

319  
Fes



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL  
COMPORTAMIENTO DE ALGUNAS REGLAS DE  
MEZCLADO PARA UNA ECUACION CUBICA  
DE ESTADO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERA QUIMICA  
P R E S E N T A  
EVA HERNANDEZ LOPEZ



MEXICO, D. F.



1999

EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

271319



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PAGINACION

DISCONTINUA.

**JURADO ASIGNADO**

**Presidente**                    **Profr. Antonio Reyes Chumacero**  
**Vocal**                        **Profr. Reynaldo Sandoval González**  
**Secretario**                **Profr. José Fernando Barragán Aroche**  
**1er. Suplente**            **Profr. José Antonio Arcos Casarrubias**  
**2º. Suplente**              **Profr. Teresa Martínez Méndez**

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

**Departamento de Ingeniería Química, Conjunto E, Facultad Química**

**Asesor**



**M. en I. José Fernando Barragán Aroche**

**Supervisor Técnico**



**Dr. Enrique Bázúa Rueda**

**Sustentante**



**Eva Hernández López**

A mi Alma Mater, la Universidad Nacional

A la Facultad de Química

A mi asesor Fernando Barragán

A mi supervisor técnico Dr. Enrique Bazúa

A mis padres y hermanos

A toda mi familia

A todos mis amigos

A todos aquellos que han confiado en mí

*Gracias*

*Eva*

## NOMENCLATURA

### Mayúsculas

- A** Constante  $a$  de van der Waals adimensional
- B** 2° coeficiente virial
- B** Constante  $b$  de van der Waals adimensional
- C** 3er coeficiente virial
- D** 4° coeficiente virial
- E** Error
- P** Presión
- R** Constante de los gases
- T** Temperatura
- V** Volumen
- Z** Factor de compresibilidad

### Minúsculas

- a** Parámetro atractivo de van der Waals
- b** Parámetro repulsivo de van der Waals
- g** Energía de Gibbs
- k** Parámetro de interacción
- n** Número de moles
- p** Presión
- q** Parámetro de Mathias
- v** Volumen molar
- x** Fracción mol

### Griegas

- $\alpha$**  Factor de corrección de Soave
- $\beta$**  Función objetivo
- $\epsilon$**  Parámetro de interacción
- $\kappa$**  Factor de corrección de Stryjek
- $\lambda$**  Parámetro de Wilson
- $\omega$**  Factor acéntrico

### Subíndices

- c** Propiedad crítica
- i** Componente  $i$
- j** Componente  $j$
- m** Máximo
- p** Promedio
- r** Propiedad reducida

## ÍNDICE

<b>Introducción</b>	1
<b>Capítulo 1 Generalidades</b>	
La ecuación de estado	3
Ecuaciones cúbicas de estado	5
La ecuación de Redlich-Kwong	9
La ecuación de Soave	9
La ecuación de Peng-Robinson	12
La modificación de Mathias	13
La modificación de Stryjek y Vera	14
<b>Capítulo 2 Las reglas de mezclado</b>	
Las reglas de mezclado	17
Problemas de las reglas de mezclado	22
<b>Capítulo 3 Ajuste de parámetros de interacción binarios</b>	
Ajuste de parámetros de interacción binarios	27
Sistema Acetona-Acetato de metilo	33
Sistema Acetona-Cloroformo	34
Sistema Acetato de metilo-Cloroformo	35
Sistema Acetona-Metanol	36
Sistema Acetato de metilo-Metanol	39
Sistema Metanol-Cloroformo	41
Tablas de errores en presión de vapor	42
<b>Capítulo 4 Predicción de equilibrio de fases en sistemas ternarios y cuaternarios</b>	
Resultados para los sistemas ternarios	48
Resultados para el sistema cuaternario	50
<b>Capítulo 5 Análisis de resultados</b>	
Análisis de resultados	51
Evaluación de sistemas binarios	53
Predicción en sistemas ternarios	55
Predicción de sistemas cuaternarios	56
Efecto del síndrome de Michelsen-Kistenmacher	57
Efecto del segundo coeficiente virial cuadrático	57
Efecto de la calidad de los datos experimentales	58
Correlación del comportamiento de los parámetros de interacción binarios en función de la temperatura	60

<b>Capítulo 6 Conclusiones</b>	
Comportamiento en sistemas binarios	62
Comportamiento en sistemas ternarios	63
Comportamiento en sistemas cuaternarios	63
Conclusiones generales	64
<b>Referencias bibliográficas</b>	65
<b>Apéndice A Graficos de equilibrio líquido-vapor para sistemas binarios</b>	I
<b>Apéndice B Comportamiento de los parámetros de interacción en Función de la temperatura</b>	XLVIII

---



# INTRODUCCIÓN

Las ecuaciones cúbicas de estado son modelos matemáticos utilizados para predecir el comportamiento termodinámico de las sustancias puras y sus mezclas, esto es, las propiedades termodinámicas y las condiciones de equilibrio de fases fluidas. La utilidad y eficiencia de las ecuaciones de estado se incrementa, de manera notable, si se emplea la regla de mezclado apropiada. Es decir, aquella relación matemática que trata de representar la dependencia de la composición, temperatura y presión en la predicción del comportamiento termodinámico de las fases en sistemas multicomponentes.

El objetivo de este trabajo es calcular los parámetros de interacción binarios para una serie de sistemas binarios a partir de datos experimentales, con la intención de determinar si existe o no una dependencia definida entre la temperatura y estos parámetros.

Además, se presenta un análisis que permite un discernimiento del comportamiento de esteteipo de modelos. Como consecuencia, se tienen elementos de juicio soportados en evidencia experimental que responden parcialmente a la interrogante de cuál es la regla de mezclado más apropiada para el cálculo de propiedades en sistemas multicomponentes.

En este trabajo se emplea la ecuación de estado de Peng y Robinson modificada por Stryjeck y Vera (Stryjeck y col. 1986). Se toman como modelos de reglas de mezclado a una colección semejante a la sugerida por Solórzano y col. (1996).

Como objeto de estudio se emplea el sistema constituido por las siguientes sustancias: acetona, acetato de metilo, metanol y cloroformo. La selección del sistema cuaternario obedece a la disponibilidad de datos de equilibrio líquido-vapor reportados en la literatura, sobre todo, datos binarios a distintas temperaturas.

# CAPÍTULO 1

## GENERALIDADES

### LA ECUACIÓN DE ESTADO

El estado termodinámico de una sustancia pura está asociado con la presión, la temperatura y el volumen. Estas tres propiedades pueden relacionarse matemáticamente por medio de una ecuación de estado de la forma:

$$f(p, v, T) = 0 \quad (1.1)$$

Donde solo dos variables son independientes.

Una ecuación de estado apropiada para estimar propiedades de sustancias puras o de mezclas es aquella que arroje la menor desviación con respecto del comportamiento experimental de los fluidos. Tales propiedades son: densidades de las fases, propiedades críticas de las mezclas, relaciones de equilibrio líquido-vapor, coeficiente de fugacidad, entalpía, entre otras.

La ecuación de estado más sencilla es la que se conoce como la ley del gas ideal:

$$PV = nRT \quad \text{o bien} \quad Pv = RT \quad (1.2)$$

Sin embargo, la validez de esta ecuación se limita a presiones bajas y altas temperaturas en la fase vapor. Lo anterior se traduce en un fluido con baja densidad y que prácticamente no presenta interacciones moleculares.

Otro de los modelos utilizados dada su simplicidad y facilidad de cálculo es la ecuación virial, que a continuación se presenta:

$$Z = \left( \frac{Pv}{RT} \right) = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad (1.3)$$

La ecuación virial puede entenderse a través de un argumento molecular muy simple. El primer término corresponde a la contribución del gas ideal. La cantidad  $B$ , conocida también como el segundo coeficiente virial, está asociada a la interacción de parejas moleculares. El tercer coeficiente virial  $C$  se refiere a la interacción de tres moléculas y así sucesivamente para todos los coeficientes. Se puede demostrar que la ecuación virial no converge para fluidos de alta densidad, es decir, líquidos. Por lo tanto, no predice transiciones de fase.

Para representar el comportamiento tanto de la fase vapor como de la fase líquida se han desarrollado modelos conocidos como ecuaciones cúbicas de estado. La primera ecuación de este tipo fue propuesta por van der Waals el siglo pasado. En seguida, se discute sobre de la estructura de estos modelos

### ECUACIONES CÚBICAS DE ESTADO (TIPO VAN DER WAALS)

Cuando se desea hacer una descripción, cualitativa y cuantitativamente más apropiada, del comportamiento de los fluidos reales es necesario tomar en cuenta los efectos debidos a los fenómenos moleculares. La ecuación propuesta por van der Waals fue la primera en incorporar estos efectos. Esta ecuación permite predecir la transición de fase líquido-vapor. La ecuación es la siguiente:

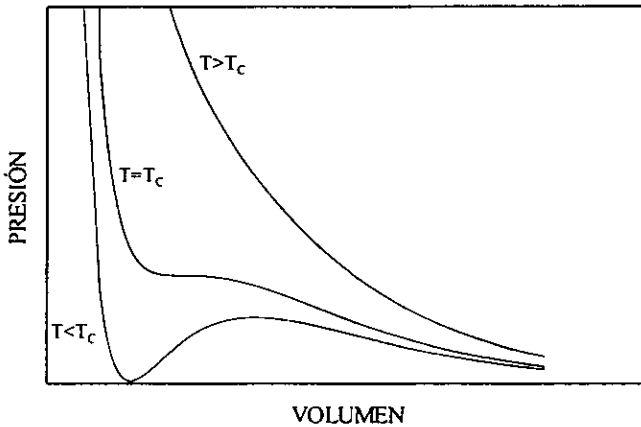
$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (1.4)$$

La ecuación de van der Waals es una ecuación de dos parámetros, estos son las cantidades  $a$  y  $b$  de la ecuación (1.4). La cantidad  $b$  es el parámetro asociado a los términos repulsivos, cuya explicación se encuentra al considerar a las moléculas como esferas duras que no permiten la penetración de las otras, a este término también se le conoce como el covolumen. Una explicación de este término se encuentra considerando un recipiente que contiene un cierto número de moléculas, el volumen en el cual las moléculas pueden moverse es aquel que resulta de restar al volumen total el volumen que ocupan los cuerpos de las moléculas y es precisamente este último la cantidad que se representa por  $b$ . El efecto de este parámetro tiene como consecuencia la modificación de la presión, de tal forma que ésta es mayor si se compara con la del gas ideal. El segundo parámetro, es decir la cantidad  $a$ , está asociado a las fuerzas de atracción moleculares. Cuando la atracción de las

moléculas aumenta, estas tienden a estar más juntas, como consecuencia disminuye la presión. Esto se obtiene aumentando el valor numérico de la cantidad  $a$ . Por el contrario, si la atracción intermolecular disminuye, la presión deberá aumentar. Esto se obtiene disminuyendo el valor de  $a$ .

Para explicar la naturaleza de la ecuación cúbica conviene construir el diagrama presión-volumen en el cual se trazarán una serie de isotermas para el componente puro. Esto se presenta en la figura 1.1.

Figura 1.1



Si se observa una isoterma menor que la temperatura crítica se pueden identificar tres secciones principales. La primera corresponde a una asíntota que se asocia a la fase líquida, que corresponde a los volúmenes pequeños. La pendiente de esta asíntota es negativa. Por otro lado, se identifica otra rama de la isoterma que también tiene pendiente negativa y se prolonga hasta el volumen infinito, esta corresponde a la rama del vapor. Queda pues, una parte de la construcción que tiene pendiente positiva, esta se conoce como la región inestable y carece de significado físico. Cabe mencionar que para el componente

puro la zona inestable solamente se encuentra a temperaturas por debajo de la temperatura crítica.

En esta isoterma se presentan un punto máximo y un mínimo donde la primera derivada de la presión con respecto al volumen es cero. Además, se tiene un punto de inflexión donde la segunda derivada también es igual a cero. A medida que la temperatura se incrementa aproximándose a la temperatura crítica, el máximo, el mínimo y el punto de inflexión se acercan, de tal suerte que, en la isoterma crítica estos tres puntos coinciden. Esto da lugar a la denominada condición de van der Waals, donde se cumple que

$$\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T = 0$$

Entonces, dada la temperatura crítica y la presión crítica, se tienen tres ecuaciones independientes (la ecuación cúbica, la primera y la segunda derivada de la ecuación cúbica) con tres incógnitas (volumen crítico, y las cantidades  $a$  y  $b$  de la ecuación de estado). Resolviendo este sistema de ecuaciones se llega a determinar las cantidades siguientes:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad (1.5)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (1.6)$$

A partir de la ecuación de van der Waals se han propuesto modificaciones en el sentido de mejorar el desempeño y la capacidad predictiva de la forma cúbica de la ecuación de estado. En términos generales, se pueden clasificar las modificaciones en dos grandes vertientes:

1. Modificaciones que buscan la mejora de la predicción del componente puro, y
2. Contribuciones para mejorar la predicción de las mezclas.

En el primer punto se pueden agrupar las mejoras estructurales propuestas por Redlich-Kwong (1949). Los trabajos de Soave (1972) marcan un nuevo paradigma en el uso de las ecuaciones de estado, de este modo, se puede hablar de las ecuaciones de estado antes y después de Soave. Esto se explica de la manera siguiente. En el trabajo de Soave se configura la ecuación de estado de tal forma que ésta, vista como un teorema de estados correspondientes, se plantea como una ecuación de tres parámetros. En la forma de van der Waals se tenían dos parámetros, temperatura crítica y presión crítica, en la forma de Soave se adiciona el factor acéntrico. En los trabajos de Peng y Robinson (1976) se sigue la ruta planteada por Soave para otra forma de la ecuación cúbica.

La ecuación de Soave tiene la cualidad de predecir apropiadamente el comportamiento de sustancias puras y mezclas que contienen hidrocarburos normales, no tiene la capacidad de predecir el comportamiento de sustancias polares. Por esta razón se desarrollan en trabajos posteriores modificaciones orientadas a aumentar la capacidad predictiva de la ecuación de estado para sustancias polares. En este sentido, se tienen los trabajos de Mathias (1983), y posteriormente de Stryjek y Vera (1986), donde se incorpora una modificación a la forma del parámetro  $a$ , tal que, se introduce un cuarto parámetro en el teorema de estados correspondientes. A este parámetro se le denomina como el parámetro de Mathias.

A continuación se hace una descripción breve de las características generales de las modificaciones mencionadas con antelación.



### La ecuación de Redlich-Kwong

Una modificación a la ecuación de van der Waals fue hecha por Redlich y Kwong (1949), quienes introdujeron una dependencia de la temperatura y una pequeña diferencia en la dependencia del volumen en el término atractivo:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a/T^{0.5}}{v(v+b)} \quad (1.7)$$

Esta ecuación proporciona un factor de compresibilidad crítico de 1/3, más cercano a los correspondientes de las sustancias reales, que oscilan alrededor de 0.27 (la ecuación de van der Waals predice un factor de compresibilidad crítico de 3/8) además de predecir segundos coeficientes viriales más apropiados (Sandler, 1994).

### La ecuación de Soave

La ecuación de Soave (Soave, 1972) es una modificación a la ecuación de Redlich y Kwong.

La forma de esta ecuación es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (1.8)$$

donde  $a(T)$  es el parámetro modificado.

Si se definen los parámetros  $v$ ,  $A$  y  $B$  de la siguiente manera

$$v = Z \frac{RT}{p} \quad (1.9)$$

$$A = \frac{ap}{R^2 T^2} \quad (1.10)$$

$$B = \frac{bp}{RT} \quad (1.11)$$

entonces la ecuación (1.8) se puede escribir como:

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (1.12)$$

Para una sustancia pura, suponiendo que en el punto crítico tanto la primera como la segunda derivada de la presión con respecto al volumen es cero, se obtiene que:

$$a_i(T_{ci}) = a_{ci} = 0.42747 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (1.13a)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (1.13b)$$

A temperaturas distintas de  $T_c$ ,

$$a_i = a_{ci} \alpha_i(T) \quad (1.14)$$

donde  $\alpha_i(T)=1$  cuando  $T=T_c$ .

Aplicando las ecuaciones (1.13a) y (1.14) las ecuaciones (1.10) y (1.11) para sustancias puras se convierten en:

$$A = 0.42747 \alpha_i(T) \frac{p / p_{ci}}{(T / T_{ci})^2} \quad (1.15)$$

$$B = 0.08664 \frac{p / p_{ci}}{T / T_{ci}} \quad (1.16)$$

donde

$$\alpha_i = \frac{a}{a_c} \quad (1.17)$$

Cuando la temperatura es igual a  $T_c$  el valor de  $a_c$  es igual a  $a(T)$ .

Para las mezclas se aplican, por simplicidad, las reglas de mezclado originales de van der Waals:

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij}^{0.5} \quad (1.18)$$

$$b = \sum x_i b_i \quad (1.19)$$

Estas reglas aplicadas a las ecuaciones (1.10), (1.11), (1.13a) y (1.13b) dan origen a lo siguiente:

$$A = 0.42747 \frac{p}{T^2} \left( \sum \sum x_i x_j \frac{T_{ci} \alpha_i^{0.5}}{p_{ci}^{0.5}} - \frac{T_{cj} \alpha_j^{0.5}}{p_{cj}^{0.5}} \right) \quad (1.20)$$

$$B = 0.08664 \frac{p}{T} \sum x_i \frac{T_{ci}}{p_{ci}} \quad (1.21)$$

### La ecuación de Peng Robinson

La forma de la ecuación de Peng-Robinson es:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (1.22)$$

que puede escribirse como

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (1.23)$$

donde los valores de  $A$ ,  $B$  y  $Z$  corresponden a los definidos por las ecuaciones (1.9), (1.10) y (1.11).

La ecuación (1.22) produce una o tres raíces reales y esto se asocia al número de fases presentes en el sistema. En la región de dos fases, la raíz más grande se asocia al factor de compresibilidad del vapor y la raíz positiva más pequeña corresponde al líquido.

La ecuación (1.22) en el punto crítico produce:

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c}{P_c} \quad (1.24)$$

$$b(T_c) = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.25)$$

En este caso el valor del factor de compresibilidad en el punto crítico es 0.307. A temperaturas distintas de la crítica:

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, \omega) \quad (1.26a)$$

$$b(T) = b(T_c) \quad (1.26b)$$

donde  $\alpha(T_r, \omega) = 1$  cuando  $T = T_c$ .

La ecuación (1.26) fue usada por Soave (1972) para su ecuación RK modificada.

### La modificación de Mathias

Una buena correlación para  $\alpha_i$  es la propuesta por Mathias y a continuación se presenta:

$$\alpha_i^{0.5} = 1 + m_i (1 - T_{ri}^{0.5}) - q_i (1 - T_{ri}) (0.7 - T_{ri}) \quad (1.27)$$

donde  $T_{ri} = T/T_{ci}$  es la temperatura reducida del componente  $i$  y  $m$  es una constante característica en función del factor acéntrico:

$$m_i = 0.480 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2 \quad (1.28)$$

El primer término del lado derecho de la ecuación (1.27) fue introducido por Soave para reproducir las presiones de vapor de sustancias no polares. Esta ecuación predice correctamente la presión de vapor de las sustancias puras en la temperatura crítica y a la temperatura reducida de 0.7.

El segundo término de la derecha es propuesto por Mathias. El parámetro polar  $q$  que se introdujo en la ecuación (1.27) es empírico y se obtiene ajustando datos contra presión de vapor.

Para aplicar la expresión de  $\alpha$  en temperaturas supercríticas (donde  $T > T_c$ ) se usa la extrapolación propuesta por Mathias y Boston (1980):

$$\alpha_i^{0.5} = \exp \left[ d_i (1 - T_n^\alpha) \right] \quad (1.29a)$$

donde:

$$c_i = 1 + \frac{m_i}{2} + 0.3q_i \quad (1.29b)$$

$$d_i = \frac{c_i - 1}{c_i} \quad (1.29c)$$

### La modificación de Stryjek y Vera

Stryjek y Vera (1986) modifican la dependencia de la temperatura y del factor acéntrico del término atractivo de la ecuación cúbica de estado de Peng y Robinson.

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (1.30)$$

Para componentes puros,  $a$  y  $b$  están dadas por las formas:

$$a = \left( \frac{0.457235R^2T_c^2}{P_c} \right) \alpha \quad (1.31)$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.32)$$

donde

$$\alpha = \left[ 1 + \kappa (1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (1.33)$$

En esta expresión (propuesta por Soave en 1972), el término  $\kappa$  fue considerado función del factor acéntrico únicamente. En el trabajo de Stryjek y Vera se retoman las ecuaciones (1.30) a (1.33). Se modificó la dependencia de  $\kappa$  conforme a un estudio cuidadoso de las desviaciones en los cálculos de presión de vapor para una colección de hidrocarburos normales. Se buscó evaluar un intervalo amplio de valores para el factor acéntrico. En la ecuación PRSV, el término  $\kappa$ , adquirió la forma:

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1 (1 + T_r^{0.5}) (0.7 - T_r) \quad (1.34)$$

$$\kappa_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.1713184\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \quad (1.35)$$

$\kappa_1$  es un parámetro característico del componente puro.

La introducción de este parámetro de componente puro permite la representación exacta de datos de presión de vapor para una gran variedad de sustancias. Esta ecuación, llamada Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV), representa muy bien los compuestos polares y no polares, asociados o no asociados.

Debido a que las ecuaciones de estado cúbicas presentan formas semejantes, se puede escribir una forma semigeneral que se expresada como:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (1.36)$$

De esta manera, cuando  $u=0$  y  $w=0$  obtenemos de nueva cuenta la ecuación de van der Waals, si  $u=1$  y  $w=0$  resulta la ecuación de Redlich-Kwong-Soave, y si  $u=2$  y  $w=-1$  se obtiene la ecuación de Peng-Robinson.



## CAPÍTULO 2

# LAS REGLAS DE MEZCLADO

Como se explicó en el Capítulo 1, para efectuar cálculos de equilibrio para una sustancia pura con una ecuación de estado cúbica es necesario suministrar un conjunto de datos que corresponden al componente puro. Estos son, la temperatura crítica, la presión crítica, el factor acéntrico y el parámetro de Mathias. Con estos elementos se pueden calcular los valores de las cantidades  $a$  y  $b$  para la sustancia pura.

En el caso de mezclas es necesario incorporar una regla de mezclado, esto es, un modelo con el cual se obtienen las cantidades  $a$  y  $b$  de la ecuación de estado, considerando a la mezcla como un nuevo componente. Asociados a la regla de mezclado se encuentran los parámetros de interacción binarios. Estos parámetros se calculan para una mezcla a partir de una regresión contra datos experimentales, ya sea de equilibrio líquido vapor o de

alguna otra propiedad de la mezcla como pueden ser datos de calores de mezclado. En este trabajo se emplean exclusivamente datos de equilibrio líquido-vapor.

Los parámetros de interacción binarios son empleados para que la ecuación cúbica de estado prediga el comportamiento de la mezcla lo mejor posible, tomando como referencia los datos experimentales.

Se han propuesto un gran número de reglas de mezclado (Huron y Vidal, 1979; Panagiatopoulos y Reid, 1986; Sandoval y col., 1989; Mathias y col., 1991; Wong y Sandler, 1992). Algunas de estas reglas son modificaciones de la regla clásica de van der Waals, las cuales se denominarán como *reglas de mezclado empíricas*. El conjunto restante consiste en aquellas reglas de mezclado que se fundamentan en la conexión con un modelo de teoría de líquidos, a este tipo de reglas se les denominará como *reglas de mezclado teóricas*.

Los parámetros de interacción no tienen bases teóricas, son empíricos, y su función principal es perfeccionar el comportamiento predictivo de las ecuaciones cúbicas de estado.

Si no se emplean parámetros de interacción binarios es muy probable que las predicciones de equilibrio que se obtengan no sean representativas de los sistemas reales, sobre todo si se trata de mezclas que contienen sustancias polares. En la simulación y optimización de los procesos químicos es fundamental garantizar que los resultados arrojados por los simuladores tengan un grado suficiente de confiabilidad, sin embargo, no se puede introducir parámetros más allá de los binarios, es decir, parámetros ternarios o cuaternarios, pues el costo computacional y de procesamiento de datos sería demasiado alto. Por lo anterior, es necesario tener elementos de juicio que permitan establecer una elección apropiada del modelo de regla de mezclado que garantice una predicción confiable de los sistemas multicomponentes. Conforme al trabajo de Solórzano (1996) se discute la

ventaja que muestran las reglas de mezclado teóricas sobre las empíricas para un sistema cuaternario en particular. En este trabajo se busca ampliar el conocimiento del comportamiento de estos modelos. A continuación se presenta una breve descripción de las reglas de mezclado empleadas en este trabajo.

### Regla de van der Waals o clásica

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_i a_j (1 - k_{ij}) \quad (2.1)$$

parámetro:  $k_{ij}$ ;  $k_{ij} = k_{ji}$

Nota: El término  $(1 - k_{ij})$  no se consideró en el trabajo de van der Waals, se introdujo posteriormente para modificar la forma cuadrática de la regla original, sin embargo, en este trabajo, la ecuación (2.1) se denominará como regla de van der Waals clásica.

### Clásica de dos parámetros

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.2)$$

$$b = \sum_i \sum_j \frac{(b_i + b_j)}{2} (1 - \varepsilon_{ij}) \quad (2.3)$$

parámetros:  $k_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij}$ ;  $k_{ij} = k_{ji}$ ,  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$

### Panagiotopoulos-Reid (1986)

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + x_i (k_{ij} - k_{ji})] \quad (2.4)$$

parámetros:  $k_{ij}$ ,  $k_{ji}$ ;  $k_{ij} \neq k_{ji}$

**Sandoval-Wilczek-Vera-Vera (GMR3)(1989)**

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} \left[ 1 - \bar{k}_{ij} - x_i \Delta k_{ij} - x_j \Delta k_{ji} - l_{ij} (x_i - x_j^2 + x_j - x_i^2) \right] \quad (2.5)$$

$$\bar{k}_{ij} = \frac{k_{ij} + k_{ji}}{2} \quad (2.6)$$

$$\Delta k_{ij} = k_{ij} - \bar{k}_{ij} \quad (2.7)$$

$$\Delta k_{ji} = k_{ji} - \bar{k}_{ij} \quad (2.8)$$

parámetros:  $k_{ij}, k_{ji}, l_{ij}; \quad k_{ij} \neq k_{ji}, l_{ij} = l_{ji}$

**Mathias-Klotz-Prausnitz(1991)**

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) + \sum_i x_i \left[ \sum_j x_j (a_i a_j)^{1/2} (k_{ij} - k_{ji})^2 \right]^3 \quad (2.9)$$

parámetros:  $k_{ij}, k_{ji}; \quad k_{ij} \neq k_{ji}$

**Huron-Vidal(1979)**

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g_\infty^E}{L} \quad (2.10)$$

$$L = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left( \frac{2 + \sqrt{2}}{2 - \sqrt{2}} \right) \quad (2.11)$$

parámetros: los del modelo de solución

**Wong-Sandler(1992)**

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{A_\infty^E}{L} \quad (2.12)$$

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_y}{1 - \frac{1}{RT} \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A_\infty^E}{LRT}} \quad (2.13)$$

$$\left( b - \frac{a}{RT} \right)_y = \frac{\left( b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left( b_j - \frac{a_j}{RT} \right)}{2} (1 - k_y) \quad (2.14)$$

parámetros:  $k_y$  y los del modelo de solución;  $k_y \neq k_i$

**Modelos de teoría de líquidos**

Los modelos de teoría de líquidos empleados en este trabajo son los siguientes:

**Modelo de Wilson(1964)**

$$\frac{g^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \left( \sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (2.15)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{b_j}{b_i} \exp \frac{-\lambda_{ij}}{RT} \quad (2.16)$$

parámetros:  $\lambda_{ij}, \lambda_{ji}; \lambda_{ij} \neq \lambda_{ji}$

**Modelo "Non random two liquids" (NRTL)**

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j \frac{\Delta g_{ji}}{RT} \exp \frac{-\alpha_{ij} \Delta g_{ji}}{RT}}{\sum_k x_k \exp \frac{-\alpha_{ki} \Delta g_{ki}}{RT}} \quad (2.17)$$

parámetros:  $\Delta g_{ij}, \Delta g_{ji}; \Delta g_{ij} \neq \Delta g_{ji}$

**PROBLEMAS DE LAS REGLAS DE MEZCLADO**

Las reglas de mezclado, por ser relaciones empíricas, tienen en su estructura inconsistencias fundamentales que provocan que los resultados arrojados por la ecuación de estado conduzcan a soluciones incorrectas o inexactas.

El primero de los problemas que se discuten es el siguiente. Las ecuaciones de estado cúbicas que actualmente se utilizan son el producto de modificaciones empíricas de la ecuación de van der Waals. Una de las condiciones teóricas que en los últimos años algunos autores (Wong y Sandler, 1992) consideran que no deben perder las ecuaciones cúbicas de estado es la predicción de un segundo coeficiente virial cuadrático. Esta condición consiste en lo siguiente. La ecuación de estado virial tiene una deducción directa de los argumentos de la mecánica estadística. Debe esperarse que la ecuación de estado cúbica sea semejante en su estructura con la ecuación virial, en particular, la atención se centra en el segundo coeficiente virial. La dependencia que presenta este coeficiente en las mezclas es de tipo cuadrático en la composición, es decir:

$$B_M = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j B_{ij} \tag{2.18}$$

donde:  $B_M$  es el segundo coeficiente virial de la mezcla,  $B_{ij}$  es un término asociado a los coeficientes viriales de los componentes puros y sólo es función de la temperatura. Entonces,  $B_M$  depende de la composición a través del producto  $x_i x_j$ , esto es, una dependencia de segundo orden o cuadrática de la composición.

Ahora bien, es fácil demostrar por medio de una expansión en series de la ecuación (1.36) que el segundo coeficiente virial que se predice por medio de la ecuación de estado se determina aproximadamente por la siguiente ecuación:

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (2.19)$$

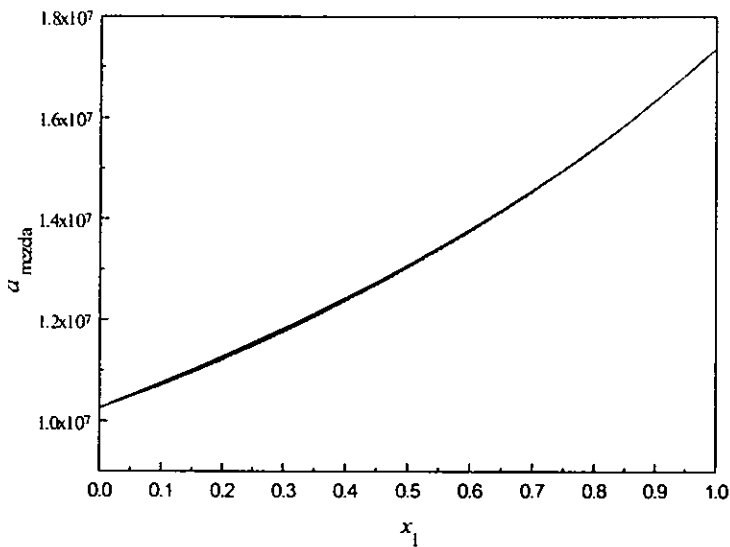
De tal forma que, si se desea calcular el segundo coeficiente virial de la mezcla con la ecuación de estado cúbica, en el momento que se substituyan las cantidades  $a$  y  $b$  de la mezcla en la ecuación (2.19), la dependencia de la composición deberá ser idéntica a la de la ecuación (2.18). En este contexto, una regla para el covolumen como la propuesta en la ecuación (1.36) no cumple con esta condición teórica.

Otro problema, que fue reportado por Michelsen y Kistenmacher (1990), es el denominado como la no invariancia o *síndrome de Michelsen y Kistenmacher*. Para explicar este fenómeno se discute a continuación un experimento. Suponga que se tiene una mezcla ternaria de los componentes A, B y C y que se propone que los componentes B y C son idénticos, es decir, que ambos componentes tienen las mismas propiedades críticas (temperatura crítica, presión crítica, factor acéntrico y parámetro de Mathias). En este caso, la regla de mezclado con la cual se calcula la cantidad  $a$  para la mezcla ternaria se debe reducir a una expresión idéntica a la obtenida para una mezcla binaria donde la fracción mol del componente B y C se hallan sumado, considerándolos como un solo componente. Los parámetros de interacción binarios asociados a las interacciones de los componentes B y C son iguales a cero porque B es idéntico a C y no existen interacciones entre ellos. Cuando la reducción del ternario al binario no se cumple en los términos discutidos, es decir, que la cantidad  $a$  de la mezcla ternaria y la cantidad  $a$  de la mezcla binaria son diferentes, se dice que la regla de mezclado en cuestión varía, es decir, es no invariante. Este problema se

presenta en reglas de mezclado tales como: Panagiotopoulos y Reid (1986), Huron y Vidal (1979), y Wong y Sandler (1992).

Un problema, también puntualizado por Michelsen y Kistenmacher, y que es consecuencia de la no invariancia es el problema de la dilución. Este se presenta en algunas reglas de mezclado (como la de Panagiotopoulos y Reid) cuando se adiciona un termino dependiente de la composición que es función explícitamente de la fracción mol antes que de la proporción molar. En consecuencia, la adición de términos adquiere menor importancia que el numero de componentes en una mezcla aumente, disminuyendo la fracción mol de cada componente. Así, por ejemplo, el valor de  $a_{12}$  será diferente en mezclas binarias y multicomponentes con la misma proporción entre las especies 1 y 2.

Figura 2.1

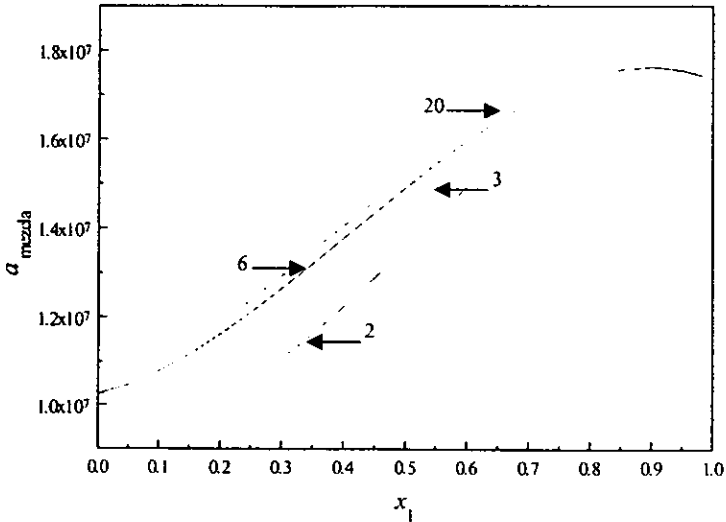




En la figura 2.1 se muestra el comportamiento de la regla de mezclado de Mathias, Klotz y Prausnitz que no sufre el síndrome de Michelsen y Kistenmacher. Los datos que se presentan fueron calculados primero para una mezcla binaria. Al dividir el componente B en dos partes iguales se produce una mezcla ternaria y se somete a B a cortes sucesivos hasta llegar a diecinueve partes iguales, lo cual produce una “mezcla” de 20 componentes. Al calcular la  $a$  de la mezcla siempre se obtiene la misma curva.

Esto no sucede cuando se emplea una regla de mezclado “enferma”, como la de Panagiotopoulos y Reid, que sí presenta el síndrome de Michelsen y Kistenmacher. En la siguiente figura 2.2 se observa que cuando se corta el componente B en 2, 5 y 19 partes para obtener “mezclas” de 3, 6 y 20 componentes respectivamente, *la  $a$  de la mezcla calculada es diferente*. En este punto es muy importante señalar que este comportamiento se observa sólo cuando los parámetros de interacción binarios son muy diferentes, es decir, que para valores semejantes, es muy probable que se realicen pruebas con reglas de mezclado enfermas y que no se llegue a notar la diferencia en los valores de las  $a$  de la mezcla calculados y que por tanto el procedimiento empleado sea correcto para ciertos componentes, aunque sea erróneo para otros.

Figura 2.2



En la tabla 2.1 se muestra un resumen de las reglas de mezclado utilizadas en el desarrollo de este trabajo.

Tabla 2.1

ABREVIATURA	REGLA DE MEZCLADO	MODELO DE $G^E$	No DE PARAMETROS	2º COEF. VIRIAL CUADRÁTICO	INVARIANTE
VdW1P	Van der Waals 1 parámetro	no	1	si	si
VdW2P	Van der Waals 2 parámetros	no	2	si	si
PR	Panagiotopoulos-Reid	no	2	no	no
SWVV	Sandoval-Wilkzek-Vera-Vera	no	3	no	no
MKP	Mathias-Klotz-Prausnitz	no	2	no	si
HVW	Huron-Vidal-Wilson	Wilson	2	no	si
HVNRTL	Huron-Vidal-NRTL	NRTL	3	no	si
WSW	Wong-Sandler-Wilson	Wilson	3	si	si
WSNRTL	Wong-Sandler-NRTL	NRTL	4	si	si

# CAPÍTULO 3

## AJUSTE DE PARÁMETROS DE INTERACCIÓN BINARIOS

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en la evaluación de los diferentes modelos de reglas de mezclado. En primer lugar, se ajustaron los parámetros asociados a los modelos empleando datos experimentales de presión de vapor de los siguientes sistemas: acetona-acetato de metilo (A-T), acetona-metanol (A-M), acetona-cloroformo (A-C), acetato de metilo-metanol (T-M), acetato de metilo-cloroformo (T-C), metanol-cloroformo (M-C). La información experimental se obtuvo principalmente de "Vapor Liquid Equilibrium Data Collection, DECHEMA, Chemistry Data Series".

En cada sistema binario se recopilaron datos isotérmicos y en general se procuró que se encontraran en concordancia en términos de temperatura entre todos ellos. En la tabla 3.1 se presenta el número de sistemas que se procesó para cada pareja binaria.

Tabla 3.1

Sistema	Temperatura (°C)
Acetona-Acetato de metilo	20, 30 y 40
Acetona-Metanol	20 (2), 30, 35, 40,45, 55 (2) y 100
Acetona-Cloroformo	35, 45 y 55
Acetato de Metilo-Cloroformo	25, 40 y 50
Acetato de Metilo-Metanol	20, 30, 39, 40 (2) y 49
Metanol-Cloroformo	25, 35 y 49

En la tabla 3.2 se presenta la fuente bibliográfica de donde se obtuvieron los datos experimentales.

Tabla 3.2

Sistema	Referencia (Chemistry Data Series, DECHEMA)
Acetona-Acetato de metilo	V. 1.1, Parte 3+4, pp. 160-163
Acetona-Metanol	V. 1, Parte 2a, pp. 68-86
Acetona-Cloroformo	V. 1.1, Parte 3+4, pp. 94-97
Acetato de Metilo-Cloroformo	V. 1, Parte 5, pp. 341-346
Acetato de Metilo-Metanol	V. 1, Parte 2a, pp. 91-105
Metanol-Cloroformo	V. 1, Parte 2a, pp. 17-23

Las características de las series de datos empleadas para el ajuste de los parámetros de interacción binarios se reportan en la tabla 3.3.

En el caso de los sistemas binarios, el criterio de evaluación y sintonización de los parámetros de interacción se estableció en términos de una estrategia de mínimos cuadrados. En esta estrategia se involucran tanto datos experimentales como los arrojados por las rutinas de equilibrio que utilizan los modelos de reglas de mezclado en cuestión. En

este caso se han utilizado las rutinas de equilibrio del programa EQFASES, desarrollado en el Grupo de Termodinámica Aplicada de la Facultad de Química, bajo la dirección del Dr. Enrique Bazúa.

Tabla 3.3

MEZCLA	TEMPERATURA (K)	No. DE PUNTOS
ACETONA-ACETATO DE METILO	293.15	13
	303.15	13
	313.15	10
ACETONA-METANOL	293.15	9
	293.15	8
	303.15	7
	308.15	11
	313.15	8
	318.15	11
	328.15	28
	328.15	11
373.15	11	
ACETONA-CLOROFORMO	308.15	9
	318.15	9
	328.15	9
ACETATO DE METILO-METANOL	293.15	6
	303.15	7
	312.15	16
	313.15	8
	313.15	7
322.15	13	
ACETATO DE METILO-CLOROFORMO	298.15	9
	313.15	16
	323.15	16
METANOL-CLOROFORMO	298.15	7
	308.15	17
	322.15	19

La función objetivo con la cual se calculan dichos parámetros es la siguiente:

$$\beta = \sum_i^M \left[ \frac{P_i^{calc} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \right]^2 \quad (3.1)$$

donde los superíndices *exp* y *calc* se refieren a los datos experimentales y calculados con las rutinas de equilibrio, respectivamente. La cantidad  $\beta$  es la suma de los errores cuadrados ponderados.

Con la ecuación (3.1) se determina por medio de una técnica derivada del método de Levenberg-Markquardt (1970).

La información que se obtuvo de la literatura fue transferida a una base de datos con el objetivo de que los programas de cálculo de parámetros accedieran directamente a estas bases.

Adicionalmente, fue necesario suministrar al programa de optimización la información correspondiente a los componentes puros asociados a cada sistema, esto es: temperatura crítica, presión crítica, factor acéntrico y parámetro de Mathias (ec. 1.27). En la tabla 3.4 se muestran los valores utilizados para estas cantidades.

Tabla 3.4

COMPUESTO	TEMPERATURA CRITICA (K)	PRESION CRITICA (bar)	FACTOR ACENTRICO ( $\omega$ )	PARAMETRO POLAR DE MATHIAS (q)
ACETONA	508.1	46.96	0.30667	0.00888
ACETATO DE METILO	506.8	46.9	0.326	-0.021621
METANOL	512.28	80.9579	0.56533	0.16816
CLOROFORMO	536.55	54.72	0.21754	-0.02899

El procedimiento de obtención de parámetros de interacción binarios implica el desarrollo de una estrategia para garantizar la convergencia del programa. En primer lugar, es necesario proveer de valores estimados iniciales. Aunque el programa tiene la habilidad de generar dichos valores, no se garantiza la convergencia para todas las reglas de

mezclado. En la tabla 3.5 se presenta el número de parámetros de ajuste asociados a cada regla de mezclado. A medida que el número de parámetros se incrementa el proceso de optimización encuentra un mayor grado de dificultad, las causas son: la estructura fuertemente no lineal de los modelos y el alto grado de correlación que presentan las reglas de mezclado que contienen tres o cuatro parámetros.

Tabla 3.5

REGLA DE MEZCLADO	PARAMETROS DE AJUSTE	OBSERVACIONES
Van der Waals 1 parámetro	$k_{ij}$	$k_{ij} = k_{ji}$
Van der Waals 2 parámetros	$k_{ij}, \epsilon_{ij}$	$k_{ij} = k_{ji}, \epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$
Panagiotopoulos-Reid	$k_{ij}, k_{ji}$	$k_{ij} \neq k_{ji}$
Sandoval-Wilkzek-Vera-Vera	$k_{ij}, k_{ji}, l_{ij}$	$k_{ij} \neq k_{ji}, l_{ij} = l_{ji}$
Mathias-Klotz-Prausnitz	$k_{ij}, k_{ji}$	$k_{ij} \neq k_{ji}$
Huron-Vidal-Wilson	$\lambda_{ij}, \lambda_{ji}$	$\lambda_{ij} \neq \lambda_{ji}$
Huron-Vidal-NRTL	$d_{gij}, d_{gji}, \alpha_{ij}$	$d_{gij} \neq d_{gji}, \alpha_{ij} = \alpha_{ji}$
Wong-Sandler-Wilson	$\lambda_{ij}, \lambda_{ji}, k_{ij}$	$\lambda_{ij} \neq \lambda_{ji}, k_{ij} = k_{ji}$
Wong-Sandler-NRTL	$d_{gij}, d_{gji}, k_{ij}, \alpha_{ij}$	$d_{gij} \neq d_{gji}, k_{ij} = k_{ji}, \alpha_{ij} = \alpha_{ji}$

La estrategia que se siguió para alcanzar la convergencia consiste en lo siguiente:

- Para establecer los valores estimados iniciales debe considerarse que si los parámetros de interacción son cantidades adimensionales, para las reglas de mezclado derivadas del modelo de van der Waals (reglas empíricas) su valor numérico normalmente está comprendido entre el intervalo de 0 a 0.5, en términos absolutos. Para las reglas teóricas los valores numéricos pueden ser superiores a la unidad en algunos casos. De tal forma, que el mejor valor para el estimado inicial es aquel que no exceda a 0.5. Inclusive, se ha

encontrado que la convergencia se alcanza con mayor facilidad cuando se toma como estimado inicial el valor de 0.1.

- Cuando las reglas de mezclado poseen dos parámetros, se toma como estimado inicial, para el siguiente proceso iterativo, al valor que tuvo el parámetro en la última iteración anterior.
- Cuando las reglas de mezclado poseen más de dos parámetros, se procede a fijar arbitrariamente uno de los parámetros. De tal forma que si la regla tiene tres parámetros dentro del programa de optimización se declara como una regla de dos parámetros. Una vez alcanzada la convergencia, se modifica el valor del parámetro fijo y se repite el proceso. Con estos dos puntos se puede apreciar, atendiendo al error, el sentido en el cual debe ser modificado el parámetro fijo. Esto se continúa hasta encontrar el mínimo en el error. En el caso de reglas de cuatro parámetros, debe fijarse una pareja de parámetros, a vía de ejemplo, sean los parámetros fijos  $p_1$  y  $p_2$ . Se asigna un valor a  $p_1$ , y a continuación se procede como si fuera una regla de mezclado de tres parámetros. Lo cual significa que el parámetro  $p_2$  va a ser modificado por el usuario del programa, hasta la obtención de un mínimo en el error. A continuación se fija el parámetro  $p_2$  con el valor obtenido en el mínimo y se procede a manipular el parámetro  $p_1$ , como si fuera una regla de tres parámetros. Este proceso se sigue hasta encontrar un mínimo nuevamente. Si este mínimo no es satisfactorio, se continúa el proceso alternando entre los parámetros  $p_1$  y  $p_2$  hasta que se considere resuelto el problema.

En la tabla 3.6 se presentan los resultados obtenidos para los parámetros de interacción binarios asociados a las reglas de mezclado agrupados conforme a los sistemas binarios estudiados, así como los errores correspondientes a cada ajuste.

En la tabla 3.7 se reportan los errores en presión de vapor obtenidos al calcular los parámetros de interacción de las páginas precedentes.



Tabla 3.6

Sistema Acetona-Acetato de metilo

T	VdW IP	VdW 2P	PR	SWVV	MKP	HVV	HVNRTL	WSW	WSNRTL
20° C	$k_{12}=k_{21}=$ 0.001571	$k_{12}=k_{21}=$ 0.006209 $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=$ 0.005297	$k_{12}=$ 0.001944 $k_{21}=$ 0.001158	$k_{12}=$ -0.012972 $k_{21}=$ -0.009742 $l_{12}=$ 0.030286	$k_{12}=$ 0.001158 $k_{21}=$ 0.001944	$\lambda_{12}=$ 0.219639 $\lambda_{21}=$ -0.141889	$dg_{12}=$ -0.344753 $dg_{21}=$ 0.434114 $\alpha_{12}=$ 0.300000	$\lambda_{12}=$ 2.663347 $\lambda_{21}=$ 2.625156 $k_{12}=$ -0.687799	$dg_{12}=$ -2.422552 $dg_{21}=$ 2.638169 $\alpha_{12}=$ 0.300000 $k_{12}=$ 0.100000
30° C	$k_{12}=k_{21}=$ 0.004464	$k_{12}=k_{21}=$ -0.100750 $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=$ -0.121964	$k_{12}=$ 0.008965 $k_{21}=$ 0.000498	$k_{12}=$ -0.002772 $k_{21}=$ 0.004792 $l_{12}=$ 0.008840	$k_{12}=$ 0.000498 $k_{21}=$ 0.008965	$\lambda_{12}=$ 2.495205 $\lambda_{21}=$ -1.488084	$dg_{12}=$ -2.043999 $dg_{21}=$ 3.031892 $\alpha_{12}=$ 0.300000	$\lambda_{12}=$ 3.918718 $\lambda_{21}=$ 3.205284 $k_{12}=$ -0.789155	$dg_{12}=$ -3.234830 $dg_{21}=$ 4.630739 $\alpha_{12}=$ 0.300000 $k_{12}=$ 0.100000
40° C	$k_{12}=k_{21}=$ 0.023423	$k_{12}=k_{21}=$ -0.0423852 $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=$ -0.535674	$k_{12}=$ 0.046808 $k_{21}=$ 0.004539	$k_{12}=$ 0.014852 $k_{21}=$ 0.064911 $l_{12}=$ -0.031437	$k_{12}=$ 0.004539 $k_{21}=$ 0.046808	$\lambda_{12}=$ 9.1000388 $\lambda_{21}=$ -2.023030	$dg_{12}=$ -2.685079 $dg_{21}=$ 6.498642 $\alpha_{12}=$ 0.300000	$\lambda_{12}=$ 65.039378 $\lambda_{21}=$ -2.030138 $k_{12}=$ 0.005008	$dg_{12}=$ -3.730621 $dg_{21}=$ 8.657039 $\alpha_{12}=$ 0.300000 $k_{12}=$ 0.150000

Sistema Acetona-Cloroformo

T	VdW IP	VdW 2P	PR	SWVV	MKP	HVW	HVNRTL	WSW	WSNRTL
35° C	$k_{12}=k_{21}=-0.061401$	$k_{12}=k_{21}=0.178085$ $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=0.266137$	$k_{12}=-0.069866$ $k_{21}=-0.053319$	$k_{12}=-0.047716$ $k_{21}=-0.063871$ $l_{12}=-0.014008$	$k_{12}=-0.053319$ $k_{21}=-0.069866$	$\lambda_{12}=-0.495160$ $\lambda_{21}=-1.716634$	$dg_{12}=-2.688861$ $g_{21}=0.5295554$ $\alpha_{12}=0.300000$	$\lambda_{12}=-0.530273$ $\lambda_{21}=-1.826411$ $k_{12}=-0.037102$	$dg_{12}=-6.395746$ $dg_{21}=9.729842$ $\alpha_{12}=0.300000$ $k_{12}=0.125000$
45° C	$k_{12}=k_{21}=-0.056125$	$k_{12}=k_{21}=0.171561$ $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=0.255636$	$k_{12}=-0.063207$ $k_{21}=-0.049262$	$k_{12}=-0.042454$ $k_{21}=-0.055861$ $l_{12}=-0.016991$	$k_{12}=-0.049262$ $k_{21}=-0.063207$	$\lambda_{12}=-0.419037$ $\lambda_{21}=-1.580214$	$dg_{12}=-2.5343654$ $dg_{21}=0.594475$ $\alpha_{12}=0.300000$	$\lambda_{12}=-0.502149$ $\lambda_{21}=-1.695388$ $k_{12}=-0.025549$	$dg_{12}=-6.493708$ $dg_{21}=10.022675$ $\alpha_{12}=0.300000$ $k_{12}=0.150000$
55° C	$k_{12}=k_{21}=-0.058052$	$k_{12}=k_{21}=0.058808$ $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=0.132745$	$k_{12}=-0.063362$ $k_{21}=-0.052900$	$k_{12}=-0.053813$ $k_{21}=-0.064343$ $l_{12}=0.002266$	$k_{12}=-0.052900$ $k_{21}=-0.063362$	$\lambda_{12}=-0.566470$ $\lambda_{21}=-1.501868$	$dg_{12}=-2.359549$ $dg_{21}=0.304990$ $\alpha_{12}=0.300000$	$\lambda_{12}=-0.526396$ $\lambda_{21}=-1.595355$ $k_{12}=-0.051273$	$dg_{12}=-2.506886$ $dg_{21}=-0.049879$ $\alpha_{12}=0.300000$ $k_{12}=0.010000$

Sistema Acetato de metilo-Cloroformo

T	VdW 1P	VdW 2P	PR	SWVV	MKP	HVW	HVNRTL	WSW	WSNRTL
25° C	$k_{12}=k_{21}=-0.068125$	$k_{12}=k_{21}=0.104962$ $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=0.190611$	$k_{12}=-0.078609$ $k_{21}=-0.057791$	$k_{12}=-0.058705$ $k_{21}=-0.079538$ $l_{12}=0.002238$	$k_{12}=-0.057791$ $k_{21}=-0.078609$	$\lambda_{12}=-0.535180$ $\lambda_{21}=-1.938357$	$dg_{12}=-2.970303$ $g_{21}=0.558112$ $\alpha_{12}=0.300000$	$\lambda_{12}=-0.537828$ $\lambda_{21}=-2.054463$ $k_{12}=-0.045086$	$dg_{12}=-3.166467$ $dg_{21}=-0.306953$ $\alpha_{12}=0.300000$ $k_{12}=0.100000$
40° C	$k_{12}=k_{21}=-0.056476$	$k_{12}=k_{21}=0.184729$ $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=0.269134$	$k_{12}=-0.071198$ $k_{21}=-0.042954$	$k_{12}=-0.043661$ $k_{21}=-0.071994$ $l_{12}=0.001740$	$k_{12}=-0.042954$ $k_{21}=-0.071198$	$\lambda_{12}=0.4339537$ $\lambda_{21}=-2.206177$	$dg_{12}=-4.036197$ $dg_{21}=3.131658$ $\alpha_{12}=0.300000$	$\lambda_{12}=-0.069689$ $\lambda_{21}=-2.326002$ $k_{12}=0.031612$	$dg_{12}=-6.106171$ $dg_{21}=7.730803$ $\alpha_{12}=0.300000$ $k_{12}=0.120000$
50° C	$k_{12}=k_{21}=-0.055494$	$k_{12}=k_{21}=0.241286$ $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=0.333056$	$k_{12}=-0.069289$ $k_{21}=-0.041478$	$k_{12}=-0.038597$ $k_{21}=-0.065983$ $l_{12}=-0.007311$	$k_{12}=-0.041478$ $k_{21}=-0.069289$	$\lambda_{12}=0.536503$ $\lambda_{21}=-2.197018$	$dg_{12}=-3.955091$ $dg_{21}=3.057217$ $\alpha_{12}=0.300000$	$\lambda_{12}=-0.060335$ $\lambda_{21}=-2.313220$ $k_{12}=0.038853$	$dg_{12}=-7.016517$ $dg_{21}=10.507564$ $\alpha_{12}=0.300000$ $k_{12}=0.250000$

Sistema Acetona-Metanol

T	VdW 1P	VdW 2P	PR	SWVV	MKP	HVV	HVNRTL	WSW	WSNRTL
20 C	$k_{12}=k_{21}=-0.030363$	$k_{12}=k_{21}=0.108255$ $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=0.152280$	$k_{12}=-0.041573$ $k_{21}=-0.019121$	$k_{12}=-0.020850$ $k_{21}=-0.043249$ $l_{12}=0.003659$	$k_{12}=-0.019121$ $k_{21}=-0.041573$	$\lambda_{12}=-1.305532$ $\lambda_{21}=2.722266$	$dg_{12}=1.834912$ $g_{21}=-0.404236$ $\alpha_{12}=0.300000$	$\lambda_{12}=0.502717$ $\lambda_{21}=3.032058$ $k_{12}=-0.298264$	$dg_{12}=1.757910$ $dg_{21}=2.193555$ $\alpha_{12}=0.300000$ $k_{12}=-0.400000$
20C	$k_{12}=k_{21}=-0.010497$	$k_{12}=k_{21}=0.020898$ $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=0.034803$	$k_{12}=-0.012444$ $k_{21}=-0.008176$	$k_{12}=-0.009180$ $k_{21}=-0.013746$ $l_{12}=0.002441$	$k_{12}=-0.008176$ $k_{21}=-0.0012444$	$\lambda_{12}=1.353129$ $\lambda_{21}=1.477499$	$dg_{12}=-0.351085$ $dg_{21}=3.067574$ $\alpha_{12}=0.300000$	$\lambda_{12}=0.192314$ $\lambda_{21}=0.535636$ $k_{12}=0.261090$	$dg_{12}=0.194806$ $dg_{21}=3.483192$ $\alpha_{12}=0.300000$ $k_{12}=-0.120000$
30C	$k_{12}=k_{21}=-0.008007$	$k_{12}=k_{21}=0.152617$ $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=0.178725$	$k_{12}=-0.019267$ $k_{21}=0.005134$	$k_{12}=-0.000702$ $k_{21}=-0.026348$ $l_{12}=0.014039$	$k_{12}=0.005134$ $k_{21}=-0.019261$	$\lambda_{12}=0.048535$ $\lambda_{21}=2.480453$	$dg_{12}=1.016538$ $dg_{21}=1.371682$ $\alpha_{12}=0.300000$	$\lambda_{12}=-0.971502$ $\lambda_{21}=2.714665$ $k_{12}=0.110936$	$dg_{12}=1.518544$ $dg_{21}=0.196568$ $\alpha_{12}=0.300000$ $k_{12}=0.100000$

Sistema Acetona-Metanol

T	VdW 1P	VdW 2P	PR	SWVV	MKP	HVW	HVNRTL	WSW	WSNRTL
35° C	$k_{12}=k_{21}=-0.008136$	$k_{12}=k_{21}=0.117834$ $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=0.141276$	$k_{12}=-0.017547$ $k_{21}=0.001878$	$k_{12}=-0.002153$ $k_{21}=-0.021523$ $l_{12}=0.009371$	$k_{12}=0.001878$ $k_{21}=-0.017547$	$\lambda_{12}=0.244184$ $\lambda_{21}=2.223349$	$dg_{12}=0.604246$ $g_{21}=1.744916$ $\alpha_{12}=0.300000$	$\lambda_{12}=-1.330151$ $\lambda_{21}=2.522918$ $k_{12}=0.165961$	$dg_{12}=2.002156$ $dg_{21}=-0.908625$ $\alpha_{12}=0.300000$ $k_{12}=0.200000$
40° C	$k_{12}=k_{21}=-0.005694$	$k_{12}=k_{21}=0.180983$ $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=0.209636$	$k_{12}=-0.019405$ $k_{21}=0.009607$	$k_{12}=0.003381$ $k_{21}=-0.026129$ $l_{12}=0.013942$	$k_{12}=0.009607$ $k_{21}=-0.019405$	$\lambda_{12}=-0.216709$ $\lambda_{21}=2.766778$	$dg_{12}=1.364860$ $dg_{21}=1.047432$ $\alpha_{12}=0.300000$	$\lambda_{12}=-0.703607$ $\lambda_{21}=3.055893$ $k_{12}=0.436528$	$dg_{12}=2.213085$ $dg_{21}=-0.287450$ $\alpha_{12}=0.300000$ $k_{12}=0.100000$
45° C	$k_{12}=k_{21}=-0.005933$	$k_{12}=k_{21}=0.125611$ $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=0.148853$	$k_{12}=-0.015315$ $k_{21}=0.004094$	$k_{12}=-0.004786$ $k_{21}=-0.023532$ $l_{12}=0.019403$	$k_{12}=0.004094$ $k_{21}=-0.015315$	$\lambda_{12}=0.281669$ $\lambda_{21}=2.225260$	$dg_{12}=0.523563$ $dg_{21}=1.871583$ $\alpha_{12}=0.300000$	$\lambda_{12}=-1.615135$ $\lambda_{21}=2.624837$ $k_{12}=0.190000$	$dg_{12}=1.832107$ $dg_{21}=-0.866112$ $\alpha_{12}=0.300000$ $k_{12}=0.200000$

Sistema Acetona-Metanol

T	VdW 1P	VdW 2P	PR	SWVV	MKP	HVV	HVNRTL	WSW	WSNRTL
55° C	$k_{12}=k_{21}=-0.000307$	$k_{12}=k_{21}=0.165242$ $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=0.187617$	$k_{12}=-0.011882$ $k_{21}=0.014923$	$k_{12}=-0.017153$ $k_{21}=-0.010403$ $l_{12}=-0.004381$	$k_{12}=0.014923$ $k_{21}=-0.011882$	$\lambda_{12}=-0.065945$ $\lambda_{21}=2.704477$	$dg_{12}=1.085268$ $dg_{21}=1.532783$ $\alpha_{12}=0.300000$	$\lambda_{12}=-3.117873$ $\lambda_{21}=5.062571$ $k_{12}=0.250082$	$dg_{12}=2.326663$ $dg_{21}=-0.577419$ $\alpha_{12}=0.300000$ $k_{12}=0.150000$
55° C	$k_{12}=k_{21}=0.0000548$	$k_{12}=k_{21}=0.132721$ $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=0.151799$	$k_{12}=-0.009708$ $k_{21}=0.010561$	$k_{12}=0.009264$ $k_{21}=-0.010896$ $l_{12}=0.002839$	$k_{12}=0.010561$ $k_{21}=-0.009708$	$\lambda_{12}=0.436579$ $\lambda_{21}=2.331819$	$dg_{12}=0.559989$ $dg_{21}=2.072812$ $\alpha_{12}=0.300000$	$\lambda_{12}=-1.837883$ $\lambda_{21}=2.983188$ $k_{12}=0.206759$	$dg_{12}=1.038287$ $dg_{21}=0.630867$ $\alpha_{12}=0.300000$ $k_{12}=0.125000$
100° C	$k_{12}=k_{21}=0.001957$	$k_{12}=k_{21}=0.152086$ $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=0.183994$	$k_{12}=-0.012104$ $k_{21}=0.007699$	$k_{12}=-0.011006$ $k_{21}=-0.027508$ $l_{12}=0.039046$	$k_{12}=0.007699$ $k_{21}=-0.012104$	$\lambda_{12}=-0.090318$ $\lambda_{21}=2.268816$	$dg_{12}=0.297924$ $dg_{21}=1.820877$ $\alpha_{12}=0.300000$	$\lambda_{12}=-1.134941$ $\lambda_{21}=2.583329$ $k_{12}=0.086513$	$dg_{12}=3.587705$ $dg_{21}=-2.652986$ $\alpha_{12}=0.300000$ $k_{12}=0.210000$

Sistema Acetato de metilo-Metanol

T	VdW 1P	VdW 2P	PR	SWVV	MKP	HVW	HVNRTL	WSW	WSNRTL
20° C	$k_{12}=k_{21}=$ 0.015179	$k_{12}=k_{21}=$ 0.187956 $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=$ 0.187348	$k_{12}=$ 0.005683 $k_{21}=$ 0.039682	$k_{12}=$ 0.043855 $k_{21}=$ 0.006618 $l_{12}=$ -0.004825	$k_{12}=$ 0.039682 $k_{21}=$ 0.005683	$\lambda_{12}=$ 1.102706 $\lambda_{21}=$ 3.584391	$dg_{12}=$ 1.715685 $g_{21}=$ 2.411354 $\alpha_{12}=$ 0.300000	$\lambda_{12}=$ 0.680126 $\lambda_{21}=$ 3.693771 $k_{12}=$ 0.073259	$dg_{12}=$ 4.805589 $dg_{21}=$ 6.139721 $\alpha_{12}=$ 0.300000 $k_{12}=$ -0.62000
30° C	$k_{12}=k_{21}=$ 0.017866	$k_{12}=k_{21}=$ 0.203674 $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=$ 0.204536	$k_{12}=$ 0.007693 $k_{21}=$ 0.039708	$k_{12}=$ 0.031241 $k_{21}=$ 0.004041 $l_{12}=$ 0.012993	$k_{12}=$ 0.039708 $k_{21}=$ 0.007693	$\lambda_{12}=$ 1.254799 $\lambda_{21}=$ 3.279703	$dg_{12}=$ 1.483286 $dg_{21}=$ 2.586324 $\alpha_{12}=$ 0.300000	$\lambda_{12}=$ -2.166020 $\lambda_{21}=$ 3.707323 $k_{12}=$ 0.394966	$dg_{12}=$ 3.091976 $dg_{21}=$ -1.490123 $\alpha_{12}=$ 0.300000 $k_{12}=$ 0.400000
39° C	$k_{12}=k_{21}=$ 0.028071	$k_{12}=k_{21}=$ 0.235637 $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=$ 0.234519	$k_{12}=$ 0.012342 $k_{21}=$ 0.049916	$k_{12}=$ 0.057761 $k_{21}=$ 0.016333 $l_{12}=$ -0.013903	$k_{12}=$ 0.049916 $k_{21}=$ 0.012342	$\lambda_{12}=$ 1.252196 $\lambda_{21}=$ 3.621586	$dg_{12}=$ 1.821963 $dg_{21}=$ 2.523926 $\alpha_{12}=$ 0.300000	$\lambda_{12}=$ 1.695534 $\lambda_{21}=$ 4.331169 $k_{12}=$ -0.03432	$dg_{12}=$ 4.646232 $dg_{21}=$ 6.393302 $\alpha_{12}=$ 0.300000 $k_{12}=$ -0.550000

Sistema Acetato de Metilo-Metanol

T	VdW 1P	VdW 2P	PR	SWVV	MKP	HVW	HVNRTL	WSW	WSNRTL
40° C	$k_{12}=k_{21}=$ 0.030219	$k_{12}=k_{21}=$ 0.247498 $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=$ 0.250263	$k_{12}=$ 0.015442 $k_{21}=$ 0.044047	$k_{12}=$ 0.042442 $k_{21}=$ 0.012697 $l_{12}=$ 0.004431	$k_{12}=$ 0.044047 $k_{21}=$ 0.015442	$\lambda_{12}=$ 1.895896 $\lambda_{21}=$ 3.073937	$dg_{12}=$ 1.322936 $g_{21}=$ 3.030311 $\alpha_{12}=$ 0.300000	$\lambda_{12}=$ -2.360423 $\lambda_{21}=$ 4.135386 $k_{12}=$ 0.399707	$dg_{12}=$ 2.015161 $dg_{21}=$ -0.025528 $\alpha_{12}=$ 0.300000 $k_{12}=$ 0.310000
40° C	$k_{12}=k_{21}=$ 0.0.0289	$k_{12}=k_{21}=$ 0.204068 $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=$ 0.204832	$k_{12}=$ 0.009883 $k_{21}=$ 0.040751	$k_{12}=$ 0.037442 $k_{21}=$ 0.008235 $l_{12}=$ 0.005495	$k_{12}=$ 0.040751 $k_{21}=$ 0.009883	$\lambda_{12}=$ 1.277892 $\lambda_{21}=$ 3.203575	$dg_{12}=$ 1.375232 $dg_{21}=$ 2.674752 $\alpha_{12}=$ 0.300000	$\lambda_{12}=$ -0.806621 $\lambda_{21}=$ 2.946716 $k_{12}=$ 0.267971	$dg_{12}=$ 1.790916 $dg_{21}=$ 0.221816 $\alpha_{12}=$ 0.300000 $k_{12}=$ 0.275000
49° C	$k_{12}=k_{21}=$ 0.032737	$k_{12}=k_{21}=$ 0.380207 $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=$ 0.400806	$k_{12}=$ 0.005493 $k_{21}=$ 0.058120	$k_{12}=$ 0.059906 $k_{21}=$ 0.008266 $l_{12}=$ -0.004802	$k_{12}=$ 0.058120 $k_{21}=$ 0.005493	$\lambda_{12}=$ 0.707727 $\lambda_{21}=$ 4.026329	$dg_{12}=$ 2.506307 $dg_{21}=$ 1.733693 $\alpha_{12}=$ 0.300000	$\lambda_{12}=$ -0.983422 $\lambda_{21}=$ 4.485737 $k_{12}=$ 0.191191	$dg_{12}=$ 4.008528 $dg_{21}=$ -0.899946 $\alpha_{12}=$ 0.300000 $k_{12}=$ 0.250000



Sistema Metanol-Cloroformo

T	VdW 1P	VdW 2P	PR	SWVV	MKP	HVW	HVNRTL	WSW	WSNRTL
25° C	$k_{12}=k_{21}=$ 0.052465	$k_{12}=k_{21}=$ 0.726903 $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=$ 0.761131	$k_{12}=$ -0.010073 $k_{21}=$ 0.109312	$k_{12}=$ 0.131842 $k_{21}=$ 0.028647 $l_{12}=$ -0.060616	$k_{12}=$ 0.109313 $k_{21}=$ -0.010073	$\lambda_{12}=$ -0.446827 $\lambda_{21}=$ 12.623993	$dg_{12}=$ 6.936739 $g_{21}=$ -0.177454 $\alpha_{12}=$ 0.300000	$\lambda_{12}=$ -0.298633 $\lambda_{21}=$ 37.999999 $k_{12}=$ 0.046083	$dg_{12}=$ 8.790915 $dg_{21}=$ -1.461509 $\alpha_{12}=$ 0.300000 $k_{12}=$ 0.220000
35° C	$k_{12}=k_{21}=$ 0.048196	$k_{12}=k_{21}=$ 0.706217 $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=$ 0.740286	$k_{12}=$ -0.000216 $k_{21}=$ 0.107949	$k_{12}=$ 0.116900 $k_{21}=$ 0.005845 $l_{12}=$ -0.015977	$k_{12}=$ 0.107949 $k_{21}=$ -0.000216	$\lambda_{12}=$ -0.594783 $\lambda_{21}=$ 13.322219	$dg_{12}=$ 6.893358 $dg_{21}=$ -0.206664 $\alpha_{12}=$ 0.300000	$\lambda_{12}=$ -0.424546 $\lambda_{21}=$ 38.374461 $k_{12}=$ 0.043028	$dg_{12}=$ 7.939061 $dg_{21}=$ 2.245171 $\alpha_{12}=$ 0.300000 $k_{12}=$ -0.300000
49° C	$k_{12}=k_{21}=$ 0.060581	$k_{12}=k_{21}=$ 0.756836 $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}=$ 0.794391	$k_{12}=$ 0.011754 $k_{21}=$ 0.119965	$k_{12}=$ 0.130643 $k_{21}=$ 0.019792 $l_{12}=$ -0.020342	$k_{12}=$ 0.119965 $k_{21}=$ 0.011754	$\lambda_{12}=$ -0.218658 $\lambda_{21}=$ 9.895642	$dg_{12}=$ 6.499341 $dg_{21}=$ 0.189191 $\alpha_{12}=$ 0.300000	$\lambda_{12}=$ -0.612968 $\lambda_{21}=$ 38.370000 $k_{12}=$ 0.099977	$dg_{12}=$ 7.845887 $dg_{21}=$ 2.887766 $\alpha_{12}=$ 0.300000 $k_{12}=$ -0.290000

Tabla 3.7

Sistema Acetona-Acetato de metilo

TEMPERATURA		VdW 1P	VdW 2P	PR	SWVV	MKP	HVW	HVNRTL	WSW	WSNRTL
20° C	%E <sub>MAX</sub>	1.5138	1.5168	1.5327	1.0189	1.5327	1.5162	1.5174	1.3499	1.6253
	%E <sub>PROM</sub>	0.8731	0.8727	0.8756	0.4594	0.8756	0.8736	0.8738	0.6663	0.8456
30° C	%E <sub>MAX</sub>	2.7436	2.6881	2.5104	2.7059	2.5104	2.4437	2.4794	2.5331	2.4378
	%E <sub>PROM</sub>	0.7168	0.7192	0.6582	0.5578	0.6582	0.6834	0.6711	0.5911	0.6859
40° C	%E <sub>MAX</sub>	1.1043	0.7263	0.8167	0.4922	0.8167	0.6497	0.7331	0.4104	0.3183
	%E <sub>PROM</sub>	0.3797	0.3023	0.2843	0.2008	0.2843	0.2615	0.2741	0.1022	0.1151

Sistema Acetona-Cloroformo

TEMPERATURA		VdW 1P	VdW 2P	PR	SWVV	MKP	HVW	HVNRTL	WSW	WSNRTL
35° C	%E <sub>MAX</sub>	1.6385	0.6602	0.7036	0.2662	0.7036	0.8203	0.7487	0.8165	0.1859
	%E <sub>PROM</sub>	0.8797	0.3382	0.3599	0.1468	0.3599	0.4842	0.4277	0.4837	0.1204
45° C	%E <sub>MAX</sub>	1.2808	0.8658	1.1820	0.7245	1.1820	1.2476	1.2027	1.2442	0.5541
	%E <sub>PROM</sub>	0.8599	0.3376	0.5154	0.3136	0.5154	0.5859	0.5563	0.5854	0.2833
55° C	%E <sub>MAX</sub>	1.0462	0.7391	0.4335	0.3706	0.4335	0.3867	0.3963	0.3855	0.4076
	%E <sub>PROM</sub>	0.5196	0.3749	0.2178	0.2225	0.2178	0.2284	0.2220	0.2280	0.2207

Sistema Acetato de metilo-Metanol

TEMPERATURA		VdW IP	VdW 2P	PR	SWVV	MKP	HVW	HVNRTL	WSW	WSNRTL
20° C	%E <sub>MAX</sub>	4.9366	1.0629	0.7046	0.6155	0.7046	0.5979	0.6971	0.6004	0.4949
	%E <sub>PROM</sub>	2.3502	0.5022	0.4072	0.4028	0.4072	0.3954	0.4027	0.3927	0.3552
30° C	%E <sub>MAX</sub>	3.6616	0.5005	1.0012	0.4258	1.0012	1.3614	0.9655	0.5408	0.4972
	%E <sub>PROM</sub>	2.3757	0.2689	0.4378	0.2676	0.4378	0.6366	0.4625	0.3266	0.2978
39° C	%E <sub>MAX</sub>	5.7576	3.1229	2.7049	2.8129	2.7049	2.5137	2.7471	2.7415	2.5702
	%E <sub>PROM</sub>	2.7452	1.2992	0.8936	0.6791	0.8936	0.7302	0.8596	0.6761	0.6945
40° C	%E <sub>MAX</sub>	2.7200	0.4497	0.2077	0.1611	0.2077	0.3449	0.1979	0.0966	0.1420
	%E <sub>PROM</sub>	1.2034	0.2548	0.0973	0.0741	0.0973	0.1798	0.0944	0.0474	0.0623
40° C	%E <sub>MAX</sub>	3.2129	0.7109	0.6614	0.3842	0.6614	0.9467	0.6404		0.4092
	%E <sub>PROM</sub>	2.0012	0.3194	0.2408	0.2274	0.2408	0.3697	0.2462		0.2503
49° C	%E <sub>MAX</sub>	5.2829	1.3715	0.9314	1.0269	0.9314	1.1623	1.0299	1.1353	1.0852
	%E <sub>PROM</sub>	2.3558	0.5749	0.2564	0.2408	0.2564	0.2523	0.2377	0.2510	0.2383

Sistema Acetona-Metanol

TEMPERATURA		VdW 1P	VdW 2P	PR	SWVV	MKP	HVW	HVNRTL	WSW	WSNRTL
20° C	%E <sub>MAX</sub>	2.8208	0.8730	1.0034	0.8469	1.0034	1.0755	1.0728	1.0146	0.7966
	%E <sub>PROM</sub>	1.4133	0.4234	0.4285	0.4348	0.4285	0.5036	0.4892	0.4513	0.4612
20° C	%E <sub>MAX</sub>	3.8490	4.2213	4.1918	4.2207	4.1918	4.2253	4.2038	4.2357	4.2068
	%E <sub>PROM</sub>	1.5120	1.3457	1.3586	1.3544	1.3586	1.3486	1.8524	1.3407	1.3524
30° C	%E <sub>MAX</sub>	2.5414	0.7721	0.9669	0.5622	0.9669	0.9788	0.9407	0.9409	0.9311
	%E <sub>PROM</sub>	1.4457	0.3160	0.4412	0.3245	0.4412	0.4862	0.4580	0.4980	0.4802
35° C	%E <sub>MAX</sub>	2.7168	1.1542	1.2639	1.0722	1.2639	1.2684	1.2398	1.2261	1.2207
	%E <sub>PROM</sub>	1.1146	0.3369	0.4185	0.3557	0.4185	0.4323	0.4089	0.4161	0.4100
40° C	%E <sub>MAX</sub>	2.4734	0.6415	0.9010	0.6395	0.9010	0.9412	0.9010	0.9447	0.9199
	%E <sub>PROM</sub>	1.6735	0.3525	0.4174	0.3760	0.4174	0.4430	0.4243	0.4593	0.4512
45° C	%E <sub>MAX</sub>	2.9648	1.3136	1.4777	1.0817	1.4777	1.4741	1.4422	1.3966	1.3982
	%E <sub>PROM</sub>	1.0621	0.3484	0.4811	0.2233	0.4811	0.4980	0.4696	0.4677	0.4614
55° C	%E <sub>MAX</sub>	2.4462	0.5856	0.7471	0.6330	0.7471	0.6945	0.7407	0.0459	0.6975
	%E <sub>PROM</sub>	1.5283	0.3274	0.2229	0.2060	0.2229	0.2124	0.2234	0.0204	0.2157
55° C	%E <sub>MAX</sub>	2.2536	0.2849	0.2870	0.2379	0.2870	0.3079	0.2631	0.2659	0.2599
	%E <sub>PROM</sub>	0.9394	0.1599	0.1207	0.1092	0.1207	0.1278	0.1055	0.1054	0.1028
100° C	%E <sub>MAX</sub>	2.8848	2.0995	2.1534	1.7448	2.1534	2.1421	2.1311	2.1264	2.1026
	%E <sub>PROM</sub>	0.9759	0.7300	0.7816	0.5608	0.7816	0.7754	0.7662	0.7667	0.7498

Sistema Acetato de metilo-Cloroformo

TEMPERATURA		VdW 1P	VdW 2P	PR	SWVV	MKP	HVW	HVNRTL	WSW	WSNRTL
25° C	%E <sub>MAX</sub>	1.8686	2.1224	0.2564	0.3229	0.2564	0.4324	0.3558	0.4329	0.3625
	%E <sub>PROM</sub>	1.2149	0.9394	0.1552	0.1389	0.1552	0.1390	0.1212	0.1386	0.1229
40° C	%E <sub>MAX</sub>	2.3433	2.3808	1.0246	1.0588	1.0246	1.1582	1.1564	1.1519	1.0961
	%E <sub>PROM</sub>	1.3350	0.9369	0.1876	0.1760	0.1876	0.2710	0.2197	0.2662	0.1717
50° C	%E <sub>MAX</sub>	2.2524	1.7703	0.5951	0.4165	1.7703	0.8222	0.6795	0.8336	0.3669
	%E <sub>PROM</sub>	1.3011	0.7603	0.2179	0.1668	0.7603	0.4140	0.4038	0.3992	0.1201

Sistema Metanol-Cloroformo

TEMPERATURA		VdW 1P	VdW 2P	PR	SWVV	MKP	HVW	HVNRTL	WSW	WSNRTL
25° C	%E <sub>MAX</sub>	11.2756	6.0743	2.8931	0.6655	2.8931	0.2909	0.6637	1.5945	0.2019
	%E <sub>PROM</sub>	6.6752	2.7519	1.4929	0.3726	1.4929	0.1339	0.3393	0.7958	0.1016
35° C	%E <sub>MAX</sub>	12.9259	3.3145	1.2128	0.4354	1.2128	2.4867	1.7390	3.5314	1.5118
	%E <sub>PROM</sub>	7.0454	1.1768	0.4614	0.1363	0.4614	1.0790	0.6682	1.3354	0.6662
49° C	%E <sub>MAX</sub>	12.1415	5.8396	2.7220	1.5652	2.7220	2.5621	1.8853	3.1493	1.9215
	%E <sub>PROM</sub>	6.0348	1.6021	0.8042	0.6847	0.8042	0.7322	0.6125	0.8846	0.6018

# **CAPÍTULO 4 PREDICCIÓN DE EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS TERNARIOS Y CUATERNARIOS**

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en la predicción de sistemas ternarios y cuaternarios utilizando los parámetros de interacción binarios obtenidos por el ajuste contra datos binarios.

En este caso el comportamiento de los modelos de reglas de mezclado son predictivos puesto que no se ajusta en lo absoluto ningún parámetro adicional. Para desarrollar esta comparación se estudiaron los sistemas que se presentan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1

SISTEMA	TEMPERATURA (°C)
Acetona-Acetato de metilo, Metanol	35 y 55
Acetato de metilo-Metanol-Cloroformo	35 y 55

El sistema cuaternario que se estudia en este trabajo está conformado por acetona-acetato de metilo-metanol-cloroformo (Gmeling y col., 1977), a las temperaturas de 35°C y 55°C.

En la tabla 4.2 se presenta la fuente bibliográfica de donde se obtuvieron los datos experimentales.

Tabla 4.2

SISTEMA	Referencia (Chemistry Data Series, DECHEMA)
Acetona-Acetato de metilo, Metanol	V. 2, Parte e, pp. 538-540.
Acetato de metilo-Metanol-Cloroformo	V. 2, Parte e, pp. 521-524.
Acetona-Acetato de metilo-Metanol-Cloroformo	V. 1, Suplemento 3, pp. 610 y 612.

Uno de los aspectos que se cuidó al momento de establecer el sistema fue el mantener, con la menor variación posible, la temperatura de los sistemas binarios. Con lo anterior se busca eliminar el efecto que tiene esta variable sobre los parámetros de interacción binarios en la comparación.

El procedimiento para efectuar esta evaluación consistió en las siguientes etapas:

- Creación de una base de datos donde se vació la información de los datos experimentales con el objeto de que el programa tenga acceso a éstos de manera más eficiente.
- Creación de una base de datos donde se recopilaron los valores de los parámetros de interacción binarios calculados. Cuando no se disponía de información experimental a

la misma temperatura que fueron obtenidos los parámetros binarios se buscó el conjunto de éstos más próximo. La diferencia máxima entre las temperaturas de los sistemas multicomponentes y los binarios fue de  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ . Esta variación en temperatura puede ser considerada como poco significativa dentro de la comparación. (Solórzano y col., 1996)

- Para cada conjunto de datos constituidos por temperatura y composición del sistema multicomponente se calculó la presión de burbuja. Esta presión calculada se compara contra la presión experimental. Se hace esto para todo el conjunto de datos experimentales. Se procede a calcular el error conforme a la ecuación (3.1).

### Resultados para los sistemas ternarios

En las tabla 4.3 se presentan los errores obtenidos en el sistema acetona-acetato de metilo-metanol a  $35^{\circ}\text{C}$ , en la tabla 4.4 para el mismo sistema a  $55^{\circ}\text{C}$ . En la tabla 4.5 se presentan los errores obtenidos en el sistema acetato de metilo-metanol-cloroformo y en la tabla 4.6 se presentan los resultados para el mismo sistema, pero a  $55^{\circ}\text{C}$ .

Tabla 4.3

REGLA DE MEZCLADO	%ERROR <sub>MAX</sub>	%ERROR <sub>PROM</sub>
VAN DER WAALS 1P	4.9171	3.9508
VAN DER WAALS 2P	3.5037	2.4821
PANAGIOTOPOULOS REID	4.5324	3.3115
SANDOVAL WILKZEK VERA VERA	4.5695	3.6156
MATHIAS KLÖTZ PRAUSNITZ	4.2098	3.0627
HURON VIDAL WILSON	4.4582	3.3839
HURON VIDAL NRTL	4.4874	3.3949
WONG SANDLER WILSON	5.2542	4.0984
WONG SANDLER NRTL	11.0289	7.5429



Tabla 4.4

REGLA DE MEZCLADO	%ERROR <sub>MAX</sub>	%ERROR <sub>PROM</sub>
REGLA DE MEZCLADO	ERROR MAXIMO	ERROR PROMEDIO
VAN DER WAALS 1P	10.4207	4.8996
VAN DER WAALS 2P	23.4118	13.6524
PANAGIOTOPOULOS REID	12.0210	6.7138
SANDOVAL WILKZEK VERA VERA	12.7904	5.7754
MATHIAS KLOTZ PRAUSNITZ	11.2540	5.7901
HURON VIDAL WILSON	14.1080	6.0647
HURON VIDAL NRTL	12.0699	5.5689
WONG SANDLER WILSON	11.6742	4.0167
WONG SANDLER NRTL	9.5108	2.8916

Tabla 4.5

REGLA DE MEZCLADO	%ERROR <sub>MAX</sub>	%ERROR <sub>PROM</sub>
VAN DER WAALS 1P	25.0543	4.6373
VAN DER WAALS 2P	23.3334	2.5287
PANAGIOTOPOULOS REID	22.8162	4.8486
SANDOVAL WILKZEK VERA VERA	22.8514	4.7977
MATHIAS KLOTZ PRAUSNITZ	21.9175	4.5973
HURON VIDAL WILSON	33.8525	15.3252
HURON VIDAL NRTL	27.8965	7.1739
WONG SANDLER WILSON	32.4722	13.6101
WONG SANDLER NRTL	27.7907	9.1175

Tabla 4.6

REGLA DE MEZCLADO	%ERROR <sub>MAX</sub>	%ERROR <sub>PROM</sub>
VAN DER WAALS 1P	8.6253	2.8671
VAN DER WAALS 2P	6.92598	1.2368
PANAGIOTOPOULOS REID	12.8745	3.7585
SANDOVAL WILKZEK VERA VERA	13.2617	3.8907
MATHIAS KLOTZ PRAUSNITZ	14.2241	3.6529
HURON VIDAL WILSON	19.7659	10.7662
HURON VIDAL NRTL	9.73779	4.0021
WONG SANDLER WILSON	19.2137	10.7095
WONG SANDLER NRTL	16.2670	9.2263

Los resultados del sistema cuaternario se presentan en la tabla 4.7.

Tabla 4.7

Sistema Acetona-Acetato de metilo-Metanol-Cloroformo @ 35°C

R.M.	%E <sub>MAX</sub>	%E <sub>PROM</sub>	Y <sub>A</sub>		Y <sub>T</sub>		Y <sub>M</sub>	
VDW IP	6.473810	2.010168	0.0406554	0.0120556	0.0339761	0.0110964	0.045617	0.0229136
VDW2P	6.26140	1.831596	0.0348769	0.006704	0.0251604	0.103764	0.0325878	0.0122909
PR	9.734146	3.340311	0.045282	0.014374	0.0500841	0.017056	0.088658	0.029606
SWVV	9.405319	3.170427	0.049240	0.015526	0.049498	0.016862	0.090593	0.029179
MKP	6.977731	2.831211	0.047143	0.015069	0.055552	0.018939	0.081819	0.026736
HVW	6.721640	2.112739	0.047039	0.012954	0.018642	0.008853	0.021639	0.007373
HVNRTL	10.457482	5.949958	0.053657	0.013013	0.036569	0.014069	0.065748	0.026948
WSW	20.003456	10.386539	0.068021	0.016514	0.108025	0.040589	0.085117	0.038918
WSNRTL	10.881045	6.154321	0.079019	0.028588	0.036871	0.018941	0.059502	0.028820

Sistema Acetona-Acetato de metilo-Metanol-Cloroformo @ 55°C

R.M.	%E <sub>MAX</sub>	%E <sub>PROM</sub>	Y <sub>A</sub>		Y <sub>T</sub>		Y <sub>M</sub>	
VDW IP	3.941934	1.078547	0.035287	0.010429	0.157099	0.015101	0.380915	0.031192
VDW2P	9.021459	5.718643	0.030849	0.014539	0.129686	0.017737	0.320033	0.018259
PR	33.208841	14.392574	0.186314	0.066391	0.181876	0.052583	0.339701	0.058605
SWVV	3.415577	1.117466	0.029687	0.008069	0.123796	0.012820	0.342349	0.027890
MKP	35.837822	16.105010	0.183204	0.064882	0.194558	0.060843	0.339363	0.057667
HVW	3.229624	1.431691	0.030802	0.005369	0.129852	0.010176	0.348354	0.018354
HVNRTL	7.567411	2.484586	0.039258	0.011701	0.141617	0.016975	0.367460	0.034013
WSW	7.426543	3.105632	0.055370	0.014370	0.155910	0.031802	0.367308	0.019752
WSNRTL	16.177328	5.979266	0.108379	0.029741	0.107943	0.036984	0.351384	0.068743

# CAPÍTULO 5

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la evaluación de los diferentes modelos de reglas de mezclado. La evaluación se ha realizado en dos órdenes. en primer lugar, se ajustaron los parámetros asociados a los diferentes modelos de reglas de mezclado empleando datos experimentales de presión de vapor de los sistemas acetona-acetato de metilo (A-T), acetona-metanol (A-M), acetona-cloroformo (A-C), acetato de metilo-metanol (T-M), acetato de metilo-cloroformo (T-C), metanol-cloroformo (M-C)

En segundo término, se compara la capacidad predictiva de los modelos utilizando para esto datos experimentales de los sistemas ternarios acetona-acetato de metilo-metanol (A-T-M) y acetato de metilo-metanol-cloroformo (T-M-C); y del sistema cuaternario acetona-acetato de metilo-metanol-cloroformo (A-T-M-C). En este caso se emplean exclusivamente los parámetros obtenidos en el ajuste contra datos binarios para la predicción de los sistemas multicomponentes. Este aspecto es primordial, pues en la

mayoría de los casos las reglas de mezclado manifiestan problemas en sistemas multicomponentes (Solórzano y col. 1996).

En particular se busca encontrar evidencia que permita discernir cuales aspectos involucrados en el diseño de los modelos son definitivos para sustentar un desempeño favorable de un modelo específico y, de esta forma, establecer bases y criterios para el diseño de nuevas reglas de mezclado.

En el desarrollo de este trabajo se generó un banco de datos donde se encuentra la información experimental de todos los sistemas antes mencionados, así como valores numéricos de los parámetros de interacción binarios correspondientes a las reglas de mezclado citadas en este estudio.

Enseguida se discuten los resultados obtenidos en el proceso de optimización contra los sistemas binarios y comparación contra los sistemas multicomponentes. Para ello, es necesario aclarar que una regla de mezclado es más eficiente mientras su error promedio sea más bajo, ya que ello es indicativo de que se desempeña mejor al aplicarla a un sistema determinado.

El análisis de éste capítulo se agrupa de la siguiente forma:

- Evaluación de sistemas binarios.
- Predicción de sistemas ternarios.
- Predicción de sistemas cuaternarios.
- Efecto del síndrome de Michelsen-Kistenmacher (fenómeno de la invariancia).
- Efecto del criterio teórico del cumplimiento del segundo coeficiente virial cuadrático.
- Efecto de la calidad de los datos experimentales.
- Correlación del comportamiento de los parámetros de interacción binarios en función de la temperatura.

## Evaluación de sistemas binarios

En la tabla 5.1 se reporta el comportamiento de las reglas de mezclado para los sistemas binarios involucrados. En esta tabla, se reportan el sistema, la temperatura y qué reglas resultaron ser la *mas eficiente* o la *menos eficiente*, para cada caso. En la tabla 5.2 se hace un recuento en frecuencia de dicho comportamiento. Como se puede apreciar, existe una competencia entre las reglas de Sandoval-Wilkzek-Vera-Vera (no invariante, de 3 parámetros y no produce segundo coeficiente virial cuadrático) y Wong-Sandler-NRTL (invariante, de 4 parámetros y produce segundo coeficiente virial cuadrático), que demostraron una mayor frecuencia en la categoría de la *mas eficiente*.

Asimismo, se puede apreciar que la regla de mezclado que aparece más veces como *menos eficiente* (hasta en 24 ocasiones) es van der Waals 1 parámetro.

La comparación realizada entre *más eficiente* y *menos eficiente* conduce a lo siguiente: la regla de mezclado de van der Waals 1 parámetro utiliza un parámetro de ajuste, mientras las reglas de Sandoval-Wilkzek-Vera-Vera y Wong-Sandler-NRTL incorporan tres y cuatro parámetros respectivamente. Esto permite realizar mejor el ajuste y minimizar el porcentaje de error máximo y promedio en presión de vapor.

Si se observa la tabla 5.2 también se puede apreciar que las reglas de mezclado de van der Waals 2 parámetros (invariante, de 2 parámetros y produce segundo coeficiente virial cuadrático) y Wong-Sandler-Wilson (invariante, de 3 parámetros y produce segundo coeficiente virial cuadrático) tienen una frecuencia como la *más eficiente* muy parecida.

También se puede notar que hay reglas de mezclado como las de Panagiatopoulos-Reid, Mathias-Klotz-Prausnitz y Huron-Vidal-NRTL que no presentan frecuencia en ninguna de las dos categorías propuestas. Su desempeño, en términos de los errores reportados, es bueno en general.

Tabla 5.1

SISTEMA	TEMPERATURA °C	MAS EFICIENTE			MENOS EFICIENTE		
		RM	%Emax	%Eprom	RM	%Emax	%Eprom
ACETONA ACETATO DE METILO	20	SWVV	1.0189	0.4594	PR	1.5327	0.8756
	30	SWVV	2.7059	0.5578	VDW2P	2.6881	0.7129
	40	WSW	0.4104	0.1022	VDW1P	1.1043	0.3797
ACETONA CLOROFORMO	35	WSNRTL	0.1859	0.1204	VDWIP	1.6385	0.8797
	45	WSNRTL	0.5541	0.2833	VDWIP	1.2808	0.8599
	55	PR/MKP	0.4076	0.2207	VDWIP	1.0462	0.5196
ACETATO DE METILOMETANOL	20	WSNRTL	0.4949	0.3552	VDWIP	4.9366	2.3502
	30	SWVV	0.4258	0.2676	VDWIP	3.6616	2.3757
	39	WSW	2.7415	0.6761	VDWIP	5.7576	2.7452
	40	WSW	0.0966	0.0474	VDWIP	2.7200	1.2034
	40	SWVV	0.3842	0.2274	VDWIP	3.2129	2.0012
	49	HVNRTL	1.0299	0.2377	VDWIP	5.2829	2.3558
ACETONA-METANOL	20	VDW2P	0.8730	0.4234	VDWIP	2.8208	1.4133
	20	WSW	4.2357	1.3407	HVNRTL	4.2038	1.8524
	30	VDW2P	0.7721	0.3160	VDWIP	2.5414	1.4457
	35	VDW2P	1.1542	0.3369	VDWIP	2.7168	1.1146
	40	VDW2P	0.6415	0.3525	VDWIP	2.4734	1.6735
	45	SWVV	1.0817	0.2233	VDWIP	2.9648	1.0621
	55	WSW	0.0459	0.0204	VDWIP	2.4462	1.5283
	55	WSNRTL	0.2599	0.1028	VDWIP	2.2536	0.9394
	100	SWVV	1.7448	0.5608	VDWIP	2.8848	0.9756
ACETATO DE METILO CLOROFORMO	25	HVNRTL	0.3558	0.1212	VDWIP	1.8686	1.2149
	40	WSNRTL	1.0961	0.1717	VDWIP	2.3433	1.3350
	50	WSNRTL	0.3669	0.1201	VDWIP	2.2524	1.3011
METANOL CLOROFORMO	25	WSNRTL	0.2019	0.1016	VDWIP	11.2756	6.6752
	35	SWVV	0.4354	0.1363	VDWIP	12.9259	7.0454
	49	WSNRTL	1.9215	0.6018	VDWIP	12.1415	6.0348

Tabla 5.2

REGLA DE MEZCLADO	FRECUENCIA	
	MAS EFICIENTE	MENOS EFICIENTE
VDW1P	0	24
VDW2P	4	1
PR	1	1
SWVV	7	1
MKP	1	0
HVW	0	0
HVNRTL	2	0
WSW	5	0
WSNRTL	8	0

### Predicción en sistemas ternarios

En lo que se refiere a los sistemas ternarios, hay que remitirse a la tabla 5.3. Puede observarse que como la *más eficiente* aparece van der Waals 2 parámetros y como la *menos eficiente* Huron-Vidal-Wilson. En este punto cabe mencionar que una regla de mezclado semiempírica tiene mejor desempeño que una que incorpora más elementos teóricos.

En el sistema ternario acetona-acetato de metilo-metanol a 55°C aparece como *más eficiente* Wong-Sandler-NRTL y como *menos eficiente* van der Waals 2 parámetros.

Tabla 5.3

SISTEMA	TEMPERATURA °C	MAS EFICIENTE			MENOS EFICIENTE		
		RM	%Em	%Ep	RM	%Em	%Ep
ACETONA- ACETATO DE METILO- METANOL	35	VDW2P	3.5037	2.4821	WSNRTL	11.0289	7.5429
	55	WSNRTL	9.5108	2.8916	VDW2P	23.4118	13.6524
ACETATO DE METILO- METANOL- CLOROFORMO	35	VDW2P	23.3334	2.5287	HVW	33.8525	15.3252
	55	VDW2P	6.9259	1.2368	HVW	19.7659	10.7662

### Predicción de sistemas cuaternarios

En la tabla 5.4 se reporta el comportamiento de las reglas de mezclado en el sistema cuaternario a dos temperaturas distintas. Se observa que como la *más eficiente* aparecen van der Waals 1 y 2 parámetros y como la *menos eficiente* aparecen Wong-Sandler con el modelo de Wilson y Mathias-Klotz-Prausnitz. De nueva cuenta, los errores que reportan las ecuaciones semiempíricas son mejores que los obtenidos con ecuaciones teóricas.

Tabla 5.4

SISTEMA	TEMPERATURA °C	MAS EFICIENTE			MENOS EFICIENTE		
		RM	%Em	%Ep	RM	%Em	%Ep
ACETONA- ACETATO DE METILO- METANOL- CLOROFORMO	35	VDW2P	6.2614	1.8316	WSW	20.0035	10.3865
	55	VDW1P	3.9419	1.0785	MKP	35.8378	16.1050



### **Efecto del síndrome de Michelsen-Kistenmacher**

Para observar el efecto de la invariancia se elaboraron las tablas 5.5 y 5.6. En estas tablas se ubicaron las reglas de mezclado separadas en dos categorías: *invariantes* y *no invariantes*, en seguida, se escribieron los porcentajes de error en presión de vapor obtenidos a distintas temperaturas y se sumaron estas cantidades para cada regla.

Realizando una comparación entre las  $\Sigma\%E_{\text{PROM}}$  de los sistemas ternarios, se observa que, una vez más, la menor resulta ser la de una regla de mezclado semiempírica (van der Waals 1 parámetro) y la mayor la de una regla teórica (Huron-Vidal-Wilson).

En lo que se refiere al comportamiento general de las reglas de mezclado se puede decir que es bueno, tanto para invariantes como para no invariantes.

En el sistema cuaternario, puede observarse otra vez que la  $\Sigma\%E_{\text{PROM}}$  menor corresponde a van der Waals 1 parámetro y la mayor a Mathias-Klotz-Prausnitz, no habiendo diferencias significativas en el desempeño del resto de las reglas de mezclado, independientemente de que sean invariantes o no.

### **Efecto del segundo coeficiente virial cuadrático**

Para revisar el efecto del segundo coeficiente virial cuadrático se ubicaron reglas de mezclado en las tablas 5.7 y 5.8, separadas en dos categorías: *con segundo coeficiente virial cuadrático* y *sin segundo coeficiente virial cuadrático*, en seguida, se escribieron los porcentajes de error en presión de vapor obtenidos a distintas temperaturas y se sumaron estas cantidades para cada regla. Realizando una comparación entre las  $\Sigma\%E_{\text{PROM}}$  de los sistemas ternarios, se observa que, una vez más, la menor resulta ser la de una regla de

mezclado semiempírica (van der Waals 1 parámetro) y la mayor la de una regla teórica (Huron-Vidal-Wilson).

En lo que se refiere al comportamiento general de las reglas de mezclado se puede decir que es bueno, tanto para las reglas que producen segundo coeficiente virial cuadrático como para las que no lo hacen.

En el sistema cuaternario, puede observarse de nueva cuenta que la  $\Sigma\%E_{\text{PROM}}$  menor corresponde a van der Waals 1 parámetro y la mayor a Mathias-Klotz-Prausnitz, no habiendo diferencias significativas en el desempeño del resto de las reglas de mezclado, independientemente de que produzcan segundo coeficiente virial cuadrático o no.

### **Efecto de la calidad de los datos experimentales**

En la tabla 5.9 se reportan el número de puntos experimentales para cada binario y su consistencia (según DECHEMA y la Ref. 7). Como se puede observar, no siempre se contó con datos del mismo sistema con el mismo número de puntos o a la misma temperatura o con la misma consistencia.

Para el sistema binario acetato de metilo-metanol se encontraron dos juegos de datos de equilibrio líquido-vapor a 40°C, uno cuenta con ocho y otro con siete puntos y la consistencia es -- y ++ respectivamente. Se puede observar que para el primero funcionó como *más eficiente* Wong-Sandler-Wilson y para el segundo Sandoval-Wilkzek-Vera-Vera.

Para el sistema binario acetona-metanol a 20°C se encontraron dos series de datos, una con nueve y otra con ocho puntos; la primera, de consistencia +- y la segunda ++. En el primer caso funcionó mejor van der Waals 2 parámetros, mientras en el segundo caso fue Wong-Sandler-Wilson.

Tabla 5.9

SISTEMA	T °C	No. DE PUNTOS	CALIDAD DE LOS DATOS	MAS EFICIENTE	
				R.M.	%E <sub>PROM</sub>
ACETONA ACETATO DE METILO	20	13	+	SWVV	0.4594
	30	13	+.	SWVV	0.5578
	40	10	++	WSW	0.1022
ACETONA CLOROFORMO	35	9	++	WSNRTL	0.1204
	45	9	++	WSNRTL	0.2833
	55	9	++	PR/MKP	0.2207
ACETATO DE METILOMETANOL	20	6	++	WSNRTL	0.3552
	30	7	++	SWVV	0.2676
	39	16	--	WSW	0.6761
	40	8	--	WSW	0.0474
	40	7	++	SWVV	0.2274
	49	13	++	HVNRTL	0.2377
ACETONA-METANOL	20	9	+.	VDW2P	0.4234
	20	8	--	WSW	1.3407
	30	7	--	VDW2P	0.3160
	35	11	+.	VDW2P	0.3369
	40	8	--	VDW2P	0.3525
	45	11	++	SWVV	0.2233
	55	28	++	WSW	0.0204
	55	11	++	WSNRTL	0.1028
	100	11	--	SWVV	0.5608
ACETATO DE METILO CLOROFORMO	25	9	+.	HVNRTL	0.1212
	40	16	++	WSNRTL	0.1717
	50	16	+.	WSNRTL	0.1201
METANOL CLOROFORMO	25	7	+.	WSNRTL	0.1016
	35	17	++	SWVV	0.1363
	49	9	++	WSNRTL	0.6018

Tabla 5.10

RM	PARAMETRO	SISTEMA	ECUACION	COEFICIENTE DE CORRELACION
VDW2P	k <sub>12</sub>	AT	k <sub>12</sub> /T=0.020287-0.000069*T	-0.962737
		AC	k <sub>12</sub> /T=0.006779-0.000020*T	-0.906900
		TC	k <sub>12</sub> /T=-0.004360+0.000016*T	0.999996
		MC	k <sub>12</sub> =-0.194047+0.002985*T	0.904319
	ε <sub>12</sub>	AT	ε <sub>12</sub> /T=0.025509-0.000086*T	-0.958652
		AC	ε <sub>12</sub> /T=0.007993-0.000023*T	-0.919900
		TC	ε <sub>12</sub> /T=-0.004016+0.000016*T	0.999000
		MC	ε <sub>12</sub> =-0.230415+0.003218*T	0.905321
MKP	k <sub>12</sub>	AT	k <sub>12</sub> =-0.049183+0.000169*T	0.779819
		AC	k <sub>12</sub> /T=-0.000354+0.000001*T	0.654600
		TC	k <sub>12</sub> /T=-0.001004+0.000003*T	0.960341
		MC	k <sub>12</sub> =-0.081517+0.000627*T	0.914935
	k <sub>21</sub>	AT	k <sub>21</sub> /T=-0.002103+0.000007*T	0.931055
		AC	k <sub>21</sub> /T=-0.007993-0.000023*T	0.936766
		TC	k <sub>21</sub> =0.045814-36.977910*1/T	-0.982200
		MC	k <sub>21</sub> =0.239762-73.973265*1/T	-0.999830
WSW	k <sub>12</sub>	AT	k <sub>12</sub> =2.275877-0.010110*T	-0.999999
		AC	k <sub>12</sub> =0.182023-0.000709*T	-0.982060
		TC	k <sub>12</sub> /T=-0.000395+0.000002*T	0.995818
		MC	k <sub>12</sub> =-0.790052+0.002746*T	0.945805
	λ <sub>12</sub>	AT	λ <sub>12</sub> =33.447907-9001.372013*1/T	-0.989393
		AC	λ <sub>12</sub> /T=-0.003401+0.000006*T	0.265797
		TC	λ <sub>12</sub> =0.238192-96.442486*1/T	-0.999991
		MC	λ <sub>12</sub> =-5.584312+1597.947084*1/T	0.993910
	λ <sub>21</sub>	AT	λ <sub>21</sub> /T=-0.039559+0.000165*T	0.999919
		AC	λ <sub>21</sub> /T=-0.022298+0.000053*T	0.992513
		TC	λ <sub>21</sub> =-4.801353+792.715104*1/T	0.904800
		MC	λ <sub>21</sub> /T=0.202055-0.000251*T	-0.997183
WSNRTL	Δg <sub>12</sub>	AT	Δg <sub>12</sub> =-23.161785+6037.791148*1/T	0.931467
		AC	Δg <sub>12</sub> =-0.923072-0.017675*T	-0.968444
		TC	Δg <sub>12</sub> /T=0.039733-0.0000190*T	-0.997407
		MC	Δg <sub>12</sub> /T=0.055780-0.000098*T	-0.999737
	Δg <sub>21</sub>	AT	Δg <sub>21</sub> /T=-0.264811+0.000932*T	0.995599
		AC	Δg <sub>21</sub> =-0.852703+0.034288*T	0.996468
		TC	Δg <sub>21</sub> =-49.925309+0.185947*T	0.977938
		MC	Δg <sub>21</sub> =-4.508038+0.022624*T	0.820553
	k <sub>12</sub>	AT	k <sub>12</sub> =0.884974-229.720633*1/T	-0.995096
		AC	k <sub>12</sub> =0.703170-177.478580*1/T	0.974778
		TC	k <sub>12</sub> =4.566270-1393.778142*1/T	-0.999810
		MC	k <sub>12</sub> /T=-0.003597+0.000008*T	0.966640

# CAPÍTULO 6

## CONCLUSIONES

Del análisis de resultados presentado en el capítulo anterior se llega a varias conclusiones que se pueden presentar en tres grandes grupos:

### A. COMPORTAMIENTO EN SISTEMAS BINARIOS

Aunque este trabajo no es concluyente en términos de *la regla de mezclado más eficiente y por lo tanto la más recomendable*, si se pueden realizar las siguientes observaciones:

- Es evidente que la regla de mezclado de Wong-Sandler es la que mejor ajusta el equilibrio líquido vapor, ya sea utilizando el modelo NRTL o de Wilson, aunque

también se presentan como recomendables las reglas de Sandoval-Wilkzek-Vera-Vera y la regla clásica de Van der Waals con dos parámetros.

- Cuando se trata de sistemas binarios, en general todas las reglas de mezclado (incluso la que reporta un error más alto, que es van der Waals de 1 parámetro) arrojan resultados satisfactorios.

## B. COMPORTAMIENTO EN SISTEMAS TERNARIOS

- La regla de mezclado que se comporta como la *más eficiente* y, por lo tanto, como la mejor es van der Waals con 1 parámetro.
- Las reglas de mezclado que se comportan como *menos eficientes* son sin lugar a dudas Huron-Vidal-Wilson y Wong-Sandler-Wilson. En este punto es importante notar que ambas tienen como factor común el modelo de Wilson. Es probable que este factor sea decisivo en la eficiencia de las reglas de mezclado.
- Que una regla de mezclado sea invariante o no invariante no parece representar ningún efecto significativo.
- De la misma forma, no parece definitivo el hecho de que la regla de mezclado produzca o no segundo coeficiente virial cuadrático.

## C. COMPORTAMIENTO EN SISTEMAS CUATERNARIOS

- La regla de mezclado que se desempeñó mejor en la predicción del equilibrio líquido vapor fue van der Waals con 1 parámetro.
- Las reglas que se comportaron como *menos eficiente* fueron Mathias-Klotz-Praustnitz y Panagiotopoulos-Reid.
- Que una regla de mezclado sea invariante o no invariante no parece representar ningún efecto significativo.

- De la misma forma, no parece definitivo el hecho de que la regla de mezclado produzca o no segundo coeficiente virial cuadrático

## CONCLUSIONES GENERALES

Si una regla de mezclado se desempeña con alta eficiencia al aplicarla a un sistema binario no garantiza de forma alguna que tenga un comportamiento similar en mezclas multicomponentes.

Cuando se trata de sistemas binarios, un parámetro no es suficiente para realizar los ajustes con un nivel bajo en el error. La inclusión de un segundo parámetro es apropiada desde el punto de vista de que se abaten los valores de los errores. Cuando existen tres o más parámetros se observa una dependencia entre ellos.

De esta observación se puede concluir que una regla de mezclado será más eficiente mientras sus parámetros sean independientes, por lo que se recomienda emplear reglas que tengan como máximo 3 parámetros, si bien es deseable usar aquellas que sólo contengan 2.

En este trabajo se emplearon variaciones de temperatura, sin embargo, dichas variaciones se encuentran en un intervalo muy limitado. Debido a esto es probable que en condiciones más severas no sea posible predecir cómo se van a comportar las reglas de mezclado.

Aún cuando se trata de herramientas muy poderosas, las reglas de mezclado pueden y deben ser mejoradas si se desea una aplicación más eficiente en problemas termodinámicos varios o en predicciones termodinámicas importantes en ramos de la competencia de la Ingeniería Química, tales como la simulación y optimización de procesos o en la investigación de equilibrio de fases.

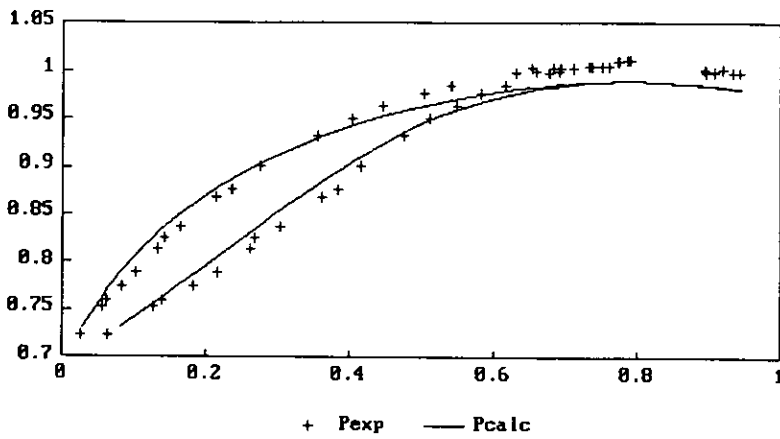
**REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**

1. Bazúa E.R., 1978. Algunos estudios recientes en la termodinámica de sustancias polares.  
In: Segundo coloquio sobre fisicoquímica de fluidos, IMP, CCT, UAM; publication no. 78HF/252.
2. Bazúa R., E.; 1980. Comunicación interna. Instituto de Fisicoquímica. Universidad de Heidelberg, Alemania,.
3. Beveridge, G.S., Schechter, R.S., "Optimization: Theory and Practice", McGraw-Hill, 1970
4. Dahl, S. ; Michelsen, M., 1990. "High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium with a UNIFAC-based Equation of State", AIChE J., 36, 1829-1836.
5. Gmehling J., Onken U., 1977. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection: DECHEMA Data Series, DECHEMA, Frankfurt.
6. Holderbaum, T. ; Gmehling, J., 1991. "PSRK: a group contribution equation of state bases on UNIFAC", Fluid Phase Equilibria, 70, 251-265.
7. Huron, M.J., Vidal J., 1979. New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly Non-Ideal Mixtures. Fluid Phase Equilibria, 3: 255-271.
8. Martin, M.C., Cocero, M.J., Mato, F., 1991. Vapor-Liquid Equilibrium Data at 25°C for Six Binary Systems Containing Methyl Acetate or Methanol, with Dichloromethane, Chloroform, or 1,2-trans-Dichloroethylene. J. Solution Chem. 20: 87-95
9. Mathias P.M., Klotz H.C., Prausnitz J.M., 1991. Equation-of-State Mixing Rules for Multicomponent Mixtures: the Problem of Invariance. Fluid Phase Equilibria, 67: 31-44.
10. Michelsen M.L., Kistenmacher H., 1990. On Composition-Dependent Interaction Coefficients. Fluid Phase Equilibria, 58: 229-230.
11. Michelsen, M., 1990. "A method for incorporating excess Gibbs energy models in equations of state", Fluid Phase Equilibria, 60, 47-58.

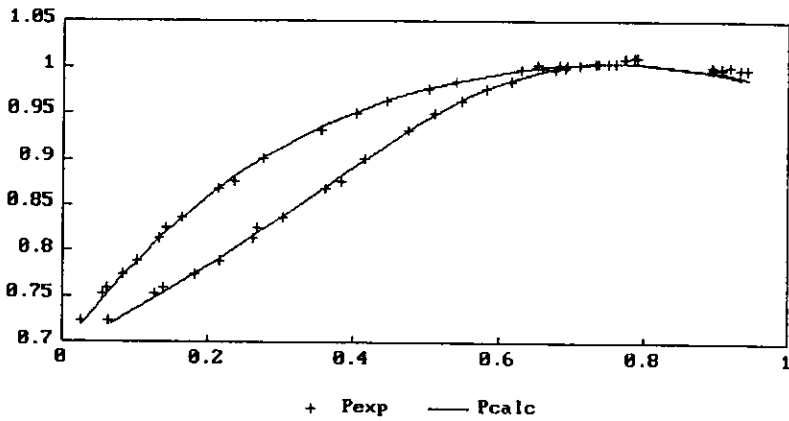


12. Panagiotopoulos A.Z., Reid R.C., 1986. Multiphase High Pressure Equilibria in Ternary Aqueous Systems. *Fluid Phase Equilibria*, 29:525-534.
13. Proust P., Vera J.H., 1989. PRSV; The Stryjek-Vera Modification of the Peng-Robinson Equation of State Parameters for Other Pure Compounds of Industrial Interest. *Can. J. Chem. Eng.*, 67: 170-173.
14. Sandler, S.I., 1994. "Models for thermodynamic and phase equilibria calculations"; Marcel Dekker, Inc., New York, USA.
15. Sandoval R., Wilczek-Vera G., Vera J.H., 1989. Prediction of Ternary Vapor-Liquid Equilibria with the PRSV Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, 52: 119-126.
16. Soave, G., 1972. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27: 1197-1203.
17. Solórzano Zavala, M.; Barragán Aroche, F.; 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 (1/2), 99-116.
18. Stryjek R., Vera J.H., 1986. PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures. *Can. J. Chem. Eng.*, 64: 323-333.
19. Wilson, G.M., 1964. *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 127.
20. Wong D.S.H., Sandler S.I., 1992. A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State. *AIChE J.*, 38: 671-680.

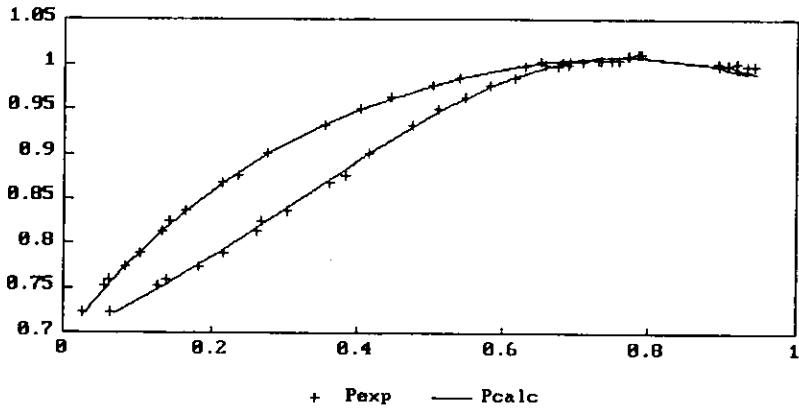
**APENDICE A  
GRAFICOS DE EQUILIBRIO  
LÍQUIDO-VAPOR PARA  
SISTEMAS BINARIOS**



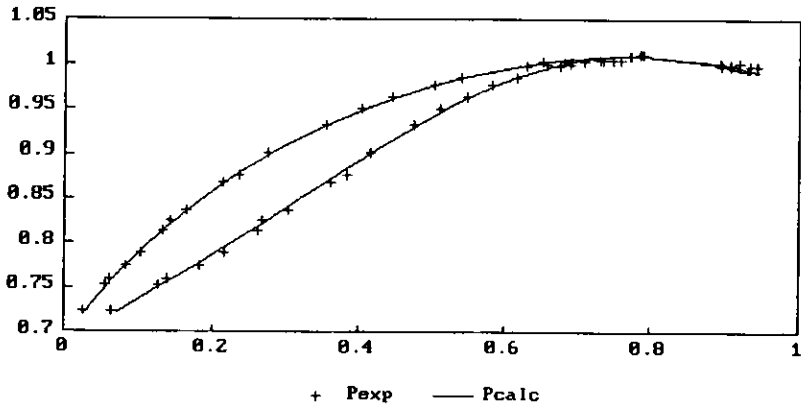
Sistema Acetona-Metanol @ 55°C, van der Waals 1 parámetro



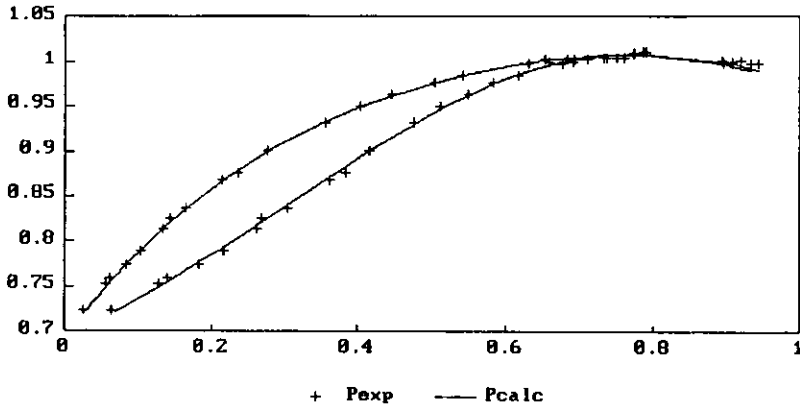
Sistema Acetona-Metanol @ 55°C, van der Waals 2 parámetros



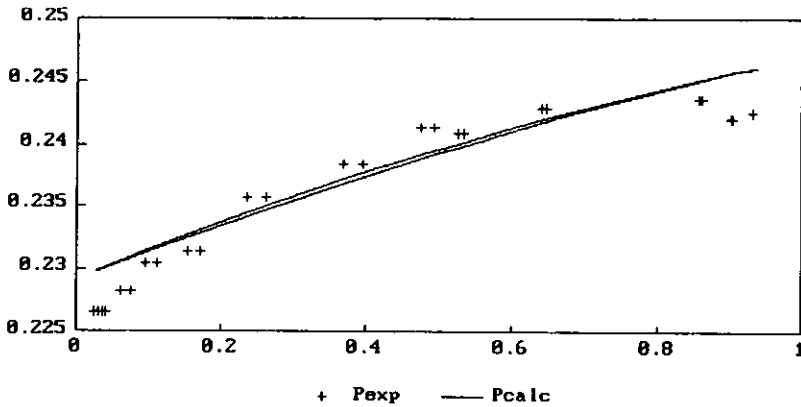
Sistema Acetona-Metanol @ 55°C, Panagiotopoulos-Reid



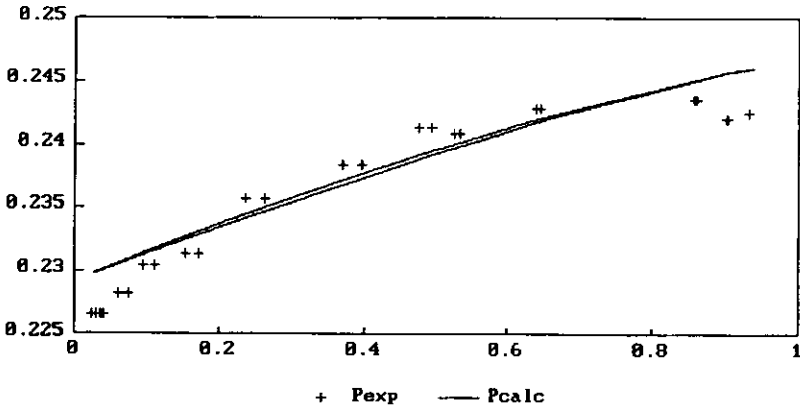
Sistema Acetona-Metanol @ 55°C, Sandoval-Wilczek-Vera-Vera



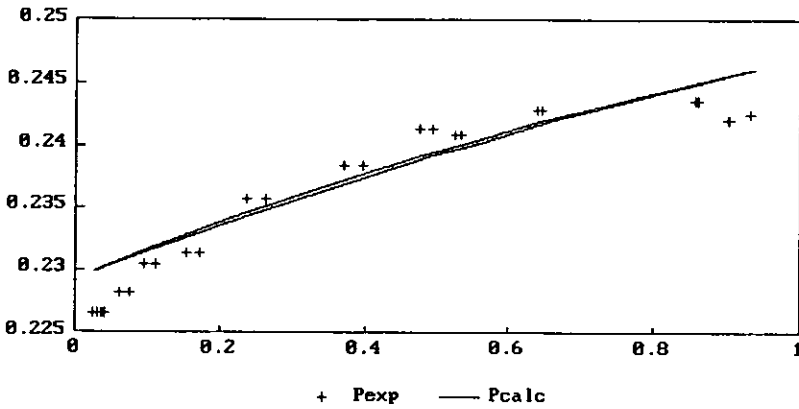
Sistema Acetona-Metanol @ 55°C, Mathias-Klotz-Prausnitz



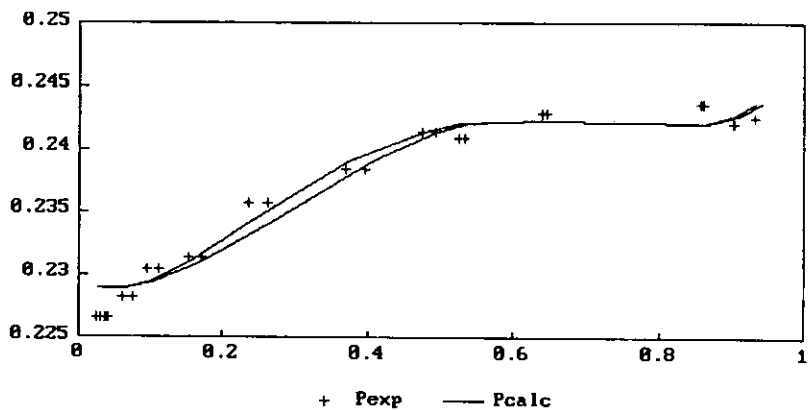
Sistema Acetona-Acetato de metilo @ 20°C, van der Waals 1 parámetro



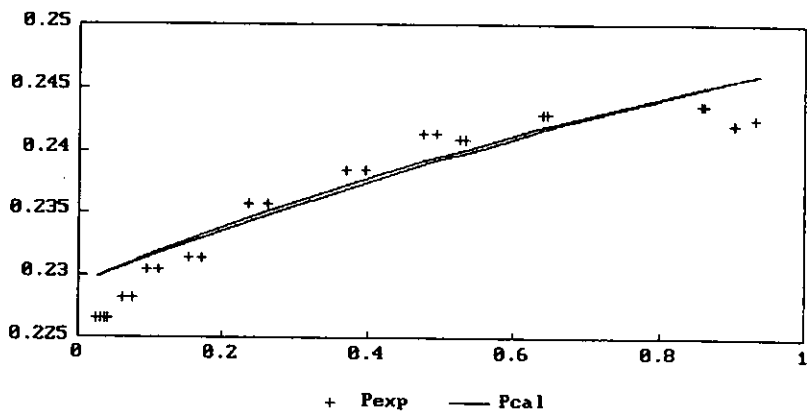
Sistema Acetona-Acetato de metilo @ 20°C, van der Waals 2 parámetros



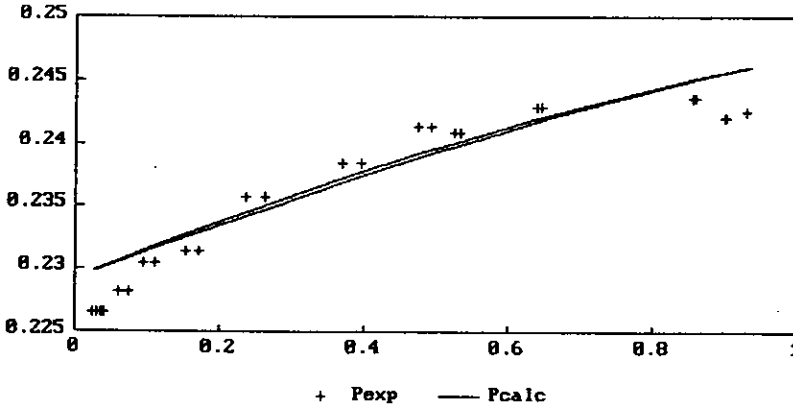
Sistema Acetona-Acetato de metilo @ 20°C, Panagiotopoulos-Reid



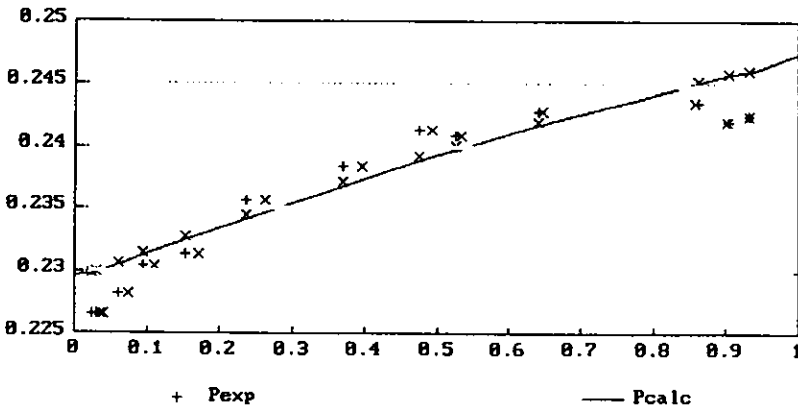
Sistema Acetona-Acetato de metilo @ 20°C Sandoval-Wilczek-Vera-Vera



Sistema Acetona-Acetato de metilo @ 20°C, Mathias-Klotz-Prausnitz

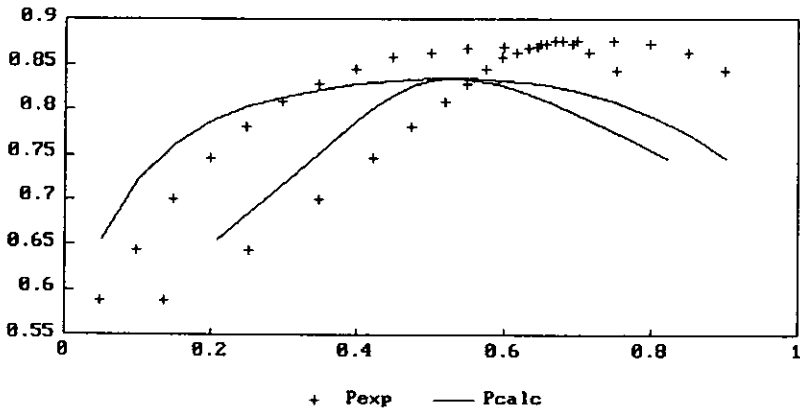


Sistema Acetona-Acetano de metilo @ 20°C Huron-Vidal-Wilson

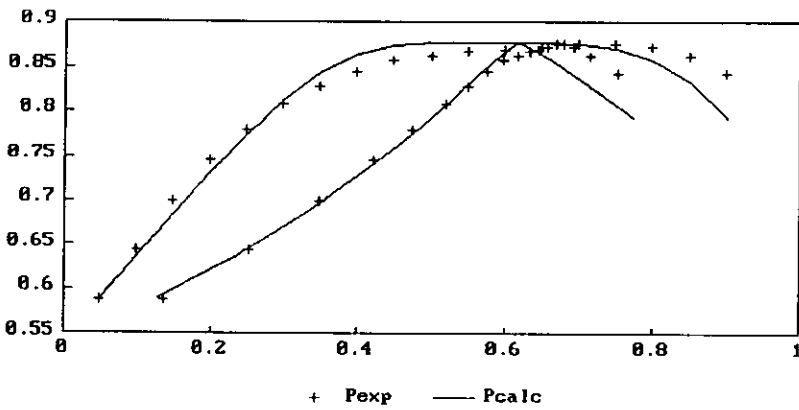


Sistema Acetona-Acetano de metilo @ 20°C, Wong-Sandler-NRTL

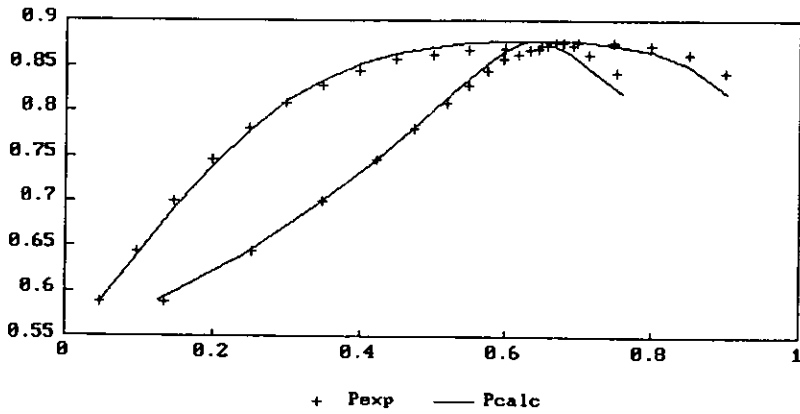




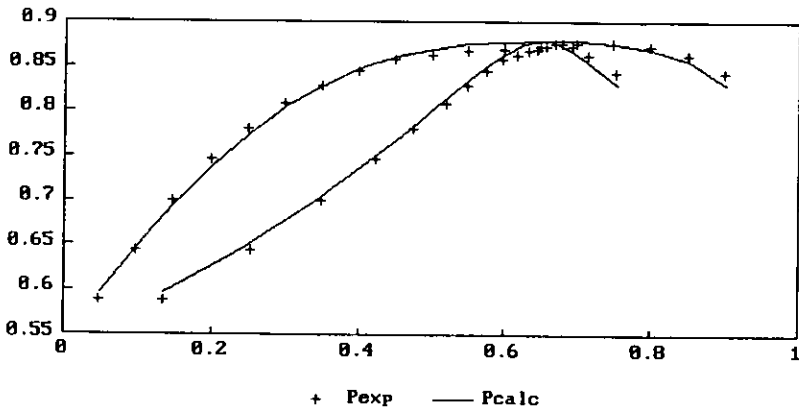
Sistema Cloroformo-Metanol @ 49°C, van der Waals 1 parámetro



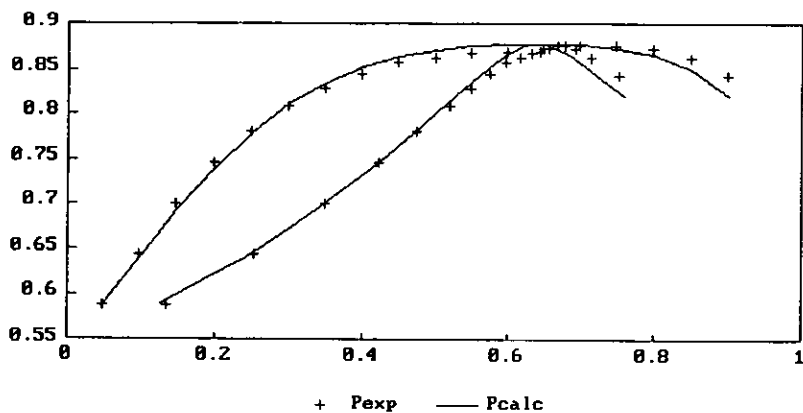
Sistema Cloroformo-Metanol @ 49°C, van der Waals 2 parámetros



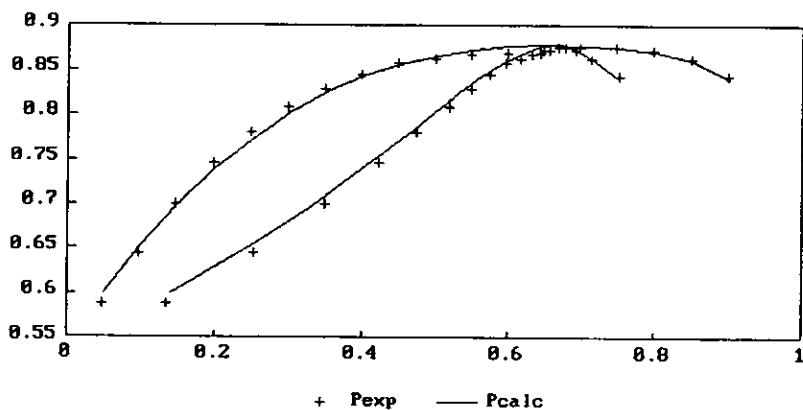
Sistema Cloroformo-Metanol @ 49° C, Panagiotopoulos-Reid



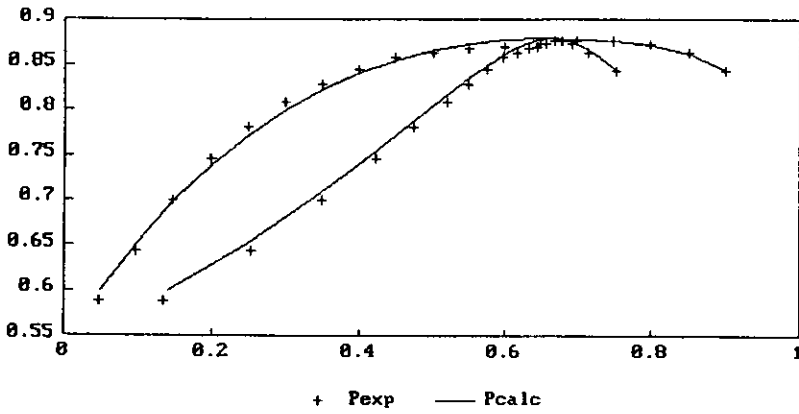
Sistema Cloroformo-Metanol @ 49°C, Sandoval-Wilczek-Vera-Vera



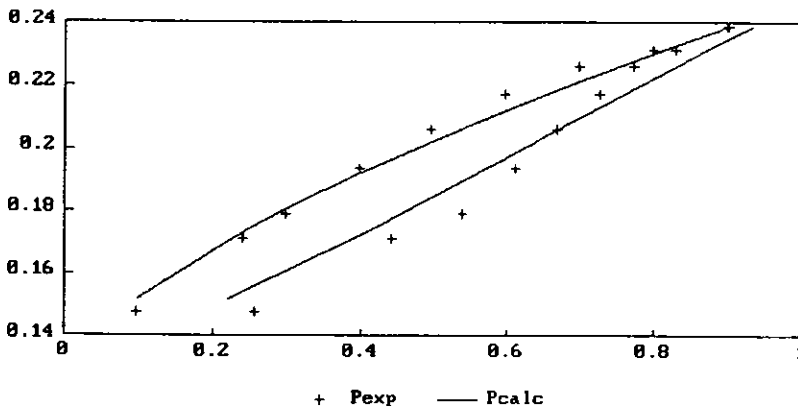
Sistema Cloroformo-Metanol @ 49°C, Mathias-Klotz-Prausnitz



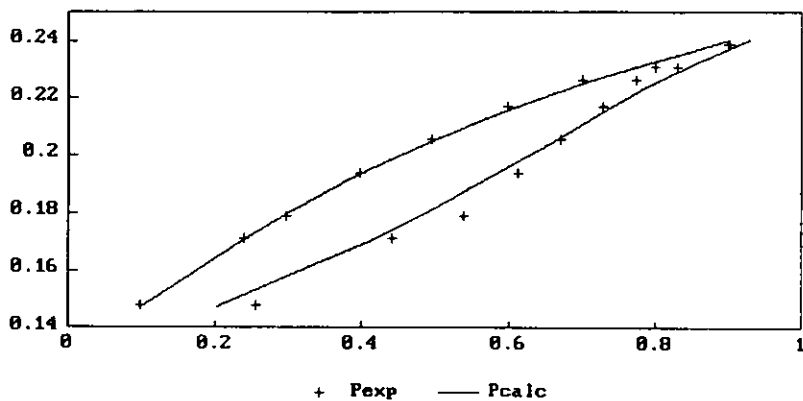
Sistema Cloroformo-Metanol @ 49°C, Huron-Vidal-NRTL



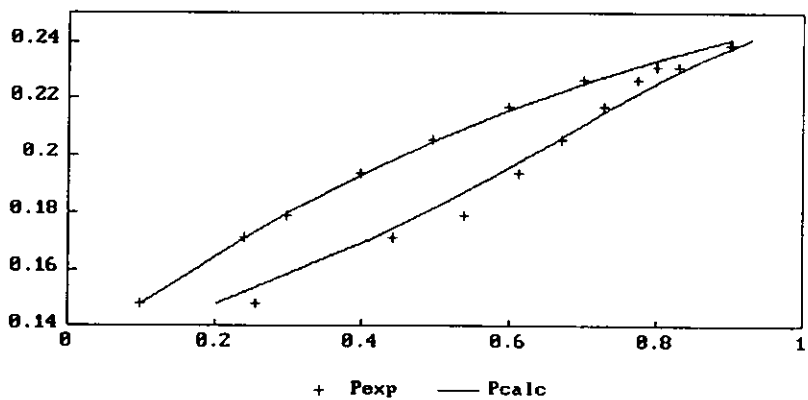
Sistema Cloroformo-Metanol @ 49°C Wong-Sandler-NRTL



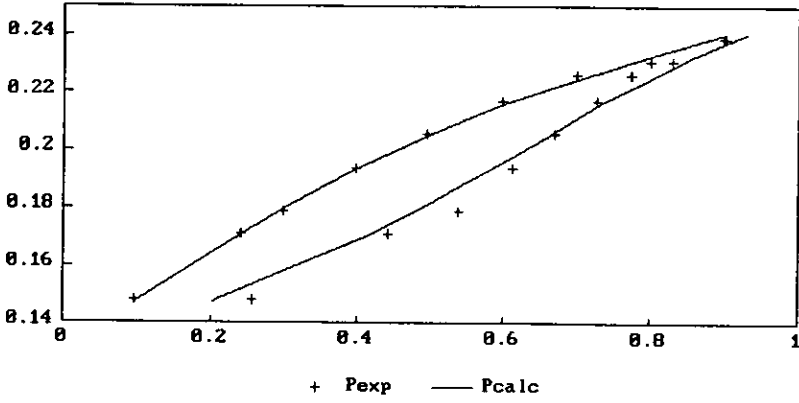
Sistema Acetona-Metanol @ 20°C, van der Waals I parametro



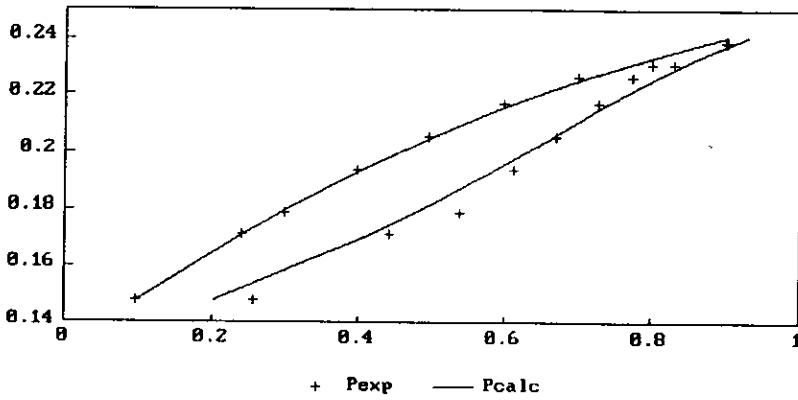
Sistema Acetona-Metanol @ 20°C, van der Waals 2 parametros



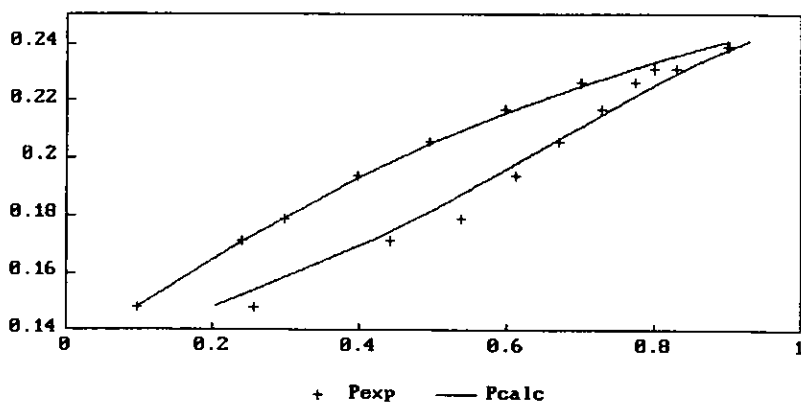
Sistema Acetona-Metanol @ 20°C, Panagiotopoulos-Reid



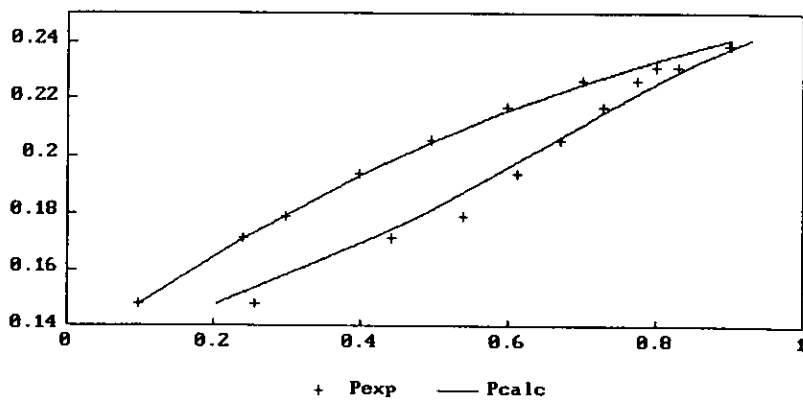
Sistema Acetona-Metanol @ 20°C, Sandoval-Wilczek-Vera-Vera



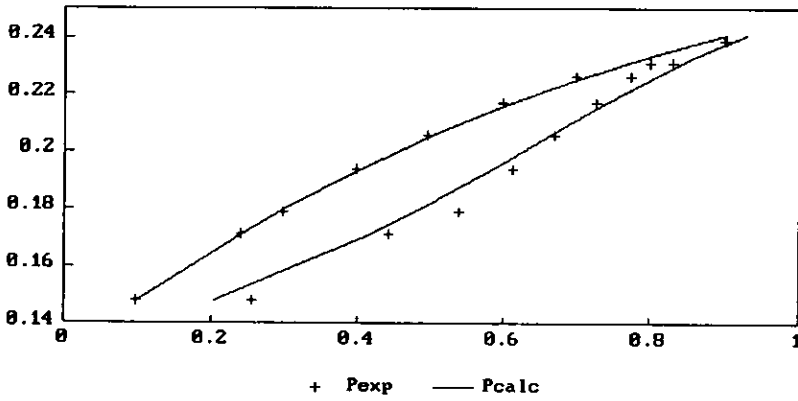
Sistema Acetona-Metanol @ 20°C Mathias-Klotz-Prausnitz



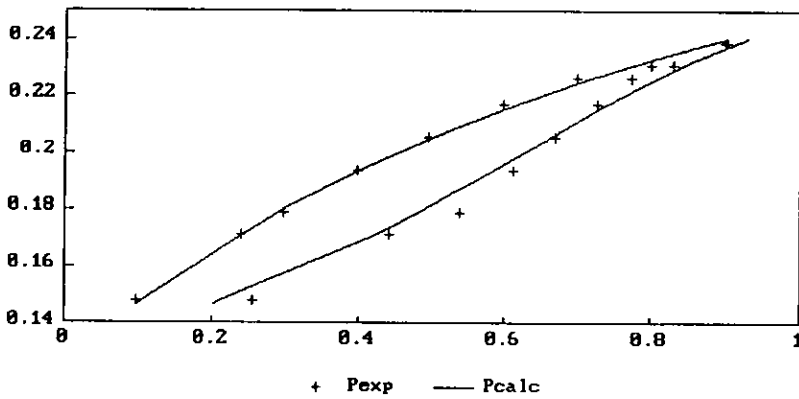
Sistema Acetona-Metanol @ 20°C, Huron-Vidal-Wilson



Sistema Acetona-Metanol @ 20°C, Huron-Vidal-NRTL

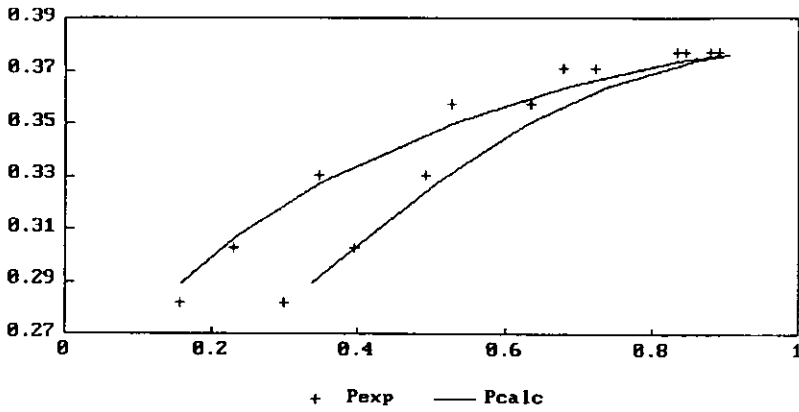


Sistema Acetona-Metanol @ 20°C, Wong-Sandler-Wilson

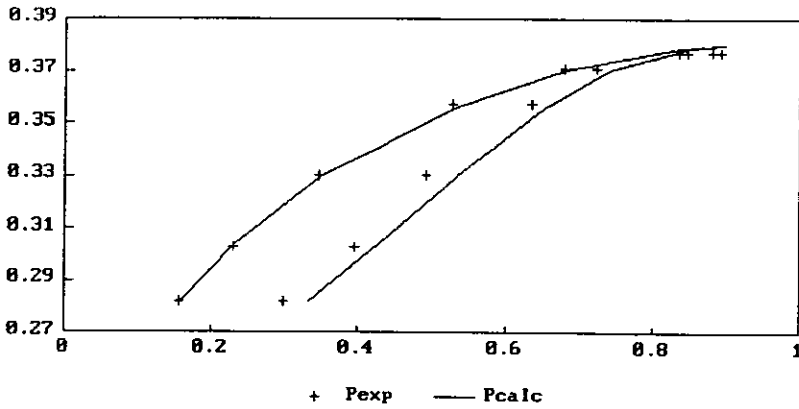


Sistema Acetona-Metanol @ 20°C, Wong-Sandler-NRTL

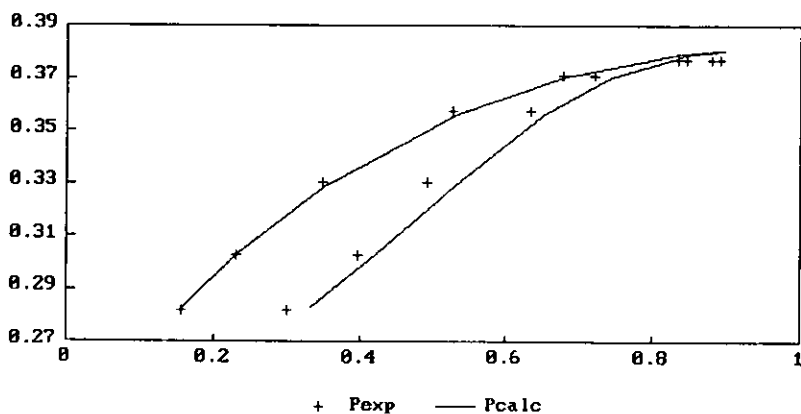




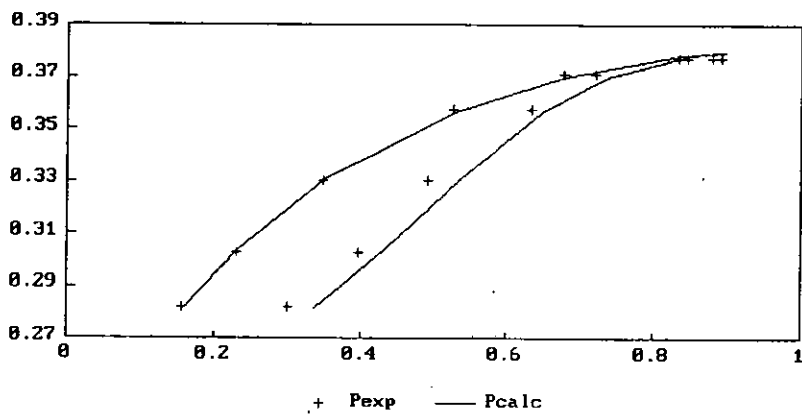
Sistema Acetona-Metanol @ 30°C, van der waals 1 parametro



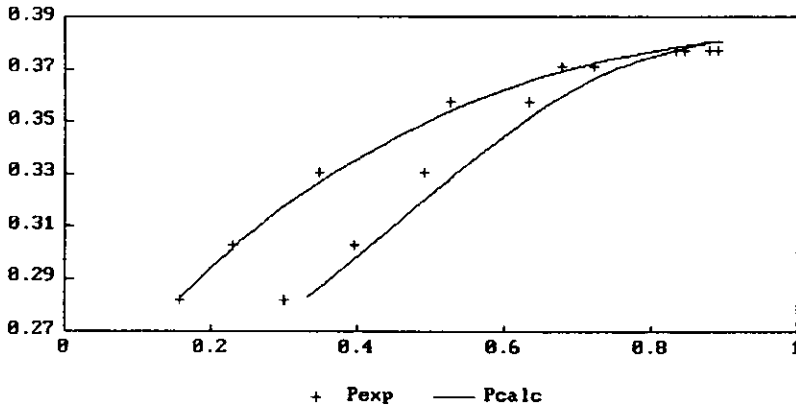
Sistema Acetona-Metanol @ 30°C, van der Waals 2 parametros



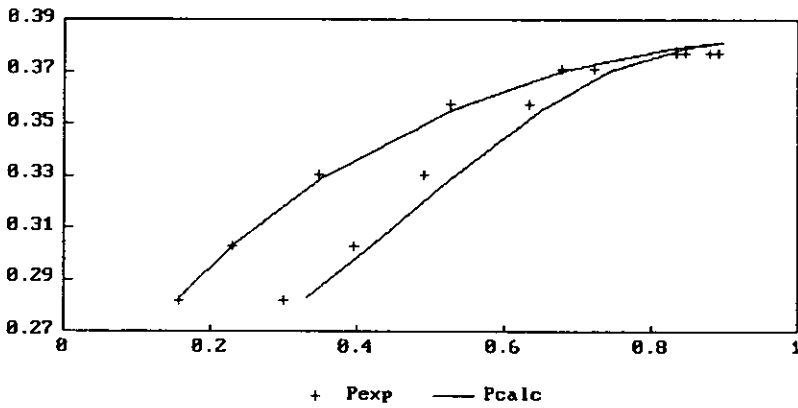
Sistema Acetona-Metanol @ 30°C, Panagiotopoulos-Reid



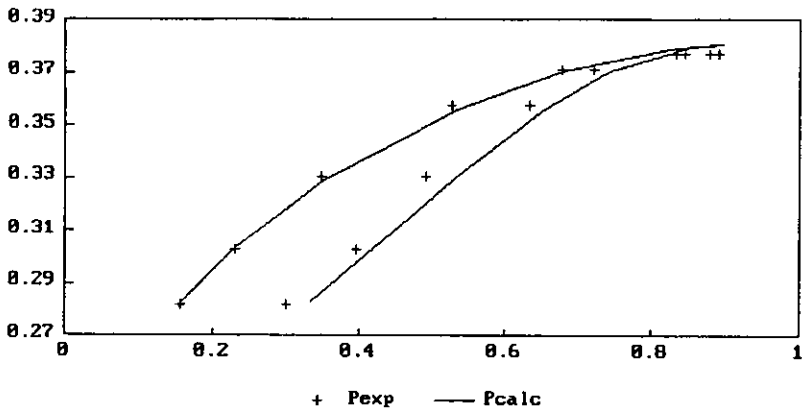
Sistema Acetona-Metanol @ 30°C Sandoval



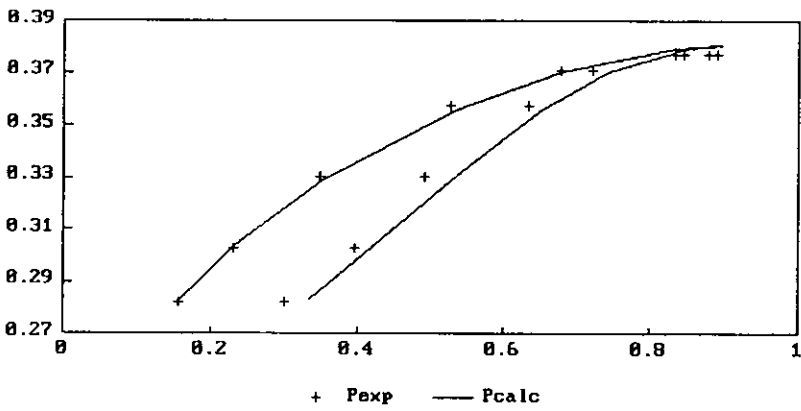
Sistema Acetona-Metanol @ 30°C, Mathias-Klotz-Prausnitz



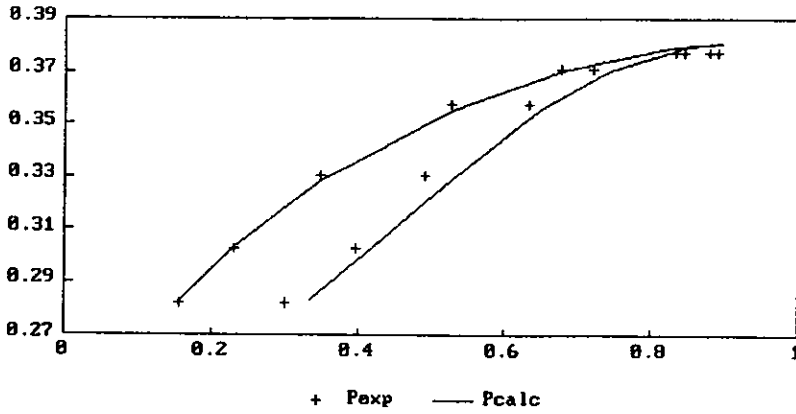
Sistema Acetona-Metanol @ 30°C Huron-Vidal-Wilson



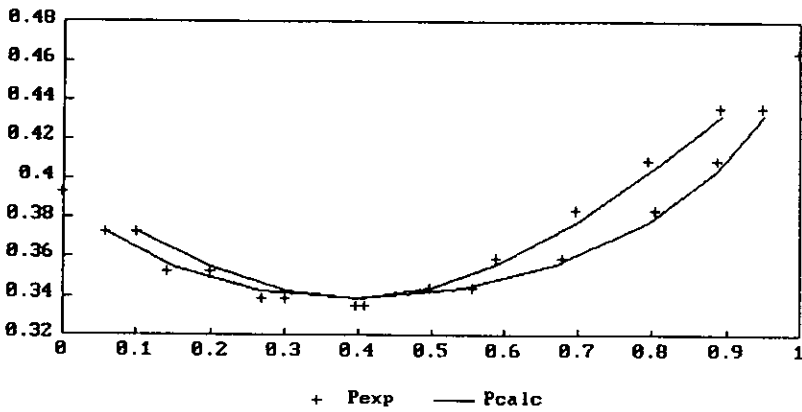
Sistema Acetona-Metanol @ 30°C, Huron-Vidal-NRTL



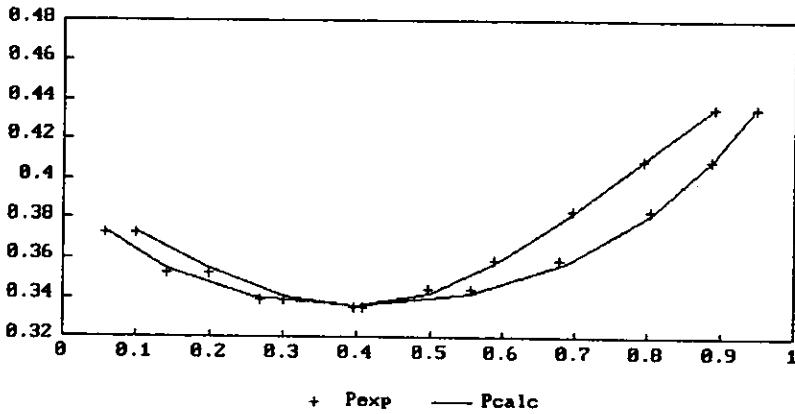
Sistema Acetona-Metanol @ 30°C, Wong-Sandler-Wilson



Sistema Acetona-Metanol @ 30°C, Wong-Sandler-NRTL

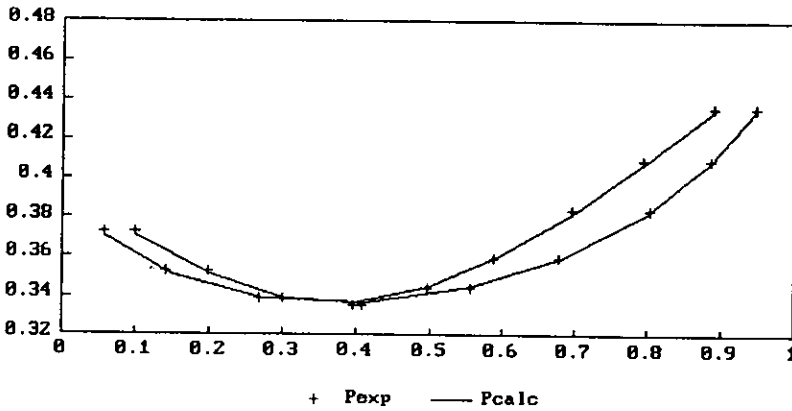


Sistema Acetona Cloroformo @ 35°C van der waals 1 parametro

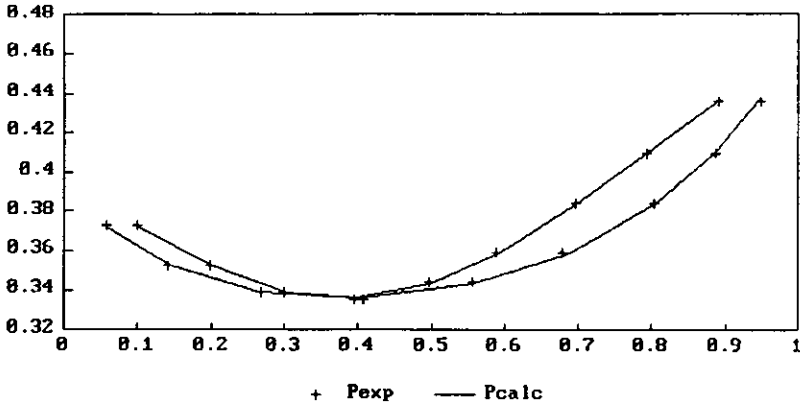


Sistema Acetona-Cloroformo @ 35°C, van der waals 2 parametros

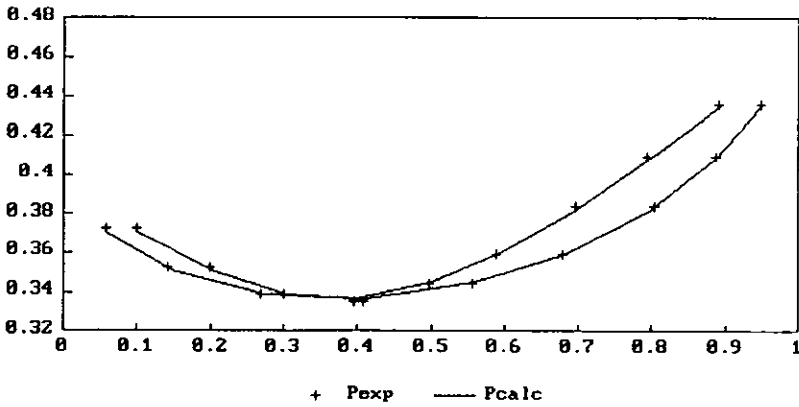
,



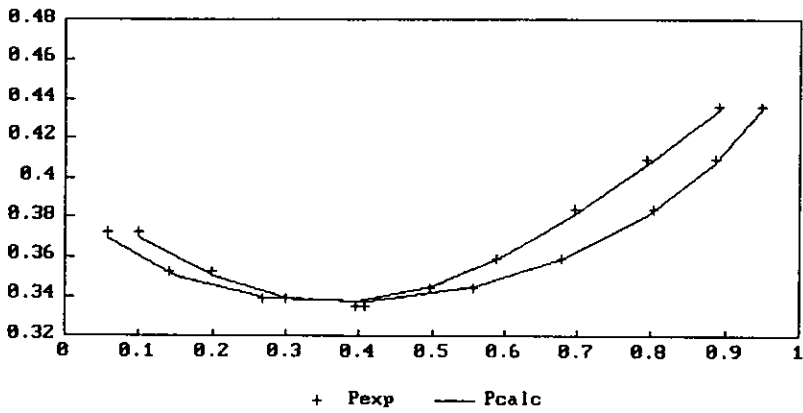
Sistema Acetona-Cloroformo @ 35°C, Panagiotopoulos-Reid



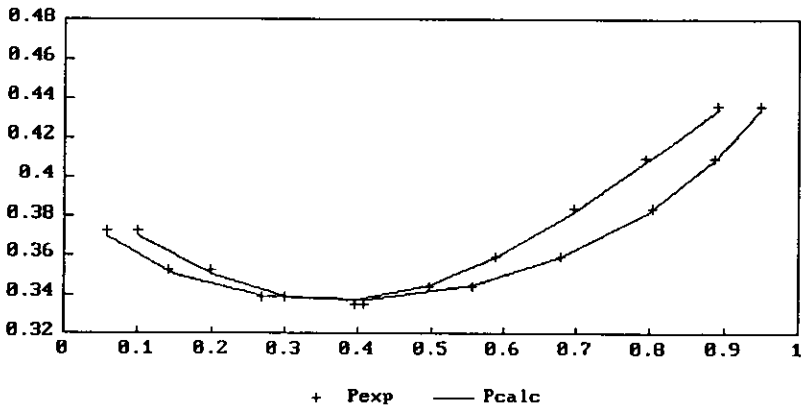
Sistema Acetona-Cloroformo @ 35°C, Sandoval-Wilczek-Vera-Vera



Sistema Acetona-Cloroformo @ 35°C, Mathias-Klotz-Prausnitz

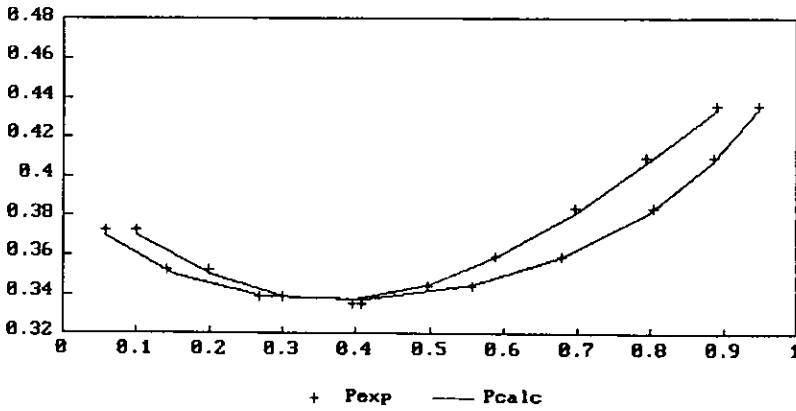


Sistema Acetona-Cloroformo @ 35°C, Huron-Vidal-Wilson

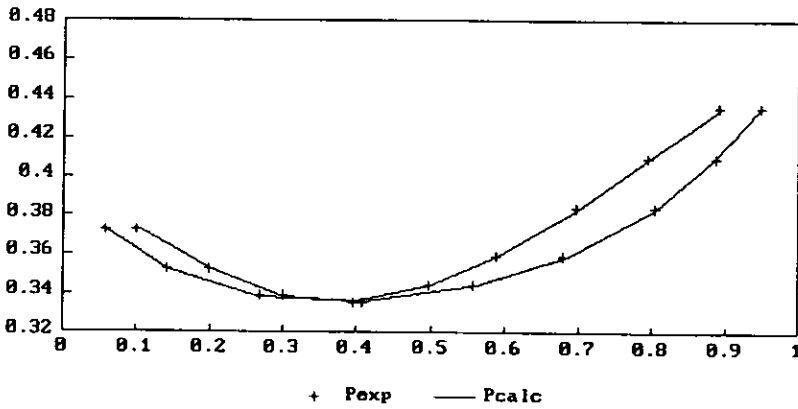


Sistema Acetona-Cloroformo @ 35°C Huron-Vidal-NRTL

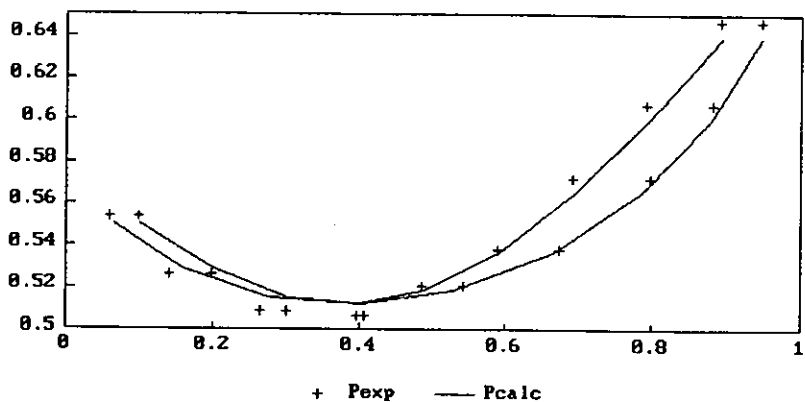




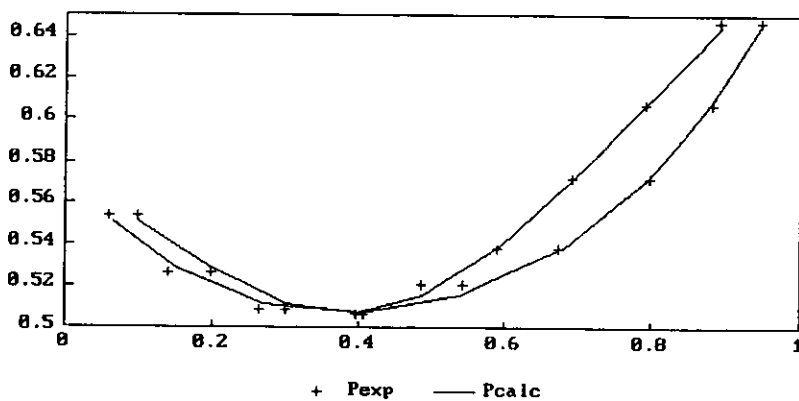
Sistema Acetona-Cloroformo @ 35°C, Wong-Sandler-Wilson



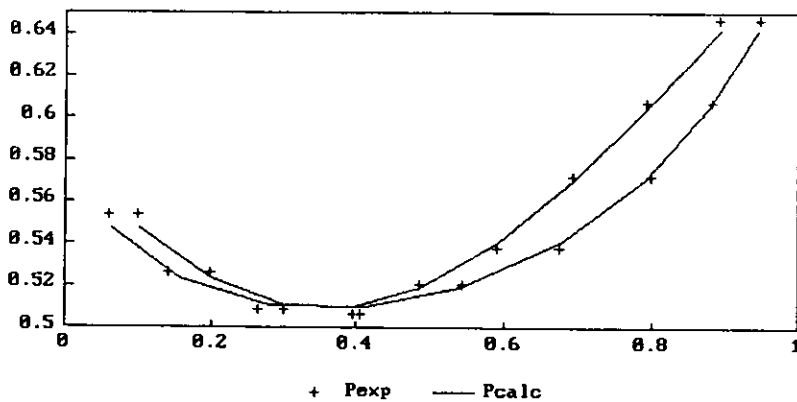
Sistema Acetona-Cloroformo @ 35°C, Wong-Sandler-NRTL



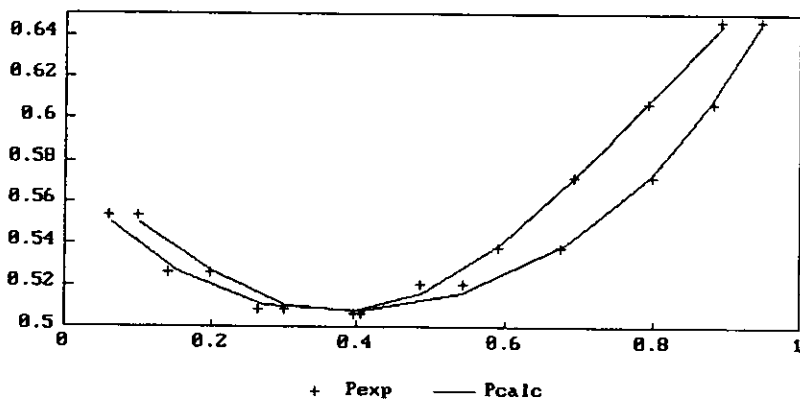
Sistema Acetona-Cloroformo @ 45°C, van der Waals 1 parametro



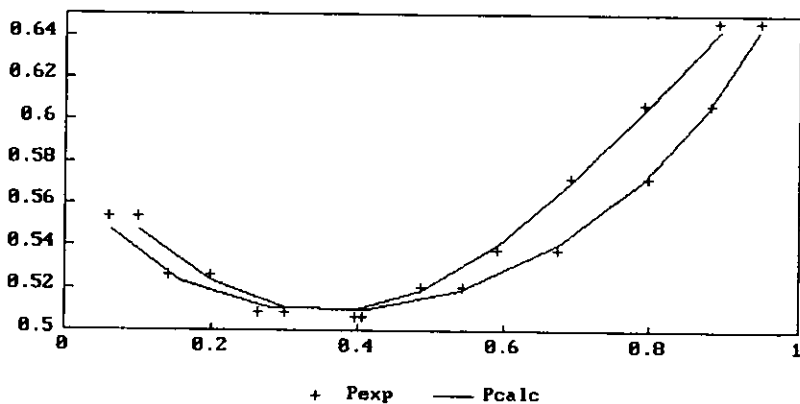
Sistema Acetona-Cloroformo @ 45°C, van der Waals 2 parametros



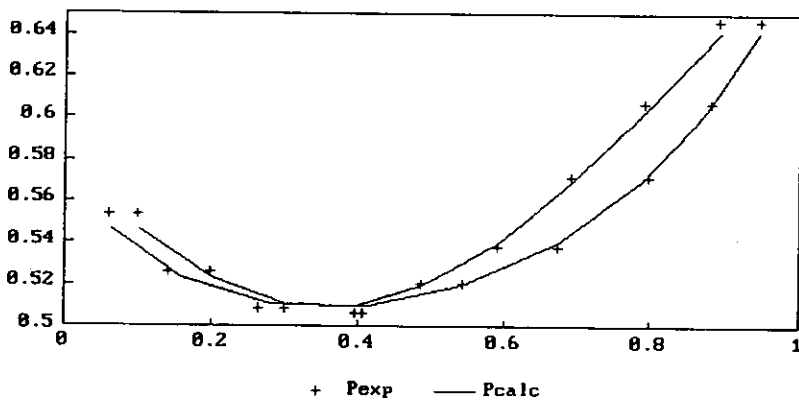
Sistema Acetona-Cloroformo @ 45°C, Panagiotopoulos-Reid



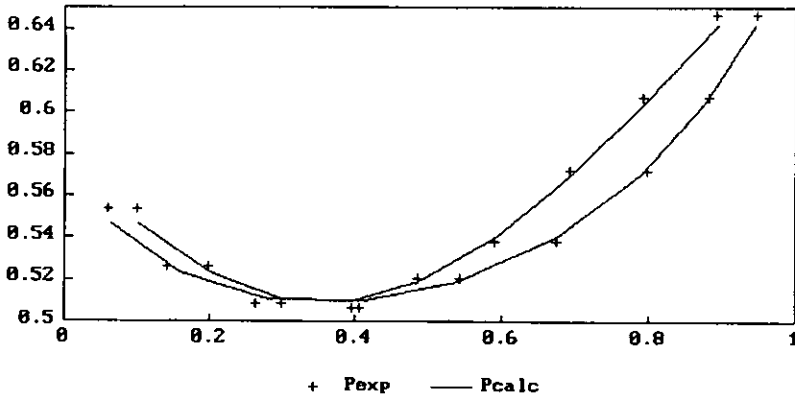
Sistema Acetona-Cloroformo @ 45°C, Sandoval-Wilczek-Vera-Vera



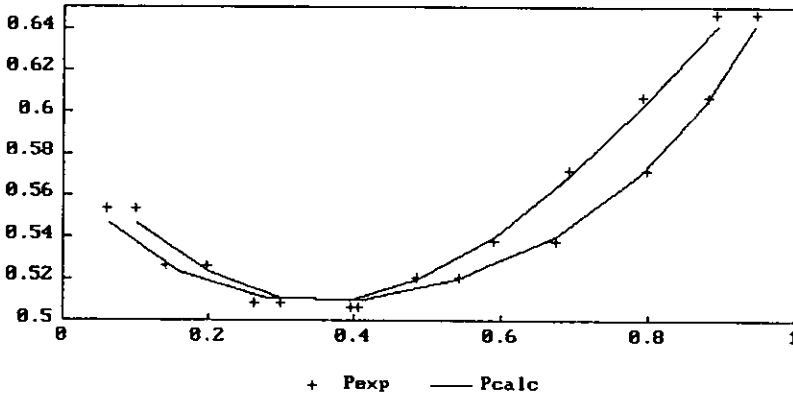
Sistema Acetona-Cloroformo @ 45°C, Mathias-Klotz-Prausnitz



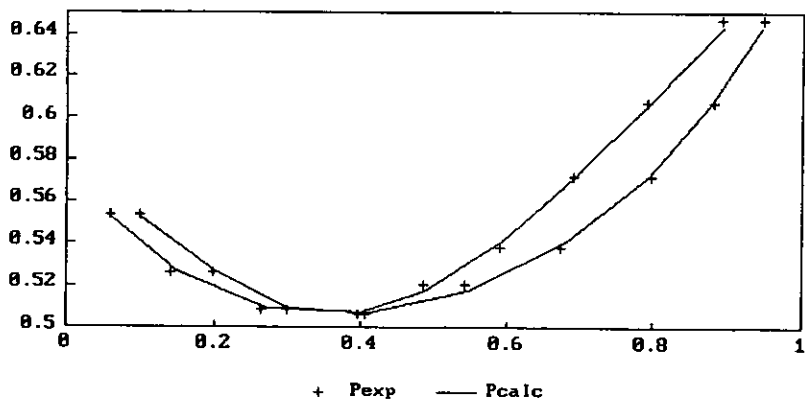
Sistema Acetona-Cloroformo @ 45°C, Huron-Vidal-Wilson



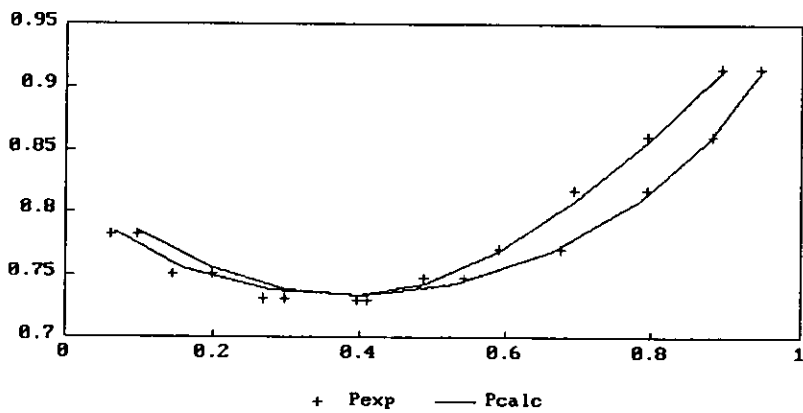
Sistema Acetona-Cloroformo @ 45°C, Huron-Vidal-NRTL



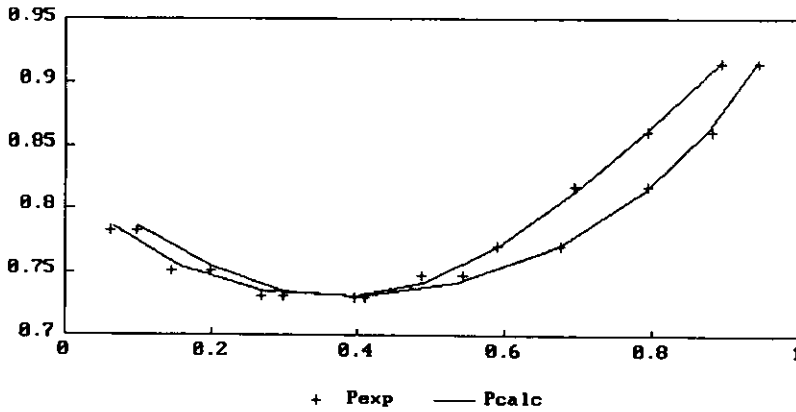
Sistema Acetona-Cloroformo @ 45°C, Wong-Sandler-Wilson



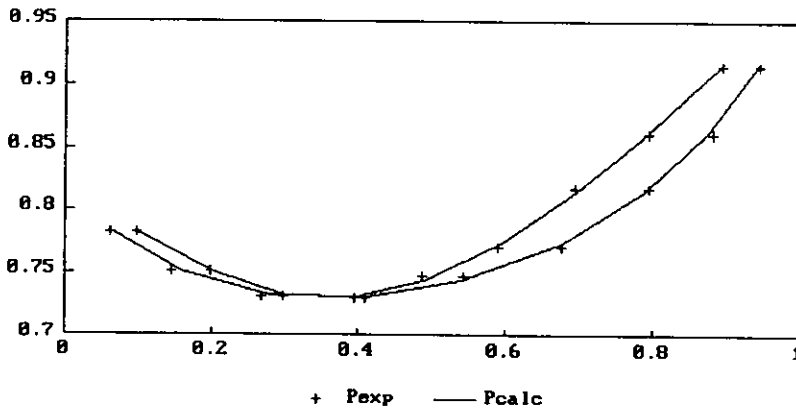
Sistema Acetona-Cloroformo @ 45°C, Wong-Sandler-NRTL



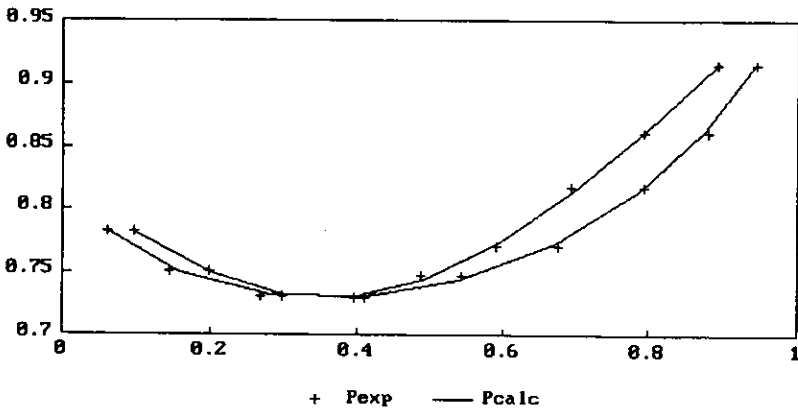
Sistema Acetona-Cloroformo @ 55°C, van der Waals 1 parametro



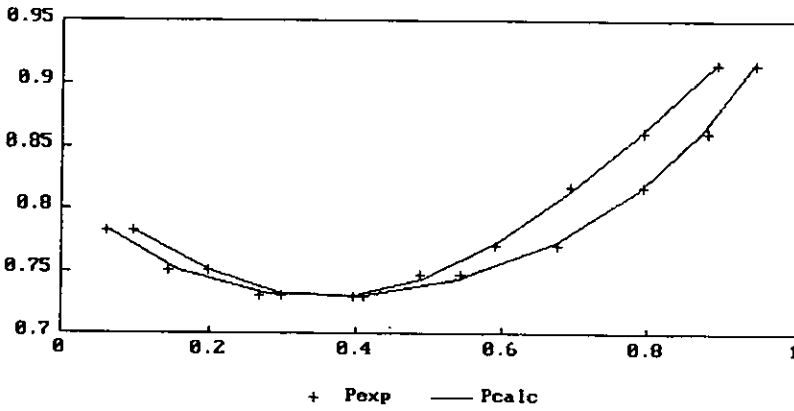
Sistema Acetona-Cloroformo @ 55°C, van der Waals 2 parametros



Sistema Acetona-Cloroformo @ 55°C, Panagiotopoulos-Reid

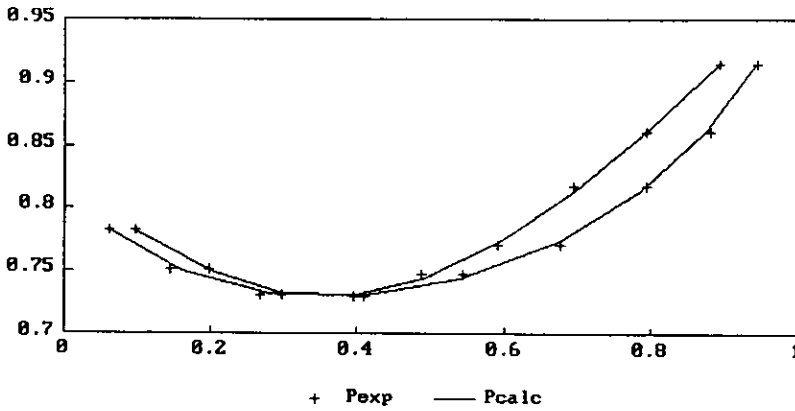


Sistema Acetona-Cloroformo @ 55°C, Sandoval-Wilczek-Vera-Vera

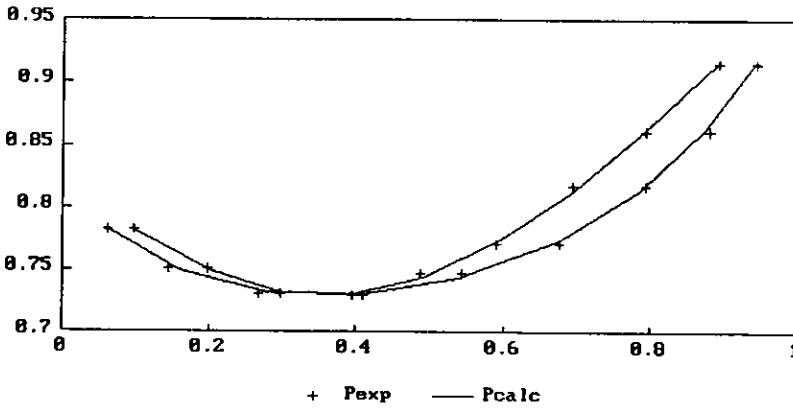


Sistema Acetona-Cloroformo @ 55°C, Mathias-Klotz-Prausnitz

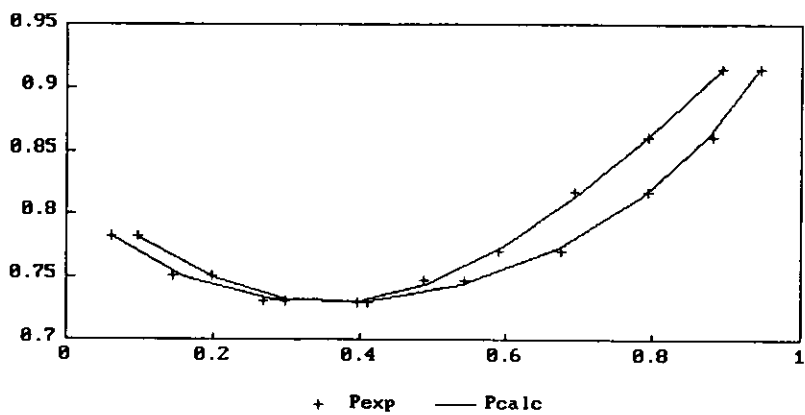




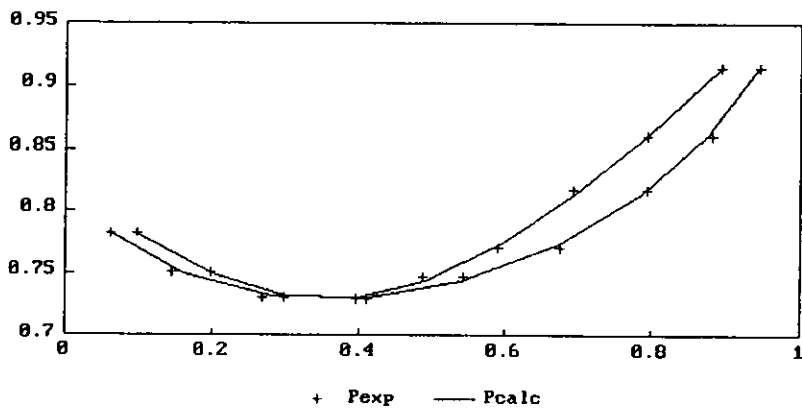
Sistema Acetona-Cloroformo @ 55°C, Huron-Vidal-Wilson



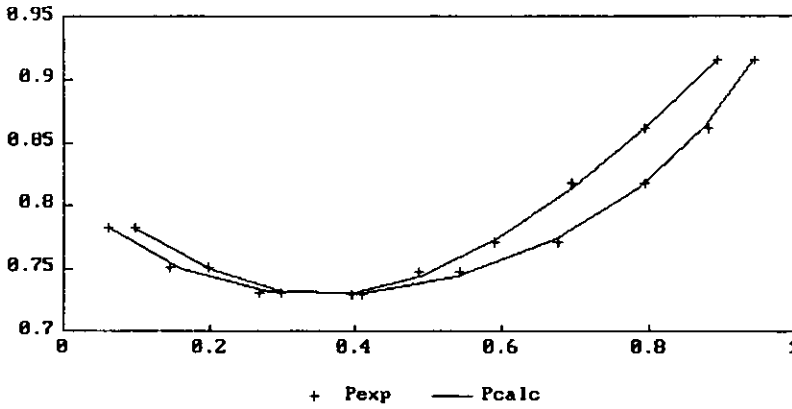
Sistema Acetona-Cloroformo @ 55°C, Huron-Vidal-NRTL



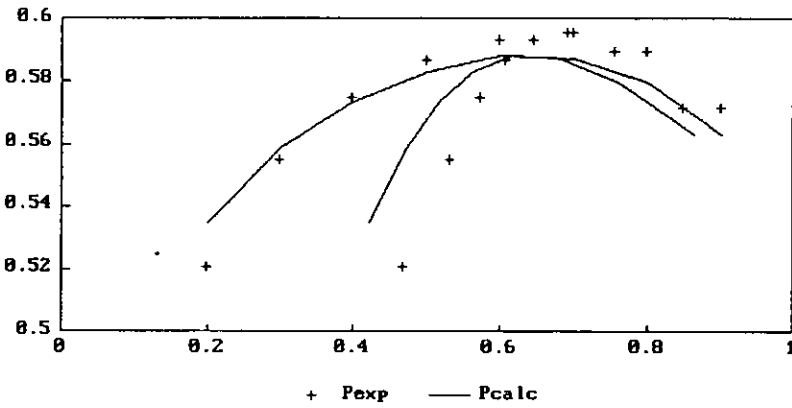
Sistema Acetona-Cloroformo @ 55°C, Wong-Sandler-Wilson



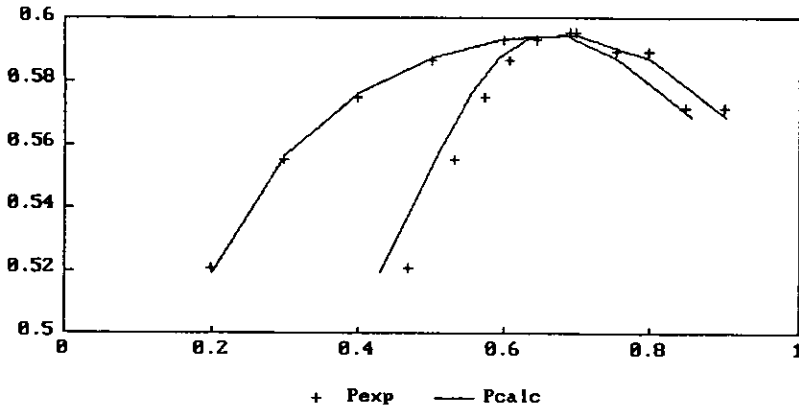
Sistema Acetona-Cloroformo @ 55°C, Wong-Sandler-NRTL



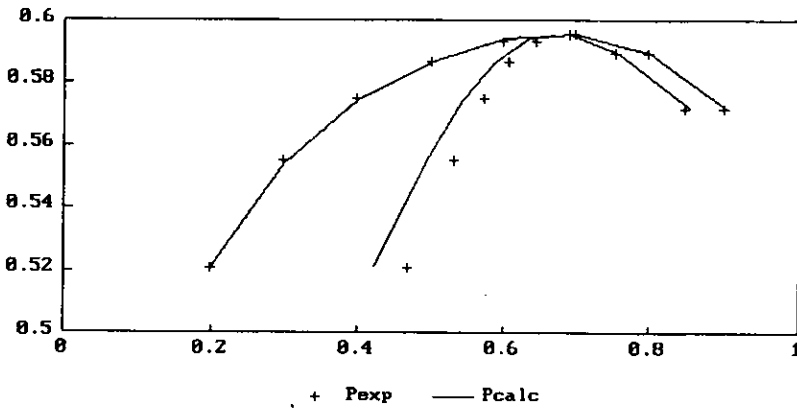
Sistema Acetona-Cloroformo @ 55°C, Wong-Sandler-NRTL



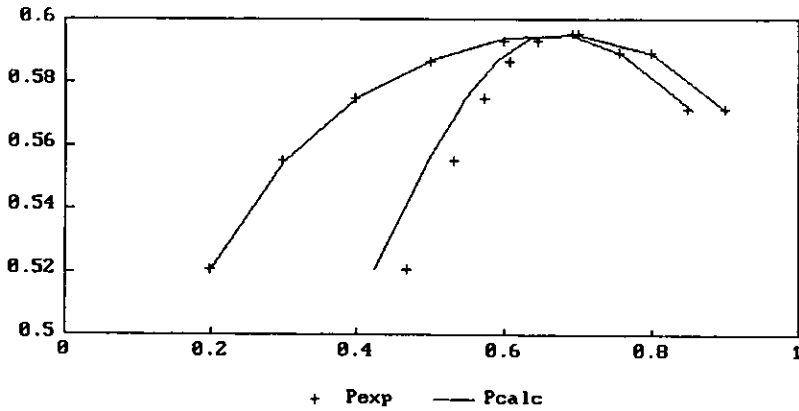
Sistema Acetato de metilo-Metanol @ 40°C, van der Waals 1 parámetro



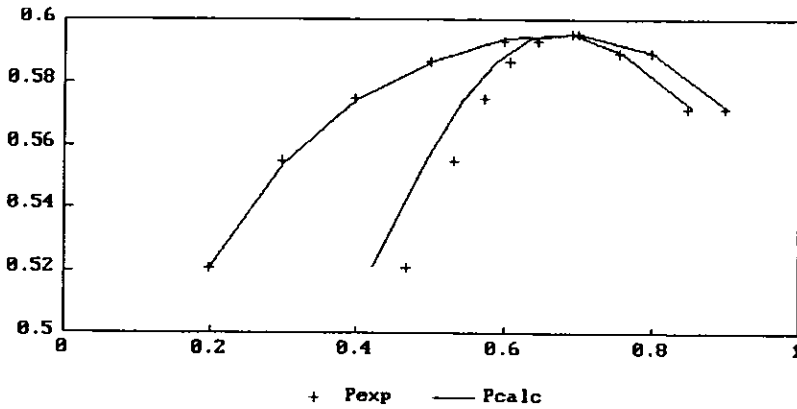
Sistema Acetato de metilo-Metanol @ 40°C, van der Waals 2 parámetros



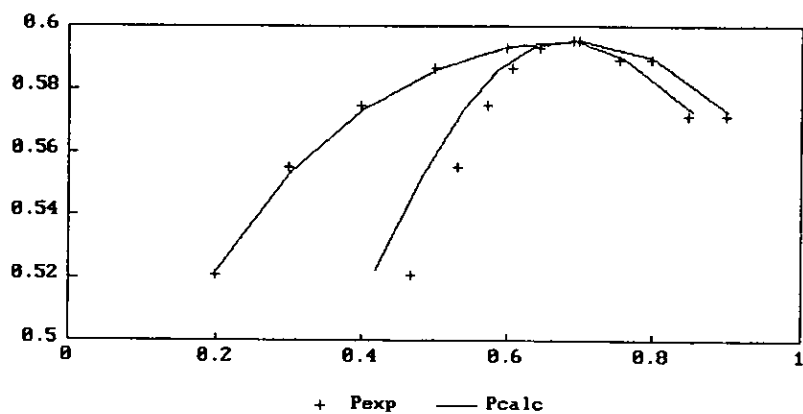
Sistema Acetato de metilo-Metanol @ 40°C, Panagiotopoulos-Reid



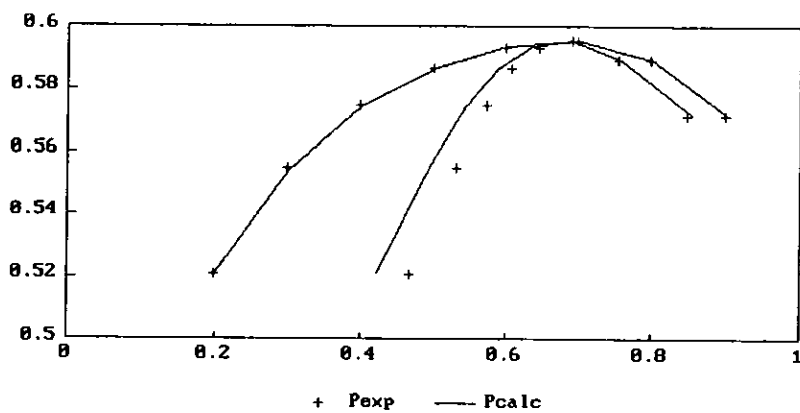
Sistema Acetato de metilo-Metanol @ 40°C, Sandoval-Wilczek-Vera-Vera



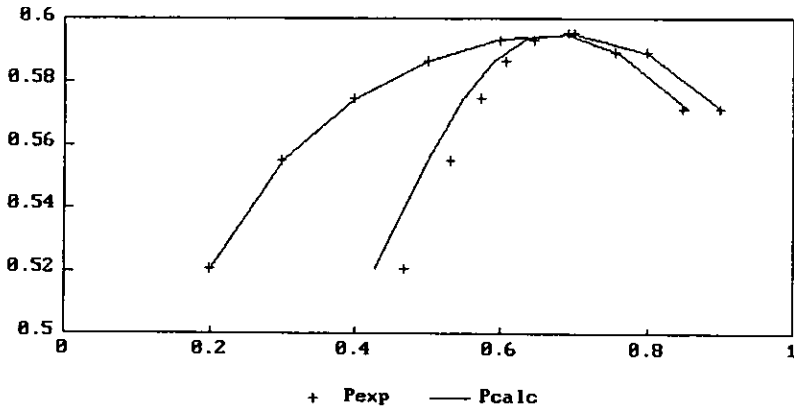
Sistema Acetato de metilo-Metanol @ 40°C, Mathias-Klotz-Prausnitz



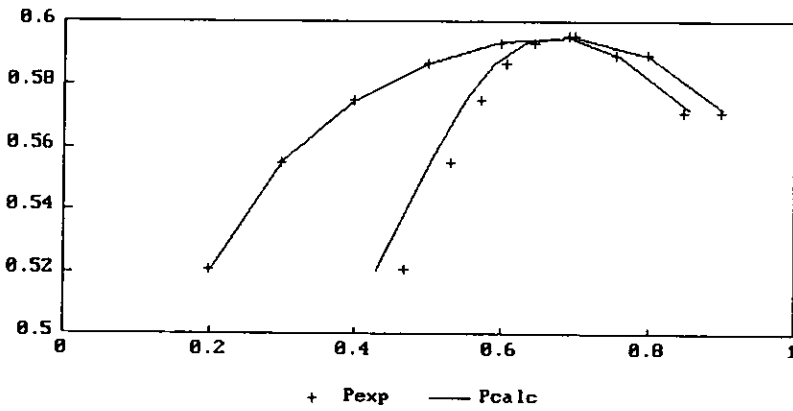
Sistema Acetato de metilo-Metanol @ 40°C, Huron-Vidal-Wilson



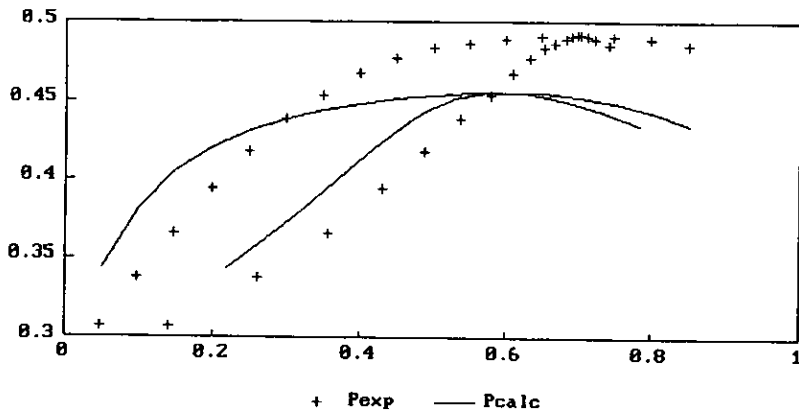
Sistema Acetato de metilo-Metanol @ 40°C, Huron-Vidal-NRTL



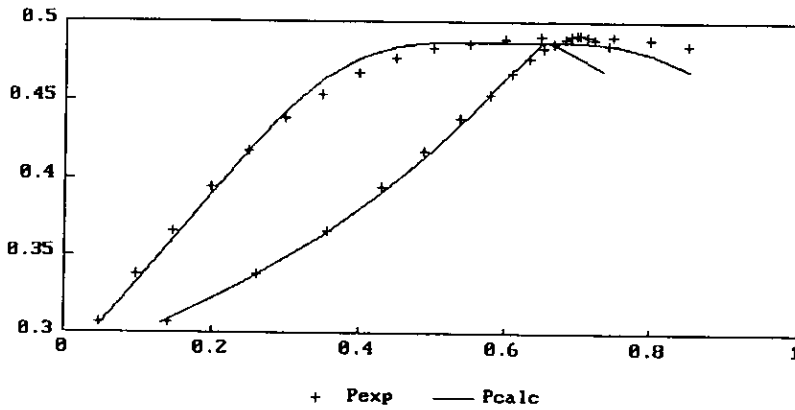
Sistema Acetato de metilo-Metanol @ 40°C Wong-Sandler-Wilson



Sistema Acetato de metilo-Metanol @ 40°C, Wong-Sandler-NRTL

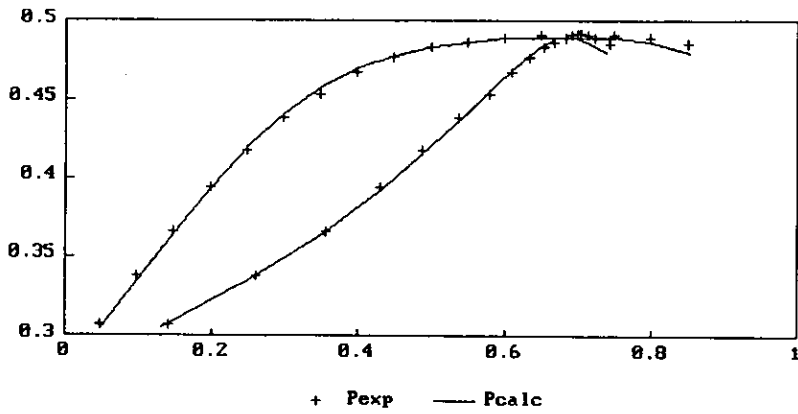


Sistema de Cloroformo-Metanol @ 35°C, van der Waals 1 parámetro

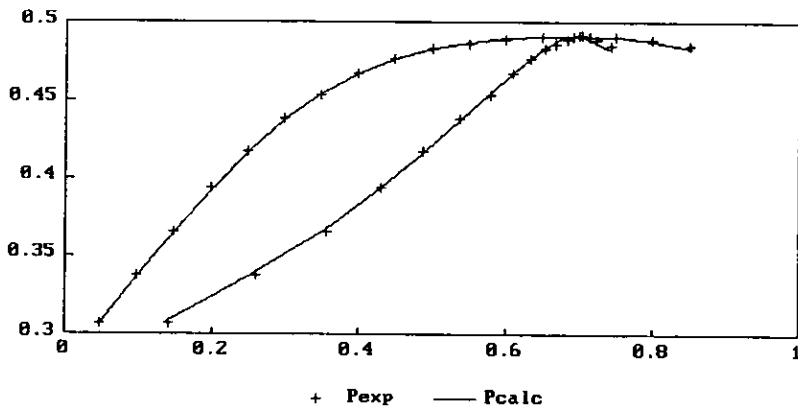


Sistema Cloroformo-Metanol @ 35°C, van der Waals 2 parámetros

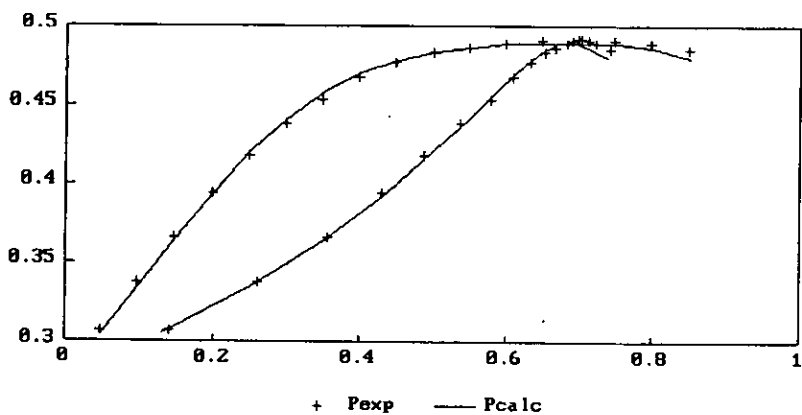




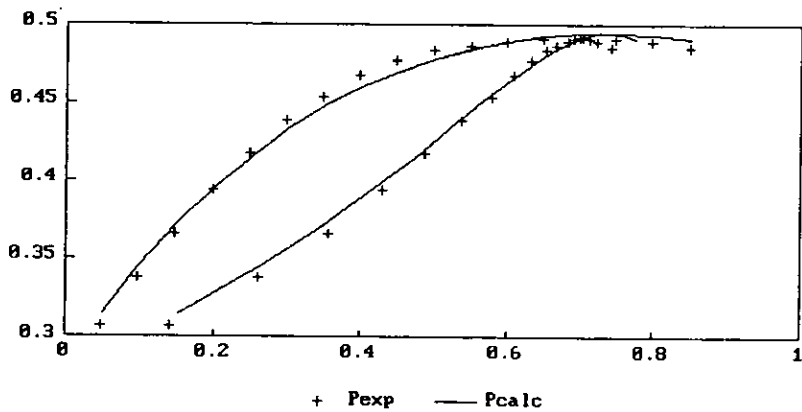
Sistema Cloroformo-Metanol @ 35°C, Panagiotopoulos-Reid



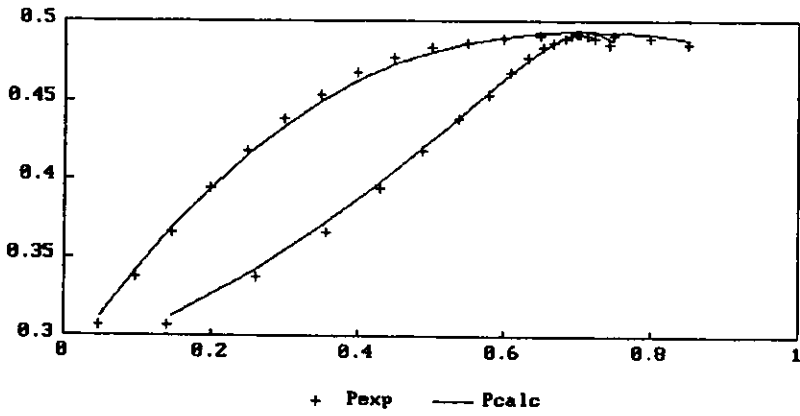
Sistema Cloroformo-Metanol @ 35°C, Sandoval-Wilczek-Vera-Vera



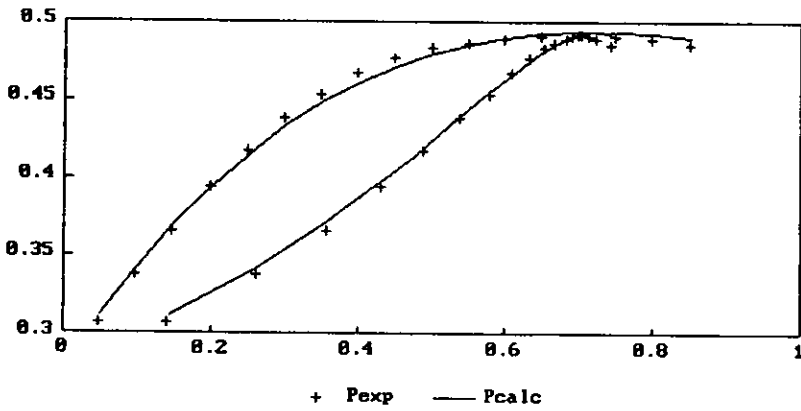
Sistema Cloroformo-Metanol @ 35°C, Mathias-Klotz-Prausnitz



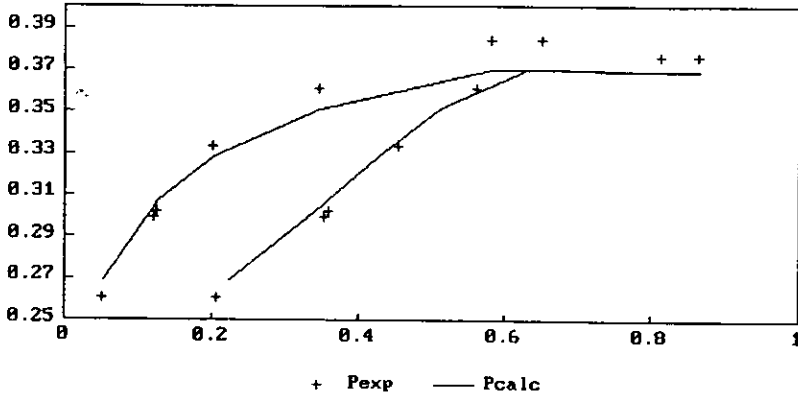
Sistema Cloroformo-Metanol @ 35°C, Huron-Vidal-Wilson



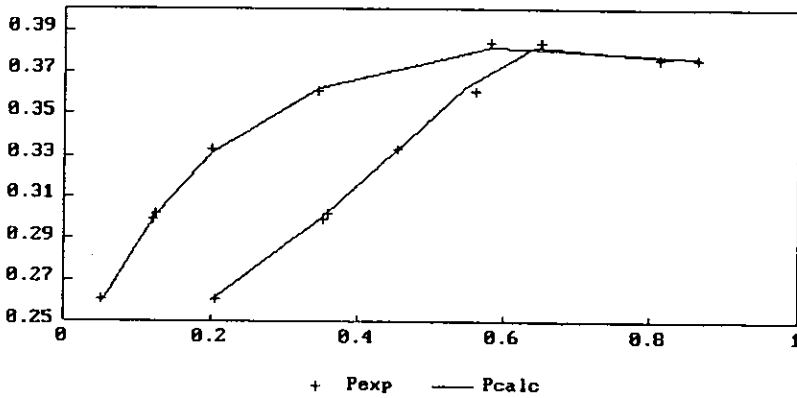
Sistema Cloroformo-Metanol @ 35°C, Huron-Vidal-NRTL



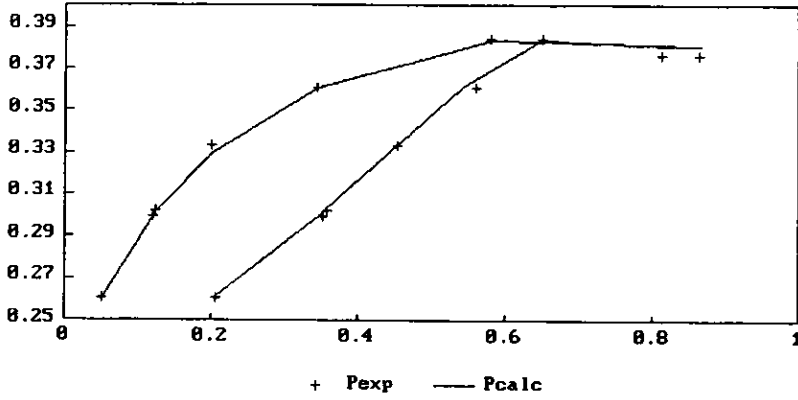
Sistema Cloroformo-Metanol @ 35°C, Wong-Sandler-NRTL



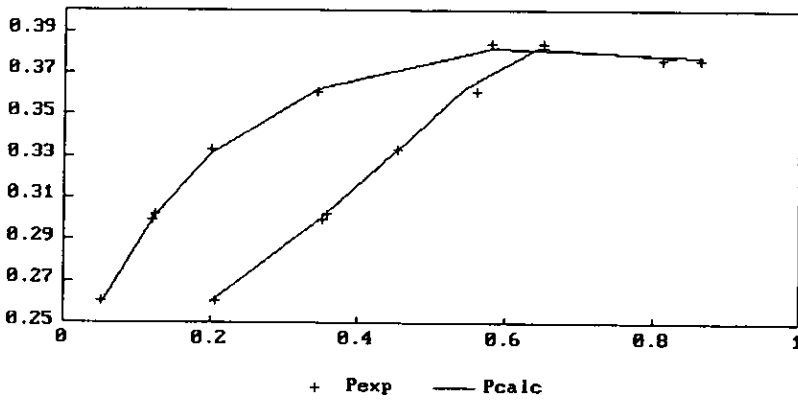
Sistema Acetato de metilo-Metanol @ 30°C, van der Waals 1 parámetro



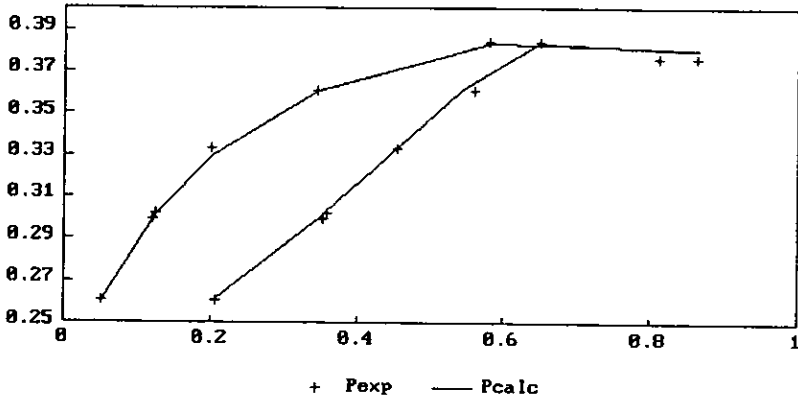
Sistema Acetato de metilo-Metanol @ 30°C, van der Waals 2 parámetros



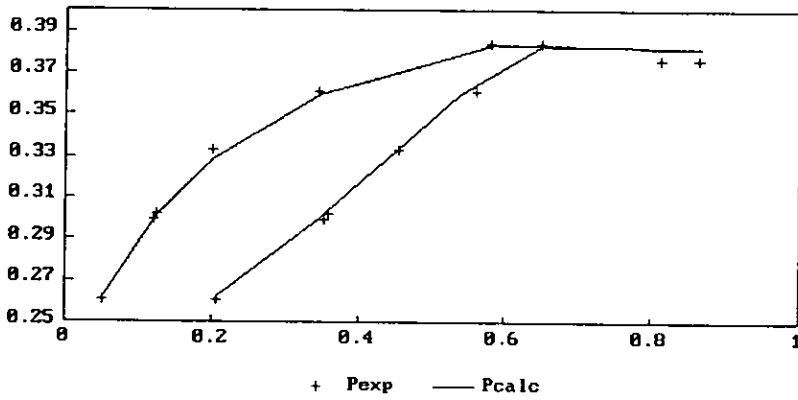
Sistema Acetato de metilo-Metanol @ 30°C, Panagiotopoulos-Reid



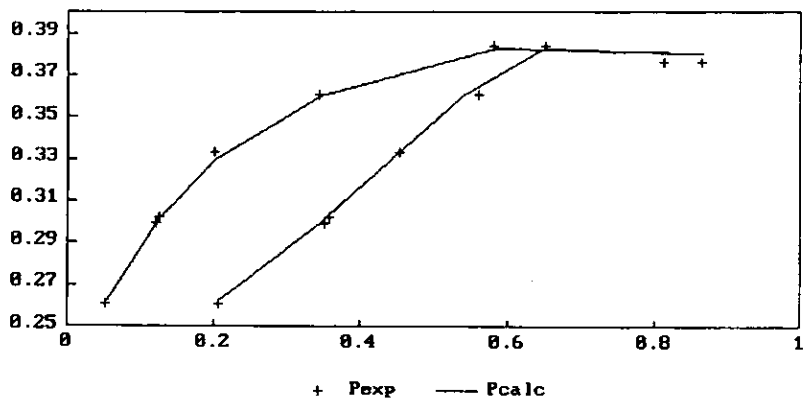
Sistema Acetato de metilo-Metanol @ 30°C, Sandoval-Wilczek-Vera-Vera



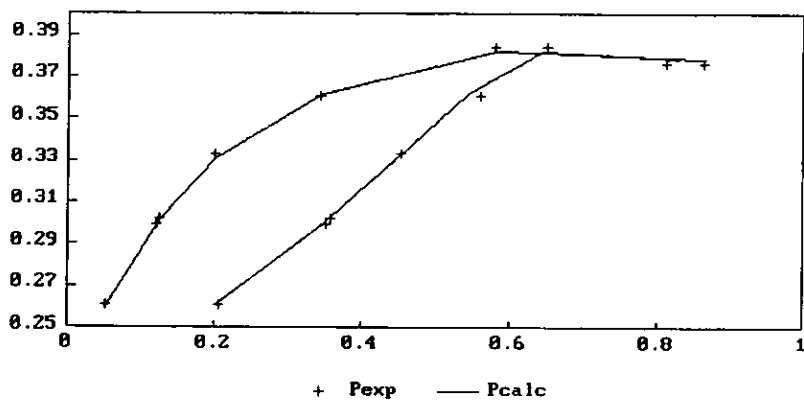
Sistema Acetato de metilo-Metanol @ 30°C, Mathias-Klotz-Prausnitz



Sistema Acetato de metilo-Metanol @ 30°C, Huron-Vidal-Wilson



Sistema Acetato de metilo-Metanol @ 30°C, Huron-Vidal-NRTL



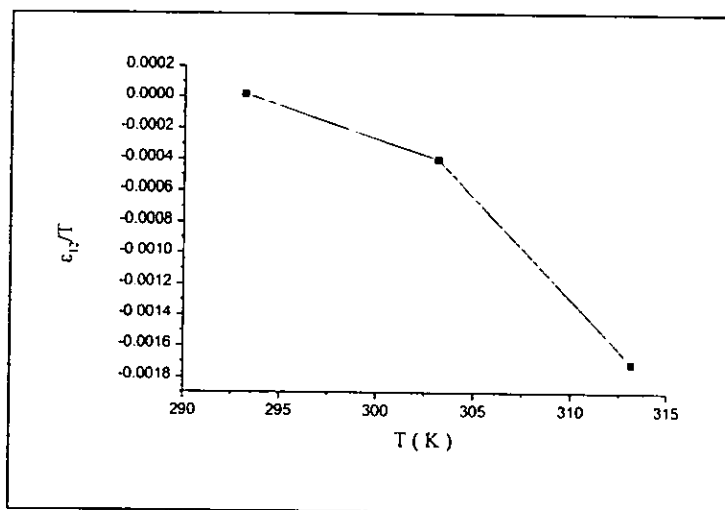
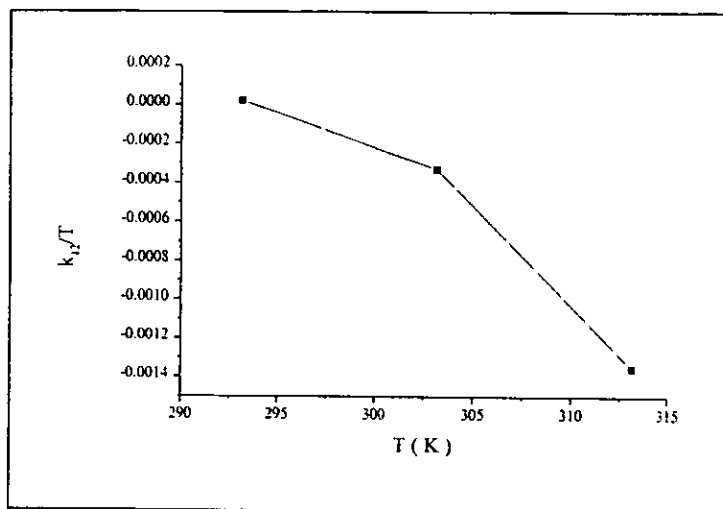
Sistema Acetato de metilo-Metanol @ 30°C, Wong-Sandler-Wilson

FALTA PAGINA

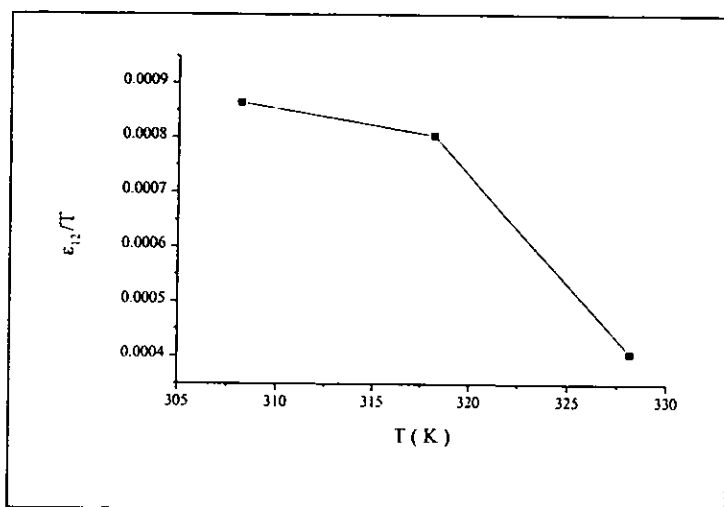
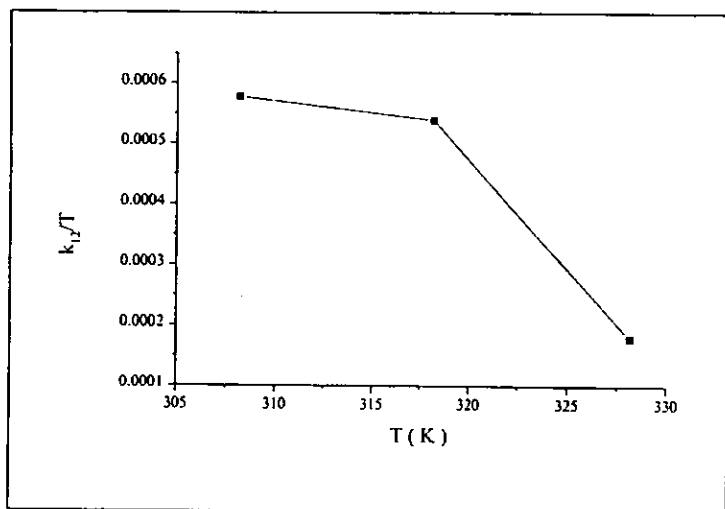
No. XLVII



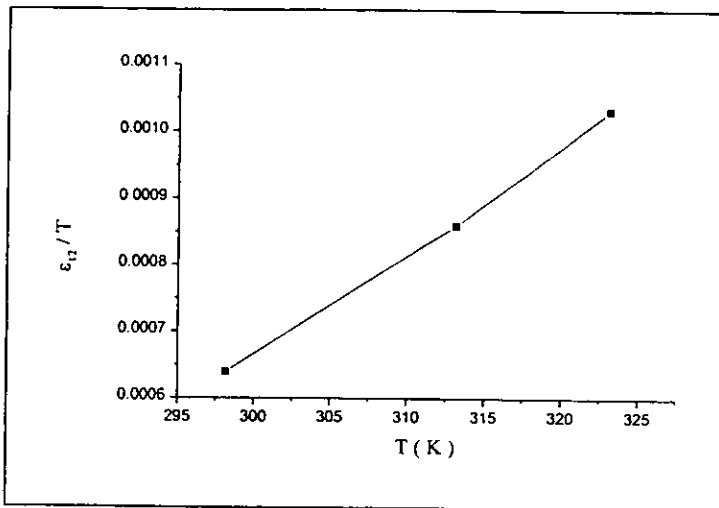
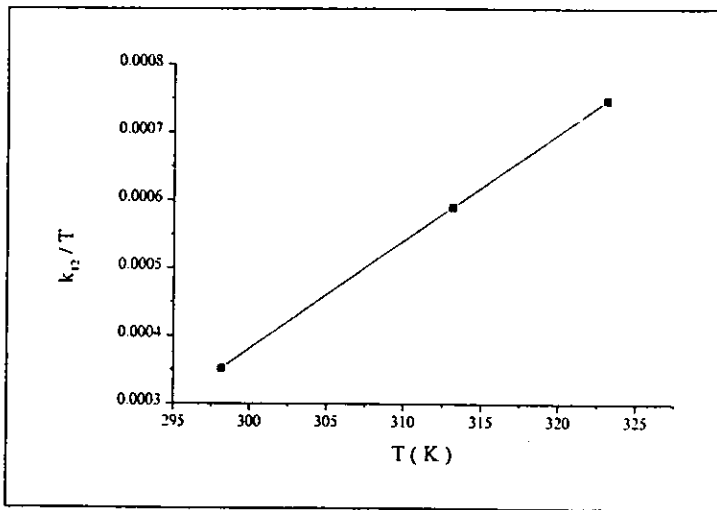
**APENDICE B**  
**COMPORTAMIENTO DE LOS**  
**PARAMETROS DE INTERACCIÓN**  
**EN FUNCIÓN DE LA**  
**TEMPERATURA**



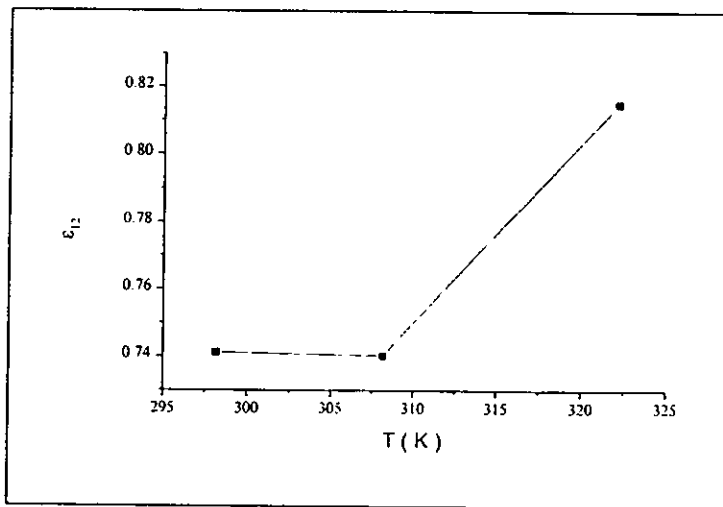
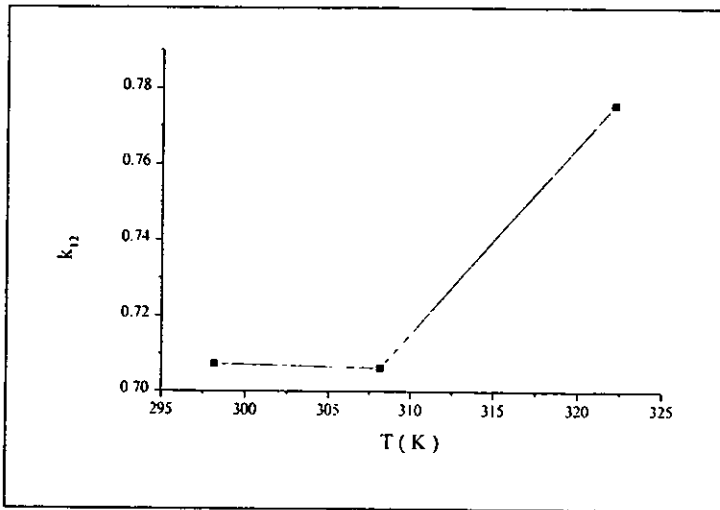
Sistema Acetona-acetato de metilo, van der Waals 2 parámetros



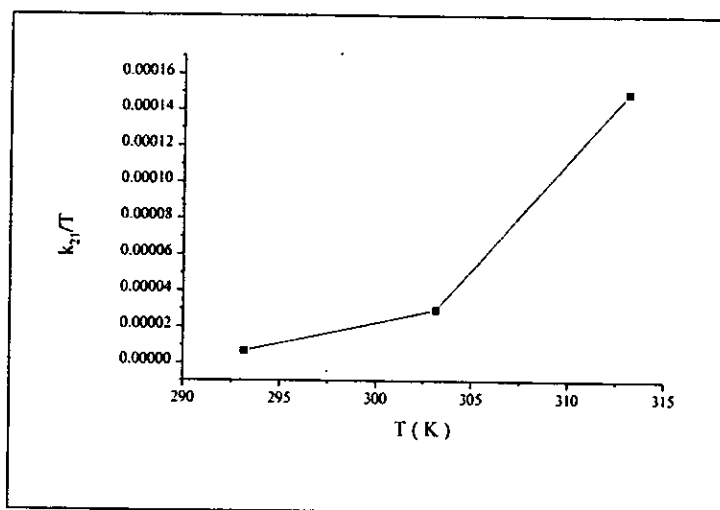
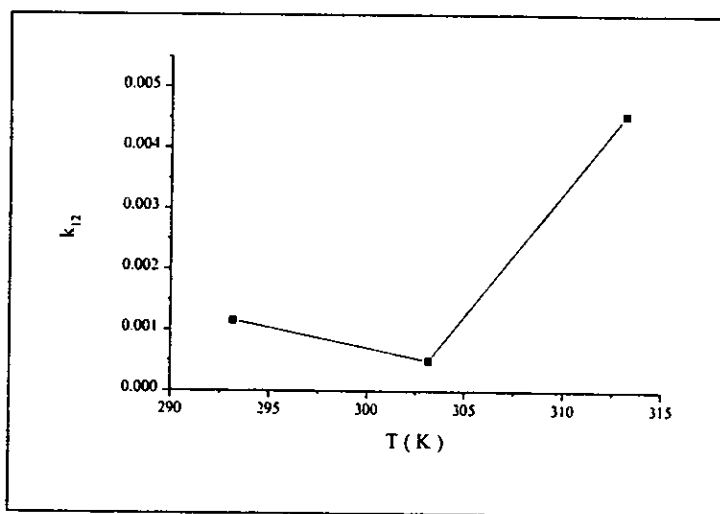
Sistema Acetona-Cloroformo, van der Waals 2 parámetros



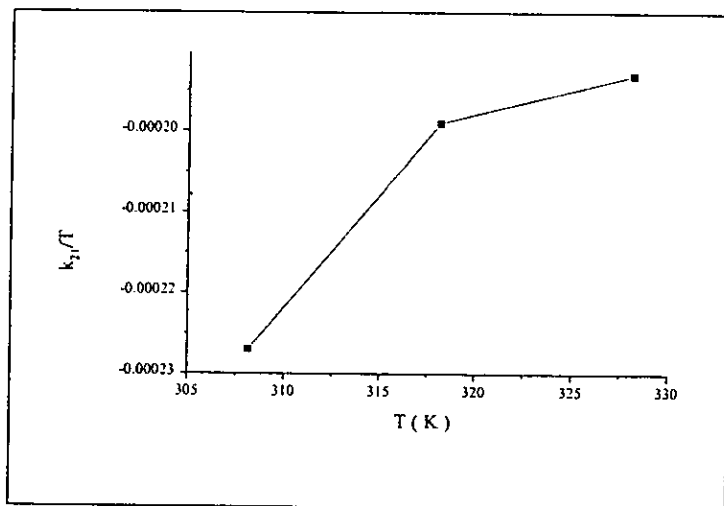
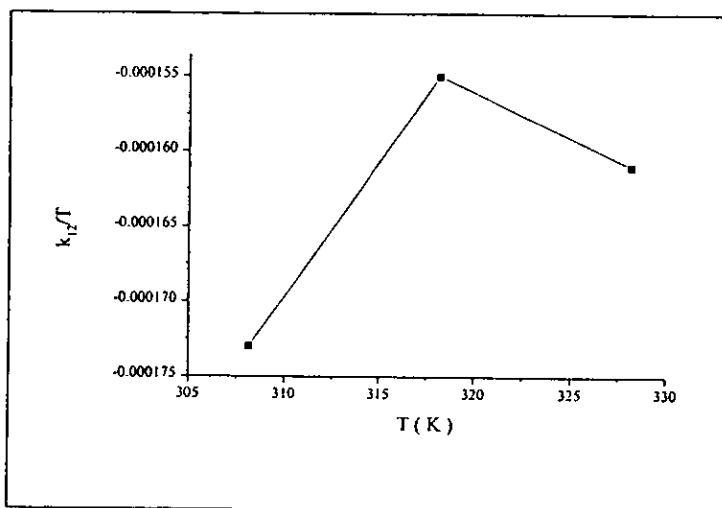
Sistema Acetato de metilo-Cloroformo, van der Waals 2 parámetros



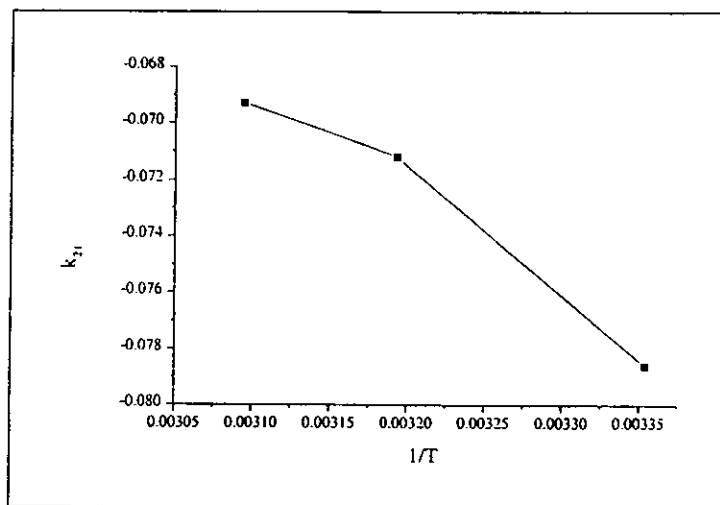
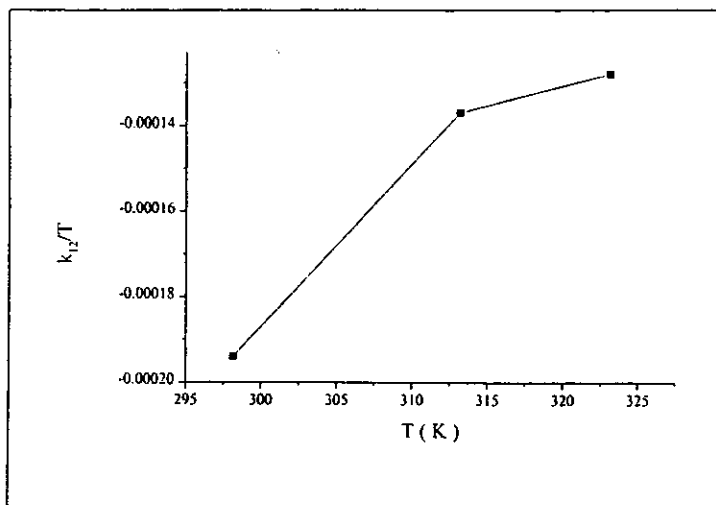
Sistema Metanol-Cloroformo, van der Waals 2 parámetros



Sistema Acetona-Acetato de metilo, Mathias-Klotz-Prausnitz

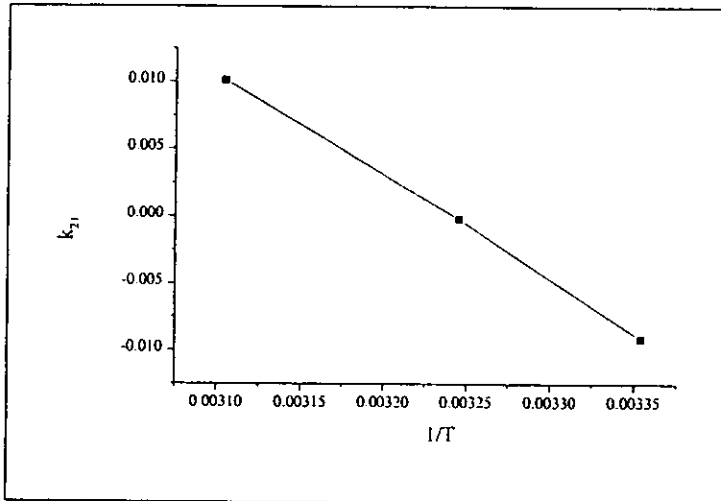
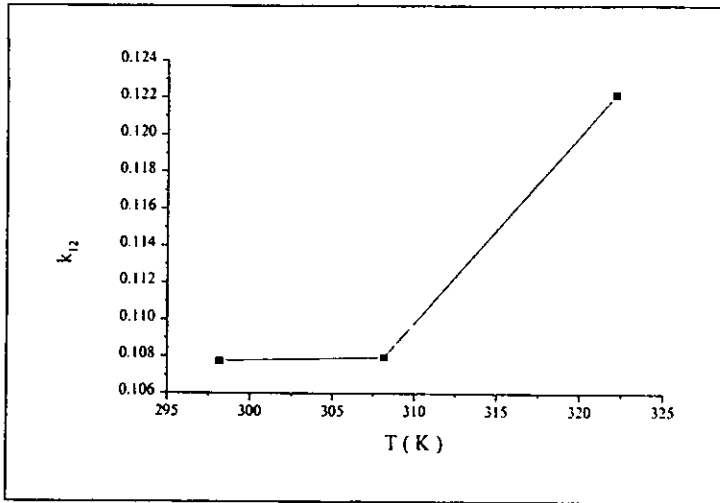


Sistema Acetona-Cloroformo, Mathias-Klotz-Prausnitz

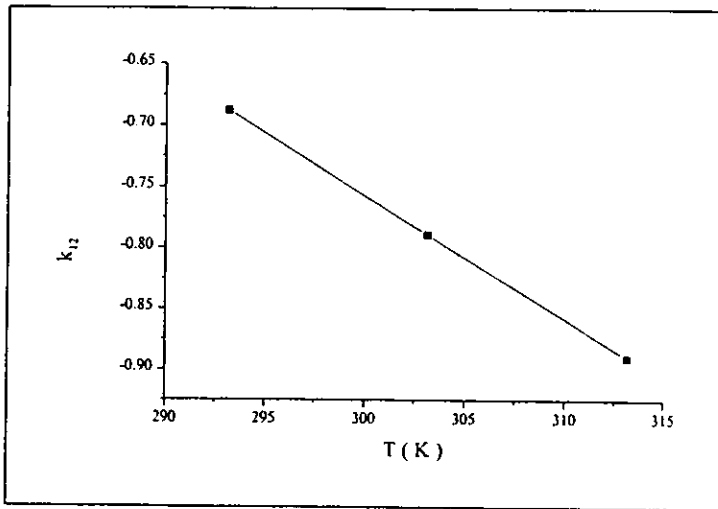


Sistema Acetato de metilo-Cloroformo, Mathias-Klotz-Prausnitz

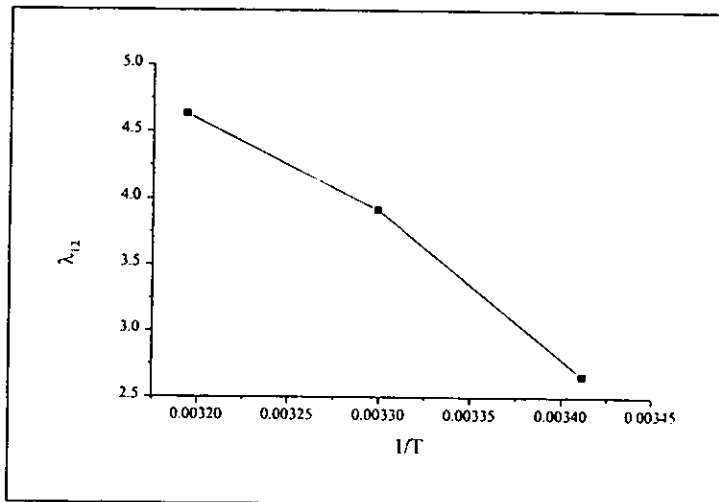




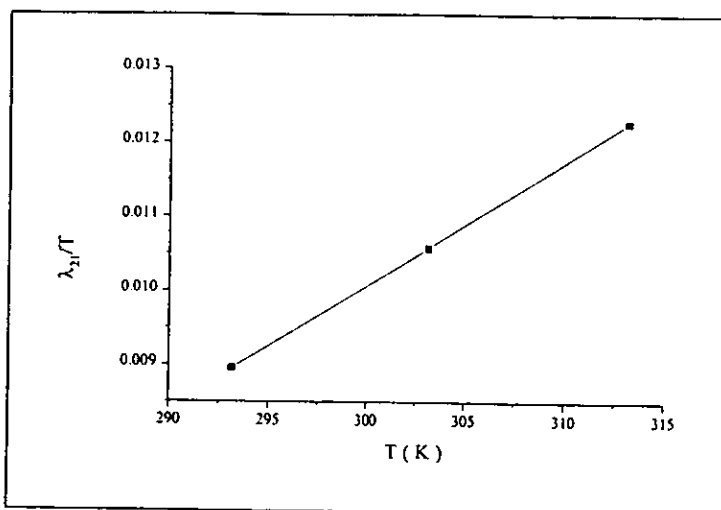
Sistema Metanol-Cloroformo, Mathias-Klotz-Prausnitz



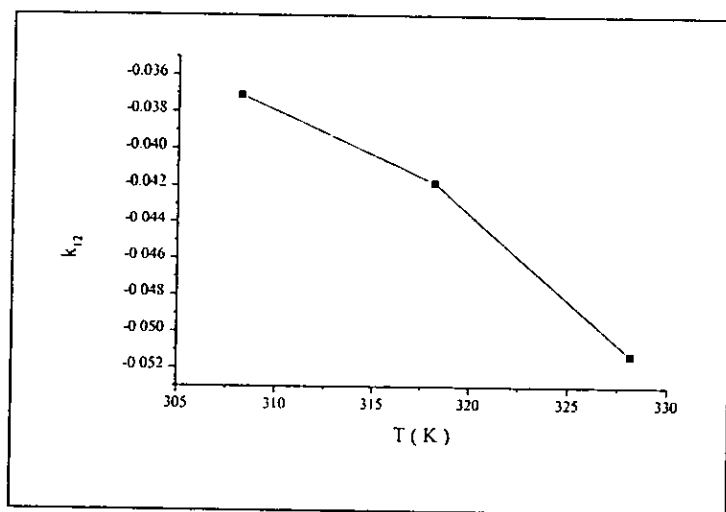
Acetona-Acetato de metilo, Wong-Sandler-Wilson



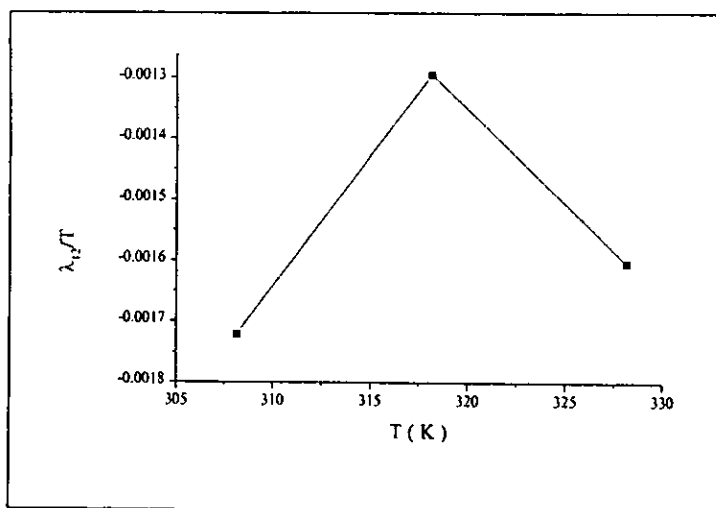
Acetona-Acetato de metilo, Wong-Sandler-Wilson



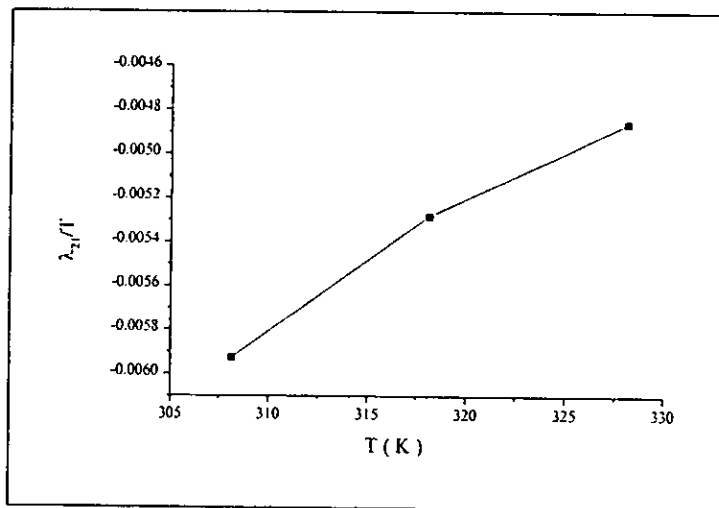
Acetona-Acetato de metilo, Wong-Sandler-Wilson



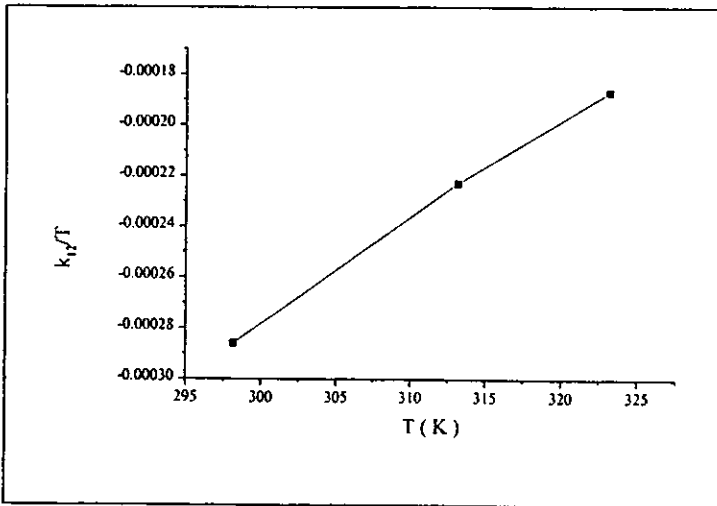
Acetona-Cloroformo, Wong-Sandler-Wilson



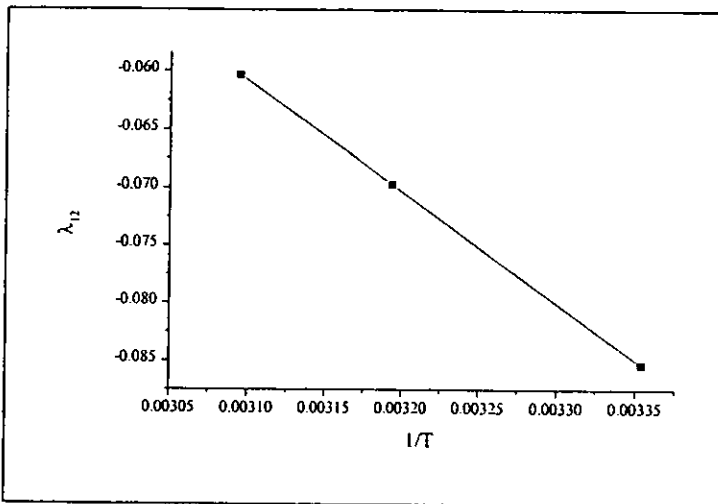
Acetona-Cloroformo, Wong-Sandler-Wilson



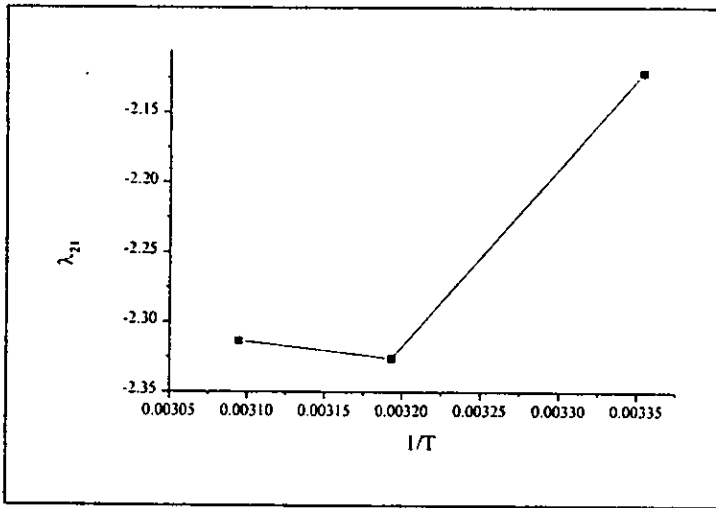
Acetona-Cloroformo, Wong-Sandler-Wilson



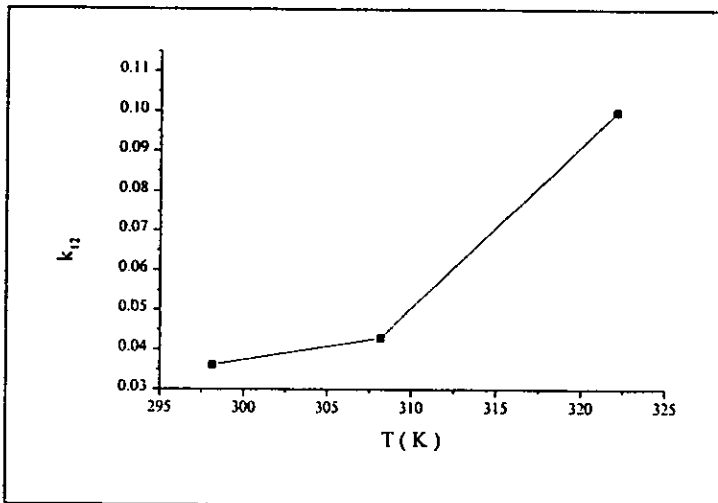
Acetato de metilo-Cloroformo, Wong-Sandler-Wilson



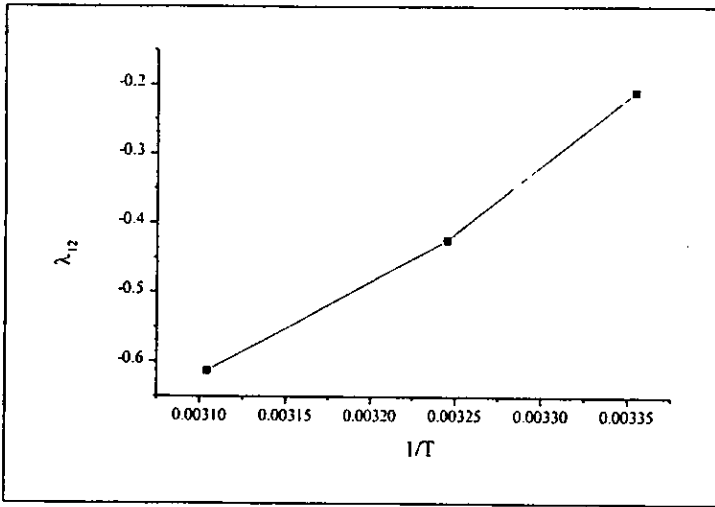
Acetato de metilo-Cloroformo, Wong-Sandler-Wilson



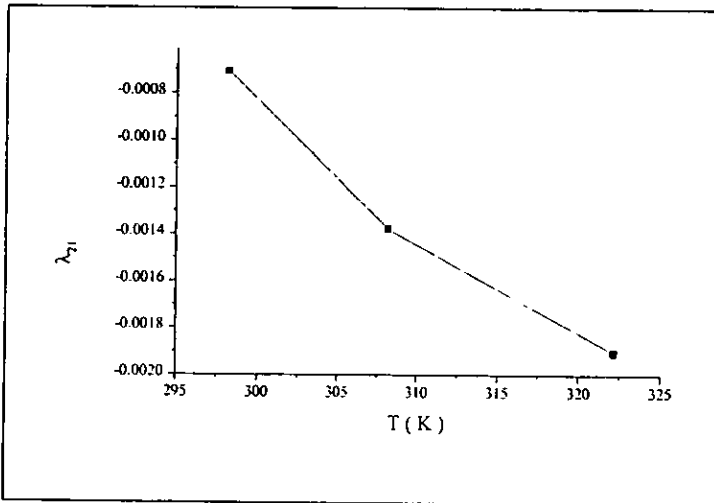
Acetato de metilo-Cloroformo, Wong-Sandler-Wilson



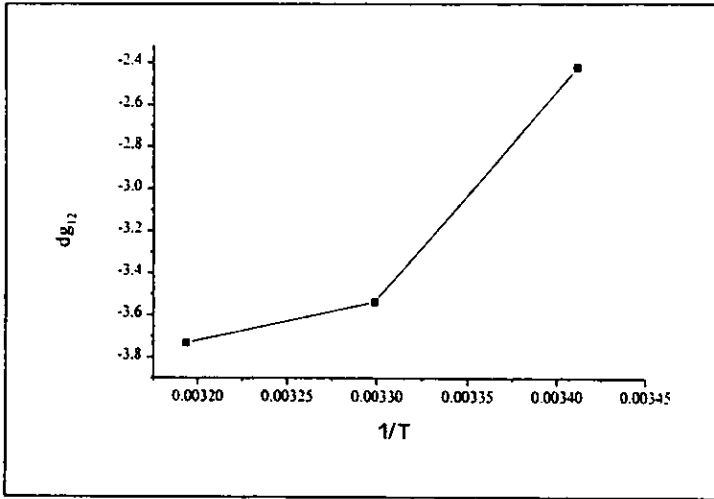
Metanol-Cloroformo, Wong-Sandler-Wilson



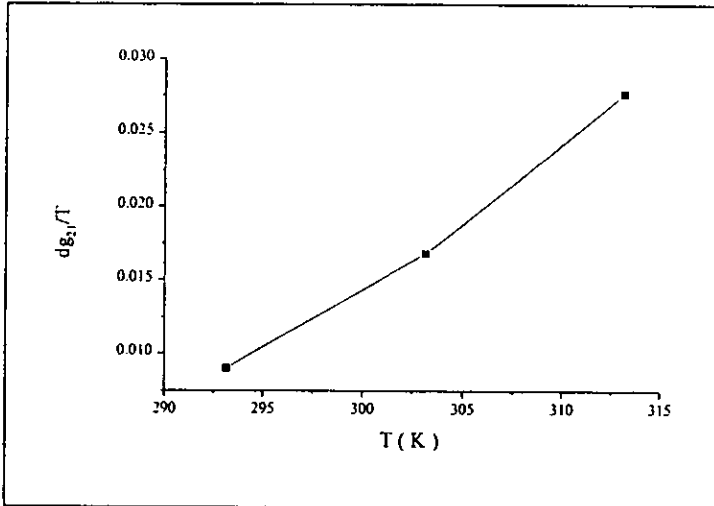
Metanol-Cloroformo, Wong-Sandler-Wilson



Metanol-Cloroformo, Wong-Sandler-Wilson

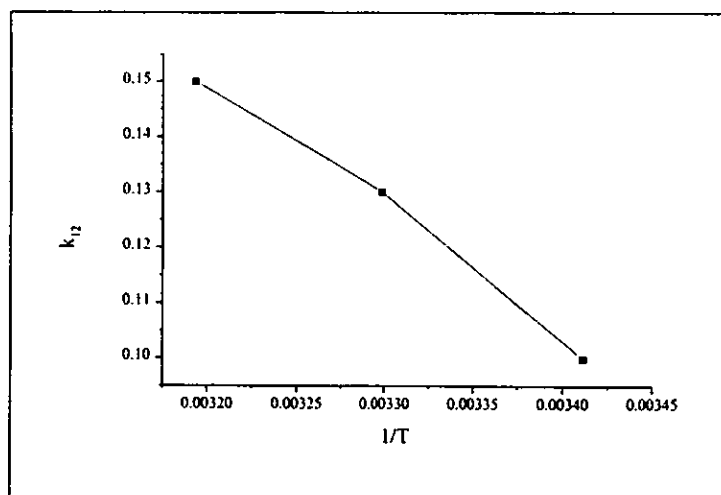


Acetona-Acetato de metilo, Wong-Sandler-NRTL

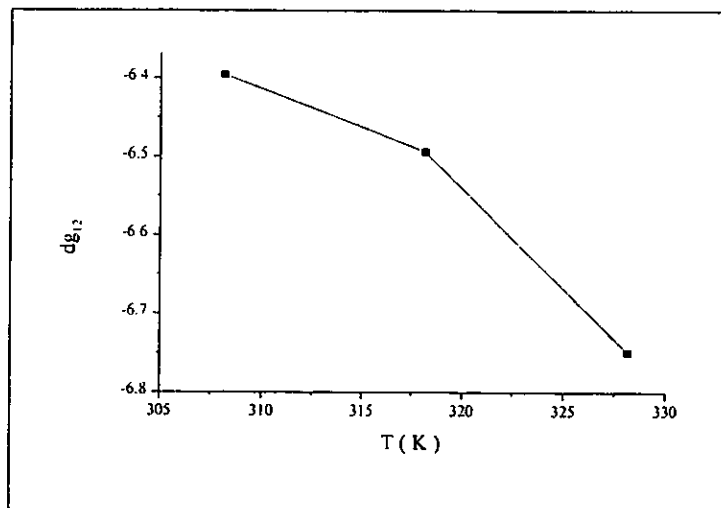


Acetona-Acetato de metilo, Wong-Sandler-NRTL

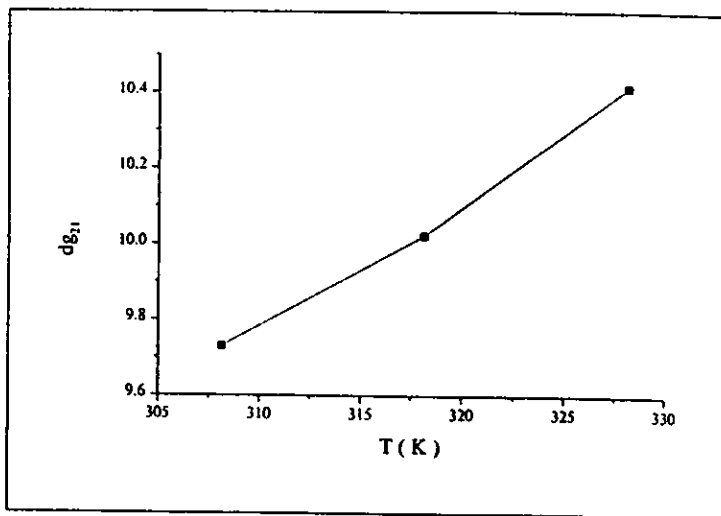




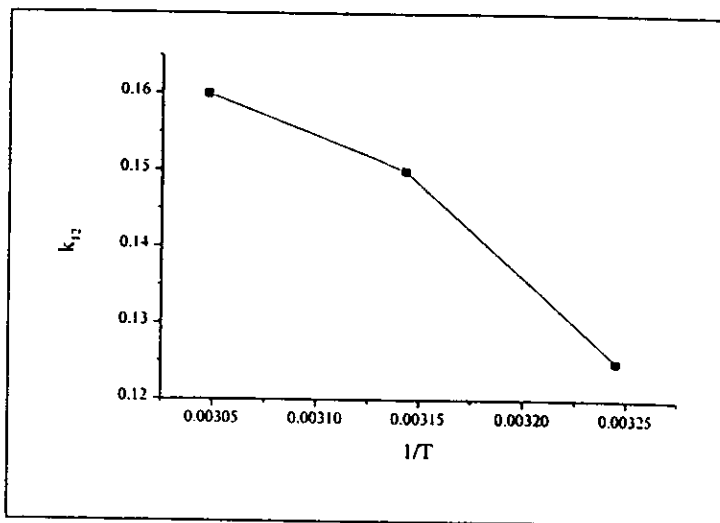
Acetona-Acetato de metilo, Wong-Sandler-NRTL



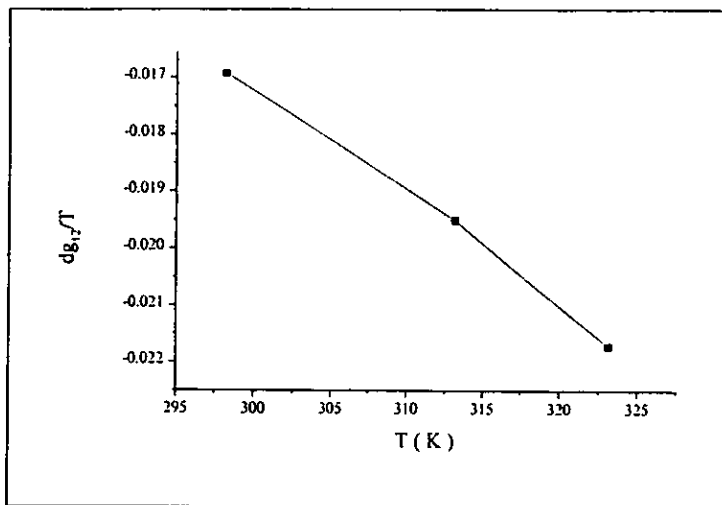
Acetona-Cloroformo, Wong-Sandler-NRTL



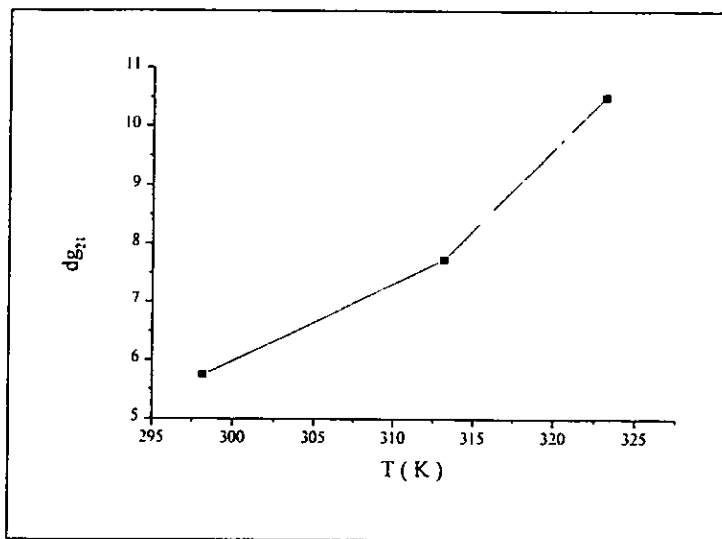
Acetona-Cloroformo, Wong-Sandler-NRTL



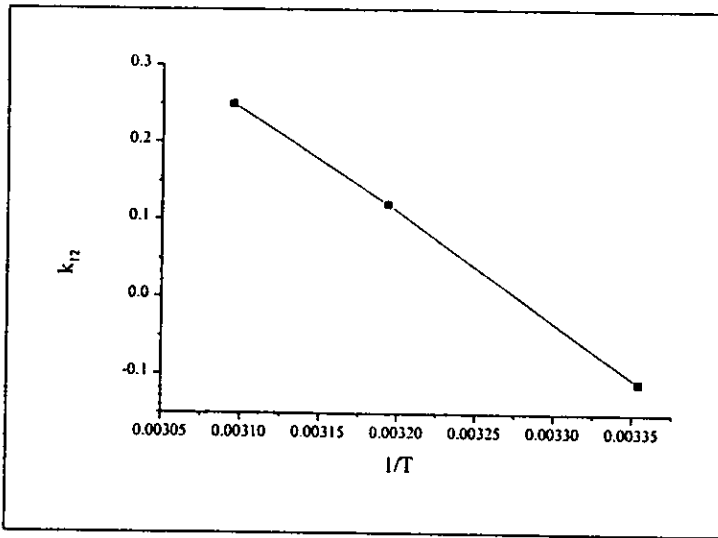
Acetona-Cloroformo, Wong-Sandler-NRTL



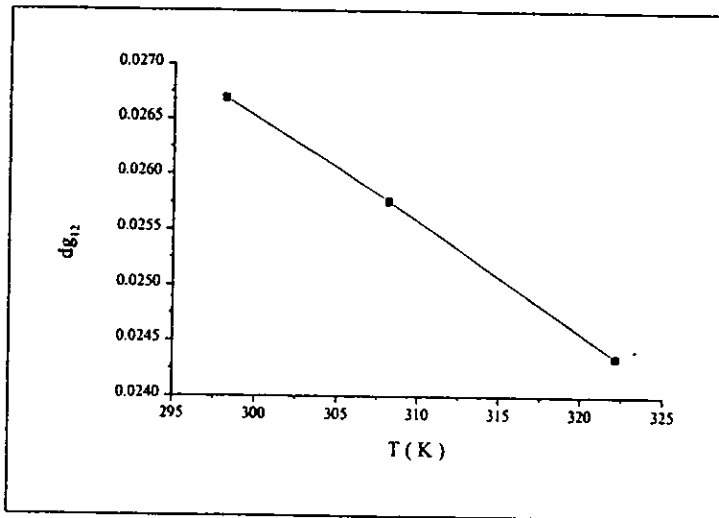
Acetato de metilo-Cloroformo, Wong-Sandler-NRTL



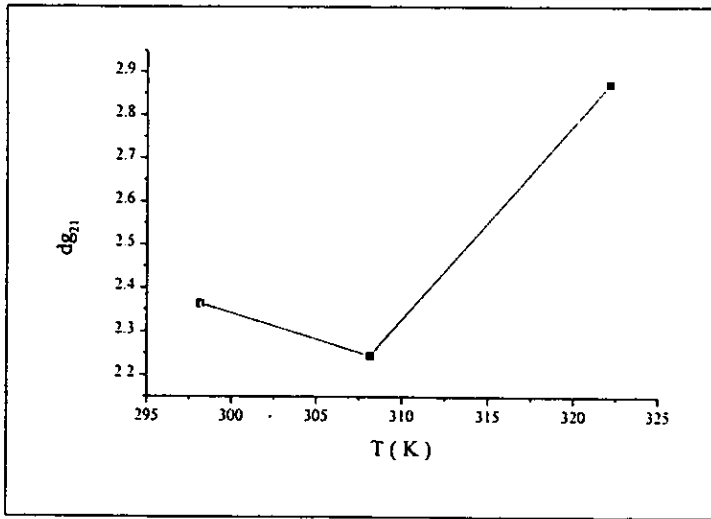
Acetato de metilo-Cloroformo, Wong-Sandler-NRTL



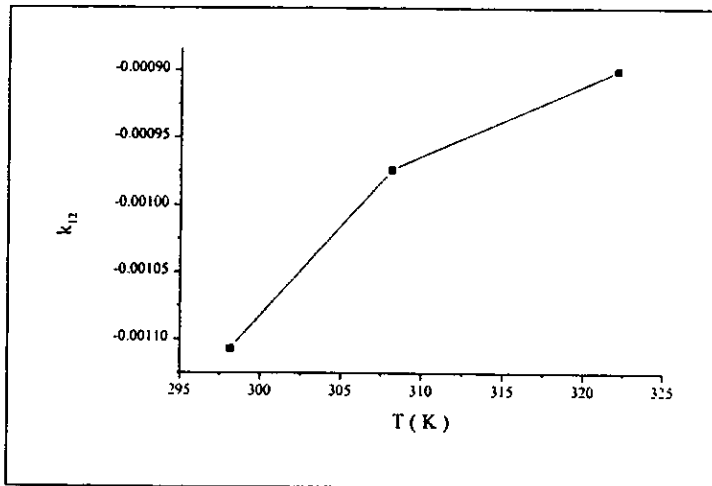
Acetato de metilo-Cloroformo, Wong-Sandler-NRTL



Metanol-Cloroformo, Wong-Sandler-NRTL



Metanol-Cloroformo, Wong-Sandler-NRTL



Metanol-Cloroformo, Wong-Sandler-NRTL