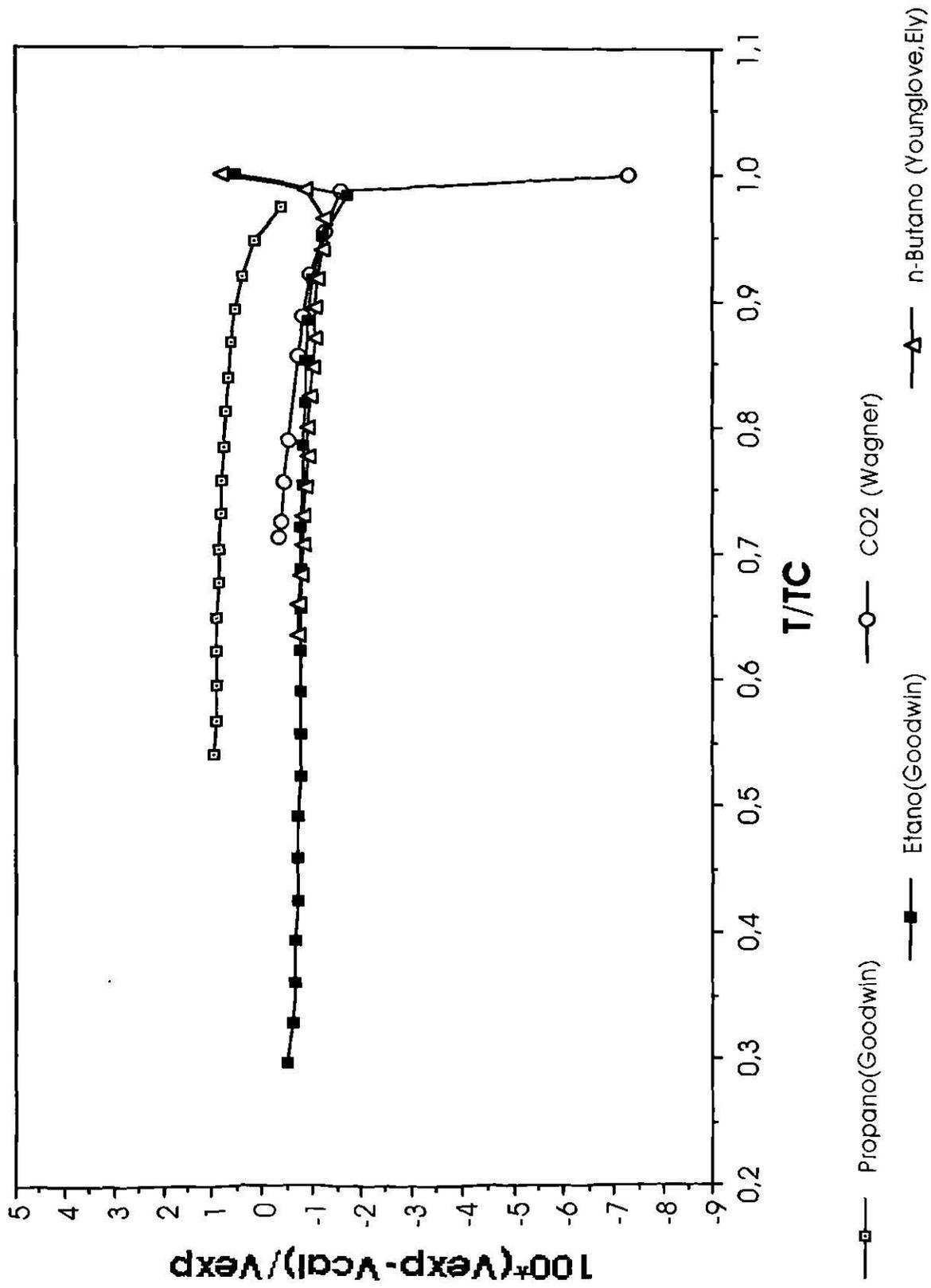
%DSP=	0.336121129664
%DSVL=	-2.148646367461
%DSVV=	0.976776908942

2.1 Datos saturados
Desviación en presión vs. Temperatura reducida.

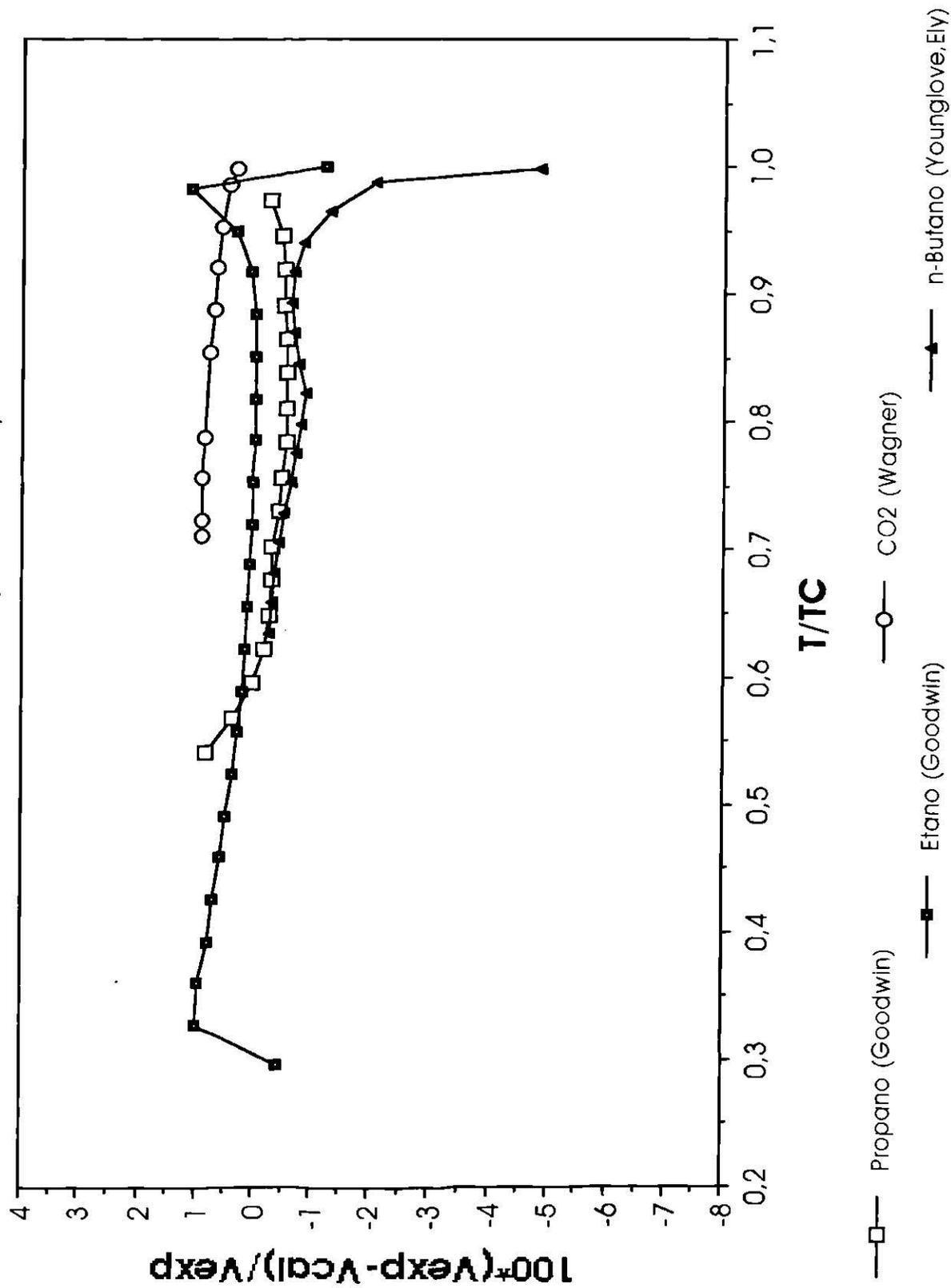


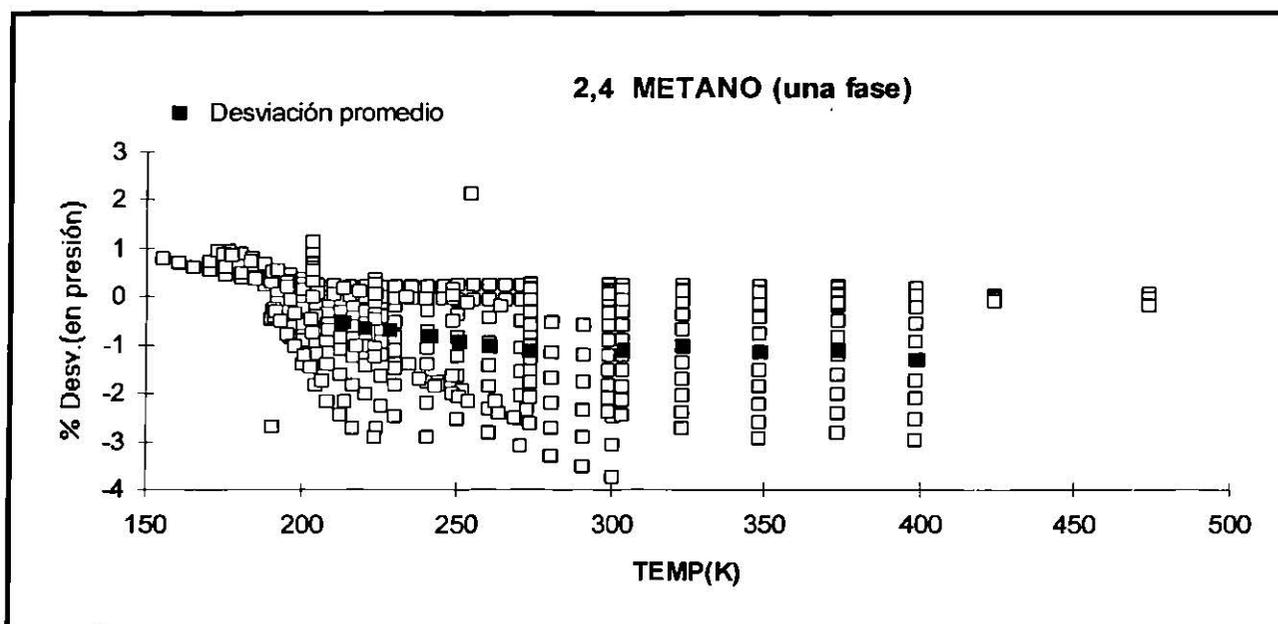
2.2 Datos Saturados

Desviación en volumen de líquido vs. Temperatura reducida



2.3 Datos saturados
Desviación en volumen de vapor vs. Temperatura reducida

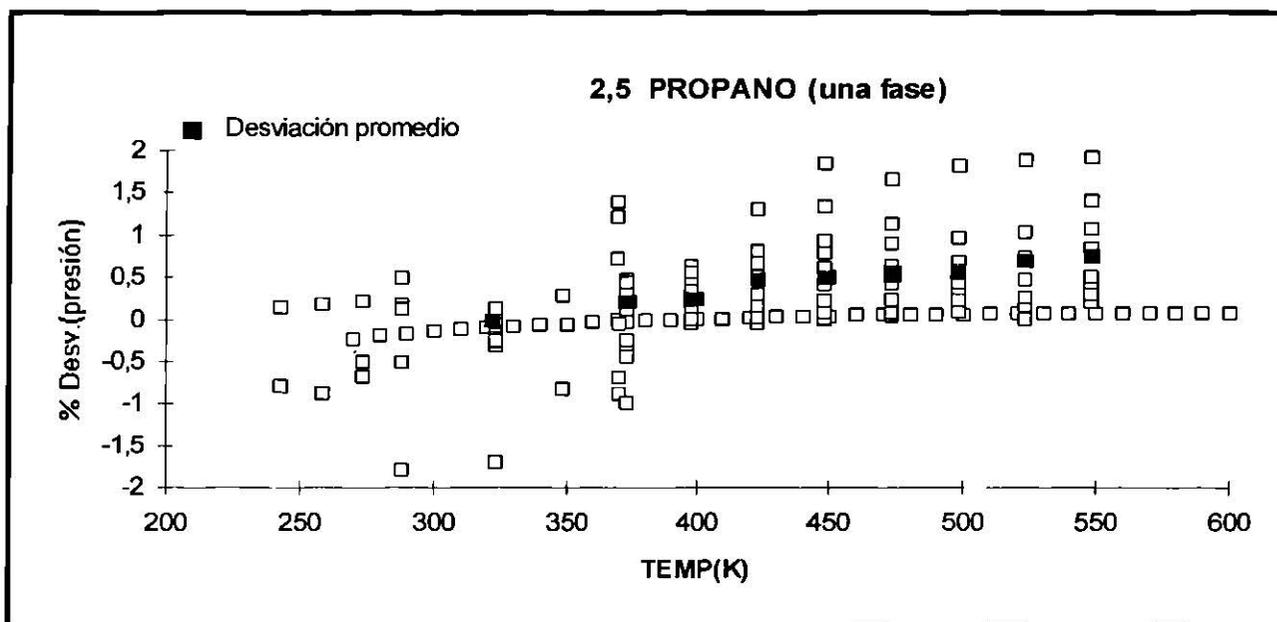




Datos de Kleinrahm et.al.

$P_{min} = 1.0132$ bar

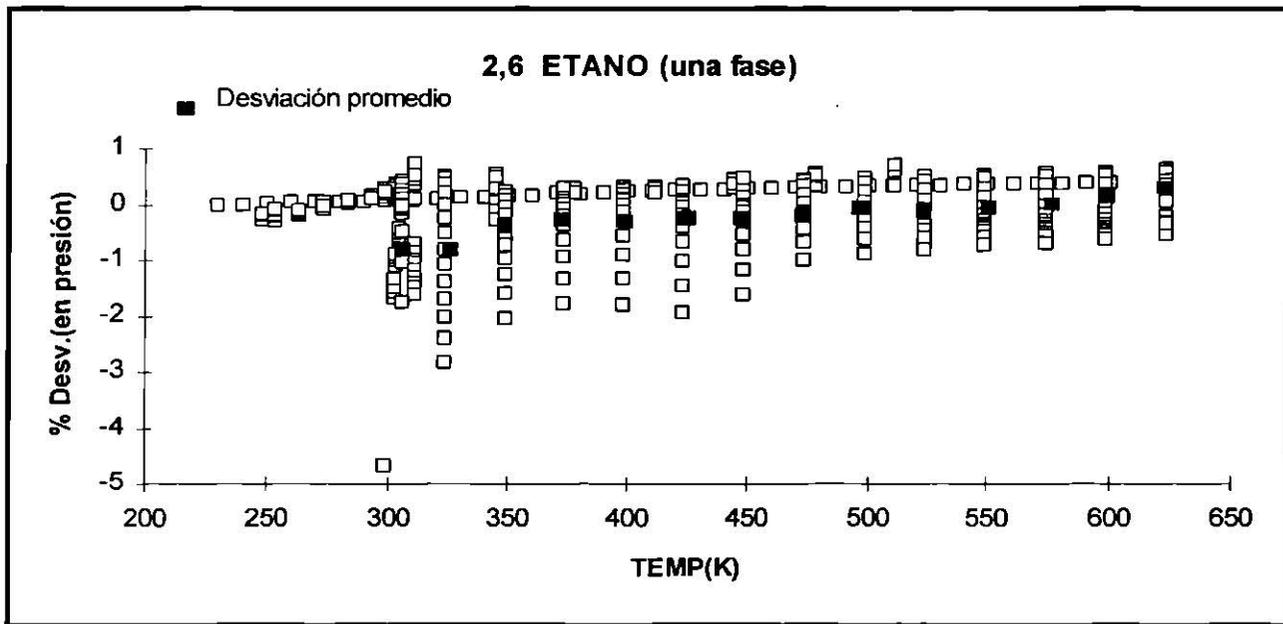
$P_{max} = 160.35$ bar



Datos de woodwin et.al

$P_{min} = 0.887$ bar

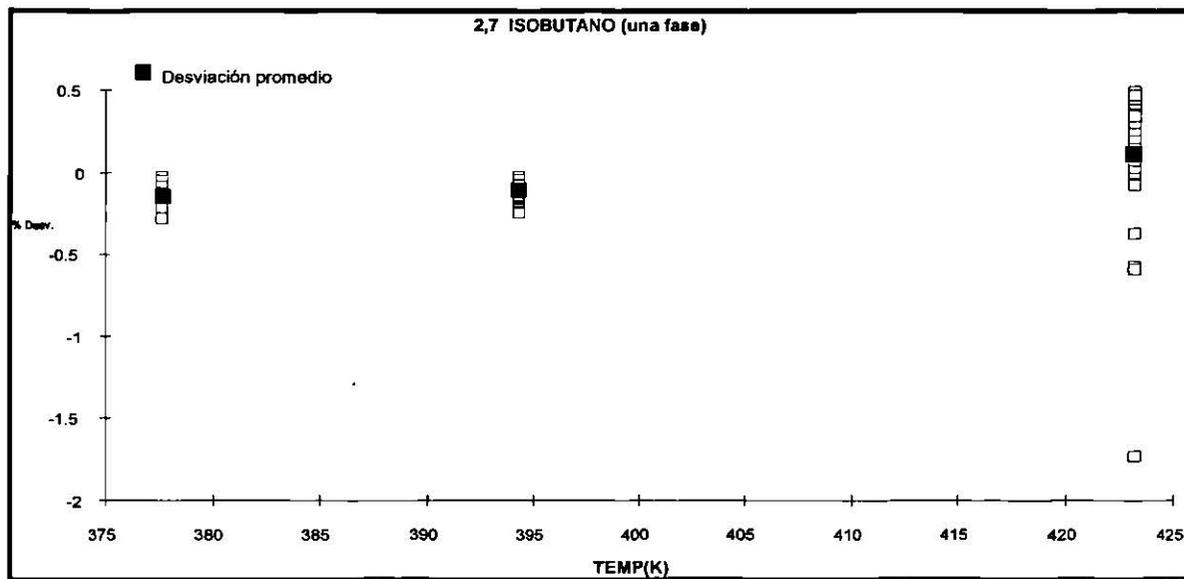
$P_{max} = 237.0$ bar



Datos de Goodwin, Daulin y Morrison.

$P_{min} = 6.7020$ bar

$P_{max} = 672.37$ bar

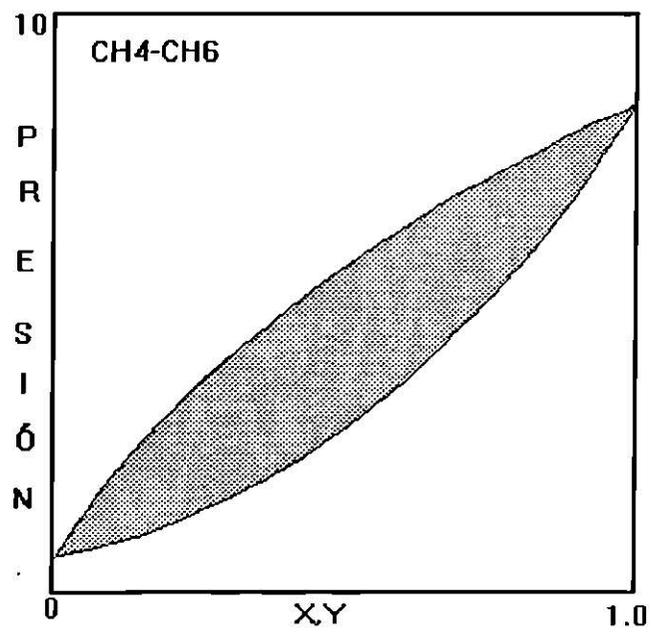


Datos de woodwin et. al.

$P_{min} = 3.022$ bar

$P_{max} = 54.031$ bar

CAPITULO III



APLICACIÓN DE MOBACK A MEZCLAS

3.1 INTRODUCCION

La aplicación de las ecuaciones de estado a mezclas requiere el desarrollo de las reglas de mezclado de los parámetros específicos de los componentes puros. Para ello se utiliza la *teoría de van der Waals de un fluido*, esta teoría establece que para representar una mezcla de varios componentes es necesario representarla como un pseudo componente puro, equivalente a la mezcla. La mezcla estará entonces definida por los parámetros del pseudo componente. Estos parámetros se obtienen mezclando de alguna manera los parámetros de los componentes puros.

Aquí desarrollaremos las reglas de mezclado para los parámetros de la ecuación MOBACK. La manera más usual de hacer esto es transformar la ecuación de estado en a una forma virial, y de la mecánica estadística se sabe que la regla de mezclado del segundo coeficiente virial es cuadrática, esto nos permite entonces deducir a partir del segundo coeficiente virial las reglas de mezclado de los componentes.

3.2 DESARROLLO DE LAS REGLAS DE MEZCLADO.

La ecuación de estado MOBACK en su forma explícita en factor de compresibilidad, se expande en series con respecto a densidad en el límite cuando $\rho \rightarrow 0$ para transformar la ecuación a la forma virial. Se conoce de la mecánica estadística que la regla de mezclado del segundo coeficiente virial B es cuadrática, es decir;

$$B = \sum \sum x_i x_j B_{ij} \quad (3.1)$$

donde x_i es fracción mol del componente i , B_{ij} es el segundo coeficiente virial de la interacción de una molécula i con una molécula j , cuando $i=j$ es el segundo coeficiente virial del componente puro i . Por lo tanto la forma virial permite deducir las reglas de mezclado de la ecuación MOBACK.

La ecuación MOBACK esta formada por dos términos:

$$Z_{MOBACK} = Z^H + Z^A \quad (3.2)$$

$$Z_H = \frac{1 + (3\alpha - 2)\xi + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)\xi^2 - \alpha^2\xi^3}{(1 - \xi)^3} \quad \text{Termino repulsivo.} \quad (3.3)$$

$$Z_A = \sum m D_{nm} \tau^{-n} \xi^m \quad \text{Termino atractivo.} \quad (3.4)$$

donde $\xi = 0.1617(\rho/\rho_0)[a + (1-a)(T/T_0)^\gamma]^{-1}$ es función de densidad

$$\text{y} \quad \tau = (T/T_0)(1 + \eta/kT)^{-1}$$

$$\alpha = 0.689 \quad \gamma = 0.3674$$

los parámetros ajustables son ρ_0 , T_0 , α y η

Expansión en series con respecto a densidad en el límite $\rho \rightarrow 0$

Aplicando la expresión siguiente de la serie de Mcclaurin

$$f(x) = f(0) + \frac{f'(0)}{1!}x + \frac{f''(0)}{2!}x^2 + \dots$$

al termino REPULSIVO de la ecuación MOBACK obtenemos:

$$Z(\rho) = Z(0) + \frac{Z'(0)}{1!}\rho + \frac{Z''(0)}{2!}\rho^2 + \dots \quad (3.5)$$

$$\text{donde } Z'(0) = \left(\frac{dZ_H}{d\rho} \right)_T \quad \text{y} \quad Z''(0) = \left(\frac{d^2Z_H}{d\rho^2} \right)_T$$

Necesitamos ahora evaluar estas derivadas, la primera derivada nos conduce a:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dZ_H}{d\rho} \right)_T &= C_o \left[\frac{(1-\xi)[(3\alpha-2) + (6\alpha^2 - 6\alpha + 2)\xi - 3\alpha^2 \xi^2] + 3 + (9\alpha-6)\xi + (9\alpha^2 - 9\alpha + 3)\xi^2 - 3\alpha^2 \xi^3}{(1-\xi)^4} \right] \\ &= C_o \left[\frac{[(3\alpha-2) + (6\alpha^2 - 9\alpha + 4)\xi - (9\alpha^2 - 6\alpha + 2)\xi^2 + 3\alpha^2 \xi^3] + 3 + (9\alpha-6)\xi + (9\alpha^2 - 9\alpha + 3)\xi^2 - 3\alpha^2 \xi^3}{(1-\xi)^4} \right] \end{aligned}$$

simplificando obtenemos

$$\left(\frac{dZ_H}{d\rho} \right)_T = C_o \left[\frac{[(3\alpha+1) + (6\alpha^2 - 2)\xi + (1-3\alpha)\xi^2]}{(1-\xi)^4} \right] \quad (3.6)$$

la segunda derivada nos lleva a:

$$\left(\frac{d^2 Z_H}{d\rho^2} \right)_T = C_o^2 \left(\frac{6\alpha^2 + 12\alpha + 2 + (18\alpha^2 - 6\alpha - 4)\xi - (6\alpha - 2)\xi^2}{(1-\xi)^5} \right) \quad (3.7)$$

$$\text{donde } C_o = -\frac{d(1-\xi)}{d\rho} = \frac{d\xi}{d\rho} = \frac{0.1617}{\rho_o} \left[a + (1-a)(T/T_o)^{\gamma} \right]^{-1} = \text{constante}$$

Evaluamos ahora las derivadas en el limite cuando $\rho \rightarrow 0$

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{dZ_H}{d\rho} \right)_T = C_o(3\alpha+1) \quad \text{y} \quad \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 Z_H}{d\rho^2} \right)_T = C_o^2(3\alpha^2 + 6\alpha + 1)$$

$$\text{y obtenemos } Z^H = 1 + \rho C_o(3\alpha+1) + \rho^2 C_o^2(3\alpha^2 + 6\alpha + 1) + \dots \quad (3.8)$$

para Z total tenemos la siguiente ecuación en forma virial:

$$Z = 1 + \rho C_o(3\alpha+1) + \rho^2 C_o(3\alpha^2 + 6\alpha + 1) + \dots + \sum m D_{n,m} \tau^{-n} \xi^m \quad (3.9)$$

que en forma general se representa como;

$$Z = 1 + \rho B + \rho^2 C + \dots + Z^A$$

Para facilitar el desarrollo de las reglas de mezclado es conveniente desarrollar la forma virial (3.9), por eso es que el término atractivo se escribe en esta forma:

$$Z^A = \sum m D_{n,m} \tau^{-n} \xi^m = D_{n,1} \tau^{-1} 0.1617 \left[a + (1-a)(T/T_o)^{\gamma} \right]^{-1} \rho / \rho_o \sum_{m=2}^m m D_{n,m} \tau^{-n} \xi^m$$

se sustituye en la ecuación (3.9) y se desarrolla para obtener:

$$\begin{aligned}
 Z = 1 + \rho & \left[C_o(3\alpha + 1) + D_{n1} \tau^{-n} \frac{0.1617}{\rho_o} \left[a + (1-a) \left(\frac{T}{T_o} \right)^\gamma \right]^{-1} \right] \\
 & + \rho^2 \left[C_o^2(3\alpha^2 + 6\alpha + 1) + 2D_{n2} \tau^{-n} \left(\frac{0.1617}{\rho_o} \left[a + (1-a) \left(\frac{T}{T_o} \right)^\gamma \right]^{-1} \right)^2 \right] \\
 & + \sum_{m=3}^m m D_{nm} \tau^{-n} \xi^m
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

en esta ecuación el primero y segundo coeficientes viriales corresponden con:

$$\begin{aligned}
 B &= C_o(3\alpha + 1) + D_{n1} \tau^{-n} \frac{0.1617}{\rho_o} \left[a + (1-a) \left(\frac{T}{T_o} \right)^\gamma \right]^{-1} \\
 C &= C_o^2(3\alpha^2 + 6\alpha + 1) + 2D_{n2} \tau^{-n} \left(\frac{0.1617}{\rho_o} \left[a + (1-a) \left(\frac{T}{T_o} \right)^\gamma \right]^{-1} \right)^2
 \end{aligned}$$

desarrollando para la regla de mezclado cuadrática del segundo coeficiente virial, ecuación (3.1)

$$B_m = \sum \sum x_i x_j B_{ij} = \sum \sum x_i x_j \left(C_o(3\alpha + 1)_{ij} + D_{n1} \sum x_i x_j \left(\tau^{-n} \frac{\xi}{\rho} \right)_{ij} \right) \tag{3.11}$$

El primer termino $[C_o(3\alpha + 1)]_m$, de la ecuacion anterior se desarrolla para obtener el parámetro de mezcla α_m ;

$$[C_o(3\alpha + 1)]_m = \sum \sum x_i x_j [C_o(3\alpha + 1)]_{ij} = \sum \sum x_i x_j 3(C_o \alpha)_{ij} + \sum \sum x_i x_j C_{oij}$$

desarrollando para $\sum \sum x_i x_j 3(C_o \alpha)_{ij}$ obtenemos:

$$\sum \sum x_i x_j [C_o \alpha]_{ij} = \sum \sum x_i x_j \left[\frac{0.1617}{\rho_o} \left[a + (1-a) \left(\frac{T}{T_o} \right)^\gamma \right]^{-1} \alpha \right]_{ij}$$

que también se puede escribir como;

$$\sum \sum x_i x_j (C_o \alpha)_{ij} = \sum \sum x_i x_j \left[\frac{0.1617}{\left[a + (1-a) \left(\frac{T}{T_o} \right)^\gamma \right]} (V_o \alpha)_{ij} \right]$$

$$\sum \sum x_i x_j (V_o \alpha)_{ij} = (V_o \alpha)_m = (V_{om} * \alpha_m) \tag{3.12}$$

donde $V_o = 1/\rho_o$

De esta ecuación despejamos α_m y obtenemos

$$\alpha_m = \frac{\sum \sum x_i x_j (V_o \alpha)_{ij}}{V_{om}} \quad (3.13)$$

donde:

$$V_{om} = \sum \sum x_i x_j V_{oij} \quad (3.14)$$

como se trata de volumen molar, la regla de combinación adecuada es una regla de combinación aritmerica:

$$V_{oij} = \frac{[(V_o \alpha)_i + (V_o \alpha)_j]}{2} \quad (3.15)$$

y por lo tanto :

$$V_{om} = \sum x_i V_{oi} \quad (3.16)$$

de ésta forma llegamos a:

$$\alpha_m = \frac{\sum \sum x_i x_j (V_o \alpha)_{ij}}{\sum x_i V_{oi}} \quad (3.17)$$

Del segundo término $D_{n1} \left[\tau^n \frac{\xi}{\rho} \right]_m$ de la ecuación (3.11) se desarrolla el parámetro de mezcla τ_m :

$$D_{n1} \left[\tau^n \frac{\xi}{\rho} \right]_m = D_{n1} \sum \sum x_i x_j \left(\tau^n \frac{\xi}{\rho} \right)_{ij} \quad (3.18)$$

$$\left[\tau^n \frac{\xi}{\rho} \right]_m = \sum \sum x_i x_j \left[\left(\frac{T}{T_o} \right) (1 - \eta / kT)^{-1} \frac{0.1617}{\rho_o} \left[a + (1 - a) (T/T_o)^{\gamma} \right]^{-1} \right]_{ij}$$

simplificando

$$\sum \sum x_i x_j [T_o (1 - \eta / kT) \rho_o]^{-1}_{ij} = \sum \sum x_i x_j \left(\frac{u}{k} V_o \right)_{ij} \quad (3.19)$$

si tomamos en cuenta que de la ecuación BACK:

$$\left(\frac{u}{k} \right)_m = [T_o (1 - \eta / kT)]_m \quad \text{y} \quad u / k = T / \tau$$

entonces

$$\left(\frac{u}{k}\right)_m = \frac{\sum \sum x_i x_j \left(\frac{u}{k} V_o\right)_{ij}}{\sum x_i V_{oi}} = \frac{\sum \sum x_i x_j \left(\frac{T}{\tau} V_o\right)_{ij}}{\sum x_i V_{oi}} \quad (3.20)$$

despejando:

$$\tau = \frac{1}{\sum \sum x_i x_j \tau_{ij}} \quad (3.21)$$

τ usa la regla de combinación:

$$\tau_{ij} = (\tau_i * \tau_j)^{0.5} \quad (3.22)$$

la regla de mezclado para T_o es

$$T_o = \sum x_i (T_o)_i \quad (3.23)$$

La regla de mezclado desarrollada corresponde a las ecuaciones 3.16, 3.17, 3.21 y 3.23. Con esta regla de mezclado se llevó a cabo el cálculo de propiedades volumétricas de una mezcla binaria Metano-Etano, que se presenta en la siguiente sección.

3.3 CÁLCULO DE PROPIEDADES VOLUMÉTRICAS DE UNA MEZCLA.

En la sección 3.2 se desarrollaron las reglas de mezclado para la ecuación de estado MOBACK, estas son aplicables a mezclas binarias o multicomponentes. La dificultad de aplicar las reglas de mezclado es obtener los parámetros de la mezcla que representen la dependencia de la composición.

Para calcular las propiedades volumétricas de una mezcla, en este caso Metano-Etano, se utiliza la ecuación de estado MOBACK explícita en Z (ecuación 1.29), y se evalúan los parámetros de la mezcla con las reglas de mezclado. Los resultados obtenidos para esta mezcla (fracción molar para metano $x_m = 0.68526$) se presentan en la tabla 3.1 y gráfica 3.1, para una temperatura desde 235 °K a 320 °K .

Se observa en estos resultados que las desviaciones máximas se encuentran a presiones altas, esto se debe a que para Metano los parámetros se calcularon únicamente para la región de saturación y en este caso el rango de temperatura se localiza en la región supercrítica, además para mejorar los resultados es necesario utilizar parámetros de interacción binaria, los cuales en este caso no se utilizaron porque requieren de cálculo iterativo.

TABLA 3.1

Mezcla Metano-Etano.

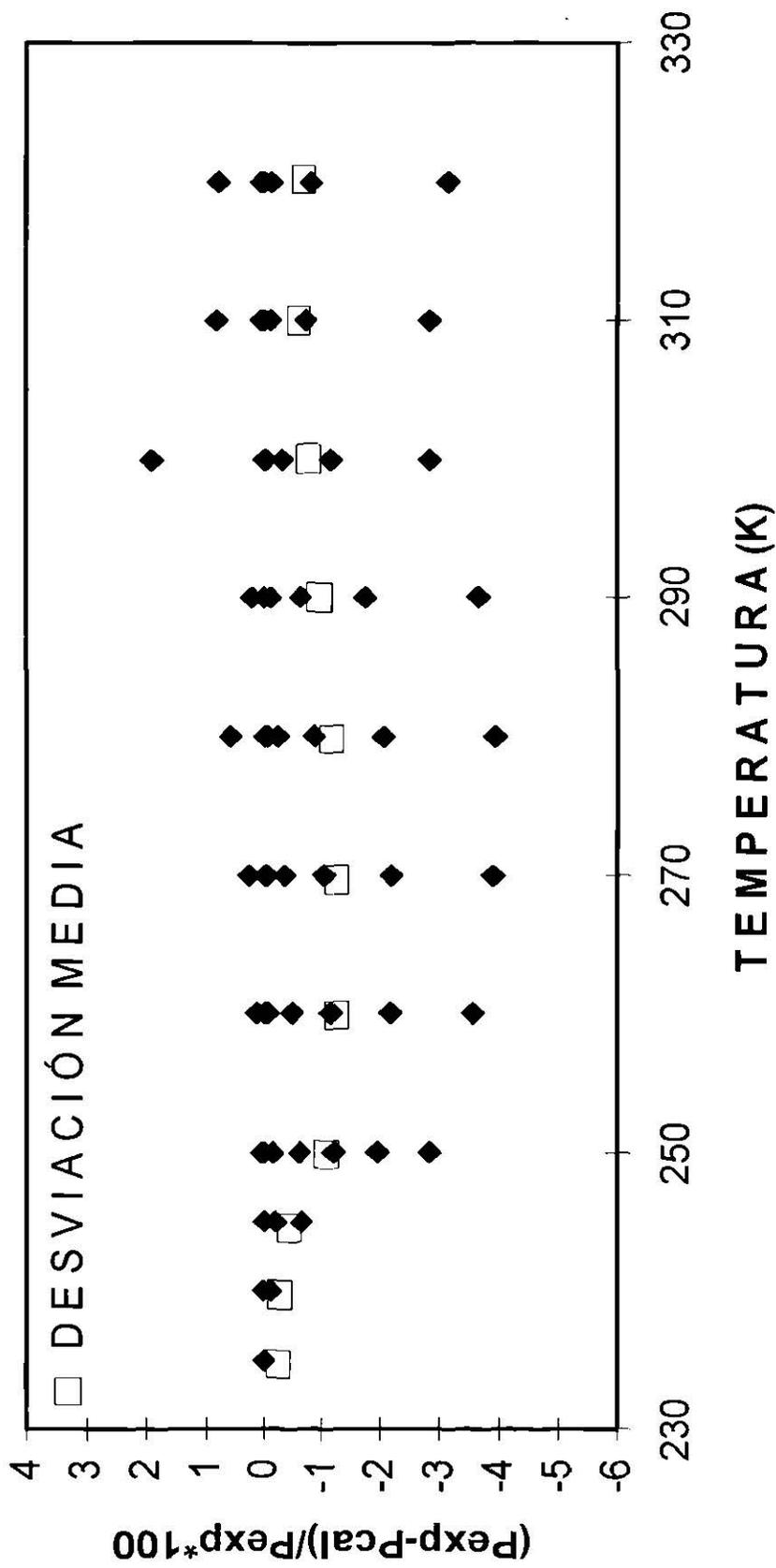
$$\%DES\bar{V} = (P_{exp} - P_{cal}) / P_{exp} * 100$$

TEMP. / K	P_{exp} / bar	P_{cal} / bar	%DES \bar{V} .
235	72.506	72.502	.00495
240	73.971	74.058	-.11713
240	84.486	84.474	.0142
245	69.632	70.096	-.6625
245	73.296	73.450	-.20913
245	77.642	77.643	-.00071
250	63.714	65.582	-2.8479
250	68.13	69.480	-1.9428
250	72.101	72.978	-1.2023
250	75.892	76.363	-.61637
250	80.503	80.625	-.15077
250	86.008	86.010	-.00266
250	93.41	93.409	.00117
250	109.236	109.177	.05417
260	71.682	74.336	-3.56994
260	77.708	79.426	-2.16312
260	83.261	84.243	-1.16564
260	88.699	89.132	-.48583
260	95.308	95.371	-.06623
260	103.191	103.216	-.02386
260	113.538	113.537	.00054
260	134.468	134.294	.12943
270	79.482	82.706	-3.89863
270	87.17	89.114	-2.18155
270	94.408	95.409	-1.04915
270	101.566	101.933	-.36003
270	110.316	110.339	-.02096
270	120.647	120.705	-.04799
270	133.961	133.961	.0001
270	159.934	159.498	.27314
280	87.174	90.746	-3.93678
280	96.541	98.559	-2.04753
280	105.503	106.437	-.8772
280	114.457	114.731	-.23866
280	125.388	125.390	-.0017
280	138.205	138.294	-.06398
280	154.489	154.489	0
280	185.478	184.398	.58577

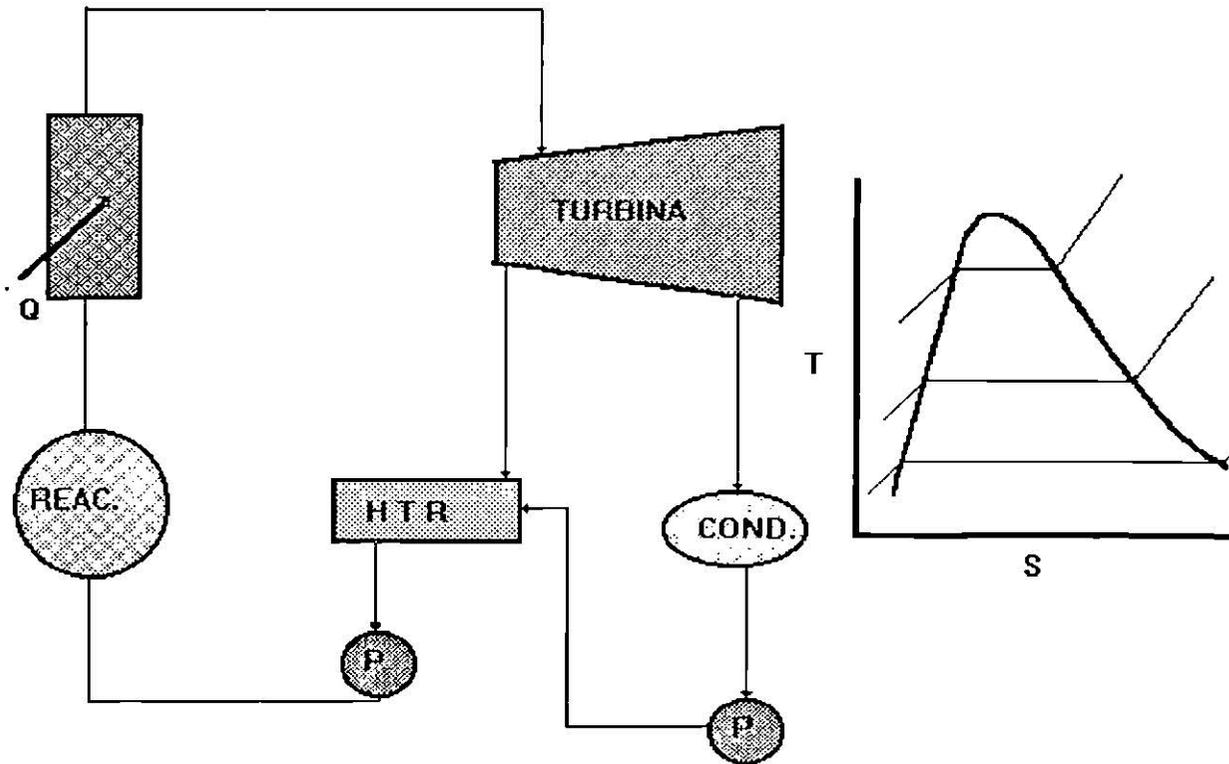
Continuación

290	94.773	98.378	-3.66422
290	105.823	107.704	-1.74685
290	116.551	117.305	-.64289
290	127.308	127.465	-.12279
290	140.466	140.471	-.00387
290	155.795	155.795	.0003
290	175.063	175.063	.00002
290	211.038	210.566	.22397
300	102.298	105.295	-2.84619
300	115.043	116.389	-1.15648
300	127.53	127.930	-.31254
300	140.118	140.147	-.0203
300	155.515	155.559	-.02846
300	173.362	173.362	.00002
300	195.634	195.623	.00569
300	236.576	232.131	1.91494
310	92.493	95.190	-2.83365
310	109.758	110.579	-.74224
310	124.195	124.339	-.11608
310	138.452	138.452	-.00003
310	152.87	152.870	.00003
310	170.524	170.524	.00001
310	190.914	190.814	.05229
310	216.163	214.394	.82524
320	98.137	101.318	-3.13934
320	117.15	118.124	-.82483
320	133.282	133.451	-.12647
320	149.307	149.307	-.00007
320	165.574	165.574	.00004
320	185.489	185.489	.00001
320	208.416	208.301	.05513
320	236.657	234.817	.78377

3,1 MEZCLA METANO-ETANO



CAPITULO IV



PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

4.1 INTRODUCCIÓN

Se requieren métodos confiables para la estimación de propiedades termodinámicas de los fluidos en muchos cálculos de ingeniería química y diseño de procesos o equipos en la industria. Sin embargo, el cálculo de las propiedades termodinámicas con una ecuación de estado puede parecer un problema trivial que solamente necesita algunas definiciones básicas, esto es cierto para algunas ecuaciones relativamente sencillas, pero cuando la complejidad de la ecuación se incrementa, crece también la complejidad de la derivación de las expresiones para las propiedades termodinámicas.

Para la derivación de las propiedades termodinámicas de la ecuación MOBACK adoptamos el procedimiento modular de Mollerup y Michelsen (1992).

4.2 PROPIEDADES RESIDUALES

Un procedimiento general para el cálculo de propiedades termodinámicas de los fluidos está basado en las llamadas *propiedades residuales*, que se definen por las expresiones generales

$$M^r(T, V, n) = M(T, V, n) - M^s(T, V, n) \quad (4.1)$$

donde M representa a cualquier propiedad termodinámica extensiva. Las propiedades residuales M^r , definidas de esta manera proporcionan una medida directa de la contribución a la propiedad real de las fuerzas intermoleculares a esas condiciones.

Pero las propiedades independientes más importantes son T y P , entonces conviene definir otra propiedad residual $M^R(T, P, n)$ que representa la diferencia entre la propiedad del fluido real e ideal a la misma T , P y n .

$$M^R(T, P, n) = M(T, P, n) - M^{si}(T, P, n) \quad (4.2)$$

La relación entre M^r y M^R es la siguiente

$$M^r(T, V, n) = M^R(T, P, n) - [M^{si}(T, V, n) - M^{si}(T, P, n)] \quad (4.3)$$

el término entre paréntesis contiene únicamente propiedades de gas ideal evaluadas a condiciones a las que existe el fluido real (T, V, P, n); que se puede calcular de la siguiente forma:

$$[M^{si}(T, V) - M^{si}(T, P)] = \int_P^{RT/V} \left(\frac{\partial M^{si}}{\partial P} \right)_{T,x} dP = \int_{RT/P}^V \left(\frac{\partial M^{si}}{\partial V} \right)_{T,x} dV \quad (4.4)$$

La combinación de las ecuaciones (4.3) y (4.4) produce el resultado siguiente

$$M^r(T, V, n) = M^R(T, P, n) - \int_P^{RT/V} \left(\frac{\partial M^{si}}{\partial P} \right)_{T,x} dP \quad (4.5)$$

$$M^r(T, V, n) = M^R(T, P, n) - \int_{RT/P}^V \left(\frac{\partial M^{si}}{\partial V} \right)_{T,x} dV$$

ambas ecuaciones son equivalentes.

Existen dos tipos de propiedades; *i*) aquellas en que M^{si} depende únicamente de T y N , y en consecuencia tenemos

$$U^r = U^R \quad H^r = H^R \quad C_v^r = C_v^R \quad C_p^r = C_p^R \quad (4.6)$$

ii) aquellas en que M^{si} depende de T , P y N . La entropía del gas ideal S^{si} y las propiedades relacionadas con ella pertenecen a este grupo.

Analicemos la entropía

$$S^r = S^R - \int_P^{RT/V} \left(\frac{\partial S^{si}}{\partial P} \right)_{T,x} dP \quad (4.7)$$

el efecto de la presión sobre la entropía del gas ideal, Smith y Van Ness (1989):

$$dS^{si} = -RdP/P$$

sustituyendo en (4.7), integrando y desarrollando, obtenemos

$$S^r = S^R - R \ln Z \quad (4.8)$$

para la energía de Helmholtz

$$A^r = A^R - \int_P^{RT/P} \left(\frac{\partial A^{si}}{\partial P} \right)_{T,x} dP \quad (4.9)$$

uno de los planos tangentes de la ecuación fundamental de la energía de Helmholtz es:

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} \quad \text{y para gas ideal} \quad P^{si} = \frac{RT}{V} = - \left(\frac{\partial A^{si}}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$\text{pero} \quad \left(\frac{\partial A^{si}}{\partial P} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial A^{si}}{\partial V} \right)_{T,N} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right) = -P \left(-\frac{RT}{P^2} \right) = \frac{RT}{P}$$

sustituyendo esta ultima expresión en (4.9) e integrando

$$A^r = A^R - RT \ln Z \quad (4.10)$$

para la energía de Gibbs

$$G^r = G^R + RT \ln Z \quad (4.11)$$

Las propiedades termodinámicas $M^R(T, P, n)$, se pueden revisar en el texto de Smith y Van Ness (1989), ahí se indica como evaluarlas a partir de ecuaciones de estado de la forma ZPT es decir explícitas en volumen. Relaciones de este tipo aparecen invariablemente en los textos de termodinámica, pero rara vez se usan, porque Z generalmente se expresa como función de T y V y debe ser diferenciada e integrada con respecto a V . Entonces si la ecuación de estado es de la forma ZVT ó explícita en P , las propiedades residuales a evaluar serán $M^r(T, V, n)$, y las ecuaciones (4.8), (4.10) y (4.11) permiten evaluar $M^R(T, P, n)$.

La entropía residual entonces se obtiene de la siguiente expresión.

$$S^R(T, P, n) = S^r(T, V, n) + nR \ln Z \quad (4.12)$$

si definimos la energía de Helmholtz residual reducida $F = \frac{A^r(T, V, n)}{RT}$
entonces se puede demostrar que :

$$S^r(T, V, n) = -T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,n} - F \quad (4.13)$$

Tomando en cuenta que $P = Z\rho RT$, y $S^r(T, V, n)$ podemos obtener la entalpía residual del procedimiento modular de Mollerup y Michelsen (1992):

$$H^R(T, P, n) = A^r(T, V, n) + TS^r(T, V, n) + PV - nRT \quad (4.14)$$

y la energía de Gibbs.

$$G^R(T, P, n) = A^r(T, V, n) + PV - nRT - nRT \ln Z \quad (4.15)$$

Las ecuaciones (4.12), (4.13), (4.14) y (4.15) son generales y permiten determinar las expresiones para las propiedades termodinámicas mas usadas para cualquier ecuación de estado explicita en P .

4.3 DERIVACION DE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LA ECUACION DE ESTADO MOBACK

Para la ecuación **MOBACK** la expresión de energía libre de Helmholtz residual reducida se escribe:

$$F = \frac{A^r(T, V, n)}{RT} = (\alpha^2 - 1) \ln(1 - \xi) + \frac{(\alpha^2 + 3\alpha)\xi - 3\alpha\xi^2}{(1 - \xi)^2} + \sum \sum D_{nm} \tau^n \xi^m \quad (4.16)$$

y para el factor de compresibilidad:

$$Z = \frac{1 + (3\alpha - 2)\xi + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)\xi^2 - \alpha^2\xi^3}{(1 - \xi)^3} + \sum \sum m D_{nm} \tau^n \xi^m \quad (4.17)$$

Dado que la fracción de empaque ξ y la temperatura reducida τ son función de temperatura

$$\xi = 0.1617 \left(\frac{\rho}{\rho_o} \right) \left[a + (1 - a)(T/T_o)^r \right]^{-1}, \quad \tau = \left(\frac{T}{T_o} \right) (1 + \eta/kT)^{-1}$$

entonces para el desarrollo de las expresiones para las propiedades termodinámicas de la ecuación **MOBACK** se requieren las siguientes derivadas:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n} \quad (4.19a)$$

$$\frac{\partial (\sum D_{nm} \tau^n \xi^m)}{\partial T} \quad (4.19b)$$

$$\frac{\partial \xi^2}{\partial T} \quad (4.19c)$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial T} \quad (4.19d)$$

Evaluando las derivadas obtenemos

$$\frac{\partial \xi}{\partial T} = -0.1617\gamma \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right) \left(\frac{1}{T_0} \right) \left\{ \left[a + (1-a)(T/T_0)^\gamma \right]^{-2} \left[(1-a)(T/T_0)^{\gamma-1} \right] \right\} \quad (4.20)$$

$$\frac{\partial \xi^2}{\partial T} = 0.3234 \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right) \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right) \left[a + (1-a)(T/T_0)^\gamma \right]^{-1} \quad (4.21)$$

$$\frac{\partial \left(\sum \sum D_{nm} \tau^{-n} \xi^m \right)}{\partial T} = \sum \sum D_{nm} \left\{ m \tau^{-n} \xi^{m-1} \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right) \right. \\ \left. \xi^m \left[-n \left((T/T_0) (1 + \eta/kT)^{-1} \right)^{n-1} \left((T/T_0) \left(\eta/kT^2 (1 + \eta/kT)^{-2} \right) + (1/T_0) (1 + \eta/kT)^{-1} \right) \right] \right\} \quad (4.22)$$

Sustituyendo estas derivadas en (4.19) y desarrollando, obtenemos la siguiente expresión:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{v,n} = - \frac{\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right) (\alpha^2 - 1)}{(1 - \xi)} + \frac{\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right) (\alpha^2 + 3\alpha) - \left(\frac{\partial \xi^2}{\partial T} \right) (3\alpha)}{(1 - \xi)^2} \\ + \frac{2 \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right) \xi (\alpha^2 + 3\alpha) - 6 \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right) \alpha \xi^2}{(1 - \xi)^3} + \frac{\partial \left(\sum \sum D_{nm} \tau^{-n} \xi^m \right)}{\partial T} \quad (4.23)$$

Esta ecuación y las expresiones para las propiedades termodinámicas (4.12), (4.13), (4.14) y (4.15) determinan las propiedades termodinámicas con la ecuación MOBACK.

4.4 PROCEDIMIENTO DE CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS.

El procedimiento para determinar con una ecuación de estado una propiedad M a cierta temperatura T y presión P , es el siguiente:

- se establece el estado de referencia de el fluido.

La norma establecida para el estado de referencia es la convención de la Tercera Ley de la Termodinámica. Esto consiste en establecer que a:

$$P = 1 \text{ Pa} \quad T = 0^\circ \text{K}$$

Entalpía de formación, $H_o^\circ = 0$

Entropía de formación, $S_o^\circ = 0$

Con esto se determinan la entalpía y entropía de referencia de gas ideal a 298.15°K y 1.01325 bar. Los valores correspondientes se pueden calcular si se requieren, pero los mejores valores son los reportados en 'Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds', Thermodynamics Research Center, Texas A & M University, College Station TX. (1983).

Entalpía de referencia a 298.15°K, H°

Entropía de referencia a 298.15°K, S°

- se determina la propiedad residual M^R a las condiciones del fluido real.

$$M^R = (M - M^{si})$$

- se determina el cambio de la propiedad de gas ideal de 298.15°K y 1.01325 bar hasta las condiciones del fluido real

$$\Delta M^{si} = (M^{si} - M^\circ)$$

- se determina la propiedad real sumando los términos anteriores

$$M = (M - M^{si}) + (M^{si} - M^\circ) + M^\circ$$

$$M^R \qquad \Delta M^{si}$$

De esta manera se determinan las propiedades termodinámicas con cualquier ecuación de estado. Este el procedimiento que se utilizó para escribir tablas de propiedades termodinámicas que aparecen reportadas en los textos de ingeniería química.

4.5 CÁLCULO DE ENTALPÍA DE VAPORIZACION CON MOBACK.

Ejemplo: (Etano)

Una vez desarrollado un modelo termodinámico es necesario probar su capacidad de estimación de propiedades termodinámicas; esto se hace comparando los valores calculados con datos experimentales.

Las desviaciones en la predicción se evalúan por medio de desviaciones entre los datos experimentales y los valores calculados con el modelo. Se pueden reportar varios tipos de desviaciones:

desviación puntual en porciento $D_i = \left(\frac{M_{exp,i} - M_{calc,i}}{M_{exp,i}} \right) 100$

desviación promedio $\bar{D} = \frac{\sum_i D_i}{N}$

y desviación absoluta promedio $|\bar{D}| = \frac{\sum_i |D_i|}{N}$

Durante este trabajo no dispusimos de datos experimentales de entalpía y entropía, pero si de datos de entalpía de vaporización experimental que se puede estimar de datos saturados PVT experimentales.

El cálculo de la entalpía de vaporización con una ecuación de estado requiere de la estimación de las entalpías de vapor y líquido saturados, y entonces se determina la diferencia $\Delta H^{vap}(\text{calc}) = (H_{VAP} - H_{LIQ}) = (H_{VAP}^R - H_{LIQ}^R)$

Para la obtención del Entalpía de Vaporización, $\Delta H^{vap}(\text{exp})$, se utiliza la ecuación de Clausius-Clapeyron, y se requiere calcular la derivada de presión de vapor con temperatura y los volúmenes de vapor y líquido saturados.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{vap}}{T(V^{gas} - V^{liq})} \quad (4.24)$$

Para calcular la derivada de presión de vapor se utilizo la ecuación de suavización para presión de vapor de Goodwin (1976):

$$\ln(P) = a + b * x + c * u + d * u^2 + e * u^3 + f * u * (1 - u)^2 \quad (4.25)$$

$$x(T) = (1 - T_i / T) / (1 - T_i / T_c) \quad , \quad u(T) = (T - T_i) / (T_c - T_i)$$

donde:

$$\begin{array}{ll} a = -11.3899624306 & d = 5.4284431006 \\ b = 18.8452282876 & e = -1.3623270362 \\ c = -7.6354151345 & f = 0.7692492586 \end{array}$$

$$T_c = \text{tempertura critica} = 305.33^\circ\text{K}$$

$$T_t = \text{tempertua del punto triple} = 90.348^\circ\text{K}$$

cuya derivada con respecto a temperatura es:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right) = \frac{b}{\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)} \left(1 + \frac{T}{T^2}\right) + \frac{c}{T_c - T_i} + \frac{2u d}{(T_c - T_i)} + \frac{3eu^2}{(T_c - T_i)} + f \left[\frac{(1-u)^\varepsilon}{T_c - T_i} - \frac{\varepsilon u(1-u)^{\varepsilon-1}}{T_c - T_i} \right] \quad (4.26)$$

Para calcular los volúmenes de vapor y líquido saturados se utilizaron las ecuaciones de suavización propuestos por Goodwin:

Para el volumen de líquido saturado:

$$x(T) = (T_c - T)/(T_c - T_i)$$

$$y(\rho) = (\rho - \rho_c)/(\rho_i - \rho_c)$$

$$V^{liq} = a + b * x^{1-\varepsilon} + c * x \quad (4.27)$$

donde:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 1/3 & b &= 0.281866182 \\ a &= 0.719684501 & c &= -0.289937306 \end{aligned}$$

Para para volumen de vapor saturado:

$$x(T) = (T_c - T)/(T_c - T_i)$$

$$u(T) = (T_c/T - 1)/(T_c/T_i - 1)$$

$$V^{vap} = A_1 * u + A_2 * x^\varepsilon + \sum_{i=3}^6 A_i * x^{i/3} \quad (4.28)$$

donde: $\varepsilon = 0.35$

$$\begin{aligned} A_1 &= 1.202348669 & A_2 &= 0.110005895 \\ A_3 &= 0.137169205 & A_4 &= -0.980317935 \\ A_5 &= 1.338756298 & A_6 &= -0.807762749 \end{aligned}$$

Aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron:

Obtenemos que:

$$\Delta H^{vap} = T(V^{gas} - V^{liq}) \frac{dP}{dT} \quad (4.29)$$

De esta forma y aplicando directamente (dP/dT) en la ecuación anterior obtenemos el **Calor de Vaporización experimental**.

TABLA DE CALOR DE VAPORIZACIÓN (J/mol) PARA ETANO.

Temp./°K	$\Delta H^{vap}(cal)$	$\Delta H^{vap}(exp)$	%Desv ΔH^{vap}
90.348	8146.99	17820	1.801897
95.000	7856.66	17696	0.899720
100.000	7616.46	17553	0.360231
105.000	7417.70	17402	0.090138
110.000	7240.57	17246	-0.0315
115.000	7073.49	17086	-0.07327
120.000	6910.77	16924	-0.07823
125.000	6749.81	16761	-0.06681
130.000	6589.19	16597	-0.04708
135.000	6428.05	16432	-0.02404
140.000	6265.96	16266	-0.00025
145.000	6102.57	16099	0.02217
150.000	5937.32	15931	0.039655
155.000	5769.98	15761	0.056944
160.000	5600.17	15589	0.071602
165.000	5427.23	15414	0.085757
170.000	5250.58	15237	0.089046
175.000	5069.51	15055	0.096287
180.000	4883.26	14869	0.095812
185.000	4690.98	14677	0.09516
190.000	4492.05	14478	0.09695
195.000	4285.42	14272	0.093942
200.000	4070.39	14058	0.088057
205.000	3845.95	13834	0.086307
210.000	3611.12	13599	0.089045
215.000	3364.84	13353	0.088591
220.000	3106.08	13094	0.092171
225.000	2833.54	12821	0.097713
230.000	2545.96	12533	0.1033
235.000	2241.77	12227	0.120652
240.000	1919.19	11902	0.144221
245.000	1576.23	11556	0.174755
250.000	11210.45	11186	0.21810
260.000	10398.11	10365	0.318423
265.000	9943.174	9905	0.383922
270.000	9447.966	9406	0.44418
275.000	8904.161	8857	0.529651
280.000	8299.277	8249	0.60580
285.000	7614.828	7561	0.706884
290.000	6819.372	6763	0.826645
300.000	4564.808	4487	1.704519
305.000	2253.458	1647	26.91233

Los resultados obtenidos para el calor de vaporización con la ecuación de estado MOBACK presentan una desviación máxima en la región crítica, esto es debido a que se calculó con las propiedades volumétricas estimadas con el criterio Maxwell (capítulo 2), las cuales proporcionaron una desviación mayor en la región crítica, y por lo tanto estos resultados también se dan en esta región. Sin embargo los resultados obtenidos demuestran que son confiables en toda la región subcrítica con excepción del punto crítico.

CONCLUSIONES

La ecuación de estado MOBACK es una ecuación basada en la mecánica estadística y tiene un fuerte fundamento teórico. La predicción de propiedades volumétricas es bastante aceptable sobre todo si se considera que solamente tienen cuatro parámetros.

Lo que se demuestra aquí es que; la determinación de los parámetros de la ecuación de estado con datos experimentales de la región de saturación, son suficientes y necesarios para producir resultados adecuados aún a altas presiones y altas temperaturas en la región supercrítica.

La predicción de propiedades volumétricas de la mezcla Metano-Etano puede mejorar si se determinan los parámetros de interacción binaria ya que representan una corrección a los datos experimentales de la mezcla.

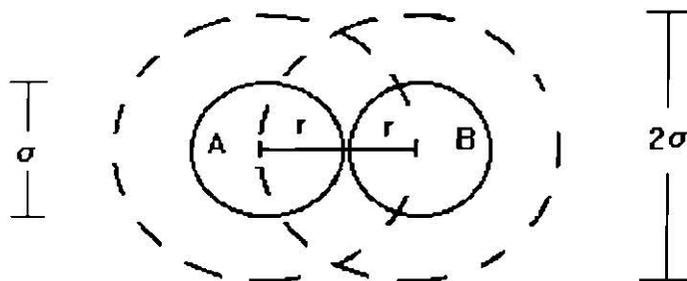
La aplicación de la ecuación MOBACK es confiable para la predicción de propiedades volumétricas en la región subcrítica con excepción de el punto triple. En su aplicación a la mezcla Metano-Etano presenta resultados aceptables aun a alta presión. El cálculo de propiedades termodinámicas se aplicó únicamente al calor de vaporización por falta de datos de entalpías experimentales, los resultados son bastante satisfactorios en la región subcrítica con excepción del punto crítico.

APÉNDICE

El tamaño, la forma y la estructura de las moléculas determina las fuerzas que actúan entre ellas y finalmente su comportamiento macroscópico. Dos tipos de fuerzas actúan simultáneamente entre las moléculas: las fuerzas atractivas que tiende a mantener las moléculas juntas, y las fuerzas repulsivas que impiden que las moléculas se aproximen mas haya de cierta distancia.

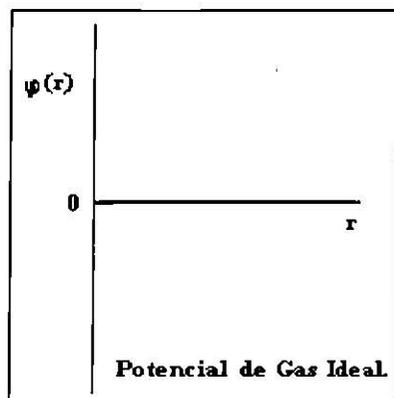
Potenciales Intermoleculares

La forma de la función potencial depende de las propiedades de las moléculas individuales en una interacción por pares de moléculas. Debe hacerse un compromiso entre realismo y tratabilidad del modelo matemático. Consideremos una función potencial arbitraria $\phi(r)$ de un par de moléculas de diámetro σ . A continuación se describen cada una de las *funciones potencial* mas utilizadas.



Potencial de Gas Ideal:

Este es el caso mas simple y trivial que se presenta cuando $\phi(r) = 0$ para cualquier distancia intermolecular " r ", no existe ninguna fuerza de atracción o repulsión entre las moléculas.

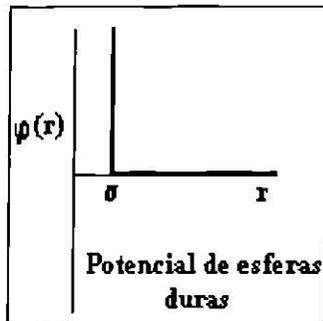


Potencial de Esferas Duras:

Este modelo toma en cuenta el tamaño finito de las moléculas, pero desprecia las fuerzas atractivas. Esta función potencial considera a las moléculas como esferas rígidas de diámetro σ (semejantes a bolas de billar), entre ellas no actúan fuerzas de atracción cuando sus centros están separados por una distancia mayor que σ el diámetro de una esfera dura, pero la fuerza de repulsión se hace infinita cuando la distancia entre los centros es σ ,

Este modelo se usa con frecuencia para extrapolar la función por su simplicidad, es una representación gruesa de las fuerzas repulsivas las cuales pueden llegar a ser infinitamente grandes cuando se presenta el contacto entre las moléculas.

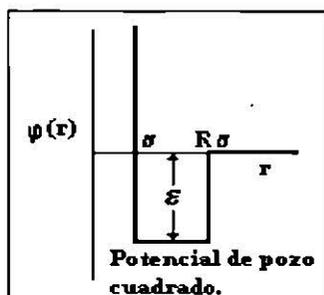
$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \infty & r &\leq \sigma \\ \varphi(r) &= 0 & r &> \sigma \end{aligned}$$



Potencial de Pozo Cuadrado:

Este modelo representa esferas duras de diámetro σ y un centro atractivo de fuerza ε (la profundidad del pozo) y R determina la anchura del pozo en relación al diámetro de la esfera dura. Este modelo tiene tres parámetros ajustables.

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \infty & r &\leq \sigma \\ \varphi(r) &= -\varepsilon & \sigma &\leq r \leq R\sigma \\ \varphi(r) &= 0 & r &> R\sigma \end{aligned}$$

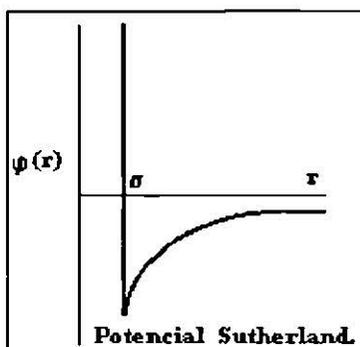


Potencial de Sutherland:

Este potencial representa esferas duras de diámetro σ las cuales se atraen de acuerdo al inverso de la potencia, corrige el modelo de esferas duras y ajusta bien datos experimentales de segundos coeficientes viriales con solo dos parámetros ajustables.

De la teoría de London de las fuerzas de dispersión, la energía potencial de atracción varía inversamente con la potencia sexta de la distancia de separación " r ", es por eso que en algunos libro el termino δ se presenta como $\delta = 6$.

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \infty & r \leq \sigma \\ \varphi(r) &= -Dr^{-\delta} & r > \sigma \end{aligned}$$



Potencial de Lennard-Jones:

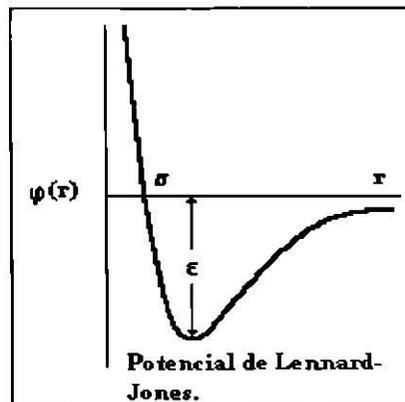
$$\varphi(r) = \frac{D}{r^{12}} - \frac{C}{r^6}$$

El termino D/r^{12} representa la energía repulsiva y $-C/r^6$ la energía atractiva. Este potencial también se puede expresar de la siguiente manera:

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

Donde σ es el valor de r para el cual $\varphi(r)=0$ y ϵ la energía máxima de atracción (depende del potencial del pozo) la cual ocurre a $r = 2^{1/6} \sigma$. El inverso de la potencia a la sexta representa la atracción puntual de la atracción inducción-dipolo-inducción-dipolo y la contribución repulsiva a la función potencial es aproximada por el inverso de la potencial del termino repulsivo. La elección de 12 para el termino repulsivo es fundamental por conveniencia matemática.

Esta función muestra un ajuste simple y una representación real para moléculas esféricas no-polares.



El potencial de Lennard-Jones es probablemente el mejor potencial de dos parámetros para moléculas no polares pequeñas. En este potencial la pared repulsiva no es vertical, tiene una pendiente finita; esto significa que si dos moléculas tienen una energía cinética muy grande, ellas pueden interpenetrarse a separaciones menores al diámetro de colisión σ , esto representa una corrección de esfera blanda.

BIBLIOGRAFÍA

- Abbott, M.M., and Prausnitz, J.M., 1987, Generalized van der Waals theory: A classical perspective, *Fluid Phase Equilibria*, 37:29-62
- Aim, K. and Boublik, T., 1986, Vapor-liquid equilibrium calculations with the BACK equation of state., *Fluid Phase Equilibria* 29:583-591
- Alder, B.J. Young, D.A. and Mark, M.A., 1972, Studies in molecular dynamics. Corrections to the augmented van der Waals theory for the square well fluid., *J. Chem. Phys.*, 56:3013-3029, (1972)
- Andersen, H.C., Weeks, J.D. and Chandler, D., 1971, Relationship between the hard sphere fluid and fluids with realistic repulsive forces., *Phys. Rev. A*, 4:1597-1607
- Barker, J.A. and Henderson, D., 1967a, Perturbation theory and equation of state for fluids: the square-well potential. *J. Chem. Phys.* 47:2856-2861
- Barker, J.A. and Henderson, D., 1967b, Perturbation theory and equation of state for fluids: II. A successful theory of liquids. *J. Chem. Phys.* 47:4714-4721
- Barker, J.A. and Henderson, D., 1968, The Equation of state of simple liquids. *J. Chem. Educ.* 45:(1),2
- Barker, J.A. and Henderson, D., 1972, *Adv. Phys. Chem.* 23:233-244,
- Bender, E., 1970, 'Equations of state exactly representing the phase behaviour of pure substances', In: Proc. Fifth Symp. on Thermophysical Properties, Am. Soc. Mech. Eng., 227-235
- Beret, S. and Prausnitz, J.M., 1975, Perturbed hard chain theory: and equation of state for fluids containing small or large molecules. *AIChE J.* 21:1123
- Barker, J.A. and Henderson, D., 1981, The fluid phases of matter, *Sci. Am.*, 245:130-138
- Boublik, T., 1977, *Fluid Phase Equilibria*, 1:37
- Boublik, T., 1970, Hard sphere equation of state. *J. Chem. Phys.*, 53: 471-472
- Boublik, T., 1987, Simple perturbation method for convex-molecule fluids. *J. Chem. Phys.*, 87: 1751-1756
- Carnahan, N.F., and Starling, K.E., 1969, Equations of state for nonattracting rigid spheres. *J. Chem. Phys.*, 51:635-636
- Carnahan, N.F., and Starling, K.E., 1972, Intermolecular repulsions and the equation of state for fluids. *AIChE J.* 18:1184-1189
- Chen, S.S. and Kreglewski, A., 1977 Applications of the augmented van der Waals theory for fluids. I. Pure fluids. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 81:1048-1052
- Donohue, M.D. and Prausnitz, J.M., 1978 Perturbed hard chain theory for fluids mixtures in natural gas and petroleum technology. *AIChE J.* 24:849
- Fischer, J., (1980), Perturbation theory for the free energy of two-centre Lennard-Jones liquids, *J. Chem. Phys.*, 72, 5371-5377
- Gadalla, N.M. and Marsh, K.N., 1988, Prediction of thermophysical and thermodynamic properties of trichlorofluoromethane and chlorotrifluoromethane in the single- and two-phase region using the BACK equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.* 27:536-540
- Henderson, D., 1974, Perturbation theory for a mixture of hard spheres and square-well molecules. *J. Chem. Phys.* 61:926
- Henderson, D., 1979, Practical calculations of equation of state of fluids and fluid mixtures using perturbation theory and related theories. Advances in Chemistry Series No. 182; Chao, K.C., Robinson, R.L., Eds.; John Wiley, p 1-30
- J, O, Hirschfelder,., C, F, Curtiss., and R, B, Bird., 1967, 'Molecular Theory of Gases and Liquids'
- Kolasinska, G., 1986, Correlation and prediction of VLE and LLE by empirical EOS. *Fluid Phase Equilibria* 27:289-308
- Kreglewski, A, and Chen, S.S., 1978, Applications of the augmented van der Waals theory of fluids. II. Phase equilibria in mixtures. *J. Chim. Phys.* 75:347

- Kreglewski, A, and Chen, S.S., 1979, Advances in Chemistry Series No. 182; Chao, K.C., Robinson, R.L., Eds.; John Wiley, p 197
- Lebowitz, J.L. and Waisman, E.M., 1980, Statistical mechanics of simple fluids: beyond van der Waals, *Physics Today* pp. :24-30
- Lebowitz, J.L., 1974, Exact derivation of the van der Waals equation, , *Physica*, 73:48-60
- Lee, M.J. and Chao, K.C., 1988a, Augmented BACK equation of state for polar fluids. *AIChE J.* 34:825- 833
- Lee, M.J. and Chao, K.C., 1988b, Augmented BACK equation of state. II: Polar fluid mixtures. *AIChE J.*, 34:1777-1780
- Lee, M.J. and Chao, K.C., 1990, Polar pressure of water and simplified augmented BACK equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 58:1-12
- Lee, K.H., Lombardo, M, and Sandler, S.I., 1985, The generalized van der Waals partition function. II. Applications to the square-well fluid, *Fluid Phase Equilibria*, 21:177
- Machát V., and Boublík, T., 1985, Vapour-liquid equilibrium at elevated pressures from the BACK equation of state. I. One-component systems. *Fluid Phase Equilibria*, 21:1-9
- Machát V., and Boublík, T., 1985, Vapour-liquid equilibrium at elevated pressures from the BACK equation of state. II. Binary systems. *Fluid Phase Equilibria*, 21:11-24
- Nezbeda, I., and Aim, K., 1984, Perturbed hard-sphere equations of state of real fluids. II. Effective hard- sphere diameters and residual properties. *Fluid Phase Equilibria*, 17: 1-18
- Peng, C. and Chao, K.C., 1988, Further simplification of the augmented BACK equation of state. *AIChE J.* 37:636-640
- Sandler, S.I., 1985, The generalized van der Waals partition function. I. Basic Theory, *Fluid Phase Equilibria*, 19:233-257
- Sowers, G.M., Sandler, S.I., (1991), Equations of state from generalized perturbation theory. Part I. The hard-core Lennard-Jones fluid. *Fluid Phase Equilibria*, 63:1-25
- Smith-Van Ness, 1989, ' Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química', cuarta edición
- Simmick, J.J.; Lin, H.M.; Chao, K.C., 1979, *Equation of State in Engineering and Research*; Advances in Chemistry Series No. 182; Chao, K.C., Robinson, R.L., Eds.; John Wiley, p 209.
- Van Nhu, N., Iglesias-Silva, G.A., and Kholer, F., 1993, An equation of state for non-polar substances based on the generalized van der Waals model. *Fluid Phase Equilibria*, 91:215-237
- Weeks, J.D., Chandler, D., and Andersen H.C., 1971, Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids, *J. Chem. Phys.*, 54:5237-5247
- Weeks, J.D., Chandler, D., and Andersen H.C., 1971, Perturbation theory of the thermodynamic properties of simple liquids, *J. Chem. Phys.*, 55:5422-5423

