

Ecuaciones de Estado

© 2005 [Sebastián Giraldo A.](#)

Este documento contiene los nombres y descripciones de diferentes Ecuaciones De Estado (EDE), además de sus parámetros de interacción tanto para mezcla como para componentes puros.

Se tienen las 36 principales ecuaciones de estado usadas en Ingeniería; en un documento aparte (ver Temas Similares) se encuentra un aparte con las reglas de mezclado usadas en Ecuaciones De Estado.

Vea También:

- [Reglas de Mezclado Para Ecuaciones de Estado](#)

0. Ecuación de van-der-Waals

La Ecuación De Estado (EDE) de van-der-Waals es la EDE más simple. Esta únicamente debería ser usada para demostrar las ventajas y desventajas de una ecuación de estado simple. El uso de la ecuación de van-der-Waals sólo requiere el conocimiento de T_c y P_c usados para el cálculo de las constantes a y b .

EDE:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

PARÁMETROS DEL COMPONENTE PURO PARA LA EDE:

$$a = 0,421875 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = 0,125 \frac{RT_c}{P_c}$$

PARÁMETROS DE MEZCLA:

Los parámetros de mezcla se calculan de acuerdo a las reglas que aparecen en el documento de "reglas de mezclado" ([Reglas de Mezclado Para Ecuaciones de Estado](#)).

LITERATURA

van der Waals (1899)

1. Peng-Robinson EDE

La ecuación de Peng-Robinson es la más ampliamente usada en termodinámica de Ingeniería Química. Se sabe que proporciona unas predicciones mejores para densidades de líquidos que la ecuación de Soave-Redlich-Kwong por Soave (1972). La ecuación requiere el uso de tres propiedades por compuesto puro: T_c , P_c y el factor acéntrico ω . Diferentes modificaciones de la EDE de Peng-Robinson se muestran en las secciones 10 a la 19.

EDE:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2}$$

PARÁMETROS DEL COMPONENTE PURO PARA LA EDE:

$$\begin{aligned} a(T) &= a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) && \text{con} && a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \\ \alpha(T_r, \omega) &= \left(1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r})\right)^2 && \text{con} && \kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \\ b &= 0,0778 \frac{RT_c}{P_c} \end{aligned}$$

PARÁMETROS DE MEZCLA:

Los parámetros de mezcla se calculan de acuerdo a las reglas que aparecen en el documento de "reglas de mezclado" ([Reglas de Mezclado Para Ecuaciones de Estado](#)).

LITERATURA

Peng y Robinson (1976)

2. Hederer-Peter-Wenzel

La ecuación de estado de Hederer-Peter-Wenzel fue presentada el mismo año que la ecuación de Peng-Robinson. Esta ecuación necesita tres propiedades por compuesto puro: T_c , P_c y α . α es la medida de la inclinación de la curva de presión de vapor. En el caso de $\alpha = -0.5$, la ecuación se reduce a la forma de la ecuación de Redlich-Kwong (Redlich y Kwong, 1949).

EDE:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)}$$

PARÁMETROS DEL COMPONENTE PURO PARA LA EDE:

$$a(T) = a_c \cdot T_c^a \quad \text{con} \quad a_c = 0,42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

PARÁMETROS DE MEZCLA:

Los parámetros de mezcla se calculan de acuerdo a las reglas que aparecen en el documento de "reglas de mezclado" ([Reglas de Mezclado Para Ecuaciones de Estado](#)).

LITERATURA

Hederer, Peter, y Wenzel (1976)

3. Soave-Redlich-Kwong

La ecuación de Soave-Redlich-Kwong fue la primera modificación de la forma simple de la ecuación de Redlich-Kwong donde el parámetro a fue hecho dependiente de la temperatura de modo que la curva de presión de vapor pueda ser reproducida correctamente. La ecuación de estado requiere del ingreso de tres parámetros por compuesto puro: T_c , P_c y ω . Diferentes ecuaciones modificadas de Soave-Redlich-Kwong con transformaciones en el volumen y con funciones alpha modificadas se muestran en las secciones 20 a la 25.

EDE:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)}$$

PARÁMETROS DEL COMPONENTE PURO PARA LA EDE:

$$a(T) = a_c \cdot \alpha(T) \quad \text{con} \quad a_c = 0,42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$\alpha(T) = \left(1 + m \left(1 - \sqrt{T_r}\right)\right)^2 \quad \text{con} \quad m = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

PARÁMETROS DE MEZCLA:

Los parámetros de mezcla se calculan de acuerdo a las reglas que aparecen en el documento de "reglas de mezclado" ([Reglas de Mezclado Para Ecuaciones de Estado](#)).

LITERATURA

Soave (1972)

4. Redlich-Kwong

La ecuación de Redlich-Kwong por Redlich y Kwong (1949) es una modificación de la ecuación de van-der-Waals. Similar a la de van-der-Waals, esta ecuación sólo debe ser usada para determinar las capacidades y limitaciones de una ecuación de estado simple ya que existen mejores ecuaciones de estado. El uso de esta ecuación requiere el uso de T_c y P_c - correspondientes a los parámetros a y b - para cada componente.

EDE:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)\sqrt{T}}$$

PARÁMETROS DEL COMPONENTE PURO PARA LA EDE:

$$a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

PARÁMETROS DE MEZCLA:

Los parámetros de mezcla se calculan de acuerdo a las reglas que aparecen en el documento de "reglas de mezclado" ([Reglas de Mezclado Para Ecuaciones de Estado](#)).

LITERATURA

Redlich y Kwong (1949)

5. Dohrn-Prausnitz, no polar

La ecuación de Dohrn-Prausnitz está basado en el término de repulsión atómica de esferas rígidas de Carnahan y Starling (1969) para componentes puros y referenciados

por Boublik (1970) y Mansoori et al. (1971) para mezclas en lugar de los términos de repulsión de van-der-Waals. La ecuación de estado no es cúbica en el volumen. El término de atracción de Carnahan-Starling-vdW (Carnahan y Starling, 1972) fue modificada de modo que las isothermas críticas de varios compuestos fueran reproducidas correctamente. La ecuación de estado requiere tres propiedades de cada compuesto puro: T_c , P_c y ω .

EDE:

$$Z = Z_{\text{ref}} + Z_{\text{pert}}$$

$$Z_{\text{ref}} = \frac{1 + \left(\frac{3D\eta}{F} - 2\right)\eta + \left(\frac{3D^2}{F^2} - \frac{3D\eta}{F} + 1\right)\eta^2 - \frac{D^3}{F^2}\eta^3}{(1-\eta)^3}$$

$$\text{con } D = \sum_{i=1}^M \xi_i \sigma_i$$

$$E = \sum_{i=1}^M \xi_i \sigma_i^2$$

$$F = \sum_{i=1}^M \xi_i \sigma_i^3$$

$$\sigma_i = \left(\frac{3}{2} \frac{b_i}{\pi \cdot N_A} \right)^{1/3}$$

$$\eta = \frac{\pi}{6} N_A F \cdot \rho = \frac{\rho}{4} \sum_{i=1}^M \xi_i b_i$$

$$Z_{\text{pert}} = -\frac{a\rho}{RT} \left(1 - 1,41 \frac{b\rho}{4} + 5,07 \left(\frac{b\rho}{4} \right)^2 \right)$$

PARÁMETROS DEL COMPONENTE PURO PARA LA EDE:

$$a = a_c \left(a^{(1)} \tanh(a^{(2)} |T_r - 1|^{0,7}) + 1 \right)$$

$$\text{con } a^{(1)} = 0,367845 + 0,055966\omega$$

$$a^{(2)} = (-1)^\omega \cdot (0,604709 + 0,008477\omega)$$

$$a_c = 0,550408 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = b_c \left(b^{(1)} \tanh(b^{(2)} |\ln T_r|^{0.8}) + 1 \right)$$

$$\text{con } b^{(1)} = 0,356983 - 0,190003\omega$$

$$b^{(2)} = (-1)^m \cdot (1,37 - 1,898981\omega)$$

$$b_c = 0,187276 \frac{RT_c}{P_c}$$

con $m=1$ para $T_r \geq 1$

$m=0$ para $T_r < 1$

PARÁMETROS DE MEZCLA:

Los parámetros de mezcla se calculan de acuerdo a las reglas que aparecen en el documentos de "reglas de mezclado" ([Reglas de Mezclado Para Ecuaciones de Estado](#)).

LITERATURA

Dohrn y Prausnitz (1990)

6. Dohrn-Prausnitz, polar

La implementación de esta ecuación de estado no está disponible ya que aún no se han hecho pruebas sobre su precisión.

LITERATURA

Dohrn y Prausnitz (1990, 1990b)

7. Elliott-Suresh-Donohue

Para fluidos no asociados la ecuación ESD es cúbica en cuanto al volumen. La no esfericidad de las moléculas es tomada en cuenta según la teoría de Prigogine (1957).

EDE:

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{\langle 4c\eta \rangle}{1 - 1.9\eta} - \frac{z_m \langle q\eta Y \rangle}{1 + k_1 \langle \eta Y \rangle}$$

PARÁMETROS DEL COMPONENTE PURO PARA LA EDE:

$$a = \frac{\varepsilon}{k} = T_c \frac{1 + 0.945(c-1) + 0.134(c-1)^2}{1.023 + 2.225(c-1) + 0.478(c-1)^2} **$$

$$b = v^* = \frac{RT_c}{P_c} \frac{0.0312 + 0.087(c-1) + 0.008(c-1)^2}{1 + 2.455(c-1) + 0.732(c-1)^2}$$

$$c = 1 + 3.535\omega + 0.533\omega^2$$

$$k_1 = 1.7745$$

$$k_2 = 1.0617$$

$$k_3 = 1.90476$$

$$z_m = 9.49$$

$$q = 1 + k_3(c-1)$$

PARÁMETROS DE MEZCLA:

$$\eta = \frac{\sum \xi_i v_i^*}{v}$$

$$\langle 4c\eta \rangle = \frac{4 \sum \sum \xi_i \xi_j (cv^*)_{ij}}{v}$$

$$\langle q\eta Y \rangle = \frac{\sum \sum \xi_i \xi_j (qv^*)_{ij} Y_{ij}}{v}$$

$$(cv^*)_{ij} = \frac{c_i v_j^* + c_j v_i^*}{2}$$

$$(qv^*)_{ij} = \frac{q_i v_j^* + q_j v_i^*}{2}$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij})$$

$$Y_{ij} = \exp\left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right) - k_2$$

$$\langle \eta Y \rangle = \frac{\langle q\eta Y \rangle}{\sum \xi_i q_i}$$

LITERATURA

Elliott, Suresh, y Donohue (1990)

8. Sako-Wu-Prausnitz

La Ecuación De Estado (EDE) Sako-Wu-Prausnitz es una modificación de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong, donde el cuarto parámetro c es usado para explícitamente para incluir la no esfericidad de las moléculas.

EDE:

$$P = \frac{RT(v - b + bc)}{v(v - b)} - \frac{a}{v(v + b)}$$

PARÁMETROS DEL COMPONENTE PURO PARA LA EDE:

$$a = a_c \alpha(T)$$

$$\text{con } \alpha(T) = \frac{\alpha_0(1 - T_R^2) + 2T_R^2}{1 + T_R^2}$$

$$\alpha_0 = 1,1920 + 0,11060 \ln(1000V_w) + 0,30734V_w$$

$$a_c = \frac{(1 - 2D_0 + 2cD_0 + D_0^2 - cD_0^2)(1 + D_0)^2}{3(1 - D_0)^2(2 + D_0)} \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$D_0^3 + (6c - 3)D_0^2 + 3D_0 - 1 = 0$$

$$b = \frac{D_0}{3} \cdot \frac{RT_c}{P_c}$$

V_w es el volumen de van der Waals y puede ser también calculado por el método de contribución de grupos de Bondi (1968) o puede ser tratado como un parámetro ajustable.

PARÁMETROS DE MEZCLADO

Los parámetros a y b son calculados de acuerdo al documento "reglas de mezclado". El parámetro c aritméticamente es c_i

LITERATURA

Sako, Wu, y Prausnitz (1989)

9. Ecuación Peng-Robinson Modificada

La ecuación de Peng-Robinson (Peng y Robinson, 1976) ha sido modificada por una gran cantidad de investigadores. Peneloux et al. (1982) sugirieron una transformación del volumen que no afectaba el cálculo de las presiones de vapor. Muchos investigadores han propuesto nuevas funciones alfa, presentando una nueva dependencia de la temperatura en el parámetro (T).

Todas las ecuaciones modificadas de PR presentadas desde la 9 a la 15 incluyen la posibilidad de la transformación de volumen de acuerdo a Peneloux et al. (1982).

EDE:

$$P = \frac{RT}{\tilde{v} - \tilde{b}} - \frac{a(T)}{\tilde{v}^2 + 2\tilde{b}\tilde{v} - \tilde{b}^2} \quad \text{con} \quad \tilde{v} = v + c \quad \text{con} \quad \tilde{b} = b + c$$

PARÁMETROS DEL COMPONENTE PURO PARA LA EDE:

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \text{con} \quad a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega)$$

$$\tilde{b} = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c}$$

10. (PR-VT, Peneloux):

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \left(1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r})\right)^2$$

LITERATURA

Peng y Robinson (1976)

Peneloux, Rauzy, y Freze (1982)

11. (PR-VT, Mathias):

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$$

$$\text{Si } T_r < 1: \alpha(T_r) = \left(1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r}) - p_1(1 - T_r)(0,7 - T_r)\right)^2$$

$$\text{Si } T_r > 1: \alpha(T_r) = \left(\exp(c(1 - T_r^d)) \right)^2$$

$$c = 1 + \frac{\kappa}{2} + 0.3p_1$$

$$d = \frac{c-1}{c}$$

LITERATURA

Peng y Robinson (1976)

Peneloux, Rauzy, y Freze (1982)

Mathias (1983)

12. (PR-VT, Stryjek-Vera):

$$\kappa = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3$$

$$\alpha(T_r) = \left(1 + \left(\kappa + \kappa_1(1 + \sqrt{T_r})(0.7 - T_r) \right) (1 - \sqrt{T_r}) \right)^2$$

LITERATURA

Peng y Robinson (1976)

Peneloux, Rauzy, y Freze (1982)

Stryjek y Vera (1986)

13. (PR-VT, Melhem):

$$\alpha(T_r) = \exp\left(m(1 - T_r) + n(1 - \sqrt{T_r})^2\right)$$

LITERATURA

Peng y Robinson (1976)

Peneloux, Rauzy, y Freze (1982)

Melhem, Saini, y Goodwin (1989)

14. (PR-VT, Thorwart-Daubert):

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$$

$$\alpha(T_r) = \left(1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r}) + n \frac{(1 - \sqrt{T_r})}{\sqrt{T_r}} \right)^2$$

LITERATURA

Peng y Robinson (1976)

Peneloux, Rauzy, y Freze (1982)

Thorwart y Daubert (1993)

15. (PR-VT, Boston-Mathias):

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$$

$$\text{Si } T_r < 1: \alpha(T_r) = \left(1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r}) - p_1(1 - T_r)(0,7 - T_r) \right)^2$$

$$\text{Si } T_r > 1: \alpha(T_r) = \left(\exp \left(\left(1 - \frac{1}{d} \right) (1 - T_r^d) \right) \right)^2$$

$$d = 1 + \frac{\kappa}{2} + 0,3p_1$$

LITERATURA

Peng y Robinson (1976)

Peneloux, Rauzy, y Freze (1982)

Boston y Mathias (1980)

PARÁMETROS DE MEZCLA:

Los parámetros de mezcla se calculan de acuerdo a las reglas que aparecen en el documento de "reglas de mezclado" ([Reglas de Mezclado Para Ecuaciones de Estado](#)). Para evitarse inconsistencias los parámetros l_{ij} son definidos como 0. El parámetro c tiene el mismo significado aritmético que c_i .

16. Pfennig

La ecuación de Pfennig (1988) es una modificación de la ecuación de PHCT por Beret y Prausnitz. La ecuación de estado está basada en el término de repulsión de esfera rígida de Carnahan y Starling (1969), Boublik (1970), y Mansoori et al. (1971). En lugar de usar series las polinomiales por Alder et al. (1972). Para fuerzas de atracción como se observan en PHCT, Pfennig desarrolló series polinomiales como:

$$\lambda = \frac{\eta}{1 - \eta}$$

Con el objetivo de obtener un componente automáticamente cercano polar ($\eta = 1$). La ecuación de estado tiene tres parámetros para componentes puros: el volumen del núcleo v_0 , el potencial de profundidad T^* , el parámetro c fue modificado luego por Prigogine (1957) caracterizado por desviaciones del modelo esférico.

EDE:

$$\frac{a^*}{RT} = c \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n a_{ij} \frac{\lambda^i}{\bar{T}^j}$$

$$\bar{T} = \frac{T}{T^*}, \quad \eta = \frac{nv_0}{v}, \quad \tau = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0.74048\dots \quad (\text{Fracción de paquete cerrado})$$

PARÁMETROS DEL COMPONENTE PURO PARA LA EDE:

Para la ecuación de Pfennig no se requieren formulas de conversión.

PARÁMETROS DE MEZCLADO

$$T^* = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \xi_i \xi_j \sqrt{T_i^* T_j^*} (1 - k_{ij}) \quad \text{con } k_{ij} = k_{ji}$$

$$v_0 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \xi_i \xi_j \left(\frac{v_{0i}^{1/3} + v_{0j}^{1/3}}{2} \right)^3$$

$$c = \sum_{i=1}^M \xi_i c_i$$

LITERATURA

Pfennig (1988)

17. BACK

La ecuación BACK para componentes puros fue propuesta por Chen y Kreglewski (1977). Chen y Kreglewski usaron el término de referencia para cuerpos rígidos convexos propuesto por Boublik (1975) y el término de dispersión de Alder et al. (1972) con constantes reacomodadas para obtener mejores representaciones de fluidos reales (Alder et al. arregló las constantes para obtener datos de la dinámica molecular). Para cada componente se necesitan cuatro parámetros: el volumen del núcleo V^{00} , el pozo de potencial u^0/k , α para representar la no esfericidad y η/k que muestra la influencia de la dependencia de la temperatura en el pozo de potencial.

Luego, Simnick et al. (1979) así como también Machat y Boublik (1985b) extendieron la ecuación BACK a mezclas proponiendo diferentes reglas de mezclado. Pfohl y Brunner (1998) propusieron una nueva regla de mezclado y aseveraron que esa regla de mezclado era tan eficiente como la regla de mezclado "B" de Machat y Boublik (1985b).

EDE:

$$Z = Z^h + Z^a$$

$$Z^h = \frac{1}{(1-y_3)} + \frac{3\alpha_3 y_3}{(1-y_3)^2} + \frac{\alpha_3^2 y_3^2 (3-y_3)}{(1-y_3)^3} \quad \text{con} \quad y_3 = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \left(\frac{V_3^0}{V_3} \right)$$

$$Z^a = \sum_{n=1}^4 \sum_{m=1}^9 m D_{nm} \left(\frac{u_3}{kT} \right)^n \left(\frac{V_3^0}{V_3} \right)^m$$

con las constantes universales D_{ij} :

$$D_{11} = -8,8043 \quad D_{21} = 2,9396 \quad D_{31} = -2,8225$$

$$D_{12} = 4,164627 \quad D_{22} = -6,0865383 \quad D_{32} = 4,7600148$$

$$D_{13} = -48,203555 \quad D_{23} = 40,137956 \quad D_{33} = 11,257177$$

$$D_{14} = 140,4362 \quad D_{24} = -76,230797 \quad D_{34} = -66,382743$$

$$D_{15} = -195,23339 \quad D_{25} = -133,70055 \quad D_{35} = 69,248785$$

$$D_{16} = 113,515 \quad D_{26} = 860,25349$$

$$D_{27} = -1535,3224 \quad D_{41} = 0,34$$

$$D_{28} = 1221,4261 \quad D_{42} = -3,1875014$$

$$D_{29} = -409,10539 \quad D_{43} = 12,231796$$

$$D_{44} = -12,110681$$

PARÁMETROS DEL COMPONENTE PURO PARA LA EDE:

$$\frac{u}{k} = \frac{u^0}{k} \left(1 + \frac{\gamma}{kT} \right)$$

$$V^0 = V^{00} \left(1 - 0,12 \exp \left(-\frac{3u^0}{kT} \right) \right)^3$$

PARÁMETROS DE MEZCLADO

$$V_3^0 = \sum x_i V_i^0$$

$$\alpha_3 = \frac{1}{V_3^0} \cdot \sum x_i (\alpha_i V_i^0)^{1/2} \sum x_i (\alpha_i V_i^0)^{1/2}$$

Regla "B" por Machat y Boublik, 1985b:

$$\frac{u_{ij}}{k} = \sum \sum x_i x_j \sqrt{\frac{u_i}{k} \frac{u_j}{k}} (1 - k_{ij})$$

Regla "B" por Pfohl y Brunner, 1998:

$$\frac{u_{ij}}{k} = \frac{\sum \sum x_i x_j \sqrt{\frac{u_i}{k} \frac{u_j}{k}} (1 - k_{ij}) \cdot V_{ij}^0}{\sum \sum x_i x_j V_{ij}^0} \quad \text{con:} \quad V_{ij}^0 = \left(\frac{(V_i^0)^{1/2} + (V_j^0)^{1/2}}{2} \right)^3$$

LITERATURA

Alder, Young, y Mark (1972)

Boublik (1975)

Chen y Kreglewski (1977)

Simnick, Lin, y Chao (1979)

Machat y Boublik (1985a,b)

Pfohl y Brunner (1998)

18. PHSCT

Teoría de la cadena perturbada de esferas rígidas (Perturbed Hard-Sphere-Chain) fue desarrollada por Song, Lambert, y Prausnitz (1994) para obtener un EDE para fluidos normales y polímeros. En la EDE PHSCT cada molécula es modelada como una cadena de esferas químicas unidas similares al SAFT. PHSCT fue implementada luego para copolímeros por, Lambert, y Prausnitz (1994b). Esa extensión no aparece en este artículo. Por lo tanto, cada componente sólo v^{00} y ε , los cuales caracterizan una esfera como también el número de esferas r en la molécula debe ser conocido.

EDE:

$$Z = 1 + \rho \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \xi_i \xi_j r_i r_j b_{ij} g_{ij} - \sum_{i=1}^N \xi_i (r_i - 1) (g_{ii} - 1) - \frac{\rho}{kT} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \xi_i \xi_j r_i r_j a_{ij}$$

PARÁMETROS DEL COMPONENTE PURO PARA LA EDE:

$$a = 4v^{00} \varepsilon F_a \left(\frac{kT}{\varepsilon s(r)} \right)$$

$$b = 4v^{00} F_b \left(\frac{kT}{\varepsilon s(r)} \right)$$

$$\frac{\pi d(T)^3}{6} = \frac{b}{4}$$

$$F_a(x) = 0.717 + 1.9003 \exp(-0.5152x)$$

$$F_b(x) = 0.5849 \exp(-0.4772x) + 0.4151 \left[1 - \exp(-1.0669x^{-1/4}) \right]$$

$s(r)$ es calculado usando una función para FORTRAN obtenida por el profesor Prausnitz, de la Universidad de California en Berkeley.

PARÁMETROS DE MEZCLADO

$$a_{ij} = 4v_{ij}^{00} \sqrt{F_a \left(\frac{kT}{\varepsilon_i s(r_i)} \right) F_a \left(\frac{kT}{\varepsilon_j s(r_j)} \right) \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij})}$$

$$v_{ij}^{00} = \left(\frac{\sqrt[3]{v_i^{00}} + \sqrt[3]{v_j^{00}}}{2} \right)^3, \quad b_{ij} = \left(\frac{\sqrt[3]{b_i} + \sqrt[3]{b_j}}{2} \right)^3, \quad d_{ij} = \frac{d_i + d_j}{2}$$

$$\xi_{ij} = \frac{1}{1-\eta} + \frac{3}{2} \frac{\xi_{ij}}{(1-\eta)^2} + \frac{1}{2} \frac{\xi_{ij}^2}{(1-\eta)^3}$$

$$\eta = \frac{\rho}{4} \sum_{i=1}^N \xi_i r_i b_i$$

$$\zeta_{ij} = \left(\frac{b_i b_j}{b_{ij}} \right) \frac{\rho}{4} \sum_{k=1}^N \xi_k r_k b_k^{2/3}$$

LITERATURA

Song, Lambert, y Prausnitz (1994)

19. Ecuación Modificada Soave-Redlich-Kwong

La ecuación de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972) ha sido modificada por numerosos investigadores. Peneloux et al. (1982) sugirieron una transformación del volumen la cual no afecta el cálculo de las presiones de vapor. Varios investigadores propusieron nuevas funciones alpha, introduciendo un nuevo parámetro dependiente de la temperatura.

Todas las ecuaciones modificadas de SRK presentadas acá incluyen la posibilidad de una transformación del volumen de acuerdo a Peneloux et al. (1982). Las únicas diferencias entre las diferentes modificaciones son las diferentes funciones alpha con diferentes parámetros ajustables.

EDE:

$$P = \frac{RT}{\bar{v} - \bar{b}} - \frac{a(T)}{\bar{v}(\bar{v} + \bar{b})} \quad \text{con} \quad \bar{v} = v + cy \quad \bar{b} = b + c$$

PARÁMETROS DEL COMPONENTE PURO PARA LA EDE:

$$a(T) = a_c \cdot \alpha(T)_{\text{con}} \quad a_c = 0,42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$\bar{b} = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

20. (SRK-VT, Peneloux):

$$m = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$$

$$\alpha(T_r) = \left(1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \right)^2$$

LITERATURA

Soave (1972)

Peneloux, Rauzy, y Freze (1982)

21. (SRK-VT, Mathias):

$$m = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$$

$$\text{si } T_r < 1: \alpha(T_r) = \left(1 + m(1 - \sqrt{T_r}) - p_1(1 - T_r)(0,7 - T_r)\right)^2$$

$$\text{si } T_r > 1: \alpha(T_r) = \left(\exp\left(c(1 - T_r^d)\right)\right)^2$$

$$c = 1 + \frac{m}{2} + 0,3p_1$$

$$d = \frac{c - 1}{c}$$

LITERATURA

Soave (1972)

Peneloux, Rauzy, y Freze (1982)

Mathias (1983)

22. (SRK-VT, Schwartzentruber-Renon):

$$m = 0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613\omega^2$$

$$\text{si } T_r < 1: \alpha(T_r) = \left(1 + m(1 - \sqrt{T_r}) - p_1(1 - T_r)(1 + p_2T_r + p_3T_r^2)\right)^2$$

$$\text{si } T_r > 1: \alpha(T_r) = \left(\exp\left(1 - \frac{1}{d}(1 - T_r^d)\right)\right)^2$$

$$d = 1 + \frac{m}{2} - p_1(1 + p_2 + p_3)$$

LITERATURA

Soave (1972)

Peneloux, Rauzy, y Freze (1982)

Watanasiri y Gallier (1988)

Schwartzentruber, Renon (1989)

Schwartzentruber, Renon, y Watanasiri (1990)

Aspen Plus 9.3 Hybook, model: "SR-polar"

23. (SRK-VT, Thorwart-Daubert):

$$m = 0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613\omega^2$$

$$\alpha(T_r) = \left(1 + m(1 - \sqrt{T_r}) + n \frac{(1 - \sqrt{T_r})}{\sqrt{T_r}} \right)^2$$

LITERATURA

Soave (1972)

Peneloux, Rauzy, y Freze (1982)

Thorwart y Daubert (1993)

24. (SRK-VT, Peneloux-3P):

$$m = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$$

$$\alpha(T_r) = \left(1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \right)^2$$

$$c = 0.40768 \frac{RT_c}{P_c} (0.00385 + 0.08775\omega)$$

LITERATURA

Soave (1972)

Peneloux, Rauzy, y Freze (1982), model "RSKc3"

25. (SRK-VT, Boston-Mathias):

$$m = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$$

$$\text{si } T_r < 1: \alpha(T_r) = \left(1 + m(1 - \sqrt{T_r}) - p_1(1 - T_r)(0,7 - T_r)\right)^2$$

$$\text{si } T_r > 1: \alpha(T_r) = \left(\exp\left(1 - \frac{1}{d}(1 - T_r^d)\right)\right)^2$$

$$d = 1 + \frac{m}{2} + 0,3p_1$$

LITERATURA

Soave (1972)

Peneloux, Rauzy, y Freze (1982)

Boston y Mathias (1980)

PARÁMETROS DE MEZCLA:

Los parámetros de mezcla se calculan de acuerdo a las reglas que aparecen en el documento de "reglas de mezclado" ([Reglas de Mezclado Para Ecuaciones de Estado](#)). Para evitar inconsistencias, los parámetros l_{ij} se toman como 0. El parámetro c es la equivalencia aritmética de c_i .

26. 3P1T

La ecuación 3P1T por Yu y Lu (1987) contiene 3 parámetros de Ecuación de Estado (=3P) donde uno depende de la temperatura(1T). La ecuación es resultante del trabajo de Yu et al. (1986) quién evaluó las habilidades de diferentes ecuaciones cúbicas de estado para correlacionar las diferentes propiedades de los 10 primeros miembros de una serie de n-alcanos homólogos. El uso de esta EDE requiere T_c , P_c y ω parámetros para componentes puros. Una corta comparación de esta ecuación de estado y de la de Peng-Robinson hecha por Pfohl et al. (1997a), Pfohl et al. (1998), y Pfohl (1998) muestra que esta EDE correlaciona propiedades de componentes puros con igual o un poco mejor precisión que la ecuación de Peng-Robinson pero presenta algunas pequeñas debilidades al correlacionar mezclas.

EDE:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+c) + b(3v+c)}$$

PARÁMETROS DEL COMPONENTE PURO PARA LA EDE:

$$a = a_c \cdot \alpha(T_r, \omega)$$

$$a_c = (0,46863 - 0,0378304\omega + 0,00751969\omega^2) \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$\text{si } T_r < 1: \log_{10} \alpha(T_r, \omega) = M(\omega) \cdot (A_0 + A_1 T_r + A_2 T_r^2)(1 - T_r)$$

$$\text{si } T_r \geq 1: \log_{10} \alpha(T_r, \omega) = M(\omega) \cdot (A_0 + A_1 + A_2)(1 - T_r)$$

$$\text{si } \omega \leq 0,49 \quad M(\omega) = 0,406846 + 1,87907\omega - 0,792636\omega^2 + 0,737519\omega^3$$

$$A_0 = 0,536843$$

$$A_1 = -0,39244$$

$$A_2 = 0,26507$$

$$\text{si } 0,49 < \omega \leq 1 \quad M(\omega) = 0,581981 - 0,171416\omega + 1,84441\omega^2 - 1,19047\omega^3$$

$$A_0 = 0,79355$$

$$A_1 = -0,53409$$

$$A_2 = 0,37273$$

$$b = (0,0892828 - 0,0340903\omega - 0,00518289\omega^2) \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\frac{c}{b} = -1,29917 + 0,648463\omega + 0,895926\omega^2$$

PARÁMETROS DE MEZCLADO

Los parámetros de mezcla se calculan de acuerdo a las reglas que aparecen en el documento de "reglas de mezclado" ([Reglas de Mezclado Para Ecuaciones de Estado](#)).

LITERATURA

Yu y Lu (1987)

27. Yerko, lineal

La ecuación de Estado de Yerko propuesta en (1989 y 1989a) es aplicable para modelar sistemas que contienen cualquier número de compuestos asociados e inertes. Esta AEOS (association + equation of state = ecuación de asociación y estado) usa la ecuación de 3P1T también llamada la "parte física" en el modelamiento de las interacciones no específicas entre moléculas y el modelo de asociación lineal presentado por Kempter y Mecke (1940) de acuerdo a la teoría química.

La ecuación de estado también requiere los mismos parámetros que la ecuación 3P1T para compuestos no asociados (inertes) y como máximo 6 parámetros para cada compuesto puro. Si la teoría de asociación se incluye al modelar compuestos puros, la temperatura crítica calculada con esta ecuación no es la misma T_c . Los parámetros conocidos para 3P1T son una parte de la AEOS que han sido renombrados a T_c' , P_c' , y ω' por Yerko para evitar confusiones.

Adicionalmente a estos tres parámetros de los componentes puros, se necesitan ΔH^0 , ΔS^0 , y ΔC_p^0 los cuales representan los enlaces de hidrógeno requeridos para cada componente asociado.

EDE:

$$P = P^{3P1T-EOS}(T, v, \bar{\xi}, \bar{T}_c - \bar{T}_c', \bar{P}_c - \bar{P}_c', \bar{\omega} - \bar{\omega}') + \frac{RT}{v} \sum_{i=1}^M \frac{2\xi_i}{1 + \sqrt{1 + 4 \frac{RT}{v} \sum_{j=1}^N K_j \xi_j}}$$

PARÁMETROS DEL COMPONENTE PURO PARA LA EDE:

a) De 3P1T con $\bar{T}_c = \bar{T}_c'$, $\bar{P}_c = \bar{P}_c'$, y $\bar{\omega} = \bar{\omega}'$.

b) $-RT \ln \hat{K}_i = \Delta H^0 + \Delta C_p^0 (T - T^0) - T(\Delta S^0 + C_p^0 \ln \frac{T}{T^0})$

Nota:

Las unidades de \hat{K} son [atm], por lo tanto $K = 1.01323 \hat{K}$, debido a que K es [bar].

PARÁMETROS DE MEZCLADO

Los parámetros de mezcla para la parte física dados por la ecuación 3P1T son calculados de acuerdo a las reglas de mezclado del documento adjunto a este ([Reglas](#))

de Mezclado Para Ecuaciones de Estado). las constantes cruzadas de asociación K_{ij} son cero si tanto i y j son un compuesto inerte, de otra forma:

$$K_{ij} = \sqrt{K_i K_j} (1 - k_{\varepsilon_{ij}})$$

$$c = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \xi_i \xi_j \frac{c_i + c_j}{2}$$

LITERATURA

Yerko (1989-1992)

Yu y Lu (1987)

Kempton y Mecke (1940)

Dolezalek (1908)

28. CPA-SRK-Tassios

Kontogeorgis, Voutsas, Yakoumis, y Tassios (1996) presentaron una Ecuación de Estado llamada Cubic-Plus-Association (asociación cúbica adicional). Similar a Yerko (1989) ellos usaron una ecuación simple de estado como referencia para las interacciones físicas del sistema y añadieron una segunda parte a esta ecuación de estado para representar la asociación. Propusieron la ecuación CPA basados en la ecuación Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972) y usan la parte que describe la asociación de la ecuación SAFT (una muy poderosa).

De todas maneras, Kontogeorgis et al. (1996) usa 4 parámetros de componente puro para cada compuesto no-asociado a pesar que usan la EDE Soave-Redlich-Kwong, que generalmente sólo requiere 3 parámetros de componente puro. Ellos usan los parámetros a_0 , b , c_1 , y T_c^{EXP} , donde T_c^{EXP} se toma como la temperatura crítica experimental del componente puro.

EDE:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} + \frac{RT}{v} \left(\frac{\alpha^{asso}}{\partial p} \right) \rho$$

$$\alpha^{asso} = \frac{a^{asso}}{RT} = \sum_{i=1}^N K_i \sum_{j=1}^{size(i)} \left[\ln X^A + \frac{1-X^A}{2} \right]$$

PARÁMETROS DEL COMPONENTE PURO PARA LA EDE:

$$a_i(T) = a_i^0 (1 + c_i^1 (1 - \sqrt{T/T_{c_j}^{EXP}}))^2$$

$$b_i = 4N_A \frac{\pi d_i^3}{6}$$

$$\sigma_i = \left(\frac{b_i}{N_A} \right)^{1/3} \quad \text{Note: } \sigma_i \neq d_i$$

PARÁMETROS DE MEZCLA:

Los parámetros de mezcla para la parte física son calculados de acuerdo a las reglas de mezclado del documento adjunto a este. Las ecuaciones de asociación son esencialmente idénticas a las de SAFT.

$$X^A = \frac{1}{1 + N_A \rho \sum_{j=1}^{N \text{ sites } A, j} \sum_{B_j=1} X_j X^{B_j} \Delta^{AB_j}}$$

$$\Delta^{AB_j} = g_{ij} \left[\exp \left(\frac{\epsilon^{AB_j}}{kT} \right) - 1 \right] \sigma_{ij}^3 \kappa^{AB_j}$$

con

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$$

$$\epsilon^{AB_j} = \sqrt{\epsilon^A \epsilon^{B_j}} (1 - k_{\epsilon_{ij}})$$

$$\kappa^{AB_j} = \sqrt{\kappa^A \kappa^{B_j}} (1 - k_{\kappa_{ij}})$$

$$g_{ij} = \frac{1}{1 - \xi_2} + \frac{3\xi_2}{(1 - \xi_2)^2} \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} + \frac{2\xi_2^2}{(1 - \xi_2)^3} \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2$$

$$\xi_k = \frac{\pi}{6} N_A \rho \sum_{i=1}^N X_i d_i^k$$

LITERATURA

Kontogeorgis, Voutsas, Yakoumis, Tassios (1996)

Yakoumis, Kontogeorgis, Voutsas, Tassios (1997)

Voutsas, Kontogeorgis, Yakoumis, Tassios (1997)

Soave (1972)

Pfohl (1998)

29. CPA-PR (a,b,om)

Esta ecuación de estado es esencialmente idéntica a SRK modificada. La única diferencia es que $a_0 (=a(T_c'))$ y b son usados para los dos primeros parámetros en lugar de T_c' y P_c' y que se usa la función α determinada por Mathias (1983) (compare la PV-RT Mathias con $p_1=0$). Es recomendado usar CPA-PR debido a que se logran determinaciones más exactas de componentes puros.

30 CPA-3P1T

Esta ecuación es prácticamente la misma que las ecuaciones CPA-SRK-Tassios y CPA-SRK. La única diferencia es que la EDE cúbica que describe la parte física es la 3P1T.

31. SAFT-HR/vdW

Esta es la EDE SAFT de Huang y Radosz (1990-1991).

PARÁMETROS DE MEZCLA:

Los parámetros de mezcla son calculados de acuerdo a la forma descrita por Huang y Radosz (1991). De todas formas acá se usa el segundo parámetro de interacción l_{ij} , el cual modifica "m" y no modifica "u":

$$m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \xi_i \xi_j m_{ij} \quad \text{con} \quad m_{ij} = \frac{m_i + m_j}{2} (1 - l_{ij})$$
$$u = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \xi_i \xi_j m_i m_j u_{ij} v_{ij}^0}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \xi_i \xi_j m_i m_j v_{ij}^0} \quad \text{con} \quad v_{ij}^0 = \left(\frac{\sqrt[3]{v_i^0} + \sqrt[3]{v_j^0}}{2} \right)^3 \quad \text{y} \quad u_{ij} = \sqrt{u_i u_j} (1 - k_{ij}) \nabla$$

32. SAFT-HR/vf

Esta ecuación también es de Huang y Radosz (1990-1991). En contraste con la ecuación 31, esta usa la regla de mezclado de la fracción de volumen.

PARÁMETROS DE MEZCLA:

$$m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \xi_i \xi_j m_{ij} \quad \text{con} \quad m_v = \frac{m_i + m_j}{2} (1 - l_{ij})$$

$$u = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j u_{ij} \quad \text{con} \quad f_i = \frac{\xi_i m_i v_i^0}{\sum_{j=1}^N \xi_j m_j v_j^0} \quad \text{y} \quad u_v = \sqrt{u_i u_j} (1 - k_{ij}) \nabla$$

Esto significa que $Y = 1$ para la fracción del volumen Huang y Radosz (1991).

33. Deiters

Deiters (1981, 1981a, 1982) elaboró una EDE basada en la teoría de perturbación en cadena rígida con el objetivo de obtener una Ecuación de Estado que mantuviera los valores correctos de temperaturas, presiones y densidades de los componentes puros. Los cálculos para el equilibrio de fase en mezclas bajo presiones elevadas pueden ser afectados seriamente por una incorrecta representación de los puntos críticos (compare: Pfohl et al., 1998). De todas formas, la extensión de esta EDE para mezclas es complicada. Deiters (1982) propuso una extensión a mezclas binarias. Debido a que la ecuación propuesta originalmente por Deiters (1981) no pudo ser integrada analíticamente, Deiters (1982) intercambió una parte por series polinomiales. Los parámetros de componente puro que se necesitan acá son: a , b , y c .

EDE:

$$Z = 1 + cc_0 \frac{4\xi - 2\xi^2}{(1 - \xi)^3} - \frac{ab\rho}{c^2 T} (k_0 \rho^2 \psi(\tilde{T}) + F_{i+1})$$

$$\text{con} \quad F_i = \sum_{k=0}^3 \sum_{j=0}^6 \sum_{\ell=0}^{10} p_{ijk} (c-1)^k \tilde{T}^{-j} (b\rho)^\ell \ell$$

donde p_{ijk} = constantes obtenidas por Deiters.

$$\psi(\tilde{T}) = \tilde{T} (\exp(\tilde{T}^{-1}) - 1)$$

$$\gamma = 1 - 0.697816(c-1)^2$$

$$h_0 = 7.0794046, c_0 = 0.6887, \bar{T} = \frac{ckT}{\epsilon}, \xi = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} b\rho$$

PARÁMETROS DEL COMPONENTE PURO PARA LA EDE:

$$\frac{\epsilon}{k} = a$$

PARÁMETROS DE MEZCLADO

La ecuación presentada acá es únicamente para compuestos puros.

LITERATURA

Deiters (1981, 1981b, 1983)

Pfohl et al. (1998)

34. PHCT

La Teoría de Perturbación de Cadena Rígida (Perturbed Hard Chain Theory) por Beret y Prausnitz (1975) fue el primer intento para construir una EDE que pudiera cubrir toda la región de densidad para gas ideal y todos los tipos de complejidades moleculares incorporando el factor c de Prigogines que también cubre otros grados de libertad translacional (Prigogine, 1957). De todas formas, el documento original de Beret y Prausnitz se limita a componentes puros. Muchos grupos han acogido la idea de Beret y Prausnitz posteriormente. Una extensión temprana de PHCT para mezclas es la de Donohue y Prausnitz (1978). La modificación de PHCT por Pfennig (1988) es aplicable también a mezclas. Esta ecuación requiere conocer tres parámetros para cada componente puro: $\langle eqk \rangle$, $\langle rv^* \rangle$, y $\langle c \rangle$.

EDE:

$$Z = 1 + c \left(\frac{4\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^3} + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{m A_{nm}}{\tilde{v}^m \bar{T}^n} \right)$$

PARÁMETROS DEL COMPONENTE PURO PARA LA EDE:

$$\tilde{v}^{-1} = \langle rv^* \rangle \rho$$

$$\bar{T} = \frac{cT}{\langle eqk \rangle / k}$$

PARÁMETROS DE MEZCLADO

La ecuación mostrada acá es únicamente para componentes puros

LITERATURA

Beret y Prausnitz (1975)

Donohue y Prausnitz (1978)

Carnahan y Starling (1969)

Prigogine (1957)

35. LJ-SAFT, Kraska

Esta es la EDE Lennard-Jones SAFT por Kraska y Gubbins (1996).

36. LJ-SAFT, JZG

Esta ecuación de Lennard-Jones SAFT es similar a la de Kraska y Gubbins (1996, ecuación anterior). La única diferencia entre esta ecuación y la anterior es que esa utiliza la ecuación de Johnson, Zollweg, y Gubbins (1993) en lugar de la de Kolafa y Nezbeda (1994) para describir el parámetro de contribución LJ.

© 2005 [Sebastián Giraldo A.](#)