

80
Lej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

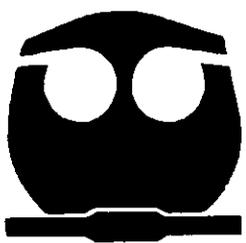
FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

ANALISIS DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR EN
SISTEMAS ALCANO-ALCOHOL

TESIS MANCOMUNADA
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
ELIAS MANUEL , PRIETO LOPEZ
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JUAN CARLOS ROMERO OROZCO



MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

276220

1999



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	DR. REYNALDO SANDOVAL GONZÁLEZ.
VOCAL	I.Q. ROBERTO GALICIA GARCÍA.
SECRETARIO	M.EN.C. JOSÉ JORGE NUÑEZ ALBA.
1ER SUPLENTE	I.Q. VERÓNICA CERRILLA SOSA.
2DO SUPLENTE	M.EN.C. JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

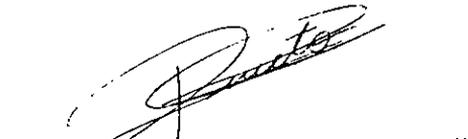
FACULTAD DE QUÍMICA CONJUNTO "E".

ASESOR DEL TEMA:



DR. REYNALDO SANDOVAL GONZÁLEZ

SUSTENTANTES:



ELÍAS MANUEL PRIETO LÓPEZ



JUAN CARLOS ROMERO OROZCO

AGRADECIMIENTOS

A DIOS...

Por haberme dado la luz, la salud, el conocimiento, la sabiduría y otorgado la unidad familiar en los buenos y malos momentos, durante el transcurso de mi vida.

A LA UNIVERSIDAD...

Por haberme formado cultural y profesionalmente, en la mejor *Facultad de Química de América latina*.

A MIS AMIGOS...

Juan Carlos, Álvaro, Mirian, Edgar, Katia y Alejandro que estuvieron cuando yo los necesite y que me brindaron su amistad y comprensión en los buenos y los malos momentos que pasamos en la universidad. A *Jesús Eduardo y armando Leines* por ser siempre mis amigos. Enumerar a todas las personas y amigos que me prestaron su ayuda exigiría de docenas de páginas y no quiero correr el riesgo de desairar a ninguna de ellas con una omisión involuntaria. Mi mayor agradecimiento a todos.

AL DR. REYNALDO S. G....

Por su valiosa ayuda, su dedicación, su orientación y el valioso tiempo otorgado en la elaboración de esta tesis.

AL M.C. VICTOR UGALDE SALDIVAR...

Por su valiosa ayuda al permitimos utilizar el equipo de computo de la *Facultad de Química*.

ELIAS M. AMELI PRINETO LÓPEZ

DEDICATORIAS

A mi Madre ***Paula López Vizcaino*** que me otorgo la vida, que me presto toda su atención, todo su cariño y apoyo, la que me enseñó a tener fe en Dios, durante mi niñez y mi juventud y con la que puedo confiar en cualquier momento.

A mi Padre ***Pedro Prieto Vargas***, que me otorgo la vida, toda su atención, todo su cariño y apoyo, que me enseñó a distinguir entre el bien y el mal, con su inquebrantable ejemplo. Además de enseñarme a ser fuerte y tenaz para afrontar todos los obstáculos que me presente la vida futura, Aparte de que yo puedo confiar en él, en cualquier momento.

A mi Hermana ***Adriana Prieto López*** que me otorgo todo su apoyo, cariño y comprensión, en los buenos y en los malos momentos que pasamos en la niñez y la juventud y la que siempre creyó en mí.

A mi Primo ***Fernando Prieto Jurado*** que me otorgo apoyo y que siempre tuvo confianza en mí.

A mi Tío ***Manuel Prieto Vargas*** que me otorgo todo su apoyo y orientación cuando yo lo necesite.

ELÍAS MANUEL PRIETO LÓPEZ

AGRADECIMIENTOS

A DIOS...

Por otorgarme los dos tesoros más preciados en mi vida, *salud y mi familia*, sin los cuales yo no hubiera podido concluir mis estudios.

A LA U.N.A.M...

Por haberme permitido el acceso a la mejor escuela de química en mi país.

AI DR. REYNALDO S. G....

Por su ayuda, dedicación y entusiasmo para concluir esta obra tan importante para mi.

A MIS AMIGOS...

Por haberme otorgado algo tan importante para mi, su amistad sincera, desinteresada y su apoyo en los momentos más difíciles durante mi carrera profesional.

JULIAN CARLOS ROMERO OKOZCO

DEDICATORIAS

A mis Padres *Salvador y María de Jesús* Por haberme dado todo su amor, confianza y principalmente por haberme dado la vida.

A mis hermanos *Alejandro, Magdalena, Salvador, Miguel y Sandy.*
De quienes siempre he recibido cariño comprensión y buenos ejemplos.

JUAN CARLOS ROMERO OROZCO

*“SEÑOR TÚ ERES EL CAMINO, LA
VERDAD Y LA VIDA. SI TÚ
ESTAS CONMIGO QUIÉN
CONTRA MI”.*

“CARLOS JULIAN”

*“ESFORZAOS EN HACER SUBIR EL
DIOS QUE ESTÁ EN TÍ, HACIA
LO DIVINO QUE ESTÁ EN
TODO”.*

“PELOJMO”

ÍNDICE

Introducción		3
Capítulo 1.	Fundamentos del equilibrio líquido-vapor	4
	Naturaleza del equilibrio.	
	Termodinámica del equilibrio <i>líquido-vapor</i> .	
	Equilibrio en sistemas cerrados.	
	Equilibrio en sistemas heterogéneos.	
	Comportamiento de las fases para sistemas <i>líquido-vapor</i> .	
	Comportamiento ideal.	
	Propiedades parciales.	
	Fugacidad y coeficiente de fugacidad.	
	Fugacidad y coeficiente de fugacidad para componentes <i>i</i> en solución.	
	Energía de <i>Gibbs</i> en exceso.	
	Coefficientes de actividad a partir de datos <i>EVL</i> .	
	Punto azeotrópico, Punto de burbuja y Punto de rocío.	
	Punto azeotrópico.	
	Punto de rocío y Punto de burbuja.	
	Presión de vapor.	
	Cálculo del Punto de rocío y Punto de burbuja.	
Capítulo 2.	Ecuaciones cúbicas de estado	38
	Relaciones Fundamentales.	
	Importancia de las ecuaciones de estado.	
	Ecuaciones multiparamétricas.	
	Ecuaciones cúbicas.	
	Ecuación de <i>Redlich-Kwong</i> .	
	Ecuación de <i>Soave</i> .	
	Ecuación de <i>Peng-Robinson</i> .	
	Ecuación de <i>Mathias</i> .	
	Ecuación de <i>Stryjek-Vera</i> .	
Capítulo 3.	Método de Sandoval-Vera	55
	Reglas de Mezclado.	
	Regla de <i>Stryjek-Vera (A)</i> .	
	Regla de <i>Stryjek-Vera (B)</i> .	
	Regla de <i>Adachi-Sugie</i> .	
	Regla de <i>Berthelot</i> .	
	Regla de <i>Berthelot modificada</i> .	
	Regla de <i>Huno y Vidal</i> .	
	Regla de <i>Panagiotopoulos-Reid</i> .	
	Regla de <i>R. Sandoval, G. Wilczek-Vera y J. H. Vera</i> .	

Capítulo 4.	Método de Wilson.....	72
	Coeficiente de actividad a partir de las funciones en exceso para mezclas binarias.	
	Estados de Referencia.	
	Solución ideal y Propiedades de exceso.	
	Relación entre el coeficiente de actividad y G^E .	
	Modelo de Energía libre de <i>Gibbs</i> de exceso.	
	Ventajas de la ecuación de <i>Wilson</i> .	
	Significado de los parámetros.	
	Limitaciones de la ecuación de <i>Wilson</i> .	
	Coeficientes de actividad y la convención no-simétrica.	
	Estimación de los parámetros de <i>Wilson</i> .	
Capítulo 5.	Método de NRTL.....	91
	Ecuación de <i>Renon y Prausnitz (NRTL, 1968)</i> .	
Capítulo 6.	Método de UNIQUAC.....	100
	UNIQUAC (<i>UN</i> iversal <i>QU</i> asi <i>C</i> hemical (<i>Abrams y Prausnitz, 1975; Prausnitz, 1978</i>).	
Capítulo 7.	Resultados y análisis de resultados.....	113
	Análisis.	
	Tablas.	
Capítulo 8.	Conclusiones y Recomendaciones.....	127
Apéndice.....		131
Referencias Bibliográficas.....		144

INTRODUCCIÓN

Los balances de masa y energía, así como las relaciones de equilibrio de fases, forman la base de todos los cálculos de diseño en equipos de destilación, absorción y extracción. Mientras que los balances de masa y energía se pueden establecer sin mucha dificultad, el ingeniero de proceso se encuentra con el obstáculo de elegir entre una gran variedad de modelos para describir el equilibrio de fases, principalmente cuando trabaja con sistemas fuertemente no ideales como los que contienen un alcano y un alcohol, en las distintas etapas del proceso. En años recientes, se han desarrollado muchos modelos nuevos y prometedores, desde un punto de vista práctico. Estos modelos están contribuyendo a mejorar la descripción del equilibrio *líquido-vapor* en sistemas binarios y multicomponentes.

El propósito de este trabajo es comparar la regla de mezclado de *Sandoval-Vera*, la cual es una regla de tres parámetros, con los modelos de coeficientes de actividad (*Wilson*, *NRTL* y *UNIQUAC*), para sistemas altamente no ideales como los que presentan un alcano y un alcohol.

En el capítulo uno se presenta, una recopilación de los fundamentos termodinámicos necesarios para comprender el equilibrio de fases. En el capítulo dos se presentan las ecuaciones cúbicas de estado más importantes en la actualidad. En el capítulo tres se muestran las reglas de mezclado más estudiadas recientemente y se destaca una en particular que es la propuesta por *Sandoval y Vera en 1989*, y en la cual se sustentará principalmente este trabajo. En los capítulos cuatro, cinco y seis, se muestran los principales modelos de coeficientes de actividad, mencionados ya con anterioridad. En el capítulo siete se presentan tablas comparativas de *dieciocho* sistemas ternarios y *sesenta y dos* sistemas binarios y algunas gráficas representativas para los modelos de *Sandoval-Vera*, *Wilson* y *NRTL*. En este mismo capítulo se presenta también un análisis detallado de los resultados presentados en las tablas y gráficas antes mencionadas. En el capítulo ocho y último se presentan las conclusiones y recomendaciones pertinentes, así como también establecemos que los modelos de reglas de mezclado, en este caso el de *Sandoval-Vera*, puede competir satisfactoriamente con los mejores modelos de coeficientes de actividad como son los de *Wilson*, *NRTL* y *UNIQUAC* y en algunos casos puede hasta superarlos como se observa en los sistemas binarios que presentan un alcano lineal con una cadena de carbonos superior a diez y un alcohol primario como el *1-Propanol*.

CAPÍTULO PRIMERO

“FUNDAMENTOS DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR.”

Algunos procesos industriales importantes como destilación, absorción y extracción, trabajan con dos fases en contacto. Cuando las fases no están en equilibrio, existe transferencia de masa entre ellas, la rapidez de transferencia de cada componente es función de la desviación que presenta el sistema respecto al equilibrio y su tratamiento cuantitativo necesita el conocimiento de los estados de equilibrio (*T, P y composición*) del sistema.

En la mayor parte de los procesos industriales las fases que coexisten son *vapor y líquido*, aunque también se encuentran sistemas, *líquido / líquido, vapor / sólido y líquido / sólido*. En este capítulo se presenta un resumen de los principales conceptos relacionados con el equilibrio *líquido-vapor*.

LA NATURALEZA DEL EQUILIBRIO

El equilibrio es una condición estática en la que no ocurren cambios en las propiedades macroscópicas de un sistema con el tiempo; esto implica un balance de todos los potenciales que podrían causar un cambio. En la ingeniería aplicada, esta hipótesis de equilibrio se justifica cuando permite obtener resultados de precisión aceptable, por ejemplo, es común suponer el equilibrio entre las fases *líquido y vapor* en el hervidor de una columna de destilación, lo cual para una rapidez de vaporización finita, es una aproximación que no introduce un error significativo en los cálculos de Ingeniería.

Si un sistema que está completamente aislado contiene cantidades fijas de compuestos químicos y consiste en las fases, líquido y vapor en contacto íntimo, con el tiempo no va a presentar ninguna tendencia al cambio. La temperatura, la presión y la composición de las fases alcanzan sus valores finales, que en adelante permanecerán constantes: el sistema está en equilibrio. Sin embargo, a nivel microscópico, las condiciones no son estáticas; las moléculas que se encuentran en una fase en un momento dado no son las mismas en esa fase un instante después. Moléculas cercanas a la interfase, con velocidades suficientemente altas, vencen las fuerzas superficiales y pasan a la otra fase; no obstante, el flujo promedio de las moléculas es el mismo en ambas direcciones y no hay una transferencia de materia neta entre las fases.

TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Consideremos un sistema multicomponente llevado a una situación energética en la cual espontáneamente se forman dos fases, una líquida y otra vapor, como se muestra en la *figura 1*:

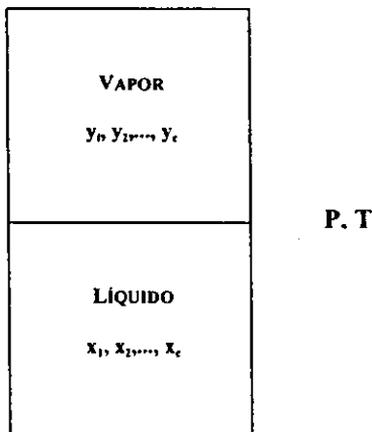


Figura 1.

Donde P y T son la presión total y la temperatura a las que se encuentra el sistema, x_1, x_2, \dots, x_c son las fracciones molares en la fase líquida y y_1, y_2, \dots, y_c las fracciones molares en la fase vapor.

En estas condiciones la regla de las fases establece que existen tantos grados de libertad como componentes tiene el sistema. Si denotamos por C al número de componentes, lo anterior implica que podemos determinar en forma independiente o arbitraria C variables intensivas.

Al fijar la composición de la fase líquida, $(C-1)$ fracciones mol y la temperatura del sistema T , el problema consiste en encontrar la composición de la fase vapor y la presión del sistema. Esto último constituye lo que se denomina el problema fundamental del equilibrio de fases.

Existen dos enfoques extremos que permiten abordar el problema. Uno de ellos consiste en determinar experimentalmente todas las propiedades en el equilibrio. Sin embargo, dado el número de determinaciones que se requieren en sistemas ternarios y superiores, el enfoque experimental resulta totalmente impráctico en tiempo y costo. En la actualidad existen datos de equilibrio *líquido-vapor* para pocos sistemas multicomponentes, y su principal utilidad es validar la confiabilidad de los modelos *teórico-empíricos* empleados en los procesos de predicción.

El segundo enfoque consiste en combinar los principios de la termodinámica clásica con el desarrollo de modelos completamente teóricos, basados en el conocimiento de los potenciales de interacción molecular y las características de las moléculas que constituyen la mezcla. Aunque este enfoque resulta sumamente atractivo y prometedor, la falta de un conocimiento apropiado de los potenciales moleculares limita su aplicación a sistemas y condiciones de escaso interés práctico.

En la práctica se usa un enfoque intermedio. Se utiliza el marco de la termodinámica clásica para proponer modelos con características muy diversas. Algunos presentan cierta base teórica a nivel molecular mientras que otros son totalmente empíricos, los más sofisticados contienen normalmente uno o varios parámetros de interacción binaria que se determinan con datos de equilibrio *líquido-vapor* de los sistemas binarios que constituyen la mezcla.

La universalidad de estos modelos *teórico-empíricos* depende de su bondad para correlacionar los datos de sistemas binarios y predecir los sistemas ternarios y superiores a partir de los sistemas binarios que los constituyen.

Lo anterior puede ser descrito en términos de lo que *Prausnitz (1986)* llama el nivel abstracto y el nivel real. En el nivel abstracto buscamos la respuesta a la pregunta: *¿cuáles son las condiciones que caracterizan a un sistema en equilibrio?* La respuesta la encontramos en la termodinámica clásica en términos de conceptos abstractos como el potencial químico o la fugacidad y su validez es de carácter universal.

En el nivel real necesitamos interpretar el resultado abstracto en términos de las propiedades medibles como presión, temperatura y composición. Es en este proceso de interpretación en donde intervienen los modelos *teórico-empíricos* mencionados anteriormente y el resultado de dicho proceso depende de la validez de los modelos.

Como se desprende de lo anterior, los resultados de la termodinámica clásica conforman la base que sustenta el desarrollo y aplicación de los modelos empleados en el cálculo del equilibrio de fases. En función de esta importancia, plantearemos de una manera sintética los antecedentes que nos permiten establecer lo que constituye la ecuación fundamental del equilibrio de fases.

EQUILIBRIO EN SISTEMAS CERRADOS

Desde el punto de vista termodinámico, el sistema más simple es aquel constituido por una sola fase, cuya composición permanece constante y en el que no existe intercambio de masa con sus alrededores, es decir el sistema es homogéneo cerrado.

Antes de pasar al análisis formal del equilibrio en este tipo de sistemas, vamos a tratar de describir lo que se entiende por un estado de equilibrio. De una manera general podemos decir que un sistema se encuentra en estado de equilibrio cuando sus propiedades macroscópicas no cambian con respecto al tiempo.

En este punto es conveniente aclarar que en todo momento nos estaremos refiriendo a sistemas en equilibrio estable. Aquellas situaciones que involucran estados de equilibrio metaestable o inestable no son contempladas en el tratamiento que se plantea.

También cabe aclarar que los sistemas bajo estudio no se consideran efectos tensiles ni la presencia de campos de fuerza como el gravitacional, eléctrico o magnético.

Para caracterizar el equilibrio en términos matemáticos, existen varias expresiones equivalentes que dan lugar a lo que se conoce como los criterios de equilibrio y las ecuaciones fundamentales de la termodinámica.

La primera de estas expresiones puede ser obtenida combinando la primera y la segunda leyes de la termodinámica:

$$dU = \delta q - \delta W \quad (1.1)$$

$$\delta Q \leq TdS \quad (1.2)$$

$$dU \leq TdS - PdV \quad (1.3)$$

A entropía y volumen constantes tendremos:

$$(dU)_{T,V} \leq 0 \quad (1.4)$$

Esto implica que un sistema cerrado, en el que se mantienen la entropía y el volumen constantes, la energía interna tiende hacia un mínimo en un proceso espontáneo y se mantiene constante en un proceso reversible.

De esta manera queda establecido que para un sistema cerrado en equilibrio, no hay cambio en el valor de la energía interna y que este valor es el mínimo posible, dados los valores del volumen y la entropía.

Este criterio es sumamente útil desde el punto de vista conceptual, sin embargo su utilización directa reviste cierta dificultad dada la naturaleza de las variables involucradas. Resulta difícil encontrar situaciones en las que se lleva a cabo un cambio de estado manteniendo constante la entropía y el volumen del sistema.

Existen tres expresiones equivalentes a la anterior, que se pueden obtener a partir de la definición de nuevas funciones de energía, denominadas *entalpía*, *energía de Helmholtz* y *energía de Gibbs* y que conducen a criterios de carácter más práctico.

Para la *entalpía* tenemos:

$$H = U + PV \quad (1.5)$$

$$dH \leq TdS + VdP \quad (1.6)$$

$$(dH)_{S,P} \leq 0 \quad (1.7)$$

Para la energía libre de *Helmholtz*:

$$A = U - TS \quad (1.8)$$

$$dA \leq -SdT - PdV \quad (1.9)$$

$$(dA)_{T,V} \leq 0 \quad (1.10)$$

Finalmente para la energía libre de *Gibbs*:

$$G = H - TS \quad (1.11)$$

$$dG \leq -SdT + VdP \quad (1.12)$$

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (1.13)$$

En un sistema cerrado que sufre cambios en sus propiedades de manera reversible, se pueden aplicar los criterios anteriores, siendo válido en este caso el signo de igualdad. De este modo se obtienen las cuatro ecuaciones fundamentales de la termodinámica, que se presentan a continuación:

$$dU = TdS - PdV \quad (1.14)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (1.15)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (1.16)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.17)$$

Como fue establecido al inicio de este tema, las expresiones anteriores son válidas para sistemas homogéneos cerrados, y nuestro interés está centrado en situaciones que se caracterizan por la presencia de dos o más fases que intercambian masa hasta que se alcanza el estado de equilibrio. En el siguiente tema analizaremos las expresiones para este tipo de sistemas, denominados heterogéneos.

EQUILIBRIO EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS

La extensión de las ecuaciones fundamentales a sistemas abiertos puede hacerse al considerar que la energía interna para estos sistemas es función del número de moles de cada componente n_1, n_2, \dots, n_c ; además de la entropía y del volumen. En términos matemáticos:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_c) \quad (1.18)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{S, V, n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{S, V, n} dn_1 + \Lambda \quad (1.19)$$

Si se comparan las dos primeras derivadas con sus similares en la ecuación (1.14), y se define μ_i como el potencial químico del componente i , tenemos:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n} \quad (1.20)$$

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (1.21)$$

De una manera similar podemos desarrollar las expresiones en términos de H , A y G .

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (1.22)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (1.23)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (1.24)$$

Estas cuatro ecuaciones constituyen el conjunto de ecuaciones fundamentales para el caso de sistemas heterogéneos cerrados y son de gran utilidad en el tratamiento del equilibrio de fases.

El equilibrio de fases puede ser descrito al considerar que el sistema es cerrado y está formado por dos ó más subsistemas abiertos, es decir, constituye un sistema heterogéneo cerrado.

Aún cuando los criterios de equilibrio desarrollados previamente para sistemas cerrados son de gran utilidad, ellos se encuentran expresados en términos de propiedades extensivas y para sistemas heterogéneos es más conveniente expresarlos en términos de propiedades intensivas.

Con el objeto de establecer estos criterios, consideremos un sistema formado por una fase líquida (L) y otra vapor (V) en las que se distribuyen dos componentes de distinta volatilidad.

Para el sistema global en el equilibrio tenemos:

$$(dU)_{S, V} = 0 \quad (1.25)$$

Como la energía interna es una variable extensiva, la energía total para el sistema compuesto está dada por la suma de la energía asociada a cada fase.

$$dU = dU^L + dU^V \quad (1.26)$$

Las fases son consideradas subsistemas abiertos, por lo que haciendo uso de la ecuación (1.21) tenemos:

$$dU^L = T^L dS^L - P^L dV^L + \mu_1^L dn_1^L + \mu_2^L dn_2^L \quad (1.27)$$

$$dU^V = T^V dS^V - P^V dV^V + \mu_1^V dn_1^V + \mu_2^V dn_2^V \quad (1.28)$$

Aplicando las restricciones de *volumen*, *entropía* y *número de moles* constantes:

$$dS = dS^L + dS^V = 0 \quad (1.29)$$

$$dV = dV^L + dV^V = 0 \quad (1.30)$$

$$dn_1 = dn_1^L + dn_1^V = 0 \quad (1.31)$$

$$dn_2 = dn_2^L + dn_2^V = 0 \quad (1.32)$$

Reagrupando términos y substituyendo en la ecuación (1.26):

$$dU = (T^V - T^L)dS^V - (P^V - P^L)dV^V + (\mu_1^V - \mu_1^L)dn_1^V + (\mu_2^V - \mu_2^L)dn_2^V \quad (1.28)$$

De esta ecuación podemos ver claramente que las condiciones necesarias para que $dU = 0$ son:

$$T^V - T^L = 0 \quad (1.34)$$

$$P^V - P^L = 0 \quad (1.35)$$

$$\mu_1^V - \mu_1^L = 0 \quad (1.36)$$

$$\mu_2^V - \mu_2^L = 0 \quad (1.37)$$

Este resultado puede ser generalizado para sistemas multicomponentes:

$$T^V = T^L \quad (1.38)$$

$$P^V = P^L \quad (1.39)$$

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad (1.40)$$

Las ecuaciones (1.38) y (1.40) son las ecuaciones básicas del equilibrio de fases y el punto de partida para las aplicaciones en este campo.

COMPORTAMIENTO DE LAS FASES PARA SISTEMAS LÍQUIDO-VAPOR

El equilibrio *vapor / líquido* (ELV) se refiere a sistemas donde una sola fase líquida está en equilibrio con su vapor. En este trabajo, el estudio se va a enfocar principalmente a sistemas constituidos por dos compuestos químicos, puesto que los sistemas de mayor complejidad no pueden representarse gráficamente de forma adecuada.

Cuando $N = 2$, la regla de fases queda $F = 4 - \pi$. Como debe existir al menos una fase ($\pi = 1$), el número máximo de variables de la regla de fases que debe especificarse para fijar el estado intensivo del sistema es tres: a saber P , T y una fracción molar (o de masa). Todos los estados de equilibrio del sistema pueden, por tanto, representarse en un espacio tridimensional de composición $P - T$. Dentro de este espacio, los estados de dos fases que coexisten en el equilibrio ($F = 4 - 2 = 2$) definen superficies.

La figura 2. Muestra un diagrama esquemático tridimensional de esas superficies para EV_L .

Esta figura muestra esquemáticamente las superficies de composición $P-T$ que representan estados de equilibrio de vapor saturado y de líquido saturado para sistemas binarios. La superficie inferior, PT_y , representa los estados de vapor saturado. La superficie superior, PT_x , representa los estados de líquido saturado. Estas superficies se intersectan a lo largo de las líneas $UBHC$, y KAC_z , que representan las curvas de presión vapor en función de T para los componentes puros 1 y 2. Además, las superficies superior e inferior forman una superficie continua redondeada en la cima del diagrama entre C_1 y C_2 , que son los puntos críticos de los compuestos puros 1 y 2; los puntos críticos de las diversas mezclas de 1 y 2 se localizan a lo largo de esa línea redondeada entre las superficies C_1 y C_2 . Este lugar crítico se define con los puntos donde las fases líquida y vapor en equilibrio se vuelven idénticas.

La región situada por arriba de la superficie superior de la figura 2, corresponde a la región de líquido subenfriado, en tanto que la región que está por debajo de la superficie inferior es la región de vapor sobrecalentado. El espacio interior entre estas dos superficies es la región de coexistencia de las fases líquida y vapor. Si se comienza con un líquido en F y se reduce la presión a temperatura y composición constantes a lo largo de la línea vertical FG , la primera burbuja de vapor aparece en el punto L , que se encuentra en la superficie superior; por tanto, L es un punto de burbuja y la superficie superior es la superficie de los puntos de burbuja. El estado de equilibrio de la burbuja de vapor con el líquido en L , debe representarse con un punto en la superficie inferior a la temperatura y presión de L , el cual aparece indicado por la letra V . La línea VL constituye un ejemplo de las líneas de unión, que relacionan los puntos y representan así fases en equilibrio.

Como la presión se sigue reduciendo a lo largo de la línea FG , cada vez más líquido se vaporiza, hasta que el proceso se completa en W . De esta forma, W se encuentra en la superficie inferior y representa un estado de vapor saturado con una composición igual a la de la mezcla. Como W es el punto donde desaparece la última gota de líquido (rocío), es un punto de rocío y la superficie inferior es una superficie de puntos de rocío. Reducciones posteriores de la presión sólo conducen al interior de la región de vapor sobrecalentado.

Dada la complejidad de la *figura 2*, los detalles característicos de un *EVL* binario se representan usualmente por medio de gráficas bidimensionales que despliegan lo que se observa en varios planos que cortan al diagrama tridimensional. Los tres planos principales, cada uno perpendicular a uno de los ejes coordenados, se muestran en la *figura 2*. Así pues, un plano vertical perpendicular al eje de la temperatura se delimita como *ALBDEA*. Las líneas de este plano representan diagramas de fases *Pxy* a *T* constante. Si se proyectan las líneas de varios de estos planos en un solo plano paralelo, se obtiene un diagrama, el cual muestra gráficas *Pxy* a tres temperaturas diferentes; la Temperatura *Ta* se representa en la sección *ALBDEA* de la *figura 2*. Las líneas horizontales son líneas de unión que determinan la composición de las fases en equilibrio. La temperatura *Tb* está entre las dos temperaturas críticas de los componentes puros, identificadas como *C₁* y *C₂* en la *figura 2*; la temperatura *Td* es superior a ambas temperaturas críticas. Por consiguiente, las curvas de estas dos temperaturas no se extienden por doquier en el diagrama; sin embargo, la primera pasa por un punto crítico de la mezcla y la segunda por dos de esos puntos. Esos tres puntos críticos se han representado por *C* y cada uno es un punto tangente donde una línea horizontal toca la curva; esto se debe a que todas las líneas de unión que conectan fases en equilibrio son horizontales y la línea de unión que conecta fases idénticas (*la definición del punto crítico*) debe ser la última línea que corta el diagrama.

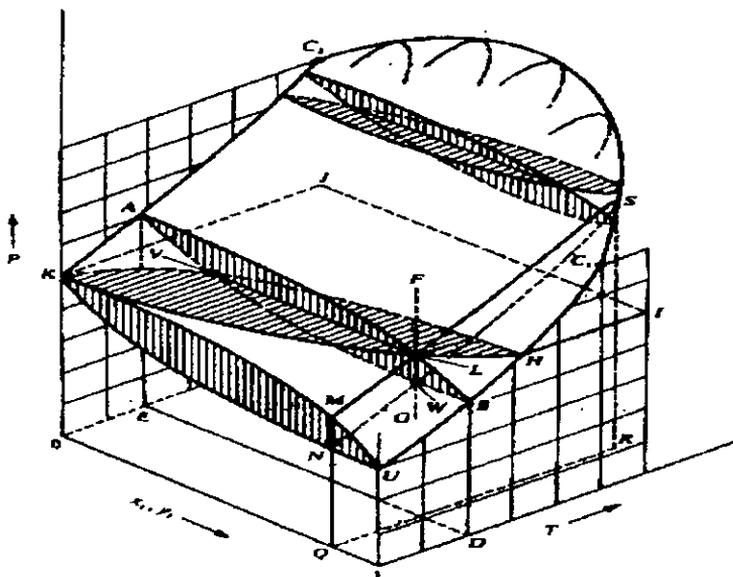


Figura 2: Diagrama PTxy Para equilibrio líquido-vapor.

COMPORTAMIENTO REAL

Las propiedades de las mezclas de los gases ideales y soluciones ideales dependen tan sólo de las propiedades de los componentes constitutivos puros y se calculan a partir de éstas mediante ecuaciones relativamente simples. Aunque esos modelos dan un comportamiento aproximado de ciertas mezclas fluidas, no son adecuados para representar el comportamiento de muchas soluciones de interés para los ingenieros químicos; en general la ley de Raoult no es una relación del equilibrio *líquido / vapor* de acuerdo con la realidad. Sin embargo, estos modelos de comportamiento ideal: gas ideal, solución ideal y ley de Raoult, proporcionan referencias convenientes para comparar el comportamiento de soluciones reales.

Para el tratamiento general del equilibrio *líquido / vapor* se requiere el uso de dos propiedades termodinámicas auxiliares relacionadas con la energía libre de Gibbs, llamadas coeficiente de fugacidad y coeficiente de actividad. Esas propiedades se refieren directamente a las desviaciones del comportamiento ideal y sirven como factores de corrección para transformar la ley de Raoult en una expresión general, válida para el equilibrio *líquido / vapor*. Sus definiciones dependen del desarrollo del concepto de fugacidad, que representa una alternativa del potencial químico como criterio de equilibrio de fases. Este tratamiento requiere primero la introducción de una nueva clase de propiedades termodinámicas conocidas como propiedades parciales, cuya definición matemática las dota con todas las características de las propiedades de los componentes individuales cuando existen en solución.

PROPIEDADES PARCIALES

Una propiedad molar parcial se define en forma semejante para cada propiedad termodinámica extensiva. Si M representa el valor de tal propiedad, la ecuación general que define las propiedades molares parciales se escribe como

$$\bar{M}_i \equiv \left[\frac{\partial (nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (1.41)$$

Donde \bar{M}_i puede representar la energía interna molar parcial, \bar{U}_i , la entalpía molar parcial \bar{H}_i , la entropía molar parcial \bar{S}_i , la energía de Gibbs molar parcial \bar{G}_i , etc.

Comparando la ecuación (1.41) con la (1.42) escrita para la energía de Gibbs, se encuentra que el potencial químico y la energía de Gibbs molar parcial son idénticos es decir, $\mu_i \equiv \bar{G}_i$.

$$\mu_i \equiv \left[\frac{\partial (nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (1.42)$$

La ecuación anterior define el potencial químico como la derivada de nG respecto al número de moles, lo que sugiere que tales derivadas pueden tener un uso particular en la termodinámica de soluciones. Por ejemplo se puede escribir

$$\bar{V}_i \equiv \left[\frac{\partial (nV)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (1.43)$$

Esta ecuación define el volumen molar parcial \bar{V}_i de los componentes i en la solución, el cual corresponde simplemente a la respuesta volumétrica del sistema a la adición de cantidades diferenciales del componente i , a T y P constantes.

La definición de una propiedad molar parcial, ecuación (1.41), permite calcular las propiedades parciales a partir de los datos de las propiedades de la solución. Implícita en esta definición se encuentra una segunda ecuación, igualmente importante, que permite calcular las propiedades de la solución a partir del conocimiento de las propiedades parciales. La derivación de esta segunda ecuación comienza al observar que las propiedades termodinámicas de una fase homogénea son función de la temperatura, presión y número de moles de un compuesto particular contenido en la fase. Para la propiedad termodinámica M , se escribe

$$M = \sum x_i \bar{M}_i \quad (1.44)$$

La ecuación (1.44) implica que las propiedades molares de las soluciones están dadas por la suma de sus partes y que \bar{M}_i es una propiedad molar del componente i como se encuentra en la solución.

En realidad, los componentes de una solución están íntimamente entremezclados y, debido a las interacciones moleculares, no pueden conservar sus propiedades particulares; sin embargo, se les puede asignar valores, de tal forma que las propiedades molares parciales, definidas por la ecuación (1.41), tienen todas las características de las propiedades de los compuestos individuales como existen en la solución.

Las propiedades de la solución, representadas por el símbolo M , pueden expresarse con base en la unidad de masa o en base molar. Las ecuaciones que relacionan las propiedades de la solución son de la misma forma; simplemente se reemplazan las diferentes n , que representan a las moles, por las m , que representan a la masa; entonces se habla de propiedades específicas parciales en lugar de propiedades molares parciales. Para incluir ambos conceptos, en general se denominan simplemente propiedades parciales.

FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD

Para un fluido a composición y temperatura constantes, la ecuación ($dG = VdP - SdT$) se convierte en

$$dG = VdP \quad (T \text{ constante}) \quad (1.45)$$

Un problema inherente al uso de la energía de Gibbs tiene su origen en esta ecuación. La Integración, a temperatura constante, desde el estado del gas a baja presión P^* hasta el de alta presión P , da

$$G^* = G - \int_{P^*}^P V dP \quad (1.46)$$

En el límite, cuando P^* tiende a cero, V se hace infinito, haciendo infinita también a la integral. Por tanto,

$$\lim_{P^* \rightarrow 0} G^* = G - \infty \quad (1.47)$$

Si se tienen valores finitos de G a presiones positivas, entonces la energía de Gibbs tiende hacia un límite incómodo de $-\infty$ cuando P^* tiende a cero.

Sin embargo, se puede definir una propiedad auxiliar que tenga un mejor comportamiento matemático. Un indicio de la naturaleza de tal propiedad se encuentra en la ecuación (1.45) escrita para un gas ideal:

$$dG^* = V^* dP = \frac{RT}{P} dP \quad (T \text{ constante})$$

o

$$dG^* = RT d \ln P \quad (T \text{ constante}) \quad (1.48)$$

Aunque sólo es correcta para un gas ideal, la simplicidad de esta ecuación sugiere escribir otra, con la misma forma exactamente, para un fluido real, la cual define una nueva propiedad f que también tiene dimensiones de presión:

$$dG = RT d \ln f \quad (T \text{ constante}) \quad (1.49)$$

La ecuación (1.49) sirve como una definición parcial de f y recibe el nombre de fugacidad.

Restando la ecuación (1.48) de la (1.49) se obtiene:

$$dG - dG^R = RT d \ln f - RT d \ln P$$

o

$$d(G - G^R) = RT d \ln \frac{f}{P} \quad (T \text{ constante})$$

De acuerdo a la definición de la ecuación ($G^R \equiv G - G^i$), es la energía residual de Gibbs, G^R ; la relación adimensional f/P es una propiedad de mezcla llamada coeficiente de fugacidad, a la que se da el símbolo ϕ . Así,

$$dG^R = RT d \ln \phi \quad (T \text{ constante}) \quad (1.50)$$

donde

$$\phi \equiv \frac{f}{P} \quad (1.51)$$

Integrando la ecuación (1.51) se obtiene la relación general

$$G^R = RT \ln \phi + C(T) \quad (1.52)$$

Donde la constante de integración es función sólo de la temperatura. La definición de fugacidad se completa asentando que la fugacidad de un gas ideal es igual a su presión:

$$f^R = P \quad (1.53)$$

Así, para el caso particular de un gas ideal, $G^R = 0$, $\phi = 1$ y la constante de integración de la ecuación (1.52) se desvanece. Por tanto, $C(T) = 0$ y la ecuación (1.52) se escribe:

$$\frac{G^R}{RT} = \ln \phi \quad (1.54)$$

Esta ecuación general se aplica a una mezcla.

Para el caso particular del componente i puro, la ecuación (1.49) se escribe:

$$dG_i = RT d \ln f_i \quad (T \text{ constante}) \quad (1.55)$$

y la ecuación (1.54) queda en este caso

$$\frac{G_i^R}{RT} = \ln \phi_i \quad (1.56)$$

donde

$$\phi_i = \frac{f_i}{P} \quad (1.57)$$

La identificación del $\ln \phi$ con G^R/RT permite escribir la ecuación

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^P (Z-1) \frac{dP}{P} \quad (T \text{ constante}) \quad (1.58)$$

como

$$\ln \phi = \int_0^P (Z-1) \frac{dP}{P} \quad (T \text{ constante}, x) \quad (1.59)$$

Los coeficientes de fugacidad y por tanto las fugacidades se evalúan por esta ecuación mediante los datos *PVT* o por una ecuación de estado.

La ecuación (1.55), que define la fugacidad de un componente *i* puro, puede integrarse para el cambio de estado que va de un líquido saturado a un vapor saturado, ambos a la temperatura *T* y a la presión de vapor P_i^{sat} :

$$G_i^v - G_i^l = RT \ln \frac{f_i^v}{f_i^l}$$

De acuerdo con la ecuación ($G^a = G^b$). Se dice que, $G_i^v - G_i^l = 0$; por lo tanto:

$$f_i^v = f_i^l = f_i^{sat} \quad (1.60)$$

Donde f_i^{sat} indica tanto el valor para el líquido saturado como para el vapor saturado. El coeficiente de fugacidad correspondiente es

$$\phi_i^{sat} = \frac{f_i^{sat}}{P_i^{sat}} \quad (1.61)$$

por tanto

$$\phi_i^v = \phi_i^l = \phi_i^{sat} \quad (1.62)$$

Como las fases en coexistencia, líquido saturado y vapor saturado, están en equilibrio, la igualdad de las fugacidades, expresada por las ecuaciones (1.60) y (1.62), es un criterio del equilibrio *líquido / vapor* para componentes puros.

Dada la igualdad de las fugacidades del líquido y del vapor saturados, el cálculo de la fugacidad para el componente i como líquido comprimido se realiza en dos pasos. Primero se calcula el coeficiente de fugacidad del vapor saturado $\phi_i^v = \phi_i^{sat}$ mediante una forma integrada de la ecuación (1.59), evaluada a $P = P_i^{sat}$. Entonces, por las ecuaciones, (1.60) y (1.61):

$$f_i^l = f_i^{sat} = \phi_i^{sat} P_i^{sat}$$

El segundo paso es la evaluación del cambio en la fugacidad del líquido debido a un aumento en la presión por arriba de P_i^{sat} . La ecuación requerida se obtiene directamente de la ecuación (1.55):

$$dG_i = RT d \ln f_i \quad (T \text{ constante})$$

Junto con la ecuación (1.45) escrita para el componente i puro:

$$dG_i = V_i dP \quad (T \text{ constante}, x)$$

por lo tanto

$$d \ln f_i = \frac{V_i}{RT} dP \quad (T \text{ constante}) \quad (1.63)$$

La integración desde el estado de líquido saturado al de líquido comprimido da:

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{sat}} = \frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_i dP$$

Como V_i , el volumen molar de la fase líquida, es una función muy débil de P a temperaturas muy por abajo de T_c , con frecuencia se obtiene una excelente aproximación cuando la evaluación de la integral se basa en la consideración de que V_i , es constante e igual al valor para el líquido saturado, V_i^l :

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{sat}} = \frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT}$$

Sustituyendo $f_i^{sat} = \phi_i^{sat} P_i^{sat}$ y resolviendo para f_i , se obtiene

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \quad (1.64)$$

El exponencial se conoce como el factor de *Poynting*.

FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD PARA COMPONENTES i EN SOLUCIÓN

Recuérdese que el potencial químico μ_i es idéntico a la energía molar parcial de Gibbs para los componentes en solución: por tanto, la ecuación ($\mu_i^g = G_i^g + RT \ln y_i$) para un gas ideal se escribe:

$$\bar{G}_i^g = G_i^g + RT \ln y_i$$

Diferenciando a temperatura constante resulta

$$d\bar{G}_i^g = G_i^g + RT d \ln y_i \quad (T \text{ constante})$$

La cual, al combinarla con la ecuación (1.48), se transforma en

$$d\bar{G}_i^g = RT d \ln y_i P \quad (T \text{ constante}) \quad (1.65)$$

Para el componente i en una solución real, se procede por analogía con la ecuación (1.50) y se escribe la ecuación de definición:

$$d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (T \text{ constante}) \quad (1.66)$$

Donde f_i es la fugacidad del componente i en solución. Sin embargo, ésta no es una propiedad parcial, por lo que se le identifica con un circunflejo en lugar de la barra.

Una aplicación inmediata de esta definición muestra su utilidad potencial. Se encontró que el potencial químico proporciona un criterio para el equilibrio entre fases de acuerdo a la ecuación:

$$\mu_i^a = \mu_i^b = \dots = \mu_i^k \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.67)$$

Una alternativa, que es un criterio igualmente general, se obtiene de la ecuación (1.66); como $\mu_i = \bar{G}_i$, esta ecuación puede escribirse:

$$d\mu_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (T \text{ constante})$$

Integrando a temperatura constante se obtiene:

$$\mu_i = RT d \ln \hat{f}_i + \theta_i(T)$$

Donde la constante de integración sólo es función de la temperatura. Puesto que todas las fases en equilibrio están a la misma temperatura, la sustitución de los diferentes μ de la ecuación (1.67) conduce a

$$\hat{f}_i^a = \hat{f}_i^b = \dots = \hat{f}_i^x \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.68)$$

Así, múltiples fases están en equilibrio a la misma T y P cuando la fugacidad de cada componente es uniforme en todo el sistema. Los ingenieros químicos aplican con frecuencia este criterio de equilibrio en la solución de problemas de equilibrio entre fases.

Para el caso específico del equilibrio *líquido / vapor* de multicomponentes, la ecuación (1.68) queda así:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.69)$$

La ecuación (1.60) resulta como un caso particular cuando esta relación se aplica al equilibrio *líquido / vapor* de un componente i puro.

La definición de la energía residual de Gibbs expresada por la ecuación ($G^R \equiv G - G^{Ri}$) rápidamente se combina con la ecuación (1.41), la definición de una propiedad parcial; para dar una ecuación que define la energía residual parcial de Gibbs. Así, multiplicando por n la ecuación ($G^R \equiv G - G^{Ri}$), queda:

$$nG^R = nG - nG^{Ri}$$

Esta ecuación se aplica a n moles de la mezcla. Diferenciando con respecto a n_i , a T , P y n_j constantes, se obtiene

$$\left[\frac{\partial (nG^R)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} = \left[\frac{\partial (nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} - \left[\frac{\partial (nG^{Ri})}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}$$

Al cotejar con la ecuación (1.41) se ve que cada termino tiene la forma de una propiedad molar parcial; por tanto.

$$\bar{G}_i^R = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{Ri} \quad (1.70)$$

Ecuación que define la energía residual parcial de Gibbs. Restando la ecuación (1.65) de la (1.66) se obtiene:

$$d(\bar{G}_i - G_i^{Ri}) = RT d \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (T \text{ constante})$$

Por la ecuación (1.70), $G_i - G_i^{Ri}$ es la energía residual parcial de Gibbs (G_i^R); la relación adimensional $\hat{f}_i / y_i P$ recibe el nombre de coeficiente de fugacidad del componente i en la solución, cuyo símbolo es ϕ_i . Entonces:

$$d\bar{G}_i^R = RT d \ln \hat{\phi}_i \quad (T \text{ constante}) \quad (1.71)$$

donde

$$\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (1.72)$$

La integración de la ecuación (1.71) a temperatura constante conduce a la ecuación general

$$\bar{G}_i^R = RT \ln \hat{\phi}_i + \beta(T)$$

Donde la constante de integración es una función de T. Sin embargo, si esta ecuación se aplica a un componente puro, se reduce a la ecuación (1.56) y $\beta(T) = 0$; por tanto

$$\frac{\bar{G}_i^R}{RT} = \ln \hat{\phi}_i \quad (1.73)$$

Este resultado general es análogo a las ecuaciones (1.54) y (1.56), que relacionan a ϕ con G^R y a ϕ_i con G_i^R . Para un gas ideal, G_i^R es necesariamente igual a cero; por lo que $\phi_i^{Ri} = 1$ y

$$\hat{f}_i^{Ri} = y_i P \quad (1.74)$$

Entonces, la fugacidad de cada componente en una mezcla de gases ideales es igual la presión parcial de cada componente.

Como \bar{G}_i^R/RT es una propiedad parcial respecto a G^R/RT , las ecuaciones (1.73) y (1.74) muestran que $\ln \phi_i$ es una propiedad parcial respecto a $\ln \phi$. Como resultado de las ecuaciones (1.41) y (1.44) se tienen las siguientes relaciones importantes:

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[\frac{\partial (n \ln \phi)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (1.75)$$

y

$$\ln \phi = \sum x_i \ln \hat{\phi}_i \quad (1.76)$$

Además también existen correlaciones generalizadas para el cálculo de coeficientes de fugacidad.

LA ENERGÍA DE GIBBS EN EXCESO

La energía residual de Gibbs y el coeficiente de fugacidad se relacionan directamente con datos *PVT* experimentales mediante las ecuaciones (1.58) y (1.59); cuando estos datos son correlacionados adecuadamente por ecuaciones de estado, las propiedades termodinámicas se determinan ventajosamente a partir de éstas y otras propiedades residuales. A decir verdad, si fuese posible un tratamiento adecuado de todos los fluidos por medio de las ecuaciones de estado, las relaciones de las propiedades termodinámicas que se acaban de presentar serían suficientes; pero las soluciones líquidas con frecuencia se tratan más fácilmente mediante propiedades que miden sus desviaciones, no del comportamiento de gases ideales sino del de soluciones ideales.

Así, el formalismo matemático de las propiedades en exceso es análogo al de las propiedades residuales.

Si M representa el valor molar de una propiedad termodinámica extensiva (*por ejemplo* V , U , H , S , G , etc.), entonces una propiedad en exceso M^E se define como la diferencia entre el valor de la propiedad real y el que tendría si fuese una solución ideal a las mismas temperatura, presión y composición. Así,

$$M^E = M - M^{si} \quad (1.77)$$

Donde el superíndice *si* denota el valor de la solución ideal. Esta definición es análoga a la brindada por la ecuación ($M^R = M - M^{si}$) para las propiedades residuales. Sin embargo, las propiedades en exceso no tienen sentido para componentes puros, en tanto que las propiedades residuales existen tanto para componentes puros como para mezclas.

La única propiedad en exceso de interés inmediato es la energía de Gibbs en exceso,

$$G^E = G - G^u \quad (1.78)$$

Multiplicando esta ecuación por n y diferenciando con respecto a n_i , a T , P y n_j constantes, se obtiene una relación análoga a la ecuación (1.70), la cual se derivó exactamente de la misma manera:

$$\bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_i^u \quad (1.79)$$

La ecuación (1.79) define la energía en exceso parcial de Gibbs.

La ecuación (1.66) se puede integrar a T y P constantes, para un cambio en el componente i desde su estado puro, donde $\hat{G}_i = G_i$ y $\hat{f}_i = f_i$, hasta su estado en solución a una fracción molar arbitraria x_i :

$$\bar{G}_i - G_i = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad (1.80)$$

Como el potencial químico μ_i y la energía molar parcial de Gibbs son iguales, la ecuación ($\mu_i^u = G_i + RT \ln x_i$) da la energía molar parcial de Gibbs para el componente i en una solución ideal:

$$\bar{G}_i^u - G_i = RT \ln x_i$$

La diferencia entre esta expresión y la ecuación (1.80) es:

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^u = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$$

De acuerdo con la ecuación (1.79), $\bar{G}_i - \bar{G}_i^u$ es la energía en exceso parcial de Gibbs \bar{G}_i^E la relación adimensional $\hat{f}_i / x_i f_i$ recibe el nombre de coeficiente de actividad del componente i en solución y está representado por el símbolo γ_i . Así, por definición,

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (1.81)$$

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i$$

o

$$\frac{\bar{G}_i^E}{RT} = \ln \gamma_i \quad (1.82)$$

La comparación con la ecuación (1.73) muestra que la ecuación (1.82) relaciona γ_i con \bar{G}_i^E exactamente como la ecuación (1.73) relaciona $\hat{\phi}_i$ con \bar{G}_i^R .

Para una solución ideal, $\bar{G}_i^E = 0$ y, por consiguiente, $\gamma_i = 1$. En este caso, la ecuación (1.81) queda

$$\hat{f}_i^E = x_i f_i \quad (1.83)$$

Esta expresión se conoce como regla de Lewis / Randall.

Como \bar{G}_i^E / RT es una propiedad parcial con respecto a G^E / RT , por la ecuación (1.82) se ve que $\ln \gamma_i$ también es una propiedad parcial con respecto a G_i^E / RT . Como resultado de las ecuaciones (1.41), (1.44) y ($\sum x_i d\bar{M}_i = 0$, a temperatura y presión constantes), se obtienen las siguientes relaciones importantes:

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (nG^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (1.84)$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i \quad (1.85)$$

y

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (T, \text{ constante } P) \quad (1.86)$$

La utilidad de estas ecuaciones se debe a que los valores de γ_i son accesibles experimentalmente para los datos de equilibrio vapor / líquido (EVL).

COEFICIENTES DE ACTIVIDAD A PARTIR DE DATOS EVL

La *figura 3* muestra un recipiente con una mezcla de vapores y una solución líquida que coexisten en equilibrio. La temperatura T y la presión P son uniformes en todo el recipiente y pueden medirse con los instrumentos apropiados. Se toman muestras de las fases *vapor* y *líquida* para su análisis, lo que proporciona los valores experimentales para las fracciones molares en el vapor $\{y_i\}$ y las fracciones molares en el líquido $\{x_i\}$. Para el componente i en la mezcla de vapor, la ecuación (1.72) se escribe:

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i P$$

y para el componente i en la solución, la ecuación (1.81) queda:

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i$$

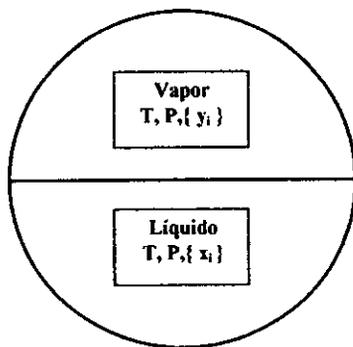


Figura 3. Representación esquemática de un estado de equilibrio vapor / líquido.

De acuerdo con la ecuación (1.69), estas dos expresiones deben ser iguales, por lo cual

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i f_i \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (1.87)$$

Los exponentes v y l se han omitido aquí, sobreentendiéndose que $\hat{\phi}_i$ se refiere a la fase vapor y que γ_i y f_i son propiedades de la fase líquida. Sustituyendo f_i la ecuación (1.64) y resolviendo para y_i , se obtiene:

$$\gamma_i = \frac{y_i \Phi_i P}{x_i P_i^{sat}} \quad (i=1,2,\dots, N) \quad (1.88)$$

donde

$$\Phi_i \equiv \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} \exp \left[-\frac{V_i (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (1.89)$$

Naturalmente los valores de Φ_i se pueden calcular por la ecuación (1.89) para condiciones de *EVL* a baja presión, y combinarlos con los valores experimentales de P , T , x_i y y_i para evaluar los coeficientes de actividad mediante la ecuación (1.88). Sin embargo, a bajas presiones (*hasta 1 bar*), las fases vapor se suelen considerar gases ideales, para los que $\hat{\phi}_i = \phi_i^{sat} = 1$ y el factor de Poynting (*representado por la exponencial*) difiere sólo en algunas milésimas de la unidad. Mas aún, los valores de $\hat{\phi}_i$ y ϕ_i^{sat} se diferencian aún menos entre sí que respecto a la unidad y su influencia en la ecuación (1.89) tiende a cancelarse. De ahí la consideración de que $\Phi_i = 1$ introduce poco error en el *EVL* a baja presión, y así la ecuación (1.88) se reduce a:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \quad (i=1,2,\dots, N) \quad (1.90)$$

Esta sencilla ecuación es adecuada para el objetivo actual, al permitir un cálculo fácil de los coeficientes de actividad a partir de los datos experimentales de *EVL* a baja presión. En comparación, cuando un sistema obedece a la ley de Raoult, $y_i P = x_i P_i^{sat}$ y $\gamma_i = 1$.

PUNTO AZEOTRÓPICO, PUNTO DE BURBUJA Y PUNTO DE ROCÍO

PUNTO AZEOTRÓPICO

Para componentes puros, el punto crítico está a la temperatura y a la presión máximas a las que las fases *líquido* y *vapor* pueden coexistir; pero en las mezclas, en general, éste no es el caso.

A pesar de que el *EVI*, en la región crítica es de importancia considerable, particularmente en las industrias del petróleo y del gas natural, muchos procesos químicos se realizan a presiones bastante más bajas. Como se indicó anteriormente, la primera causa de desviación de la *ley de Raoult* para sistemas a presiones bastante inferiores a la presión crítica, es que las soluciones líquidas rara vez se ajustan al comportamiento de la solución ideal. Por tanto, el comportamiento de las fases a presiones bajas y moderadas se clasifica por comodidad de acuerdo al signo y magnitud de la desviación respecto a la *ley de Raoult*.

○ Los datos para un sistema binario a temperatura constante y a una presión dada, se muestran en la *figura 4*. En este caso, la curva de los puntos de burbuja, P_x , en un diagrama P_{xy} está por debajo de la relación lineal P_x proporcionada por la *ley de Raoult* y, por consiguiente, el sistema exhibe desviaciones negativas. Cuando la desviación se hace bastante grande respecto a la diferencia entre las presiones de vapor de los dos componentes puros, la curva P_x presenta un mínimo, como se ilustra en la *figura 4b* para el sistema, ahí mismo se ve que la curva P_y también tiene un mínimo en el mismo punto. En este punto, donde $x = y$, las curvas de los puntos de rocío y de los puntos de burbuja son tangentes a la misma línea horizontal. Un líquido con esta composición en ebullición produce vapor con la misma composición exactamente y, por consiguiente, el líquido no cambia su composición al evaporarse. No es posible efectuar la separación de los componentes de una solución semejante, en ebullición constante, por destilación. Para describir este estado se utiliza el término azeotropo.

Los datos para un sistema binario a temperatura constante y a una presión dada, se ilustran en la *figura 4c* y proporcionan un ejemplo de un sistema que muestra una desviación positiva pequeña de la *ley de Raoult*, ahora bien, el sistema presenta una desviación positiva suficientemente grande como para tener un máximo en la curva P_x , como se observa en la *figura 4d* para una temperatura constante. Así como el mínimo en la curva P_x representa un azeotropo, así lo hace también el máximo; es por ello que existen azeotropos a presiones mínimas y a presiones máximas. En cualquier caso, las fases vapor y líquida en los estados azeotrópicos tienen composición idéntica.

A nivel molecular, las desviaciones negativas apreciables de la *ley de Raoult* reflejan, en la fase líquida, fuerzas de atracción intermolecular más intensas entre pares de moléculas diferentes que entre moléculas semejantes. En cambio, resultan desviaciones positivas apreciables para soluciones en las que las fuerzas intermoleculares entre moléculas semejantes son mayores que entre las moléculas diferentes; en este último caso, las fuerzas entre moléculas semejantes pueden ser tan intensas que eviten la miscibilidad completa y el sistema forma dos fases líquidas separadas en cierto intervalo de composiciones.

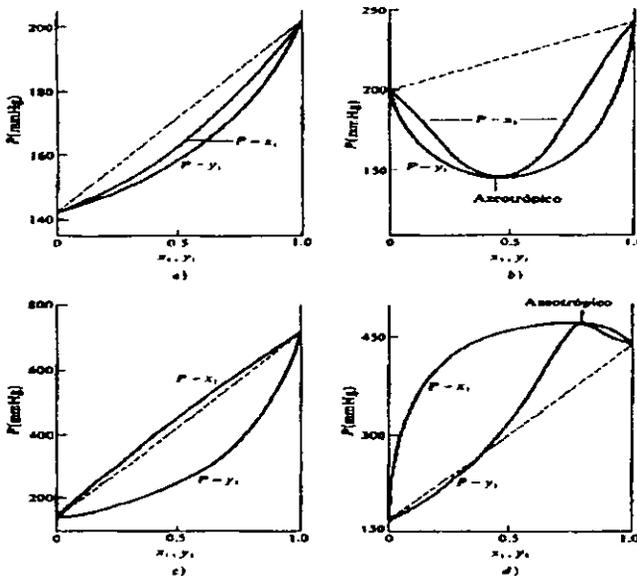


Figura 4. Diagramas de Pxy a temperatura constante. Líneas punteadas: relación Px por la ley de Raoult.

Los cálculos para un caso general se realizan exactamente igual que para la ley de Raoult, pero con ecuaciones de mayor complejidad. La relación de equilibrio expresada por la ecuación (1.88) se escribe:

$$y_k \Phi_k P = x_k \gamma_k P_k^{sat} \quad (k = 1, 2, \dots, N) \quad (1.91)$$

Donde Φ_k se definió por la ecuación (1.89). Para presiones desde bajas hasta moderadas, el factor de Poynting es muy Cercano a la unidad y la ecuación (1.89) se simplifica hasta

$$\Phi_k = \frac{\hat{\phi}_k}{\phi_k^{sat}} \quad (1.92)$$

La aplicación sistemática de las ecuaciones (1.91) y (1.92) depende de la disponibilidad de las correlaciones para los datos de los cuales se puede obtener los valores para P_k^{sat} , Φ_k y γ_k .

Las presiones de vapor de los compuestos puros comúnmente se calculan con ecuaciones que dan P_k^{sat} en función de la temperatura. La ecuación usada con más frecuencia es la de *Antoine*, ecuación ($\ln P_k^{sat} = A - B/(T + C)$), que, para los componentes k , se escribe como

$$\ln P_k^{sat} = A_k - \frac{B_k}{T + C_k} \quad (1.93)$$

PUNTO DE ROCÍO Y PUNTO DE BURBUJA

PRESIÓN DE VAPOR

Los términos vapor y gas se utilizan demasiado indefinidamente. A un gas que se encuentra a una temperatura menor que la crítica generalmente se le llama vapor debido a que puede llegar a condensarse. Cuando un gas puro se comprime continuamente a temperatura constante, siempre y cuando esta temperatura sea inferior a la crítica, se llega a una presión a la cual el gas empieza a condensarse formando un líquido. Una compresión adicional no provoca un aumento de la presión sino que únicamente incrementa la fracción de gas que se condensa. La inversión de este procedimiento causará que el líquido quede sujeto a un proceso de transformación al estado gaseoso nuevamente. Desde ahora, al decir "vapor", se estará describiendo un gas que se encuentra debajo de su punto crítico en un proceso donde el cambio de fase es de gran interés, mientras que el término "gas" o "gas incondensable" se utilizará para describir un gas que se encuentra arriba de su punto crítico o un gas en un proceso tal que no puede condensarse.

La vaporización y la condensación a temperatura y presión constantes son procesos en equilibrio, y la presión de equilibrio se denomina presión de vapor. A una determinada temperatura solamente existe una presión a la cual las fases líquida y vapor de una sustancia pura pueden existir en equilibrio. Es evidente que cualquiera de las fases puede existir sola dentro de un amplio intervalo de condiciones.

La presión de vapor y los procesos de vaporización y de condensación pueden comprenderse mejor con la ayuda de la *figura 5*. Esta figura es un diagrama amplificado de la relación P - T para el agua pura. Para cada temperatura es posible leer la presión correspondiente a la cual el vapor de agua y el agua líquida existen en equilibrio. Esta condición de equilibrio ocurre muchas veces. Por ejemplo, en el proceso de ebullición. Cualquier sustancia tiene un número infinito de temperaturas de ebullición aunque, por costumbre se dice que el punto de ebullición "normal" es la temperatura a la que se verifica la ebullición cuando la presión es de 1 atm (760 mmHg). A menos de que se especifique otra presión, se considera a 1 atm , y el término punto o temperatura de ebullición se utiliza para representar el "punto de ebullición normal".

El punto de ebullición normal para el agua se presenta cuando la presión de vapor del agua iguala a la presión de la atmósfera que se encuentra encima del agua. Por ejemplo se sabe que a 100°C el agua hierve (*se vaporiza*), y que la presión será de 760 mmHg o de una atmósfera (*punto B*). Supóngase que se calienta agua en 76.66°C (*punto A*), en un recipiente abierto, ¿qué pasará? Se supondrá que el vapor de agua en el recipiente se encuentra en todo momento en equilibrio con el agua líquida. Este es un proceso a presión constante puesto que el aire que se encuentra alrededor del agua actúa en forma similar a un pistón en un cilindro para mantener una presión equivalente a la atmosférica. A medida que aumenta la temperatura permaneciendo constante la presión de confinación, no ocurre nada notable en particular hasta que se alcanzan los 100°C , momento en el cual empieza a hervir el agua, es decir, a evaporarse. El agua empujará la atmósfera y cambiará totalmente el estado líquido a vapor. Si calentado el agua en un recipiente cerrado, y una vez que se lograra la evaporación total en el *punto B*, se continuara calentando el vapor de agua formado a presión constante, sería posible aplicar las leyes de los gases en la región *B-C* (*y a mayores temperaturas*). La inversión de este proceso causaría que el vapor se condensara en el *punto B* para formar líquido. La temperatura en el *punto B* representaría en estas circunstancias el **punto de rocío**.

Supóngase que se asciende a la cima del monte *Pikes* y se repite el experimento, ¿qué sucedería? Todo volvería a acontecer en la misma forma (*Puntos D-E-F*), con excepción de la temperatura a la cual el agua empezaría a hervir o a condensarse. Puesto que la presión atmosférica en la cima del monte *Pikes* sería probablemente menor de 760 mmHg , el agua empezaría a desplazar al aire, o a hervir, a una temperatura más baja. No obstante el agua todavía ejerce una presión de vapor equivalente a 760 mmHg cuando la temperatura es de 100°C . Se puede observar que (*a*) a cualquier temperatura, el agua desarrolla una presión de vapor (*en equilibrio*), (*b*) a medida que aumenta la temperatura de equilibrio también se incrementa la presión de vapor, y (*c*) no existe diferencia entre el hecho de que el agua se vaporice en el aire, en un cilindro cerrado con un pistón o en un cilindro al vacío a cualquier temperatura seguirá ejerciendo la misma presión de vapor equivalente, siempre y cuando el agua esté equilibrio con su vapor.

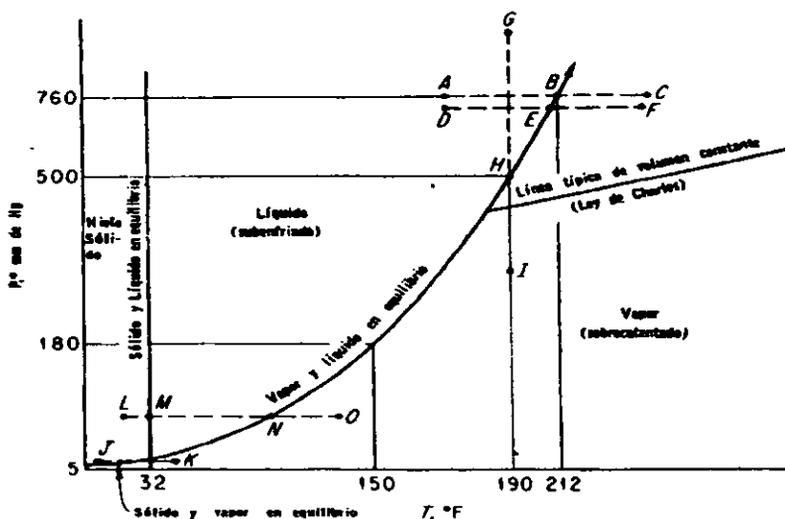


Figura 5. Curva de la presión de vapor de agua.

El proceso de vaporización o de condensación a temperatura constante se ilustra mediante las líneas $G-H-I$ o $I-H-G$, respectivamente, en la figura 5. El agua podría vaporizarse o condensarse a temperatura constante a medida que la presión llegara al punto H en la curva de presión de vapor.

La línea de la presión de vapor representa la separación de las regiones tanto del sólido como de líquido de la región del vapor, y se extiende hasta una serie de condiciones bastante apartadas de las que se muestran en la figura 5. Incluyendo a las correspondientes a la temperatura y la presión crítica (*no se encuentran en la figura 5*). Arriba de la temperatura crítica, el agua sólo puede existir como gas. Un término que se aplica comúnmente a la porción *vapor y líquido* en la curva de presión de vapor es la palabra saturado. Significa lo mismo que *vapor y líquido* en equilibrio entre sí. Si un gas se encuentra en condiciones de empezar a condensarse formando la primera gota, entonces el gas estará saturado; si el líquido está listo para vaporizarse constituye un líquido saturado. Estas dos condiciones también se conocen con el nombre de *punto de rocío* y *punto de burbuja* respectivamente.

Si se tiene una mezcla de *líquido y vapor* en equilibrio (*denominada gas húmedo*), se dice que tanto el líquido como el vapor se encuentran saturados en estas condiciones. Por lo tanto, la línea de presión de vapor en la figura 3 representa el estado de un componente puro que se designa con varios términos especiales, dependiendo de cuál sea el aspecto del estado físico que tenga mayor importancia:

- (a) el líquido saturado.
- (b) el vapor saturado.
- (c) el punto de burbuja.
- (d) el punto de rocío.

La zona situada a la derecha de la curva de presión de vapor en la *figura 5*, se denomina región de sobrecalentamiento, y la que se encuentra a la izquierda de la curva se llama región de subenfriamiento.

CÁLCULO DEL PUNTO DE ROCÍO Y PUNTO DE BURBUJA

Aunque es posible encontrar problemas *EVL* con otras combinaciones de variables, aquellos que presentan un interés particular en ingeniería son comúnmente los cálculos de *punto de rocío* y de *punto de burbuja*, los cuales se clasifican en cuatro tipos:

BURB P:	Calcular $\{y_k\}$ y P, dados $\{x_k\}$ y T
ROCIO P:	Calcular $\{x_k\}$ y P, dados $\{y_k\}$ y T
BURB T:	Calcular $\{y_k\}$ y T, dados $\{x_k\}$ y P
ROCIO T:	Calcular $\{x_k\}$ y T, dados $\{y_k\}$ y P

Por tanto, se especifican ya sea *T* o *P*, además de la composición de la fase líquida bien de la fase vapor, fijando $I + (N - I)$ o sea *N* variables de la regla de fases, exactamente el número requerido por la regla de fases para el equilibrio *vapor / líquido*. Todos estos cálculos requieren esquemas iterativos, dada la compleja funcionalidad implícita en las ecuaciones (1.91) y (1.92). En particular, siguiendo las relaciones funcionales para el *EVL*, a baja presión:

$$\phi_k = \phi(T, P, y_1, y_2, \dots, y_{N-1})$$

$$\gamma_k = \gamma(T, x_1, x_2, \dots, x_{N-1})$$

$$P_k^{sat} = f(T)$$

Por ejemplo, al despejar $\{y_k\}$ y P no se tienen los valores necesarios para calcular Φ_k , y cuando se despejan $\{x_k\}$ y T , no se pueden evaluar ni P_k^{sat} ni γ_k . En los párrafos siguientes se describen los procedimientos de iteración simples que permiten soluciones eficientes para cada uno de los cuatro tipos de problemas. En todos los casos, la ecuación (1.91) sirve de base para los cálculos. Esta ecuación, válida para los componentes k en un sistema multicomponente, se escribe en alguna de las formas siguientes.

$$y_k = \frac{x_k \gamma_k P_k^{sat}}{\Phi_k P} \quad (1.94)$$

o como:

$$x_k = \frac{y_k \Phi_k P}{\gamma_k P_k^{sat}} \quad (1.95)$$

Puesto que $\sum y_k = 1$ y $\sum x_k = 1$, también se tiene:

$$1 = \sum_k \frac{x_k \gamma_k P_k^{sat}}{\Phi_k P}$$

o

$$P = \sum_k \frac{x_k \gamma_k P_k^{sat}}{\Phi_k} \quad (1.96)$$

y

$$1 = \sum_k \frac{y_k \Phi_k P}{\gamma_k P_k^{sat}}$$

o

$$P = \frac{1}{\sum_k y_k \Phi_k / \gamma_k P_k^{sat}} \quad (1.97)$$

Cuando $\gamma_k = \Phi_k = 1$, las ecuaciones (1.96) y (1.97) se reducen a las expresiones de la *ley de Raoult*. ecuaciones (1.98) y (1.99).

$$P = \sum_k x_k P_k^{sat} \quad (1.98)$$

y

$$P = \frac{1}{\sum_k (y_k / P_k^{sat})} \quad (1.99)$$

NOMENCLATURA

A , B y C . = constantes de Antoine.

P = presión.

T = temperatura.

U = energía interna.

G = energía libre de Gibbs.

A = energía libre de Helmholtz.

S = entropía.

H = entalpía.

V = volumen.

μ = potencial químico.

M = propiedad molar parcial.

f = fugacidad.

ϕ = coeficiente de fugacidad.

γ = coeficiente de actividad.

y y x = fracción molar en el líquido y el vapor.

SUBÍNDICES

i, j y k = *componentes.*

SUPERÍNDICES.

sat. = saturación.

l. = líquido.

V = vapor.

E = propiedad exceso.

R = propiedad residual.

g_i = gas ideal.

s_i = solución ideal.

CAPÍTULO SEGUNDO

“ECUACIONES CÚBICAS DE ESTADO”

RELACIONES FUNDAMENTALES

Para calcular fugacidades parciales por medio de una ecuación de estado, se parte de la siguiente expresión básica:

$$\bar{f}_i = P y_i \bar{\phi}_i \quad (2.1)$$

De esta manera, para evaluar la fugacidad de un componente, debemos expresar el coeficiente de fugacidad parcial $\bar{\phi}_i$ en términos de la composición y las propiedades volumétricas del sistema. De la definición de fugacidad parcial, ecuación ($d\mu_i = RT d \ln \bar{f}_i$) y las propiedades del potencial químico tenemos:

$$d \ln \bar{f}_i = \frac{d\mu_i}{RT} \quad (2.2)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n} = \bar{v}_i \quad (2.3)$$

Donde \bar{v}_i es el volumen molar parcial del componente i . Al combinar estas dos ecuaciones resulta:

$$d \ln \bar{f}_i = \frac{1}{RT} \bar{v}_i dP \quad (2.4)$$

Llevando esta expresión al límite donde aplica el comportamiento de gas ideal, cuando $P \rightarrow 0$, $\bar{f}_i \rightarrow P y_i$.

$$d \ln \frac{\bar{f}_i}{P y_i} = \frac{1}{RT} \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (2.5)$$

Si identificamos al coeficiente de fugacidad parcial como:

$$\frac{\bar{f}_i}{P y_i} = \bar{\phi}_i \quad (2.6)$$

y sustituimos en la ecuación (2.5), resulta:

$$\ln \bar{\varphi}_i = \frac{1}{RT} \int \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (2.7)$$

$$\ln \bar{\varphi}_i = \frac{1}{RT} \int \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (2.8)$$

Esta ecuación nos permite calcular el coeficiente de fugacidad cuando tenemos una ecuación válida en el intervalo de interés y explícita en el volumen, sin embargo la mayor parte de las ecuaciones son explícitas en la presión, por lo que es necesario hacer algunas transformaciones para obtener la expresión equivalente:

$$\ln \bar{\varphi}_i = \frac{1}{RT} \int \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,P,n} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln z \quad (2.9)$$

Como podemos apreciar de la ecuación precedente, la forma de la expresión final para el coeficiente de fugacidad depende de la estructura particular de la ecuación de estado seleccionada, por lo que discutiremos brevemente las tendencias más importantes en este campo y analizaremos las ecuaciones más relevantes.

IMPORTANCIA DE LAS ECUACIONES DE ESTADO

Hace más de un siglo que *Van der Waals* propuso su famosa ecuación, cuyo impacto en el ámbito teórico repercute hasta nuestros días. A partir de entonces se han propuesto una gran cantidad de nuevas ecuaciones y modificaciones basadas en los más diversos enfoques. Tenemos ecuaciones desarrolladas con fundamento en la termodinámica estadística, otras que provienen de enfoques semiteóricos y muchas otras más de carácter empírico con estructuras matemáticas simples y complejas. Ecuaciones con dos parámetros y multiparamétricas que llegan a contener hasta cuarenta parámetros ajustables.

No obstante lo anterior, cada ecuación posee en mayor o menor medida limitaciones severas en términos del tipo de sustancias que puede representar, o el intervalo de presión y temperatura en el que se puede emplear.

Como puede ser apreciado en este planteamiento, no existe la ecuación única que pueda representar todas las sustancias en el intervalo completo de condiciones *PVT* y en el fondo de muchos investigadores existe la sensación de que no es muy probable que una ecuación con estas características y de complejidad moderada pueda ser descubierta.

Aunque el objetivo básico de una ecuación de estado es brindar una representación adecuada de las propiedades *PVT*, ya que una vez logrado esto las propiedades resultantes pueden ser evaluadas por medio de las relaciones matemáticas establecidas por la termodinámica, la imposibilidad de contar con esta ecuación de estado de carácter universal pone de manifiesto objetivos adicionales que ayudan en el análisis de ecuaciones de estado. Dentro de estos objetivos, los de mayor importancia en el ámbito aplicativo son:

- El cálculo de propiedades derivadas como entalpía, entropía y fugacidad.
- La predicción de propiedades de fluidos puros a partir de unos cuantos datos experimentales.
- La predicción del equilibrio *líquido-vapor* a partir de datos experimentales de los componentes puros y mezclas binarias.

Este último punto constituye el núcleo central de los estudios desarrollados hasta la fecha.

Para efectos prácticos, el desarrollo de ecuaciones de estado puede dividirse en dos categorías. En la primera de ellas encontramos a las ecuaciones cúbicas que son el modelo más sencillo y en el que encontramos entre dos y cinco parámetros.

En el segundo grupo están las ecuaciones multiparamétricas, con una estructura matemática más compleja y cuyo número de parámetros es generalmente superior a diez y puede llegar hasta cuarenta como mencionamos anteriormente.

Las principales ventajas de las ecuaciones multiparamétricas son su exactitud y la posibilidad de representar adecuadamente muchas propiedades. Entre sus principales desventajas encontramos la complejidad y el tiempo requerido para realizar los cálculos.

Las ecuaciones cúbicas por su parte, son sencillas pero no pueden representar adecuadamente todas las propiedades útiles para efectos prácticos.

ECUACIONES MULTIPARAMÉTRICAS

Aún cuando esta tesis no esta orientada hacia el análisis del comportamiento de ecuaciones complejas, resulta instructivo describir de una manera cualitativa sus principales características con relación al cálculo del equilibrio *líquido-vapor*.

Como fue establecido anteriormente, se requiere que la ecuación de estado sea aplicable tanto a la fase líquida como a la fase vapor. Una de las primeras ecuaciones de tipo práctico que cumplió con este requisito fue la ecuación de *Benedict, Webb y Rubin (BWR)*, (1940). Esta ecuación fue desarrolla con la finalidad de mejorar la propuesta por *Beattie y Bridgeman* y constituyó un gran avance en su tiempo.

Es una ecuación explícita en la presión y contiene ocho constantes características de cada sustancia, fue concebida básicamente para hidrocarburos ligeros y algunos gases inorgánicos. Su extensión a mezclas se realizó usando reglas de combinación para cada una de las constantes.

La ecuación *BWR* tuvo un éxito razonable para la descripción del equilibrio *líquido-vapor* de sistemas formados por parafinas y olefinas, peso su extensión a sistemas más complejos enfrentó un importante problema, la necesidad de incluir nuevas constantes de interacción, incrementando de esta manera su complejidad. Además de lo anterior se encontraba el problema original, de que no habia un conjunto único de constantes para representar de una manera óptima el equilibrio *líquido-vapor* y el comportamiento volumétrico de los componentes puros.

Esta ecuación ha sido modificada por varios autores y la más importante de estas modificaciones es la realizada por *Starling (1971, 1973)*. Con el incrementó el número de parámetros a once y esos parámetros fueron correlacionados en términos de las propiedades críticas y el factor acéntrico de los componentes puros. Estas modificaciones han sido ampliamente aceptadas en la industria y en algunos casos son superiores a las ecuaciones cúbicas, en particular para cálculos a presiones elevadas ó bajas temperaturas.

ECUACIONES CÚBICAS

Dentro de las principales características de las ecuaciones cúbicas podemos mencionar que son polinomios explícitos en la presión, de tercer grado en el volumen y son las ecuaciones más simples con la capacidad para describir las propiedades tanto de la fase líquida como de la fase vapor. Además son muy apropiadas para el cálculo del equilibrio *líquido-vapor* en procesos de tipo repetitivo.

El esfuerzo realizado para describir el equilibrio *líquido-vapor* con ecuaciones de estado cúbicas puede ser agrupado en dos áreas importantes. En la primera tenemos todo el trabajo realizado para contar con una ecuación capaz de proporcionar presiones de vapor de componentes puros con un alto nivel de exactitud. En la segunda tenemos el desarrollo de reglas de mezclado con la capacidad para correlacionar datos de equilibrio de sistemas binarios y de predecir con exactitud las condiciones de equilibrio en sistemas multicomponentes. El resto de este capítulo estará dedicado a la primera de estas áreas y las reglas de mezclado serán analizadas en el capítulo siguiente de la presente tesis.

A continuación describiremos algunas de las ecuaciones cúbicas más utilizadas, analizando su eficacia para correlacionar y predecir propiedades de componentes puros.

Existen en la literatura tratamientos generalizados para analizar las ecuaciones cúbicas como los propuestos por *Martin (1979)* y *Abbot (1979)*. El de *Abbot* parte de la expresión general:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\theta(v-\eta)}{(v-b)(v^2 + \delta v + \epsilon)} \quad (2.10)$$

Donde b , θ , η , δ , y ϵ son parámetros cuyos valores dependen de los componentes presentes en el sistema.

Esta ecuación general puede reducirse adoptando la forma de ecuaciones famosas si se seleccionan valores adecuados para cada constante. Por ejemplo cuando $\theta = a$, $\eta = b$, $\delta = 0$, y $\epsilon = 0$ puede recuperarse la ecuación de *Van der Waals*.

En esta tesis estamos particularmente interesados en ecuaciones tipo *Peng-Robinson*, así que procederemos a describir sus antecedentes inmediatos.

ECUACIÓN DE REDLICH-KWONG

Podemos decir que la mayoría de las ecuaciones cúbicas que funcionan con éxito actualmente, tienen su origen en la ecuación de *Redlich-Kwong* (1949). Al momento de su introducción, esta ecuación representó un gran avance, y lo que es más importante, abrió el camino para que las ecuaciones cúbicas fueran utilizadas para cálculos ingenieriles, particularmente en problemas relacionados con equilibrio *líquido-vapor*.

A pesar del gran avance que representaba, la ecuación no fue realmente apreciada sino hasta la segunda mitad de la década de los sesentas (*Horvath 1974*). Sin embargo una vez reconocido su potencial, generó una atención impresionante que puede ser medida en términos del número de publicaciones aparecidas, que continúan hasta la fecha.

La expresión matemática se puede obtener de la ecuación cúbica general asignando, $\eta = \delta = b$, $\epsilon = 0$:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a/\sqrt{T}}{v(v+b)} \quad (2.11)$$

Donde a y b son constantes que se obtienen aplicando las restricciones clásicas para el punto crítico:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (2.12)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0 \quad (2.13)$$

El resultado es:

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (2.14)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.15)$$

La ecuación predice un valor universal para el factor de compresibilidad en el punto crítico igual a $1/3$. Aún cuando este valor es un poco alto comparado con el promedio para la mayoría de compuestos de interés industrial, representa un compromiso que permite describir apropiadamente las propiedades volumétricas en intervalos más amplios.

La expresión para el coeficiente de fugacidad de un componente puro se obtiene aplicando la ecuación (2.9) y esta dada por:

$$\ln \phi_p = (z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{B} \ln \frac{z+B}{z} \quad (2.16)$$

Donde z es el factor de compresibilidad para la fase en cuestión y A , B son parámetros adimensionales definidos por:

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (2.17)$$

$$B = \frac{Pb}{RT} \quad (2.18)$$

De la estructura de la ecuación se deduce que es una modificación a la ecuación de *Van der Waals*, de la cual toma el término de repulsión y modifica el de atracción.

Esta modificación es completamente empírica, ya que no se conoce ninguna base teórica que la soporte.

Dos aspectos son dignos de mencionar en la modificación, primero, en el denominador del término de atracción, se introduce el término lineal en el volumen, que complementa al cuadrático existente en la ecuación de *Van der Waals*. Este término lineal o alguna variante de él aparece en la mayoría de las ecuaciones cúbicas desarrolladas posteriormente.

En segundo lugar podemos mencionar que si bien la idea de incluir el efecto de la temperatura en el término de atracción no fue original, puesto que la necesidad de esta dependencia fue identificada poco después de la aparición de la ecuación de *Van der Waals* y fue incluida en ecuaciones como las de *Rankine*, *Berthelot* y otros más, la originalidad radicó en la forma de la función. Aunque la función de temperatura propuesta por *Redlich* y *Kwong* puede parecer burda cuando se le compara con funciones propuestas posteriormente, la idea de usar el término $T^{0.5}$ subyace en todas ellas.

En el campo de las aplicaciones podemos decir que la ecuación de *Redlich-Kwong* funciona bastante bien para fluidos simples a presiones bajas y moderadas. En la zona supercrítica proporciona resultados razonables y en general, para cálculos en la fase gaseosa es comparable a la ecuación virial truncada al segundo coeficiente.

Otro mérito importante es que fue la primera ecuación cúbica en ser aplicada ampliamente para describir el equilibrio *líquido-vapor* en mezclas.

Dentro de las principales limitaciones tenemos su incapacidad para reproducir satisfactoriamente las propiedades de fluidos con valores del factor acéntrico muy distinto de cero. Esta limitación proviene de que las constantes a y b están expresadas en términos de P_c y T_c . Modificaciones posteriores han incluido la presencia del factor acéntrico en estas constantes. Tampoco reproduce adecuadamente las propiedades de la fase líquida.

Una limitación de particular importancia para el cálculo del equilibrio *líquido-vapor*, es que no reproduce con suficiente exactitud la presión de vapor de los componentes puros en amplios intervalos de temperatura. Esta última limitación ha sido ampliamente superada por trabajos que se mencionarán posteriormente.

ECUACIÓN DE SOAVE

El esfuerzo realizado en torno a la idea de mejorar la ecuación de *Redlich-Kwong* culminó con lo que podríamos considerar el paso más importante en la descripción del equilibrio *líquido-vapor* con ecuaciones cúbicas, la modificación de *Soave* (1972).

Soave identificó que el principal problema de la ecuación de *Redlich-Kwong* al aplicarla a mezclas radicaba, no en las reglas de mezclado, sino en la deficiencia de la ecuación para reproducir las presiones de vapor de los componentes puros, y en este punto incidió su modificación. Partiendo de la ecuación de *Redlich-Kwong*, modifica el término de atracción de acuerdo a:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T, w)}{v(v+b)} \quad (2.19)$$

Soave deja invariante el parámetro b y sustituye la función a / \sqrt{T} por una función más general en términos de la temperatura y el factor acéntrico de *Pitzer* w dado por:

$$a(T, w) = a_c \alpha(T, w) \quad (2.20)$$

Donde a_c es igual a la constante a usada por *Redlich-Kwong* y $\alpha(T, w)$ la función de temperatura y el factor acéntrico.

$$\alpha(T, w) = \left[1 + (0.480 + 1.574w - 0.176w^2)(1 - T_r^{0.5}) \right] \quad (2.21)$$

Las expresiones para calcular a_c , b y z_c así como el coeficiente de fugacidad se mantienen idénticas a las de *Redlich-Kwong* ya que la funcionalidad respecto al volumen no resulta modificada.

Como mencionamos al principio del capítulo, este trabajo consolidó sin duda los esfuerzos de muchos investigadores, en particular es importante hacer alusión al trabajo de *Wilson (1964b, ver referencia en la pag. 144.)*, quien ya había sugerido la idea de correlacionar el parámetro a en términos de T y w por medio de la expresión:

$$a = a_c \left[1 + (1.57 + 1.62w) \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \right] \quad (2.22)$$

Debido a la naturaleza de la corrección realizada por *Soave*, su ecuación reproduce de una manera bastante aceptable la presión de vapor de compuestos no polares, lo mismo se puede decir de las relaciones de equilibrio K_i ($K_i = y/x_i$) y de las densidades de la fase vapor. También proporciona valores aceptables para la desviación de la entalpía.

Las principales deficiencias del modelo son su imposibilidad para reproducir presiones de vapor de compuestos polares y de compuestos no polares a bajas temperaturas reducidas. Los valores predichos para la densidad de la fase líquida tampoco son de gran exactitud. Otra limitación importante es que no aplica para mezclas que contienen hidrógeno ya que a temperaturas suficientemente altas α alcanza el valor de cero.

ECUACIÓN DE PENG-ROBINSON

Dado el éxito tan grande que tuvo la ecuación de *Soave*, nuevos esfuerzos se realizaron para tratar de mejorarla. En 1976 *Peng* y *Robinson* propusieron una nueva ecuación cúbica que retiene la idea fundamental de *Soave* y modifica su funcionalidad respecto al volumen. La nueva ecuación puede ser recuperada de la expresión general si se sustituye: $\theta = a$, $\eta = b$, $\delta = 2b$, $\epsilon = -b^2$.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T, w)}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (2.23)$$

Como se ve claramente, la ecuación sufre una modificación en el denominador del término de atracción, que da como resultado un factor de compresibilidad crítico más cercano al promedio de los valores reportados para los fluidos de interés.

Las expresiones para las constantes a_c y b se pueden obtener de la misma manera que fue hecho con la ecuación de *Redlich-Kwong*, con el siguiente resultando:

$$a_c = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.24)$$

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.25)$$

El valor universal para el factor de compresibilidad crítico es de 0.307 y la expresión del coeficiente de fugacidad para componentes puros está dado por:

$$\ln \phi_f = (z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \frac{z + (1 + \sqrt{2})B}{z + (1 - \sqrt{2})B} \quad (2.26)$$

La funcionalidad de a con la temperatura está dada por una expresión similar a la de *Soave*:

$$a(T, w) = a_c \alpha(T, w) \quad (2.27)$$

$$\alpha(T, w) = \left[1 + k \left(1 - T_r^{0.5} \right) \right] \quad (2.28)$$

$$k = 0.37464 + 1.54226 w - 0.26992 w^2 \quad (2.29)$$

Esta modificación incidió en dos aspectos básicos. mejorar la reproducción de la presión de vapor y predecir de una manera más exacta la densidad de la fase líquida. En forma global los autores reportan que los objetivos establecidos al inicio de su trabajo requerían que la ecuación tuviera las siguientes características:

- ❖ La ecuación debía ser cúbica en el volumen.
- ❖ El modelo debía representar una mejora significativa en el comportamiento cerca de la región crítica, en particular para el cálculo de z_c y la densidad del líquido.
- ❖ Las constantes debían ser expresadas en términos de la presión crítica, la temperatura crítica y el factor acéntrico.
- ❖ Las reglas de mezclado debían contener un solo parámetro ajustable.
- ❖ La ecuación debía ser lo suficientemente general para aplicarse a la producción de hidrocarburos y mezclas relacionadas.

Con respecto a su predecesora más importante que es la ecuación de *Soave*, el modelo de *Peng-Robinson* mejora la reproducibilidad de la presión de vapor de compuestos no polares, mejora también la capacidad predictiva para la densidad de la fase líquida y se comporta mejor cerca de la región crítica. Para la evaluación de densidades en la fase gaseosa y desviación de la entalpía presentan un desempeño similar, lo mismo podemos decir de los coeficientes de fugacidad para la fase líquida y vapor (*Lin y Daubert 1980*).

Las principales limitaciones del modelo son, su incapacidad para reproducir adecuadamente la presión de vapor de fluidos polares y de no polares a bajas temperaturas reducidas. También resulta importante mencionar que aún cuando resulta mejor que la ecuación de *Soave* para calcular densidades de la fase líquida, los errores pueden ser superiores a 10% principalmente para hidrocarburos pesados y fluidos polares. El error crece considerablemente al aproximarse a la temperatura crítica, incluso para hidrocarburos ligeros.

Por último podemos decir que su habilidad para predecir el segundo coeficiente virial no es tampoco apropiada, las desviaciones respecto a los valores experimentales reportados son apreciables, en particular para los fluidos polares.

ECUACIÓN DE MATHIAS

La extensión a fluidos polares propuesta por *Mathias (1983)* modifica la funcionalidad del parámetro a , que ha sido el camino de mayor éxito cuando se trabaja en equilibrio *líquido-vapor*. *Mathias* introduce de una manera ingeniosa la combinación de dos factores que mejoran sensiblemente el comportamiento de la función.

El primero es un parámetro denominado factor de polaridad y el segundo una función de temperatura que mejora la predicción en el intervalo de temperaturas reducidas inferiores a 0.7 donde las ecuaciones de *Soave* y *Peng-Robinson* producían los errores más altos.

Al igual que *Soave*, *Mathias* parte de la ecuación de *Redlich-Kwong*,

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T, w, \rho)}{v(v+b)} \quad (2.30)$$

y de la función:

$$a(T, w, \rho) = a_c \alpha(T, w, \rho) \quad (2.31)$$

La nueva función para α esta dada por:

$$\alpha(T, w, \rho) = \left[1 + k \left(1 - T_r^{0.5} \right) - \rho \left(1 - T_r \right) \left(0.7 - T_r \right) \right] \quad (2.32)$$

Donde p es el parámetro de polaridad y k la función del factor acéntrico dada por:

$$k = 0.48508 + 1.55191w - 0.15613w^2 \quad (2.33)$$

Las expresiones para a_G , b , z_G y ϕ son las mismas que para la ecuación de *Soave* y la de *Redlich-Kwong*.

La modificación propuesta por *Mathias* permite reproducir, mediante una ecuación cúbica, la presión de vapor de compuestos como agua, acetona o metanol, con errores promedio inferiores a 0.5 %, para todo el intervalo, desde el punto triple hasta el crítico.

Con esta modificación, las ecuaciones cúbicas logran el objetivo de correlacionar la presión de vapor de compuestos puros con una exactitud suficiente para cualquier propósito aplicativo.

La ecuación fue desarrollada con el propósito de obtener mejores resultados en el cálculo del equilibrio *líquido-vapor*, ésta puede ser una de las razones por las que *Mathias* partió de la ecuación de *Soave* y no de la de *Peng-Robinson*, que para propiedades volumétricas es ligeramente superior; ya que el aspecto dominante en ese campo es la forma de la función $a(T, w)$, mientras que la estructura de la ecuación tiene un efecto marginal. Esto fue demostrado por *Adachi y Lu (1984)*, quienes lograron buena reproducibilidad del equilibrio *líquido-vapor* de mezclas binarias usando la ecuación de *Van der Waals* con el parámetro a en función de la temperatura.

Por lo que respecta a otras aplicaciones, la ecuación de *Mathias* presenta ventajas y limitaciones similares a las del modelo de *Soave*.

ECUACIÓN DE STRYJEK-VERA

Stryjek y Vera (1986a, ver referencia en la pag. 144.) combinan los aspectos relevantes de las ecuaciones cúbicas existentes y logran un modelo de gran confiabilidad para el manejo de fluidos polares. Parten de la ecuación de *Peng-Robinson*, e incluyen una función modificada del factor acéntrico:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T, w, k_1)}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (2.34)$$

donde:

$$a(T, w, k_1) = a_c \alpha(T, w, k_1) \quad (2.35)$$

y la variable α está dada por:

$$\alpha(T, w, k_1) = \left\{ 1 + \left[k_0 + k_1 (1 + T_r^{0.5})(0.7 - T_r) \right] (1 - T_r^{0.5}) \right\}^2 \quad (2.36)$$

Donde k_0 representa una función generalizada, en términos del factor acéntrico, tal que reproduce exactamente la presión de vapor experimental a $T_r = 0.7$. De esta manera se obtiene una sola curva para k_0 en función de w , independientemente de la polaridad, grado de asociación o complejidad de la molécula. La función reportada es:

$$k_0 = 0.378893 + 1.4897153 w - 0.17131848 w^2 + 0.0196554 w^3 \quad (2.37)$$

k_1 es un parámetro ajustable característico de cada sustancia, es de naturaleza totalmente empírica y puede ser positivo o negativo, adopta valores absolutos inferiores a uno como regla general.

Los autores informan de errores promedio inferiores, al 1% para más de ochenta fluidos, en intervalos de temperatura que dependen de la disponibilidad de datos experimentales para cada sustancia y en algunos casos cubren el intervalo completo. En general la presión de vapor de fluidos no polares, polares o asociados, puede ser reproducida con una exactitud comparable a la ecuación de *Antoine*.

Sin embargo, tal como lo establece *Abbot*, no se debe esperar que una ecuación cúbica pueda reproducir todas las propiedades termodinámica de una manera exacta. Al reproducir bien la presión de vapor se están sacrificando otras propiedades. Cuando se desea un alto grado de exactitud en todas las propiedades es más conveniente utilizar ecuaciones multiparamétricas.

Específicamente en el cálculo de la densidad para la fase líquida, del segundo coeficiente virial y de la desviación de la entalpía se tienen errores similares a los de la ecuación de *Peng-Robinson*.

Con el objeto de mejorar aún más la generosidad, para reproducir la presión de vapor de componentes puros, *Stryjek y Vera (1986c, ver referencia en la pag. 144.)*, propusieron una segunda modificación a la función que describe la dependencia con la temperatura en el término de atracción. Esta modificación incluye el uso de tres parámetros ajustables k_1, k_2, k_3 cuyos valores son característicos de cada sustancia.

Los autores proponen la misma estructura para la función del factor acéntrico k_0 y proponen que la función α sea evaluada mediante:

$$\alpha = [1 + k (1 - T_r^{0.5})] \quad (2.38)$$

$$k = k_0 + [k_1 + k_2 (k_3 - T_r) (1 - T_r^{0.5})] (1 + T_r^{0.5}) (0.7 - T_r) \quad (2.38)$$

Donde a k_1 le asignan el mismo valor numérico que tenía en la ecuación (2.36) y k_2, k_3 adoptan nuevos valores que oscilan alrededor de la unidad, para la mayoría de las sustancias.

Como se puede apreciar, en el caso particular en el que $k_3 = 0$, la función recupera la estructura original propuesta para la primera modificación.

En general se observa mejora en la correlación de la presión de vapor para la mayoría de los compuestos, y esta mejora permite obtener mayor calidad en el ajuste de los datos de equilibrio *líquido-vapor* de las mezclas binarias que se forman, no obstante, esta mejora es difícil de apreciar en la predicción de los datos correspondientes a sistemas ternarios.

Como ha sido repetido por numerosos autores, la condición esencial para correlacionar y predecir el equilibrio *líquido-vapor* es la buena reproducción de la presión de vapor de los componentes puros a la temperatura de interés.

NOMENCLATURA

a, b = parámetros en las ecuaciones de estado.

A, B = parámetros adimensionales (ecs. 2.17 y 2.18).

f = fugacidad.

n = número de moles.

P = presión.

R = constante universal de los gases.

T = temperatura.

v = volumen molar.

V = volumen total.

y = fracción molar en el vapor.

z = factor de compresibilidad.

CARACTERES ESPECIALES

α = función de la temperatura reducida y el factor acéntrico.

$(\theta, \eta, \delta, \epsilon)$ = parámetros en la ecuación cúbica general.

k = función de la temperatura reducida y el factor acéntrico.

k_θ = función del factor acéntrico.

$k_{1,2,3}$ = parámetros característicos de cada componente.

μ = potencial químico.

w = factor acéntrico de Pitzer.

ρ = *factor polar de Mathias.*

φ = *coeficiente de fugacidad.*

SUBÍNDICES

i, j = *componentes.*

c = *propiedad en el punto crítico.*

r = *propiedad reducida.*

SUPERÍNDICES

L = *liquido.*

V = *vapor.*

E = *propiedad de exceso.*

CAPÍTULO TERCERO

“MÉTODO DE SANDOVAL-VERA”

REGLAS DE MEZCLADO

FINALIDAD DE LAS REGLAS DE MEZCLADO:

El uso de las ecuaciones de estado se puede extender para representar el comportamiento de mezclas si se toma como base la teoría de un fluido. Esta teoría establece que una ecuación de estado para componentes puros puede ser aplicada a mezclas calculando el valor de los parámetros que aparecen en la ecuación mediante relaciones específicas denominadas *Reglas de Mezclado*.

Las *Reglas de Mezclado* se definen como expresiones matemáticas que relacionan el valor de los parámetros de los componentes puros con la composición de la mezcla con los parámetros empíricos asociados a las diferencias entre las moléculas que las constituyen. Como ejemplo de este tipo de diferencias podemos mencionar, entre las más importantes, las diferencias de tamaño y tipo de interacción energética. Estas diferencias no se separan claramente en los modelos estudiados a lo largo de esta tesis, no obstante se encuentran incorporadas en los parámetros de corrección.

El cálculo del equilibrio *líquido-vapor* es altamente sensible a la elección de las *Reglas de Mezclado*, en particular a la del parámetro conocido como a , y en algunas ocasiones resulta más importante que la selección de la ecuación de estado (*Adachi y Sugie 1986*). En virtud de lo anterior, desde la época de *Van der Waals* se ha intentado establecer lo que pudieran ser las reglas óptimas para la obtención de los parámetros de la mezcla. Este intento se ha realizado mediante la combinación directa de los parámetros de los componentes puros o bien haciendo uso de propiedades pseudocríticas de la mezcla.

Este último enfoque transfiere el problema de las *Reglas de Mezclado* a la evaluación de las propiedades pseudocríticas.

La evidencia experimental indica que el primer enfoque resulta más práctico y es por cierto el que ha ganado mayor aceptación en el campo de las ecuaciones cúbicas.

Las *Reglas de Mezclado* propuestas hasta la fecha carecen de un fundamento teórico suficientemente sólido y en consecuencia todas tienen en mayor o menor medida un componente de empirismo e intuición.

Todas las *Reglas de Mezclado* que se han usado con éxito, en combinación con ecuaciones cúbicas, son particulares de la expresión cuadrática:

$$p_m = \sum \sum x_i x_j p_{ij} \quad (3.1)$$

Donde p_m es el valor de un parámetro cualquiera de la mezcla y p_{ij} representa el parámetro de interacción entre las especies i y j .

Aunque esta expresión cuadrática tiene un buen fundamento en el hecho que el segundo coeficiente virial para una mezcla esta dado por:

$$B_m = \sum \sum x_i x_j B_{ij} \quad (3.2)$$

Es importante notar que las reglas propuestas en los últimos años, a pesar de reproducir con un buen grado de exactitud el comportamiento de mezclas binarias de compuestos altamente polares, no cumplen con la funcionalidad del segundo coeficiente virial (*Panagiotopoulos y Reid 1985, Adachi y Sugie 1986*).

De cualquier manera, esta expresión general constituye un excelente punto de partida para la construcción de nuevas reglas y el que se ha usado por la mayoría de los investigadores.

Aplicando la ecuación (3.2) a una ecuación cúbica resulta:

$$B_m = \sum \sum x_i x_j \left[b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right] \quad (3.3)$$

$$B_m = \sum \sum x_i x_j b_{ij} - \frac{1}{RT} \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (3.4)$$

$$B_m = b - \frac{a}{RT} \quad (3.5)$$

De donde obtenemos las expresiones:

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (3.6)$$

$$b = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (3.7)$$

El siguiente paso consiste en establecer la funcionalidad para los parámetros de interacción a_{ij} , b_{ij} . Este paso es precisamente el más importante ya que determina el nivel de acierto de la regla.

Para el parámetro b_{ij} ha sido práctica común desde la época de *Van der Waals*, el adoptar una media aritmética:

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (3.8)$$

Reduciendo de esta manera la expresión cuadrática a una lineal.

$$b = \sum x_i b_i \quad (3.9)$$

Esta expresión tiene la ventaja de asociar b en forma aproximada con el tamaño de las moléculas y prácticamente todos los métodos exitosos la usan. No obstante existen otras opciones como relacionarlo con la forma de las moléculas. (*Prausnitz, 1986*).

Es interesante notar que al igual que en el caso de las modificaciones a la ecuación de *Van der Waals*, donde el término de repulsión propuesto originalmente, ha permanecido sin cambio en la mayoría de las ecuaciones utilizadas con éxito. *la Regla de Mezclado* para el parámetro b también se ha conservado.

La analogía se repite con el término de atracción, en este caso tanto en las ecuaciones de estado como en las reglas de mezclado se han presentado modificaciones importantes.

En los párrafos siguientes se describirán las modificaciones introducidas en el cálculo del parámetro de interacción a_{ij} , mismas que han permitido la correlación y predicción del equilibrio *líquido-vapor* con niveles de exactitud que antes sólo podían ser alcanzados utilizando modelos para el coeficiente de actividad en la fase líquida. Pero antes resulta conveniente analizar la manera en que a_{ij} interviene en el cálculo del equilibrio *líquido-vapor*.

Como se menciono anteriormente, la variable central en problemas relacionados con el cálculo del equilibrio es la fugacidad y como una medida de ésta, el coeficiente de fugacidad.

En función de lo anterior, resulta importante establecer la relación que guarda el coeficiente de fugacidad con los parámetros de la mezcla a y b para las ecuaciones analizadas anteriormente.

Al aplicar la ecuación general siguiente:

$$\ln \bar{\varphi}_i = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,P,n} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln z \quad (3.10)$$

Es posible obtener la expresión de $\bar{\varphi}_i$ para las ecuaciones cúbicas estudiadas. Existen varias expresiones equivalentes reportadas para cada ecuación, e incluso expresiones generalizadas que proporcionan el coeficiente de fugacidad de cualquier ecuación cúbica. sin embargo para tales fines adoptamos las siguientes:

Van der Waals:

$$\ln \bar{\varphi}_i = \frac{\bar{b}_i}{b} (z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{z} \left[\frac{\bar{a}_i}{a} + 1 - \frac{\bar{b}_i}{b} \right] \quad (3.11)$$

Redlich-kwong y sus modificaciones.

$$\ln \bar{\varphi}_i = \frac{\bar{b}_i}{b} (z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{B} \left[\frac{\bar{a}_i}{a} + 1 - \frac{\bar{b}_i}{b} \right] \ln \frac{z+B}{a} \quad (3.12)$$

Peng-Robinson y sus modificaciones.

$$\ln \bar{\varphi}_i = \frac{\bar{b}_i}{b} (z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[\frac{\bar{a}_i}{a} + 1 - \frac{\bar{b}_i}{b} \right] \ln \frac{z+(1+\sqrt{2})B}{z+(1-\sqrt{2})B} \quad (3.13)$$

Donde z es el factor de compresibilidad de la mezcla para la fase en cuestión, A y B parámetros adimensionales definidos por las ecuaciones ($A = aP/(RT)^2$) y ($B = Pb/RT$). \bar{a}_i y \bar{b}_i son derivadas respecto a la composición, definidas por:

$$\bar{a}_i = \left(\frac{\partial na}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (3.14)$$

$$\bar{b}_i = \left(\frac{\partial nb}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (3.15)$$

Como se puede apreciar de las ecuaciones (3.11) y (3.13), el valor del coeficiente de fugacidad es afectado por el valor de los parámetros de la mezcla a y b así como por el de sus derivadas \bar{a}_i y \bar{b}_i , por lo que procederemos a establecer las expresiones para estas últimas.

En el caso del parámetro b , la *Regla de Mezclado* es lineal, ecuación (3.9) y la derivada es muy sencilla:

$$\left(\frac{\partial nb}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = b_i \quad (3.16)$$

$$\bar{b}_i = b_i \quad (3.17)$$

Para el parámetro a , la expresión es cuadrática y la derivada correspondiente puede llegar a ser bastante compleja, particularmente en los casos en los que el término de interacción a_{ij} varía con la composición. En virtud de lo anterior, se mostrará la expresión de la derivada para cada regla en particular.

REGLA DE STRYJEK-VERA (A)

Casi en forma simultánea a la presentación de la regla de *Panagiotopoulos-Reid*, fue presentada una regla similar cuya función de composición guarda cierta similitud con el modelo de coeficiente de actividad utilizado en la ecuación de *Margules (Stryjek y Vera 1986)*. La expresión para el término de interacción es:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij} x_i - k_{ji} x_j) \quad (3.18)$$

A primera vista, esta regla parece equivalente a la propuesta por *Panagiotopoulos y Reid*, y para sistemas binarios en realidad lo es sin embargo al aplicarlas a sistemas multicomponentes la regla de *Panagiotopoulos y Reid* produce resultados aceptables, mientras que la de *Stryjek y Vera* produce resultados muy pobres. Estas diferencias serán analizadas a profundidad al discutir la regla generalizada de dos parámetros.

Como consecuencia de lo anterior, para sistemas binarios la regla de *Margules* tiene las mismas ventajas y limitaciones que la de *Panagiotopoulos y Reid* y para sistemas multicomponentes no es aplicable.

El valor de la derivada \bar{a}_i está dado por:

$$\begin{aligned} \bar{a}_i = & 2 \sum_j x_j (a_{ij}) - a + 2 \sum_{j \neq i} x_j x_i (a_i a_j)^{0.5} [x_j k_{ji} - (1 - x_i) k_{ij}] \\ & + 2 \sum_{j \neq i} \sum_{m > j, m \neq i} x_j x_m (a_j a_m)^{0.5} [x_i k_{ij} + x_j k_{jm}] \end{aligned} \quad (3.19)$$

REGLA DE STRYJEK-VERA (B)

Mediante una analogía similar a la utilizada para la regla de *Margules, Stryjek y Vera (1986)* proponen una regla tipo *Van Laar* cuya expresión es

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} \left[1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{k_{ij} x_i + k_{ji} x_j} \right] \quad (3.20)$$

y tiene la siguiente expresión para la derivada \bar{a}_i :

$$\bar{a}_i = 2 \sum_j x_j (a_{ij}) - a + 2 \sum_{j \neq i} x_i x_j (a_{ij})^{0.5} k_{ij} k_{ji} \left[\frac{x_j k_{ji} - (1-x_j) k_{ij}}{(x_i k_{ji} + x_j k_{ij})^2} \right] -$$

$$2 \sum_{j > i} \sum_{m > j, m \neq i} x_i x_m (a_{im})^{0.5} \left[\frac{k_{im} k_{mi}}{x_i k_{im} + x_m k_{mi}} \right]$$

(3.21)

La regla es simétrica y en algunos casos llega a dar resultados superiores a los producidos por la de *Panagiotopoulos* y *Reid*, o su equivalente *Margules* en sistemas binarios, por ejemplo para el sistema etanol-agua estudiado por *Stryjek* y *Vera*, no obstante, en términos generales es menos confiable que la primera. Como comentario adicional podemos decir que durante el desarrollo de este trabajo se estudió el comportamiento de la regla de *Van Laar* para sistemas multicomponentes y los resultados no fueron satisfactorios.

REGLA DE ADACHI-SUGIE

La regla propuesta por *Adachi* y *Sugie* (1986) constituye otro intento por dar a las reglas de mezclado mayor soporte teórico. Un intento similar lo constituye la regla de *Huron* y *Vidal*, sin embargo en algunos aspectos las suposiciones fundamentales para el desarrollo de la regla son discutibles. No obstante, su desarrollo constituye un ejercicio interesante y aporta elementos para analizar la aplicabilidad a sistemas multicomponentes.

Los autores parten de una expansión similar a la de *Redlich* y *Kister* para la energía libre de *Gibbs* de exceso, y relacionan el valor de *a* con la composición de acuerdo a:

$$a = \sum_i x_i a_i + \sum \sum x_i x_j \left[A + B(x_i - x_j) + C(x_i - x_j)^2 + \Lambda \right]$$

(3.22)

Sugiere que el número óptimo de parámetros en la regla es dos y desarrollan la estructura para el término de interacción a_{ij} , que está dada por:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} \left[1 - l_{ij} + m_{ij} (x_i - x_j) \right]$$

(3.23)

El artículo no se expresa claramente en cuanto al uso de los parámetros ajustables l_{ij} , m_{ij} . Pero de un análisis de simetría se infiere que $l_{ij} = l_{ji}$ y que $m_{ij} = -m_{ji}$ para que la regla no sea simétrica, no obstante debemos recordar que la simetría no es una condición necesaria para que una regla funcione apropiadamente, la propuesta por *Panagiotopoulos* y *Reid* no cumple con esta condición y trabaja en forma aceptable, por lo que fue necesario comprobar la suposición mediante los resultados incluidos en la publicación original.

Adachi y *Sugie* reportan que su regla es equivalente con la de *Panagiotopoulos* y *Reid* para sistemas binarios y que para multicomponentes la primera es mejor, esto es discutible y será analizado posteriormente.

La expresión para la derivada \bar{a}_i es:

$$\begin{aligned} \bar{a}_i = & \sum_i x_i a_{ii} - a + 2 \sum_{j \neq i} x_j x_i (a_i a_j)^{0.5} \left[m_{ij} (x_i - x_j - 1) \right] \\ & + 2 \sum_{j \neq i} \sum_{m > j, m \neq i} x_j x_m (a_j a_m)^{0.5} \left[m_{jm} (x_j - x_m) \right] \end{aligned} \quad (3.24)$$

Para el análisis de sistemas multicomponentes definen un parámetro de cohesión correctivo a_i , que está dado en términos del parámetro a de la mezcla y los valores a_i de los componentes puros.

$$a_i = a - \sum x_j a_j \quad (3.25)$$

Expandiendo este parámetro correctivo mediante el método de *Whol*, demuestran que la regla es aplicable a sistemas multicomponentes. Esto último es de particular importancia puesto que la finalidad de todos los métodos es la predicción de sistemas multicomponentes partiendo de las propiedades de componentes puros y parámetros binarios.

Adachi y *Sugie* reportan resultados para la predicción de sistemas ternarios, que incluyen la presencia de componentes polares, donde los errores porcentuales en la presión se encuentran entre 1 y 3%. La única diferencia con la regla de *Panagiotopoulos* y *Reid* es la aparentemente distinta funcionalidad en términos de la composición, por lo demás tienen las mismas ventajas y limitaciones.

REGLA DE BERTHELOT

Una vez establecido que la funcionalidad del segundo coeficiente virial es cuadrática con la composición y que el parámetro b de la mezcla es una función lineal de la misma, resulta claro que el parámetro a debe ser una función cuadrática de la composición.

De lo anterior se desprende que en la expresión general, ecuación (3.6), el parámetro a_{ij} debe estar representado por alguna expresión distinta de la media aritmética empleada para b_{ij} .

La primera expresión que se encuentra en la literatura es la propuesta por *Berthelot*. Esta expresión fue adoptada posteriormente por *Van der Waals* para su trabajo con mezclas de gases. Matemáticamente esta dada por la media geométrica:

$$a_i = \sqrt{a_i a_i} \quad (3.26)$$

Aunque posteriormente se le han buscado justificaciones teóricas, originalmente fue presentada como una relación empírica.

Sustituyendo la expresión para el parámetro de interacción a_{ij} en la ecuación (3.6) obtenemos:

$$a = \left[\sum x_i \sqrt{a_i} \right]^2 \quad (3.27)$$

El valor de la derivada que se requiere para calcular el coeficiente de fugacidad está dado por:

$$\bar{a}_i = 2 \sum_j x_j a_{ij} - a \quad (3.28)$$

Cuando esta regla de mezclado se usa en combinación con una de las ecuaciones cúbicas que reproducen adecuadamente la presión de vapor de los componentes puros, es posible obtener descripciones aceptables del equilibrio *líquido-vapor* en sistemas con moléculas químicamente similares, como los formados por hidrocarburos ligeros. La regla trabaja pobremente con sistemas cuyas moléculas difieren mucho en tamaño y el problema se agudiza con la introducción de compuestos polares.

REGLA DE BERTHELOT MODIFICADA

En el periodo en que la ecuación de *Redlich-Kwong* comienza a cobrar interés y se la usa principalmente en el cálculo del equilibrio *líquido-vapor*, se introduce el uso de las constantes de interacción binaria k_{ij} cuya naturaleza es totalmente empírica. La principal función de estas constantes es mejorar la descripción del equilibrio *líquido-vapor*.

El primer intento para introducir estos parámetros de corrección en el término de interacción a_{ij} fue reportado por *Zudkevitch y Joffe (1970)*. Ellos propusieron utilizar el factor $(1 - k_{ij})$ para mejorar la media geométrica propuesta por *Berthelot* y usada por *Redlich y Kwong* en su tratamiento de mezclas:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (3.29)$$

Esta practica sin embargo tiene un antecedente en el trabajo de *Chueh y Prausnitz* quienes propusieron la utilización de un término similar para el cálculo de la temperatura pseudocrítica de mezclas. Esta temperatura era posteriormente utilizada para calcular el parámetro a de la mezcla en la ecuación de *Redlich-kwong*.

El uso de este tipo de factores de corrección se ha utilizado para otras propiedades y otros parámetros, encontramos incluso en ecuaciones multiparamétricas como *BWR-Starling*.

La expresión para el cálculo de la derivada \bar{a}_i es igual a la obtenida para la regla original de *Berthelot*, ecuación (3.28):

$$\bar{a}_i = 2 \sum_j x_j a_{ij} - a$$

Inicialmente se trató que las constantes k_{ij} fueran independientes de la temperatura y de la presión, pero la evidencia empírica sugiere que existen cierta correlación que depende de la naturaleza de cada sistema binario.

Acoplando esta regla de mezclado con una ecuación cúbica eficiente, como las presentadas anteriormente, se pueden correlacionar datos isotérmicos de equilibrio *líquido-vapor* de sistemas binarios formados por hidrocarburos, con un error promedio inferior a 1%. No obstante, en general se obtienen mejores resultados para este tipo de sistemas usando coeficientes de actividad derivados de un modelo de energía libre de *Gibbs* de exceso en la fase líquida.

Para sistemas formados por un componente polar y uno no polar o por dos polares, los métodos que usan coeficientes de actividad son definitivamente superiores, por lo que en general, para estas situaciones no se recomienda esta *Regla de Mezclado*.

REGLA DE HURON Y VIDAL

La regla propuesta por *Huron y Vidal* en (1979) introduce los modelos de energía libre de *Gibbs* de exceso como un paso intermedio para determinar la forma de la *Regla de Mezclado* aplicable al parámetro a . Otras características importantes son:

- Involucra el valor de los parámetros b_i de los componentes puros así como el de b de la mezcla durante el cálculo del parámetro a .
- Es la primera en introducir una función de composición en la determinación del término de interacción a_{ij} .
- Contempla el uso de dos o más constantes empíricas que son determinadas a partir de datos binarios y son aplicables a sistemas multicomponentes. El desarrollo parte de identificar que los parámetros determinados en el comportamiento de una mezcla son el co-volumen b y el parámetro energético a/b . Posteriormente establecen una relación termodinámica entre éstos y la energía libre de *Gibbs* de exceso g^E . Considerando que g^E tiene límite cuando la presión tiende a infinito y que el parámetro b de la mezcla esta dado por la ecuación (3.9).

$$b = \sum x_i b_i$$

Establecen la relación:

$$g_w^E = - \left(\frac{a}{b} - \sum \frac{a_i}{b_i} x_i \right) c_i \quad (3.30)$$

Donde c_i es una constante cuyo valor depende de la ecuación de estado utilizada, y g_w^E es el valor de la energía libre de *Gibbs* de exceso cuando la presión tiende a infinito. Los valores de c_i para las ecuaciones más comunes se incluyen en la tabla siguiente:

VALORES DE LA CONSTANTE C_i PARA DIFERENTES ECUACIONES:

ECUACIÓN	C_i
Van der Waals	1
Redlich-Kwong	$\ln 2$
Peng-Robinson	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \frac{2+\sqrt{2}}{2-\sqrt{2}}$

De la ecuación (3.30) podemos obtener la expresión para a :

$$a = b \left[\sum x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g_v^E}{c_1} \right] \quad (3.31)$$

Esta expresión puede ser interpretada en términos de la regla cuadrática, ecuación (3.6):

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij}$$

Tomando una expresión apropiada para a_{ij} , que resulta ser (*Stryjek y Vera 1986*):

$$a_{ij} = \frac{1}{2} \left[a_i \frac{b_j}{b_i} + a_j \frac{b_i}{b_j} \right] - \frac{1}{2c_1} \left[x_i b_i + x_j b_j \right] \frac{g_{ij}^E}{x_i x_j} \quad (3.32)$$

El número de constantes empíricas asociadas a esta *Regla de Mezclado* depende del modelo utilizado para describir g^E . En el artículo original, los autores utilizaron la expansión de *Redlich-Kister* con tres parámetros y el método *NRTL* de *Renon y Prausnitz (1968)*, también con tres parámetros, obteniendo comportamientos similares para ambos.

El valor de la energía libre de *Gibbs* de exceso para este modelo está dado por:

$$\frac{g_v^E}{x_i x_j} = \frac{\Delta g_{ij} G_{ij}}{x_i G_{ij} + x_j} + \frac{\Delta g_{ji} G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}} \quad (3.33)$$

donde

$$G_{ij} = \exp \left[- \frac{0.3 \Delta g_{ij}}{RT} \right] \quad (3.34)$$

Δg_{ij} y Δg_{ji} son los dos parámetros ajustables del modelo.

La diferencia más importante con respecto a las reglas anteriores es que para la regla de *Huron-Vidal*, a_i es función de la composición y por lo tanto:

$$\left(\frac{\partial a_i}{\partial n_i} \right) \neq 0 \quad (3.35)$$

En consecuencia, la expresión final para \bar{a}_i se obtiene aplicando las siguientes restricciones:

$$\left(\frac{\partial a_i}{\partial n_i} \right) = \left(\frac{\partial a_{ii}}{\partial n_i} \right) \quad (3.36)$$

$$\left(\frac{\partial a_{jm}}{\partial n_i} \right) = 0 \quad (3.37)$$

Con el resultado final:

$$\bar{a}_i = 2 \sum_j x_j a_{ij} - a + 2 \sum_{j \neq i} x_j x_j \left(n \frac{\partial a_{ij}}{\partial n_i} \right) \quad (3.38)$$

donde

$$\left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial n_i} \right) = \frac{1}{2n c_i} \left\{ (x_i b_i + x_j b_j) \left[\frac{\Delta g_{ij} G_{ij}^2}{(x_i G_{ij} + x_j)^2} + \frac{\Delta g_{jn} G_{jn}^2}{x_i + x_j G_{jn}} - b_i \frac{g_{ij}^E}{x_i x_j} \right] \right\} \quad (3.39)$$

En general esta regla mejora los resultados obtenidos con la regla modificada de *Berthelot* y proporciona resultados aceptables para la mayoría de las mezclas de interés industrial. No obstante las desviaciones pueden llegar a ser mayores que 5% para algunas mezclas altamente no ideales de acuerdo a lo informado por los autores.

REGLA DE PANAGIOTOPOULOS-REID

Como antecedente podemos mencionar que la regla de *Huron y Vidal* estableció dos hechos importantes, en primer término, que era posible mejorar la correlación del equilibrio líquido-vapor con una regla que no satisfacía la funcionalidad cuadrática del segundo virial y en segunda instancia, que se requería al menos dos constantes empíricas dentro de la regla de mezclado para reproducir las condiciones de equilibrio de sistemas altamente no ideales con las ecuaciones cúbicas disponibles.

Respondiendo a estos lineamientos, *Panagiotopoulos y Reid (1985)*, proponen una regla que continúa con la línea establecida por *Berthelot* un siglo atrás. La regla contiene una función lineal que corrige la media geométrica clásica de acuerdo a la siguiente expresión:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} \left[1 - k'_{ij} + (k'_{ij} - k''_{ij}) x_i \right] \quad (3.40)$$

Donde k_{ij} y k_{ji} , son dos constantes empíricas cuyos valores son característicos de los componentes ij y de las condiciones del sistema.

La expresión para la derivada \bar{a}_i , se obtiene empleando un proceso similar al usado para la regla de *Huron-Vidal*, con las siguientes igualdades:

$$\left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial n_i}\right) = \frac{(a_i a_j)^{0.5}}{n} [(k_{ij}' - k_{ji}') (1 - x_i)] \quad (3.41)$$

$$\left(\frac{\partial a_{ji}}{\partial n_j}\right) = \frac{(a_i a_j)^{0.5}}{n} [(k_{ij}' - k_{ji}') (x_j)] \quad (3.42)$$

$$\left(\frac{\partial a_{jm}}{\partial n_j}\right) = \frac{(a_j a_m)^{0.5}}{n} [(k_{jm}' - k_{mj}') (x_j)] \quad (3.43)$$

$$\left(\frac{\partial a_{mj}}{\partial n_j}\right) = \frac{(a_j a_m)^{0.5}}{n} [(k_{mj}' - k_{jm}') (x_j)] \quad (3.44)$$

El resultado final es:

$$\begin{aligned} \bar{a}_i = & \sum_j x_j (a_{ij} + a_{ji}) - a + \sum_{j \neq i} x_j x_j (a_i a_j)^{0.5} [(k_{ij}' - k_{ji}') (1 - x_i + x_j)] \\ & + \sum_{\substack{j > i \\ m > j, m \neq i}} x_j x_m (a_j a_m)^{0.5} [(k_{jm}' - k_{mj}') (x_m - x_j)] \end{aligned} \quad (3.45)$$

La principal ventaja de esta regla es que se reduce a la regla clásica de un solo parámetro (*Berthelot modificada*), cuando $k_{ij}' = k_{ji}'$, esta característica resulta importante ya que la regla clásica describe apropiadamente el comportamiento de un número apreciable de sistemas que se ve incrementado con la adición del segundo parámetro.

Al igual que la regla de *Huron-Vidal* produce resultados aceptables para aplicaciones a nivel industrial. Su principal deficiencia es la falta de simetría, esto implica que cuando invertimos los índices ij , la expresión se modifica provocando que $a_{ij} \neq a_{ji}$. Otra deficiencia consiste en no reproducir la funcionalidad para el segundo virial de la mezcla, pero como es discutido por los autores, este efecto no es significativo en el cálculo del equilibrio líquido-vapor; por otro lado, la mayoría de las reglas con dos o más parámetros padecen del mismo problema.

REGLA DE R. SANDOVAL, G. WILCZEK-VERA Y J. H. VERA

Las modificaciones realizadas por *Stryjek-Vera* a la ecuación de estado de *Peng-Robinson*, con las formas simples de (*PRSV*) y la modificada de (*PRSV2*) dependientes de la temperatura, han sido estudiadas para la predicción del equilibrio *líquido-vapor* en sistemas ternarios. Varias reglas de mezclado, independientes del volumen y dependientes del volumen. Han sido usadas al combinar diferentes reglas de mezclado en los sistemas binarios constituyentes. Algunas veces el uso de la mejor regla de mezclado para cada sistema binario no produce el mejor resultado para un sistema ternario. Al comparar favorablemente los resultados de las ecuaciones cúbicas de estado con aquellos obtenidos con los modelos de *Wilson* y *NRTL*, para coeficientes de actividad.

Los esfuerzos para mejorar las ecuaciones cúbicas de estado, el uso práctico de los cálculos en el equilibrio *líquido-vapor*, puede ser dividido en dos amplios grupos:

- La reproducción exacta de las presiones de vapor para componentes puros.
- El desarrollo de las reglas de mezclado para correlacionar los datos binarios y predecir el comportamiento de los sistemas multicomponentes.

La ecuación cúbica de estado de *Peng-Robinson* (*Peng y Robinson 1976*), con la modificación del parámetro *a* por *Stryjek y Vera* (*1986 a, b, c*). Por ejemplo la ecuación cúbica de estado (*PRSV*) y la ecuación cúbica de estado (*PRSV2*), dan una descripción exacta de las presiones de vapor para componente puro sobre un amplio intervalo de temperatura. En el campo de desarrollo de las *Reglas de Mezclado*, los intentos más satisfactorios han introducido un término cruzado dependiente de la composición, para el coeficiente de interacción *a*.

Nosotros consideramos el *co-volumen*, como el parámetro *b* para una ecuación cúbica de estado, como la suma de los términos $x_i b_i$ y el parámetro de interacción *a*, que esta dado por la forma cuadrática.

$$a = \sum \sum x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - \delta_{ij}) \quad (3.46)$$

La diferencia entre los diferentes tratamientos es el camino para expresar δ_{ij} como una función de la composición. Para *Panagiotopoulos y Reid* (*1985*), ($\delta_{ij} = k_{ij}' - (k_{ij}' - k_{ij}')x_i$). Para *Adachi y Sugie* (*1986*), ($\delta_{ij} = l_{ij}' + m_{ij}'(x_i - x_j)$). Para la expresión de *Margules*, (*Stryjek y Vera, 1986 b*):

$$\delta_{ij} = k_{ij} x_i + k_{ji} x_j \quad (3.47)$$

Si bien para la expresión de *Margules*, $\delta_{ij} = \delta_{ji}$ para la forma de *Panagiotopoulos y Reid*, $\delta_{ij} \neq \delta_{ji}$ y para la forma de *Adachi y Sugie*, $\delta_{ij} = \delta_{ji}$, pero ellos requieren el uso de $m_{ij} = -m_{ji}$. Ellos consideraron que el termino más importante en la ecuación (3.46) no es δ_{ij} pero si $\bar{\delta}_{ij} = (\delta_{ij} + \delta_{ji})/2$, desde que ellos introdujeron el coeficiente $2x_i x_j$, ellos pudieron ver que estas tres reglas de mezclado son perfectamente equivalentes para los sistemas binarios. Los tres juegos de parámetros binarios están relacionados por $k_{ij} = k_{ji}' = l_{ij}' + m_{ij}'$ y $k_{ji} = k_{ij}' = l_{ji}' + m_{ji}'$.

Para la expresión de *Huron y Vidal (1979)*, δ_{ij} tiene una forma ligeramente más compleja como se muestra en (*Stryjek y Vera, 1986c*).

Para sistemas ternarios o superiores, las *Reglas de Mezclado* de *Adachi-Sugie* y *Panagiotopoulos-Reid* son perfectamente equivalentes. La forma de *Margules* es diferente de las otras dos y ella predice malos resultados para sistemas ternarios. Una forma de extender la expresión de *Margules* a sistemas multicomponentes, evitando el uso de $\delta_{ij} \neq \delta_{ji}$ ó de $m_{ij} = -m_j$. Ellos propusieron la siguiente forma equivalente, para una ecuación de la *Regla de Mezclado generalizada de Margules con dos parámetros*.

$$\delta_{ij} = \bar{k}_{ij} (1 - x_i - x_j) + k_{ij} x_i + k_{ji} x_j = \bar{k}_{ij} + \Delta k_{ij} x_i + \Delta k_{ji} x_j \quad (3.48)$$

Donde $(\bar{k}_{ij} = (k_{ij} + k_{ji})/2, \Delta k_{ij} = k_{ij} - \bar{k}_{ij}$ y $\Delta k_{ji} = k_{ji} - \bar{k}_{ij})$ ambas formas equivalentes son perfectamente simétricas, la primera muestra que para los sistemas binarios, ecuación (3.48), se reduce a la ecuación (3.47). La segunda forma muestra más claramente que dos términos dependen de la composición que dando fuera cuando $k_{ij} = k_{ji}$. Este no es el caso, si la expresión de *Margules* es aplicada directamente a sistemas ternarios o más grandes. Para estos sistemas la ecuación (3.48), es equivalente para las expresiones de *Adachi-Sugie (1986)* y la de *Panagiotopoulos-Reid (1985)*.

En un intento de mejorar la predicción de los sistemas ternarios, ellos han probado adicionalmente tres expresiones nuevas, presentadas de la ecuación (3.49) a la ecuación (3.51). La *Regla de Mezclado generalizada de Margules con tres parámetros*, ecuación (3.49) y considerando $l_{ij} = l_{ji}$. Ellos también probaron la capacidad de predecir de la siete *Reglas de Mezclado* discutidas previamente, (*Wilczek-Vera y Vera, 1987*). De estas, la expresión de *Margules* ecuación, (3.47) y sus expresiones dependientes del volumen son mostradas en la ecuación (3.52) y (3.53). Para los sistemas binarios las *Reglas de Mezclado* ecuación (3.47) y (3.48), son idénticas pero para los sistemas ternarios, ellas son diferentes y al mismo tiempo que la expresión (3.47) da pobres resultados. La ecuación (3.48), con los mismos valores de los parámetros binarios es extremadamente confiable. La ecuación (3.53) y la ecuación (3.51), son también idénticas para sistemas binarios y diferentes para sistemas ternarios o más grandes.

$$\delta_{ij} = \bar{k}_{ij} + \Delta k_{ij} x_i + \Delta k_{ji} x_j + l_{ij} [x_i (1 - x_i) + x_j (1 - x_j)] \quad (3.49)$$

$$\delta_{ij} = \bar{k}_{ij} + (v^t / v) [\Delta k_{ij} x_i + \Delta k_{ji} x_j] \quad (3.50)$$

$$\delta_u = k_u^* + (v^L / v) \left[(\bar{k}_u - k_u^*) + \Delta k_{u, x_i} + \Delta k_{\mu, x_i} \right] \quad (3.51)$$

$$\delta_u = (v^L / v) \left[k_{u, x_i} + \Delta k_{\mu, x_i} \right] \quad (3.52)$$

$$\delta_u = k_u^* + (v^L / v) \left[k_{u, x_i} + k_{\mu, x_i} - k_u^* \right] \quad (3.53)$$

Para la expresión del coeficiente de fugacidad, con la ecuación (3.48). ($l_u = l_{\mu} = \theta$) y con la ecuación (3.49), ($l_u = l_{\mu}$), el término \bar{a}_i está dado por:

$$\begin{aligned} \bar{a}_i &= 2 \sum_j x_j a_{ij} - a + 2 \sum_{j \neq i} x_j x_j (a, a_j)^{0.5} \left[\Delta k_{\mu} (x, -x_j, -1) \right] \\ &+ 2 \sum_{j \neq i} \sum_{m > j} x_j x_m (a, a_m)^{0.5} \left[\Delta k_{\mu} (x, -x_m) \right] \\ &- 2 \sum_{j \neq i} l_{ij} \left[x_j x_j (a, a_j)^{0.5} (1 - 3x_j + 2x_j^2 - x_j + 2x_j^2) \right] \\ &+ 2 \sum_{j \neq i} \sum_{m > j} l_{jm} \left[x_j x_m (a, a_m)^{0.5} (x_j - 2x_j^2 + x_m - 2x_m^2) \right] \end{aligned} \quad (3.54)$$

NOMENCLATURA

a, b = parámetros en las ecuaciones de estado.

\bar{a}, \bar{b} = derivadas (ecuaciones (3.14) y (3.15)).

A, B = parámetros adimensionales.

A', B', C' = parámetros (ecuación (3.22)).

c_i = constante en la ecuación (3.30).

g = energía libre de Gibbs molar.

G = energía libre de Gibbs total.

k, l, m = constantes en las reglas de mezclado.

n = número de moles.

P_m = propiedad de una mezcla.

P = presión.

R = constante general de los gases.

T = temperatura.

v = volumen molar.

V = volumen total.

x = fracción molar en el líquido.

y = fracción molar en el vapor.

z = factor de compresibilidad.

δ = factor de corrección para las reglas de mezclado.

$\bar{a}_i = (\delta n a / \delta n_i)$.

CARACTERES ESPECIALES

α = constante en la regla de Whiting-Prausnitz.

B = segundo coeficiente virial.

G = parámetro definido por la ecuación (3.34).

φ = coeficiente de fugacidad.

SUBÍNDICES

i, j, m = componentes.

c = parámetro de cohesión.

SUPERÍNDICES

L = líquido.

V = Vapor.

E = propiedad de exceso.

CAPÍTULO CUARTO

“MÉTODO DE WILSON”

“COEFICIENTES DE ACTIVIDAD A PARTIR DE LAS FUNCIONES EN EXCESO PARA MEZCLAS BINARIAS”

Como se ha indicado el cálculo del equilibrio *líquido-vapor* puede efectuarse con modelos diferentes para cada una de las fases, es decir utilizando un modelo de ecuación de estado para la fase vapor y un modelo de coeficiente de actividad para la fase líquida. En el capítulo anterior ya se analizó en detalle los modelos provenientes de ecuación de estado, por lo que el presente capítulo se dedicará a los modelos de la fase líquida asociados a coeficientes de actividad.

A una temperatura fija, la energía molar parcial de *Gibbs* en exceso g^E en una mezcla depende de la composición de la mezcla y haciendo una pequeña extensión, también depende de la presión. A presiones bajas o moderadas, lejos de las condiciones críticas, el efecto de la presión es suficientemente pequeño para poder ser despreciado y por lo tanto no se considera en esta parte.

ESTADOS DE REFERENCIA

La expresión para calcular la fugacidad en la fase líquida se puede obtener en términos de la fugacidad en un estado particular denominado estado de referencia, del valor del coeficiente de actividad y la composición del sistema.

$$\bar{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (4.1)$$

El coeficiente de actividad γ_i se encuentra íntimamente ligado al estado de referencia por lo que su valor carece de significado si no se establece de una manera precisa el estado de referencia al que se relaciona.

Los dos estados de referencia utilizados con mayor frecuencia en problemas relacionados con el equilibrio *líquido-vapor* son:

- a) El componente puro a las mismas condiciones de presión, temperatura y fase de la mezcla.
- b) El componente en una solución infinitamente diluida a las mismas condiciones del sistema.

El primero resulta sumamente útil cuando la solución esta formada por compuestos que se encuentran debajo de su temperatura crítica a las condiciones del sistema, es decir cuando la temperatura de la solución es inferior a la temperatura crítica de todos los componentes. Este tipo de situación la encontramos frecuentemente en problemas de destilación. En el caso de encontrar sustancias cuya temperatura crítica ha sido excedida, es posible conservar el enfoque definiendo la existencia de un líquido hipotético mediante la extrapolación de la curva de presión de vapor.

El segundo enfoque resulta más práctico para situaciones que involucran la solubilidad de gases o cuando se encuentra la presencia de sólidos disueltos.

La fugacidad de referencia para cada componente es la fugacidad del líquido puro a la misma temperatura y presión de la mezcla, y esta dada por:

$$\bar{f}_i^L = P_i^0 \varphi_i^{sat} \gamma_i x_i \int_P^P \frac{v_i^L}{RT} dP \quad (4.2)$$

Donde P_i^0 es la presión de vapor del componente puro, que puede ser evaluada mediante una correlación empírica. La más sencilla de ellas es la de *Antoine* y fue la utilizada para este trabajo:

$$\ln P_i^0 = A - \frac{B}{T + C} \quad (4.3)$$

φ_i^{sat} es el coeficiente de fugacidad del componente i puro a la temperatura del sistema y a la presión de vapor de i . El valor de este coeficiente está dado por la expresión:

$$\ln \varphi_i^{sat} = \frac{1}{RT} \int_P^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (4.4)$$

y se puede evaluar mediante el uso de una ecuación de estado o de una correlación basada en el principio de estados correspondientes.

El término asociado a la integral es llamado corrección de *Poynting*.

$$\int_P^P \frac{v_i^L}{RT} dP \quad (4.5)$$

y en cálculos a baja presión no es muy significativo ya que su valor es cercano a la unidad. Finalmente v_i^L representa el volumen del líquido puro a la temperatura del sistema.

Una vez determinada la forma de la expresión para calcular la fugacidad parcial de un componente en la fase líquida, se puede utilizar el criterio de igualdad de fugacidades.

$$\bar{f}_i^V = \bar{f}_i^L$$

$$P \phi_i^V y_i = P_i^0 \phi_i^{sat} \gamma_i x_i \int_P^P \frac{v_i^L}{RT} dP \quad (4.6)$$

Para los cálculos se toma esta última expresión y se simplifica considerando que a bajas presiones la corrección de *Poynting* es igual a uno y que la relación de coeficiente de fugacidad $\bar{\phi}_i^V / \bar{\phi}_i^{sat}$ también tiende a uno en la zona de bajas presiones. De acuerdo a esto la expresión final es:

$$P y_i = P_i^0 \gamma_i x_i \quad (4.7)$$

El coeficiente de actividad γ_i es en principio, función de la presión, la temperatura y la composición del sistema. Además por la forma como se definió, su valor representa el grado de desviación respecto del comportamiento ideal de la fase líquida.

A continuación analizaremos el concepto de solución ideal y posteriormente describiremos los principales modelos que vinculan al coeficiente de actividad con la composición y la temperatura.

SOLUCIÓN IDEAL Y PROPIEDADES DE EXCESO

En el estudio de las soluciones líquidas como en muchos otros campos del conocimiento, se ha empleado el concepto de idealidad. En este caso tenemos lo que se conoce como una solución ideal.

En términos generales podemos definir una solución ideal, como aquella cuyas propiedades se pueden obtener conociendo las propiedades de los componentes puros y la composición de la mezcla.

Una definición más precisa desde el punto de vista termodinámica nos dice que una solución ideal es aquella en la que, a presión y temperatura constantes, la fugacidad de cada componente es proporcional a la fracción molar o cualquier otra medida de la composición (*Prausnitz 1986*).

$$\bar{f}_i = \gamma_i x_i \quad (4.8)$$

Cuando esta condición de idealidad es válida en todo el intervalo de composiciones tenemos una solución ideal que sigue la ley de *Raoult*. En este tipo de soluciones la fugacidad parcial del componente *i* es proporcional a la fugacidad del líquido puro a la misma temperatura y presión de la mezcla y en consecuencia el coeficiente de actividad es igual a uno.

$$\bar{f}_i = f_i^0 x_i \quad (4.9)$$

En la mayoría de las situaciones de interés práctico, las soluciones no se comportan de acuerdo a este modelo ideal por lo que es conveniente definir un conjunto de variables que nos permitan representar las desviaciones respecto de este modelo ideal. Con esta finalidad se definen las propiedades o funciones de exceso.

Una función exceso o propiedad de exceso se define como la diferencia entre la propiedad en una solución real y el valor para una solución ideal a las mismas condiciones de presión, temperatura y composición. En el caso de la energía libre de *Gibbs* tenemos

$$G^E = G_{\text{SOLUCIÓN REAL}} - G_{\text{SOLUCIÓN IDEAL}} \quad (4.10)$$

Otras propiedades de exceso que también son de utilidad, están definidas de manera similar y se reducen a las siguientes igualdades:

$$H^E = \Delta H_{\text{MEZCLADO}} \quad (4.11)$$

$$V^E = \Delta V_{\text{MEZCLADO}} \quad (4.12)$$

$$U^E = \Delta U_{\text{MEZCLADO}} \quad (4.13)$$

Las propiedades de exceso se relacionan de la misma manera que las propiedades totales:

$$H^E = U^E + PV^E \quad (4.14)$$

$$G^E = H^E - TS^E \quad (4.15)$$

y lo mismo podemos decir de sus derivadas, que en el caso de la energía de *Gibbs* son:

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P,S} = -S^E \quad (4.16)$$

$$\left(\frac{\partial G^E/T}{\partial T} \right)_{P,S} = -\frac{H^E}{T^2} \quad (4.17)$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T,S} = V^E \quad (4.18)$$

Estas dos últimas expresiones son sumamente útiles para determinar la variación del coeficiente de actividad con la presión y la temperatura, una vez que se establece la relación entre dicho coeficiente y la energía libre de *Gibbs* de exceso.

RELACIÓN ENTRE EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD Y G^E

La relación entre el coeficiente de actividad y la energía libre de *Gibbs* de exceso es particularmente útil, ya que nos permite obtener modelos de una variable con escaso significado físico, como el coeficiente de actividad, en términos de las interacciones energéticas y las propiedades de las moléculas que forman la solución. En forma Paralela, esta relación proporciona un camino alternativo para obtener valores numéricos de la energía libre de *Gibbs* de exceso en función de los valores experimentales de los coeficientes de actividad.

Para obtener la energía de *Gibbs* de exceso debemos recordar que G es una propiedad extensiva y que las propiedades molares parciales se obtienen al diferenciar las propiedades extensivas con respecto al número de moles de cada componente manteniendo la presión, la temperatura y el número de moles de los demás componentes constantes. En este caso, la energía libre molar parcial es el potencial químico.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (4.19)$$

o bien en términos de propiedades de exceso:

$$\mu_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (4.20)$$

También debemos recordar que las propiedades molares parciales se comportan siguiendo la regla de actividad que aplicada a la energía libre de Gibbs de exceso esto lleva a:

$$G^E = \sum n_i \mu_i^E \quad (4.21)$$

ó bien por mol de solución da:

$$g^E = \sum x_i \mu_i^E \quad (4.22)$$

El potencial químico en exceso μ_i^E queda definido por:

$$\mu_i^E = \mu_{SOLUCIÓN REAL} - \mu_{SOLUCIÓN IDEAL} \quad (4.23)$$

y ésta se ha relacionado con el coeficiente de actividad mediante:

$$\mu_i^E = RT \ln \frac{\bar{f}_i}{f_i^0} \quad (4.24)$$

Sustituyendo la ecuación (4.8) en la (4.24) se obtiene:

$$\mu_i^E = RT \ln \frac{\bar{f}_i}{R x_i} \quad (4.25)$$

donde:

$$\frac{\bar{f}_i}{R} = a \quad (4.26)$$

a es la actividad definida por la ecuación ($a_i = \bar{f}_i / f_i^0$):

$$\mu_i^E = RT \ln \frac{a}{x_i} \quad (4.27)$$

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (4.28)$$

Cuando combinamos esta última expresión con la ecuación (4.20). Se obtiene la siguiente relación:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (4.29)$$

Sustituyendo la ecuación (4.28) en las ecuaciones (4.21) y (4.22) se obtiene:

$$G^E = \sum n_i RT \ln \gamma_i \quad (4.30)$$

y para una mol de solución:

$$g^E = \sum x_i RT \ln \gamma_i \quad (4.31)$$

MODELOS DE ENERGÍA LIBRE DE GIBBS DE EXCESO

Como se menciona anteriormente, la principal utilidad de la energía de *Gibbs* de exceso es proporcionar la base para el establecimiento de modelos, que posteriormente dan origen a las expresiones que definen los coeficientes de actividad.

Hasta la fecha se han propuesto muchas ecuaciones para correlacionar la energía libre de *Gibbs* de exceso con la composición, algunas de ellas mediante enfoques semiteóricos y otras con base puramente empírica. En la mayoría de los casos la composición esta expresada en términos de fracciones molares, sin embargo para sistemas con moléculas que difieren sustancialmente en tamaño o polaridad ha resultado útil la inclusión de fracciones volumétricas o fracciones de superficie.

Si se considera ahora una mezcla binaria en donde las propiedades exceso se toman con referencia a una solución ideal en donde la fugacidad de referencia para cada componente es la del líquido puro a la temperatura y presión de la mezcla. En este caso, cualquier expresión para la energía molar de *Gibbs* en exceso debe cumplir las siguientes dos condiciones de frontera:

$$\begin{aligned} g^E &= 0 && \text{cuando } x_1 = 0 \\ g^E &= 0 && \text{cuando } x_2 = 0 \end{aligned}$$

La solución no-trivial más simple que obedece tales condiciones de frontera es la siguiente:

$$g^E = Ax_1x_2 \quad (4.32)$$

En donde A es una constante empírica con unidades de energía, característica de los componentes 1 y 2, que depende de la temperatura aunque no de la composición.

La ecuación (4.32) inmediatamente da la expresión para los coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 por substitución de ésta en la ecuación que relaciona a los coeficientes de actividad con la energía libre de *Gibbs* en exceso, que es la ecuación de:

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i$$

Se tiene que de la ecuación. $\bar{g}_i^E = RT \sum_{j=1}^N x_j \ln \gamma_j$ para un componente i :

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

$$g_i^E = RT x_i \ln \gamma_i \quad (4.33)$$

pero también:

$$x_i = \frac{n_i}{n_T} \quad (4.34)$$

que substituida en la ecuación (4.33):

$$\frac{n_T g_i^E}{n_i} = RT \ln \gamma_i \quad (4.35)$$

y derivando parcialmente la ecuación (4.35) respecto ha n_i a presión y temperatura constantes:

$$\left(\frac{\partial n_T g_i^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (4.36)$$

de donde:

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial n_T g_i^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (4.37)$$

El exceso de energía libre de *Gibbs* se puede expresar en términos de las fracciones mol de todos los componentes de acuerdo con las diferentes teorías de las soluciones. Se han propuesto muchos modelos (*Ver Hala 1958*) y se puede hacer fácilmente dentro de la termodinámica y estructura computacional de este trabajo. Aún cuando estos son adecuados, se piensa que hay otro modelo de gran importancia que es relativamente nuevo y flexible, adecuado para una gran variedad de mezclas no-ideales; fue sugerido por *Wilson en 1964*, y posteriormente discutido por *Orye (1965)*. Esta ecuación es una generalización semiempírica de la ecuación de *Flory-Huggins*. La ecuación de *Wilson* contiene dos parámetros ajustables por par (*mezcla binaria*):

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_{i=1}^N x_i \ln \left[\sum_{j=1}^N \Lambda_{ij} x_j \right] \quad (4.38)$$

en donde

$$\Lambda_{i,i} = \frac{V_i^L}{V_i^L} \exp \left[\frac{-(\lambda_{i,i} - \lambda_{i,i})}{RT} \right] \quad (4.39)$$

En la ecuación (4.39) V_i^L y V_i^L son los volúmenes molares de líquido de los componentes puros y $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ es un término de energía determinado empíricamente y que está relacionado con la diferencia de energías cohesivas entre los pares $i-j$ e $i-i$. Para una buena aproximación, esta diferencia de energías se considera independiente de la temperatura en un intervalo modesto de temperaturas.

Cuando se substituye la ecuación (4.37) en la ecuación (4.36) la expresión resultante para el coeficiente de actividad es la siguiente:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ji} \right] - \sum_{k=1}^N \left[\frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{kj}} \right] \quad (4.40)$$

Sólo aparecen constantes binarias en la ecuación (4.40); los Parámetros Λ_{ii} , Λ_{ij} , Λ_{kk} , etc. Son iguales a la unidad. Para una solución binaria la ecuación (4.40) se reduce a:

$$\ln \gamma_1 = - \ln (x_1 + \Lambda_{1,2} x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{1,2}}{x_1 + \Lambda_{1,2} x_2} - \frac{\Lambda_{2,1}}{x_2 + \Lambda_{2,1} x_1} \right] \quad (4.41)$$

$$\ln \gamma_2 = - \ln (x_2 + \Lambda_{2,1} x_1) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{1,2}}{x_1 + \Lambda_{1,2} x_2} - \frac{\Lambda_{2,1}}{x_2 + \Lambda_{2,1} x_1} \right] \quad (4.42)$$

Una solución ideal es aquella en que $\Lambda_{1,2} = \Lambda_{2,1} = 1$; la desviación de los parámetros respecto a la unidad es una indicación de la no-idealidad de la solución. Si ambos $\Lambda_{1,2}$ y $\Lambda_{2,1}$ son mayores que la unidad, la solución muestra desviaciones negativas respecto a la idealidad ($g^E < 0$), si ambos son menores que la unidad, las desviaciones son positivas respecto a la idealidad ($g^E > 0$). Es posible que un parámetro pueda ser mayor que la unidad mientras que el otro no, en tal caso, las desviaciones respecto a la idealidad no son grandes.

VENTAJAS DE LA ECUACIÓN DE WILSON

A pesar de ser una ecuación de dos parámetros, permite el cálculo de sistemas multicomponentes, con el sólo conocimiento de los parámetros de interacción binaria. Además de esto, produce una representación superior de los datos de equilibrio *líquido-vapor* cuando se le compara con modelos que contienen un número similar de parámetros. En la colección de *Gmehling et AL (1977-1984)* se puede encontrar una compilación de más de tres mil sistemas binarios que fueron correlacionados mediante la ecuación de *Margulles, Van laar, Wilson, NRTL* y *UNIQUAC*.

La ecuación de *Wilson* tiene dos características que la hacen particularmente útil en aplicaciones de ingeniería:

Primero, ha sido desarrollada como una función dependiente de la temperatura, por lo tanto tiene al menos un significado teórico aproximado; como una buena aproximación se puede considerar a las cantidades $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ y $(\lambda_{ji} - \lambda_{jj})$ como independientes de la temperatura sobre un intervalo modesto de temperatura. Esto significa que los parámetros obtenidos a partir de los datos a una temperatura pueden ser usados con razonable confianza para predecir los coeficientes de actividad a otra temperatura cercana a la de los datos, una ventaja importante en el diseño de equipo de destilación a presión constante en donde la temperatura varía de plato a plato.

Cuando la temperatura es constante, la ecuación de *Wilson* satisface la ecuación de *Gibbs-Duhem* a régimen isotérmico e isobárico:

$$\sum_{i=1}^N x_i d(\ln \gamma_i)_{T,P} = 0 \quad (4.43)$$

Sin embargo, cuando T no es constante, la ecuación de *Wilson* también satisface la ecuación de *Gibbs-Duhem* a régimen isobárico:

$$\sum_{i=1}^N x_i d(\ln \gamma_i)_p = -\frac{h^E}{RT^2} \quad (4.44)$$

en donde:

$$\Delta h = h_{(mezcla)} - \sum_{i=1}^N x_i h_i^* \quad (4.45)$$

Siendo h_i = entalpia del componente i en su estado de referencia

La dependencia de la temperatura con la energía libre de *Gibbs* en exceso g^E de acuerdo con la ecuación de *Wilson* hace posible estimar el calor de mezclado a partir de los datos isotérmicos de la energía libre de *Gibbs* mediante la relación exacta:

$$h^E = -T^2 \left(\frac{\partial (g^E/T)}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (4.46)$$

Cuando se supone que $(\lambda_{ij} - \lambda_{ji})$ y $(\lambda_{ij} - \lambda_{ji})$ son independientes de la temperatura, el calor de mezclado para una mezcla binaria es:

$$h^E = x_1 \left[\frac{x_2 \Lambda_{1,2}}{x_1 + \Lambda_{1,2} x_2} \right] (\lambda_{1,2} - \lambda_{1,1}) + x_2 \left[\frac{x_1 \Lambda_{2,1}}{x_2 + \Lambda_{2,1} x_1} \right] (\lambda_{1,2} - \lambda_{2,2}) \quad (4.47)$$

La ecuación que parece dar resultados burdos pero razonables especialmente para soluciones no-asociativas (*Orye (1965)*).

Segundo el modelo de *Wilson* para una solución multicomponente requiere solamente de parámetros que pueden ser obtenidos a partir de datos de mezclas binarias. Esta característica proporciona una ventaja económica importante ya que el trabajo experimental requerido para caracterizar a una mezcla multicomponente se ve considerablemente disminuido. La extensión de la ecuación de *Wilson* para una mezcla multicomponente a partir solamente de datos binarios no requiere de suposiciones adicionales.

Para una mezcla de componentes i y j , los dos parámetros Λ_{ij} y Λ_{ji} pueden ser obtenidos a partir de datos de equilibrio *líquido-vapor* binarios. En principio sólo se requiere un punto experimental (x , y , T , y P) y algunas veces es posible obtener una buena estimación de los parámetros a partir solamente de la composición azeotrópica y punto de ebullición. En general, es necesario tener una serie de datos puntuales ya sean isotérmicos o isobáricos.

Se han calculado parámetros de *Wilson* para alrededor de un centenar de sistemas (incluyendo sistemas que contienen componentes supercríticos tratados en forma no-simétrica) completamente miscibles y binarios para los cuales se tenían datos disponibles reales. Estos sistemas incluyendo hidrocarburos, alcoholes, éteres, ésteres, cetonas, agua y nitrógeno, incluyendo compuestos sulfurados y halogenados. En todos los casos se encontró que la ecuación de *Wilson* pudo representar muy bien a los datos experimentales. Parece ser que es la mejor ecuación de dos parámetros, más apropiada para una gran variedad de mezclas, y se ha observado que cuando se comparan los resultados de esta ecuación con las de *Margules* y la de *Van Laar* de dos parámetros se encuentra que la ecuación de *Wilson* es tan buena como las otras dos y en muchos casos hasta mejor.

Las ecuaciones de *Van Laar* de dos parámetros son:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{(1 + A x_1 / B x_2)^2} \quad (4.48)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B}{(1 + B x_2 / A x_1)^2} \quad (4.49)$$

Las ecuaciones de *Margules* de dos parámetros son:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 (A_{1,2} + 2x_1 (A_{2,1} - A_{1,2})) \quad (4.50)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 (A_{2,1} + 2x_2 (A_{1,2} - A_{2,1})) \quad (4.51)$$

En donde $A_{1,2}$ y $A_{2,1}$ son los valores limitantes de $\ln \gamma_i$ cuando la composición del componente considerado tiende a cero por ejemplo para $\ln \gamma_1$ se tiene:

$$A_{1,2} = \ln \gamma_1 \quad \text{cuando} \quad x_1 = 0$$

La ecuación de *Wilson* de dos parámetros parece ser la más adecuada para representar los datos de equilibrio *líquido-vapor* y amplía el conocimiento del comportamiento de fases a partir de datos fragmentados. Esto es parcialmente verdadero para sistemas de soluciones de alcoholes con hidrocarburos, sistemas que no pueden ser descritos con precisión por medio cualquier otra ecuación de dos parámetros.

SIGNIFICADO DE LOS PARÁMETROS

Aunque la diferencia de energías $\lambda_g - \lambda_w$ de la ecuación de *Wilson* no tiene una definición rigurosa y no puede ser calculada a priori, es sin embargo posible ver la tendencia en esta cantidad. Los parámetros son siempre negativos dado que en la fase líquida la energía potencial es siempre menor que la de un gas cuya energía potencial es cero.

LIMITACIONES DE LA ECUACIÓN DE WILSON

La ecuación de *Wilson* posee tres desventajas que sin embargo no son muy serias:

$$f_i^{0, P^0} = \phi_i^s P_i^s \exp\left(-\frac{v_i^L P_i^s}{RT^s}\right) \quad (4.52)$$

Donde P^0 es la presión cero.

La principal limitación de la ecuación de *Wilson* es su incapacidad para explicar sistemas donde se presenta la formación de dos fases líquidas. Esta limitación proviene de la estructura para la expresión de G^E , y a este respecto se han propuesto varias modificaciones que permiten la representación del equilibrio *líquido-líquido* (*Hiranuma 1974, Nagata 1975, Tsuboda y Katayama 1975*). No obstante, para esta tesis hemos preferido comparar los resultados obtenidos con el método *Sandoval-Vera* con los valores publicados en la colección *Gmehling et Al.* Donde se reportan resultados del equilibrio *líquido-vapor* utilizando la ecuación convencional de *Wilson* la cual ha sido ampliamente probada.

Segunda, la ecuación (4.52), no es muy apropiada para mezclas de líquidos parcialmente miscibles. Si la ecuación (4.38) es substituida en las ecuaciones clásicas de la termodinámica, se encuentra que la ecuación de *Wilson* no puede tomarse en cuenta para un sistema de miscibilidad limitada, pero aún predice en el punto de con-solución que es inmisible, sobre el intervalo entero de composición. *Wilson (1964)* ha demostrado como su ecuación puede ser modificada a expensas de incluir un tercer parámetro, y *Orye (1965)* ha propuesto una ecuación similar a la de *Wilson* que puede predecir la inmiscibilidad sin más parámetros adicionales y que conserva las mismas ventajas que la de *Wilson*.

Tercera, no es posible encontrar valores para los parámetros de *Wilson* que reproducen máximos y mínimos en los coeficientes de actividad. Este comportamiento se encuentra en mezclas de cloroformo con alcoholes, afortunadamente esto no constituye un defecto serio ya que las ecuaciones proveen una buena aproximación para el coeficiente de actividad esencialmente sobre todo el intervalo de composición. Se han encontrado conjuntos de parámetros de *Wilson* que conducen a máximos y mínimos en el $\ln \gamma$, pero tal comportamiento parece estar confinado a sistemas virtualmente ideales, y a una banda estrecha de valores de $\ln \gamma$ entre 0.8 y 1.2. En esta región existen otros conjuntos de parámetros que dan una dependencia monotónica de γ sobre x . (*Incidentalmente las ecuaciones de Van Laar no permiten ni máximos ni mínimos en los coeficientes de actividad aunque las ecuaciones de Margulles, Black y la de Van Laar modificada sí lo hacen*).

COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y LA CONVENCION NO-SIMÉTRICA

Se han desarrollado muchas expresiones a través de los años para utilizar los datos de equilibrio *líquido-vapor* experimentales disponibles en la literatura a fin de predecir el comportamiento multicomponente uno de los más recientes es el de *Wilson*. Por esto la ecuación de *Wilson* ha encontrado una amplia aplicación, tanto en la correlación de datos binarios, como en la predicción del equilibrio multicomponente. Su popularidad se basa en su simplicidad así como su precisión, comparable a la obtenida con otros modelos más complejos y además que en algunos estudios se logra obtener buenos resultados aún simplificando alguno de los parámetros de la ecuación de *Wilson*.

Shreiber y Ecker (1971) y *Hankinson (1972)*, mostraron que se puede alcanzar una aproximación razonablemente buena del comportamiento del equilibrio *líquido-vapor* al simplificar la ecuación de *Wilson* a un sólo parámetro.

La ecuación de *Wilson* ecuación (4.40), es una ecuación en dos parámetros para una mezcla binaria. Los datos de equilibrio *líquido-vapor* no están cercanos a las condiciones críticas y por ello mismo son lo suficientemente precisos para justificar el uso de dos parámetros en adición a la constante de *Henry*. Por lo tanto, se decidió simplificar la ecuación de *Wilson* a un parámetro haciendo $\Lambda_{ji} = 0$, en donde i es el soluto supercrítico gaseoso, y j es el disolvente. Esta simplificación aún siendo arbitraria, puede ser parcialmente justificada ya que $\Lambda_{ji} \ll \Lambda_{ij}$.

Para componentes no condensables, la convención no-simétrica para los coeficientes de actividad puede ser usada. El coeficiente de actividad de un componente no condensable en una mezcla multicomponente está dado por:

$$\ln \gamma_i^* = \ln \left[\frac{\Lambda_{ir}}{\sum_{j=1}^N \Lambda_{ij} x_j} \right] - \frac{x_i}{\sum_{j=1}^N \Lambda_{ij} x_j} \quad (4.53)$$

En donde Λ_{ir} es el parámetro de *Wilson* para el componente no condensable en el disolvente elegido de referencia r .

El modelo para la determinación del parámetro de *Wilson* para las interacciones no condensables, se va a usar el volumen molar parcial a dilución infinita para el componente no condensable.

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left[- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT} \right] \quad (4.54)$$

En donde j es un componente condensable.

ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE WILSON

O'connell demostró en 1964 la siguiente relación termodinámica:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} (\gamma_i)_{\text{disolvente } j} = \lim_{x_i \rightarrow 0} (\gamma_i)_{\text{disolvente } r} \left(\frac{v_i}{H_i} \right) \quad (4.55)$$

entonces:

$$\Lambda_{ij} = \Lambda_{ir} \left(\frac{H_{jr}}{H_{ir}} \right) \quad (4.56)$$

De manera que si se tiene un parámetro de *Wilson* para un par particular ij la ecuación (4.56) puede ser de utilidad para calcular el parámetro requerido Λ_{ij} partiendo de las dos constantes de *Henry*, H_{ir} y H_{jr} , y el parámetro binario Λ_{ir} , en donde r es el disolvente de referencia.

La ecuación (4.56) es una relación termodinámica rigurosa basada en la ecuación de *Wilson* de un parámetro. Sin embargo, debido a la naturaleza aproximada de la ecuación (4.53), los parámetros binarios para un gas en dos disolventes diferentes obtenidos a partir de los datos experimentales binarios, pueden no obedecer esta relación. La experiencia sin embargo muestra que para cálculos en el intervalo completo de concentración para uno o más componentes condensables, el uso de la ecuación (4.56) conduce a mejores resultados. El disolvente de referencia deberá ser el componente condensable más pesado para el cual haya los mejores datos binarios para componente condensable, no-condensable. En el intervalo medio de concentraciones, el uso de todos los parámetros de *Wilson* disponibles, puede presentar a menudo mejores resultados.

En la práctica, sin embargo, los parámetros se estiman por regresión de todos los datos binarios disponibles con la ecuación de *Wilson* hasta que alguna función objetivo es minimizada. La función objetivo se establece como el residuo entre los valores experimentales y los calculados de alguna variable de interés. Partiendo de un estimado de los valores de los parámetros, la subrutina de regresión los cambia hasta que se obtiene un valor mínimo de la función objetivo. Tanto *Nagahama (1971)* como *Verhoeve (1970)* mostraron que los estimados de los parámetros son insensibles a la manera en que son variados en la rutina de regresión. Sin embargo, son muy sensibles a la forma de la función objetivo.

La evaluación de parámetros también puede llevarse a cabo por el principio de máxima verosimilitud. se ha reportado recientemente (*Skjold-Jorgensen, 1983*), sin embargo, que de una aproximación tal no implica que dé mejores predicciones para sistemas multicomponentes que los modelos convencionales.

SIMBOLOGÍA

a = Actividad ($a_i = \bar{f}_i / f_i^0$).

f = Fugacidad.

g = Energía libre de Gibbs molar.

G = Energía libre de Gibbs total.

H = Entalpía.

n = Número de moles.

P = Presión.

P^0 = Presión de vapor.

R = Constante de los gases.

S = Entropía.

T = Temperatura.

U = Energía interna.

v = Volumen molar.

x = Fracción molar en el líquido.

y = Fracción molar en el vapor.

$$x_k = \text{Fracción de grupo} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i k_i}{\sum_{i=1}^N n_i \sum_{i=1}^N k_i}$$

$$x_i = \text{Fracción mol} = \frac{n_i}{n_T}, \quad n_T = \sum_{i=1}^N n_i$$

CARACTERES ESPECIALES

γ = *Coeficiente de actividad molecular.*

μ = *Potencial químico.*

Λ = *Parámetro.*

λ = *Parámetro.*

\mathfrak{R} = *Constante (ecuación 4.8).*

SUBÍNDICES

i,j = *Relaciones con las moléculas i y j .*

k,i = *La presencia del grupo k en la molécula i .*

SUPERÍNDICES

E = *Propiedad de exceso.*

L = *Líquido.*

o = *estado de referencia.*

V = *Vapor*

CAPÍTULO QUINTO

“MÉTODO DE NRTL”

ECUACIÓN DE RENON Y PRAUSNITZ (NRTL, 1968)

La ecuación *NRTL* (*Non Random Two Liquids*) es un modelo semiteórico basado en suposiciones similares a las realizadas en la teoría cuasiquímica de *Guggenheim* y en la teoría de dos líquidos de *Scott*. La ecuación, originalmente propuesta por *Renon* y *Prausnitz* (1968), combina suposiciones provenientes de las teorías mencionadas, con el concepto de composición local propuesto por *Wilson* (1964). El modelo resultante contiene tres parámetros y es apropiado para la descripción tanto del equilibrio *líquido-vapor* como del equilibrio *líquido-líquido*. La ecuación de *Wilson* puede ser extendida a sistemas de líquidos inmiscibles, al introducir un tercer parámetro binario evaluado a partir de datos experimentales.

Renon y *Prausnitz* toman las consideraciones básicas realizadas por *Wilson* (1964) y *Scott* (1956) y proponen que una solución binaria esta constituida, no por un conjunto de moléculas distribuidas en forma aleatoria, sino por un conjunto que contiene dos tipos de celdas. En las celdas del primer tipo encontramos moléculas de *tipo 1* rodeadas por moléculas de *tipo 1* y *tipo 2* en una proporción determinada por las interacciones energéticas *1-1* y *1-2*. Las celdas del segundo tipo presentan un arreglo similar pero con una molécula de *tipo 2* en el centro.

Con relación a las interacciones energéticas proponen que la energía libre de *Gibbs* de exceso esta dada por dos contribuciones. La primera representa la energía de *Gibbs* residual asociada al proceso de transferir x_1 moléculas de una *celda* de líquido *puro 1* a una celda de solución. La segunda representa la asociada a la transferencia de x_2 moléculas de una celda de líquido *puro 2* a una celda de solución. En términos matemáticos:

$$g^E = x_1 (g^{(1)} - g_{PURO}^{(1)}) + x_2 (g^{(2)} - g_{PURO}^{(2)}) \quad (5.1)$$

Para calcular la energía residual de *Gibbs* de una celda de *tipo 1* ó *tipo 2*, se combinan el concepto de composición local con las interacciones de dos cuerpos y resulta:

$$g^{(1)} = x_{11} g_{11} + x_{21} g_{21} \quad (5.2)$$

$$g^{(2)} = x_{12} g_{12} + x_{22} g_{22} \quad (5.3)$$

Donde x_{1j} es la fracción molar local de moléculas *1* en la celda *1* y x_{2j} es la fracción molar local de las moléculas *2* en la celda *1*. Estas fracciones molares están relacionadas mediante:

$$x_{11} + x_{21} = 1 \quad (5.4)$$

$$x_{12} + x_{22} = 1 \quad (5.5)$$

y se pueden calcular mediante una expresión similar a la propuesta por *Wilson*:

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp \left[-\alpha_{12} g_{21} / RT \right]}{x_1 \exp \left[-\alpha_{12} g_{11} / RT \right]} \quad (5.6)$$

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp \left[-\alpha_{12} g_{12} / RT \right]}{x_2 \exp \left[-\alpha_{12} g_{22} / RT \right]} \quad (5.7)$$

En estas expresiones se considera que $g_{12} = g_{21}$

Expresando la composición local en términos de fracciones mol en lugar de fracciones de volumen, *Prausnitz y Renon* (5.8) desarrollan una ecuación para la fracción mol local de la especie *i* en una solución líquida ocupada por una molécula de *i* en el centro:

$$x_i = \frac{x_i \exp(-\alpha_i \tau_{ii})}{\sum_{k=1}^c x_k \exp(-\alpha_k \tau_{ik})} \quad (5.8)$$

Para el par binario, τ_{ij} son parámetros ajustables y ($\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$) es un tercer parámetro que puede encontrarse a partir de la energía libre excesiva; para un sistema líquido se expresa por una extensión de la teoría reticular de *Scott* en la cual sólo se consideran las interacciones entre dos moléculas:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^C x_i \left(\sum_{j=1}^C x_j \tau_{ij} \right) \quad (5.9)$$

Las expresiones para el coeficiente de actividad se pueden expresar como:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left\{ \tau_{21} \frac{\exp(-2\alpha_{12} \tau_{21})}{[x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})]^2} + \tau_{12} \frac{\exp(-2\alpha_{12} \tau_{12})}{[x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})]^2} \right\} \quad (5.10)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left\{ \tau_{12} \frac{\exp(-2\alpha_{12} \tau_{12})}{[x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})]^2} + \tau_{21} \frac{\exp(-2\alpha_{12} \tau_{21})}{[x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})]^2} \right\} \quad (5.11)$$

Combinando estas tres ecuaciones obtenemos una expresión general para el coeficiente de actividad:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^C (\tau_{ij} \Psi_{ij} X_j)}{\sum_{k=1}^C (\Psi_{ik} X_k)} + \sum_{j=1}^C \left\{ \frac{(X_j \Psi_{ij})}{\sum_{k=1}^C (\Psi_{kj} X_k)} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^C (X_k \tau_{kj} \Psi_{kj})}{\sum_{k=1}^C (\Psi_{kj} X_k)} \right] \right\} \quad (5.12)$$

Donde

$$\Psi_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (5.13)$$

Los coeficientes τ son dados por:

$$\tau_{ij} = \frac{(g_{ij} - g_{ii})}{RT} \quad (5.14)$$

$$\tau_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{jj})}{RT} \quad (5.15)$$

Donde g_{ij} y g_{ji} son la energía de interacción entre pares de moléculas. En las ecuaciones anteriores, $\Psi_{ii} \neq \Psi_{jj}$, $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$, $\Psi_{ii} = \Psi_{jj} = 1$ y $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$.

La diferencia con respecto a la expresión propuesta por *Wilson* radica en la constante α_{12} que fue incorporada con el objeto de representar una medida de la no aleatoriedad de la distribución en la mezcla. En el terreno práctico sin embargo, resulta ser una constante empírica cuyos valores pueden ser desde negativos, alrededor de -1 hasta valores positivos altos. No obstante, los valores de los coeficientes de actividad suelen ser poco sensitivos a este parámetro y por razones de conveniencia muchas veces en un valor constante alrededor de $0.3-0.4$, reduciendo el modelo de tres a dos parámetros.

Al combinar ecuaciones, podemos obtener para x_{21} :

$$x_{21} = \frac{x_2 \exp[-\alpha_{12}(g_{21} - g_{11})/RT]}{x_1 + x_2 \exp[-\alpha_{12}(g_{21} - g_{11})/RT]} \quad (5.16)$$

De la misma manera tenemos para x_{12} :

$$x_{12} = \frac{x_1 \exp[-\alpha_{12}(g_{12} - g_{22})/RT]}{x_2 + x_1 \exp[-\alpha_{12}(g_{12} - g_{22})/RT]} \quad (5.17)$$

Si combinamos las ecuaciones anteriores obtenemos finalmente para la energía de exceso:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} \Psi_{21}}{x_1 + x_2 \Psi_{21}} + \frac{\tau_{12} \Psi_{12}}{x_1 \Psi_{12} + x_2} \right] \quad (5.18)$$

$$\tau_{12} = \frac{(g_{12} - g_{11})}{RT} \quad (5.19)$$

$$\tau_{21} = \frac{(g_{21} - g_{22})}{RT} \quad (5.20)$$

$$\Psi_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad (5.21)$$

$$\Psi_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (5.22)$$

Las expresiones para los coeficientes de actividad derivados de este modelo son:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left\{ \frac{\tau_{21} \Psi_{21}^2}{(x_1 + x_2 \Psi_{21})^2} + \frac{\tau_{12} \Psi_{12}}{(x_1 \Psi_{12} + x_2)^2} \right\} \quad (5.23)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left\{ \frac{\tau_{12} \Psi_{12}^2}{(x_2 + x_1 \Psi_{12})^2} + \frac{\tau_{21} \Psi_{21}}{(x_1 + x_2 \Psi_{21})^2} \right\} \quad (5.24)$$

Las ecuaciones pueden generalizarse para sistemas multicomponentes mediante el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} \Psi_{ji}}{\sum_k x_k \Psi_{ki}} \quad (5.25)$$

$$\tau_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{ij})}{RT} \quad (5.26)$$

$$\Psi_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (5.27)$$

y el coeficiente de actividad en este caso, está dado por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} \Psi_{ji} x_j}{\sum_k \Psi_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j \Psi_{ji}}{\sum_k x_k \Psi_{ki}} \left(\tau_{ji} - \frac{\sum_h x_h \tau_{jh} \Psi_{jh}}{\sum_h x_h \Psi_{hi}} \right) \quad (5.28)$$

El parámetro α_{ji} caracteriza la tendencia de las especies i y j a ser distribuidas en forma no aleatoria. Cuando $\alpha_{ji} = 0$, la fracción mol local es igual a la fracción mol global de la solución. Generalmente α_{ij} es independiente de la temperatura y depende solo de las propiedades de las moléculas. Aún cuando α_{ji} puede ser tratada como un parámetro ajustable, determinado a partir de datos experimentales, lo más común es determinarla a partir de las siguientes reglas:

1. $\alpha_{ji} = 0.20$ para mezclas de hidrocarburos saturados y especies polares no asociadas.
2. $\alpha_{ji} = 0.30$ para mezclas de compuestos no polares, excepto fluorocarbonos y parafinas; mezclas de especies no polares y polares no asociadas; mezclas de especies polares que muestran desviaciones negativas de la ley de *Raoult* y desviaciones positivas moderadas; mezclas de agua y especies polares no asociadas
3. $\alpha_{ji} = 0.40$ para mezclas de hidrocarburos saturados y fluorocarbonos homólogos.
4. $\alpha_{ji} = 0.47$ para mezclas de un alcohol y otras especies fuertemente asociadas con especies no polares; mezclas de tetracloruro de carbono con acetonitrilos o nitrometano; mezclas de agua con butilglicol o piridina.

Cuando $\alpha_{ji} < 0.426$ se predice la inmiscibilidad de la fase. Para sistemas binarios, la ecuación (5.13) se reduce a la (5.9) o a las siguientes expresiones en términos de Ψ_{ij} :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left\{ \frac{\tau_{21} \Psi_{21}^2}{(x_1 + x_2 \Psi_{21})^2} + \frac{\tau_{12} \Psi_{12}^2}{(x_2 + x_1 \Psi_{12})^2} \right\} \quad (5.29)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left\{ \frac{\tau_{12} \Psi_{12}^2}{(x_2 + x_1 \Psi_{12})^2} + \frac{\tau_{21} \Psi_{21}^2}{(x_1 + x_2 \Psi_{21})^2} \right\} \quad (5.30)$$

Para soluciones ideales $\tau_{ij} = 0$.

Las formas binarias y ternarias de la ecuación *NRTL* fueron evaluadas y comparadas con otras ecuaciones para aplicaciones de equilibrio líquido-vapor por varios autores (Leach, 1977; Prausnitz y Renon, 1968; Tassios y Larson, 1972; Tassios y Marina, 1973; Tsuboka y Katayama, 1975). En general, la precisión de la ecuación *NRTL* es comparable con la ecuación de Wilson.

Los dos parámetros de la ecuación *NRTL* que involucran las diferencias de energía, pueden ser obtenidos utilizando las expresiones de coeficientes de actividad a dilución infinita y las reglas para α_{ji} . Las ecuaciones (5.29) y (5.30) se reducen a:

$$\ln \gamma_1 = \tau_{21} + \tau_{12} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad (5.31)$$

$$\ln \gamma_2 = \tau_{12} + \tau_{21} \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (5.32)$$

La ecuación *NRTL* es aplicable a sistemas multicomponentes líquido-vapor, líquido-líquido y líquido-líquido-vapor; para ello se requieren únicamente constantes de datos experimentales correspondientes a cada par binario.

Para sistemas cuyo comportamiento no se aleja demasiado del mostrado por el modelo ideal, la ecuación de *NRTL* produce resultados similares a ecuaciones convencionales como las de Van Laar o Margules. En cambio para sistemas fuertemente no ideales, en general este método proporciona mejores resultados.

El método de *NRTL* se comporta ligeramente mejor que el método de *Wilson* en el caso de sistemas acuosos. Además posee la flexibilidad de poder usarse con dos o tres parámetros ajustables, cuando α_{ij} se fija en un valor constante alrededor de 0.3. Esta situación es útil para la comparación contra ecuaciones de estado que usan regla de mezclado con dos y tres parámetros ajustables.

NOMENCLATURA

g = energía libre de Gibbs molar.

R = constante universal de los gases.

x = fracción molar en el líquido.

CARACTERES ESPECIALES

α = parámetro de no aleatoriedad.

γ = coeficiente de actividad.

τ = parámetro.

Ψ = parámetro.

SUBÍNDICES

i, j, k = componentes.

SUPERÍNDICES

E = propiedad de exceso.

CAPÍTULO SEXTO

"MÉTODO DE UNIQUAC"

UNIQUAC (UNIVERSAL QUASI CHEMICAL (ABRAMS Y PRAUSNITZ, 1975; PRAUSNITZ, 1978)).

Cuando una fase líquida se encuentra en equilibrio con su fase vapor, las composiciones de ambas fases se relacionan por medio de la expresión.

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^o \quad (6.1)$$

Los coeficientes de fugacidad de la fase vapor se calculan por medio de una ecuación de estado. A presiones bajas y moderadas, se emplea una ecuación de estado que considera solamente interacciones entre dos cuerpos; en el caso de componentes que interactúan ligeramente, la ecuación que se aplica es la virial truncada después del segundo término y para sistemas que interactúan fuertemente, se emplea una ecuación basada en la hipótesis de dimerización (*química*). El método propuesto es el mismo que dan *Hayden y O'Connell (1975)*.

Los coeficientes de actividad de la fase líquida relacionan a la energía libre molar excesiva de *Gibbs*, g^E , a través de:

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (6.2)$$

y

$$\left[\frac{\partial n_T g^E}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} = RT \ln \gamma_i \quad (6.3)$$

donde R es la constante de los gases; T es la temperatura absoluta; n_i es el número de moles del componente i ; n_T es el número total de moles, y $x_i = n_i / n_T$.

La fugacidad del estado estándar se toma como la fugacidad del líquido puro i a la Presión y temperatura del sistema. Ésta depende primeramente de la presión de vapor del líquido Puro (Prausnitz, 1969).

A presiones bajas o moderadas g^E depende solamente de x y T ya que P tiene poco efecto. La ecuación UNIQUAC para la energía excesiva molar de Gibbs consiste de dos partes:

$$g^E = g^E (\text{Combinatorial}) + g^E (\text{residual}) \quad (6.4)$$

para una mezcla binaria:

$$\frac{g_{\text{combinatorial}}^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \left(\frac{z}{2} \right) \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} \right) \quad (6.5)$$

$$\frac{g_{\text{residual}}^E}{RT} = -q_1 x_1 \ln (\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln (\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \quad (6.6)$$

Donde el número de coordinación z se hace igual a 10 y la fracción segmento, ϕ , fracciones área, θ y θ' son dados Por:

$$\phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad \phi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (6.7)$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad \theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (6.8)$$

$$\theta'_1 = \frac{x_1 q'_1}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2} \quad \theta'_2 = \frac{x_2 q'_2}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2} \quad (6.9)$$

Los parámetros r , q y q' son constantes de estructura molecular del componente puro que dependen del tamaño molecular y de las áreas superficiales externas. En la formulación original (Abrams y Prausnitz, 1975) $q = q'$. Para obtener un mejor ajuste con agua o alcoholes, los valores de q' para estos compuestos han sido obtenidos empíricamente, para aplicarse a una variedad de sistemas que los contienen como constituyentes. Para alcoholes, la superficie de interacción es menor que la superficie externa geométrica (q' y q respectivamente), lo que indica que para éstos la atracción intermolecular es determinada primeramente por el grupo OH .

Para cada combinación binaria en una mezcla multicomponente, hay dos parámetros ajustables, τ_{12} y τ_{21} . Estos a su vez, son dados en términos de energía características U_{12} y U_{21} por:

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta U_{12}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{12}}{T}\right) \quad (6.10)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta U_{21}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{21}}{T}\right)$$

Que dan el efecto primario de la temperatura sobre los parámetros ajustables. Las energías características frecuentemente tienen una débil dependencia con la temperatura. Los coeficientes de actividad están dados por:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \left(\left(\frac{z}{2} \right) q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + \phi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) \right) - q_1' \ln(\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}) + \theta_2' q_1' \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \left(\left(\frac{z}{2} \right) q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + \phi_1 \left(l_2 - \frac{r_{21}}{r_1} l_1 \right) \right) - q_2' \ln(\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}) + \theta_1' q_2' \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} \right)$$

donde

$$l_1 = \left(\frac{z}{2}\right) (r_1 - q_1) - (r_1 - 1)$$

$$l_2 = \left(\frac{z}{2}\right) (r_2 - q_2) - (r_2 - 1)$$

El procedimiento para el cálculo de equilibrio *vapor-líquido* ha sido delineado por *Prausnitz* (1969, 1967). La ecuación (6.1) se aplica a cada componente i y su coeficiente de actividad γ_i se encuentra a partir de la ecuación (6.3) usando alguna expresión conveniente para la energía libre excesiva de *Gibbs*. Para una mezcla multicomponente, la ecuación *UNIQUAC* es:

$$\frac{g_{combinatorial}^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \left(\frac{z}{2}\right) \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (6.11)$$

$$\frac{g_{residual}^E}{RT} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (6.12)$$

donde la fracción segmento ϕ y las fracciones área θ y θ' están dados por:

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (6.13)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (6.14)$$

$$\theta'_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (6.15)$$

Para cualquier componente i , el coeficiente de actividad está dado por:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i^L}{x_i} + \left(\frac{z}{2} \right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j - q_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ij} \right) + q_i - q_i \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \quad (6.16)$$

donde

$$l_j = \left(\frac{z}{2} \right) (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (6.17)$$

La ecuación (6.16) requiere solamente parámetros binarios y de componente puro.

No idealidades de la fase vapor y fugacidades de referencia de componente puro.

A presiones bajas o moderadas, la forma truncada de la ecuación virial explícita en el volumen puede emplearse para representar la fase vapor.

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (6.18)$$

Donde B es el segundo coeficiente virial de la mezcla de m componentes. B se calcula a partir de los coeficientes viriales de componentes puros y cruzados, por medio de:

$$B = \sum_i^m \sum_j^m y_i y_j B_{ij} \quad (6.19)$$

El Coeficiente de fugacidad ϕ_i se obtiene por substitución de la ecuación de estado en la relación termodinámica apropiada. Para la ecuación (6.18) obtenemos:

$$\ln \phi_i = \frac{P}{RT} \left[2 \sum_j y_j B_{ij} - B \right] \quad (6.20)$$

En la correlación generalizada de *Hayden-O'Connell (1975)*, los coeficientes de componente puro y cruzados son sumas de contribuciones de pares libres de moléculas, para metaestables, pares enlazados físicamente y pares enlazados químicamente:

$$B_{ij} = (B_{libre})_{ij} + (B_{metaestable})_{ij} + (B_{enlace})_{ij} + (B_{quimico})_{ij} \quad (6.21)$$

Hayden y O'Connell presentan ecuaciones de correlación para cada contribución.

Para mezclas que contienen uno o más componentes fuertemente interactuantes, tales como ácidos Carboxílicos, el cálculo de Coeficiente de actividad se basa en una constante de equilibrio de dimerización (*química*). En tales Casos el Coeficiente de fugacidad está dado por:

$$\phi_i = (z_i / y_i) \exp \frac{P(B_{libre})_{ii}}{RT} \quad (6.22)$$

Donde z es la fracción mol verdadera de la especie i (*monómero i o dímero ij*) en el equilibrio. La fracción mol verdadera z difiere de y , que representa la fracción mol estequiométrica como si no ocurriera dimerización. El cálculo de z 's para una mezcla requiere del conocimiento de las constantes de dimerización para todas las especies moleculares, k_{ij} como se discute en *Nothnagel et. al. (1973)*. Las constantes de dimerización son dadas convenientemente en términos de las varias contribuciones a los segundos coeficientes viriales:

$$k_{ij} = \frac{y_j P B_{ij}^D}{RT} \exp \left[\frac{P}{RT} (B_{libre})_{ij} + (B_{libre})_{ji} + (B_{libre})_{ii} \right] \quad (6.23)$$

donde $y = 1$ cuando $i=j$, y $y = 2$ cuando $i \neq j$.

El coeficiente B_v^D es la suma de las contribuciones metaestables, de enlace y química al segundo coeficiente virial de la interacción i - j .

Fugacidades de referencia. Las fugacidades para la fase líquida de estado estándar, se calculan a partir de:

$$f_i^o = f_i^{Po} \exp \frac{v_i p}{RT} \quad (6.24)$$

$$f_i^{Po} = \phi_i^s P_i^s \exp \left[\frac{-v_i P_i^s}{RT} \right] \quad v_i = \text{vol. molar de } i \quad (6.25)$$

Donde el superíndice P_o se refiere a la presión cero, P_i^s es la presión de vapor (a saturación) de i , y ϕ_i^s es el coeficiente de fugacidad a la presión P_i^s . Aún cuando f_i^o es una función de la temperatura y la presión, f_i^{Po} es una función sólo de la temperatura. En un trabajo de *Hsieh y Eckert* (Universidad de Illinois, 1976) se correlaciona f_i^{Po} como una función de la temperatura para 90 fluidos. Esta correlación emplea el método de *Hayden-O'Connell* para calcular ϕ_i^s y el método de *Lyckman* (1965) para calcular las fugacidades de referencia para temperaturas reducidas por encima de 0.85.

La ecuación *UNIQUAC* no sólo es una generalización del modelo de *Guggenheim*, sino que provee también una generalización de casi todas las expresiones comúnmente usadas para la energía excesiva de *Gibbs*. Cuando se realizan simplificaciones apropiadas en el modelo, la ecuación *UNIQUAC* se reduce a tales ecuaciones, como se indica:

Tabla 1. Relación del modelo UNIQUAC con otros.

SUPOSICIONES		RELACIÓN RESULTANTE
<i>ec. (5)</i> $q_1 = r_1$ $q_2 = r_2$	<i>ec. (6)</i> $(u_{21} - u_{11}) = 0$ $(u_{12} - u_{22}) = 0$	Atérmica de Flory-Huggins
$q_1 = r_1$ $q_2 = r_2$	$q_1 = q_2 = 1$	Wilson 2 parámetros
$q_1 = r_1$ $q_2 = r_2$	$q_1 = q_2 = c$	Wilson 3 parámetros
$q_1 = q_2 = 0$	$q_1^{-1} = q_2^{-1} = \alpha_{12}$ $g_{residual}^E = h^E$	NRTL
$q_1 = q_2 = 0$	Expansión en términos de ($\Delta u / RT$). Truncada después del término lineal.	Van Laar con: $A = (-2u_{12} + u_{11} + u_{22})q_1^{-1}$ $B = (-2u_{12} + u_{11} + u_{22})q_2^{-1}$

SUPOSICIONES		RELACIÓN RESULTANTE
$q_1 = q_2 = 0$	ibid, truncada después del término cuadrático	Scatchard-Hamer con: $q_1 = v_{12}^2, q_2 = v_2$
$q_1 = q_2 = 0$	ibid, truncada después del término cuadrático $q_1 = q_2$	Tres sufijos de Margules
$q_1 = q_2 = 0$	ibid, truncado después del término lineal $u_{12} = \sqrt{u_{11}u_{22}}$	Scatchard-Hildebrand con: $\delta_1^2 = u_{11}$ $\delta_2^2 = u_{22}$ $q_1 = v_1$ $q_2 = v_2$
$q_1 = r_1$ $q_2 = r_2$	ibid, truncado después del término lineal	Flory-Huggins con: $x = \frac{(2u_{12} + u_{11} + u_{22})}{RT}$ $q_1 = v_1$ $q_2 = v_2$

La principal ventaja de la ecuación *UNIQUAC* es que con sólo dos parámetros ajustables por binario, brinda una buena representación de equilibrio tanto *vapor-liquido* como *liquido-liquido* para una variedad de mezclas líquidas de no electrolitos.

Las ecuaciones de *Abrams y Prausnitz* son ampliamente usadas para calcular los coeficientes de actividad. Los parámetros $(u_{12} - u_{22})$ y $(u_{21} - u_{11})$ se determinan para mezclas binarias por un método de mínimos cuadrados de ajuste a datos de equilibrio *liquido-vapor*. Los parámetros son dependientes de la temperatura. *Abrams y Prausnitz*, han indicado una dependencia lineal con la temperatura:

$$u_{12} - u_{22} = a_{12} + b_{12} T \quad (6.26)$$

$$u_{21} - u_{11} = a_{21} + b_{21} T \quad (6.27)$$

Mientras que *Anderson y Prausnitz* han sugerido:

$$u_{12} - u_{22} = a_{12} + b_{12} / T \quad (6.28)$$

$$u_{21} - u_{11} = a_{21} + b_{21} / T \quad (6.29)$$

Las constantes empíricas $a_{12}, b_{12}, a_{21}, b_{21}$, necesitan ser determinadas a partir del mejor ajuste a los datos sobre un cierto intervalo de temperatura. Muchos investigadores han trabajado con intervalos de temperatura moderados y cortos de 30 a 60°C, lo cual hace difícil decidir qué juego de ecuaciones es mejor. *Schotte* ha encontrado que las ecuaciones (6.28) y (6.29) son mejores en intervalos de temperatura tan amplios como de 60°C o más.

Desafortunadamente, muchos de los datos de la literatura han sido medidos a presión atmosférica, a una sola temperatura, o sobre un intervalo de temperaturas estrecho. Por ello no es posible estimar valores realísticos de las constantes ya que los resultados pueden reflejar más las incertidumbres de las medidas que la verdadera dependencia con la temperatura. Este es un problema importante debido a que la información de equilibrio *liquido-vapor* necesita frecuentemente ser estimada a temperaturas que son muy diferentes de aquellas para las cuales se han efectuado las mediciones.

Skjold-Jorgensen introdujeron un número de coordinación dependiente de la temperatura en las ecuaciones *UNIQUAC*, que permite el uso de parámetros independientes de la temperatura en la teoría *UNIQUAC*. Este ha sido un desarrollo importante, puesto que los datos de equilibrio son requeridos sólo a una temperatura. Este método es absolutamente aceptable, pero se limita a mezclas de componentes no-asociados y no se aplica a todas las temperaturas.

La teoría *UNIQUAC* supone que la partición reticular es el producto de un factor combinatorio (número de formas de arreglo entre las moléculas), $w(\theta)$, y un término de energía potencial:

$$Z = \sum_{\theta} w(\theta) \exp \left(- \frac{U_o(\theta)}{kT} \right) \quad (6.30)$$

Abrams y *Prausnitz* consideran solamente la dependencia de la energía potencial en la composición. Muchos trabajos se han dirigido y siguen siéndolo hacia el desarrollo de expresiones para la energía potencial.

Por ejemplo la teoría original de *Van der Waals* supone:

$$U_o = \frac{E}{v} \quad (6.31)$$

Un potencial, basado sobre la ecuación de *Redlich-Kwong*, es mucho mejor:

$$U_o = \frac{E}{T^{0.5}} \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) \quad (6.32)$$

Esta ecuación indica que U_o decrece algo más que $T^{-0.5}$ al incrementar la temperatura debido al término aditivo del volumen. Sin embargo, la ecuación (6.32) es inadecuada. Un problema es que la ecuación (6.31) contiene solamente la parte atractiva de la energía potencial y carece de la parte repulsiva. Diferentes correcciones empíricas para la temperatura se han investigado; una corrección adecuada debe tener continuidad para todas las temperaturas, y no debe contener constantes arbitrarias, que pueden cambiar con el tipo de compuestos de las mezclas. Una expresión adecuada parece ser:

$$U_o = \frac{E}{T}$$

o en la forma final para la ecuación *UNIQUAC*:

$$u_{12} - u_{22} = b_{12} / T \quad (6.33)$$

$$u_{21} - u_{11} = b_{21} / T \quad (6.34)$$

Es interesante notar que las ecuaciones más generales (6.28) y (6.29) se reducen a las (6.33) y (6.34) haciendo a_{12} y a_{21} iguales a cero.

Se requieren datos de equilibrio *liquido-vapor* a una sola temperatura para determinar las constantes empíricas b_{12} y b_{21} ; debe notarse que los parámetros *UNIQUAC*, $(u_{12}-u_{22})$ y $(u_{21}-u_{11})$ se emplean a su vez en el cálculo de los valores de τ_{12} y τ_{21} de las ecuaciones:

$$\tau_{12} = \exp \left(- \frac{(u_{12} - u_{22})}{RT} \right)$$

$$\tau_{21} = \exp \left(- \frac{(u_{21} - u_{11})}{RT} \right)$$

Estas ecuaciones muestran que existe aún una mayor dependencia con la temperatura al estimar los valores de τ ; al mismo tiempo se ha considerado como el único efecto significativo.

Para mezclas binarias fuertemente no ideales, tales como soluciones de alcoholes con hidrocarburos, la ecuación de *Wilson* es probablemente la más usual debido a que, a diferencia de la ecuación *NRTL*, contiene sólo dos parámetros ajustables y es matemáticamente más simple que la ecuación *UNIQUAC*. Para tales mezclas, la ecuación de tres sufijos de *Margules* y la ecuación de *Van Laar* representan los datos con mucha menor precisión, especialmente en la región diluida con respecto al alcohol, en la cual, la ecuación de *Wilson* es particularmente apropiada. La ecuación de *Margules* de cuatro sufijos no tiene ventajas significativas sobre la ecuación *NRTL* de tres parámetros.

La ecuación de *Wilson* no es aplicable a mezclas que exhiben una región de inmiscibilidad; ésta es inherentemente, incapaz, aún cualitativamente, de considerar la separación de fases. Sin embargo, la ecuación de *Wilson* puede ser empleada para tratar aquellas mezclas donde la miscibilidad es incompleta previendo su aplicación a la región de una fase solamente.

A diferencia de la ecuación de *Wilson*, las ecuaciones de *NRTL* y *UNIQUAC* se aplican tanto a equilibrio *líquido-vapor* como *líquido-líquido*. Por tanto, pueden emplearse datos de solubilidad mutua para determinar los parámetros de las ecuaciones *NRTL* y *UNIQUAC* pero no de *Wilson*. Aún cuando *UNIQUAC* es matemáticamente más compleja que *NRTL*, tiene tres ventajas:

1. Tiene sólo dos parámetros ajustables.
2. Debido a su mejor base teórica, los parámetros *UNIQUAC* frecuentemente tienen una pequeña dependencia con la temperatura.
3. Debido a que la variable de concentración primaria es una fracción superficie, *UNIQUAC* es aplicable a soluciones conteniendo moléculas grandes o pequeñas, incluyendo polímeros.

La experiencia ha mostrado que el equilibrio multicomponente *líquido-vapor* usualmente puede ser calculado con precisión satisfactoria usando la ecuación de *Wilson*, la *NRTL* o la *UNIQUAC*, previendo que se ejerza cuidado en la obtención de los parámetros binarios.

NOMENCLATURA

γ = *coeficiente de actividad.*

ϕ = *coeficiente de fugacidad.*

g = *energía libre molar de Gibbs.*

T = *temperatura.*

P = *presión.*

z = *número de coordinación.*

τ = *parámetro.*

SUBÍNDICES

i y j = *componentes.*

SUPERÍNDICES

E = *propiedad exceso.*

S = *saturación.*

P_0 = *presión cero.*

CAPÍTULO SÉPTIMO

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

El objetivo fundamental de esta tesis es mostrar que es factible usar modelos de reglas de mezclado para la descripción del equilibrio *líquido-vapor* de sistemas binarios y multicomponentes. altamente no ideales (*alcano-alcohol*), y obtener resultados cuya exactitud es comparable o mejor. a los obtenidos con los modelos de coeficientes de actividad más usados para la fase líquida y los cuales emplean una cantidad similar de parámetros ajustables.

Para llevar acabo este trabajo se seleccionó la regla de mezclado publicada por *Sandoval y Vera en 1989*. Los resultados que se obtienen, se comparan con aquéllos obtenidos con los modelos de coeficientes de actividad, que involucran el uso de dos o tres parámetros ajustables. los cuales fueron mencionados anteriormente.

La regla de mezclado de *Sandoval y Vera* que presenta tres parámetros ajustables reproduce mejor el equilibrio *líquido-vapor*, que la regla de *Sandoval y Vera* de dos parámetros ajustables para sistemas altamente no ideales (*sistemas alcano-alcohol*).

Para la comparación se emplearon como criterios fundamentales, el error absoluto promedio en la Presión (P) y en la composición del vapor (Y), así como el error máximo en la presión (P) y en la composición del vapor (Y), tanto para los *sesenta y dos sistemas binarios como para los dieciocho sistemas ternarios, (tanto los sistemas binarios como los ternarios son isotérmicos)*.

Antes de proceder al análisis de resultados de los diferentes modelos de coeficientes de actividad contra el modelo de regla de mezclado de *Sandoval y Vera*, es importante tomar en cuenta que los factores más importantes para calcular apropiadamente las propiedades en el equilibrio *líquido-vapor*, en sistemas binarios y ternarios son, en principio, la calidad de los datos experimentales a utilizar, tanto de los sistemas binarios a partir de los cuales se determinan los parámetros de interacción binaria, utilizados para la obtención del ternario y por último la confiabilidad del modelo seleccionado, (*Sandoval y Vera*).

De lo mencionado anteriormente, podemos inferir que para situaciones en las que los datos experimentales utilizados son de alta calidad y se combinan con un modelo inapropiado para la predicción de sistemas ternarios, se obtendrá una predicción muy pobre, o bien si se dispone de un buen modelo para tratar de ajustar datos con grandes desviaciones experimentales, esto nos lleva de igual manera a predicciones muy pobres o de baja calidad.

Como explicamos al inicio de este capítulo, los modelos de coeficientes de actividad de dos y tres parámetros ajustables, seleccionados para este trabajo fueron el de *UNIQUAC*, *Wilson* y *NRTL*. La información experimental para los sistemas binarios y ternarios, altamente no ideales (*alcano-alcohol*), requerida para este trabajo, se obtuvo de la literatura de una colección que fue realizada por uno de los mejores y más competentes grupos que se dedica a la termodinámica del equilibrio *líquido-vapor* en el mundo y los cuáles se reportan en la serie publicada por *Gmehling et al*, en los años ochenta.

Los resultados obtenidos con los modelos de *UNIQUAC*, *Wilson*, de dos parámetros ajustables, *NRTL* de tres parámetros ajustables y para el modelo de *Sandoval y Vera* de tres parámetros ajustables, se presentan en las tablas (7.1, 7.2, 7.3, y 7.4).

Cuando comparamos los modelos de coeficientes de actividad entre sí, y con el modelo de regla de mezclado de *Sandoval y Vera*, para los sistemas binarios, podemos observar que el mejor modelo para reproducir el equilibrio *líquido-vapor* en términos generales, con los criterios de error absoluto promedio y error máximo en la presión (P), es el modelo de *Wilson* de dos parámetros ajustables, seguido muy de cerca en la reproducción de los sistemas binarios, por el modelo de *Sandoval y Vera* de tres parámetros ajustables y el modelo de *NRTL* de tres parámetros ajustables. más alejado en la reproducción de los sistemas binarios se encuentra el modelo de *UNIQUAC* de dos parámetros ajustables.

Cuando comparamos los sistemas binarios de una manera más específica, en el error absoluto promedio y máximo en el cálculo de la presión, encontramos que para sistemas altamente no ideales (*alcano-alcohol*), los mejores modelos para reproducir los sistemas binarios, son el modelo de *Wilson* de dos parámetros ajustables y el modelo de *Regla de Mezclado de Sandoval y Vera* de tres parámetros ajustables, al ser estos los que mejor reproducen a los sistemas binarios altamente no ideales, para el modelo de *Wilson* de dos parámetros ajustables, se graficaron dos sistemas altamente no ideales representativos y su comportamiento se puede apreciar en los gráficos 7.1 y 7.2 del apéndice.

Para este tipo de sistemas se observó que el modelo de *NRTL de tres parámetros ajustables*, es menos apropiado para describir adecuadamente el comportamiento de los sistemas altamente no ideales y en esta ocasión se quedó alejado de los modelos de *Wilson* y *Sandoval y Vera*. Con respecto al modelo de *UNIQUAC de dos parámetros ajustables*, los resultados obtenidos son menos satisfactorios para reproducir sistemas altamente no ideales.

Para los sistemas (*alcano-alcohol*), se puede observar que el modelo de regla de mezclado de *Sandoval y Vera de tres parámetros ajustables*, se comporta mejor conforme la cadena del alcano se hace más larga, esto se puede apreciar en la *tabla (7.5)*.

Con respecto a los sistemas ideales (*Hexano-Ciclohexano*) y ligeramente no ideales (*Etanol-1-Pentanol*), encontramos de nueva cuenta que los mejores modelos para reproducir el comportamiento de los sistemas arriba mencionados, son el modelo de *Wilson de dos parámetros ajustables* y el modelo de *Sandoval y Vera de tres Parámetros ajustables*, con respecto al modelo de *NRTL de tres parámetros ajustables* se encontró que también reproduce satisfactoriamente los sistemas antes mencionados, para los modelos de *Sandoval y Vera* y *NRTL de tres parámetros ajustables*, se graficaron tres sistemas ideales y siete ligeramente no ideales representativos y su comportamiento se puede apreciar del *gráfico 7.3 al gráfico 7.12 del apéndice*. este tipo de sistemas también se analizó con el modelo de *UNIQUAC de dos parámetros ajustables*, encontrándose que este modelo es menos eficiente para realizar esta tarea. Todos estos resultados se pueden ver en la *tabla (7.1)*.

Analizando los sistemas binarios de manera general, tomando como criterio el error absoluto promedio y máximo en la composición en el vapor (*Y*), observamos que los mejores modelos para la reproducción de los sistemas binarios en la composición del vapor (*Y*), son los modelos de *Sandoval y Vera de tres parámetros ajustables*, *Wilson de dos parámetros ajustables* y *NRTL de tres parámetros ajustables*. Con respecto al modelo de *UNIQUAC de dos parámetros ajustables*, podemos decir que este reproduce los sistemas binarios de una forma menos apropiada, que los modelos anteriores, para la composición del vapor (*Y*).

Realizando este mismo análisis de manera más específica encontramos que para los sistemas binarios altamente no ideales (*alcano-alcohol*), de nueva cuenta los modelos que mejor reproducen la composición del vapor (Y), son los modelos de *Sandoval y Vera de tres parámetros ajustables*, *Wilson de dos parámetros ajustables* y *NRTL de tres parámetros ajustables* y con respecto al modelo de *UNIQUAC de dos parámetros ajustables*, podemos decir que este reproduce los sistemas binarios con menor exactitud que los tres modelos anteriores, en la composición del vapor (Y). Para el caso de la composición del vapor en los sistemas (*alcano-alcohol*), se puede observar que el modelo de *Regla de Mezclado de Sandoval y Vera de tres parámetros ajustables*, se comporta mejor conforme la cadena del alcano se hace más larga, esto quiere decir que entre más larga sea la cadena del alcano mejor es la reproducción del binario. Esto se puede apreciar en la *tabla (7.6)*.

Con respecto a los sistemas ideales (*Benceno-Heptano*) y ligeramente no ideales (*Cloroformo-Etanol*), encontramos el mejor modelo para reproducir el comportamiento de los sistemas arriba mencionados, en la composición del vapor (Y), es el modelo de *Sandoval y Vera de tres parámetros ajustables* y muy próximos se encuentran los modelos de *Wilson de dos Parámetros ajustables* y modelo de *NRTL de tres parámetros ajustables*, se encontró que también reproducen satisfactoriamente los sistemas antes mencionados, este tipo de sistemas también se analizaron con el modelo de *UNIQUAC de dos parámetros ajustables* encontrándose que este modelo reproduce dichos sistemas con menor exactitud. Todos estos resultados se pueden apreciar en la *tabla (7.2)*.

En el terreno de la predicción de los sistemas ternarios, tomando en cuenta como criterios de comparación, el error absoluto promedio en la presión y el error máximo en la presión (P), se encontró que el modelo que mejor predice los sistemas ternarios es el modelo de *Wilson de dos parámetros ajustables*, al predecir adecuadamente doce de los dieciocho sistemas ternarios seleccionados. además de aproximarse en otros cuatro sistemas con desviaciones menores a dos milímetros de mercurio considerando ésta como una desviación aceptable en este campo. Posteriormente se puede decir que los modelos de *NRTL de tres parámetros ajustables*, predice adecuadamente tres de los dieciocho y se acerca a otros seis sistemas con una desviación menor a dos milímetros de mercurio. Respecto al modelo de *Regla de Mezclado de Sandoval y Vera de tres parámetros ajustables*, se encontró que éste, sólo predice satisfactoriamente dos de los dieciocho sistemas ternarios seleccionados y se aproxima al sistema *Benceno-Heptano-1-Propanol* a menos de cuatro milímetros de mercurio del resultado obtenido con el modelo de *UNIQUAC de dos parámetros ajustables*.

En lo concerniente al modelo de *UNIQUAC de dos parámetros ajustables* éste predice bien sólo uno de los dieciocho sistemas ternarios, presentando resultados inferiores a dos milímetros de mercurio en otros cinco sistemas ternarios. Todo lo anterior se puede observar en la *tabla (7.3)*, de este capítulo.

Analizando los sistemas ternarios con los criterios de error absoluto promedio y error máximo en la composición del vapor (Y), se encontró que el mejor modelo para predecir los sistemas ternarios, sigue siendo el modelo de *Wilson de dos parámetros ajustables*, el cual predice adecuadamente ocho de los nueve sistemas que presentan estos criterios de comparación. En esta ocasión los modelos de *NRTL de tres parámetros ajustables*, *Sandoval y Vera de tres parámetros ajustables* y *UNIQUAC de dos parámetros ajustables*, predicen con menor exactitud nueve sistemas ternarios. Todo lo anterior se puede ver en la *tabla (7.4)*.

Las diferencias que se presentan con los modelos antes mencionados se pueden considerar aceptables, para la predicción de la composición del vapor (Y), tomando en cuenta que tanto el modelo de *NRTL* y el de *Sandoval y Vera de tres parámetros ajustables* respectivamente, son modelos que reproducen muy bien los sistemas binarios, tomando en cuenta que a partir de ellos se obtienen los parámetros de interacción que se utilizan en la predicción de los sistemas ternarios. Se puede observar que los modelos antes mencionados son buenos para reproducir los sistemas binarios, pero esto no significa que sean buenos para predecir los sistemas ternarios como se puede observar en las *tablas (7.3 y 7.4)*.

Retomando todo lo anterior surge la pregunta *¿Por qué el modelo de regla de mezclado de Sandoval y Vera, reproduce adecuadamente bien los sistemas binarios y no predice satisfactoriamente los sistemas ternarios?* Si tomamos en cuenta que de los sistemas binarios, se obtienen los parámetros de interacción los cuales son fundamentales para llevar a cabo la predicción del sistema ternario, esta discrepancia se puede deber primero a que el modelo de *Regla de Mezclado* no sea el adecuado, para predecir los sistemas ternarios que presentan un sistema altamente no ideal (*alcano-alcohol*). La segunda se puede deber a que los datos experimentales no sean lo suficientemente confiables.

TABLA 7.1
 ERRORES ABSOLUTO PROMEDIO Y MÁXIMO EN LA PRESIÓN PARA SISTEMAS BINARIOS
 EMPLEANDO DISTINTOS MODELOS.

SISTEMA 01	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA (mmHg)		WILSON (mmHg)		NRTL (mmHg)		UNIQUAC (mmHg)	
		Err. P (PROM)	Err. P (MAX)	Err. P (PROM)	Err. P (MAX)	Err. P (PROM)	Err. P (MAX)	Err. P (PROM)	Err. P (MAX)
CLOROFORMO-ETANOL	323.15	3.5883E+00	1.1492E+01	4.2800E+00	1.0440E+01	1.6000E+00	3.4100E+00	3.3100E+00	8.4100E+00
CLOROFORMO-HEPTANO	323.15	3.5317E+00	1.1482E+01	6.6000E-01	1.3800E+00	8.0000E-01	1.3900E+00	7.0000E-01	1.3900E+00
ETANOL-HEPTANO	323.15	5.7352E+00	2.0684E+01	1.4800E+00	6.5000E+00	2.4200E+00	9.4400E+00	7.0000E+00	2.6690E+01
SISTEMA 02	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA (mmHg)		WILSON (mmHg)		NRTL (mmHg)		UNIQUAC (mmHg)	
1-PROPANOL-HEPTANO	298.15	1.8346E+00	6.4428E+00	1.2000E-01	3.0000E-01	1.6000E-01	3.2000E-01	1.0500E+00	2.9700E+00
CLORURO DE BUTILO-HEPTANO	298.15	2.6252E-01	6.8192E-01	3.0000E-02	7.0000E-02	4.0000E-02	8.0000E-02	4.0000E-02	8.0000E-02
CLORURO DE BUTILO-1-PROPANOL	298.15	8.7645E-01	1.5391E+00	3.2000E-01	6.5000E-01	4.3000E-01	7.9000E-01	1.3000E+00	1.9700E+00
SISTEMA 03	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA (mmHg)		WILSON (mmHg)		NRTL (mmHg)		UNIQUAC (mmHg)	
1-PROPANOL-HEPTANO	318.15	1.8346E+00	4.0662E+00	1.5000E-01	3.8000E-01	1.8000E-01	1.0000E+00	2.1900E+00	7.7100E+00
CLORURO DE BUTILO-HEPTANO	318.15	6.2737E-01	1.6047E+00	1.2000E-01	3.9000E-01	1.3000E-01	3.9000E-01	1.3000E-01	3.8000E-01
CLORURO DE BUTILO-1-PROPANOL	318.15	1.0139E+00	2.2453E+00	5.5000E-01	1.3800E+00	6.0000E-01	1.1400E+00	2.0200E+00	3.9900E+00
SISTEMA 03A	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA (mmHg)		WILSON (mmHg)		NRTL (mmHg)		UNIQUAC (mmHg)	
1-PROPANOL-HEPTANO	318.15	8.4982E-01	4.0662E+00	1.5000E-01	3.8000E-01	1.8000E-01	1.0000E+00	2.1900E+00	7.7100E+00
CLORURO DE BUTILO-HEPTANO	318.15	6.2737E-01	1.6047E+00	1.2000E-01	3.9000E-01	1.3000E-01	3.9000E-01	1.3000E-01	3.8000E-01
CLORURO DE BUTILO-1-PROPANOL	318.15	1.0139E+00	2.2453E+00	5.5000E-01	1.3800E+00	6.0000E-01	1.1400E+00	2.0200E+00	3.9900E+00
SISTEMA 04	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA (mmHg)		WILSON (mmHg)		NRTL (mmHg)		UNIQUAC (mmHg)	
1-PROPANOL-HEPTANO	338.15	1.4751E+00	7.6146E+00	2.3000E-01	1.0300E+00	3.0000E-01	1.6200E+00	3.3400E+00	1.2690E+01
CLORURO DE BUTILO-HEPTANO	338.15	1.0058E+00	2.4454E+00	5.1000E-01	1.1600E+00	5.1000E-01	1.2300E+00	5.0000E-01	1.1900E+00
CLORURO DE BUTILO-1-PROPANOL	338.15	1.2341E+00	3.2558E+00	9.4000E-01	2.7900E+00	8.4000E-01	1.9100E+00	2.8500E+00	5.8800E+00
SISTEMA 04A	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA (mmHg)		WILSON (mmHg)		NRTL (mmHg)		UNIQUAC (mmHg)	
1-PROPANOL-HEPTANO	338.15	1.4751E+00	7.6146E+00	2.3000E-01	1.0300E+00	3.0000E-01	1.6200E+00	3.3400E+00	1.2690E+01
CLORURO DE BUTILO-HEPTANO	338.15	1.0058E+00	2.4454E+00	5.1000E-01	1.1600E+00	5.1000E-01	1.2300E+00	5.0000E-01	1.1900E+00
CLORURO DE BUTILO-1-PROPANOL	338.15	1.2341E+00	3.2558E+00	9.4000E-01	2.7900E+00	8.4000E-01	1.9100E+00	2.8500E+00	5.8800E+00
SISTEMA 05	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA (mmHg)		WILSON (mmHg)		NRTL (mmHg)		UNIQUAC (mmHg)	
HEXANO-CICLOHEXANO	293.15	1.0376E+00	3.2385E+00	4.3000E-01	1.1900E+00	4.3000E-01	1.1900E+00	4.3000E-01	1.2300E+00
METANOL-CICLOHEXANO	293.15	1.6708E+00	6.3191E+00	1.4100E+00	3.1700E+00	8.8000E-01	2.4200E+00	3.8800E+00	6.9800E+00
METANOL-HEXANO	293.15	6.6227E-01	1.7385E+00	1.9000E+00	2.9100E+00	2.9000E-01	5.2000E-01	4.5800E+00	8.5100E+00
SISTEMA 06	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA (mmHg)		WILSON (mmHg)		NRTL (mmHg)		UNIQUAC (mmHg)	
HEXANO-CICLOHEXANO	313.15	6.7242E-01	2.7452E+00	4.5000E-01	1.1300E+00	4.6000E-01	1.1200E+00	4.6000E-01	1.1200E+00
METANOL-CICLOHEXANO	313.15	2.2725E+01	5.1033E+01	3.9800E+00	1.6100E+01	1.3290E+01	3.0870E+01	2.2560E+01	5.0320E+01
METANOL-HEXANO	313.15	1.1289E+01	4.3119E+01	4.9800E+00	1.4660E+01	4.3800E+00	1.2840E+01	2.4560E+01	6.6040E+01
SISTEMA 07	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA (mmHg)		WILSON (mmHg)		NRTL (mmHg)		UNIQUAC (mmHg)	
ETANOL-HEPTANO	348.15	3.6287E+00	9.2925E+00	1.7300E+00	4.9000E+00	2.0300E+00	3.7100E+00	1.1070E+01	2.2790E+01
ETANOL-1-PENTANOL	348.15	2.2066E+00	9.9203E+00	1.2000E-01	1.9000E-01	6.0000E-02	1.2000E-01	1.0000E-01	1.6000E-01
HEPTANO-1-PENTANOL	348.15	5.2672E+00	1.0940E+01	2.2700E+00	7.7600E+00	2.8900E+00	8.9300E+00	5.8500E+00	8.4600E+00

TABLA 7.1 (CONTINUACIÓN)
 ERRORES ABSOLUTO PROMEDIO Y MÁXIMO EN LA PRESIÓN PARA SISTEMAS BINARIOS
 EMPLEANDO DISTINTOS MODELOS.

SISTEMA 08	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA (mmHg)		WILSON (mmHg)		NRTL (mmHg)		UNIQUAC (mmHg)	
		Err. P (PROM)	Err. P (MAX)	Err. P (PROM)	Err. P (MAX)	Err. P (PROM)	Err. P (MAX)	Err. P (PROM)	Err. P (MAX)
CLOROFORMO-ETANOL	308.15	2.1614E+00	4.8128E+00	6.0900E+00	1.6230E+01	1.9400E+00	6.3300E+00	5.0900E+00	1.3840E+01
HEXANO-ETANOL	308.15	1.8929E+00	4.0041E+00	1.8600E+00	3.6800E+00	3.1700E+00	5.7800E+00	5.7500E+00	1.6160E+01
CLOROFORMO-HEXANO	308.15	1.0283E+00	4.6835E+00	1.2200E+00	2.3600E+00	1.2400E+00	2.3900E+00	1.2400E+00	2.4100E+00
SISTEMA 09	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA (mmHg)		WILSON (mmHg)		NRTL (mmHg)		UNIQUAC (mmHg)	
CLOROFORMO-ETANOL	318.15	3.4072E+00	8.4929E+00	7.7700E+00	2.0380E+01	2.3100E+00	8.6200E+00	6.4700E+00	1.8000E+01
HEXANO-ETANOL	318.15	2.0075E+00	3.9259E+00	2.2500E+00	7.3600E+00	3.1900E+00	8.6100E+00	6.1800E+00	2.1650E+01
CLOROFORMO-HEXANO	318.15	1.9224E+00	7.9529E+00	2.5600E+00	3.9200E+00	2.6400E+00	3.8300E+00	2.6000E+00	3.9000E+00
SISTEMA 10	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA (mmHg)		WILSON (mmHg)		NRTL (mmHg)		UNIQUAC (mmHg)	
CLOROFORMO-ETANOL	328.15	2.9934E+00	1.1819E+01	8.5600E+00	1.6560E+01	5.6900E+00	1.2050E+01	6.9600E+00	1.4230E+01
HEXANO-ETANOL	328.15	6.5985E+00	1.5787E+01	1.4110E+01	3.1700E+01	1.8120E+01	2.8660E+01	1.3610E+01	4.9240E+01
CLOROFORMO-HEXANO	328.15	2.0777E+00	1.1978E+01	1.4600E+00	2.8400E+00	1.4800E+00	2.7400E+00	1.4800E+00	2.8200E+00
SISTEMA 11	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA (mmHg)		WILSON (mmHg)		NRTL (mmHg)		UNIQUAC (mmHg)	
ACETONA-ETANOL	328.15	8.1434E-01	2.7169E+00	1.8600E+00	3.7600E+00	1.7000E+00	3.4300E+00	1.7700E+00	3.6100E+00
ACETONA-HEXANO	328.15	2.4321E+00	3.8727E+00	4.0100E+00	7.9800E+00	2.8900E+00	6.9300E+00	2.7100E+00	6.6900E+00
HEXANO-ETANOL	328.15	6.5985E+00	1.5787E+01	1.4110E+01	3.1700E+01	1.8120E+01	2.8660E+01	1.3610E+01	4.9240E+01
SISTEMA 12	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA (mmHg)		WILSON (mmHg)		NRTL (mmHg)		UNIQUAC (mmHg)	
HEXANO-ETANOL	328.15	6.5985E+00	1.5787E+01	1.4110E+01	3.1700E+01	1.8120E+01	2.8660E+01	1.3610E+01	4.9240E+01
HEXANO-BENCENO	328.15	7.9867E-01	2.1413E+00	3.1600E+00	6.0700E+00	3.2600E+00	6.3500E+00	3.2400E+00	6.2300E+00
ETANOL-BENCENO	328.15	8.6227E-01	1.5352E+00	1.1900E+00	3.1200E+00	1.0400E+00	2.7600E+00	1.8500E+00	5.7500E+00
SISTEMA 13	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA (mmHg)		WILSON (mmHg)		NRTL (mmHg)		UNIQUAC (mmHg)	
BENCENO-HEPTANO	348.15	1.7321E+00	5.6044E+00	2.0600E+00	6.3600E+00	2.0500E+00	6.7100E+00	2.0500E+00	6.4200E+00
BENCENO-1-PROPANOL	348.15	2.9561E+00	7.3274E+00	5.2100E+00	1.0800E+01	4.6600E+00	1.2970E+01	4.4500E+00	1.2010E+01
HEPTANO-1-PROPANOL	348.15	6.0740E+00	3.4762E+01	4.0170E+01	7.5880E+01	3.8150E+01	7.4570E+01	3.7530E+01	7.4080E+01
SISTEMA 14	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA (mmHg)		WILSON (mmHg)		NRTL (mmHg)		UNIQUAC (mmHg)	
BENCENO-CICLOHEXANO	313.15	1.8183E-01	9.8221E-01	1.7000E-01	3.4000E-01	1.6000E-01	3.2000E-01	1.7000E-01	3.4000E-01
BENCENO-2-PROPANOL	313.15	9.0720E-01	2.7347E+00	3.4300E+00	4.5600E+00	3.6400E+00	4.6900E+00	3.6400E+00	4.6000E+00
CICLOHEXANO-2-PROPANOL	313.15	4.9180E+00	2.7347E+00	4.4100E+00	7.4400E+00	6.2400E+00	1.1370E+01	6.2900E+00	1.1380E+01
SISTEMA 15	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA (mmHg)		WILSON (mmHg)		NRTL (mmHg)		UNIQUAC (mmHg)	
BENCENO-CICLOHEXANO	328.20	1.1072E+00	4.8123E+00	1.0400E+00	6.7600E+00	1.0600E+00	6.7300E+00	1.0600E+00	6.7300E+00
BENCENO-2-PROPANOL	328.15	3.9358E-01	1.1426E+00	4.6800E+00	6.8300E+00	6.1100E+00	8.6800E+00	5.9500E+00	8.4200E+00
CICLOHEXANO-2-PROPANOL	328.15	8.8957E-01	2.1680E+00	5.4000E+00	8.7500E+00	8.0400E+00	1.1690E+01	8.1400E+00	1.1740E+01
SISTEMA 16	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA (mmHg)		WILSON (mmHg)		NRTL (mmHg)		UNIQUAC (mmHg)	
BENCENO-CICLOHEXANO	343.15	6.3016E+00	2.6305E+01	6.8400E+00	1.1730E+01	6.8800E+00	1.1820E+01	6.8600E+00	1.1740E+01
BENCENO-2-PROPANOL	342.15	5.8944E-01	2.8853E+00	6.8800E+00	8.4800E+00	6.6900E+00	1.0190E+01	8.7600E+00	1.0190E+01
CICLOHEXANO-2-PROPANOL	342.15	1.5091E+00	2.8853E+00	7.5100E+00	1.1720E+01	1.3170E+01	1.7040E+01	1.3200E+01	1.6910E+01

TABLA 7.2

ERRORES ABSOLUTO PROMEDIO Y MÁXIMO EN LA COMPOSICIÓN DEL VAPOR PARA SISTEMAS BINARIOS EMPLEANDO DISTINTOS MODELOS.

SISTEMA 08	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA		WILSON		NRTL		UNIQUAC	
		Err. Y (PROM)	Err. Y (MAX)						
CLOROFORMIO-ETANOL	308.15	5.658E-03	1.4235E-02	1.4900E-02	3.3300E-02	5.5000E-03	1.9400E-02	1.2200E-02	3.0700E-02
HEXANO-ETANOL	308.15	1.2344E-02	3.6642E-02	3.9000E-03	9.3000E-03	9.2000E-03	1.5200E-02	1.3500E-02	3.1900E-02
CLOROFORMIO-HEXANO	308.15	6.0817E-03	1.3676E-02	4.9000E-03	9.8000E-03	4.9000E-03	1.0400E-02	4.8000E-03	1.0000E-02
SISTEMA 09	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA		WILSON		NRTL		UNIQUAC	
CLOROFORMIO-ETANOL	318.15	6.7921E-03	1.4301E-02	1.1800E-02	2.5400E-02	5.4000E-03	1.3900E-02	1.0000E-02	2.4700E-02
HEXANO-ETANOL	318.15	1.1794E-02	3.0303E-02	7.2000E-03	1.2700E-02	6.7000E-03	1.2100E-02	8.5000E-03	2.7700E-02
CLOROFORMIO-HEXANO	318.15	5.2155E-03	1.2170E-02	5.2000E-03	1.0400E-02	5.1000E-03	1.1200E-02	5.2000E-03	1.0700E-02
SISTEMA 10	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA		WILSON		NRTL		UNIQUAC	
CLOROFORMIO-ETANOL	328.15	4.3303E-03	9.6323E-03	1.0000E-02	1.6500E-02	6.6000E-03	1.3900E-02	8.2000E-03	1.3800E-02
HEXANO-ETANOL	328.15	2.6370E-02	4.1651E-02	2.2900E-02	4.4200E-02	2.0700E-02	4.4200E-02	3.3300E-02	6.3900E-02
CLOROFORMIO-HEXANO	328.15	2.6132E-03	6.3274E-03	5.3000E-03	8.5000E-03	5.4000E-03	8.4000E-03	5.3000E-03	8.5000E-03
SISTEMA 11	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA		WILSON		NRTL		UNIQUAC	
ACETONA-ETANOL	328.15	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
ACETONA-HEXANO	328.15	5.2614E-03	1.4039E-02	1.0000E-02	1.7800E-02	9.1000E-03	1.4200E-02	9.0000E-03	1.3700E-02
HEXANO-ETANOL	328.15	2.6370E-02	4.1651E-02	2.2900E-02	4.4200E-02	2.0700E-02	4.4200E-02	3.3300E-02	6.3900E-02
SISTEMA 12	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA		WILSON		NRTL		UNIQUAC	
HEXANO-ETANOL	328.15	2.6377E-02	4.1651E-02	2.2900E-02	4.4200E-02	2.0700E-02	4.4200E-02	3.3300E-02	6.3900E-02
HEXANO-BENCENO	328.15	4.9127E-03	1.3108E-02	2.1000E-03	6.2000E-03	2.2100E-03	6.3000E-03	2.2000E-03	6.2000E-03
ETANOL-BENCENO	328.15	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
SISTEMA 13	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA		WILSON		NRTL		UNIQUAC	
BENCENO-HEPTANO	348.15	5.2881E-03	1.7673E-02	7.3000E-03	1.9800E-02	7.4000E-03	2.0500E-02	7.3000E-03	2.0000E-02
BENCENO-1-PROPANOL	348.15	3.9810E-03	1.3214E-02	1.5000E-02	2.9500E-02	1.4000E-02	2.7800E-02	1.4200E-02	2.6700E-02
HEPTANO-1-PROPANOL	348.15	4.9587E-02	9.3160E-02	3.5200E-02	8.8400E-02	3.7900E-02	9.7500E-02	3.8400E-02	9.9500E-02
SISTEMA 14	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA		WILSON		NRTL		UNIQUAC	
BENCENO-CICLOHEXANO	313.15	1.7029E-03	4.9862E-03	7.0000E-04	4.6000E-03	7.0000E-04	4.5000E-03	7.0000E-04	4.5000E-03
BENCENO-2-PROPANOL	313.15	9.6527E-03	2.1776E-02	8.9000E-03	1.5400E-02	7.4000E-03	1.4800E-02	7.4000E-03	1.4900E-02
CICLOHEXANO-2-PROPANOL	313.15	7.8939E-03	2.2157E-02	9.5000E-03	1.7700E-02	1.1400E-02	1.9200E-02	1.1500E-02	1.9200E-02
SISTEMA 15	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA		WILSON		NRTL		UNIQUAC	
BENCENO-CICLOHEXANO	328.20	3.1873E-03	6.5490E-03	4.0000E-04	9.0000E-04	5.0000E-04	9.0000E-04	5.0000E-04	9.0000E-04
BENCENO-2-PROPANOL	328.15	4.5849E-03	9.5644E-03	8.3000E-03	2.3900E-02	8.4000E-03	2.3900E-02	8.6000E-03	2.4000E-02
CICLOHEXANO-2-PROPANOL	328.15	2.9817E-03	1.1869E-02	7.2000E-03	2.1800E-02	1.0300E-02	2.1500E-02	1.0400E-02	2.1600E-02
SISTEMA 16	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA		WILSON		NRTL		UNIQUAC	
BENCENO-CICLOHEXANO	343.15	8.9145E-03	1.9441E-02	7.9000E-03	1.2300E-02	7.9000E-03	1.2400E-02	7.9000E-03	1.2300E-02
BENCENO-2-PROPANOL	342.15	1.7481E-03	4.9568E-03	6.4000E-03	1.8000E-02	6.4000E-03	1.8200E-02	6.4000E-03	1.8100E-02
CICLOHEXANO-2-PROPANOL	342.15	7.7990E-03	2.4709E-02	5.2000E-03	1.2400E-02	8.5000E-03	1.2700E-02	8.4000E-03	1.2400E-02

TABLA 7.3
ERRORES ABSOLUTO PROMEDIO Y MÁXIMO EN LA PRESIÓN PARA SISTEMAS TERNARIOS
EMPLEANDO DISTINTOS MODELOS.

SISTEMA 01	TEMPERATURA °K	CLOROFORMO-ETANOL-HEPTANO							
		SANDOVAL-VERA (mmHg)		WILSON (mmHg)		NRTL (mmHg)		UNIQUAC (mmHg)	
		Err. P (PROM)	Err. P (MAX)	Err. P (PROM)	Err. P (MAX)	Err. P (PROM)	Err. P (MAX)	Err. P (PROM)	Err. P (MAX)
A-B	323.15	3.5883E+00	1.1492E+01	4.2800E+00	1.0440E+01	1.5000E+00	3.4100E+00	3.3100E+00	8.4100E+00
A-C	323.15	3.5317E+00	1.1482E+01	6.6000E-01	1.3800E+00	8.0000E-01	1.3900E+00	7.0000E-01	1.3900E+00
B-C	323.15	5.7352E+00	2.0684E+01	1.4800E+00	6.5000E+00	2.4200E+00	9.4400E+00	7.0000E+00	2.6690E+01
TERNARIO	323.15	5.5649E+00	1.5166E+01	1.6900E+00	9.5800E+00	1.4000E+00	5.0700E+00	1.4500E+00	5.9800E+00
SISTEMA 02	TEMPERATURA °K	HEPTANO-1-PROPANOL-CLORURO DE BUTILO							
B-A	298.15	1.8346E+00	6.4428E+00	1.2000E-01	3.0000E-01	1.6000E-01	3.2000E-01	1.0500E+00	2.9700E+00
C-A	298.15	2.6252E-01	6.8192E-01	3.0000E-01	7.0000E-02	4.0000E-02	8.0000E-02	4.0000E-02	8.0000E-02
C-B	298.15	8.7645E-01	1.5391E+00	3.2000E-01	6.5000E-01	4.3000E-01	7.9000E-01	1.3000E+00	1.9700E+00
TERNARIO	298.15	3.7919E+00	7.1331E+00	2.0000E-01	4.3000E-01	6.5000E-01	3.0200E+00	8.1000E-01	2.5900E+00
SISTEMA 03	TEMPERATURA °K	HEPTANO-1-PROPANOL-CLORURO DE BUTILO							
B-A	318.15	8.4982E-01	4.0662E+00	1.5000E-01	3.8000E-01	1.8000E-01	1.0000E+00	2.1900E+00	7.7100E+00
C-A	318.15	6.2737E-01	1.6047E+00	1.2000E-01	3.9000E-01	1.3000E-01	3.9000E-01	1.3000E-01	3.8000E-01
C-B	318.15	1.0139E+00	2.2453E+00	5.5000E-01	1.3800E+00	6.0000E-01	1.1400E+00	2.0200E+00	3.9900E+00
TERNARIO	318.15	7.0147E+00	1.2429E+01	4.2000E-01	1.1300E+00	1.0500E+00	5.8700E+00	1.2500E+00	3.8100E+00
SISTEMA 03A	TEMPERATURA °K	HEPTANO-1-PROPANOL-CLORURO DE BUTILO							
B-A	318.15	8.4982E-01	4.0662E+00	1.5000E-01	3.8000E-01	1.8000E-01	1.0000E+00	2.1900E+00	7.7100E+00
C-A	318.15	6.2737E-01	1.6047E+00	1.2000E-01	3.9000E-01	1.3000E-01	3.9000E-01	1.3000E-01	3.8000E-01
C-B	318.15	1.0139E+00	2.2453E+00	5.5000E-01	1.3800E+00	6.0000E-01	1.1400E+00	2.0200E+00	3.9900E+00
TERNARIO	318.15	6.3687E+00	1.2264E+01	3.8000E-01	2.2100E+00	1.1000E+00	4.1100E+00	1.5200E+00	5.9000E+00
SISTEMA 04	TEMPERATURA °K	HEPTANO-1-PROPANOL-CLORURO DE BUTILO							
B-A	338.15	1.4751E+00	7.6146E+00	2.3000E-01	1.0300E+00	3.0000E-01	1.6200E+00	3.3400E+00	1.3690E+01
C-A	338.15	1.0058E+00	2.4454E+00	5.1000E-01	1.1600E+00	5.1000E-01	1.2300E+00	5.0000E-01	1.1900E+00
C-B	338.15	1.2341E+00	3.2558E+00	9.4000E-01	2.7900E+00	8.4000E-01	1.9100E+00	2.8500E+00	5.8800E+00
TERNARIO	338.15	1.0868E+01	2.0372E+01	5.2000E-01	2.1100E+00	1.9100E+00	8.6300E+00	1.9900E+00	8.7400E+00
SISTEMA 04A	TEMPERATURA °K	HEPTANO-1-PROPANOL-CLORURO DE BUTILO							
B-A	338.15	1.4751E+00	7.6146E+00	2.3000E-01	1.0300E+00	3.0000E-01	1.6200E+00	3.3400E+00	1.3690E+01
C-A	338.15	1.0058E+00	2.4454E+00	5.1000E-01	1.1600E+00	5.1000E-01	1.2300E+00	5.0000E-01	1.1900E+00
C-B	338.15	1.2341E+00	3.2558E+00	9.4000E-01	2.7900E+00	8.4000E-01	1.9100E+00	2.8500E+00	5.8800E+00
TERNARIO	338.15	1.1391E+01	2.0897E+01	5.5000E-01	2.1000E+00	7.0000E-01	8.9900E+00	2.3600E+00	9.3700E+00

TABLA 7.3 (CONTINUACIÓN)
 ERRORES ABSOLUTO PROMEDIO Y MÁXIMO EN LA PRESIÓN PARA SISTEMAS TERNARIOS
 EMPLEANDO DISTINTOS MODELOS.

SISTEMA 05	TEMPERATURA °K	CICLOHEXANO-HEXANO-METANOL							
		SANDOVAL-VERA (mmHg)		WILSON (mmHg)		NRTL (mmHg)		UNIQUAC (mmHg)	
		Err. P (PROM)	Err. P (MAX)	Err. P (PROM)	Err. P (MAX)	Err. P (PROM)	Err. P (MAX)	Err. P (PROM)	Err. P (MAX)
B-A	293.15	1.0376E+00	3.2385E+00	4.3000E-01	1.1900E+00	4.3000E-01	1.1900E+00	4.2000E-01	1.2300E+00
C-A	293.15	1.6708E+00	6.3191E+00	1.4100E+00	3.1700E+00	8.8000E-01	2.4200E+00	3.8800E+00	6.9800E+00
C-B	293.15	6.6227E-01	1.7385E+00	1.9000E+00	2.9100E+00	2.9000E-01	5.2000E-01	4.5800E+00	8.5100E+00
TERNARIO	293.15	1.2603E+01	5.8002E+01	2.0850E+00	1.7399E+01	3.6079E+01	6.9016E+01	NV	NV
SISTEMA 06	TEMPERATURA °K	CICLOHEXANO-HEXANO-METANOL							
B-A	313.15	6.7242E-01	2.7452E+00	4.5000E-01	1.1300E+00	4.6000E-01	1.1200E+00	4.6000E-01	1.1200E+00
C-A	313.15	2.2725E+01	5.1033E+01	3.9500E+00	1.6100E+01	1.3290E+01	3.0870E+01	2.2560E+01	5.0320E+01
C-B	313.15	1.1289E+01	4.3119E+01	4.9800E+00	1.4660E+01	4.3800E+00	1.2840E+01	2.4560E+01	6.6040E+01
TERNARIO	313.15	3.4204E+01	7.1638E+01	5.5554E+00	1.1609E+01	2.8709E+01	6.3530E+01	NV	NV
SISTEMA 07	TEMPERATURA °K	ETANOL-HEPTANO-1-PENTANOL							
A-B	348.15	3.6287E+00	9.2925E+00	1.7300E+00	4.9000E+00	2.0300E+00	3.7100E+00	1.1070E+01	2.2790E+01
A-C	348.15	2.2066E+00	9.9203E+00	1.2000E-01	1.9000E-01	6.0000E-02	1.2000E-01	1.0000E-01	1.6000E-01
B-C	348.15	5.2672E+00	1.0940E+01	2.3200E+00	2.7600E+00	2.8900E+00	8.9300E+00	5.8500E+00	8.4600E+00
TERNARIO	348.15	1.7059E+01	3.2148E+01	2.7422E+00	6.3115E+00	3.2050E+01	8.1353E+01	NV	NV
SISTEMA 08	TEMPERATURA °K	ETANOL-CLOROFORMO-HEXANO							
B-A	308.15	2.1614E+00	4.8128E+00	6.0900E+00	1.6230E+01	1.9400E+00	6.3300E+00	5.0900E+00	1.3840E+01
C-A	308.15	1.8929E+00	4.0041E+00	1.8600E+00	3.6800E+00	3.1700E+00	5.7800E+00	5.7500E+00	1.6160E+01
B-C	308.15	1.0253E+00	4.6835E+00	1.2200E+00	2.3600E+00	1.2400E+00	2.3900E+00	1.2400E+00	2.4100E+00
TERNARIO	308.15	7.0728E-01	1.3561E-01	1.8000E+00	6.6300E+00	3.1900E+00	7.1400E+00	2.9100E+00	7.0600E+00
SISTEMA 09	TEMPERATURA °K	ETANOL-CLOROFORMO-HEXANO							
B-A	318.15	3.4072E+00	8.4929E+00	7.7700E+00	2.0380E+01	2.3100E+00	8.6200E+00	6.4700E+00	1.8000E+01
C-A	318.15	2.0075E+00	3.9259E+00	2.2500E+00	7.3600E+00	3.1900E+00	8.6100E+00	6.1800E+00	2.1650E+01
B-C	318.15	1.9224E+00	7.9529E+00	2.5600E+00	3.9200E+00	2.6400E+00	3.8300E+00	2.6000E+00	3.9000E+00
TERNARIO	318.15	1.0296E+01	2.2089E+01	4.9200E+00	1.2950E+01	5.7800E+00	1.0970E+01	5.7300E+00	1.1300E+01
SISTEMA 10	TEMPERATURA °K	ETANOL-CLOROFORMO-HEXANO							
B-A	328.15	2.9934E+00	1.1819E+01	8.5600E+00	1.6560E+01	5.6800E+00	1.2050E+01	6.9600E+00	1.4230E+01
C-A	328.15	6.5985E+00	1.5787E+01	1.4110E+01	3.1700E+01	1.8120E+01	2.8660E+01	1.3610E+01	4.9240E+01
B-C	328.15	2.0777E+00	1.1978E+01	1.4600E+00	2.8400E+00	1.4800E+00	2.7400E+00	1.4800E+00	2.8200E+00
TERNARIO	328.15	1.2454E+01	2.6882E+01	4.4400E+00	1.2440E+01	3.8800E+00	1.5840E+01	4.1500E+00	1.3940E+01

TABLA 7.3 (CONTINUACIÓN)
 ERRORES ABSOLUTO PROMEDIO Y MÁXIMO EN LA PRESIÓN PARA SISTEMAS TERNARIOS
 EMPLEANDO DISTINTOS MODELOS.

SISTEMA 11	TEMPERATURA °K	ACETONA-ETANOL-HEXANO							
		SANDOVAL-VERA (mmHg)		WILSON (mmHg)		NRTL (mmHg)		UNIQUAC (mmHg)	
		Err. P (PROM)	Err. P (MAX)	Err. P (PROM)	Err. P (MAX)	Err. P (PROM)	Err. P (MAX)	Err. P (PROM)	Err. P (MAX)
A-B	328.15	8.1434E-01	2.7169E+00	1.8600E+00	3.7600E+00	1.7000E+00	3.4300E+00	1.7700E+00	3.6100E+00
A-C	328.15	2.4322E+00	3.8727E+00	4.0100E+00	7.9800E+00	2.8900E+00	6.9300E+00	2.7100E+00	6.6900E+00
B-C	328.15	6.5985E+00	1.5787E+01	1.4110E+01	3.1700E+01	1.8120E+01	2.8660E+01	1.3610E+01	4.9240E+01
TERNARIO	328.15	4.2783E+00	1.5526E+01	9.6100E+00	2.6690E+01	1.0170E+01	2.0970E+01	9.7600E+00	2.0530E+01
SISTEMA 12	TEMPERATURA °K	HEXANO-ETANOL-BENCENO							
A-B	328.15	6.5985E+00	1.5787E+01	1.4110E+01	3.1700E+01	1.8120E+01	2.8660E+01	1.3610E+01	4.9240E+01
A-C	328.15	7.9867E-01	2.1413E+00	3.1600E+00	6.0700E+00	3.2600E+00	6.3500E+00	3.2400E+00	6.2300E+00
B-C	328.15	8.6227E-01	1.5352E+00	1.1900E+00	3.2200E+00	1.0400E+00	2.7600E+00	1.8500E+00	5.7500E+00
TERNARIO	328.15	2.4387E+01	4.6316E+01	1.5260E+01	3.3990E+01	1.1860E+01	4.3780E+01	1.1920E+01	4.4920E+01
SISTEMA 13	TEMPERATURA °K	BENCENO-HEPTANO-1-PROPANOL							
A-B	348.15	1.7321E+00	5.6044E+00	2.0600E+00	6.3600E+00	2.0500E+00	6.7100E+00	2.0500E+00	6.4200E+00
A-C	348.15	2.9561E+00	7.3274E+00	5.2000E+00	1.0800E+01	4.6600E+00	1.2970E+01	4.4500E+00	1.2010E+01
B-C	348.15	6.0740E+00	3.4762E+01	4.0170E+01	7.5880E+01	3.8150E+01	7.4570E+01	3.7830E+01	7.4080E+01
TERNARIO	348.15	1.6899E+01	4.4321E+01	1.4220E+01	3.6900E+01	1.4230E+01	3.6560E+01	1.3170E+01	3.5790E+01
SISTEMA 14	TEMPERATURA °K	BENCENO-CICLOHEXANO-2-PROPANOL							
A-B	313.15	1.8183E-01	9.8221E-01	1.7000E-01	3.4000E-01	1.6000E-01	3.2000E-01	1.7000E-01	3.4000E-01
A-C	313.15	9.0720E-01	2.7347E+00	3.4300E+00	4.5600E+00	3.6400E+00	4.6900E+00	3.6400E+00	4.6000E+00
B-C	313.15	4.9180E+00	2.7347E+00	4.4100E+00	7.4400E+00	6.2400E+00	1.1370E+01	6.2900E+00	1.1380E+01
TERNARIO	313.15	4.6950E+00	9.5183E+00	9.8000E-01	2.0900E+00	1.4600E+00	3.0600E+00	2.0500E+00	1.3590E+01
SISTEMA 15	TEMPERATURA °K	BENCENO-CICLOHEXANO-2-PROPANOL							
A-B	328.20	1.1072E+00	4.8123E+00	1.0400E+00	6.7600E+00	1.0600E+00	6.7300E+00	1.0600E+00	6.7300E+00
A-C	328.15	3.9358E-01	1.1426E+00	4.6800E+00	6.8300E+00	6.1100E+00	8.6800E+00	5.9500E+00	8.4200E+00
B-C	328.15	8.8957E-01	2.1680E+00	5.4000E+00	8.7500E+00	8.0400E+00	1.1690E+01	8.1400E+00	1.1740E+01
TERNARIO	328.15	9.4152E+00	1.8534E+01	2.1400E+00	3.1100E+00	3.6800E+00	5.4100E+00	2.7700E+00	4.4700E+00
SISTEMA 16	TEMPERATURA °K	BENCENO-CICLOHEXANO-2-PROPANOL							
A-B	343.15	6.3016E+00	2.6305E+01	6.8400E+00	1.1730E+01	6.8800E+00	1.1820E+01	6.8600E+00	1.1740E+01
A-C	342.15	5.8944E-01	2.8853E+00	6.8800E+00	8.4800E+00	6.8900E+00	1.0190E+01	8.7600E+00	1.0190E+01
B-C	342.15	1.5091E+00	2.8853E+00	7.5100E+00	1.1720E+01	1.3170E+01	1.7040E+01	1.3200E+01	1.6910E+01
TERNARIO	342.15	1.5787E+01	3.0933E+01	2.3000E+00	6.2100E+00	3.2280E+00	6.4400E+00	3.5900E+00	5.0300E+00

TABLA 7.4

ERRORES ABSOLUTO PROMEDIO Y MÁXIMO EN LA COMPOSICIÓN DEL VAPOR PARA SISTEMAS TERNARIOS EMPLEANDO DISTINTOS MODELOS.

SISTEMA 08	TEMPERATURA °K	ETANOL-CLOROFORMO-HEXANO							
		SANDOVAL-VERA		WILSON		NRTL		UNIQUAC	
		Err. Y (PROM)	Err. Y (MAX)	Err. Y (PROM)	Err. Y (MAX)	Err. Y (PROM)	Err. Y (MAX)	Err. Y (PROM)	Err. Y (MAX)
B-A	308.15	5.6586E-03	1.4235E-02	1.4900E-02	3.3300E-02	5.5000E-03	1.9400E-02	1.2200E-02	3.0700E-02
C-A	308.15	1.2344E-02	3.6642E-02	3.9000E-03	9.3000E-03	9.2000E-03	1.5200E-02	1.3500E-02	3.1900E-02
B-C	308.15	6.0817E-03	1.3676E-02	4.9000E-03	9.8000E-03	4.9000E-03	1.0400E-02	4.8000E-03	1.0000E-02
TERNARIO	308.15	9.9300E-03	4.3450E-02	6.3000E-03	2.1400E-02	7.4000E-03	4.1900E-02	7.7000E-03	4.2400E-02
SISTEMA 09	TEMPERATURA °K	ETANOL-CLOROFORMO-HEXANO							
B-A	318.15	6.7921E-03	1.4301E-02	1.1800E-02	2.5400E-02	5.4000E-03	1.3900E-02	1.0000E-02	2.4700E-02
C-A	318.15	1.1794E-02	3.0303E-02	7.2000E-03	1.2700E-02	6.7000E-03	1.2100E-02	8.5000E-03	2.7700E-02
B-C	318.15	5.2155E-03	1.2170E-02	5.2000E-03	1.0400E-02	5.2000E-03	1.1200E-02	5.2000E-03	1.0700E-02
TERNARIO	318.15	1.4120E-02	1.9449E-01	9.7000E-03	1.7150E-01	1.0200E-02	1.7300E-01	1.0400E-02	1.7380E-01
SISTEMA 10	TEMPERATURA °K	ETANOL-CLOROFORMO-HEXANO							
B-A	328.15	4.3303E-03	9.6323E-03	1.0000E-02	1.6500E-02	6.6000E-03	1.3900E-02	8.2000E-03	1.3800E-02
C-A	328.15	2.6370E-02	4.1651E-02	2.2900E-02	4.4200E-02	2.0700E-02	4.4200E-02	3.3300E-02	6.3900E-02
B-C	328.15	2.6132E-03	6.3274E-03	5.3000E-03	8.5000E-03	5.4000E-03	8.4000E-03	5.3000E-03	8.5000E-03
TERNARIO	328.15	1.2710E-02	3.4400E-02	5.8000E-03	2.5200E-02	6.3000E-03	2.4700E-02	6.6000E-03	2.4400E-02
SISTEMA 11	TEMPERATURA °K	ACETONA-ETANOL-HEXANO							
A-B	328.15	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
A-C	328.15	5.2614E-03	1.4039E-02	1.0000E-02	1.7800E-02	9.1000E-03	1.4200E-02	9.0000E-03	1.3700E-02
B-C	328.15	2.6370E-02	4.1651E-02	2.2900E-02	4.4200E-02	2.0700E-02	4.4200E-02	3.3300E-02	6.3900E-02
TERNARIO	328.15	7.6000E-03	2.3430E-02	6.4000E-03	1.9200E-02	9.5000E-03	3.0200E-02	1.0200E-02	3.0700E-02
SISTEMA 12	TEMPERATURA °K	HEXANO-ETANOL-BENCENO							
A-B	328.15	2.6377E-02	4.1651E-02	2.2900E-02	4.4200E-02	2.0700E-02	4.4200E-02	3.3300E-02	6.3900E-02
A-C	328.15	4.9127E-03	1.3108E-02	2.1000E-03	6.2000E-03	2.2000E-03	6.3000E-03	2.2000E-03	6.2000E-03
B-C	328.15	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
TERNARIO	328.15	2.1680E-02	8.3510E-02	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
SISTEMA 13	TEMPERATURA °K	BENCENO-HEPTANO-1-PROPANOL							
A-B	348.15	5.2881E-03	1.7673E-02	7.3000E-03	1.9800E-02	7.4000E-03	2.0500E-02	7.3000E-03	2.0000E-02
A-C	348.15	3.9810E-03	1.3214E-02	1.5000E-02	2.9500E-02	1.4000E-02	2.7800E-02	1.4200E-02	2.6700E-02
B-C	348.15	4.9587E-02	9.3160E-02	3.5200E-02	8.8400E-02	3.7900E-02	9.7500E-02	3.8400E-02	9.9500E-02
TERNARIO	348.15	1.9680E-02	1.3474E-01	1.4400E-02	1.3210E-01	1.8500E-02	1.4010E-01	1.6200E-02	1.4100E-01

TABLA 7.4 (CONTINUACION)

ERRORES ABSOLUTO PROMEDIO Y MÁXIMO EN LA COMPOSICIÓN DEL VAPOR PARA SISTEMAS TERNARIOS EMPLEANDO DISTINTOS MODELOS.

SISTEMA 14	TEMPERATURA °K	BENCENO-CICLOHEXANO-2-PROPANOL							
		SANDOVAL-VERA		WILSON		NRTL		UNIQUAC	
		Err. Y (PROM)	Err. Y (MAX)	Err. Y (PROM)	Err. Y (MAX)	Err. Y (PROM)	Err. Y (MAX)	Err. Y (PROM)	Err. Y (MAX)
A-B	313.15	1.7029E-03	4.9862E-03	7.0000E-04	4.6000E-03	7.0000E-04	4.5000E-03	7.0000E-04	4.5000E-03
A-C	313.15	9.6527E-03	2.1776E-02	8.9000E-03	1.5400E-02	7.4000E-03	1.4800E-02	7.4000E-03	1.4900E-02
B-C	313.15	7.8939E-03	2.2157E-02	9.5000E-03	1.7700E-02	1.1400E-02	1.9200E-02	1.1500E-02	1.9200E-02
TERNARIO	313.15	7.2800E-03	2.3060E-01	2.7000E-03	7.5000E-03	3.7000E-03	7.5000E-03	4.9000E-03	1.1500E-02
SISTEMA 15	TEMPERATURA °K	BENCENO-CICLOHEXANO-2-PROPANOL							
A-B	328.20	3.1873E-03	6.5490E-03	4.0000E-04	9.0000E-04	5.0000E-04	9.0000E-04	5.0000E-04	9.0000E-04
A-C	328.15	4.5849E-03	9.5644E-03	8.3000E-03	2.3900E-02	8.4000E-03	2.3900E-02	8.6000E-03	2.4000E-02
B-C	328.15	2.9817E-03	1.1869E-02	7.2000E-03	2.1800E-02	1.0300E-02	2.1500E-02	1.0400E-02	2.1600E-02
TERNARIO	328.15	5.6500E-03	1.8530E-02	2.6000E-03	6.3000E-03	4.0000E-03	1.0500E-02	4.1000E-03	1.0600E-02
SISTEMA 16	TEMPERATURA °K	BENCENO-CICLOHEXANO-2-PROPANOL							
A-B	343.15	8.9145E-03	1.9411E-02	7.9000E-03	1.2300E-02	7.9000E-03	1.2400E-02	7.9000E-03	1.2300E-02
A-C	342.15	1.7491E-03	4.9568E-03	6.4000E-03	1.8000E-02	6.4000E-03	1.8200E-02	6.4000E-03	1.8100E-02
B-C	342.15	7.7990E-03	2.4709E-02	5.2000E-03	1.2400E-02	8.5000E-03	1.2700E-02	8.4000E-03	1.2400E-02
TERNARIO	342.15	4.9700E-03	2.6120E-02	3.7000E-03	8.7000E-03	4.1000E-03	1.2600E-02	6.4000E-03	1.7000E-02

TABLA 7.5
ERRORES ABSOLUTO PROMEDIO Y MÁXIMO EN LA PRESIÓN PARA SISTEMAS BINARIOS
EMPLEANDO DISTINTOS MODELOS.

SISTEMA ANEXOS	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA (mmHg)		WILSON (mmHg)		NRTL (mmHg)		UNIQUAC (mmHg)	
		Err. P (PROM)	Err. P (MAX)	Err. P (PROM)	Err. P (MAX)	Err. P (PROM)	Err. P (MAX)	Err. P (PROM)	Err. P (MAX)
HEXANO-IPROPANOL	298.15	2.1414E+00	4.7952E+00	1.5800E+00	2.9900E+00	1.7000E+00	3.2500E+00	4.5900E+00	7.1600E+00
HEXANO-IPROPANOL	323.15	5.8968E+00	4.0137E+01	6.3100E+00	1.3980E+01	4.0500E+00	8.6100E+00	5.1200E+00	1.1140E+01
1-PROPANOL-HEPTANO	298.16	3.9477E-01	1.5493E+00	9.0000E-02	2.3000E-01	7.2000E-01	2.1900E+00	8.5000E-01	2.4700E+00
1-PROPANOL-NOXANO	363.15	2.8767E+00	5.1585E+00	2.7800E+00	9.2100E+00	1.5400E+00	6.3600E+00	9.0400E+00	2.3440E+01
1-PROPANOL-DECANO	363.15	3.1986E+00	7.3644E+00	3.9300E+00	8.5100E+00	7.3100E+00	1.3900E+01	7.7800E+00	1.5410E+01
1-PROPANOL-UNDECANO	333.15	1.7572E+00	4.6804E+00	7.4100E+00	1.0520E+01	7.9000E+00	1.3390E+01	8.3500E+00	1.4290E+01
1-PROPANOL-UNDECANO	353.15	1.8788E+01	8.1172E+01	4.0010E+01	5.9520E+01	4.2270E+01	6.3830E+01	4.6050E+01	6.5320E+01
1-PROPANOL-HEPTANO	338.15	2.0758E+00	2.9844E+00	1.0000E-01	1.5000E-01	2.5000E-01	4.2000E-01	4.7100E+00	8.4800E+00

TABLA 7.6
ERRORES ABSOLUTO PROMEDIO Y MÁXIMO EN LA COMPOSICIÓN DEL VAPOR PARA SISTEMAS BINARIOS
EMPLEANDO DISTINTOS MODELOS.

SISTEMA ANEXOS	TEMPERATURA °K	SANDOVAL-VERA		WILSON		NRTL		UNIQUAC	
		Err. Y (PROM)	Err. Y (MAX)						
HEXANO-IPROPANOL	298.15	7.048E-03	1.043E-02	3.200E-03	7.400E-03	2.700E-03	8.900E-03	7.200E-03	1.220E-02
HEXANO-IPROPANOL	323.15	4.703E-03	1.288E-02	4.700E-03	1.800E-02	8.800E-03	1.370E-02	7.600E-03	1.880E-02
1-PROPANOL-NOXANO	363.15	1.922E-03	4.396E-03	3.700E-03	8.600E-03	3.600E-03	1.160E-02	7.800E-03	1.910E-02
1-PROPANOL-DECANO	363.15	3.024E-03	8.256E-03	1.700E-03	4.700E-03	2.800E-03	4.900E-03	2.800E-03	5.300E-03
1-PROPANOL-UNDECANO	333.15	2.856E-03	9.849E-03	2.800E-03	1.050E-02	2.600E-03	6.800E-03	2.700E-03	6.900E-03
1-PROPANOL-UNDECANO	353.15	4.477E-03	1.058E-02	8.300E-03	1.870E-02	8.700E-03	1.940E-02	9.700E-03	2.870E-02

CAPÍTULO OCTAVO

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Esta tesis acerca del equilibrio *líquido-vapor* en sistemas *alcano-alcohol*, no ha hecho más que presentar una breve introducción a un tema muy extenso en la Ingeniería Química. La variedad de mezclas encontradas en la Industria Química es extremadamente grande y excepto para ecuaciones termodinámicas generales, no existen modelos que se apliquen rigurosamente a todas las sustancias en cualquier intervalo de condiciones.

En algunos casos es necesario construir un modelo matemático apropiado. llámese *Regla de Mezclado*, ecuación de estado o modelo de coeficientes de actividad, para calcular las propiedades adecuadamente. Siempre que sea posible, tal modelo deberá estar basado en conceptos físicos, pero ya que nuestra comprensión del equilibrio *líquido-vapor* es muy limitada, cualquier modelo que se emplee estará inevitablemente influenciado por el empirismo. Por tanto, la estrategia del Ingeniero de Procesos será el aclarar, más que ocultar, tal empirismo. Esto implica el uso de un punto de vista crítico, que sólo puede lograrse a través de la experiencia. Al concluir esta tesis, se ha encontrado pertinente aclarar algunos aspectos:

No esperar milagros de la termodinámica. Si se espera contar con resultados confiables, se requerirán de datos experimentales fiables. Los datos requeridos no necesariamente deben ser para el sistema de interés particular; algunas veces pueden ser de estudios experimentales acerca de sistemas similares, y quizá representados por alguna correlación apropiada. Sólo en muy pocos casos pueden encontrarse propiedades termodinámicas de la mezcla a partir de datos de componente puro solamente.

Las correlaciones proveen una ruta rápida, pero deben ser el último recurso y no el primero. La etapa inicial debe ser siempre la de obtener datos experimentales adecuados, ya sea de libros, revistas, colecciones todas ellas de prestigiados investigadores o a partir del laboratorio. No se debe rechazar la posibilidad de obtener sus propios datos experimentales. El trabajo de laboratorio es mucho más tedioso que oprimir un botón en una computadora pero, al menos en algunos casos, se puede ahorrar tiempo haciendo algunas mediciones en lugar de una multitud de cálculos. Un pequeño laboratorio con pocos instrumentos analíticos (*especialmente un cromatógrafo de gases o un simple aparato de punto de ebullición*) puede con frecuencia ahorrar tiempo y dinero.

Siempre es mejor obtener unos pocos y bien escogidos datos experimentales que obtener demasiados de ellos, pero de dudosa calidad y relevancia. *¡Cuidado con la estadística!* Que debe ser el último refugio de un experimentador pobre.

Recopilar los datos publicados con algún escepticismo. Muchos datos experimentales son de gran calidad, pero otros no. Debido a que un número es reportado por alguien e impreso por otra persona, no puede suponerse que tal número debe ser necesariamente correcto.

Cuando se elija un modelo matemático para representar las propiedades de una mezcla se debe dar preferencia a aquél que tenga una mayor base física.

Búsqese la simplicidad, téngase cuidado de los modelos con muchos parámetros ajustables. Cuando tales modelos son empleados para efectuar extrapolaciones sobre todo para regiones diferentes a aquellas para las cuales han sido evaluadas las constantes, ya que pueden obtenerse resultados altamente erróneos.

Cuando se labora con ecuaciones cúbicas de estado, la descripción del equilibrio *líquido-vapor* en mezclas binarias, ternarias ó multicomponentes es, en su mayoría sensible a la eficacia del modelo para correlacionar la presión de vapor de los componentes puros, por lo que este criterio es el determinante al seleccionar la ecuación, no necesariamente, desde el punto de vista de la Ingeniería de Procesos es conveniente recordar que el comportamiento volumétrico del modelo determina el valor de propiedades como densidad y entalpia, muy útiles en el diseño de equipo de separación, extracción y destilación etc. Debido a lo anterior, resulta conveniente emplear ecuaciones derivadas del modelo de *Peng-Robinson (1986)*, o alguna otra, que para condiciones particulares muestre un mejor desempeño volumétrico.

En la reducción de datos experimentales, mantenga siempre presente la probable incertidumbre de los datos. Siempre que sea posible, utilizar los datos que tengan mayor peso y de los cuales se tenga la razón para creer que son los más adecuados.

Cuando se emplee una correlación, se deberá estar seguro de sus limitaciones. La extrapolación fuera de su dominio de validez puede llevar a un gran error.

También se observó el efecto de la temperatura en esta tesis, al comparar el sistema ternario (*Benceno-Ciclohexano-2-Propanol*), el cual se tiene a tres temperaturas, (313.15, 328.15, y 342.15), observándose que al aumentar la temperatura, el error promedio y el error máximo en la presión aumentan, trátese del modelo que sea llámese, *Sandoval y Vera de tres parámetros ajustables*, *Wilson de dos parámetros ajustables*, *NRTL de tres parámetros ajustables* y *UNICUAC de dos parámetros ajustables*. Esto también se observa en otros sistemas binarios y ternarios. escogiendo el sistema antes mencionado por ser el más representativo y donde mejor se puede observar el efecto de la temperatura. Todo lo anterior se puede ver de la *tabla (7.1) a la tabla (7.6)* de este capítulo.

Dentro de los modelos de coeficientes de actividad podemos recomendar el uso del modelo de *Wilson de dos parámetros ajustables* para sistemas altamente no ideales (*alcano-álcohol*) e ideales (*Hexano-Ciclohexano*), en sistemas binarios, ternarios y multicomponentes. También podemos recomendar el modelo de *NRTL de tres parámetros ajustables* para la reproducción de sistemas binarios. Porque en los sistemas ternarios su comportamiento no es tan eficaz.

Con respeto a la *Regla de Mezclado de Sandoval y Vera de tres parámetros ajustables*, en la cual se centra el estudio de esta tesis mostró que es competitiva con el mejor modelo de coeficientes de actividad (*Wilson de dos parámetros ajustables*) para reproducir los sistemas binarios altamente no ideales (*alcano-álcohol*) y los ideales (*Hexano-Ciclohexano*), ya que como pudimos observar en el capítulo anterior los resultados obtenidos por la *Regla de Mezclado de Sandoval y Vera de tres parámetros ajustables*, notamos que ésta compite a la par del modelo de *Wilson de dos parámetros ajustables*. En lo que concierne a los sistemas ternarios podemos decir que el modelo de *Sandoval y Vera de tres parámetros ajustables* no compite adecuadamente con el modelo de *Wilson de dos parámetros ajustables*. También se puede decir que en algunos casos el modelo de *Regla de Mezclado de Sandoval y Vera de tres parámetros ajustables*, reproduce con mucha exactitud, los sistemas binarios y predice los sistemas ternarios incluso mejor o muy cerca de los obtenidos, con el modelo de *Wilson de dos parámetros ajustables*.

Para finalizar podemos decir que el mejor método para describir los sistemas *alcano-álcohol* es el de *Wilson de dos parámetros ajustables* y que los métodos de *Renon y Prausnitz (NRTL)* y de *Sandoval-Vera* se pueden usar de manera razonable para cálculos ingenieriles.

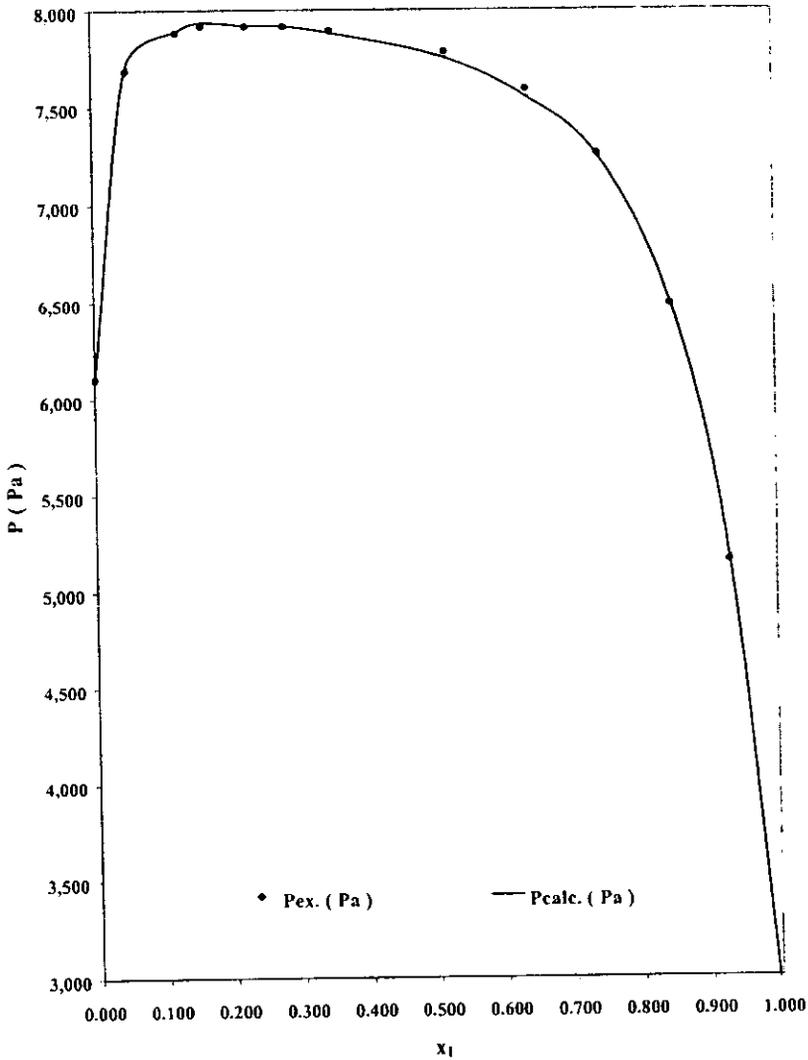
Nunca se impresione por los resultados calculados sólo por el hecho de que provienen de una computadora. La virtud de una computadora es su velocidad, no su inteligencia.

Al analizar minuciosamente los resultados obtenidos. Debe uno plantearse las siguientes preguntas: *¿Es este resultado razonable? ¿Otros sistemas similares se comportan así?* Si no se cuenta con la experiencia suficiente ayúdese de alguien que la tenga. El equilibrio *líquido-vapor* en sistemas *alcano-alcóhol* no es nada simple. No dude en pedir consejo.

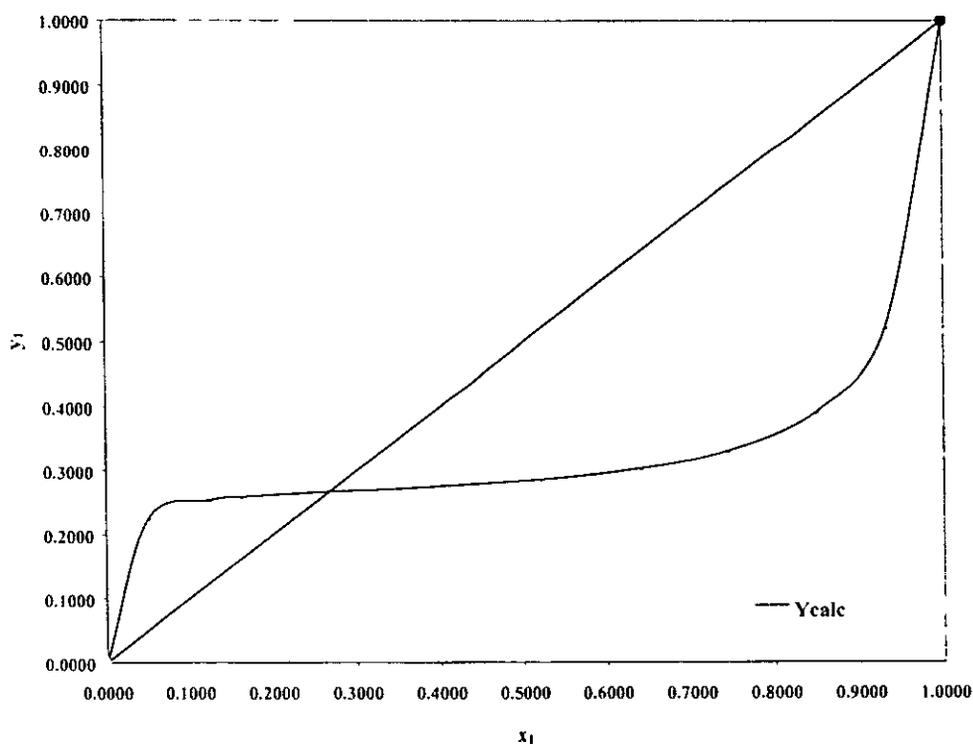
Para terminar esta tesis podemos decir que todas las metas fijadas sobre el tema del equilibrio *líquido-vapor* al iniciar este trabajo fueron cubiertas satisfactoriamente. Quedando una pregunta, *¿Qué falta por realizar acerca del equilibrio líquido-vapor?* Faltan muchos puntos por desarrollar acerca de este tema, como por ejemplo el crear nuevas ecuaciones de estado y reglas de mezclado con un mayor fundamento teórico.

APÉNDICE

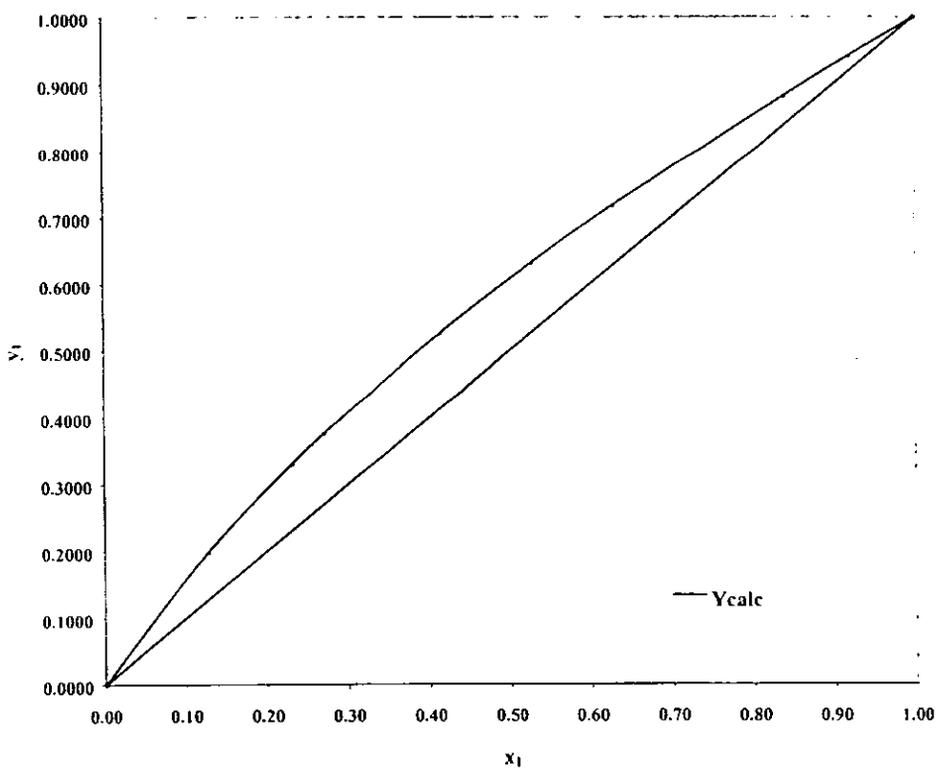
GRÁFICA 7.1
COMPOSICIÓN EN EL LÍQUIDO (X) vs PRESIÓN (P)
PARA EL SISTEMA 1-PROPANOL (1) - HEPTANO (2)
MÉTODO DE WILSON (25 °C)



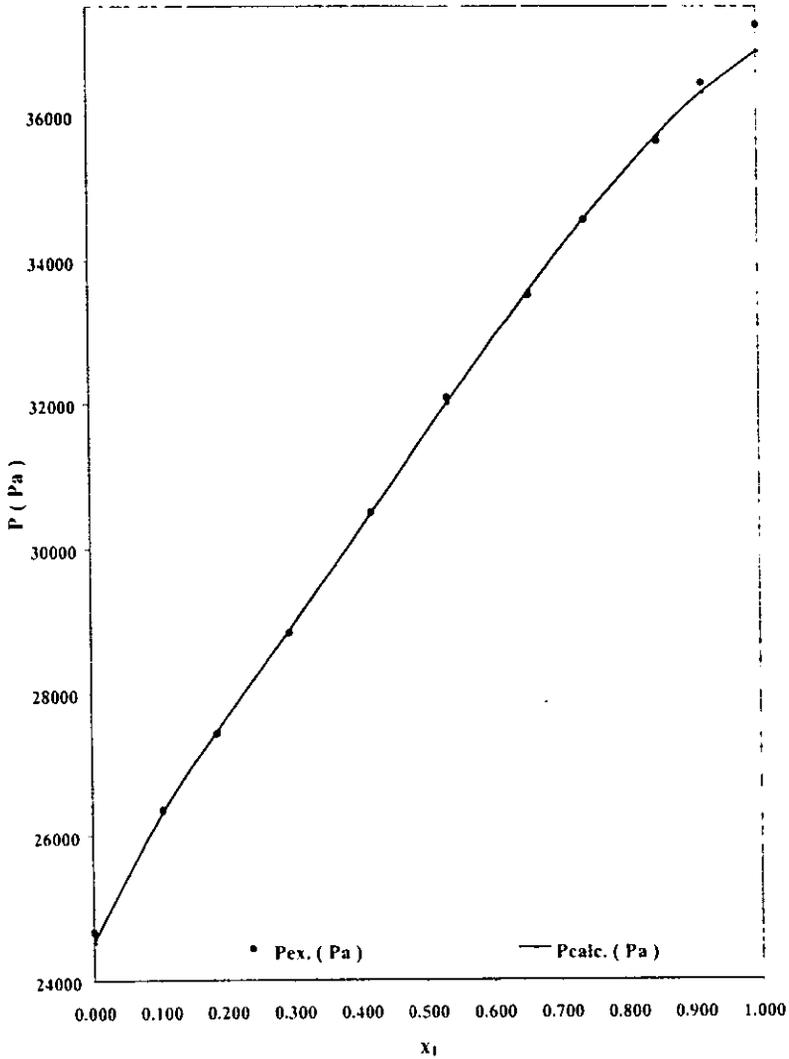
GRÁFICA 7.2
COMPOSICIÓN EN EL LÍQUIDO (X) vs COMPOSICIÓN EN EL VAPOR (Y)
PARA EL SISTEMA 1-PROPANOL (1) - HEPTANO (2)
MÉTODO DE WILSON (25 °C)



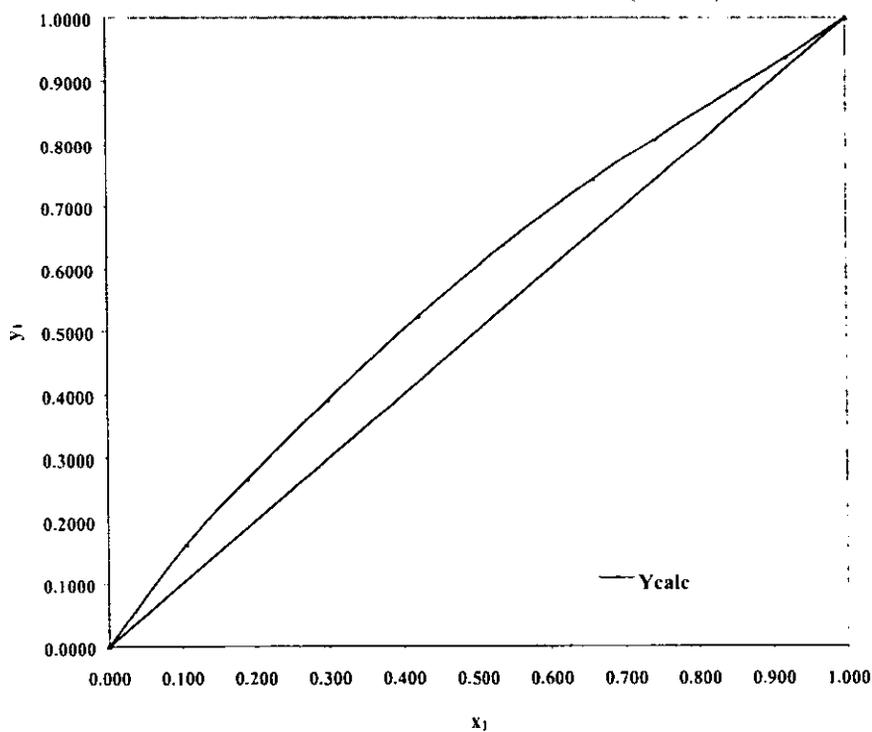
GRÁFICA 7.3
COMPOSICIÓN EN EL LÍQUIDO (X) vs COMPOSICIÓN EN EL VAPOR (Y)
PARA EL SISTEMA HEXANO (1) - CICLOHEXANO (2)
MÉTODO DE NRTL (20 °C)



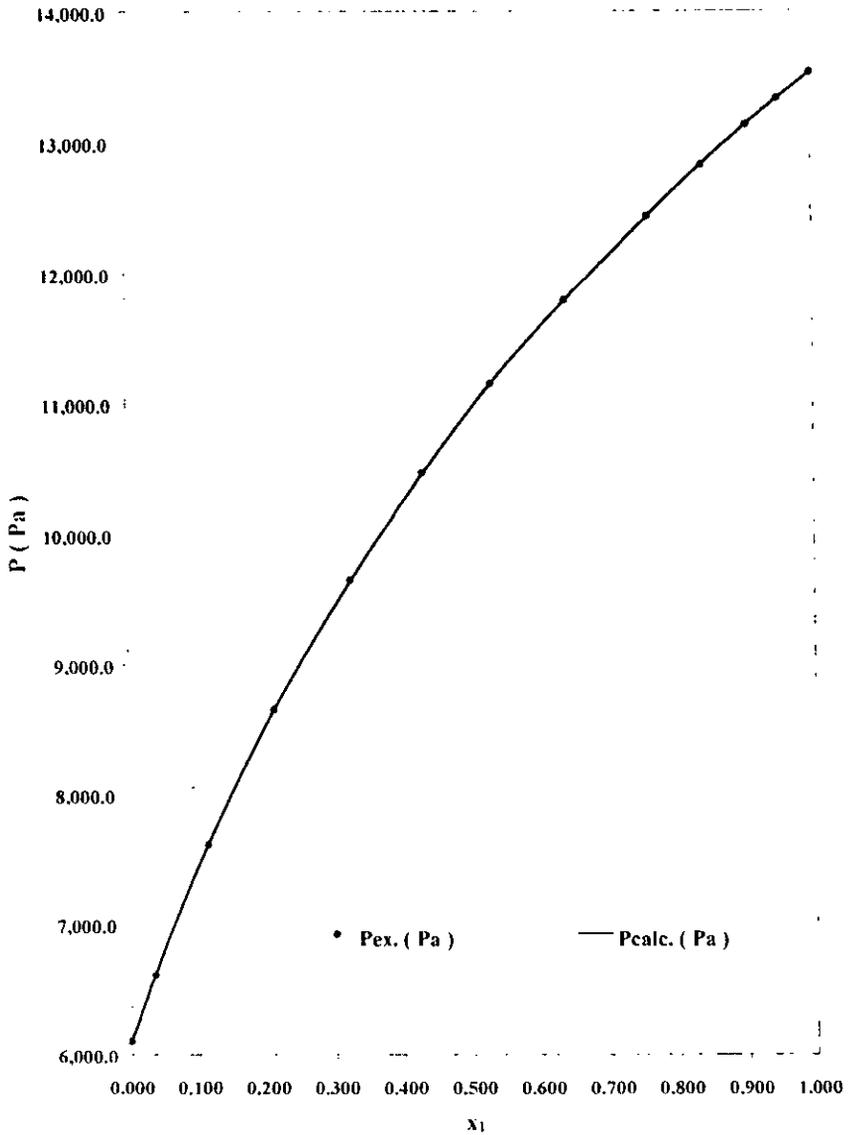
GRÁFICA 7.4
COMPOSICIÓN EN EL LÍQUIDO (X) vs PRESIÓN (P)
PARA EL SISTEMA HEXANO (1) - CICLOHEXANO (2)
MÉTODO DE SANDOVAL-VERA (40 °C)



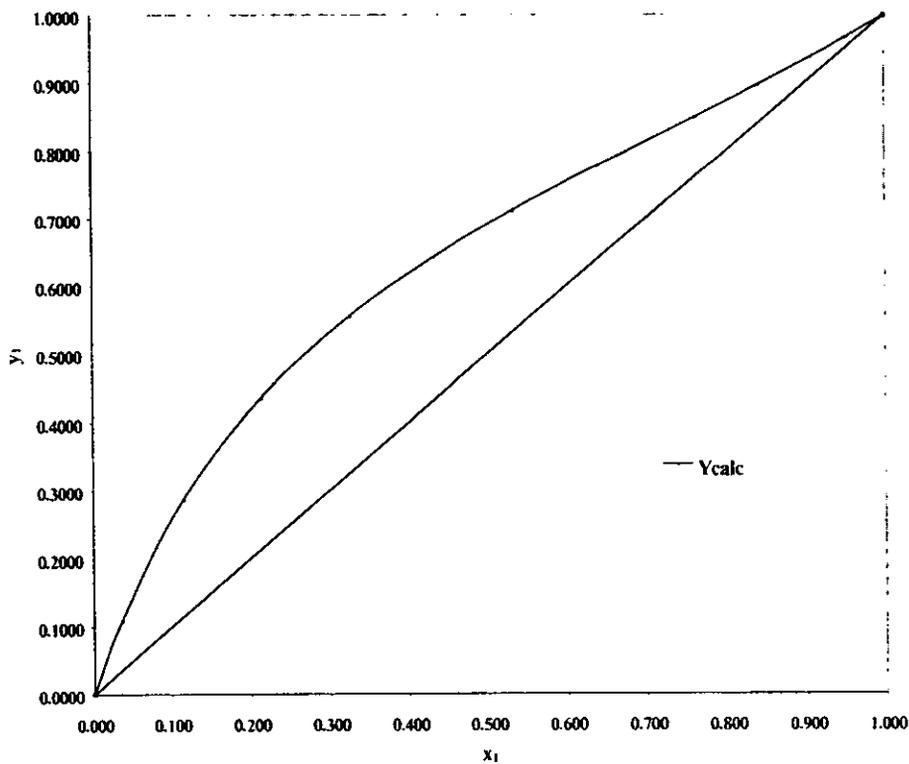
GRÁFICA 7.5
COMPOSICIÓN EN EL LÍQUIDO (X) vs COMPOSICIÓN EN EL VAPOR (Y)
PARA EL SISTEMA HEXANO (1) - CICLOHEXANO (2)
MÉTODO DE SANDOVAL-VERA (40 °C)



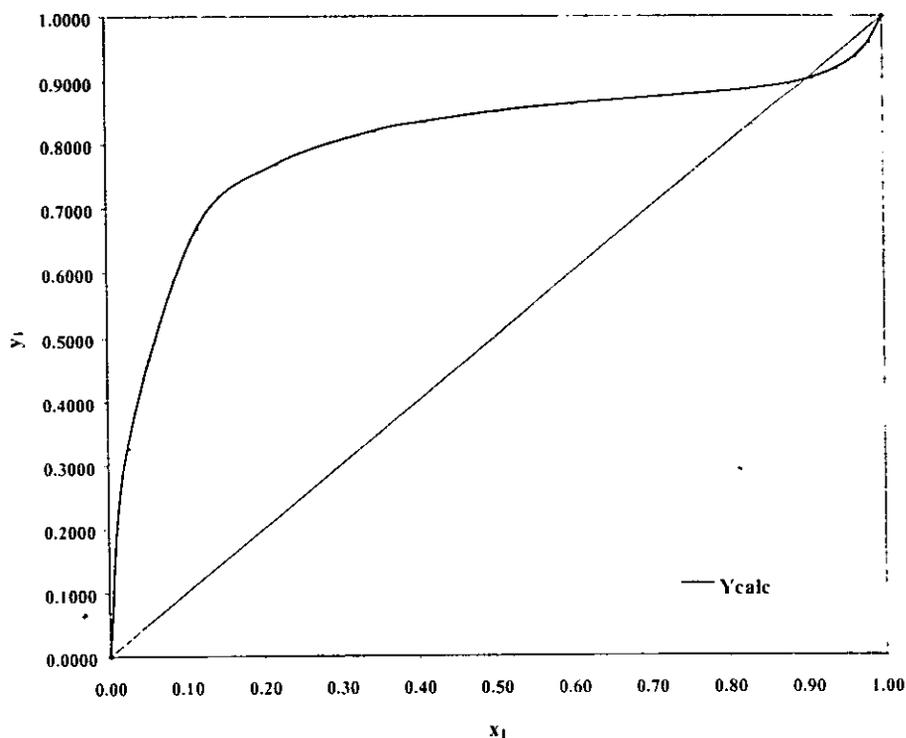
GRÁFICA 7.6
COMPOSICIÓN EN EL LÍQUIDO (X) vs PRESIÓN (P)
PARA EL SISTEMA CLORURO DE BUTILO (1) -
HEPTANO (2) MÉTODO DE WILSON (25 °C)



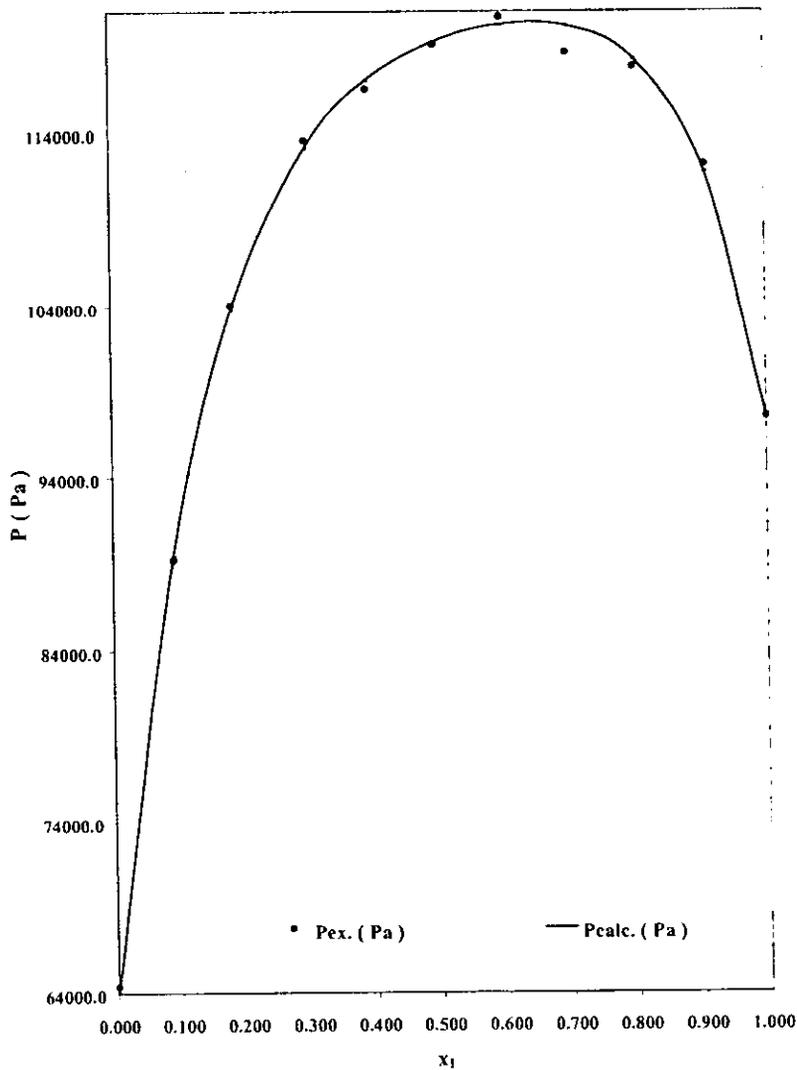
GRÁFICA 7.7
COMPOSICIÓN EN EL LÍQUIDO (X) vs COMPOSICIÓN EN EL VAPOR (Y)
PARA EL SISTEMA CLORURO DE BUTILO (1) - HEPTANO (2)
MÉTODO DE WILSON (25 °C)



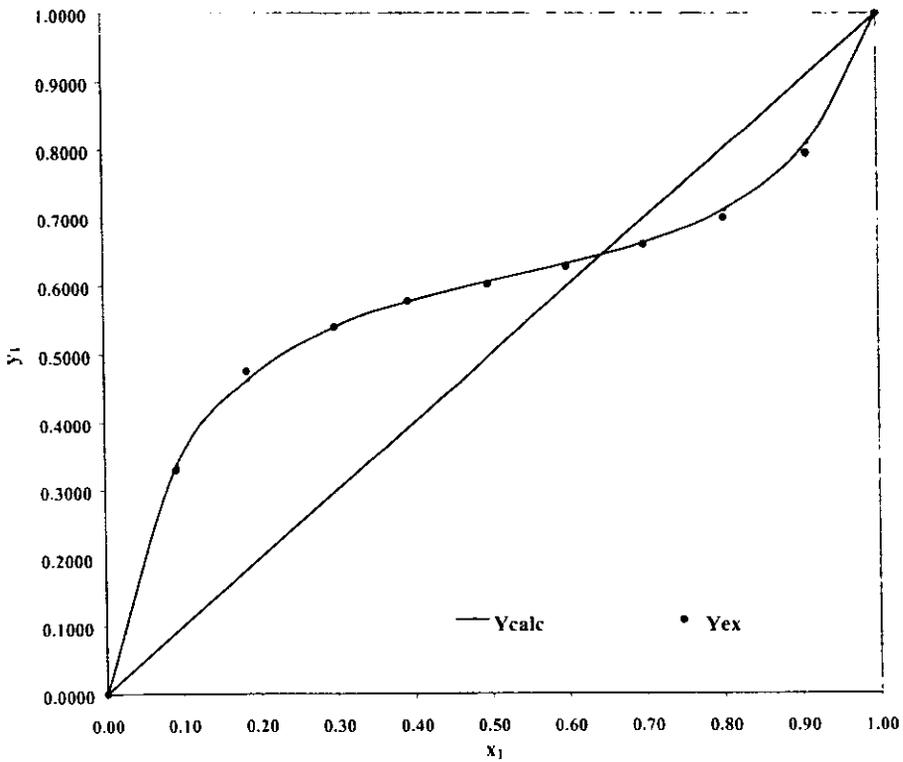
GRÁFICA 7.8
COMPOSICIÓN EN EL LÍQUIDO (X) vs COMPOSICIÓN EN EL VAPOR (Y)
PARA EL SISTEMA CLORURO DE BUTILO (1) - 1-PROPANOL (2)
MÉTODO DE WILSON (25 °C)



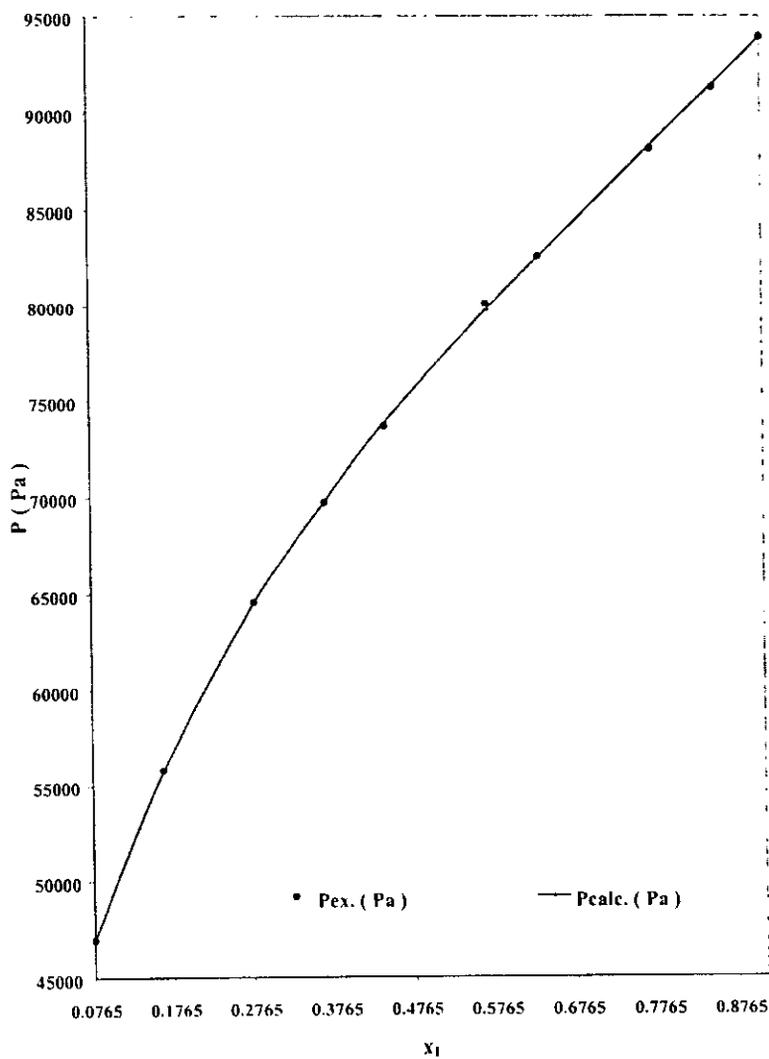
GRÁFICA 7.9
COMPOSICIÓN EN EL LÍQUIDO (X) vs PRESIÓN (P)
PARA EL SISTEMA ACETONA (1) - HEXANO (2)
MÉTODO DE SANDOVAL-VERA (55 °C)



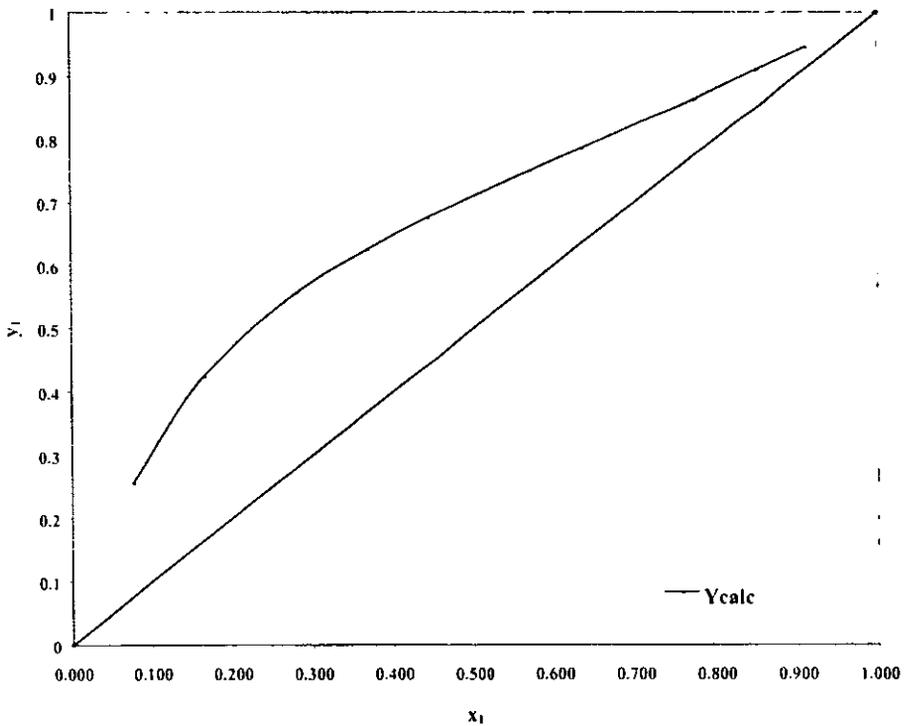
GRÁFICA 7.10
COMPOSICIÓN EN EL LÍQUIDO (X) vs COMPOSICIÓN EN EL VAPOR (Y)
PARA EL SISTEMA ACETONA (1) - HEXANO (2)
MÉTODO DE SANDOVAL - VERA (55 °C)



GRÁFICA 7.11
COMPOSICIÓN EN EL LÍQUIDO (X) vs PRESIÓN (P)
PARA EL SISTEMA ACETONA (1) - ETANOL (2)
MÉTODO DE SANDOVAL - VERA (55 °C)



GRÁFICA 7.12
COMPOSICIÓN EN EL LÍQUIDO (X) vs COMPOSICIÓN EN EL VAPOR (Y)
PARA EL SISTEMA ACETONA (1) - ETANOL (2)
MÉTODO DE SANDOVAL-VERA (55 °C)



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ❖ Abrams, D.S., y J.M. Prausnitz, *AICHE J.* Vol. 21, 1, 116, 1975.
- ❖ Adachi, Y., Sugie H. *Fluid Phase Equilibria.* 28, 103, 1986.
- ❖ Anderson, T.E. y J.M. Prausnitz. *IEC. Proc. Des. Dev.* 17, 4, 553, 1978.
- ❖ Benedict, M., B. Webb y L. Rubin *J. Chem. Phys.* 8, 334, 1940.
- ❖ Benedict, M., B. Webb y L. Rubin *J. Chem. Eng. Prog.* 47, 9, 449 1951.
- ❖ Gmehling, J., T.F. Anderson, J.M. Prausnitz. *Chem. Eng. Sci.* 34, 951, 1974.
- ❖ Gmehling, J., D.D. Liu, J.M. Prausnitz. *IEC. Fund.* 17, 269, 1978.
- ❖ Gmehling, J., U. Onken. vapor-liquid equilibrium data collection. *DECHEMA Chemistry Data Series.* Frankfurt, 19771.
- ❖ Hayden, J.G., J.P. O'Connell. *IEC. Proc. Des. Dev.* 14, 209, 1975.
- ❖ Hayden, J.F., J.P. O'Connell. *IEC. Proc. Des. Dev.* 14, 211, 1975.
- ❖ Henley, Ernest J. and Seader J. D. *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering.* Ed. John Wiley and Sons. U.S.A. 1981.
- ❖ Huron, M.J., J. Vidal. *Fluid Phase Equilibria.* 3, 255, 1979.
- ❖ King Cary Judson. *Separation Processes.* Ed. Mc.Graw-Hill. U.S.A. 1981.
- ❖ Mathias, P. *IEC. Proc. Des. Dev.* 22, 385, 1983.
- ❖ Orye, R.V., Prausnitz J.M. *Ind. Eng. Chemistry.* 57, 5, 1965.
- ❖ Panagiotopoulos, A.Z., Reid, R.C. *ACS. Symp. Ser.* 300, 571, 1986.
- ❖ Peng, D.Y., D.B. Robinson, *IEC. Fund.* 15, 59, 1976.
- ❖ Peng, D.Y., D.B. Robinson, *AICHE J.* 23, 137, 1977.
- ❖ Prausnitz, J.M. *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase equilibria.* Prentice-Hall. U.S.A., 1969.
- ❖ Prausnitz, J.M. *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria.* Prentice-Hall. U.S.A., 1980.
- ❖ Prausnitz, J.M. *Trans. I. Chem. Eng.* 59, 3, 1981.
- ❖ Prausnitz, J.M., W.C. Edmister, K.C. Chao. *AICHE J.* 6, 214, 1960.
- ❖ Redlich, O., E.L. Derr, G.J. Pierotti. *J. Am. Chem. Soc.* 81, 225, 1959.
- ❖ Redlich, O., J.N.S. Kwong. *Chem. Rev.* 44, 233, 1949.

- ❖ Reid, R.C., T.K. Sherwood, J.M. Prausnitz. The Properties of Gases and Liquids. Mc Graw-Hill. 3a. ed. U.S.A., 1977
- ❖ Renon, H., J.M. Prausnitz. AICHE J. 14, 135, 1968.
- ❖ Renon, H., J.M. Prausnitz. AICHE J. 15, 5, 1968.
- ❖ Robinson, D.B., K.C. Chao. IEC. Proc. Des. Dev. 10, 2, 221, 1971.
- ❖ Robinson, D.B., D-Y Peng. H.J. Ng. ACS Symp. Series. 60, 200, 1977.
- ❖ Sandler, S.I. AICHE J. 38, 5, 1992.
- ❖ Sandoval, R., Wilczek-Vera, G., Vera, J.H. Fluid Phase Equilibria. 52, 119, 1989.
- ❖ Schwartzenruber, J., Renon, H. Fluid Phase Equilibria. 67, 99, 1991.
- ❖ Smith, J.M., H.C. Van Ness. Introducción a la Termodinámica en la Ingeniería Química. Ed. Mc. Graw-Hill. 4a.ed. Inc., U.S.A., 1992.
- ❖ Soave, G. Chem. Eng. Sci. 27, 197, 1972.
- ❖ Soave, G. Chem. Eng. Sci. 39, 2, 357, 1984.
- ❖ Stryjek, R., Vera, J.H. Can. J. Chem. Eng. 64, 334, 1986a.
- ❖ Stryjek, R., Vera, J.H. Can. J. Chem. Eng. 64, 323, 1986b.
- ❖ Stryjek, R., Vera, J.H. Can. J. Chem. Eng. 64, 820, 1986c.
- ❖ Van Ness, H.C., F. Petersen. P. Rasmussen. AICHE J., 24, 20, 1978.
- ❖ Vera, J.H., S.G. Sayegh. G.A. Ratcliff. Fluid Phase Equilibria. 2, 91, 1978.
- ❖ Vidal, J. Chem. Eng. Sci. 33, 787, 1978.
- ❖ Wilson, G.M J. Am. Chem. Soc. 86, 1, 127, 1964b.
- ❖ Wilson, G.M J. ACS. Symp. Series. 1960.
- ❖ Wong, J.M., S.I. Sandler, A. Teja. IEC. Fund. 23, 38, 1984.
- ❖ Wong, J.M., S.I. Sandler, A. Teja. IEC. Fund. 23, 45, 1984.
- ❖ Wong, D.S., S.I. Sandler. AICHE J. 38, 5, 671, 1992.
- ❖ Wong, K.F., C.A. Eckert. IEC. Fund. 10, 20, 1971.