

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA PREDICCIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE SUSTANCIAS POLARES CON MODELOS RECIENTES DE ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS

COMPARATIVE STUDY OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES PREDICTION OF POLAR SUBSTANCES WITH RECENT MODELS OF CUBIC STATE EQUATIONS

N. Kleiman, F. Barragán y E. Bazúa

*Grupo de Termodinámica Aplicada, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química,
Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., 04510 México.*

Resumen

La capacidad predictiva de las ecuaciones de estado depende, en primer término, de su desempeño en el cálculo de propiedades de componentes puros y en segundo término, de la regla de mezclado que se utilice para las mezclas en cuestión. En este trabajo se estudia el comportamiento de EEC para calcular propiedades termodinámicas de componentes puros, sobre todo de sustancias fuertemente polares. Se revisaron varios modelos recientes de EEC derivadas de las propuestas de Soave (1972) y Peng-Robinson (1976), en donde se proponen nuevas expresiones para la dependencia con la temperatura de la función α en la constante a de la EEC, se estudiaron modelos que incorporan entre uno y tres parámetros de ajuste, respectivamente. Los parámetros de las ecuaciones para $\alpha(T)$ se ajustaron utilizando datos experimentales de presión de vapor reportados en la literatura. Se comparó el comportamiento de cada expresión de $\alpha(T)$ para representar la presión de vapor, la entalpía de vaporización y el segundo coeficiente virial de 32 sustancias estudiadas que comprenden alcoholes, cetonas, éteres y alcanos normales. En el caso de la entalpía de vaporización y el segundo coeficiente virial, los resultados de la ecuación de estado son totalmente predictivos.

Palabras clave: ecuación de estado, parámetro alfa, equilibrio líquido-vapor.

Abstract

This paper studies the predictability of the properties of pure polar and non-polar compounds by means of cubic equations of state. Many temperature-dependent models of the alpha function were chosen for comparison. These models are derived from Soave (1972) and Peng-Robinson (1976). Parameters are fitted in with vapor pressure with experimental data. The alpha models were compared for accuracy with vapor pressure, enthalpy of vaporization and the second virial coefficient for 32 compounds. The enthalpy of vaporization and the second virial coefficient calculations are predictive. Mathias' (1983) modification is introduced for the supercritical region of those equations, which do not have a specific expression. In addition, Most of studied models allow accurate representation of the properties of pure compounds.

Key words: equation of state, alpha parameter, vapor-liquid equilibria.

1. Introducción

Las ecuaciones de estado cúbicas (EEC) son una forma conveniente de representar el comportamiento presión-volumen-temperatura (PVT) de los fluidos y pueden usarse tanto para sustancias puras como para sus mezclas. Las EEC son utilizadas ampliamente para calcular las propiedades termodinámicas de mezclas,

sobre todo en la simulación de procesos. Las ecuaciones más utilizadas están basadas en los trabajos de Soave (1972) y Peng y Robinson (1976). Numerosos trabajos han mejorado la capacidad predictiva de las EEC tanto para componentes puros como para mezclas (Solórzano-Zavala y col., 1996; Orbey y Sandler, 1997).

En componentes puros, los esfuerzos se han centrado en la dependencia con

* Autor para la correspondencia. Email: jfba@servidor.unam.mx

temperatura de la constante a , a través de una función $\alpha(T)$.

En este trabajo se revisan varias expresiones para $\alpha(T)$ que han sido propuestas recientemente (Soave, 1980; Mathias, 1983; Mathias y Copeman, 1983; Adachi y Lu, 1984; Stryjek y Vera, 1986a, 1986b; Yu y Lu, 1987; Androulakis y col., 1989; Melhem y col., 1989).

Para mezclas, los trabajos se han centrado en el desarrollo de reglas de mezclado; para las constantes a y b de la EEC. Este trabajo se centra en el estudio de componentes puros y no se hace mención a las reglas de mezclado.

Utilizando pocos parámetros es posible obtener información que depende sólo del estado del fluido en una amplia gama de condiciones. Esta representación no es perfecta, ya que muestra diferencias con la información experimental. Por esta razón se han hecho esfuerzos para mejorar las ecuaciones, tratando de obtener los menores errores posibles.

Para sustancias puras, numerosos autores han propuesto modificaciones a la expresión original de Soave del parámetro α , dependiente de la temperatura. Cada propuesta tiene sus virtudes y sus defectos. En los trabajos originales se compara la expresión propuesta con las precedentes, sin embargo, dado que la base de comparación en cada caso es diferente, no se ha podido llegar a una conclusión definitiva de cuál es la mejor expresión. Es difícil evaluar sistemáticamente y con precisión los méritos relativos de las diferentes expresiones de $\alpha(T)$ ateniéndose solamente a los resultados de las publicaciones originales.

Por ello, el propósito de este trabajo es llevar a cabo una comparación sistemática de diferentes expresiones de $\alpha(T)$, utilizando un común denominador como marco de evaluación. Para alcanzar esta meta se usó el mismo conjunto de sustancias, los mismos datos experimentales, el mismo método de

ajuste y optimización de parámetros y la misma función objetivo para cada una de las expresiones estudiadas. También se utilizó el mismo algoritmo para los cálculos de equilibrio líquido-vapor (ELV).

Tradicionalmente se utiliza para comparar la capacidad predictiva de diferentes expresiones de $\alpha(T)$ exclusivamente los datos de presión de vapor. Lo anterior se debe a que las EEC deben reproducir adecuadamente las presiones de vapor de componentes puros para poder predecir correctamente el equilibrio de fases en mezclas. Sin embargo, para que la ecuación de estado tenga un buen desempeño en la simulación de procesos, debe producir buenos resultados para las entalpías de vaporización y en consecuencia que los cálculos térmicos sean adecuados. Por otro lado, en muchas situaciones las mezclas incorporan gases ligeros que se encuentran a condiciones muy por encima de su punto crítico. En estos casos la EEC debe representar adecuadamente las desviaciones con respecto del gas ideal a temperaturas por encima de la crítica. Una manera de analizar lo anterior es que la EEC represente apropiadamente el segundo coeficiente virial.

En este trabajo se comparan 11 propuestas que por sus características representan opciones que mejoran la capacidad predictiva de las EEC.

Las funciones $\alpha(T)$ revisadas son no paramétricas o tienen de uno a tres parámetros. En general, se desea utilizar ecuaciones con el menor número de parámetros para facilitar su manejo y agilizar los cálculos.

1.1 Expresiones para $\alpha(T)$

En este trabajo se consideraron las EEC clasificadas en dos familias, las derivadas de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong (SRK) y las derivadas de la ecuación de Peng-Robinson (PR).

Estas EEC tienen una gran aplicación para el cálculo ELV y de propiedades físicas debido a su precisión y simplicidad. Para componentes puros, normalmente se requiere de las constantes críticas P_c , T_c , del factor acéntrico y de los datos experimentales de presión de vapor para poder determinar los parámetros asociados a la expresión de $\alpha(T)$. Considerando una EEC como la Ec. SRK:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (1)$$

Para cualquier sustancia se pueden determinar los valores del covolumen b y del parámetro atractivo a en el punto crítico imponiendo las condiciones de van der Waals (donde la primera y segunda derivada de la presión con respecto al volumen son cero), dando como resultado:

$$a(T_c) = \frac{\Omega_a (RT_c)^2}{p_c} \quad (2)$$

$$b = \frac{\Omega_b RT_c}{p_c} \quad (3)$$

En donde Ω_a y Ω_b son constantes y dependen de la ecuación de estado que se utilice. Para la ecuación SRK $\Omega_a = 0.42747$ y $\Omega_b = 0.08664$ y para la ecuación PR $\Omega_a = 0.45724$ y $\Omega_b = 0.07780$.

Normalmente se considera al covolumen b como constante y al término atractivo a como función de la temperatura, a través de la expresión:

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T) \quad (4)$$

La función $\alpha(T)$ se ajusta a la curva de presión de vapor.

La función que propuso Soave (1972), dependiente de la temperatura y del factor acéntrico, no predice correctamente el

comportamiento de las sustancias polares. Para ello Soave propuso posteriormente (Soave, 1980) una modificación de su expresión de $\alpha(T)$, esta vez con dos parámetros, en donde mejora la predicción de sustancias polares. Esta expresión genera valores negativos de $\alpha(T)$ a temperaturas altas, lo cual es físicamente incorrecto.

Otros autores como Peng y Robinson (1976), Mathias y Copeman (1983), Stryjek y Vera (1986a,b) y Adachi y Lu (1984) proponen ecuaciones similares a la de Soave (1972). Todas estas ecuaciones presentan el problema de valores negativos de $\alpha(T)$ a temperaturas altas.

Para superar esta situación, algunos autores proponen una segunda expresión de $\alpha(T)$ para temperaturas superiores a la crítica (Mathias, 1983; Yu y Lu, 1987; Melhem y col. 1989 y Androulakis y col., 1989). Esta función debe cumplir tres requisitos: I) debe ser finita y positiva a cualquier temperatura; II) debe ser unitaria en el punto crítico; III) debe ser convergente cuando la temperatura tiende al infinito. Las ecuaciones referidas anteriormente cumplen con estos requisitos, además, no introducen ningún parámetro adicional, lo cual las hace muy atractivas para las aplicaciones en simulación de procesos.

En la Tabla 1 se muestran las expresiones de $\alpha(T)$ que se comparan en este trabajo y se indica cuáles son los parámetros que deben ser ajustados con datos experimentales de presión de vapor. Las expresiones de Soave (1972), Peng y Robinson (1976), Mathias (1983), Stryjek y Vera (1986a,b) requieren del factor acéntrico, el resto sólo de los parámetros que se ajustarán con presiones de vapor. Dichas expresiones deben ser utilizadas sólo con una de las EEC, como se indica esta misma Tabla. Las expresiones que no utilizan el factor acéntrico pueden ser empleadas indistintamente con las Ecs. SRK o PR.

1.2 Ajuste de parámetros

Los parámetros de la función $\alpha(T)$ son únicos para cada sustancia y para cada ecuación y se obtienen por ajuste de datos experimentales de presión de vapor del componente en cuestión.

Para garantizar la comparación de las expresiones no se utilizaron los parámetros reportados en la literatura sino que se ajustaron nuevamente, a partir de la misma fuente experimental y siguiendo el mismo procedimiento de ajuste para todos los casos.

La información experimental de presión de vapor empleada es la de Ambrose y col. (1970, 1974a, 1974b, 1975a,b, 1978), Smith y Srivastava (1986), así como de Boublik y col. (1986) como se indica en la Tabla 2. Los datos de T_c , P_c y ω se tomaron de Stryjek y Vera (1986) Se utilizaron todos los puntos experimentales reportados a partir de presiones de 1.0 kPa.

Para resolver el problema de cálculo de presión de vapor con la EEC, se utilizó el algoritmo recomendado por Barragán (1995) para calcular presiones de burbuja.

La función error que se minimizó para el ajuste de los parámetros de las ecuaciones $\alpha(T)$ es:

$$\beta = \sum_i^{nd} \left[\frac{P_i^{calc} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \right] \quad (5)$$

Donde P_i^{calc} y P_i^{exp} son las presiones de vapor calculadas con la EEC y experimentales, respectivamente. El subíndice i se refiere a cada punto experimental y nd es el número de datos experimentales.

La Tabla 3 muestra los valores de los parámetros optimados para cada una de las ecuaciones y para cada una de las sustancias.

Una vez obtenidos los parámetros de las expresiones para $\alpha(T)$ se dispone de toda la información para realizar cualquier cálculo de propiedades con la EEC. Por consiguiente,

los cálculos subsecuentes son totalmente predicables.

1.3 Entalpías de vaporización

Una vez ajustados los parámetros de las expresiones para $\alpha(T)$ se procedió a calcular las entalpías de vaporización de las sustancias estudiadas. El cálculo de esta propiedad permite medir la capacidad predictiva de los modelos a temperaturas inferiores a la crítica. Asimismo, las entalpías de vaporización son la base de los balances de energía. Los datos experimentales que se utilizaron para comparar las predicciones son los reportados por Smith y Srivastava (1986) y los de Boublik y col. (1986).

1.4 Segundo coeficiente virial

El objetivo del cálculo de segundo coeficiente virial es evaluar la capacidad de predicción de cada una de las ecuaciones de estado a temperaturas superiores a la crítica. Para ello es necesario contar con datos experimentales de segundo coeficiente virial a dichas temperaturas.

Como no se localizaron datos experimentales de segundo coeficiente virial a temperaturas mayores a la crítica para las sustancias estudiadas en este trabajo, se decidió comparar la capacidad de predicción de las EEC con los resultados arrojados por ecuaciones que describen el comportamiento del segundo coeficiente virial en función de la temperatura. Las ecuaciones empleadas para este propósito se validaron con los datos experimentales disponibles a temperaturas menores a la crítica. Una vez elegido el modelo que mejor representa los datos experimentales, se utilizó para obtener segundos coeficientes viriales extrapolando a temperaturas más altas. Estos resultados se consideraron como los datos contra los cuales se compararon las predicciones de las EEC.

Tabla 1. Las expresiones para $\alpha(T)$ consideradas en este estudio.

Modelo	$T < T_c$	$T > T_c$	Parámetros	CES
1. Soave (1972)	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - \sqrt{T_r})$ $m = 0.48508 + 1.55171w - 0.15613w^2$	La misma	None	SRK
2. Peng y Robinson (1976)	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - \sqrt{T_r})$ $m = 0.378893 + 1.4897153w$ $- 0.17131848w^2 + 0.0196554w^3$	La misma	None	PR
3. Mathias (1983)	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - T_r^{0.5}) - A(1 - T_r)(0.7 - T_r)$ $m = 0.48508 + 1.55191w - 0.15613w^2$	$\alpha = \exp\left[\left(\frac{c - I}{c}\right)\left(1 - T_r^c\right)\right]$ $c = 1 + \frac{m}{2} + 0.3A$	A	SRK
4. Stryjek y Vera (1986a)	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - T_r^{0.5}) - A(1 - T_r)(0.7 - T_r)$ $m = 0.378893 + 1.4897153w$ $- 0.17131848w^2 + 0.0196554w^3$	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - \sqrt{T_r})$	A	PR
5. Adachi y Lu (1984)	$\alpha = A10^{B(1 - T_r)}$	La misma	A, B	SRK, PR
6. Soave (1980)	$\alpha = 1 + (1 - T_r)\left(A + \frac{B}{T_r}\right)$	La misma	A, B	SRK, PR
7. Melhem y col. (1988)	$\ln \alpha = A(1 - T_r) + B(1 - \sqrt{T_r})^2$	La misma	A, B	SRK, PR
8. Androulakis y col. (1989)	$\alpha = 1 + A(1 - T_r^{2/3}) + B(1 - T_r^{2/3})^2$ $+ C(1 - T_r^{2/3})^3$	$\alpha = e^{A(1 - T_r^{2/3})}$	A, B, C	SRK, PR
9. Mathias y Copeman (1983)	$\alpha^{1/2} = 1 + A(1 - \sqrt{T_r}) + B(1 - \sqrt{T_r})^2$ $+ C(1 - \sqrt{T_r})^3$	$\alpha^{1/2} = 1 + A(1 - \sqrt{T_r})^*$	A, B, C	SRK, PR
10. Yu y Lu (1987)	$\log_{10} \alpha = (A + BT_r + CT_r^2)(1 - T_r)$ $\alpha^{1/2} = 1 + k(1 - \sqrt{T_r})$	$\log_{10} \alpha = (A + B + C)(1 - T_r)$	A, B, C	SRK, PR
11. Stryjek y Vera (1986b)	$k = m + \left[A + B(C - T_r)(1 - \sqrt{T_r})\right]$ $\left[(1 + \sqrt{T_r})(0.7 - T_r)\right]$ $m = 0.378893 + 1.4897153w$ $- 0.17131848w^2 + 0.0196554w^3$	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - \sqrt{T_r})$	A, B, C	PR

*Dahl y Michelsen (1990). Esta expresión no se incluyó en el trabajo original de Mathias y Copeman (1983), pero fué presentada como tal en un trabajo posterior (Dahl y Michelsen, 1990).

Tabla 2. Propiedades críticas e información experimental de presión de vapor utilizada para el ajuste de los parámetros en $a(T)$.

Substancia	No. de datos	Tc [K]	Pc [kPa]	Factor acéntrico	Intervalo T [K]	Referencias
Metanol	43	512.58	8095.79	0.56533	288-503	1,2,3
Etanol	47	513.92	6148.00	0.64439	292-511	1,3
1-Propanol	19	536.71	5169.55	0.62013	333-378	1
2-Propanol	17	508.40	4764.25	0.66372	325-362	1
1-Butanol	18	562.98	4412.66	0.59022	352-399	1
2-Butanol	17	535.95	4248.52	0.58254	341-380	1
2-Metil-1-Propanol	18	547.73	4295.12	0.59005	343-389	1
2-Metil-2-Propanol	16	506.15	3971.90	0.61365	330-363	1
1-Pentanol	35	588.15	3909.00	0.57839	348-514	1
1-Hexanol	14	611.00	4050.00	0.56000	332-428	4,8
1-Octanol	46	684.80	2860.00	0.32420	328-554	2,3
Acetona	45	508.10	4696.00	0.30667	259-506	5,6
2-Pentanona	17	561.08	3694.00	0.34719	336-385	6
3-Pentanona	18	561.46	3729.00	0.34377	330-384	6
Metil-Butanona	19	555.00	3790.00	0.31314	329-377	6
2-Hexanona	30	587.00	3320.00	0.39385	308-428	6
3-Hexanona	18	582.82	3319.00	0.37931	349-407	6
Di-Metil-Butanona	30	567.00	3470.00	0.32293	300-405	6
2-Heptanona	30	611.50	2990.00	0.42536	328-452	6
5-Nonanona	28	640.00	2329.00	0.51374	358-485	6
Metil-nPropileter	22	476.25	3801.00	0.27215	256-333	7
Metil-iPropileter	20	464.48	3762.00	0.26600	250-325	7
Metil-nButileter	29	512.78	3371.00	0.31672	266-367	7
Metil-tButileter	16	497.10	3430.00	0.26746	288-351	7
Etil-nPropileter	29	500.23	3370.00	0.33612	261-359	7
Di-nPropileter	25	530.60	3028.00	0.37070	293-388	7
Di-iPropileter	20	500.32	2832.00	0.33168	285-365	7
Metil-Fenileter	17	645.60	4250.00	0.34817	383-437	7
Propane	30	370.02	4261.00	0.15140	186-369	4,8
Butane	29	425.18	3797.00	0.20000	236-418	4,8
Pentane	28	469.81	3375.00	0.25060	262-461	4,8
Hexane	32	507.68	3040.00	0.30180	274-507	4,8

1. Ambrose y Sparke (1970) 2. Ambrose y col. (1974a) 3. Ambrose y col. (1975a) 4. Smith y Srivastava (1986)

5. Ambrose y col. (1974b) 6. Ambrose y col. (1975b) 7. Ambrose y col. (1976) 8. Boublik y col. (1986)

Tabla 3. Parámetros ajustados.

	Mathias, 1983.	Stryjek y Vera, 1986.	Adachi y Lu, 1984.		Soave, 1980.		Melhem y col., 1989.		Androulakis y col., 1989.			Mathias y Copeman, 1983.			Yiu y Lu, 1987.			Stryjek y Vera 1986b.		
			A	B	A	B	A	B	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Metanol	0.235720	0.161405	1.023226	0.523482	1.239837	0.238094	1.215046	-0.558623	1.816624	1.006324	-1.158784	1.215704	-0.153969	-0.793592	0.417844	0.165154	-0.055787	-0.087282	-0.599141	1.164205
Etanol	0.092720	0.025821	1.009157	0.588371	1.073146	0.455492	1.260598	-0.030799	1.796568	2.162690	-1.898330	1.208644	0.737714	-2.110861	0.446715	0.296667	-0.219360	0.049550	-2.078261	0.764891
1-Propanol	-0.166292	-0.212973	0.978770	0.623420	0.693497	0.695466	1.152241	0.901035	1.492335	3.494874	-2.683390	1.030611	1.850668	-3.405215	0.458125	0.396832	-0.410414	0.857866	6.722234	0.160119
2-Propanol	-0.193349	-0.233700	0.977589	0.647659	0.639523	0.787169	1.191214	1.020086	1.530892	3.904370	-3.153398	1.058237	2.125455	-4.029123	0.446791	0.500091	-0.490138	0.382376	-1.116589	1.351045
1-Butanol	-0.292197	-0.334278	0.954290	0.643716	0.438716	0.834153	1.060740	1.519177	1.404755	3.194875	-0.955503	0.955406	1.935027	-2.594803	0.562789	0.140551	-0.289918	0.192789	-3.568071	0.441466
2-Butanol	-0.338782	-0.377203	0.948750	0.648266	0.355240	0.882849	1.033976	1.718978	1.162117	5.020904	-4.574556	0.823766	3.210967	-5.844186	0.365571	0.744948	-0.758863	-3.366320	-69.46748	0.371354
2-Metil-1-Propanol	-0.331766	-0.371951	0.948344	0.652725	0.372450	0.880294	1.045876	1.684198	1.377629	3.289958	-0.804096	0.935972	2.062451	-2.651141	0.577042	0.125427	-0.297499	0.069516	-6.322995	0.400732
2-Metil-2-Propanol	-0.398087	-0.431187	0.944750	0.671074	0.249888	0.995732	1.046947	1.982264	1.428413	3.086907	0.303018	0.959305	2.017066	-2.085360	0.649225	-0.017750	-0.215306	0.137215	-6.325512	0.412382
1-Pentanol	-0.293947	-0.346822	0.970098	0.619326	0.392113	0.851097	1.038192	1.617384	1.602874	1.188056	3.465166	1.052063	0.646444	1.097370	0.805053	-0.585010	0.239747	0.034770	-4.974627	0.303379
1-Hexanol	-0.657962	-0.689681	0.966747	0.646724	0.748693	0.678102	1.168022	0.913311	1.865431	0.714195	3.035954	1.207153	0.192421	0.939773	0.748347	-0.470899	0.254359	15.56774 0	153.6631	0.172993
1-Octanol	-0.811859	-0.834817	0.827633	0.701335	-0.325616	1.034682	0.570712	3.374187	0.419763	4.625988	-0.360434	0.295236	3.925150	-3.684195	0.644386	-0.062809	-0.467028	0.892507	-0.004637	45.33313 1
Acetona	0.070769	0.009331	1.002865	0.412080	0.812177	0.209223	0.817312	0.234486	1.282931	0.156376	0.803114	0.848712	-0.254063	0.516429	0.444143	-0.211105	0.138537	-0.075451	-0.398216	-0.091073
2-Pentanona	0.047593	-0.016613	0.997837	0.442489	0.784099	0.279961	0.859847	0.350243	1.343765	0.280784	1.028780	0.886788	-0.155969	0.555149	0.491019	-0.255814	0.153690	-0.093682	-0.861436	0.014639
3-Pentanona	0.027459	-0.035345	0.993172	0.447031	0.757893	0.294174	0.848388	0.429548	1.310098	0.437837	0.850657	0.866113	-0.023794	0.342120	0.485854	-0.231017	0.124783	-0.072739	-0.916717	0.068428
Metil-Butanona	0.022545	-0.040972	0.991041	0.431913	0.722303	0.279811	0.805327	0.460891	1.254883	0.317820	1.004828	0.827727	-0.068543	0.482960	0.481137	-0.264936	0.147337	0.096798	1.318803	0.418907
2-Hexanona	0.051768	-0.009629	0.998843	0.467804	0.859412	0.287358	0.922702	0.312468	1.477906	0.108600	1.380791	0.969053	-0.306870	0.794810	0.525857	-0.303207	0.204092	-0.095082	-0.312304	-0.753390
3-Hexanona	0.040193	-0.022972	0.998334	0.460751	0.802600	0.308332	0.901201	0.357737	1.411926	0.295164	1.182233	0.931158	-0.172075	0.644375	0.517061	-0.277510	0.168658	-0.109465	-1.072431	0.037290
Di-Metil-Butanona	0.022299	-0.037421	0.987967	0.441116	0.753813	0.270185	0.817326	0.455985	1.293480	0.213225	1.151674	0.849294	-0.134775	0.570874	0.490627	-0.287855	0.171868	-0.070695	-0.453189	-0.376857
2-Heptanona	0.034024	-0.027106	0.997411	0.488303	0.858628	0.328497	0.959315	0.359432	1.527368	0.218603	1.460885	1.002920	-0.252378	0.795871	0.550932	-0.313665	0.203506	-0.047671	0.056841	5.820591
5-Nonanona	0.037218	-0.025007	1.006993	0.525812	0.948478	0.381414	1.085524	0.220265	1.734613	0.206669	1.776377	1.139322	-0.389301	1.064137	0.602682	-0.342641	0.239188	-0.411239	-4.911349	0.205532
Metil-nPropileter	0.039811	-0.021432	0.990168	0.407279	0.715325	0.230756	0.752163	0.418533	1.208258	0.008198	1.259341	0.791883	-0.247754	0.759093	0.466104	-0.312093	0.196129	0.000361	0.689257	0.688468
Metil-iPropileter	0.019128	-0.041103	0.986510	0.409281	0.692381	0.240258	0.740486	0.472985	1.129698	0.458186	0.546284	0.747981	0.072274	0.116963	0.431503	-0.194777	0.091614	-0.134846	-1.685734	0.143095
Metil-nButileter	0.044559	-0.016081	0.993307	0.429957	0.779600	0.244273	0.816668	0.370088	1.291628	0.179239	1.019955	0.849261	-0.181116	0.537589	0.472555	-0.260044	0.161792	-0.028605	0.127246	1.909035
Metil-tButileter	0.011216	-0.051151	0.988832	0.408020	0.672766	0.256076	0.741785	0.493964	1.071846	0.925245	-0.282197	0.718573	0.382940	-0.597207	0.387621	-0.045900	-0.029606	-0.214995	-3.952217	0.300187
Etil-nPropileter	0.078986	0.016602	1.001093	0.430079	0.831209	0.231296	0.850317	0.260796	1.405669	-0.281623	1.696817	0.915604	-0.524944	1.153253	0.505612	-0.360697	0.260698	-0.245822	-1.359359	-0.107456
Di-nPropileter	0.096268	0.032059	1.007092	0.442338	0.873840	0.245359	0.903628	0.177011	1.479816	-0.259875	1.761066	0.966876	-0.571404	1.251604	0.524154	-0.363275	0.265507	-0.350963	-2.417273	0.025811
Di-iPropileter	0.024331	-0.037223	0.993718	0.439622	0.747129	0.285872	0.832422	0.431920	1.313454	0.194357	1.274162	0.864564	-0.177057	0.718772	0.503097	-0.306298	0.183105	-0.061278	-0.412363	-0.444278
Metil-Fenileter	0.048084	-0.015854	0.996482	0.444596	0.783267	0.281496	0.859123	0.366094	1.361008	0.155970	1.282856	0.894960	-0.229961	0.747530	0.505832	-0.300026	0.187675	-0.124744	-1.002544	-0.038838
Propano	0.013373	-0.045141	0.996189	0.329187	0.557872	0.184114	0.576772	0.511481	0.910562	0.062978	0.985173	0.599908	-0.105424	0.583525	0.394991	-0.291732	0.161135	-0.040213	-0.617713	0.008222
Butano	0.041600	-0.020735	1.001177	0.350972	0.643648	0.188994	0.661542	0.363435	1.064829	-0.234738	1.622550	0.702394	-0.418049	1.287094	0.453435	-0.392413	0.247304	-0.090582	-1.061776	0.109574
Pentano	0.041219	-0.021313	1.001961	0.381504	0.702539	0.214273	0.735751	0.331036	1.165380	-0.062748	1.393472	0.770255	-0.344089	1.048170	0.464419	-0.337833	0.210624	-0.101801	-1.410031	0.189596
Hexano	0.042412	-0.019450	1.004009	0.410289	0.766826	0.236441	0.809429	0.294126	1.333910	-0.475737	2.340906	0.875588	-0.683239	1.850623	0.543298	-0.498749	0.340393	-0.186661	-1.857597	0.096319

Entonces, en primer lugar se recopiló información experimental de Dymond y Smith (1980), de Smith y Srivastava (1986) y de Boublík y col. (1986). A continuación, se comparó la predictividad de las ecuaciones de Pitzer y Curl (1957), O'Connell-Prausnitz (1967) y Tsonopoulos (1974, 1975). Los errores más pequeños se obtuvieron con la correlación de Tsonopoulos (1974, 1975) y, por consiguiente, esta correlación fue la seleccionada

2. Resultados y conclusiones

De acuerdo a la expresión de $\alpha(T)$ de que se trate, se debe utilizar una EEC determinada, o bien en algunos casos, pueden utilizarse ambas ecuaciones, como se menciona en la Tabla 1. La diferencia radica en que algunas ecuaciones de $\alpha(T)$ expresan un parámetro como un polinomio en función del factor acéntrico. En estos modelos es necesario utilizar la misma ecuación de estado que usó el autor para ajustar dicho polinomio. Para comparar la capacidad de predecir presiones de vapor con una u otra ecuación de estado (SRK o PR) se ajustaron los parámetros de cada una de las ecuaciones de $\alpha(T)$ para las cuales se puede utilizar ambas ecuaciones de estado. Este ajuste de parámetros busca minimizar los errores relativos correspondientes a la predicción de presiones de vapor. En la comparación se empleó la suma de los errores relativos promedio correspondientes a las 32 sustancias analizadas. Para los análisis subsecuentes se seleccionó, para cada expresión de $\alpha(T)$, la ecuación de estado que arrojó la menor suma de errores. En la Tabla 4 se muestran los resultados y la EEC seleccionada en cada caso.

Los parámetros reportados en la Tabla 3 se refieren a la ecuación de estado seleccionada de acuerdo a la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados para la suma de errores relativos promedio.

Ecuación para $\alpha(T)$		SRK	PR
Yu y Lu (1987)		4.7192	4.5804
Androulakis y col. (1989)		4.6294	4.6010
Mathias y Copeman (1983)		5.0851	4.9015
Melhem y col. (1989)		15.6935	12.9370
Soave (1980)		11.6992	12.5967
Adachi y Lu (1984)		23.204	28.3265

En la Tabla 5 se muestran los errores relativos correspondientes a cada sustancia para cada ecuación de $\alpha(T)$. En general los modelos con el mismo número de parámetros arrojan resultados equivalentes y no se observa ninguna ventaja de uno sobre otro. Resulta aconsejable utilizar alguno de los modelos que contienen tres parámetros. En este aspecto vale la pena mencionar que el modelo de Stryjek y Vera (1986b) utiliza adicionalmente información del factor acéntrico, con lo cual no se obtiene ninguna ventaja y hace a este modelo menos recomendable que los restantes de tres parámetros.

La predicción de entalpías de vaporización se muestra en la Tabla 6. Los modelos sin parámetros arrojan en la mayoría de los casos errores superiores a los de los otros modelos. La mejora notable que se observó en el ajuste de la presión de vapor al aumentar el número de parámetros no se observa para el caso de la entalpía de vaporización. Los modelos de Adachi y Lu (1984) y Soave (1980) de dos parámetros para muchas sustancias arrojan errores muy grandes, incluso mayores a la de los modelos sin parámetros.

Por esta razón son dos modelos que no son recomendables. Al comparar los modelos de tres parámetros se observa que Stryjek y Vera (1986b) es un modelo globalmente peor que los otros tres, por lo cual también es un modelo que no es de recomendarse. En términos generales el resto de los modelos son equivalentes, aunque sobresalen ligeramente los modelos de Yu y Lu (1987), Androulakis y col. (1989) y Mathias y Copeman (1983).

En cuanto a la predicción de propiedades a temperaturas superiores a la crítica se tienen las predicciones del segundo coeficiente virial, las cuales se muestran en la Tabla 7.

En términos generales, los modelos que presentan una expresión específica para este intervalo de temperaturas tienen errores de predicción más pequeños que los que utilizan la misma expresión a cualquier temperatura.

La predicción del segundo coeficiente virial con las diferentes propuestas de $\alpha(T)$ muestra claramente que la ecuación de Mathias (1983) es la que mejor predice el comportamiento de las sustancias a temperaturas superiores a la temperatura crítica.

De aquí se puede inferir que el comportamiento termodinámico de las sustancias después de la temperatura crítica es de tipo exponencial. De hecho los modelos de Androulakis y col. (1989) y Yu y Lu (1987) también proponen un comportamiento exponencial. En el trabajo de Mathias (1983) se insiste en que la expresión de $\alpha(T)$ debe ser continua en primera derivada en el punto crítico para que no existan discontinuidades en la predicción de propiedades que dependen de la derivada con respecto a la temperatura como es la entalpía y la entropía. Las expresiones de Mathias (1983), Androulakis y col. (1989) y Yu y Lu (1987) son continuas en primera derivada.

Con objeto de mejorar la predicción de segundos coeficientes viriales de los modelos

se probó adaptar la ecuación de Mathias (1983) a las demás propuestas de $\alpha(T)$ para temperaturas superiores a la crítica. La expresión del parámetro c necesaria para el modelo de Mathias (1983) se obtiene al igualar la derivada de la ecuación de Mathias a la derivada de la ecuación correspondiente de $\alpha(T)$, en la temperatura crítica. Esto significa que a la temperatura crítica, la pendiente de ambas ecuaciones debe ser la misma para asegurar la continuidad. Los expresiones del parámetro c para todas las propuestas de $\alpha(T)$, se muestran en la Tabla 8.

La adaptación de Mathias reduce considerablemente los errores para aquellos modelos que no cuentan con una expresión específica para este intervalo, como se observa en la Tabla 9.

Tomando en cuenta las mejoras con la adaptación del modelo de Mathias (1983) se concluye que para la predicción del segundo coeficiente virial los mejores modelos para predecir este coeficiente son los de Soave (1972), Adachi y Lu (1984), Soave (1980) y Mathias (1983), todos ellos con la expresión de Mathias para temperaturas superiores a la crítica. Un poco por debajo de ellos se encuentran los modelos de Androulakis y col. (1989), Yu y Lu (1987), Peng Robinson (1976) y Melhem y col. (1989). Para el modelo de Mathias y Copeman (1983) aunque mejora con la adaptación de la expresión de Mathias, los errores son considerablemente superiores al resto de los modelos.

En la actualidad el tiempo de procesamiento y la capacidad de almacenamiento en la memoria de la computadora ya no son criterios fundamentales a considerar en la evaluación de la conveniencia de utilizar una ecuación en particular, por lo cual no debe tomarse como un punto negativo el tener un mayor número de parámetros que otro modelo.

Tabla 5. Presión de vapor.

Error relativo promedio (%)

	Sin parámetros		Un parámetros		Dos parámetros			Tres parámetros			
	Soave, 1972.	Peng Robinson, 1976.	Mathias, 1983.	Stryjek y Vera, 1986.	Adachi y Lu, 1984.	Soave, 1980.	Melhem y col., 1989.	Androulakis y col. 1989.	Mathias, 1983	Yu y Lu, 1987.	Stryjek y Vera, 1986.
Metanol	6.939	5.097	0.421	0.713	2.306	0.692	0.152	0.165	0.152	0.157	0.155
Etanol	2.634	1.166	0.660	0.886	1.432	1.149	0.604	0.306	0.259	0.269	0.197
1-Propanol	2.696	3.586	0.382	0.207	0.031	0.219	0.162	0.008	0.007	0.007	0.048
2-Propanol	2.168	2.707	0.312	0.108	0.029	0.180	0.141	0.004	0.004	0.004	0.004
1-Butanol	4.418	5.310	0.191	0.068	0.103	0.185	0.148	0.011	0.009	0.010	0.032
2-Butanol	4.195	4.897	0.318	0.238	0.183	0.304	0.287	0.178	0.175	0.176	0.123
2-Metil-1-Propanol	4.856	5.721	0.200	0.066	0.126	0.186	0.155	0.022	0.020	0.020	0.024
2-Metil-2-Propanol	3.377	3.820	0.253	0.017	0.109	0.085	0.076	0.008	0.007	0.008	0.004
1-Pentanol	6.917	8.525	1.199	0.936	2.191	0.378	0.370	0.300	0.341	0.322	0.116
1-Hexanol	48.082	53.739	12.141	12.009	0.975	0.389	0.389	0.318	0.335	0.324	6.938
1-Octanol	130.681	147.533	1.135	1.113	5.286	3.868	3.953	0.714	0.786	0.726	1.019
Acetona	4.268	0.681	0.392	0.311	0.490	0.193	0.394	0.176	0.186	0.175	0.174
2-Pentanona	1.117	0.424	0.118	0.082	0.081	0.010	0.039	0.004	0.004	0.004	0.005
3-Pentanona	0.742	1.022	0.131	0.087	0.110	0.032	0.032	0.003	0.003	0.003	0.005
Metil-Butanona	0.582	1.124	0.123	0.066	0.093	0.017	0.032	0.012	0.011	0.012	0.011
2-Hexanona	3.060	0.704	0.406	0.351	0.544	0.056	0.325	0.024	0.033	0.024	0.024
3-Hexanona	0.875	0.543	0.106	0.090	0.110	0.010	0.056	0.002	0.003	0.002	0.006
Di-Metil-Butanona	1.371	2.408	0.421	0.327	0.539	0.078	0.189	0.012	0.022	0.009	0.008
2-Heptanona	1.891	1.635	0.373	0.329	0.559	0.082	0.307	0.060	0.062	0.060	0.062
5-Nonanona	1.639	1.194	0.576	0.433	0.427	0.059	0.372	0.027	0.042	0.030	0.226
Metil-nPropileter	2.102	1.238	0.450	0.339	0.419	0.116	0.213	0.119	0.117	0.120	0.119
Metil-iPropileter	1.021	2.296	0.283	0.164	0.321	0.155	0.096	0.089	0.090	0.088	0.081
Metil-nButileter	2.832	1.134	0.392	0.299	0.518	0.108	0.230	0.079	0.078	0.080	0.079
Metil-tButileter	0.369	1.740	0.128	0.103	0.127	0.170	0.110	0.088	0.088	0.088	0.080
Etil-nPropileter	4.759	1.188	0.602	0.518	0.591	0.171	0.437	0.081	0.092	0.081	0.068
Di-nPropileter	4.237	1.648	0.734	0.706	0.673	0.575	0.658	0.557	0.559	0.557	0.579
Di-iPropileter	0.873	1.411	0.216	0.166	0.334	0.026	0.144	0.013	0.018	0.013	0.014
Metil-Fenileter	1.295	0.473	0.170	0.131	0.094	0.003	0.049	0.003	0.003	0.003	0.005
Propano	1.032	2.403	0.821	0.706	1.751	0.531	0.619	0.461	0.494	0.449	0.522
Butano	1.351	0.890	0.705	0.643	0.868	0.481	0.609	0.185	0.226	0.182	0.228
Pentano	1.341	0.894	0.693	0.630	0.691	0.383	0.530	0.199	0.231	0.198	0.106
Hexano	1.890	1.337	1.254	1.142	1.093	0.808	1.060	0.374	0.443	0.382	0.265
Suma	255.610	268.487	26.307	23.982	23.204	11.699	12.937	4.601	4.901	4.580	11.328

Tabla 6. Entalpías de vaporización.

Error relativo promedio (%)

	Sin parámetros		Un parámetros		Dos parámetros			Tres parámetros			
	Soave, 1972.	Peng Robinson, 1976.	Mathias, 1983.	Stryjek y Vera, 1986.	Adachi y Lu, 1984.	Soave, 1980.	Melhem <i>y col.</i> , 1989.	Androulakis <i>y col.</i> 1989.	Mathias, 1983	Yu y Lu, 1987.	Stryjek y Vera, 1986.
Metanol	7.7156	6.2598	2.1800	2.3171	3.9080	2.4758	2.5248	2.5536	2.5173	2.5349	2.4738
Etanol	3.5859	2.3973	1.9863	1.9461	2.2172	6.3064	2.0890	2.6648	2.5695	2.5911	2.3190
1-Propanol	2.2438	3.2012	2.1908	2.0245	2.6346	3.2098	2.1847	2.1904	1.8265	1.9037	4.8114
2-Propanol	2.5415	3.3541	1.7800	1.4640	26.5787	13.0220	1.6210	2.2277	1.9218	1.9771	1.8687
1-Butanol	4.7069	5.8579	1.6698	1.7108	2.1745	2.9087	2.3757	1.6571	1.5911	1.6004	1.5248
2-Butanol	5.7956	6.8682	1.7842	1.4205	3.4824	3.0161	2.3005	2.3294	2.5374	2.4409	16.8513
2-Metil-1-Propanol	4.9409	5.9939	2.6277	2.6069	9.6847	3.1832	2.7576	3.1224	2.8933	2.9335	0.8725
2-Metil-2-Propanol	4.7560	5.7287	1.8385	1.4630	3.5365	2.0219	1.7610	1.4655	1.4343	1.4360	0.9163
1-Pentanol	6.2245	7.1926	3.3452	3.0713	5.3735	3.9919	3.4323	3.3702	3.5474	3.4546	2.4466
1-Hexanol	10.4484	12.0245	5.9044	5.8361	1.1973	1.3737	1.0714	1.2485	1.2342	1.2402	12.4190
1-Octanol	18.6765	20.0386	3.5091	3.7228	3.0204	4.9020	5.1444	3.5709	3.6728	3.5711	3.5224
Acetona	5.4756	4.4954	4.3655	4.3599	4.4535	4.0086	4.4887	3.9911	4.0536	3.9830	3.9071
2-Pentanona	1.6900	1.2450	1.0509	0.8978	1.5562	1.2075	0.9076	0.8673	0.9062	0.8619	0.8598
3-Pentanona	1.1115	1.2327	0.2420	0.2916	0.7976	1.6796	0.4868	0.8963	0.9667	0.8697	0.6643
Metil-Butanona	0.5564	2.3565	1.0073	0.7328	1.7313	1.0447	0.5459	0.5395	0.5956	0.5275	0.9398
2-Hexanona	1.5313	0.9709	0.7241	0.3366	0.8220	1.1588	0.5462	0.9243	0.4722	0.9179	0.3927
3-Hexanona	0.6652	1.8014	1.0643	0.8168	1.9039	1.2413	0.7366	0.4971	0.6857	0.4711	0.1947
Di-Metil-Butanona	1.2504	1.3794	0.7164	0.6916	1.0210	0.8962	0.7825	0.8228	0.8206	0.8233	0.8266
2-Heptanona	1.4975	1.1672	0.8795	0.7408	1.4208	1.1692	0.7837	0.7711	0.8790	0.7635	0.8173
5-Nonanona	0.4885	2.0417	1.1649	0.9730	2.5105	1.3819	1.8030	0.5552	0.9949	0.5865	3.2594
Propano	3.9531	3.6079	3.7813	3.9635	4.5458	3.5627	3.9270	3.5078	3.6316	3.4688	3.2071
Butano	1.8910	1.3544	1.5593	1.3183	2.0168	1.2996	1.3051	1.0216	1.1593	0.9983	0.8648
Pentano	2.5232	2.2393	2.0412	2.3336	2.3266	1.6008	2.2737	1.7216	1.8620	1.7092	1.5665
Hexano	3.0864	2.5896	2.6585	2.8080	2.8342	2.3101	2.6976	1.9191	2.1307	1.9306	1.5029
Suma	97.3558	105.3979	50.0710	47.8474	91.7480	68.9725	48.5467	44.4350	44.9036	43.5945	69.0289

Tabla 7. Segundo coeficiente viral.

Error relativo promedio (%)

	Sin parámetros		Un parámetros	Dos parámetros				Tres parámetros	
	Soave, 1972.	Peng Robinson, 1976.	Mathias, 1983.	Adachi y Lu, 1984.	Soave, 1980.	Melhem y col., 1989.	Androulakis y col. 1989.	Mathias y Copeman, 1983	Yu y Lu, 1987.
Metanol	3.749	1.717	0.854	2.173	15.096	1.737	0.256	1.638	1.235
Etanol	3.787	1.853	0.324	2.384	12.827	3.138	0.510	5.857	0.511
1-Propanol	8.950	4.316	1.547	7.322	19.440	4.740	4.030	46.897	1.239
2-Propanol	3.038	1.492	0.653	2.418	6.072	1.459	1.530	19.244	0.590
1-Butanol	8.548	3.999	2.676	8.279	11.397	4.674	4.335	43.399	1.871
2-Butanol	5.843	2.713	2.141	5.865	6.209	3.999	5.047	76.853	3.090
2-Metil-1-Propanol	8.457	3.956	3.008	8.437	9.461	5.514	4.616	46.600	2.202
2-Metil-2-Propanol	1.759	0.834	0.768	1.761	1.355	1.528	0.978	9.770	0.505
1-Pentanol	5.051	2.336	1.613	4.620	5.974	3.146	1.097	0.253	0.151
1-Hexanol	3.495	1.596	2.588	3.589	9.290	0.130	0.461	2.824	1.254
1-Octanol	3.504	1.024	4.675	6.698	7.268	15.824	7.584	109.855	7.127
Acetona	5.250	1.423	0.414	4.753	18.209	0.431	0.160	6.527	1.702
2-Pentanona	3.785	1.189	0.221	3.447	11.634	0.110	0.152	3.863	1.103
3-Pentanona	3.595	1.118	0.164	3.413	10.701	0.199	0.305	2.296	0.896
Metil-Butanona	4.255	1.190	0.156	4.222	12.722	0.476	0.412	3.616	1.078
2-Hexanona	9.510	3.482	0.668	8.155	30.879	0.708	0.498	12.671	3.356
3-Hexanona	1.906	0.664	0.176	1.679	5.946	0.103	0.087	2.066	0.565
Di-Metil-Butanona	3.552	1.034	0.158	3.560	10.975	0.359	0.210	3.656	1.021
2-Heptanona	3.500	1.364	0.231	2.956	11.011	0.207	0.151	4.248	1.148
5-Nonanona	5.037	2.238	0.311	3.675	16.327	0.773	0.454	6.826	1.755
Metil-nPropileter	7.270	1.531	0.147	7.641	22.629	1.049	0.491	10.434	2.218
Metil-iPropileter	5.151	1.025	0.266	5.647	15.595	1.075	1.085	0.697	0.890
Metil-nButileter	3.919	1.113	0.215	3.788	12.742	0.156	0.177	4.329	1.200
Metil-tButileter	5.518	1.113	0.334	5.953	16.087	1.229	1.866	9.505	0.279
Etil-nPropileter	3.376	1.026	0.325	2.996	11.347	0.249	0.329	6.241	1.414
Di-nPropileter	10.168	3.458	1.159	8.304	34.106	1.543	1.185	18.696	4.269
Di-iPropileter	3.358	1.006	0.160	3.213	10.082	0.233	0.169	3.964	0.972
Metil-Fenileter	3.852	1.214	0.225	3.539	11.800	0.093	0.085	4.810	1.210
Propano	2.686	0.374	0.611	3.328	8.306	1.951	1.253	3.256	0.180
Butano	1.563	0.139	0.198	1.680	5.032	0.426	0.301	3.709	0.416
Pentano	3.361	0.576	0.161	3.324	10.738	0.287	0.326	6.252	0.984
Hexano	6.616	1.746	0.246	6.046	21.629	0.262	0.515	15.198	2.783
Suma	153.411	53.857	27.395	144.864	412.888	57.808	40.654	496.050	49.213

Conclusión

En resumen después de analizar globalmente los resultados de este trabajo se puede concluir lo siguiente:

- Las expresiones existentes para $\alpha(T)$ son satisfactorias para representar las propiedades de los componentes puros en la región de temperaturas subcríticas, incluyendo sustancias fuertemente polares. Estas expresiones pueden utilizarse con confianza en la simulación de procesos químicos.
- No existe una ventaja significativa en cuanto a utilizar una expresión de $\alpha(T)$ con pocos parámetros en comparación con expresiones con mas parámetros.
- No son necesarias expresiones de $\alpha(T)$ con más de tres parámetros ya que se genera una alta correlación entre dichos parámetros sin una mejoría importante en su capacidad predictiva.
- Globalmente los modelos de Androulakis y col. (1989) y Yu y Lu (1987) son los mas consistentes para la predicción de propiedades y se recomienda su uso.
- Los modelos de Melhem y col. (1989) y Mathias (1983) son buenas opciones si se desea un modelo con un menor número de parámetros.

Nomenclatura

P	presión
V	volumen
T	temperatura
R	constante de los gases
v	volumen molar
b	parámetro de la ecuación de estado, covolumen

a	parámetro de la ecuación de estado
Ω	constante característica de la ecuación de estado
m	parámetro expresado como polinomio en función del factor acéntrico
A, B, C	parámetros de ajuste para el modelo de alfa

Subíndices

a, b	índice del parámetro del parámetro Ω
c	condiciones críticas
r	condiciones reducidas

Superíndices

exp	propiedad experimental
$calc$	propiedad calculada.

Apéndice

El análisis estadístico de los datos considera la siguiente expresión:

$$ARE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{X_i^{exp} - X_i^{calc}}{X_i^{exp}} \right)^2}{n}}$$

Esta expresión se utilizó en el presente trabajo para evaluar la capacidad de predicción de cada una de las ecuaciones.

Tabla 8. Expresiones del parámetro c para el modelo de Mathias (1983) a $T > T_c$

$$\alpha = \exp \left(\left(\frac{c-1}{c} \right) (1 - T_r^c) \right)$$

ALFA	Expresión para el parámetro c
1. Soave (1972)	$c = 1 + \frac{m}{2}$
2. Peng y Robinson (1976)	$c = 1 + \frac{m}{2}$
3. Mathias (1983)	$c = 1 + \frac{m}{2} + 0.3 A$
4. Stryjek y Vera (1986a)	$c = 1 + \frac{m}{2} + 0.3 A$
5. Adachi y Lu (1984)	$c = 1 + \frac{B}{2}$
6. Soave (1980)	$c = 1 + \frac{A + B}{2}$
7. Melhem y col. (1989)	$c = 1 + \frac{A}{2}$
8. Yroulakis y col. (1989)	$c = 1 + \frac{A}{3}$
9. Mathias y Copeman (1983)	$c = 1 + \frac{A}{2}$
10. Yu y Lu (1987)	$c = 1 + \frac{(A + B + C)}{2}$
11. Stryjek y Vera (1986b)	$c = 1 + \frac{m}{2}$

Tabla 9. Segundo coeficiente Viral/Mathias.

	Error relativo promedio									
	Sin parámetros		Un parámetros		Dos parámetros			Tres parámetros		
	Soave, 1972.	Peng Robinson, 1976.	Mathias, 1983.	Stryjek y Vera, 1986.	Adachi y Lu, 1984.	Soave, 1980.	Melhem y col., 1989.	Androulakis y col., 1989.	Mathias y Copeman, 1983.	Yu y Lu, 1987.
Metanol	0.157	2.244	0.854	1.640	0.773	1.031	2.076	2.191	2.156	2.169
Etolanol	0.156	2.198	0.324	2.170	0.487	0.632	2.449	3.022	2.939	2.954
1-Propanol	0.161	5.165	1.547	7.509	0.664	0.165	7.104	10.390	9.695	9.831
2-Propanol	0.165	1.800	0.653	2.642	0.219	0.234	2.544	3.723	3.480	3.522
1-Butanol	0.174	5.044	2.676	8.586	1.841	1.207	7.859	10.520	10.157	10.223
2-Butanol	0.163	3.471	2.141	6.217	1.468	1.092	5.611	9.299	8.622	8.815
2-Metil-1-Propanol	0.173	4.992	3.008	8.888	2.105	1.493	8.034	10.751	10.416	10.483
2-Metil-2-Propanol	0.154	1.075	0.768	2.003	0.476	0.468	1.815	2.265	2.237	2.241
1-Pentanol	0.161	3.008	1.613	5.201	1.295	0.852	4.762	4.624	4.804	4.731
1-Hexanol	0.157	2.091	2.588	5.206	1.078	0.728	2.210	1.760	2.018	1.895
1-Octanol	0.175	2.648	4.675	8.055	4.496	2.539	5.728	9.505	9.309	9.710
Acetona	0.216	4.080	0.414	4.140	0.208	0.841	4.427	4.004	4.108	3.999
2-Pentanona	0.173	2.774	0.221	2.969	0.165	0.459	3.148	2.895	2.990	2.899
3-Pentanona	0.173	2.650	0.164	2.943	0.227	0.386	3.074	2.944	3.018	2.937
Metil-Butanona	0.189	3.267	0.156	3.675	0.333	0.405	3.805	3.558	3.672	3.552
2-Hexanona	0.154	6.277	0.668	6.629	0.214	1.563	7.160	5.919	6.312	5.983
3-Hexanona	0.155	1.346	0.176	1.461	0.167	0.282	1.547	1.414	1.464	1.420
Di-Metil-Butanona	0.175	2.690	0.158	3.003	0.346	0.410	3.146	2.803	2.939	2.800
2-Heptanona	0.159	2.247	0.231	2.457	0.185	0.550	2.612	2.213	2.343	2.241
5-Nonanona	0.167	2.963	0.311	3.222	0.274	0.894	3.356	2.714	2.900	2.789
Metil-nPropileter	0.493	6.271	0.147	6.779	0.368	0.522	7.197	6.213	6.537	6.196
Metil-iPropileter	0.397	4.539	0.266	5.096	0.429	0.303	5.259	5.253	5.343	5.203
Metil-nButileter	0.182	2.992	0.215	3.202	0.239	0.528	3.411	3.032	3.169	3.023
Metil-tButileter	0.414	4.838	0.334	5.536	0.390	0.249	5.619	6.359	6.284	6.282
Etil-nPropileter	0.172	2.516	0.325	2.515	0.180	0.528	2.802	2.091	2.292	2.120
Di-nPropileter	0.188	7.074	1.159	6.837	0.617	1.702	7.730	5.813	6.334	5.939
Di-iPropileter	0.172	2.516	0.160	2.806	0.224	0.360	2.913	2.612	2.719	2.621
Metil-Fenileter	0.173	2.818	0.225	3.012	0.174	0.460	3.220	2.833	2.965	2.847
Propano	0.672	3.621	0.611	4.078	0.288	0.449	4.190	3.964	4.057	3.941
Butano	0.294	1.773	0.198	1.913	0.231	0.151	1.967	1.749	1.796	1.749
Pentano	0.325	3.107	0.161	3.355	0.230	0.253	3.405	3.065	1.958	3.071
Hexano	0.264	5.197	0.246	5.601	0.211	0.863	5.661	4.290	4.560	4.347
Suma	7.102	109.294	27.395	139.346	20.601	22.597	135.841	143.789	143.591	142.532

Referencias

- Adachi, Y. y Lu, B. C. Y. (1984). Simplest equation of state for vapor-liquid equilibrium calculation: a modification of the van der Waals equation. *Journal of the American Institute of Chemical Engineers* 30, 991-993.
- Ambrose, D. y Sparke, C.H.S. (1970). Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. XXV. Vapour pressures and normal boiling temperatures of aliphatic alcohols. *Journal of Chemical Thermodynamics* 2, 631-645.
- Ambrose, D., Ellender, J.H. y Sparke, C.H.S. (1974a). Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. XXXV. Vapour pressures of aliphatic alcohols. *Journal of Chemical Thermodynamics* 6, 909-914.
- Ambrose, D., Sparke, C.H.S. y Townsend, R. (1974b). Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. XXXIII. The vapour pressure of acetone, *Journal of Chemical Thermodynamics* 6, 693-700.
- Ambrose, D., Sparke, C.H.S. y Townsend, R. (1975a). Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. XXXVII. Vapour pressures of methanol, ethanol, pentan-1-ol, and octan-1-ol from the normal boiling temperature to the critical temperature. *Journal of Chemical Thermodynamics* 7, 185-190.
- Ambrose, D., Ellender, J.H., Lees, E.B., Sparke, C.H.S. y Townsend, R. (1975b). Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. XXXVIII. Vapour pressures of some aliphatic ketones. *Journal of Chemical Thermodynamics* 7, 453-472.
- Ambrose, D., Ellender, J.H., Sparke, C.H.S. y Townsend, R. (1976). Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. XLIII. Vapour pressures of some ethers. *Journal of Chemical Thermodynamics* 8, 165-178.
- Androulakis I.P., Kalospiros, N.S. y Tassios, D.P. (1989). Thermophysical properties of pure polar and nonpolar compounds with a modified VdW-711 equation of state. *Fluid Phase Equilibria* 45, 135-163.
- Barragán-Aroche, J.F. (1995). *Desarrollo de programas de cálculo de equilibrio de fases en sistemas multicomponentes*. Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, México.
- Boublik T., Fried, V. y Hála, E. (1986). En: *The vapour pressures of pure substances. Selected values of the temperature dependence of the vapour pressures of some pure substances in the normal and low pressure region*. Segunda edición revisada. Physical Sciences Data Vol. 17 Tables Section, pp. 195-850. Elsevier, Holanda.
- Dahl, S. y Michelsen, M. (1990). High-pressure vapor-liquid equilibrium with a UNIFAC based equation of state. *Journal of the American Institute of Chemical Engineers* 36, 1829-1836.
- Dymond J.H. y Smith, E.B. (1980). *The virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures, A critical compilation*. Data Base Section 622-681 Oxford University Press, Oxford, Reino Unido.
- Holderbaum T. y Gmehling, J. (1991). PSRK: A group contribution equation of state based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria* 70, 251-265.
- Mathias, P.M. (1983). A versatile phase equilibrium equation of state. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* 22, 385-391.
- Mathias, P.M. y Copeman, T. W. (1983). Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilibria* 13, 91-108.
- Melhem G.A., Saini, R. y Goodwin, M. (1989). A modified Peng-Robinson equation of state. *Fluid Phase Equilibria* 47, 189-237.
- O'Connell, J.P. y Prausnitz, J.M. (1967). Empirical correlation of second virial coefficients for vapor-liquid equilibrium calculations, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* 6, 245-250.

- Orbey, H. y Sandler, S.I. (1997). A comparison of Huron-Vidal type mixing rules of mixtures of compounds with large size differences, and a new mixing rule. *Fluid Phase Equilibria* 132, 1-14.
- Peng, D.Y. y Robinson, D.B. (1976). A new two constant equation of state. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 15, 59-64.
- Pitzer, K.S. y Curl, R.F. (1957). The volumetric and thermodynamic properties of fluids. III. Empirical Equation for the Second Virial Coefficient. *Journal of the American Chemical Society* 79, 2369-2370.
- Smith, B.D. y Srivastava, R. (1986). En: *Thermodynamic data for pure compounds*. Physical Sciences Data Vol. 25, capítulo 8, pp. 87-88. Elsevier, Holanda.
- Soave, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science* 27, 1197-1203.
- Soave, G. (1980). Rigorous and simplified procedures for determining the pure component parameters in the Redlich-Kwong-Soave equation of state. *Chemical Engineering Science* 35, 1725-1729.
- Solórzano-Zavala, M., Barragán-Aroche, F. y Bazúa, E.R. (1996). Comparative study of mixing rules for cubic equations of state in the prediction of multicomponent vapor-liquid equilibria. *Fluid Phase Equilibria* 122, 99-116.
- Stryjek, R. y Vera, J.H. (1986a). PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 64, 323-333.
- Stryjek, R. y Vera, J.H. (1986b). PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 64, 334-340.
- Tsonopoulos, C. (1974). An empirical correlation of second virial coefficients. *Journal of the American Institute of Chemical Engineers* 20, 263-272.
- Yu, J.M. y B. C. Y. Lu. (1987). A three-parameter cubic equation of state for asymmetric density calculations. *Fluid Phase Equilibria* 34, 1-19.