



Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia

ISSN: 0120-6230

revista.ingenieria@udea.edu.co

Universidad de Antioquia

Colombia

Cobas, José; Pardillo, Eladio

Características y aplicaciones de las ecuaciones de estado en la ingeniería química. Avances recientes. Parte 2

Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, núm. 30, diciembre, 2003, pp. 49-60

Universidad de Antioquia

Medellín, Colombia

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=43003005>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Características y aplicaciones de las ecuaciones de estado en la ingeniería química. Avances recientes. Parte 2

José Cobas y Eladio Pardillo***

(Recibido el 21 de mayo de 2002. Aceptado el 16 de enero de 2003)

Resumen

Se hace una revisión de las principales ecuaciones de estado, su aplicación a la ingeniería química de procesos y, fundamentalmente, de las ecuaciones basadas en la teoría química y las que hacen conjunción con los métodos de contribuciones de grupos. Otras ecuaciones de estado, desde su surgimiento hasta la fecha, con especial énfasis en las ecuaciones de estado cúbicas, las del virial y las basadas en simulación molecular se tratan en la primera parte de esta revisión.

----- *Palabras clave:* ecuaciones de estado, métodos de contribución de grupos, ecuaciones de estado basadas en la teoría química.

Characteristics and applications of the equations of state in chemical engineering. Recent advances. Part 2

Abstract

A review dealing with equations of state and its application to process chemical engineering is presented. This section describes equations of state based on chemical theory and combination EOS-Group Contribution Methods. Other equations of state are presented in the first part of this review.

----- *Key words:* equations of state, group contribution methods, chemical theory equations of state.

* Centro de Química Farmacéutica. La Habana, Cuba. jcr@cqf.co.cu.

** eladio@cqf.co.cu.

Introducción

En la primera parte de esta revisión se analizaron las principales ecuaciones de estado desde su surgimiento hasta la fecha, con especial énfasis en las ecuaciones de estado cúbicas, las del virial y las basadas en simulación molecular, así como su aplicación a la ingeniería química de procesos. En esta parte, se analizan las ecuaciones de estado basadas en la teoría química y la conjunción de las ecuaciones de estado con los métodos de contribuciones de grupos.

Ecuaciones de estado basadas en la teoría química

La presencia en una mezcla de especies que se asocian o solvatan es un problema para lograr una adecuada exactitud en las estimaciones de las EOS (Equations of State). Hasta hace poco tiempo, el único método de tratar tales sistemas se basaba en el uso de modelos en coeficientes de actividad. Sin embargo, recientemente se han desarrollado EOS para estas mezclas siguiendo dos tendencias principales. La primera es modificar la forma o los parámetros de las EOS desarrolladas para fluidos no asociativos, para lograr una mejor descripción de fluidos puros asociativos y luego aplicarlas a mezclas usando las reglas de combinación ya descritas en la primera parte de esta revisión. Sin embargo, de esta forma, no puede conocerse a priori los valores de los parámetros de interacción binarios, es decir no existen reglas de combinación teóricas que funcionen correctamente. El segundo método consiste en desarrollar una EOS que incorpore reacción química o asociación de un modo explícito y sea aplicable en amplios intervalos de presión y temperatura con sólo algunos parámetros ajustables.

Cuando se consideran especies químicas bajo reacción, debe distinguirse entre las fracciones molares reales (como resultado de la reacción de asociación) y las aparentes (como si no ocurriera asociación).

El número total de moles reales de un compuesto asociado n_t es:

$$n_t = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = \sum_{j=1} n_j \quad (1)$$

Donde n_1 son los números de moles reales del monómero, n_2 los del dímero, etc. El número aparente de moles de un componente, es decir, el número de moles que debe existir si no hay asociación, viene dado por el siguiente balance de masa:

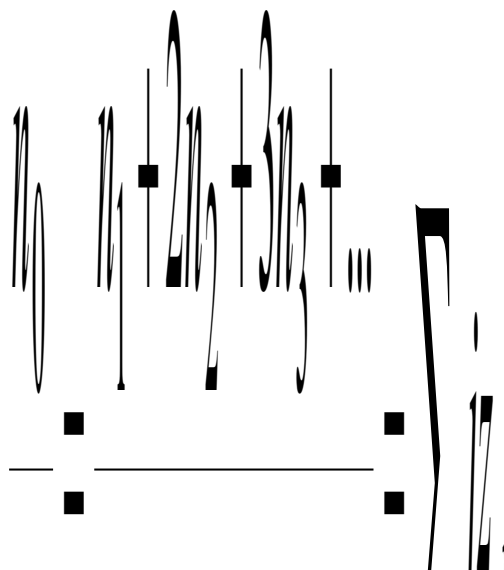
$$n_0 = n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \dots = \sum_{j=1} jn_j \quad (2)$$

También puede expresarse como:

$$\frac{n_0}{n_t} = \frac{n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \sum_{j=1} jz_j \quad (3)$$

La relación n_0/n_t es una función del grado de asociación (por tanto, de la temperatura, la presión y la composición) y z_j es la fracción molar real del componente j .

Heidemann y Prausnitz [1] aplicaron la teoría química a la EOS de Van der Waals:



$$\frac{P \cdot \Phi_j \Phi_1}{\Phi_{j+1}} = \frac{n_i R \cdot T}{n_0 V - b_1} = \alpha z_2 = k \cdot \alpha \cdot z_1^2 z_3 =$$

$$K \cdot \alpha \cdot z_1 z_2 = (K \cdot \alpha \cdot \cdot)^2 z_1^3 z_j = (K \cdot \alpha \cdot \cdot)^{j-1} z_1^j$$

$$\sum_{j=1} (K \cdot \alpha \cdot \cdot)^{j-1} z_1^j = 1 = \frac{z_1}{1 - K \cdot \alpha \cdot z_1} \frac{n_0}{n_t} =$$

$$\sum_{j=1} j \cdot z_1 = \sum_{j=1} j (K \cdot \alpha \cdot \cdot)^{j-1} z_1^j = \frac{z_1}{(1 - K \cdot \alpha \cdot z_1)^2}$$

$$\frac{n_0}{n_t} = \frac{1}{1 - K \cdot \alpha \cdot z_1} = \frac{1}{z_1} \frac{n_t}{n_o} =$$

$$\frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4[K \cdot R \cdot T / (V - b_1)]}}$$

y obtuvieron una EOS de Van der Waals pero que incluye asociación:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b_1} \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4[K \cdot R \cdot T / (V - b_1)]}} - \frac{a_1}{v^2} \quad (4)$$

A partir de esta ecuación se obtiene la EOS de Van der Waals original en el límite de no asociación ($K = 0$). La ecuación puede resolverse sin necesidad de conocer las fracciones molares reales, las que se pueden calcular posteriormente. En esta EOS las constantes a y b solo dependen de las características del monómero, ya que la dependencia con la presión, la temperatura y la densidad está implícitamente contenida en la reacción química. Esta ecuación está limitada a la asociación de un solo compuesto.

Ikonomu y Donohue [2], siguiendo el enfoque Heidemann-Prausnitz, incorporaron en la ecuación de estado de la teoría de la cadena anisotrópica perturbada (PACT) una asociación lineal de uno de los componentes de la mezcla. Este nuevo modelo llamado APACT fue posterior-

mente extendido a la asociación de varios componentes [3]:

$$\frac{P \cdot V}{n_0 R \cdot T} = \frac{n_t}{n_0} + Z^{rep} + Z^{is} + Z^{ani} \quad (5)$$

La ecuación PACT pertenece al grupo de EOS obtenidas de la simulación molecular y es similar a la PHCT antes mencionada. En esta ecuación Z^{rep} es la contribución repulsiva al factor de compresibilidad, Z^{is} y Z^{ani} son las contribuciones isotrópicas y anisotrópicas respectivamente. La cantidad n_t/n_o se calcula como:

$$\frac{n_t}{n_o} = \sum \frac{2x_i}{1 + \sqrt{1 + 4K_i R \cdot T / V_o}} + \sum x_j \quad (6)$$

Donde los subíndices i y j representan las sustancias que se asocian y no se asocian respectivamente, x_i es la fracción molar de la especie i , V_o es el volumen molar calculado despreciando la asociación y K_i es la constante de equilibrio para la asociación del compuesto puro i , dada por:

$$\ln K_i = - \frac{\Delta H_i^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta S_i^0}{R} \quad (7)$$

Los cambios de entalpía y entropía que aparecen en esta ecuación (ΔH_i^0 y ΔS_i^0) se obtienen ajustándolos a las densidades y presiones de vapor de los compuestos puros. El modelo APACT extendido fue probado con mezclas binarias de alcoholes y agua. Para los sistemas con alcoholes de mayor peso molecular que el propanol no se obtuvieron buenos resultados. Los autores atribuyen esto a que para alcoholes de este tipo no ocurre asociación lineal.

Posteriormente Ikonomu y Donohue [4] adicionaron el término atractivo de Lee y Chao [5] a la APACT y desarrollaron las EOS COMPACT. Esta ecuación mostró mejores estimaciones con respecto a APACT para algunos sistemas.

Anderko [6] utilizó el concepto de asociación lineal continua de una manera diferente, adicionando un término químico al factor de compresibilidad.

$$z = Z^{ph} + Z^{ch} - 1 \quad (8)$$

En esta ecuación de estado asociativa (AEOS), Z^{ph} y Z^{ch} son las contribuciones físicas y químicas al factor de compresibilidad. La base para esta ecuación radica en la observación de que el segundo coeficiente virial puede ser separado en contribuciones físicas y químicas [7]. Para la parte física de la AEOS, Anderko utilizó la EOS de Yu *et al.* [8],

$$Z^{ph} = \frac{V}{V-b} - \frac{a(T)V}{R \cdot T[V(V+c)+b(3V+c)]} \quad (9)$$

aunque en principio podría utilizarse cualquier ecuación cúbica. Para la parte química, Anderko consideró asociación lineal continua. También consideró varias opciones de constantes de equilibrio para la reacción de asociación y finalmente adoptó el modelo de Kempter-Macke [9], en el cual se consideran iguales cambios progresivos de entalpía y entropía en cada asociación sucesiva. Este modelo se aplicó a alcoholes, cetonas, fenoles, aminas y sustancias no polares.

$$Z^{ch} = \sum_i \frac{2x_A(i)}{1 + \{1 + 4R \cdot T [\sum_j K_{ij} x_{A(j)}] / V\}^{0.5}} + \sum_j x_{B(k)} \quad (10)$$

Donde x es la fracción molar aparente de un componente y los subíndices A(i) y B(k) representan componentes asociados e inertes respectivamente. La EOS de Anderko necesita 5 parámetros para un compuesto asociado: la entalpía y la entropía estándar de asociación para evaluar K_{ij} , la temperatura crítica, la presión crítica y el factor acéntrico. Todos estos parámetros se ajustan con datos de sustancias puras.

Para el tratamiento de mezclas, Anderko utiliza las reglas convencionales de Van der Waals

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_i a_j ; b = \sum_i x_i b_i ; c = \sum_i x_i c_i \quad (11)$$

con la siguiente regla de combinación:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - \theta_{ij}) \quad (12)$$

Sólo la constante de asociación cruzada, k_{ij} , es tratada como un parámetro ajustable. Anderko y Malanowski [10] plantean que cuando se aplica la AEOS a mezclas con un solo compuesto asociado, el parámetro θ_{ij} (de la regla de combinación) es suficiente para correlacionar el equilibrio de fases con una exactitud similar a la de los modelos de coeficientes de actividad. En el caso de que ocurra asociación cruzada se necesita la constante K_{ij} como un segundo parámetro, y se obtiene también una precisión comparable con la de los modelos de coeficientes de actividad. Utilizando los mismos parámetros también es posible correlacionar equilibrio líquido-vapor, líquido-líquido y sólido-líquido simultáneamente. Además, se puede determinar la dependencia con la temperatura de los parámetros ajustables y extrapolarlos. En algunos casos θ_{ij} sigue una función lineal lo cual es muy conveniente.

Wenzel y Krop [11] obtuvieron la siguiente EOS que también tiene en cuenta asociación lineal.

$$P = \frac{R \cdot T}{V-b} - \frac{a}{V^2 + u \cdot b \cdot V + w \cdot b^2} - \frac{R \cdot T}{\beta_1} (1 - n_r) \quad (13)$$

$$n_r = \frac{2x_A}{1 + [1 + 4(R \cdot T \cdot K \cdot x_A / \beta_2)]^{0.5}} + x_1 \quad (14)$$

Donde x es la fracción molar aparente, el subíndice A se refiere a la sustancia asociada e I a una sustancia inerte. La ecuación 13 se reduce a la de Anderko cuando $\beta_1 = \beta_2 = V$. Para esta ecuación $\beta_2 = V$. Los autores observaron que para $\beta_1 = V - b$ se obtienen buenos resultados en la correlación del VLE. Sin embargo, para mejorar la correlación del LLE en la zona cercana al punto crítico de la disolución, se debe usar una expresión más compleja para β_1 :

$$\beta_1 = v - (f_A x_A b_A + f_i x_i b_i) \quad (15)$$

Resulta interesante resaltar que la ecuación 13 ya no es cúbica, aunque para $V > b$ Wenzel y Krop [11] plantean que existen solo tres soluciones de V a una temperatura y presión dadas. Estos autores [11] limitaron su trabajo a sistemas binarios y compararon sus resultados con los de Anderko [6]. Ellos encontraron que para algunos sistemas su método requiere de dos parámetros ajustables, mientras que el de Anderko [6] sólo utiliza uno, aunque para tales sistemas los valores de T_c y P_c son mucho más cercanos a los medidos que los obtenidos con la AEOS.

No obstante estos resultados, la consideración de asociación lineal continua no siempre ofrece buenos resultados, lo cual se atribuye a la formación de polímeros cíclicos o ramificados, o a la formación de cadenas de tamaño limitado. Por ejemplo, para el fluoruro de hidrógeno, la evidencia experimental muestra que se forman solamente dímeros, hexámeros lineales o cíclicos u octámeros. A pesar de esto, a no ser que se disponga de datos espectroscópicos u otros datos moleculares, no puede conocerse a priori el grado de asociación y por tanto es necesario asumir asociación lineal continua.

Las EOS a partir de la teoría química no han tenido mucho desarrollo en la última década. Esto se debe a la necesidad de estudios de la estructura de las disoluciones para poder obtener un modelo realista de asociación. Por otro lado, dadas las diferencias que existen entre los distintos tipos de mezclas, no ha sido posible hasta la fecha encontrar la existencia de un modelo realista de asociación de uso general. Además, los trabajos con las EOS a partir de la simulación molecular se han orientado hacia la descripción de sistemas que contienen polímeros y sustancias asociadas, los cuales no son bien descritos con las EOS cúbicas, por lo que las EOS a partir de la teoría química han sido desplazadas.

Ecuaciones basadas en métodos de contribuciones de grupos

Los métodos de contribuciones de grupos suponen que una propiedad física depende de la suma

de las contribuciones hechas por los grupos estructurales. De esta manera, es posible estimar propiedades de un gran número de compuestos sobre la base única de un número reducido de parámetros [12]. Resulta lógico pensar en EOS basadas en métodos de contribuciones de grupos, ya que podría combinarse la capacidad de predicción de las EOS en un amplio intervalo de presiones y temperaturas junto con la generalidad de los métodos de GC (contribuciones de grupos) aplicables a muchas sustancias, utilizando datos de algunas pocas para el ajuste de sus parámetros.

Existen varias formas de combinar las EOS y los GC. La más sencilla consiste en la estimación del factor acéntrico, la temperatura crítica y la presión crítica usando las EOS de Peng-Robinson o de Soave-Riedlich-Kwong [9].

Otra forma posible es obtener datos pseudoexperimentales con un modelo de coeficientes de actividad basado en GC como el UNIFAC, el ASOG u otro y ajustar con tales datos los valores de los parámetros de interacción cruzada de las reglas de mezclado de van der Waals para una EOS determinada. Posteriormente, estos parámetros pueden utilizarse en cálculos a temperaturas y presiones diferentes a las de los datos pseudoexperimentales (suponiendo que son independientes de la temperatura y la presión) [13].

También se pueden desarrollar EOS basadas exclusivamente en métodos GC, considerando una colección de grupos funcionales en lugar de moléculas. Las EOS que utilizan parámetros relacionados con la energía, el área superficial o los grados de libertad para moléculas como datos de entrada, son muy adecuadas para usarse en la forma de un enfoque de contribuciones de grupos. Una buena representación de ecuaciones de este tipo son las EOS a partir de la simulación molecular. Georgeton y Teja [14] usaron la teoría de la cadena rígida perturbada simplificada de Kim *et al.* [15] con una tabla de contribuciones para los parámetros de fluidos puros, tomando en cuenta grupos simples hidrocarbonados. También tomaron en cuenta una matriz

de parámetros de interacción binarios grupo-grupo en lugar de molécula-molécula. De esta forma, obtuvieron una ecuación de estado completamente predictiva para mezclas de sustancias relativamente simples.

Sin embargo, la combinación EOS-GC más exitosa ha sido el uso de reglas de mezclado para EOS cúbicas basadas en GC. Estas EOS-GC surgieron debido fundamentalmente a que las clásicas y muy usadas reglas de mezclado de Van der Waals no ofrecen buenos resultados para disoluciones altamente no ideales. Este hecho no sólo se basa en la práctica experimental, sino que tiene también su fundamento teórico, pues si se calcula la energía de Gibbs en exceso en función de las diferencias entre los logaritmos de las fugacidades de la mezcla y los compuestos puros, se obtienen, para las reglas de mezclado de Van der Waals expresiones similares a las obtenidas con la teoría de las disoluciones regulares [9]. Por otro lado, las reglas de mezclado basadas en la teoría de las composiciones locales (aunque mucho mejores debido al uso de varios parámetros de interacción cruzada) tampoco ofrecen resultados satisfactorios para todas las mezclas altamente no ideales. Además, en todos estos casos, resulta necesario conocer datos de equilibrio líquido-vapor del sistema por tratar, para poder estimar los parámetros de interacción cruzada.

Los primeros en combinar una EOS con un modelo G^E para representar disoluciones altamente no ideales fueron Huron y Vidal [16]. Estos autores aplicaron las siguientes ecuaciones generales de la termodinámica.

$$G^E = R \cdot T (\ln \phi - \sum x_i \ln \phi_i) \quad (16)$$

$$\ln \phi = \ln \left[\frac{f(T, P)}{P} \right] \quad (17)$$

$$G^E = A^E + P \cdot V^E \quad (18)$$

Donde ϕ es la fugacidad. Adicionalmente, consideraron a G^E independiente de la presión y evaluaron la ecuación de Redlich-Kwong a presión infinita. Bajo estas consideraciones: $V = b$. Por otro lado, la constante b puede calcularse como: $b = \sum x_i b_i$. Combinando todas estas ecuaciones adecuadamente se obtiene la siguiente regla que incluye la energía de Gibbs en exceso:

$$\frac{a}{b} = \sum \frac{x_i a_i}{b_i} - \frac{G_\infty^E}{\ln 2} \quad (19)$$

El objetivo de todos los desarrollos recientes de las reglas de mezclado usando G^E es combinar un modelo exitoso para G^E o de contribuciones de grupos con ecuaciones de estado capaces de describir el equilibrio líquido-vapor a altas presiones y temperaturas, incluyendo a los compuestos supercríticos. La regla anterior se ha combinado con los modelos de Wilson o NRTL y ha resultado muy satisfactoria en la descripción de algunos sistemas altamente no ideales. No obstante, la regla de mezclado de Huron-Vidal [16] tiene un conjunto de dificultades teóricas y computacionales. Por ejemplo, no es adecuada al describir mezclas de hidrocarburos no polares. Tradicionalmente estos sistemas han sido bien representados con las EOS cúbicas y la regla de mezclado de Van der Waals. Esto se convierte realmente en un problema cuando una mezcla multicomponente contiene componentes polares y apolares, ya que todas las especies tienen que representarse con la misma regla. Otra característica de la regla de Huron-Vidal es que no satisface la dependencia con el cuadrado de la composición que plantea la teoría del virial. Por otro lado, aunque tal enfoque permite el uso de modelos G^E , los parámetros no son iguales a los obtenidos cuando se correlacionan los datos directamente con un modelo de coeficiente de actividad. Por tanto, no es posible utilizar las tablas de parámetros (por ejemplo, las DECHEMA Data Series) de modelos G^E a baja presión.

Tochigi *et al.* [17] aplicaron la regla de Huron-Vidal con la EOS de Soave-Redlich-Kwong y los modelos G^E ASOG y UNIFAC. Tochigi *et*

al. [17] crearon una nueva tabla de grupos y ajustaron los nuevos parámetros de interacción usando 524 conjuntos de datos de equilibrio líquido-vapor binarios. Una vez ajustados los nuevos parámetros, evaluaron la predicción de noventa sistemas binarios y diecinueve ternarios que contenían alcoholes, agua, cetonas, hidrocarburos lineales, hidrógeno, nitrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios para ambos métodos de contribuciones de grupos. Pandit y Singh [18] previamente habían realizado un estudio similar pero utilizando menos datos y aplicando solamente ASOG.

Varios autores han orientado sus esfuerzos al mejoramiento de la regla de Huron-Vidal [19, 20, 21, 22, 23]. Un trabajo exitoso ha sido el modelo Huron-Vidal modificado de segundo orden (MHV2), con el cual es posible el uso de las tablas de parámetros de modelos de coeficientes de actividad, y en caso de que no existan datos disponibles, puede usarse UNIFAC [24]. Los autores proponen los siguientes parámetros:

$$\alpha = \frac{a}{b \cdot R \cdot T}; u = \frac{V}{b} \quad (20)$$

A partir de estas definiciones se puede reescribir la ecuación de Soave-Riedlich-Kwong y plantear:

$$\frac{P \cdot b}{R \cdot T} = \frac{1}{u-1} - \frac{\alpha}{u(u+1)} \quad (21)$$

$$\ln \frac{f}{R \cdot T} = \frac{P \cdot u \cdot b}{R \cdot T} - \ln b - 1 - \ln(u-1) - \alpha \ln \frac{u+1}{u} \quad (22)$$

Si, además de ello, se toma $P = 0$ en las ecuaciones (21) y (22) se obtiene el siguiente resultado

$$\frac{1}{u-1} - \frac{\alpha}{u(u+1)} = 0 \quad (23)$$

$$\ln \frac{f_0}{R \cdot T} + \ln b = -1 - \ln(u-1) - \alpha \ln \frac{u+1}{u} \quad (24)$$

$$u^{10} = \frac{1}{2} \left[(\alpha - 1) - \sqrt{\alpha^2 - 6\alpha + 1} \right] \quad (25)$$

$$\ln \frac{f_0}{R \cdot T} + \ln b = -1 - \ln(u^{10}-1) - \alpha \ln \frac{u^{10}+1}{u^{10}} = q(\alpha) \quad (26)$$

$$\ln \frac{f_{i0}}{R \cdot T} + \ln b_i = -1 - \ln(u_i^{10}-1) - \alpha_i \ln \frac{u_i^{10}+1}{u_i^{10}} = q(\alpha_i) \quad (27)$$

La energía de Gibbs en exceso se puede determinar, a partir de las fugacidades, de la siguiente manera:

$$\frac{G^E}{R \cdot T} = \ln \frac{f_0}{R \cdot T} - \sum_i x_i \cdot \ln \frac{f_{i0}}{R \cdot T} \quad (28)$$

Sustituyendo las fugacidades que se obtienen a partir de la EOS en la ecuación anterior y reordenando se obtiene una regla de mezclado implícita para α .

$$q(\alpha) = \frac{G^E}{R \cdot T} + \sum_i x_i \cdot q(\alpha_i) + \sum_i x_i \cdot \ln \frac{b}{b_i} \quad (29)$$

Michelsen [22] plantea que $q(\alpha)$ es casi una función lineal de α en el rango de interés, por tanto, es suficiente una aproximación de segundo orden para representar a $q(\alpha)$. En el modelo MHV2, $q(\alpha)$ se reemplaza por la siguiente aproximación:

$$q(\alpha) \approx q_0 + q_1\alpha + q_2\alpha^2 \quad (30)$$

Con lo que se obtiene la siguiente regla de mezclado para a:

$$q_1 \left(\alpha - \sum_i x_i \cdot \alpha_i \right) + q_2 \left(\alpha^2 - \sum_i x_i \cdot \alpha_i^2 \right) = \frac{G^E}{R \cdot T} + \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i} \quad (31)$$

La raíz positiva de α en esta ecuación se utiliza para todas las temperaturas. El modelo MHV2 reproduce la información a baja presión dada por los modelos G^E . Para la EOS de Soave-Redlich-Kwong: $q_1 = -0,47832$ y $q_2 = -0,00469$. Estas constantes se ajustaron en el intervalo $10 < \alpha < 13$, la ecuación 30 es extrapolable a regiones donde no existe fase líquida ($\alpha < 3 + 2\sqrt{2}$) usando los mismos parámetros. De esta manera, puede utilizarse los datos obtenidos a bajas presiones para predecir el equilibrio a altas presiones. También se utiliza una aproximación lineal de la función $q(\alpha)$ [22], conocida como la regla MHV1.

Un modelo más reciente que también combina EOS con GC es la ecuación Predictive Soave-Riedlich-Kwong PSRK [25] y sus desarrollos posteriores [26, 27, 28, 29]. Esta ecuación combina el modelo UNIFAC en la versión de Hansen *et al.* [30] con la EOS Soave-Riedlich-Kwong. Las estimaciones del equilibrio líquido-vapor con PSRK fueron comparadas [26] con las estimaciones realizadas mediante MHV2 y la GCEOS de Skjold-Jorgensen [9] con ventajas para PSRK. La regla de mezclado PSRK puede ser usada, también, para introducir otros modelos de G^E en la ecuación de Soave-Riedlich-Kwong. No desarrollamos el modelo PSRK ni la GCEOS de Skjold-Jorgensen [9] en esta revisión por falta de espacio.

Una de las dificultades de los “enfoques a presión cero” es que aparece el volumen en la ecuación de la regla. Si la temperatura es muy alta, no se pueden calcular los volúmenes líquidos de todos los componentes y se necesitan procedimientos empíricos de extrapolación [21].

Wong y Sandler [31] desarrollaron una regla de mezclado que reproduce el comportamiento esperado de las EOS cúbicas a bajas y altas presiones, que es regla independiente de la densidad. Esta regla utiliza la información de modelos G^E a bajas presiones y puede extrapolarse a otros valores de alta presión y temperatura. Esta regla de mezclado parte de las ecuaciones de combinación del virial, las cuales se sustentan en la termodinámica estadística. Los autores establecen una analogía entre la ecuación del virial y las EOS cúbicas, es decir, desarrollando una serie de Taylor para una ecuación cúbica general obtienen una relación entre las constantes a y b y el segundo coeficiente virial.

$$B(x_i, T) = \sum \sum x_i x_j B_{ij}(T) = \sum \sum x_i x_j \left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{R \cdot T} \right) = b - \frac{a}{R \cdot T} \quad (32)$$

Los autores utilizan la ecuación anterior como una restricción en conjunto con la siguiente regla de combinación:

$$b_{ij} - \frac{a_{ij}}{R \cdot T} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{b_{ij} - a_{ij}}{R \cdot T} \right) + b_{ij} - \frac{a_{ij}}{R \cdot T} \right] (1 - k_{ij}) \quad (33)$$

Dado que a bajas presiones la energía libre de Gibbs en exceso resulta casi igual a la energía libre de Helmholtz en exceso, es posible igualar los valores de un modelo A^E basado en una EOS cúbica con los valores de un modelo G^E basado en coeficientes de actividad.

Tomando en cuenta todas las consideraciones anteriores, los autores llegaron a la siguiente regla de mezclado:

$$\frac{a_m}{R \cdot T} = Q \frac{D}{1-D}; b_m = \frac{Q}{1-D}; Q = \sum \sum x_i x_j \left(b - \frac{a}{R \cdot T} \right)_{ij}; D = \sum x_i \frac{a_i}{b_i R \cdot T} + \frac{G^E}{\sigma \cdot R \cdot T} \quad (34)$$

Donde σ es una constante que depende de la ecuación de estado.

En este mismo artículo los autores probaron la regla con la versión de Stryjek y Vera [32] de la EOS de Peng-Robinson, y varios coeficientes de actividad, y obtuvieron buenas correlaciones de equilibrio líquido-vapor, líquido-líquido y líquido-líquido-vapor, comparables con los resultados obtenidos cuando se usan los modelos de coeficientes de actividad directamente. En otro artículo [33] utilizaron los parámetros de la ecuación de Van Laar reportados en la DECHEMA Data Series, lográndose predecir adecuadamente el VLE de la mezcla etanol-agua hasta una presión de 200 bar. Sandler y Lee [9] lograron buenas predicciones del equilibrio líquido-vapor del sistema n-pentano-etanol a baja y alta presión utilizando UNIFAC.

Bokouvalas *et al.* [34] propusieron una nueva regla de mezclado (LCVM), que es una combinación lineal de las reglas de Vidal y Michelsen (HV y MHV2).

$$\alpha = \lambda \cdot \alpha_v + (1 - \lambda) \alpha_m \quad (35)$$

Donde α_v y α_m son las expresiones dadas por Vidal y Michelsen respectivamente. Las contribuciones relativas de cada una vienen dadas por el factor de ponderación λ . En este trabajo, se utilizó un valor de $\lambda = 0,36$. Los cálculos se realizaron para sistemas formados por gases y alcanos, utilizando la EOS de Soave-Riedlich-Kwong y el modelo UNIFAC. Dado que para mezclas en que los componentes son muy diferentes en tamaño (sistemas asimétricos) Huron-Vidal predice valores por debajo de los reales y MHV2 por encima, el uso de la regla de mezclado LCVM ofrece resultados satisfactorios, aunque, infortunadamente, λ depende de la naturaleza de los componentes.

Zhong y Masuoka [35] propusieron dos nuevas reglas para la descripción de sistemas asimétricos,

como es el caso de mezclas de gases y alcanos. La primera de éstas, llamada MR1, incorpora un coeficiente f ajustable en el término G^E de la regla MHV1. La segunda, denominada MR2 considera una regla lineal para a/b y incorpora el modelo G^E en la regla para b , lo contrario a las reglas desarrolladas hasta ese momento.

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i}; \quad b = \exp \left(\sum_i x_i \ln b_i - \frac{G^E}{R \cdot T} \right) \quad (36)$$

Las nuevas reglas fueron probadas en sistemas CO₂/alcanos, C₂H₆/alcanos y CH₄/alcanos [35], y se obtuvieron mejores resultados que con el uso de MHV1 y LCVM, utilizando la conocida pareja Soave-Riedlich-Kwong con UNIFAC. En otro artículo [36] las reglas fueron extendidas a otros gases (C₂H₄, CO y H₂).

Los mismos autores [37], en otro artículo, propusieron una modificación de la regla de Wong y Sandler (que no incorpora la energía libre de Gibbs en exceso y utiliza un sólo parámetro ajustable), con el objeto de aplicarla a polímeros. Estos autores utilizaron diez sistemas que contenían polímeros de interés industrial (poliisobutileno, poliestireno y polióxido de propileno) en un intervalo de temperatura de 298 a 353 K y presiones por debajo de la atmosférica. Los resultados obtenidos con esta regla fueron comparables con los de la regla de Wong y Sandler. No obstante, resultaría necesario un análisis más amplio incluyendo presiones mayores y más sistemas antes de poder coincidir con estos autores en las ventajas de tal regla.

Zhong y Masuoka [38] desarrollaron una regla de mezclado para la EOS de Carnahan-Starling-Riedlich-Kwong. Ellos, al igual que en los trabajos precedentes, partieron de las ecuaciones 16 y 18. Introduciendo la ecuación de estado en la ecuación 66 a partir de la relación 17 llegaron a la siguiente ecuación:

$$\frac{A^E}{R \cdot T} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} - \sum_i x_i \frac{4\eta_i - 3\eta_i^2}{(1-\eta_i)^2} + \frac{a}{R \cdot T \cdot b} \ln\left(\frac{v}{v+b}\right) + \sum_i x_i \frac{a_i}{R \cdot T \cdot b_i} \ln\left(\frac{v_i}{v_i+b}\right) - \sum_i x_i \ln \frac{v}{v_i} \quad (37)$$

A partir de la consideración teórica de un retículo empacado de esferas rígidas, la que se corresponde a la máxima densidad alcanzable, el valor máximo es 0,7405. Sustituyendo este valor en la ecuación 37 obtenemos la expresión de A^E :

$$\frac{A^E}{R \cdot T} = -1.377 \left(\frac{a}{R \cdot T \cdot b} - \sum_i x_i \frac{a_i}{R \cdot T \cdot b_i} \right) - \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i} \quad (38)$$

Reajustando la ecuación y suponiendo que $G^E = A^E$ se obtiene:

$$\frac{a}{R \cdot T \cdot b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{R \cdot T \cdot b_i} - \frac{1}{1.377} \left(\frac{A^E}{R \cdot T} + \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i} \right) \quad (39)$$

Basándose en que el modelo UNIFAC, que se utiliza conjuntamente con la regla, ya posee un término combinatorial del tipo Flory-Huggins los autores simplificaron la ecuación:

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{A^E}{1.377} \quad (40)$$

La ecuación anterior, en conjunto con la siguiente expresión, constituye la regla de mezclado.

$$b = \sum x_i b_i \quad (41)$$

Esta regla fue probada en la estimación de la solubilidad de naftaleno, antraceno, fenantreno, 2,3-dimetil naftaleno y 2,6-dimetil naftaleno en CO₂ supercrítico. Los resultados obtenidos fueron similares a los de la regla de Van der Waals; sin embargo, la regla propuesta tiene un carácter predictivo.

Zhong y Masuoka [39] también propusieron una modificación de MHV1 orientada a estimar entalpías en exceso de sistemas binarios a baja y alta presión. En esta modificación, se adiciona un coeficiente al término logarítmico, el cual se ajusta igualando la entalpía calculada por esta regla, con la calculada por un modelo G^E a presión atmosférica e igual concentración de ambos componentes. En el análisis de resultados, se usaron 23 sistemas a baja presión, donde los mejores modelos fueron UNIFAC Modificado (Lyngby) y la modificación propuesta; sin embargo, los resultados no fueron buenos para MHV1. En el caso de la predicción a alta presión la nueva modificación ofrece mejores resultados que MHV1.

Saghafi y Moshfeghian [40] probaron el funcionamiento de MHV1, MHV2 y LCVM, usando Soave-Riedlich-Kwong y los modelos UNIQUAC y UNIFAC para diecinueve sistemas binarios que contenían etano y seis sistemas multicomponentes. Los resultados de la regresión para los binarios, fueron satisfactorios para todas las reglas. La predicción de los multicomponentes resultó mejor para MHV1, aunque para el resto, los errores fueron aceptables.

Conclusiones

Se hace una revisión de las principales ecuaciones de estado, su aplicación a la ingeniería química de procesos y, fundamentalmente, de las ecuaciones basadas en la teoría química y las que hacen conjunción con los métodos de contribuciones de grupos. Otras ecuaciones de estado, desde su surgimiento hasta la fecha, con

especial énfasis en las ecuaciones de estado cúbicas, las del virial y las basadas en simulación molecular se tratan en la primera parte de esta revisión. Las ecuaciones cúbicas son las más utilizadas dada la precisión que ofrecen en los resultados y la facilidad del cálculo con ellas. En el caso de que la ecuación no deba ser resuelta muchas veces, se prefieren las ecuaciones del virial (en especial la Benedict-Webb-Rubin) ya que son más exactas, aunque requieren de más recursos de cómputo. Las ecuaciones basadas en simulación molecular no encuentran mucho uso en la industria, a pesar de que se han reportado algunas aplicaciones de ellas. Esto se debe a la complejidad matemática que presentan dichas ecuaciones. Sin embargo se observa en los últimos tiempos gran auge en su estudio, por lo que se supone que con el desarrollo de medios de cómputo más potentes y ecuaciones de este tipo más generales se amplíe su uso. Las ecuaciones a partir de la teoría química aunque ofrecen buenos resultados, requieren de un estudio de la estructura de la disolución, lo que encarece su uso y las hace muy específicas. Por otro lado, los métodos de contribución de grupos han sido utilizados para extender la capacidad de predicción de las ecuaciones de estado en otros sistemas. Es posible utilizar tales métodos para estimar parámetros moleculares necesarios para las correlaciones generalizadas de las ecuaciones. También se han desarrollado ecuaciones de estado orientadas a grupos en vez de a moléculas. Sin embargo, los mejores resultados se encuentran en la extensión de las ecuaciones cúbicas a sistemas altamente no ideales con el uso de reglas de mezclado basadas en modelos de energía libre de Gibbs en exceso.

Referencias

1. Heidemann, R. A. y J. M. Prausnitz. "A Van der Waals type equation of state for fluids with associating molecules". En: *Proceedings from the National Academy of Science*. Vol. 73. No. 1. 1976. pp. 1.773-1.776.
2. Ikonomu, G. D. y M. D. Donohue. "Thermodynamics of hydrogen bonded molecules: The associated perturbed anisotropic chain theory". En: *AIChE Journal*. Vol. 32. No. 1. 1986. pp. 716-1.724.
3. Ikonomu, G. D. y M. D. Donohue. "Extension of the associated perturbed anisotropic chain theory to mixtures with more than one associating component". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 39. No. 1. 1987. pp. 129-159.
4. Ikonomu, G. D. y M. D. Donohue. "Compact: A simple equation of state for associated molecules". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 33. No. 1. 1988. pp. 61-90.
5. Lee, M. J. y K. C. Chao. "Augmented BACK equation of state for polar fluids". En: *AIChE Journal*. Vol. 34. No. 1. 1988. pp. 825-833.
6. Anderko, A. "A simple equation of state incorporating association". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 45. No. 1. 1989. pp. 39-67.
7. Lambert, J. D. "Association in polar vapors and binary vapor mixtures". En: *Discussion from Faraday Society*. Vol. 15. No. 1. 1983. pp. 226-232.
8. Yu, J. M. *et al.* "A three parameter cubic equation of state for asymmetric mixture density calculations". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 34. 1987. pp. 1-19.
9. Sandler, S. I. y B. I. Lee. "Equations of State". En: *Model for Thermodynamics and Phase Equilibria Calculations*. Nueva York. Marcel Dekker Inc. 1994.
10. Anderko, A. y S. Malanowski. "Calculation of solid-liquid, liquid-liquid and vapor-liquid equilibria by means of an equation of state incorporating association". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 48. No. 1. 1989. pp. 223-241.
11. Wenzel, H. y E. Krop. "Phase equilibrium by equation of state: A short-cut method allowing for association". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 59. No. 1. 1990. pp. 147-169.
12. Marrero, J. y E. Pardillo. "Estimation of pure compounds properties using group-interaction contributions". En: *AIChE Journal*. Vol. 45. No. 1. 1999. pp. 615-622.
13. Schwartzentruber, J. y H. Renon. "Extension of UNIFAC to high pressures and temperatures by use of a cubic equation of state". En: *Industrial Engineering and Chemistry Research*. Vol. 28. 1989. pp. 1.049-1.055.
14. Georgeton, G. H. y A. S. Teja. "A simple group contribution equation of state for fluid mixtures". En: *Chemical Engineering Science*. Vol. 30. 1989. pp. 1.589-1.595.
15. Kim, C. H. *et al.* "Local composition model for chain-like molecules: A new simplified version of the perturbed chain theory". En: *AIChE Journal*. Vol. 32. No. 1. 1986. pp. 1.726-1.734.
16. Huron, M. J. y J. Vidal. "New mixing rules in simple equation of state for representing vapor-liquid equilibria

- of strongly non-ideal mixtures". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 3. No. 1. 1979. pp. 255-271.
17. Tochigi, K. *et al.* "Prediction of high-pressure vapor-liquid equilibria using the Soave-Redlich-Kwong group contribution method". En: *Industrial Engineering and Chemistry Research*. Vol. 29. 1990. pp. 2.142-2.149.
 18. Pandit, A. y R. P. Singh. "Vapor-liquid equilibria calculations for polar mixtures with mixing rule using ASOG group contribution method". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 33. No. 1. 1987. pp. 1-12.
 19. Mollerup, J. "A note on the derivation of mixing rules from excess Gibbs free energy models". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 25. No. 1. 1986. pp. 323-327.
 20. Gupte, P. A. *et al.* "A new group contribution equation of state for vapor-liquid equilibria". En: *Industrial Chemical Engineering Fundamentals*. Vol. 25. No. 1. 1986. pp. 636-645.
 21. Michelsen, M. L. "A method for incorporating excess Gibbs free energy models in equations of state". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 60. No. 1. 1990. pp. 47-58.
 22. Michelsen, M. L. "A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 60. No. 1. 1990. pp. 213-219.
 23. Heideman, R. A. y S. L. Kokal. "Combining excess Gibbs free energy models and equations of state". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 56. No. 1. 1990. pp. 17-37.
 24. Fredenslund, A. y J. M. Sorensen. "Group Contribution Estimation Methods" En: *Model for Thermodynamics and Phase Equilibria Calculations*. Nueva York. Marcel Dekker Inc. 1994.
 25. Holderbaum, T. y J. Gmehling. "A group contribution equation of state based on UNIFAC". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 70. No. 1. 1991. pp. 251-265.
 26. Fischer, K. y J. Gmehling. "Further development, status and results of the PSRK method for the prediction of vapor-liquid equilibria and gas solubilities". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 121. No. 1. 1996. pp. 185-206.
 27. Gmehling, J. *et al.* "Further development of the PSRK model for the prediction of gas solubilities and vapor-liquid equilibria at low and high pressures I". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 141. No. 1. 1997. pp. 113-127.
 28. Li, J. *et al.* "Prediction of vapor-liquid equilibria for asymmetric systems at low and high pressures with the PSRK model". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 143. No. 1. 1998. pp. 71-82.
 29. Horstmann, S. *et al.* "PSRK group contribution equation of state: revision and extension III". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 167. No. 1. 2000. pp. 173-186.
 30. Hansen, H. K. *et al.* "Vapour-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension". En: *Industrial Engineering and Chemistry Research*. Vol. 30. No. 1. 1991. pp. 2.352-2.355.
 31. Wong, D. S. y S. I. Sandler. "A theoretically correct mixing rule for cubic equation of state". En: *AIChE Journal*. Vol. 38. 1992. pp. 671-680.
 32. Stryjek, R. y J. H. Vera. "An improved Peng-Robinson equation of state for accurate vapour-liquid equilibrium calculations". En: *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 64. No. 1. 1986. pp. 334-340.
 33. Wong, D. S. *et al.* "A equation of state mixing rule for nonideal mixtures using available activity coefficient model parameters and which allows extrapolation over large ranges of temperature and pressure". En: *Industrial Engineering and Chemistry Research*. Vol. 31. No. 1. 1992. pp. 2.033-2.039.
 34. Bokouvalas, C. *et al.* "Prediction of vapor-liquid equilibrium with the LCVM model: a linear combination of the Vidal and Michelsen mixing rules coupled with the original UNIFAC and the t-mPR equation of state". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 92. No. 1. 1994. pp. 75-106.
 35. Zhong, C. y H. Masuoka. "Rules for accurate prediction of vapor-liquid equilibria of gas/large alkane systems using SRK equation of state combined with UNIFAC". En: *Journal of Chemical Engineering of Japan*. Vol. 29. 1996. pp. 315-322.
 36. Zhong, C. *et al.* "Vapor-liquid equilibria of gas/large alkane systems using group contribution equation of state". En: *Journal of Chemical Engineering of Japan*. Vol. 30. 1997. pp. 1.133-1.137.
 37. Zhong, C. y H. Masuoka. "A new mixing rule for cubic equation of state and its application to polymer solutions". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 123. 1996. pp. 59-69.
 38. Zhong, C. y H. Masuoka. "An EOS/G^E type mixing rule for perturbed hard-sphere equation of state and its application to the calculation of solid solubility in supercritical carbon dioxide". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 141. 1997. pp. 13-23.
 39. Zhong, C. y H. Masuoka. "Prediction of excess enthalpies at low and high pressures using modified MHV1 mixing rule". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 158-160. 1999. pp. 283-291.
 40. Saghafi, A. y M. Moshfeghian. "Evaluation of vapor-liquid equilibrium of ethane binary systems using UNIQUAC-based mixing rules and its extension to multicomponent systems". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 169. No. 1. 2000. pp. 31-47.