

# REVISIÓN DE APLICACIONES DE TERMODINÁMICA CONTINUA EN EL EQUILIBRIO DE FASES DE MEZCLAS COMPLEJAS

## REVIEW OF CONTINUOUS THERMODYNAMICS APPLICATIONS IN PHASE EQUILIBRIA OF COMPLEX MIXTURES

**María Lucena<sup>1</sup>, Yris González<sup>2</sup>, Wilfredo Angulo<sup>2</sup>, Iván Machin<sup>3</sup>**

- (1) Universidad Nacional Politécnica Antonio José de Sucre, Departamento de Ingeniería Química, Av. Corpahuaico con Av. La Salle, UNEXPO, Barquisimeto - Venezuela
- (2) Escuela Superior Politécnica del Litoral, ESPOL, Facultad de Ciencias Naturales y Matemática, Campus Gustavo Galindo Km. 30.5 Vía Perimetral, Guayaquil - Ecuador
- (3) Castillo Max Oil and Gas, Laboratorio de Investigación Química, Av. Casanova, Conjunto Inmobiliario del Centro Comercial El Recreo, Torre Sur, piso 8, Caracas – Venezuela  
e-mail: mglucena@unexpo.edu.ve

*Recibido: 25/05/2020 - Evaluado: 07/07/2020 - Aceptado: 12/08/2020*

### RESUMEN

La presente revisión documental estudia investigaciones científicas referidas a las aplicaciones de termodinámica continua en cálculos del equilibrio de fases de mezclas complejas, publicadas desde el inicio del desarrollo de esta técnica hasta la actualidad; con el propósito de comparar y establecer relaciones entre el tipo de sistema estudiado, función de distribución y variable distribuida empleada, las cuales son las principales variables de esta investigación. Las aplicaciones del equilibrio de fases en fracciones de petróleo destacan sobre los demás sistemas abordados y específicamente las referidas al equilibrio líquido-vapor son las más estudiadas, aunque existen aportes en el equilibrio líquido-sólido y líquido-líquido. El uso de funciones de distribución algebraicas de una sola variable es más frecuente y la función más empleada es la gamma. Esta ha sido usada en la caracterización de diversos sistemas con diferentes variables distribuidas, como el peso molecular, punto de ebullición y número de átomos de carbono.

### ABSTRACT

This documentary review studies scientific research on continuous thermodynamics applications in phase equilibrium calculations of complex mixtures with the purpose of comparing and establishing relations between the types of complex mixture, distribution function, and distributed variable used, which are the main variables of this research. It thoroughly covers relevant work from the inception of this technique until today. These applications in phase equilibrium of petroleum fractions prevail over all those of other systems, being the vapor-liquid equilibrium ones the most widely studied, although there are some relevant contributions in solid-liquid and liquid-liquid equilibria. The use of algebraic distribution functions of a single variable is more frequent, and the most used function is the gamma. This has been used in the characterization of diverse systems with different distributed variables, such as molecular weight, boiling point and number of carbon atoms.

Palabras clave: termodinámica continua, función de distribución, equilibrio de fases, fracciones de petróleo  
Keywords: continuous thermodynamics, distribution function, phase equilibrium, petroleum fraction

## INTRODUCCIÓN

Los procesos de separación en la industria química como destilación, extracción líquido-líquido, cristalización entre otros, se basan en el equilibrio de fases. Éste es descrito por medio de ecuaciones termodinámicas que dependen entre otras variables, de la composición del sistema, expresada generalmente por medio de las fracciones molares de los compuestos presentes. Conocer la fracción molar de los componentes del sistema no es problema si éste contiene sólo dos o tres; pero en mezclas industriales como fracciones de petróleo, polímeros, líquidos derivados del carbón y aceites vegetales, que contienen una gran cantidad de especies químicas similares, es prácticamente imposible identificar los componentes por análisis químico ordinario y por lo tanto, las fracciones molares de los componentes son desconocidas. Incluso si fueran conocidos, sería un sistema de mil o más ecuaciones, ya que el equilibrio de fase se expresa por medio de las ecuaciones del potencial químico de cada uno de los componentes presentes (Chicralla *et al.*, 2019; Duan *et al.* 2013; Petitfrere *et al.*, 2014; Rätzsch & Kehlen, 1983).

Este tipo de mezclas se llaman complejas, definidas por Li y Heflich (1991), como aquellas que poseen una gran cantidad de compuestos químicos conocidos o no, de los cuales uno pocos pueden ser identificados y en una menor cantidad son los que pueden ser cuantificados. Tradicionalmente son caracterizadas por los métodos de pseudocomponentes y de componentes clave. El primero agrupa arbitrariamente las especies químicas de la mezcla en pseudocomponentes y le asigna propiedades empleando técnicas de promediado adecuado, de tal manera que son tratados como componentes individuales discretos en los cálculos del equilibrio de fases (Freitez *et al.*, 2015; Haynes & Matthews, 1991; Petitfrere *et al.*, 2014; Shibata *et al.*, 1987) y el segundo considera que las propiedades termodinámicas de la mezcla pueden ser determinadas a partir de especies químicas conocidas presentes en ella, las cuales representan en cantidades a la mezcla total. Ambos enfoques tienen la particularidad que el número y forma de selección de pseudocompuestos y componentes claves son arbitrarios (Kehlen *et al.*, 1985; Kokal *et al.*, 1993; Rodrigues *et al.*, 2012).

De forma alternativa a los métodos mencionados anteriormente, se encuentra la descripción de la composición de la mezcla por medio de una función de distribución continua. Este método considera que la mezcla compleja está conformada por un número infinito de compuestos que, aunque en la realidad posee un número finito de especies químicas, su composición puede ser expresada de forma simplificada por medio de una función de distribución molar ( $F$ ) dependiente de una o más variables medibles ( $I$ ), en lugar de las concentraciones discretas para cada compuesto (Figura 1) (Cotterman & Prausnitz, 1985; Espada *et al.*, 2013; Regueira *et al.*, 2019). Se trata de una extensión de la termodinámica clásica (discreta), por lo que se le conoce con el nombre de termodinámica continua, término que simplifica la expresión más completa "Termodinámica de Mezclas Continuas" (Willman & Teja, 1986; Wang & Whiting, 1988).

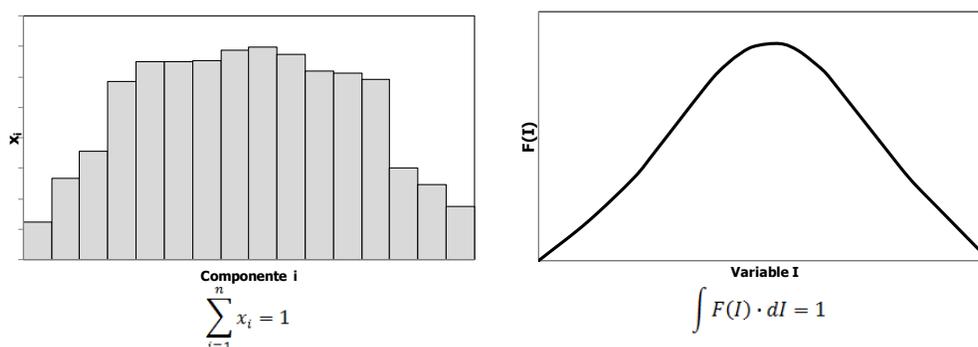


Fig. 1: Representación de la composición discreta y continua para una mezcla compleja

Estadísticamente  $F(I)$  es una función de probabilidad de densidad, que describe intensidad de la cantidad de número de carbono o peso molecular de los compuestos presentes en la mezcla (Riazi, 2005). Cumple con la condición de normalización, expresada en la ecuación 1 de la siguiente manera:

$$\int F(I) \cdot dI = 1 \quad (1)$$

La variable independiente ( $I$ ) o variable distribuida, es una cantidad medible que caracteriza apropiadamente la mezcla, como lo puede ser el punto de ebullición, grado de aromaticidad, número de átomos de carbono y peso molecular (Regueira *et al.*, 2019). En el caso más sencillo, supone que una variable distribuida es suficiente para describir la composición de la mezcla. Sin embargo, ésta no es una suposición necesariamente cierta, es decir que se puede emplear una función de distribución para describir la composición que dependa de dos o más variables distribuidas ( $I, J, \dots$ ), pero en la práctica los cálculos se vuelven más complejos cuando ese número excede la unidad (Cotterman *et al.*, 1985).

Es necesario resaltar que la termodinámica continua no está restringida a mezclas que contengan especies químicas pertenecientes a una serie homóloga. Para caracterizar sistemas más complicados (evitando la distribución multivariable) se puede considerar que la mezcla está conformada por varios conjuntos, donde cada uno de éstos es descrito por una función de distribución particular, que varía de un conjunto a otro, pero dependiente de la misma variable distribuida. Se entiende por conjunto una serie de compuestos químicamente similares. Tal es el caso de las fracciones de hidrocarburos, que pueden contener tres series homólogas: parafinas, aromáticos y naftenos (González *et al.*, 2005; Hernández *et al.* 2015).

Por otra parte, es posible que coexistan los dos tipos de distribuciones, es decir la discreta y la continua, en cuyo caso la mezcla es conocida como semi-continua (Kokal *et al.*, 1993). Estas contienen algunos componentes identificables y a sus concentraciones se le asignan valores discretos, mientras que el resto se describen por medio de una función de distribución continua (Cotterman & Prausnitz, 1985). Un ejemplo de mezclas semicontinuas, es el petróleo crudo, el cual posee componentes identificables que incluyen gases inorgánicos ( $N_2$ ,  $H_2S$ ,  $CO_2$ , etc.) e hidrocarburos livianos que puede determinarse por cromatografía de gases y otros análisis, para los cuales se emplea una distribución discreta. Mientras que la distribución continua se usa para caracterizar los compuestos que contienen más de siete carbonos (Duan *et al.*, 2013; Shibata *et al.*, 1987). La fracción continua es ponderada con una fracción molar,  $\eta$ , y cada componente discreto  $i$  es ponderado con fracciones molares ( $x_i$ ) (ver ec. 2). La normalización en este caso se expresa de la siguiente forma:

$$\sum_{i=1}^n x_i + \eta \int F(I) \cdot dI = 1 \quad (2)$$

La idea de describir mezclas complejas usando funciones continuas en lugar de componentes discretos data de la década de 1930. Katz y Brown (1933), describen la composición de fracciones de hidrocarburos de forma continua en función del peso molecular, para la determinación de la presión de vapor de este tipo de sistemas. Bowman (1949), en un estudio de destilación de sistemas multicomponentes, considera la mezcla como un conjunto de un número infinito de compuestos y su composición molar la expresan por medio de una función continua dependiente de la volatilidad relativa. Estos investigadores inician el uso de una función de distribución continua para describir la composición de una mezcla compleja, sin embargo, no desarrollan algoritmos para el cálculo del equilibrio de fases. Es a partir 1980, cuando se publican numerosas investigaciones en el área bajo el enfoque de la termodinámica continua, que muestran las bondades de esta técnica y marcan la pauta para el desarrollo de muchas aplicaciones hasta el día de hoy.

En la de década de los 80s los trabajos de Cotterman y Prausnitz (1985), Cotterman *et al.* (1985) y Cotterman *et al.* (1986), muestran como la termodinámica continua permite eliminar la arbitrariedad en la selección del número de pseudocompuestos, lo cual determina la exactitud en la predicción del equilibrio de fases de mezclas complejas. Una de las aplicaciones desarrolladas por estos investigadores para el cálculo de la temperatura de rocío de una mezcla de hidrocarburos de peso molecular promedio conocido, permite ilustrar de forma sencilla el uso de esta

técnica. Ellos emplean la función de distribución gamma para describir la composición de la mezcla  $F(M)$ , fijando como variable distribuida el peso molecular  $M$  (ec. 3).

$$F(M) = \frac{(M - M_0)^{\alpha-1}}{\beta^\alpha \cdot \Gamma(\alpha)} \exp\left[-\frac{(M - M_0)}{\beta}\right] \quad (3)$$

Donde  $M_0$ , es el peso molecular inicial para la función de distribución gamma,  $\alpha$  y  $\beta$  los parámetros ajustables.

La media y la varianza de la función de distribución usada son 119.8 y 1719, respectivamente. Valores con los cuales estiman los parámetros ajustables  $\alpha$  y  $\beta$ , una vez fijado el valor inicial del peso molecular ( $M_0 = 51$ ,  $\alpha = 2.75$  y  $\beta = 25$ ). Posteriormente, emplean el método de integración numérica de Cuadratura de Gauss-Laguerre para determinar el número de pseudocompuestos que describe la mezcla (puntos de cuadratura). A partir de los cuales y aplicando la condición de normalización de la función de distribución obtienen la composición molar de cada pseudocompuesto ( $z_i$ ) (Figura 2). Determinan que para esa mezcla usando solo 6 puntos de cuadratura son suficientes para caracterizar adecuadamente la mezcla y obtener resultados satisfactorios en el equilibrio líquido vapor (VLE).

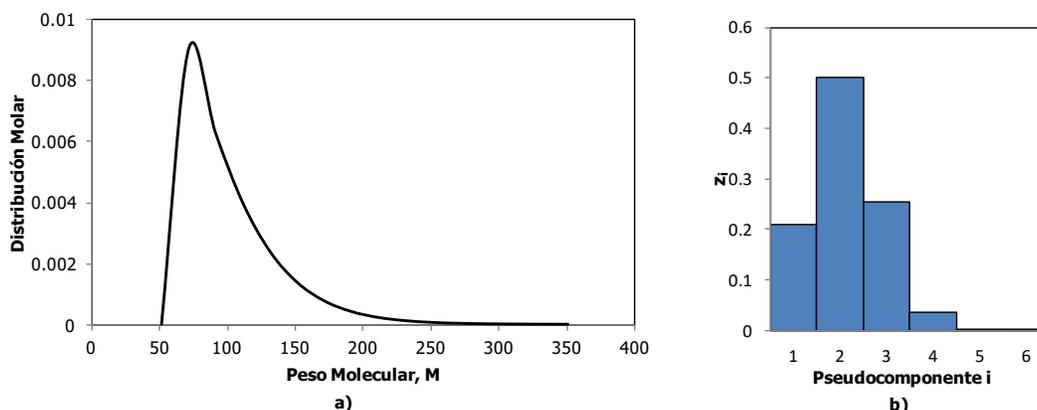


Fig. 2: a) Función de probabilidad de densidad en términos de peso molecular de mezcla de hidrocarburos. b) Fracción molar de pseudocompuestos para la distribución gamma con  $M_0 = 52$ ,  $\alpha = 2.75$  y  $\beta = 25$  (Datos tomados de Cotterman *et al.*, 1986)

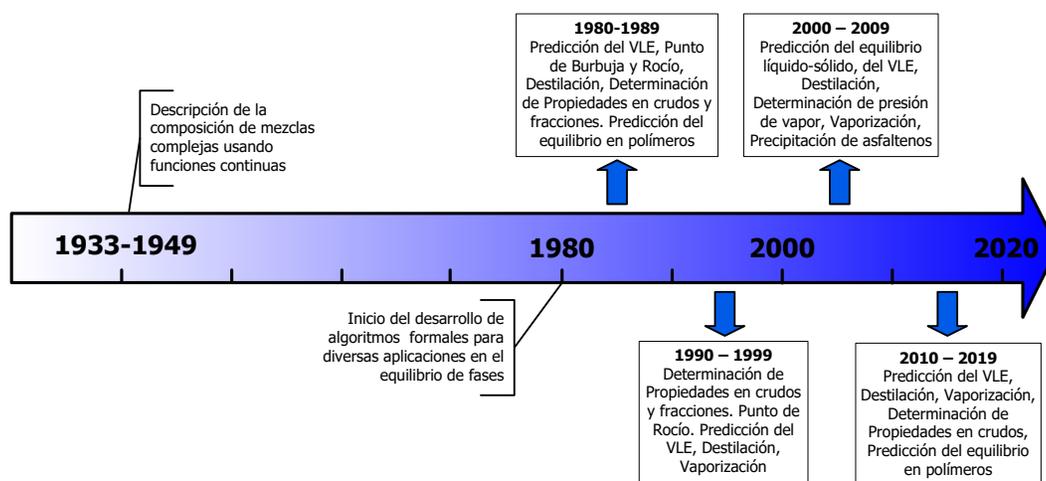


Fig. 3: Cronología de las aplicaciones del equilibrio de fases bajo el enfoque de termodinámica continua

Con el pasar del tiempo se han desarrollado algoritmos más completos y robustos para diversas aplicaciones del equilibrio de fases de mezclas complejas soportados en el fundamento de termodinámica continua (Figura 3). Las diferencias entre éstos se basan principalmente en la naturaleza del sistema estudiado, la elección de la función de distribución, la selección de la variable distribuida, el modelo para el equilibrio y el método matemático empleado para su resolución (Tamim & Hallett, 1995).

En este sentido, el objetivo de esta investigación es analizar los reportes de la literatura sobre las aplicaciones de la termodinámica continua en los cálculos del equilibrio de fases, desde el desarrollo de los algoritmos formales hasta la actualidad.

## **METODOLOGÍA**

El presente trabajo es una investigación de tipo documental descriptiva, debido a que está basada en la búsqueda, análisis e interpretación de información obtenida y registrada por otros investigadores (Arias, 2006). Además, es multivariable ya que está orientada a establecer la relación entre la función de distribución y la variable distribuida seleccionada para la caracterización de la mezcla compleja y la naturaleza ésta. Adicionalmente, es considerado el tipo de aplicación abordado en cada caso, a fin de conocer el alcance de la termodinámica continua en el equilibrio de fases.

Para el cumplimiento del objetivo planteado en la investigación se realiza lo siguiente:

- a. Búsqueda de artículos científicos publicados en revistas arbitradas sobre aplicaciones de la termodinámica continua en los cálculos del equilibrio de fases, desde el desarrollo de los algoritmos formales hasta la actualidad. En total se analizan 52 investigaciones, de las cuales 8 de ellas son referidas únicamente a la estimación de propiedades de mezclas complejas de forma continua y no contemplan ningún cálculo específico de equilibrio de fases.
- b. Elaboración de una ficha de registro con la información obtenida en la revisión documental de los 44 artículos científicos considerados en la investigación, contentiva de las siguientes variables: aplicación del equilibrio de fases abordado, tipo de mezcla compleja estudiada, función de distribución y variable distribuida empleada en la caracterización de la mezcla, modelo termodinámico y método matemático empleado en los cálculos del equilibrio.
- c. Identificación y análisis de los tipos de mezclas complejas caracterizadas por el enfoque de termodinámica continua. Los resultados son presentados en un cuadro a fin de mostrar la relación existente entre la mezcla estudiada y tipo de aplicación del equilibrio abordado.
- d. Identificación y análisis de la aplicación del equilibrio abordada en cada investigación. Se clasifican las referidas al VLE, que por su amplitud y variedad requieren de un estudio más detallado.
- e. Identificación de la función de distribución y variable distribuida empleada en la caracterización de las mezclas en cada investigación; con lo cual se elabora un cuadro a fin de relacionar estas variables con el tipo de sistema estudiado.
- f. Elaboración de conclusiones sobre los resultados del análisis de contenido señalado en los apartados c-e.

## **DISCUSIÓN DE LAS APLICACIONES DE TERMODINÁMICA CONTINUA EN EL EQUILIBRIO DE FASES**

Naturaleza de la mezcla compleja

La revisión de literatura evidencia que la termodinámica continua ha sido empleada exitosamente por cuatro décadas para caracterizar diversos tipos de mezclas complejas en aplicaciones del equilibrio de fases, entre las cuales destacan los crudos y variadas fracciones de petróleo, desde gas natural hasta residuos pesados. Sin

embargo, también ha ofrecido buenos resultados en soluciones de polímeros, mezcla de alcoholes y biodiesel, como se describe a continuación.

Rätzsh y Kehlen (1983), formulan las ecuaciones matemáticas de forma continua para una solución de un polímero disuelto en un solvente, empleando como variable distribuida el peso molecular. Asimismo, Cotterman *et al.* (1985), desarrollan un procedimiento termodinámico para cálculo del fraccionamiento instantáneo de una solución de poliestireno en ciclohexano, donde usan el modelo de Flory-Huggins y describen la distribución del peso molecular de la mezcla por medio de la función de distribución gamma. Calculan la distribución del peso molecular en ambas fases formadas, obteniendo un excelente ajuste con la data experimental reportada. También, Yang y Bae (2016), predicen el comportamiento del equilibrio líquido-líquido de soluciones poliméricas dispersas mediante el uso de la distribución continua tipo Schulz-Flory dependiente del peso molecular. Determinan con buena precisión la curva del punto de nube, la curva de sombra y la distribución del peso molecular de cada fase.

Por su parte, Gutsche (1986), emplea el enfoque continuo en el fraccionamiento de alcoholes de grasas saturadas de una longitud de cadena de C6 a C20, el sistema es descrito por medio de la función gamma y el peso molecular como variable distribuida. Para la resolución matemática emplea el método de cuadratura Laguerre-Gauss. Así mismo, Hallett y Legault (2011), desarrollan un modelo para la evaporación de gotas de biodiesel, donde el combustible es representado por tres grupos químicos: dos fracciones de ésteres metílicos de ácidos grasos y una fracción de monoglicéridos, empleando la función de distribución gamma dependiente del peso molecular.

Sin embargo, las aplicaciones del equilibrio de fases de petróleo crudo, fracciones y mezclas de hidrocarburos destacan sobre las demás mezclas complejas estudiadas bajo el enfoque de termodinámica continua, tal como se muestra en la Figura 4. De este tipo de sistemas, los más abordados en las diferentes aplicaciones revisadas son el gas natural y el petróleo crudo, que representan el 41% del total de mezclas complejas consideradas en las investigaciones revisadas. Adicionalmente, en la Tabla 1 se especifica el cálculo de equilibrio de fases según el tipo de fracción de petróleo estudiada, donde puede corroborarse que se han desarrollado mayor número de aplicaciones para los sistemas mencionados.

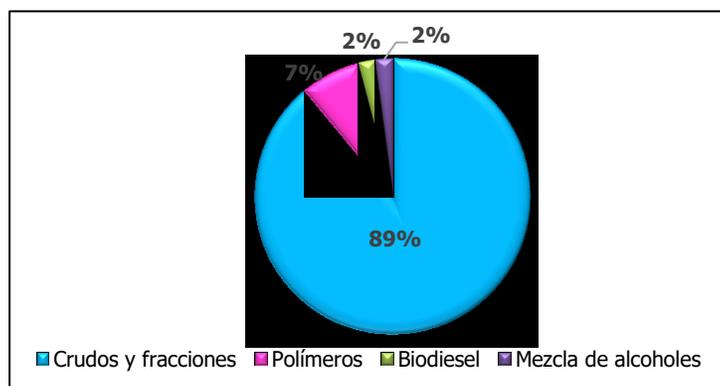


Fig. 4: Mezclas complejas estudiadas bajo el enfoque de termodinámica continua

Los resultados obtenidos en la predicción del equilibrio de fases de petróleo crudo y fracciones desarrollados bajo el enfoque de termodinámica continua, constituyen un fundamento sólido para el uso de esta técnica en la caracterización de fracciones pesadas de petróleo, cuyos componentes no pueden ser conocidos por medio de la cromatografía de gases y la espectrometría de masa (análisis más frecuentes). Esto representa una oportunidad de aplicación en modelos destinados al diseño y simulación de procesos de producción y refinación de petróleo, los cuales demandan el conocimiento preciso de la composición, calidad, propiedades físicas y termodinámicas de los fluidos.

Tabla 1: Aplicaciones de Termodinámica Continua en el equilibrio de fases según el tipo de fracción de petróleo estudiada

Tipo de Fracción	Aplicación
Mezcla de CO <sub>2</sub> y parafinas	Vaporización Instantánea isotérmica (Punto de rocío, punto de burbuja, fracción vaporizada) Modelado de curvas P vs T curves (Cotterman & Prausnitz, 1985; Haynes & Matthews, 1991)
Gas Natural	Condensación a diferentes presiones. Punto de rocío (Cotterman & Prausnitz, 1985; Du & Mansoori, 1986a; Du & Mansoori, 1986b; Du & Mansoori, 1987; Foroughi <i>et al.</i> , 2019; Kokal <i>et al.</i> , 1993; Shibata <i>et al.</i> 1987; Willman & Teja, 1986).
Mezcla de hidrocarburos ligeros, parafinas y aromáticos	Vaporización Instantánea isotérmica (Cotterman <i>et al.</i> 1985; Liu & Wong, 1997).
Gasoil	Modelado de curvas de destilación (González, 2008; González <i>et al.</i> , 2009)
Diesel ultra bajo en azufre y mezclas con alcoholes puros	Predicción del VLE (Hernández <i>et al.</i> , 2015)
Mezclas de parafinas	Punto de burbuja y rocío, fracción vaporizada. Destilación (Kokal <i>et al.</i> , 1993; Rodrigues <i>et al.</i> , 2012; Wang & Whiting, 1988).
Aceite absorbedor, aceite aromático liviano y pesado	Punto de rocío, punto de burbuja (Shibata <i>et al.</i> , 1987; Willman & Teja, 1986)
Crudos (livianos, medianos y pesados)	Punto de rocío. Punto de burbuja. Fracción vaporizada. Predicción de <i>flash</i> isotérmico, <i>flash</i> adiabático. Fraccionamiento. Modelado de curvas de distribución de n-parafinas y determinación de propiedades promedio (Chicralla <i>et al.</i> , 2019; Espada <i>et al.</i> , 2013; Fang & Lei, 2003; Foroughi <i>et al.</i> , 2019; Kokal <i>et al.</i> , 1993, Petitfrere <i>et al.</i> , 2014; Regueira <i>et al.</i> , 2019; Riazi, 1997; Shibata <i>et al.</i> , 1987; Vakili-Nezhaad <i>et al.</i> , 2001; Wang & Whiting, 1988; Willman & Teja 1986; Ying <i>et al.</i> , 1989).
Combustible Fósil comercial	Vaporización de una gota de combustible (Abdel-Qader & Hallett, 2005; Laurent <i>et al.</i> , 2009; Tamim & Hallett, 1995; Zhu & Reitz, 2002)
Mezcla Fuel oil y etanol	Vaporización (Hallett & Beauchamp-Kiss, 2010)
Kerosene	Vaporización de una gota de kerosene (Cooney & Singer, 2018; Laurent <i>et al.</i> , 2010; Singer, 2016)
Líquidos de carbón	Punto de burbuja y fracción vaporizada (Willman & Teja, 1986; Wang & Whiting, 1988).
Asfaltenos	Precipitación (Monteagudo <i>et al.</i> , 2001)
Alquitrán	Vaporización (Li & Singer, 2018)

### Aplicaciones en el equilibrio de fases

El enfoque de termodinámica continua es útil para el tratamiento de diversos sistemas en equilibrio, sin embargo, la revisión de las publicaciones revela que la aplicación más importante es en el equilibrio líquido-vapor, ya que el 91% de las investigaciones revisadas corresponden a sistemas donde se establece el VLE. Sin embargo, existen aportes significativos en investigaciones en el equilibrio líquido-sólido y líquido-líquido, como se discute a continuación.

Monteagudo *et al.* (2001), desarrollan un modelo termodinámico para predecir la precipitación de asfaltenos en el petróleo crudo bajo las condiciones del yacimiento, donde emplean el enfoque semicontinuo para este tipo de mezcla, obteniendo una satisfactoria representación de la data experimental. La función de distribución utilizada para la caracterización de asfaltenos es una simplificación de la desarrollada por Rassamdana y Sahimi (1996), donde el peso molecular es la variable distribuida. Así mismo, Labadie y Luks (2003), predicen el equilibrio líquido-sólido de una mezcla de n-parafinas que se extiende desde los números de carbono 7 a 100. Emplean como función de distribución la exponencial dependiente del número de carbono para la caracterización de la mezcla. Por otra parte, Cotterman *et al.* (1985) y Yang y Bae (2016), demuestran la aplicabilidad de la termodinámica continua en el equilibrio líquido-líquido, en el cálculo del fraccionamiento instantáneo de una solución de polímero, determinación de la curva del punto de nube y curva de sombra, tal y como se menciona en la sección anterior.

El historial de las aplicaciones de la termodinámica continua para los cálculos del VLE, es mucho mayor y diverso que las de los otros equilibrios. Numerosos autores han publicado sus investigaciones en procesos tales como: vaporización instantánea (Chicralla *et al.*, 2019; Cotterman & Prausnitz, 1985; Cotterman *et al.*, 1985; Du & Mansoori, 1986a; Du & Mansoori, 1986b; Du & Mansoori, 1987; Petitfrere *et al.*, 2014; Riazi, 1997; Ying *et al.*, 1989), destilación (Kehlen & Rätzsch, 1987; Liu & Wong, 1997; Rodrigues *et al.*, 2012), determinación de puntos de burbuja y rocío (Foroughi *et al.*, 2019; Kokal *et al.*, 1993; Shibata *et al.*, 1987; Wang & Whiting, 1988; Willman & Teja, 1986), evaporación de una gota de combustible (Abdel-Qader & Hallett, 2005; Cooney & Singer, 2018; Hallett & Beauchamp-Kiss, 2010; Hallett & Legault, 2011; Laurent *et al.*, 2009; Laurent *et al.*, 2010; Singer, 2016; Tamim & Hallett, 1995; Zhu & Reitz, 2002) entre otros.

Estas aplicaciones han sido abordadas de dos formas diferentes. La primera está fundamentada en las ecuaciones del VLE planteadas de forma continua, donde la composición de la mezcla es representada por una función de distribución continua, al igual que las demás propiedades requeridas en los cálculos. La segunda se trata de la combinación de la caracterización de la mezcla compleja por medio de una función continua, el uso de un método numérico apropiado (por lo general cuadratura) para la determinación del número pseudocompuestos que describen adecuadamente la mezcla y su respectiva composición, para emplearlos como datos en la predicción del VLE por medio de los modelos discretos.

En este sentido, el 59% de las investigaciones mencionadas expresa de forma continua el principio general del VLE, seleccionan la función de distribución y variable distribuida, determinan los parámetros de la función de acuerdo a los datos experimentales disponibles y por medio de métodos numéricos obtienen las variables como punto de burbuja, punto de rocío, constante de vaporización etc. Tal es el caso de Vakili-Nezhaad *et al.* (2001), quienes determinan la presión de burbuja en un crudo y un corte de lube oil, para que lo cual seleccionan la ecuación de Riazi (1989) (ec. 4) como la función de distribución de la composición de la mezcla  $F(I)$  y la temperatura de ebullición como variable distribuida ( $I$ ).

$$F(T) = \frac{1}{T_o} \frac{B^2}{A} \left( \frac{T-T_o}{T_o} \right)^{B-1} \exp \left[ -\frac{B}{A} \left( \frac{T-T_o}{T_o} \right)^B \right] \quad (4)$$

Donde:  $A$ ,  $B$ ,  $T_o$  son los parámetros de la función de distribución, determinados a partir de la curva TBP de los sistemas. La expresión para calcular la presión de burbuja resulta del planteamiento del VLE en forma continua (ec. 5), la cual la emplean solo para el crudo:

$$P = \int_{IBP}^{FBP} F(T) \cdot P(T)^{Sat} \cdot \gamma(T) \cdot dT \quad (5)$$

Donde:  $P(T)^{Sat}$  y  $\gamma(T)$  es la forma continua de la presión de vapor y del coeficiente de actividad respectivamente (dependiente de la temperatura de ebullición); la variable  $T$ , se mueve entre la temperatura de ebullición inicial (IBP) y final del sistema (FBP). Mientras que para el corte de lube oil consideran la mezcla como ideal, lo cual constituye el caso más sencillo conocido como la versión continua de la ley de Raoult (ec. 6). Ambos métodos (casos ideal y no ideal) abordados con los conceptos de la termodinámica continua ofrecieron errores relativos inferiores al 2%.

$$P = \int_{IBP}^{FBP} F(T) \cdot P(T)^{Sat} \cdot dT \quad (6)$$

De forma similar Fang y Lei (2003), predicen la presión de burbuja y constante de vaporización en 50 fracciones de petróleo, empleando en este caso la función de distribución normal dependiente de la temperatura de ebullición para cada una de las fases (representado gráficamente en la Figura 5). Con los datos experimentales disponibles determinan los parámetros de la función ( $\eta$ ,  $I_o$ , Tabla 2) y emplean para los cálculos la ecuación 6, ya que consideran en todos los casos la mezcla como ideal.

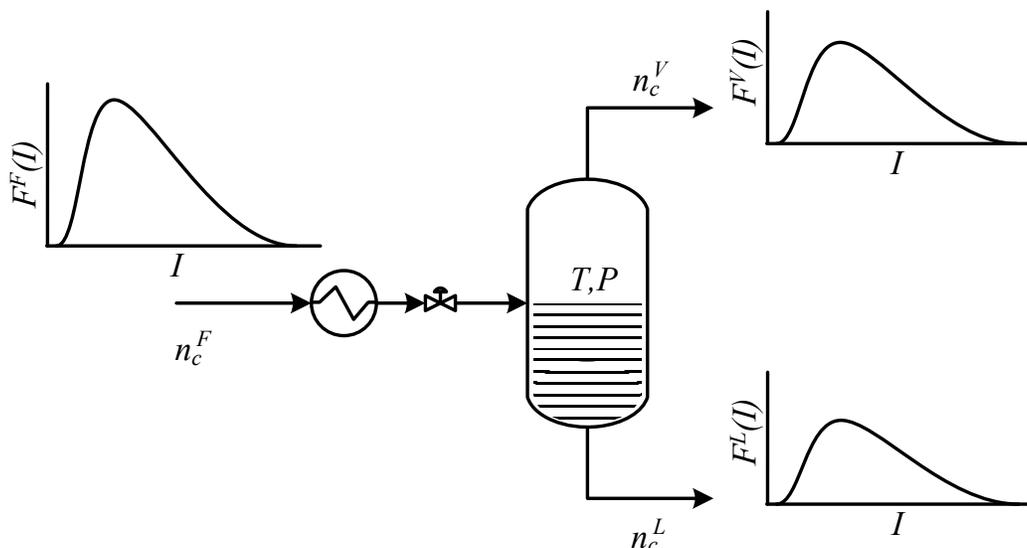


Fig. 5: Diagrama de vaporización instantánea para una mezcla continua

Por otra parte, el 41% de las investigaciones referidas al VLE sigue una metodología general para la implementación del enfoque continuo que consta de los siguientes pasos: selección de una función de distribución continua que describa adecuadamente la mezcla; estimación de los parámetros de la función de distribución; cálculo del número y composición del pseudocompuestos por medio de algún método numérico (por lo general cuadratura); estimación de las propiedades de los pseudocompuestos calculados por los puntos de cuadratura; cálculos del VLE usando métodos para sistemas discretos.

Esta metodología es aplicada por Kokal *et al.* (1993), quienes emplean el enfoque semicontinuo acoplado con la ecuación de estado Peng Robinson en la determinación de la presión de rocío de un sistema gas-condensado. Los valores de los componentes livianos son cocidos y la fracción  $C_{7+}$  de peso molecular 138.8 la describen por medio de la función de distribución exponencial dependiente del peso molecular, con parámetros  $\eta=45.8$  y  $I_0=93$  (Tabla 2). Emplean el método de Gauss-Legendre para determinar los puntos de cuadratura, resultando que solo 6 son suficientes para caracterizar completamente la mezcla y predecir los puntos de rocío con errores relativos menores al 1.5%. Petitfrere *et al.* (2014), desarrollan un método para la determinación del flash isotérmico de un crudo, acoplado también el enfoque semicontinuo con la ecuación de estado Peng Robinson. En este caso emplean la función de distribución gamma (ec.3) para describir la parte continua de la mezcla, dependiente del peso molecular y emplean el método de cuadratura de momentos para obtener sus resultados. Por su parte, Chicralla *et al.* (2019), emplean la cuadratura de Gauss-Christoffel para obtener los pseudocompuestos de dos fracciones de petróleo caracterizadas por medio de la función de distribución gamma (ec.3) y el peso molecular como variable distribuida. Demuestran que 8 puntos de cuadratura son suficientes para obtener la composición de las mezclas empleadas en la predicción de la fracción vaporizada en un flash adiabático, sin embargo, no declaran el método termodinámico usado.

Por lo anteriormente discutido, se puede afirmar que existe evidencia científica satisfactoria de que la termodinámica continua ha permitido el desarrollo de metodologías robustas para predecir el VLE en crudos y fracciones de petróleo, por lo tanto, este enfoque se puede aplicar en modelos para el diseño y operación de procesos de producción y refinación de petróleo en los cuales se establece el VLE, no informado hasta la fecha en la literatura.

## Funciones de Distribución y Variable Distribuida

Para describir la composición de la mezcla compleja se requiere seleccionar la(s) variable(s) independiente(s) apropiada(s) (I, J,...), y también la forma como esta variable se distribuye en la mezcla, la cual viene expresada por la función de distribución  $F(I, J,..)$ . Según Du y Mansoori (1986a), para elegir una determinada función de distribución continua, es necesario algunos conocimientos generales sobre la composición de la mezcla bajo consideración, ya que ésta debe tener la capacidad de representar la realidad con un grado suficiente de aproximación, además es preciso considerar la complejidad de la resolución matemática, ya que algunas funciones sin duda alguna la incrementan (Du y Mansoori, 1986b; Cotterman *et al.*, 1985). En este sentido, han sido descritas por diferentes funciones de distribución algebraicas de una sola variable, tal como la distribución Normal, Exponencial, Gamma, entre otras, según la naturaleza y tipo de mezcla (Regueira *et al.*, 2019). También se han empleado algunas funciones de distribución numéricas, como lo son: Polinomio de Jacobi y Polinomio Cubico (Wang & Whiting, 1988).

La revisión realizada revela que el 93% de las investigaciones emplean funciones de distribución algebraicas dependiente de una sola variable, que es el caso más sencillo matemáticamente. Sin embargo, Willman y Teja (1986), afirman que existen mezclas complejas que requieren más de una variable para ser caracterizadas adecuadamente. Estos autores presentan el cálculo de puntos de rocío y burbuja de fracciones de petróleo, empleando la función de distribución normal dependiente de dos variables: temperatura de ebullición y gravedad específica. Sin embargo, es la única investigación encontrada que presenta la distribución bivariable.

Manejar una distribución de dos variables o más, es un problema considerablemente más difícil que tratar con una sola, esta dificultad se supera en gran medida si se puede considerar que el sistema es una mezcla de un pequeño número de familias distribuidas, cuyos parámetros de distribución son diferentes (Briano & Glandt, 1983). Es por esto que algunos investigadores utilizan la misma función de distribución de una sola variable, pero con diversos parámetros para las familias consideradas en la mezcla compleja. Tal es el caso de Cotterman y Prausnitz (1985), quienes emplean el enfoque semicontinuo para describir una fracción de petróleo, los livianos con fracciones molares conocidas (discretas) y la fracción continua es descrita por medio de dos familias (parafinas y aromáticos) a través de la función gamma dependiente del peso molecular, pero cada familia posee su distribución particular. Del mismo modo, Hernández *et al.* (2015), modelan un diesel ultra bajo en azufre como tres familias continuas (parafinas, aromáticos y naftenos). Así mismo, Hallet & Legaut (2011), emplean la distribución gamma también dependiente del peso molecular, para las tres familias de especies químicas en una muestra de biodiesel (dos de ésteres metílicos de ácidos grasos y una de monoglicérido). González (2008), también usa la función gamma para caracterizar un gasóleo por medio de dos grupos de compuestos químicos clasificados de acuerdo con el número de átomos de carbono, para cada uno de los cuales determina los parámetros característicos de la función.

El uso de las funciones de distribución algebraicas en termodinámica continua se fundamenta en la capacidad de representar adecuadamente la mezcla compleja en estudio. La Tabla 2 presenta los hallazgos encontrados en referencia al uso de las funciones de distribución algebraicas y las variables de distribución empleadas con cada una de ellas. Como se puede observar, la función utilizada con mayor frecuencia es la gamma, ésta ha sido útil para caracterizar diversas mezclas como fracciones de petróleo, polímeros y ácidos grasos, entre muchos otros. Además, se ha aplicado con tres variables distribuidas diferentes: peso molecular, punto de ebullición y número de átomos de carbono, lo que demuestra su versatilidad.

Por otro lado, la función exponencial también se ha utilizado para las mismas variables distribuidas, aunque no se ha implementado en mezclas complejas tan diversas como las de la función gamma. Según Regueira *et al.* (2019), las distribuciones gamma y exponencial son las más utilizadas, pero no caracterizan satisfactoriamente algunos crudos, por lo que proponen la función de distribución q-Weibull, en la estimación de la presión de burbuja de 13 muestras de crudos diferentes. Los resultados obtenidos ofrecen mejores predicciones y mayor capacidad de ajuste en comparación con las funciones de distribución más utilizadas.

Tabla 2: Funciones de distribución algebraicas usadas en termodinámica continua

	<b>Función de Distribución</b>	<b>Variable Distribuida</b>	<b>Tipo de Mezcla</b>
Normal	$\frac{1}{\sqrt{2\pi\eta}} \exp\left[-\frac{(I - I_o)^2}{2\eta}\right]$	- Temperatura de Ebullición - Gravedad específica	Gas Natural. Aceite absorber. Petróleo ligero con aromáticos Crudos. Líquidos de carbón. Familia de poliaromáticos. Polímeros. (Fang & Lei, 2003; Kehlen & Rätzsch, 1987; Sportisse <i>et al.</i> , 1997; Vakili-Nezhaad <i>et al.</i> , 2001; Willman & Teja, 1986)
Exponencial	$\frac{1}{\eta} \exp\left[-\frac{(I - I_o)}{\eta}\right]$	- Peso Molecular - Temperatura de Ebullición - Número de átomos de carbono	Gas condensable. Mezclas de familias de n-alcanos. Mezclas de n-parafinas de C7 a C100 (Du & Mansoori, 1986a; Du & Mansoori, 1986b; Du & Mansoori, 1987; Kokal <i>et al.</i> , 1993; Labadie & Luks, 2003; Riazi, 1997; Shibata <i>et al.</i> , 1987; Sportisse <i>et al.</i> , 1997; Vakili-Nezhaad <i>et al.</i> , 2001)
Gamma	$\frac{1}{\eta^\alpha \Gamma(\alpha)} (-I_o)^{\alpha-1} \exp\left[-\frac{(I - I_o)}{\eta}\right]$	- Peso Molecular - Temperatura de Ebullición - Número de átomos de carbono	Gas Natural. Mezclas de CO <sub>2</sub> y parafinas. Polímeros. Gasoil. Mezclas de n-parafinas. Alcoholes. Crudos. Diversas fracciones de petróleo. Mezclas de familias de n-alquilbenceno. Combustible comercial. Diesel de bajo contenido de azufre y sus mezclas con alcoholes puros (Abdel-Qader & Hallett, 2005; Cotterman <i>et al.</i> , 1985; Chicralla <i>et al.</i> , 2019; Cotterman & Prausnitz, 1985; Duan <i>et al.</i> , 2013; Foroughi <i>et al.</i> , 2019; González, 2008; González <i>et al.</i> , 2009; Gutshe, 1986; Hallett & Beauchamp-Kiss, 2010; Hallett & Legault, 2011; Hernández <i>et al.</i> , 2015; Kokal <i>et al.</i> , 1993; Laurent <i>et al.</i> , 2009; Li & Singer, 2018; Liu & Wong, 1997; Riazi, 1997; Rodrigues <i>et al.</i> , 2012; Sportisse <i>et al.</i> , 1997; Wang & Whiting 1988; Whitson <i>et al.</i> , 1990; Zhu y Reitz, 2002)
Schultz	$\frac{1}{\Gamma(\eta)} \left(\frac{I\eta}{I_o}\right)^\eta \exp\left[-\frac{I\eta}{I_o}\right]$	- Temperatura de Ebullición	Hidrocarburos ligeros. Mezcla de parafinas y aromáticos. Fracciones pesadas de petróleo (Cotterman <i>et al.</i> , 1985)
Riazi	$\frac{(I - I_o)}{I_o} = \left[\frac{A}{B} \ln \frac{1}{1-x}\right]^{1/B}$	- Temperatura de Ebullición	Crudos (Espada <i>et al.</i> , 2013; Foroughi <i>et al.</i> , 2019; Riazi, 1989; Riazi, 1997; Vakili-Nezhaad <i>et al.</i> , 2001;)
Rassamdana & Sahimi	$c \left(\frac{M_a - M_m}{M_a}\right) \exp[-a(M_a - M_m)]$	- Peso Molecular	Asfaltenos (Monteagudo <i>et al.</i> , 2001)
q-Weibull	$\frac{\beta(2-q)}{\eta - M_0} \left(\frac{M - M_0}{\eta - M_0}\right)^{\beta-1} \exp_q\left[-\left(\frac{M - M_0}{\eta - M_0}\right)^\beta\right]$	- Peso Molecular	Crudos (Regueira <i>et al.</i> , 2019)

Con relación al uso menos frecuente de funciones de distribución numéricas como polinomio de Jacobi, polinomio ortogonal y polinomio cúbico, se puede encontrar algunos aportes como el de Wang y Whiting (1988), quienes determinan los puntos de burbuja y rocío de tres fracciones de petróleo diferentes empleando cuatro formas para describir la composición de la mezcla: el método de pseudocomponente, la función gamma como distribución algebraica

continua, el polinomio de Jacobi y el polinomio cúbico. Al comparar los resultados obtenidos determinan que los mejores resultados para la predicción del VLE se logran con el polinomio cúbico. Así mismo, Ying *et al.* (1989), también emplean el polinomio cúbico, como función de distribución de la temperatura de ebullición en la determinación de *flash* isotérmico de petróleo crudo, obteniendo una satisfactoria representación de la data experimental.

Por otra parte, Liu y Wong (1997), emplean la distribución polinómica ortogonal de la temperatura de ebullición para describir la composición en forma continua de una muestra de petróleo crudo, en la determinación de *flash* isotérmico. Se fundamentan en que un sistema de componentes discretos puede representarse mediante una serie ortogonal casi infinita. Sin embargo, comprueban que el VLE puede determinarse de manera efectiva utilizando un truncamiento de bajo orden.

## CONCLUSIONES

La presente revisión de literatura sobre las aplicaciones de la termodinámica continua en los cálculos del equilibrio de fases, desde su inicio hasta la actualidad, ha permitido por una parte conocer la diversidad de mezclas complejas que se han caracterizado haciendo uso de este fundamento; entre las cuales se encuentran: polímeros, ácidos grasos, mezcla de alcoholes y biodiesel. Sin embargo, las aplicaciones en el equilibrio de fases de fracciones de petróleo y sus mezclas destacan sobre los demás tipos de sistemas estudiados, siendo el petróleo crudo y el gas natural los más abordados con este enfoque.

Adicionalmente, se evidencia que la termodinámica continua se ha empleado exitosamente en los cálculos del equilibrio líquido-sólido y líquido-líquido. No obstante, las aplicaciones más frecuentes encontradas en la literatura son las referidas a la predicción del VLE, principalmente en la determinación de flash isotérmico, puntos de burbuja y rocío.

Por otra parte, al comparar las funciones de distribución empleadas en las aplicaciones de la termodinámica continua para los cálculos del equilibrio de fases, se comprueba que el uso de las funciones algebraicas de una sola variable predomina sobre el de distribuciones numéricas como polinomio de Jacobi, polinomio ortogonal y polinomio cúbico. La función más usada es la gamma ya que debido a su versatilidad, se ha aplicado en la caracterización de diversos sistemas y con tres variables distribuidas diferentes: peso molecular, temperatura de ebullición y número de carbono.

Asimismo, la revisión permite evidenciar que el uso de dos o más variables distribuidas en la caracterización de mezclas complejas se evita, al considerar que el sistema está conformado por un número pequeño de familias distribuidas. Las cuales se pueden representar por medio de una función algebraica de una misma variable con parámetros de distribución diferentes.

Con relación a lo anterior la termodinámica continua brinda una alternativa eficaz para la caracterización del crudo y fracciones de petróleo, ya que estas mezclas complejas contienen diferentes familias de hidrocarburos (parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos). Por lo cual esta técnica tiene un gran potencial para ser aplicada en los modelos de diseño y operación de procesos de producción y refinación de petróleo, especialmente en aquellos donde se establezca el VLE.

## REFERENCIAS

- Abdel-Qader, Z. & Hallett, W. (2005). The role of liquid mixing in evaporation of complex multicomponent mixtures: modelling using continuous thermodynamics. *Chemical Engineering Science*, 60, 1629-1640.
- Arias, F. (2006). *El Proyecto de Investigación*. Quinta Edición. Editorial Episteme. Caracas, Venezuela.
- Bowman, J. (1949). Distillation of an indefinite number of components. *Industrial and Engineering Chemistry*, 41, (9), 2004-2007.

- Briano, J. & Glandt, E. (1983). Molecular thermodynamics of continuous mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 14, 91-102.
- Chicralla, F., Lage, P. & Secchi, A. (2019) Quadrature algorithms for phase equilibrium of continuous mixtures. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 36 (03), 1303 – 1318.
- Cooney, A. & Singer, S. (2018) Modeling multicomponent fuel droplet vaporization with finite liquid diffusivity using Coupled Algebraic-DQMoM with delumping. *Fuel* 212, 554–565.
- Cotterman R. & Prausnitz, J. (1985). Flash calculations for continuous or semicontinuous mixtures using an equation of state. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24 (2), 434-443.
- Cotterman, R., Bender, R. & Prausnitz, J. (1985). Phase equilibria for mixtures containing very many components. Development and application of continuous thermodynamics for chemical process design. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24, 194-203.
- Cotterman R., Chou, G. & Prausnitz, J. (1986). Comments on Flash calculations for continuous or semicontinuous mixtures using an equation of state. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 25 (3), 840-841.
- Duan, J., Wang, W., Liu, H. & Gong, J. (2013). Modeling the characterization of the plus fractions by using continuous distribution function. *Fluid Phase Equilib.* 345, 1–10.
- Du P. & Mansoori, G. (1986a). Phase equilibrium computational algorithms of continuous mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 30, 57-64.
- Du, P. & Mansoori, G. (1986b). *A continuous mixture computational algorithm for reservoir fluids phase behavior*. 56th California Regional Meeting of the Society of Petroleum Engineers, Oakland, SPE 15082; 1-8. April 2-4.
- Du, P. & Mansoori, G. (1987). Phase equilibrium of multicomponent mixtures: Continuous mixture Gibbs Free Energy minimization and phase rule. *Chem. Eng. Comm.*, 54, 139-148.
- Espada, J.J., Fernández, S., Velasco, L. & Coto, B. (2013). Evaluation of different methodologies to determine the n-paraffin distribution of petroleum fractions. *Fuel*, 109, 470-475.
- Fang, W. & Lei, Q. (2003). Continuous thermodynamic correlation and calculation of vapor pressure and vapor–liquid equilibrium constant of hydrocarbon fuel fractions. *Fluid Phase Equilibria*, 213, 125-138.
- Foroughi, S. Khoozan, D. & Jamshidi, S. (2019) Optimal Distribution Function Determination for Plus Fraction Splitting. *The Canadian Journal Of Chemical Engineering*, 97(10), 1-13
- Freitez, J., González, Y. & Verruschi, E. (2015). Predicción del equilibrio líquido-vapor de mezclas de hidrógeno y diesel usando Peng Robinson. *REDIP*, 5 (3), 835-850.
- González Y., Malpica E. & Verruschi E. (2005). Estrategias de Agrupamiento en los Modelos Cinéticos de Mezclas Complejas del Petróleo. *Ingeniería Química*, 424, 106-110.
- González, Y. (2008). *Caracterización de las Corrientes del reactor del Proceso de Hidrotratamiento de Gasóleo para su aplicación a un nuevo modelo cinético predictivo*. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España. [http://oa.upm.es/1320/1/YRIS\\_KENELMA\\_GONZALEZ\\_TRIANA.pdf](http://oa.upm.es/1320/1/YRIS_KENELMA_GONZALEZ_TRIANA.pdf)
- González, Y., Verruschi, E., Peraza, A. & Freitez, J. (2009). Kinetic model of continuous mixtures, for the hydrotreatment of diesel. *Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering*, 9 (4-6), 197-206.
- Gutsche, B. (1986). Phase equilibria in oleochemical industry - Application of continuous thermodynamics. *Fluid Phase Equilibria*, 30, 65-73.

- Hallett, W. & Beauchamp-Kiss, S. (2010). Evaporation of single droplets of ethanol–fuel oil mixtures. *Fuel*, *89*, 2496–2504.
- Hallett, W. & Legault, N. (2011). Modelling biodiesel droplet evaporation using continuous thermodynamics. *Fuel*, *90*, 1221–1228.
- Haynes, H. & Matthews, M. (1991). Continuous-mixture vapor-liquid equilibria computations based on true boiling point distillations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *30*, 1911-1915.
- Hernández, J.P., Bustamante, F. & Agudelo, J.R. (2015). Thermodynamics of semicontinuous n-alcohol/ultra-low sulfur diesel blends. *Fluid Phase Equilibria*, *401*, 9-15.
- Katz, D. & Brown, G. (1933). Vapor pressure and vaporization of petroleum fractions. *Industrial and Engineering Chemistry*, *25*(12), 1373-1384.
- Kehlen, H., Rätzsch, M. & Bergmann, J. (1985). Continuous thermodynamics of multicomponent systems, *AIChE Journal*, *31*, (7), 1136-1148.
- Kehlen, H. & Rätzsch, M. (1987). Complex multicomponent distillation calculations by continuous thermodynamics. *Chemical Engineering Science*, *42*(2), 221-232.
- Kokal, S., Sayegh, S. & George, A. (1993). Phase equilibria of crude oils using the continuous thermodynamics approach. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, *71*, 130-140.
- Labadie, J. & Luks, K. (2003) Solid–fluid phase equilibria of compositionally complex mixtures: contrast of equilibrium and process treatments. *Fluid Phase Equilibria*, *205*, 215–232.
- Laurent, C., Lavergne, G. & Villedieu, P. (2009). Continuous thermodynamics for droplet vaporization: Comparison between Gamma-PDF model and QMoM. *Comptes Rendus Mécanique*, *337*, 449–457.
- Laurent, C., Lavergne, G. & Villedieu, P. (2010). Quadrature method of moments for modeling multi-component spray vaporization. *International Journal of Multiphase Flow* *36*, 51–59.
- Li A.P. & Heflich R. (1991). *Genetic Toxicology*. Chapter 10: Environmental mutagens/Complex Mixtures. CRC Press, Inc. Boca Raton, USA.
- Li, J. & Singer, S.L. (2018). An efficient coal pyrolysis model for detailed tar species vaporization. *Fuel Processing Technology*, *171*, 248-257.
- Liu, J. & Wong, S. (1997). Rigorous implementation of continuous thermodynamics using orthonormal polynomials. *Fluid Phase Equilibria*, *129*, 113-127.
- Monteagudo, J., Lage, P. & Rajagopal, K. (2001). Towards a polydisperse molecular thermodynamic model for asphaltene precipitation in live-oil. *Fluid Phase Equilibria*, *187–188*, 443–471.
- Petitfrere, M., Nichita, D. & Montel, F. (2014). Multiphase equilibrium calculations using the semi-continuous thermodynamics of hydrocarbon mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, *362*, 365-378.
- Rassamdana, H. & Sahimi, M. (1996). Asphalt flocculation and deposition: II. Formation and growth of fractal aggregates. *AIChE Journal*, *42*(12), 3318–3332.
- Rätzsch, M. & Kehlen, H. (1983). Continuous thermodynamic of complex mixtures. *Fluid Phase Equilibria* *14*, 225-234.

- Regueira, V. Pereira, V. Costa, G. & Vieira de Melo, S. (2019). Calculation of Bubble Pressure for Crude Oils: The Effect of q-Weibull Distribution for Splitting the Heavy Fraction. *J. Chem. Eng. Data*, 64 (5), 1885-1897.
- Riazi, M. (1989). Distribution model for properties of hydrocarbon-plus fractions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 1731-173.
- Riazi, M. (1997). A continuous model for C7+ fraction characterization of petroleum fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 4299-4307.
- Riazi, M. (2005). *Characterization and properties of petroleum fractions*. ASTM Manual 50, ASTM International, Conshohocken, PA.
- Rodrigues, R.C., Ahón, V.R.R. & Lage, P.L.C. (2012). An adaptive characterization scheme for the simulation of multistage separation of continuous mixtures using the quadrature method of moments. *Fluid Phase Equilibria*, 318, 1-12.
- Shibata, S., Sandler, S. & Behrens R. (1987). Phase equilibrium calculations for continuous and semicontinuous mixtures. *Chemical Engineering Science*, 42, (8), 1977-1988.
- Singer, S. (2016). Direct Quadrature Method of Moments with delumping for modeling multicomponent droplet vaporization. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 103, 940-954.
- Sportisse, M., Barreau, A. & Ungerer, P. (1997). Modeling of gas condensates properties using continuous distribution functions for the characterization of the heavy fraction. *Fluid Phase Equilibria*, 139, 255-276.
- Tamim J. & Hallett W. (1995). A continuous thermodynamics model for multicomponent droplet vaporization. *Chemical Engineering Science*. 50 (18), 2933-2942.
- Vakili-Nezhaad G., Modarress, H. & Mansoori, G. (2001). Continuous thermodynamics of petroleum fluids fractions. *Chemical Engineering and Processing*, 40, 431-435.
- Wang, S. & Whiting, W. (1988). A comparison of distribution functions for calculation of phase equilibria of continuous mixtures. *Chem. Eng. Comm.*, 71, 127-143.
- Whitson, C., Anderson, T. & Soreide, I. (1990). Application of the Gamma distribution model to molecular weight and boiling point data for petroleum fractions. *Chem. Eng. Comm.*, 96, 259-278.
- Willman, B.T. & Teja A.S. (1986). Continuous thermodynamics of phase equilibria using a multivariate distribution function and an equation of state. *AIChE Journal*, 32 (12), 2067- 2078.
- Yang, H.E. & Bae, Y.C. (2016). Continuous Thermodynamics of Polydisperse Polymer/Solvent Systems: Polystyrene/Cyclohexane and Polystyrene/Methyl Acetate Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61 (12), 4104-4109.
- Ying, X. Ye, R. & Hu, Y. (1989). Phase equilibria for complex mixtures. Continuous-thermodynamics method based on spline fit. *Fluid Phase Equilibria*, 53, 407-414.
- Zhu, G. & Reitz, R. (2002). A model for high-pressure vaporization of droplets of complex liquid mixtures using continuous thermodynamics. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45, 495-507.

