

t
660.2
t73a

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERIA QUIMICA

“EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR A PARTIR DE ECUACIONES CUBICAS DE ESTADO USANDO LAS REGLAS DE MEZCLADO DE WONG-SANDLER Y UNIFAC DORTMUND”.



**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO QUÍMICO**

Presentado por:

Bach. JORGE LUIS TORRES FLORES

Asesor:

Ing. Msc. LUIS A. CARRASCO VENEGAS

2008

La presente tesis fue sustentada ante el **JURADO DE SUSTENTACIÓN** conformado por los siguientes profesores:

ING° ESTANISLAO BELLODAS ARBOLEDA	PRESIDENTE
ING° CARLOS ANGELES QUEIROLO	SECRETARIO
ING° POLICARPO SUERO IQUIAPAZA	VOCAL
ING° LUIS CARRASCO VENEGAS	ASESOR

Según figura en el Libro de Actas N° 02, Folio N° 23 asentado en el Acta N° 206 de fecha **TREINTA DE ENERO DE 2008**, para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico en la modalidad de Titulación con Sustentación de Tesis, de acuerdo a lo normado por el Reglamento de Grados y Títulos aprobado por Resolución N° 047-92-CU de fecha 18 de junio de 1992.

*A mi pequeña Amelie Micaela por su inocente
mirada y su gran afiento frente a
interminables teorías y ecuaciones.....
A mi familia entera.*

*El mas grande agradecimiento a un hombre
que me enseñó a superar las situaciones difíciles
y a quien admiro mucho... Mi tío Artemio.
A mis padres, y a aquel viejo que se fue en la víspera...
A todos aquellos que me ayudaron y soportaron momentos a mi lado.*

CONTENIDO

Capítulo I: INTRODUCCION	07
Capítulo II: OBJETIVOS	08
2.1 Objetivo Principal	08
2.2 Objetivos específicos	08
Capítulo III: TERMODINAMICA DE LA FASE VAPOR Y FASE LIQUIDA	09
3.1 Termodinámica de la fase vapor	09
3.1.1 Ecuaciones Cúbicas de Estado (EoS)	10
3.1.1.1 Propuesta de Van der Waals (Vdw)	10
3.1.1.2 Propuesta de Redlich-Kwong (RK)	12
3.1.1.3 Propuesta de Soave (SRK)	14
3.1.1.4 Propuesta de Peng-Robinson (PR)	15
3.1.1.5 Ecuación de Mathias	16
3.1.1.6 Modificaciones sobre las ecuaciones de SRK y PR	18
3.1.2 Aplicaciones de las ecuaciones cúbicas a mezclas	22
3.1.2.1 Reglas de mezclas clásicas	22
3.1.2.2 Reglas de mezclas dependientes del volumen	24
3.1.2.3 Reglas de mezclas no cuadráticas	25
3.1.2.4 Reglas de mezclado: EoS-Energía Libre de Gibbs	25
Reglas de mezclado de Wong-Sandler	26
3.1.2.5 Reglas de mezclado de Mansoori et al.	29
3.1.3 Aplicaciones de las EoS a fluidos en condiciones de almacenamiento	30
Aplicaciones de las EoS a Mezclas que contienen componentes supercríticos	31
3.2 Termodinámica de la fase líquida	33
3.2.1 Soluciones regulares y correlaciones de Chao-Seader	33
3.2.2 Modelo de Van Laar	35
3.2.3 Modelo de Wilson Y el Concepto de Composición Local	37
3.2.4 Modelo NRTL (nonrandom two liquid)	40
3.2.5 Modelo UNIQUAC	42
3.2.6 Modelo UNIFAC	46
3.2.7 Modificaciones del modelo UNIFAC	48
3.2.8 Modelo UNIFAC DORTMUND	51
Capítulo IV: EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR (EVL) A PARTIR DE ECUACIONES CUBICAS DE ESTADO.	54
4.1 Descripción del EVL a Partir de EoS	54
4.2 Obtención de las Ecuaciones Para el Cálculo de los Parámetros de Interacción a Partir de las Reglas de Mezclado de Wong-Sandler Para Ecuaciones Cúbicas de Estado.	64
4.3 Diagrama de flujo para la obtención de resultados: $P_{burbuja}$	74
Capítulo V: RESULTADOS Y DISCUSION	75
5.1 Resultados	75
5.1.1 Sistema Metanol (1)/Agua (2) a 373.15 K.	78
5.1.2 Sistema Metanol (1)/Agua (2) a 473.15 K.	84
5.1.3 Sistema Etanol (1)/Agua (2) a 423.15 K.	90
5.1.4 Sistema Etanol (1)/Agua (2) a 473.15 K.	96
5.1.5 Sistema Acetato de Metilo(1)/Acetaldehido(2) a 323.15K	102
5.1.6 Sistema Acetato de Metilo(1)/Acetaldehido(2) a 373.15K	104
5.1.7 Sistema Eter Metil t-Butilico(1)/Isobutileno(2) 323.15K	106
5.1.8 Sistema Eter Metil t-Butilico(1)/Isobutileno(2) 353.15K	108

5.1.9	Sistema 2, Metil-Propeno(1)/Etanonitrilo(2)	358.15 K	110
5.1.10	Sistema 2, Metil-Propano(1)/Etanonitrilo(2)	358.15 K	114
5.2	Discusión de resultados		118
Capitulo VI: CONCLUSIONES			121
Capitulo VII: RECOMENDACIONES			122
Capitulo VIII: BIBLIOGRAFIA			126
Capitulo IX: APENDICE			126
Capitulo X: ANEXOS			147

RESUMEN

El modelo que se presenta, es una alternativa que permite correlacionar con aceptable margen de error el comportamiento del equilibrio de fases sobre una isoterma a presiones bajas, presiones moderadas y en algunos casos a presiones altas.

Para poder construir este modelo, capaz de correlacionar datos de equilibrio de fases adecuadamente, la base fundamental se ha encontrado en la teoría del estado gaseoso y del estado líquido, las cuales han sido revisadas minuciosamente con el fin de aplicarlas de manera acertada.

A partir del entendimiento individual de cada fase y de las ecuaciones y modelos que reproducen valores experimentales en cada fase, se ha optado por utilizar para el estado gaseoso, ecuaciones cúbicas de estado ampliamente utilizadas como son: Ecuación Cúbica de Estado de **Soave-Redlich- Kwong** y Ecuación Cúbica de Estado de **Peng Robinson**. Adicionalmente, para algunos sistemas se ha utilizado la Ecuación Cúbica de Estado de **Mathias**, que es una variante de Ecuación Cúbica de Estado de Soave-Redlich-Kwong y en menor proporción conocida.

La fase líquida se ha correlacionado con el **Modelo Termodinámico de Contribución de Grupos UNIFAC DORTMUND**, el cual es un modelo versátil, de aplicación para muchos sistemas y sobre todo debido a su funcionalidad que lo convierten en el modelo termodinámico de mayor confiabilidad para el tratamiento de datos de la fase líquida.

Además se ha trabajado con las **Reglas de Mezclado de Wong-Sandler**, que es una regla de mezclado diseñada especialmente para el tratamiento de equilibrio de fases mediante la aplicación de ecuaciones cúbicas de estado y correlaciones o modelos extrapolables a regiones de mayor presión o temperatura para la fase líquida.

Es aquí donde la combinación de la ecuaciones cúbicas de estado, el UNIFAC DORTMUND, y las reglas de mezclado usando el UNIFAC DORTMUND han permitido predecir el equilibrio líquido vapor para sistemas polares y no polares a diferentes presiones y temperaturas.

I. INTRODUCCION

Existen innumerables procesos que involucran la distribución de componentes en las fases líquida y vapor, además algunas reacciones químicas se llevan a cabo con un íntimo contacto entre un gas o vapor y una fase líquida; por ende las aplicaciones del equilibrio líquido vapor (EVL), las técnicas para el cálculo y determinaciones experimentales de este tipo han sido desarrolladas más que ningún otro caso.

Teniendo como interés principal los métodos matemáticos para la descripción del EVL y desde una perspectiva práctica, actualmente son las ecuaciones de estado cúbicas para el volumen como variable termodinámica la que se utiliza en la simulación y optimización de procesos industriales, y en la investigación científica.

Pero; para un correcto uso de las ecuaciones cúbicas de estado es necesario contar con reglas de mezclado capaces de ayudar a predecir variables termodinámicas con pequeñas desviaciones con respecto a las reales. Es así, que Wong y Sandler, propusieron una nueva clase de reglas de mezcla con bases teóricas para ecuaciones cúbicas de estado. Estas reglas de mezclado requieren de valores experimentales de coeficientes de actividad a dilución infinita para cada par ij binaria, energía libre de Gibbs de exceso, capacidad calorífica de exceso y el uso efectivo de estos datos para extrapolarlos a temperaturas más elevadas.

Debido a la escasez de datos experimentales que se requieren para aplicación las reglas de mezclado de Wong-Sandler es necesario encontrar una sustitución sencilla, práctica y mejor aun teórica que excluyan el uso de valores experimentales mencionados anteriormente para la obtención de parámetros de mezclado que permitan una aceptable predicción del EVL.

II. OBJETIVOS

2.1.- OBJETIVO PRINCIPAL

Predecir el equilibrio líquido vapor a partir de las ecuaciones cúbicas de estado usando las reglas de mezclado de Wong-Sandler y UNIFAC DORTMUND.

2.2.- OBJETIVOS ESPECIFICOS

2.2.1) Calcular los valores de k_i y k_j a dilución infinita y k_{ij} a partir de las reglas de mezclado de Wong-Sandler utilizando parámetros de la especie pura y el UNIFAC DORTMUND para los cálculos de coeficientes de actividad a dilución infinita.

2.2.2) Calcular los valores de mezcla a y b a partir de las reglas de mezclado de Wong-Sandler y predecir el equilibrio líquido vapor simultáneamente usando el UNIFAC DORTMUND para los cálculos de coeficientes de actividad para cada especie pura y la energía libre de Gibbs en Exceso.

2.2.3) Comparar mediante gráficas p - xy y estadísticamente los valores experimentales y los valores obtenidos por simulación a temperatura constante.

III. TERMODINAMICA DE LA FASE VAPOR Y FASE LIQUIDA

3.1 TERMODINAMICA DE LA FASE VAPOR

La representación de propiedades volumétricas y del EVL de fluidos puros y sus mezclas, en el dominio de densidades y temperaturas de interés práctico es importante en varios procesos de ingeniería. En las últimas décadas se han propuesto muchas ecuaciones de estado y métodos matemáticos para la correlación del estado vapor y sus aplicaciones para el equilibrio de fases. Las ecuaciones de estado juegan un papel relevante en lo que se refieren al tratamiento de la fase vapor.

Desde el punto de vista práctico, actualmente son las ecuaciones de estado cúbicas para el volumen como variable termodinámica las que más se utilizan en la industria química, refinación de petróleo y petroquímica; en el desarrollo de simuladores numéricos y optimización de procesos.

Si la literatura reportara datos de equilibrio confiables, estos se podrían utilizar directamente, pero frecuentemente ocurre que no es así, ya sea debido al sistema particular objeto de estudio o a la diferencia entre las condiciones de operación experimentales y las que se pretenden que rijan en funcionamiento de la unidad. En tales circunstancias, cabe el recurso de la experimentación directa que por lo general es lenta y costosa o la predicción de los datos necesarios mediante métodos que reúnan las características de generalidad, fiabilidad y sencillez.

Entonces; de acuerdo con la necesidad de contar con datos de equilibrio adecuados para el uso en las diversas ramas de la ingeniería donde sean requeridos, aparece la obligación cada vez más exigente de contar con valores que generalmente difieran en magnitudes muy pequeñas con respecto a los valores reales. Es aquí donde; para la fase vapor aparece el coeficiente de fugacidad, que no es más que un factor de corrección

de las desviaciones de la idealidad y que necesariamente debe ser usado para obtener valores confiables.

3.1.1 Ecuaciones Cúbicas de Estado

Desde la publicación de la primera versión de la ecuación de estado (EoS) de Van der Waals (más de un siglo atrás) muchas modificaciones han sido propuestas para mejorar las predicciones volumétricas, termodinámicas y de equilibrio de fases. Sin embargo, la ecuación de Van der Waals no es exacta para la mayoría de las aplicaciones, pero debe ser considerada como la mayor contribución en el intento de reproducir valores del comportamiento de las variables PVT a partir de las contribuciones hechas por Boyle en el siglo XVII.

Muchas más complejas y más exactas ecuaciones de estado han sido propuestas a través de los años y varias teorías han sido ideadas para obtener mejores representaciones de PVT y propiedades de EVL.

Complejas ecuaciones de estado molecularmente basadas han sido propuestas y muchas veces han recibido especial atención sus aplicaciones y usos. Sin embargo, no se han publicado similares cantidades de artículos cuestionando sus resultados y aplicaciones de este tipo de ecuaciones.

No importando los diferentes tipos de ecuaciones de estado publicadas y sus nuevas aplicaciones, hoy en día aun se siguen usando ecuaciones de estado cúbicas del tipo de Van der Waals en predicciones de fenómenos de equilibrio, en diseño de procesos y en simulaciones.

3.1.1.1 Propuesta de Van der Waals

Antes de la propuesta de Van der Waals, se hicieron algunos intentos para poder representar el real comportamiento de los gases. El principal inconveniente fue que no se consideró el volumen finito ocupado por las moléculas; el cual es el caso de los gases ideales.

La idea de incluir el volumen de las moléculas fue sugerida por Bernoulli¹ a finales del siglo XIX pero fue ignorado por mucho tiempo.

Dentro de las consideraciones de Van der Waals figuran:

El volumen V fue reemplazado por $(V-b)$, donde b representa el volumen ocupado por las moléculas; también b es llamado "covolumen"

Sin embargo, todos estos esfuerzos no fueron suficientes para poder explicar el real comportamiento de los gases.

Fue hasta que Van der Waals con su célebre Tesis Doctoral "The Continuity of the Liquid and Gaseous Status" y otros trabajos derivados a partir este que se dio origen a la más simple y generalizada Ecuación de Estado.

Van der Waals² propuso en su tesis la siguiente ecuación:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = R(1 + \alpha \cdot T) \quad \dots 3.1$$

En esta ecuación:

- P : Presión externa.
- V : Volumen molar.
- b : Múltiplo del volumen molecular.
- a : Factor de atracción específico.
- α : Constante conexa de la energía cinética de las moléculas.

Esta ecuación llegó a convertirse en lo que ahora conocemos como la ecuación de Van der Waals:

$$P = \frac{R \cdot T}{(V - b)} - \frac{a}{V^2} \quad \dots 3.2$$

Los parámetros a y b o también llamados constantes de Ecuaciones de Estado, inicialmente fueron calculados usando datos de presión, Volumen y temperatura (PVT) pero después fueron ajustados aplicando la condición de continuidad de la isoterma crítica en el punto triple

Estas propiedades permiten que las constantes sean obtenidas y también dan el valor constante para el factor de compresibilidad crítico Z_c ($Z_c=0.375$)

La ecuación de Estado Van der Waals y sus ideas sobre fuerzas intermoleculares han sido el soporte de muchos estudios a través de los años.

Los conceptos desarrollados por Van der Waals sobre la separación de fuerzas cohesivas causados por el tamaño molecular a partir de fuerzas cohesivas por atracción molecular aun siguen siendo considerados como las bases de varias teorías concernientes a la predicción de propiedades de fluidos y de simulaciones computarizadas sobre mecánica estadística.

Classius³, contrariamente a lo expuesto por Van der Waals; reconoce que el término atractivo debe ser dependiente de la temperatura. También se modifico la dependencia en el volumen del término atractivo.

Su propuesta fue:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\frac{a}{T}}{(V+C)^2} \quad \dots 3.3$$

Classius arribó a esta ecuación tras considerar que las moléculas a bajas temperaturas no se mueven libremente pero forman conglomerados de moléculas con los cuales ocurren fuertes atracciones. (El termino de Van der Waals $\frac{a}{V^2}$ es demasiado pequeño a bajas temperaturas). Esta ecuación, también ha sido considerada como soporte de varios estudios a través de los años y se han encontrado algunos argumentos contradictorios acerca de su exactitud^{4,5,6}

3.1.1.2 Propuesta de Redlich -Kwong (RK)

En el momento en que se publico la propuesta de Redlich y Kwong⁷ había alrededor de 200 EoS. Otto⁸ brindo una lista de 56 Ecuaciones;

la mayoría de ellas modificaciones de la ecuación de Van der Waals. También, en el libro publicado por Vukalovich y Novikov⁹ se cita una lista de 150 EoS publicadas hasta el año 1944 y en el libro publicado por Walas¹⁰ se da una lista de 60 Ecuaciones de Estado publicadas antes del año 1949.

El renovado interés en las Ecuaciones del tipo de Van der Waals vino años más tarde de la contribución de Redlich y Kwong; quienes certeramente mostraron el camino de cómo mejorar en el estudio de las EoS pero sobre las ideas de Van der Waals.

Es así que Prausnitz¹¹ escribió:

“La mas grande contribución de Redlich fue revivir el espíritu de Van der Waals”.

Redlich y Kwong fueron mucho más concierne en la limitación del comportamiento de las EoS. Ellos querían corregir representaciones a baja y alta densidad por lo que propusieron la siguiente ecuación:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_c \alpha(T)}{V(V+b)} \quad \dots 3.4$$

Donde:

$$\alpha(T) = \frac{a}{T^{0.5}} \quad \dots 3.5$$

$$a_c = \frac{\Omega_a R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad \dots 3.6$$

$$b = \frac{\Omega_b RT_c}{P_c} \quad \dots 3.7$$

$$\Omega_a = 0.4278$$

$$\Omega_b = 0.0867$$

Es necesario recalcar que Redlich y Kwong estuvieron interesados en desarrollar una EoS que genere buenos resultados, solo para gases. En su trabajo original no se encuentra aplicación alguna para líquidos.

3.1.1.3 Propuesta de Soave (SRK)

Wilson¹² hizo una gran contribución en el intento de generalizar la ecuación de RK.

Consideró las variaciones de comportamiento de diferentes fluidos a la misma presión reducida y temperatura reducida mediante la introducción del factor acéntrico de Pitzer (w) en el término atractivo. La ecuación de Wilson fue largamente ignorada hasta 1972, tiempo en que se dió conocer la propuesta de Soave¹³. Soave propuso una versión mejorada de la idea de Wilson. Para esto redefinió la función $\alpha(T)$ por $\alpha(T_r, w)$ y se mantuvo la funcionalidad de volumen propuesto por RK.

Esta nueva ecuación llegó a convertirse en corto tiempo en una de las más populares ecuaciones de estado en la industria de los hidrocarburos.

Durante los últimos años de la década de 1960 llegaron a ser muy populares los paquetes de simulación en computadoras y hubo una gran necesidad para una simple, generalizada y razonablemente exacta EoS para la gran demanda de cálculos repetitivos en procesos de simulación.

La EoS de Soave, comúnmente conocida como la Ecuación de Soave-Redlich-Kwong (SRK), ha sido capaz de satisfacer la necesidad de contar con una ecuación capaz de predecir datos termodinámicos a escala confiable en el tiempo.

También, a mediados de los años 1970 la optimización de procesos industriales llegó a ser extremadamente importante debido a la llamada crisis del petróleo y la ecuación de Soave fue otra vez de gran ayuda en la optimización de algoritmos de cálculo.

La Ecuación de SRK es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_c \cdot \alpha(T_r, \omega)}{V \cdot (V+b)} \quad \dots 3.8$$

$$a_c = 0.4270 \frac{R \cdot T_c^{2.5}}{P_c} \quad \dots 3.9$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \left[1 + m(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad \dots 3.10$$

$$b = 0.08664 \frac{RT}{P_c} \quad \dots 3.11$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad \dots 3.12$$

3.1.1.4 Propuesta de Peng Robinson (PR)

Después de la propuesta de Soave se presentaron muchas modificaciones de las EoS con el objetivo de mejorar las predicciones de una u otra propiedad.

Estos Trabajos no fueron limitados para proponer nuevos modelos para $\alpha(T, \omega)$ y considerar modificaciones en la dependencia del volumen del término atractivo. La más popular de todas estas modificaciones es la propuesta por Peng y Robinson¹⁴

Peng y Robinson mejoraron la ecuación de Soave al reformular la función $\alpha(T, \omega)$ y modificar la dependencia de volumen del término atractivo.

Estos cambios permitieron obtener mejores resultados par volúmenes de líquidos y mejores representaciones del equilibrio líquido vapor para muchas mezclas.

La Ecuación de Peng Robinson es:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_c \alpha(T_r, \omega)}{V(V+b) + V(V-b)} \quad \dots 3.13$$

$$a_c = 0.45724 \cdot \frac{R \cdot T_c^{2.5}}{P_c} \quad \dots 3.14$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \left[1 + m(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad \dots 3.15$$

$$b = 0.07780 \frac{RT}{P_c} \quad \dots 3.16$$

$$m = 0.37464 - 1.54226\omega - 0.269922\omega^2 \quad \dots 3.17$$

Las EoS de SRK y PR son las más populares ecuaciones cúbicas de estado usadas en la investigación, simulaciones y optimizaciones en la que son requeridas propiedades termodinámicas y cálculos del equilibrio líquido vapor.

En los primeros años de la década de 1980 aparecieron las llamadas EoS de tres parámetros y el desarrollo de nuevas reglas de mezclas. Sin embargo los más modernos paquetes de simulaciones a través de computadoras como: CHEMCAD, Aspen Plus, Hysim y PRO/II incluyen las EoS de SRK y PR entre las opciones termodinámicas.

3.1.1.5 Ecuación de Mathias.

La ecuación de Mathias es una modificación de la ecuación de Soave, la cual es una EoS del tipo de RK.

Mathias, reconoce que la EoS de SRK ha sido muy efectiva para la correlación de datos de equilibrio de fases para sistemas que contienen componentes no polares y sistemas que contienen componentes ligeramente polares.

Mathias, introduce modificaciones que guardan la simplicidad y la capacidad de la ecuación de Soave pero extiende sus aplicaciones a sistemas que están conformados por componentes altamente polares como el agua.

La ecuación de Soave es:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad \dots 3.18$$

Con el propósito de reproducir la temperatura crítica y la presión crítica, las constantes a y b vienen dadas por:

$$a_i(T_{ci}) = a_{ci} = 0.42747 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad \dots 3.19$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad \dots 3.20$$

Siguiendo los conceptos de Soave, Mathias guardó a b como una constante e hizo de a una función dependiente de la temperatura, la cual correlaciona la presión de vapor de la sustancia pura adecuadamente, así:

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

Donde $\alpha_i(T)$ es un factor adimensional que toma el valor de la unidad cuando $T = T_{ci}$. Una buena correlación para α_i viene dada por:

$$\alpha_i = \left[1 + m_i (1 - T_{Ri}^{0.5}) - p_i (1 - T_{Ri}) (0.7 - T_{Ri}) \right]^2 \quad \dots 3.21$$

El segundo término del lado derecho de la ecuación anterior fue introducido por Soave para reproducir la presión de vapor de sustancias no polares.

Soave correlacionó la constante característica m como una función del factor acentrico.

La correlación que usó Mathias fue ligeramente mejor que la usada por Soave debido a que fue correlacionada a partir de una base de datos más amplia.

La correlación para m viene dada por:

$$m_i = 0.48508 + 1.55191 \omega_i - 0.15613 \omega_i^2 \quad \dots 3.22$$

Mathias hace énfasis que la temperatura crítica y la presión crítica son los mejores datos experimentales que se pueden usar; y el mejor valor tomado para el factor acéntrico es aquel que reproduce la presión de vapor experimental a temperatura reducida de 0.7 usando la ecuación de Soave.

Finalmente el valor de parámetro polar p fue ajustado para datos de presiones de vapor experimentales.

El parámetro polar p introducido en esta ecuación es altamente empírico. Es inverosímil que p pueda correlacionarse en términos de otras cantidades como el momento dipolar debido a que este valor es probablemente un mal resultado de diferentes efectos, incluido la inadecuación de la ecuación de RK.

El valor de α para regiones supercríticas es desconocido debido a que α fue obtenida al relacionar datos de componentes puros a condiciones bajo la región crítica. Se recomienda usar la misma expresión para α .

Boston y Mathias (1980), sugieren la siguiente extrapolación a temperaturas supercríticas:

$$a_i^{0.5} = \exp\left[c_i \left(1 - T_{ri}^{di}\right)\right] \quad \dots 3.23$$

Donde:

$$c_i = 1 + \frac{m_i}{2} + 0.3p_i \quad \dots 3.24$$

$$d_i = \frac{c_i - 1}{c_i} \quad \dots 3.25$$

3.1.1.6 Modificaciones sobre las Ecuaciones de SRK y PR

Después de las propuestas de Soave y Peng Robinson la inclinación en la investigación acerca de las Ecuaciones de Estado Cúbicas han seguido tres rutas bien definidas.

a) Modificaciones del factor $\alpha(T, \omega)$ en el término atractivo de las Ecuaciones de SRK y PR.

Las modificaciones de la función dependiente de la temperatura $\alpha(T_r)$ en el término atractivo de las Ecuaciones de SRK y PR han sido principalmente propuestas para mejorar las correlaciones y predicciones de la presión de vapor de fluidos polares.

La más popular de todos los modelos generalizados es el modelo de Soave.

Existen otros tipos de factores que contienen parámetros dependientes de sus componentes; dentro de ellas podemos citar el de Soave

Existen otro tipo de factor que contienen parámetros dependientes de sus componentes, dentro de ellas podemos citar el de Soave y Almeida et al¹⁵ el cual ha sido extensamente estudiado:

Las expresiones son:

$$\alpha(T_r) = 1 + (1 - T_r) \left(m + \frac{n}{T_r} \right) \quad \dots 3.26$$

$$\alpha(T_r) = \exp \left[p(1 - T_r)(1 - T_r)^{T-1} + q(T^{-1} - 1) \right] \quad \dots 3.27$$

Respectivamente.

Los parámetros m y n para el modelo de Soave y p y q para el modelo de Almeida et al. están disponibles para alrededor de 500 sustancias para las Ecuaciones de SRK, PR y Patel -Teja-Valderrama (PTV).

Es necesario recalcar que las EoS cúbicas de dos parámetros pueden ser ajustadas para dar buenos resultados de propiedades de PVT de fluidos puros al modificar la funcionalidad de la temperatura del término atractivo.

b) Modificaciones de la funcionalidad del volumen en el término atractivo de presión.

El concepto de "Volumen Cambiado" fue inicialmente sugerido por Martín¹⁶ y desarrollado por Peneloux et al¹⁷.

Peneloux et al. propusieron una consistente corrección del volumen en la ecuación de Estado de SRK, la cual mejora las predicciones del volumen sin cambios en las condiciones de equilibrio líquido vapor.

El método consiste en usar un volumen corregido

$$V^* = V + t, \quad \dots 3.28$$

Donde t es un pequeño factor de corrección del volumen molar.

Así para la EoS de Van der Waals la expresión obtenida es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{V+t} - \frac{a}{(V+t)^2} \quad \dots 3.29$$

El método ha sido altamente recomendado para el cálculo de fases y el comportamiento volumétrico de mezclas de hidrocarburos y fluidos a condiciones de almacenamiento.

Tsai y Chen¹⁸ desarrollaron una EoS denominada volumen-cambiado-PR o VTPR (de: volumen Translated Peng Robinson) en la cual la dependencia de temperatura de los parámetros de energía de la EoS fueron regresionados por una expresión mejorada que da mejores resultados de presiones de vapor.

Más recientemente, Cabral et al.¹⁹ usaron resultados de simulaciones moleculares para estudiar la performance de la EoS denominada VTPR. Los autores enfatizaron en los efectos especiales de la combinación de reglas para las mejores predicciones de EVL y propiedades de exceso usando la Ecuación de Estado VTPR-Leonard-Jones.

A pesar de los progresos hechos sobre este tipo de modificaciones, las EoS del tipo de VTPR no han llegado a ser populares para usos prácticos.

c) Ecuaciones de Estado de Tres Parámetros

Se han mencionados varias veces que unos de los mayores inconvenientes de las EoS del tipo de Van der Waals es que el factor de compresibilidad crítico se toma sobre valores ajustados indiferentes de la sustancia; así:

Z_c	EoS
0.375	VdW
0.333	RK y SRK
0.307	PR

Para superar esta deficiencia, se ha sugerido que el valor calculado de Z_c sea reemplazado por un parámetro crítico ajustable, dependiente de la sustancia.

Himpan²⁰ hizo la mayor contribución en esta dirección, pero la idea no ganó popularidad especialmente por el éxito de otras ecuaciones más simples.

Patel y Teja²¹ volvieron a trabajar la ecuación previamente propuesta por Heyen²² para obtener:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_c \alpha(T)}{V(V+b)+c(V-b)} \quad \dots 3.30$$

Las constantes a , b y c son determinadas como funciones de dos parámetros dependientes de las sustancias: ξ_c y F . Valderrama²³

ha generalizado esta ecuación usando el factor acéntrico (ω) y el factor de compresibilidad crítico (Z_c) como parámetros generalizados.

Como consecuencia se ha obtenido la mejor ecuación para predecir el VLE del CO_2 a condiciones de almacenamiento sin usar parámetros de Interacción.

3.1.2 Aplicación de las ecuaciones de Estado cúbicas a Mezclas.

Hasta hace algunos años la mayoría de las aplicaciones a mezclas de las EoS contemplaban el uso de reglas de mezclas clásicas.

Con el fin de mejorar las predicciones de mezclas se ha introducido un parámetro de interacción dentro del término de fuerza en las EoS del tipo de Van der Waals.

Sin embargo, se ha observado que aun con el uso de parámetros de interacción las reglas de mezclado clásicas de Van der Waals para un fluido, no proveen valores con aceptable exactitud para sistemas complejos.

Durante los 20 últimos años, se han hecho esfuerzos con el fin de extender la aplicabilidad de las EoS cúbicas a la representación exacta de equilibrio de fases para sistemas altamente polares, mezclas asociadas y otros tipos de sistemas complejos.

Las diferentes aproximaciones presentadas en la literatura incluyen el uso de múltiples parámetros de interacción en reglas de mezclado cuadráticas, la introducción del concepto de *Composición Local*, la conexión entre modelos de energía de libre de Gibbs Y EoS, y el uso de reglas de mezcla no cuadráticas.

3.1.2.1 Reglas de Mezclas Clásicas.

En el pasado se utilizaron simples reglas de mezclado en la EoS del tipo de VdW en la mayoría de las aplicaciones. Estas reglas de mezclados conocidas como reglas de mezclado clásicas son las siguientes:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad \dots 3.31$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad \dots 3.32$$

$$c = \sum_i \sum_j x_i x_j c_{ij} \quad \dots 3.33$$

Comúnmente, la media geometría ha sido usada para calcular el parámetro de fuerza a_{ij} y la media aritmética ha sido usada para el calculo de los parámetros de volumen b_{ij} y c_{ij} .

Tres parámetros independientes de la concentración han sido introducidos dentro de a_{ij} , b_{ij} y c_{ij} con el fin de mejorar la correlación de equilibrio de fases.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad \dots 3.34$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - \beta_{ij}) \quad \dots 3.35$$

$$c_{ij} = \frac{1}{2} (c_i + c_j) (1 - \delta_{ij}) \quad \dots 3.36$$

Estas modificaciones guardan la dependencia cuadrática en la composición de los parámetros de las EoS y la dependencia cuadrática en la composición del segundo coeficiente de Virial.

La introducción de los parámetros k_{ij} , β_{ij} y δ_{ij} no mejoran las correlaciones en algunos caso como se encuentran en los procesos que contienen fluidos supercríticos y en los procesos de destilación del vino.

Los parámetros k_{ij} , β_{ij} y δ_{ij} usualmente son calculados mediante análisis de regresión de datos experimentales de equilibrio de fases.

La idea principal en el análisis de regresión es aplicar la EoS en el cálculo de una propiedad particular y minimizar las diferencias entre el valor calculado y el experimental.

Los valores de los parámetros de interacción que minimizan las diferencias son los valores óptimos de los parámetros de interacción.

3.1.2.2 Reglas de mezclas dependientes del volumen.

Para el desarrollo de este tipo de reglas de mezclas se ha utilizado el concepto de composición local y aplicaciones de las ecuaciones cúbicas de Estado a sistemas altamente no ideales.

Mathias y Copeman²⁴ introdujeron algunas modificaciones al trabajo realizado por Mollerup.

Mollerup, derivó un modelo composición local que podía ser aplicado a las EoS de del tipo VdW.

Su derivación fue basada sobre una expresión generalizada del modelo termodinámico NTRL para la energía residual al introducir parámetros de energía dependientes de la densidad.

Mathias y Copeman demostraron que el modelo de Mollerup denominado: DDLC (*density -dependent local composition*) extendido a la EoS de PR, predecía inadecuadamente coeficientes de fugacidad para mezclas no polares con diferentes tamaños moleculares.

El modelo que propusieron Mathias y Copeman denominado DDLC para la ecuación de Estado PR fue lo que consideraron demasiado caro para cálculos computacionales por lo que formularon el siguiente modelo truncado:

$$A_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} (1 - k_{ij}) - \frac{1}{2B_m RT \sqrt{2}} \ln \left[\frac{Z + B(1 - \sqrt{2})}{Z + B(1 + \sqrt{2})} \right] \cdot \sum_i x_i a_i^2 \left[\sum_j x_j d_{ij}^2 - \left(\sum_j x_j d_{ij} \right)^2 \right] \dots 3.37$$

Con:

$$k_{ij} = k_{ji}$$

$$d_{ij} = d_{ji}$$

$$k_{ii} = d_{ii} = 0$$

Con este modelo se han reportado buenos resultados de EVL para sistemas binarios líquidos vapor y líquido-líquido, y sistemas agua-hidrocarburos.

Sin embargo muchos investigadores como Sandler y otros reconocen que la importancia del trabajo de Mollerup radica en el desarrollo de mejores reglas de mezclados para EoS.

3.1.2.3 Reglas de mezclas no cuadráticas.

Las reglas de mezclado cuadráticas son usualmente suficientes para la correlación de equilibrio de gases de sistemas simples.

Para el tratamiento de sistemas más complejos, Panagiotopoulos y Reid²⁵ introdujeron un segundo parámetro de interacción al hacer el parámetro k_{ij} dependiente de la concentración. Así la regla se transforma en una regla de mezclado no cuadrático.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \left[1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji}) x_i \right] \quad \dots 3.38$$

Con:

$$k_{ij} = k_{ji}$$

Expresiones similares a la de Panagiotopoulos y Reid han sido presentadas por Adachi y Sugie²⁶ y otros.

Las reglas de mezclas clásicas y no cuadráticas pueden ser resumidas en términos de dos parámetros δ_1 y δ_2 .

Así:

$$k_{ij} = \delta_i x_i + \delta_j x_j \quad \dots 3.39$$

3.1.2.4 Reglas de Mezclado: EoS–Energía Libre de Gibbs.

Entre las aproximaciones modernas publicadas en la literatura para describir el equilibrio de Fases en mezclas, los métodos "**Ecuaciones de Estado + Energía Libre de Gibbs**", se perfilan como los más apropiados para el modelamiento de mezclas con componentes altamente asimétricos.

Estos modelos han sido extensamente usados y aplicados a mezclas Vapor-líquidos a bajas y altas presiones, a Equilibrio Líquido-Líquido y Equilibrio Gas-Sólido.

Existen muchas investigaciones que han contribuido en esta área.

Wong y Sandler²⁷ propusieron una regla de mezclas para EoS cúbicas de dos parámetros consistentes con los requerimientos de la mecánica estadística.

➤ **Reglas de Mezclado de Wong-Sandler.**

Esta nueva regla de mezclado para ecuaciones cúbicas de estado relaciona la energía libre de exceso de Helmholtz a presión infinita a partir de una EoS con la obtenida a partir de un modelo de coeficiente de actividad.

El uso de la energía libre de Helmholtz asegura que el segundo coeficiente de virial calculado a partir de una EoS tenga una dependencia cuadrática en la composición como requiere la mecánica estadística. Consecuentemente esta regla de mezcla produce los límites correctos a bajas y altas densidades sin ser dependiente de la densidad.

Esta nueva clase de Reglas de mezclas es independiente de la densidad en las que el parámetro de Energía a_m y el parámetro de Volumen excluido b_m de una EoS cúbica son determinados para dar la correcta dependencia de la composición del segundo coeficiente de Virial.

Teoría de las reglas de mezclado de WONG-SANDLER

Para aplicar una EoS a una mezcla; los parámetros a_m y b_m de dicha ecuación son hechas funciones de la composición usando una regla de mezclado del siguiente modo:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i y_j a_i a_j \quad \dots 3.40$$

$$b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_i b_j \quad \dots 3.41$$

Sin embargo, las siguientes reglas de combinaciones son generalmente asumidas

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad \dots 3.42$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) \quad \dots 3.43$$

Donde k_{ij} es un parámetro de interacción característica de cada par binario.

La relación entre el segundo coeficiente de virial $B(T)$ y los parámetros de la ecuación de estado es:

$$B(T) = b - \frac{a}{RT} \quad \dots 3.44$$

También se tiene a partir de la mecánica estadística una función del segundo coeficiente de virial con dependencia cuadrática de la composición.

$$B_m(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}(T) \quad \dots 3.45$$

Por lo que se puede obtener:

$$b_m - \frac{a_m}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad \dots 3.46$$

La siguiente expresión fue planteada como digresión por los autores:

$$b_m = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \frac{F(x)}{RT}} \quad \dots 3.47$$

$$a_m = b_m F(x) \quad \dots 3.48$$

Donde $F(x)$ es una función arbitraria de composición.

Para componentes puros la ecuación del segundo coeficiente de Virial de términos cruzados puede ser escrita como:

$$\left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} = \frac{\left(b_i - \frac{a_i}{RT}\right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT}\right)}{2} (1 - k_{ij}) \quad \dots 3.49$$

En esta ecuación k_{ij} es el parámetro de interacción binario del segundo coeficiente de virial.

Luego de seguir una serie de análisis termodinámicos se llega a las expresiones que se conocen como las reglas de mezclado de Wong-Sandler:

$$b_m = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij}}{1 + \left(\frac{A_\infty^E(x)}{RT}\right) - \sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i RT}\right)} \quad \dots 3.50$$

$$\frac{a_m}{b_m} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - A_\infty^E(x) \quad \dots 3.51$$

Adicionalmente estas reglas de mezclado pueden ser aplicadas a mezclas que previamente no han sido descritas adecuadamente por una EoS.

Existe la posibilidad de usar la energía libre de Gibbs de exceso por la energía libre de Helmholtz de exceso.

La relación entre estas dos propiedades es:

$$G^E = A^E + PV^E \quad \dots 3.52$$

La relación de Energía Libre de Gibbs de exceso son usados generalmente a presiones bajas donde V^E es usualmente pequeña por eso la diferencia entre G^E y A^E es pequeña.

Como una excelente aproximación se tiene:

$$G^E(T, x, P=baja) = A^E(T, x, P=baja) = A^E(T, x, P=\infty) \quad \dots 3.53$$

3.1.2.5 Reglas de Mezclas de Mansoori et al.

Un nuevo concepto para el desarrollo de reglas de mezclado para EoS consistente con la Teoría de la mecánica estadística de las reglas de mezclado de Van der Waals fue introducido por Benmekki y Mansoori²⁸

Este concepto está basado en los argumentos de la mecánica estadística y de hecho estas reglas son para constantes de EoS y no para cualquiera función termodinámica de estado que podrían aparecer en una EoS.

Para estas reglas de mezclado, las EoS cúbicas deberán ser rescritas. Por ejemplo la EoS de PR es reformulada como:

$$P = \frac{RT}{V - b_m} - \frac{a_m + RTd_m - 2\sqrt{a_m d_m RT}}{V(V + b_m) + b_m(V - b_m)} \quad \dots 3.54$$

Donde:

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad \dots 3.55$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} \quad \dots 3.56$$

$$d_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j d_{ij} \quad \dots 3.57$$

Las combinaciones de reglas para a_{ij} , b_{ij} y d_{ij} son dados por Kwak-

Mansoori (KM) y son:

$$a_i = a(T_{ci})(1 + m_i)^2 \quad \dots 3.58$$

$$b_i = \frac{0.07780RT_{ci}}{P_{ci}} \quad \dots 3.59$$

$$d_i = \frac{a(T_{ci})m_i^2}{RT_{ci}} \quad \dots 3.60$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad \dots 3.61$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i^{1/3} + b_j^{1/3}}{2} \right)^3 (1 - \beta_{ij}) \quad \dots 3.62$$

$$d_{ij} = \left(\frac{d_i^{1/3} + d_j^{1/3}}{2} \right)^3 (1 - \delta_{ij}) \quad \dots 3.63$$

3.1.3 Aplicaciones de las ecuaciones cúbicas de Estado a fluidos en Condiciones de Almacenamiento.

Las aplicaciones de las EoS para correlacionar el EVL y la propiedad de fluidos almacenados han recibido especial atención.

Sorprendentemente las EoS cúbicas han mostrado buena capacidad para correlacionar el EVL y propiedades volumétricas de complejos fluidos almacenados.

Dos planteamientos son usualmente usados en estas aplicaciones.

Uno de ellos tiene que ver con el uso de pseudo-componentes, esto es agrupar las mezclas en un limitado número de fracciones y cada fracción tenga propiedades críticas específicas y factor acéntrico específico.

Estas propiedades son calculadas usando las conocidas correlaciones estándares.

El otro planteamiento es la representación de las propiedades naturalmente como se encuentran las mezclas almacenadas a través de una continua distribución usando algunas propiedades características como el peso molecular o la temperatura normal de ebullición.

Este método es conocido como "**continuidad termodinámica**", un concepto que ya fue usado por Bowman-Edmister^{29 30}

Xu et al³¹ y Danesh et al³² evaluaron la performance de varias EoS para predecir el comportamiento de fases y propiedades volumétricas de fluidos almacenados.

Presiones de saturación, densidades de gases y líquidos, y relaciones de equilibrio de varias mezclas multicomponentes fueron correlacionadas usando EoS seleccionadas.

Las principales conclusiones obtenidas a partir de estos trabajos son:

- a)** La ecuación modificada de Patel-Teja-Valderrama (PVT) y la ecuación de Zudkevitch-Joffe-RK son superiores a todas las demás EoS para el tratamiento de mezclas almacenadas.
- b)** La capacidad de las Ecuaciones de Estado SRK y PR para predecir densidades de líquidos fueron mejoradas al ser incluidas el concepto de volumen cambiado.
- c)** Los volúmenes de las fases obtenidas mediante cálculos de flasheo fueron insatisfechos con todas las EoS probadas.
- d)** La concentraciones de las fases fueron razonablemente predecidas por todas las ecuaciones usadas y en todas condiciones.

3.1.4 Aplicaciones de las Ecuaciones Cúbicas de Estado a Mezclas que Contienen Componentes Supercríticos.

Las ecuaciones de Estado son usualmente empleadas para correlacionar datos de equilibrio de fases a altas presiones que generalmente son sistemas que contienen componentes supercríticos.

El primer esfuerzo para modelar el comportamiento de fases en sistemas que contienen componentes supercríticos fue hecho usando las ecuaciones de Virial, los cuales no fueron exitosos. Los mejores

resultados fueron obtenidos usando las EoS cúbicas como la de PR³³ y la de SRK³⁴.

Se han empleado varias combinaciones entre EoS cúbicas y reglas de mezclado sin embargo ninguno de los trabajos representa un estudio completo sobre el problema de equilibrio de fases en sistemas que contienen fluidos supercríticos.

Así, el problema que aun no esta consumado y existe un amplio espacio para investigaciones sobre los diferentes aspectos del modelamiento del equilibrio de fases.

En general, todas las investigaciones parecen señalar que de acuerdo al conocimiento actual del problema se necesita incluir más de un parámetro de interacción aun en modelos complejos como los del grado de dificultad de las reglas de mezclado de Wong-Sandler.

En la práctica común en varias aplicaciones de las EoS cúbicas a mezclas que contienen fluidos supercríticos se ha analizado los resultados en términos del solvente supercrítico en la fase gas, y_1 .

Algunos informes y conclusiones optimistas encontrados en la literatura son usualmente reportados al analizar la concentración del solvente en la fase vapor (generalmente CO₂) y no la concentración del soluto, y_2 , como debe ser para probar la exactitud de una EoS.

Los estudios presentados en la literatura reportan desviaciones en los cálculos de la concentración del solvente en la fase gas (Estas concentraciones son generalmente mayores que 0.999) menores al 1% y las desviaciones de los cálculos en la concentración del soluto (estas concentraciones son generalmente cercanas a cero) pueden alcanzar valores mayores que 200%, cuando al porcentaje de desviación se expresa como:

$$\Delta y\% = 100 \left(\frac{y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}}}{y_{\text{exp}}} \right)$$

Estas altas desviaciones obtenidas en la concentración del Solute en la fase gas (y_2) usualmente no son reportadas y discutidas en trabajos publicados acerca del modelamiento del equilibrio de fases en mezclas que contienen componentes supercríticos usando EoS.

3.2 TERMODINAMICA DE LA FASE LIQUIDA

3.2.1 Soluciones Regulares y Correlaciones de Chao Seader.

Esta teoría se puede aplicar a mezclas no polares utilizando solamente propiedades de los componentes puros.

Existen correlaciones que se pueden aplicar a mezclas que contienen componentes polares siempre que se dispongan de datos experimentales que permitan calcular los parámetros de interconexión binaria que son partes de las correlaciones. Caso contrario se pueden utilizar para realizar estimaciones los métodos de contribuciones de grupos.

Para especies menos volátiles en una mezcla la dependencia de los valores de K con respecto a la composición se debe principalmente al comportamiento no ideal de la solución líquida.

Prausnitz, Ednister y Chao³⁵ demostraron que la relativamente simple teoría de soluciones regulares de Scatchard y Hildebrand³⁶ se puede utilizar para estimar las desviaciones del comportamiento ideal de las mezclas líquidas de hidrocarburos.

Expresaron el valor de K del siguiente modo:

$$K_i = \frac{\gamma_{iL} v_{iL}^0}{\phi_{iV}} \quad \dots 3.64$$

Debido a que las correlaciones sencillas basadas en coeficientes de actividad (γ) generalmente no son exactas se utiliza la teoría de soluciones regulares para mezclas de hidrocarburos.

Esta teoría se basa en el principio de no idealidad debida a las diferencias de fuerzas de Van der Waals de atracción de las fuerzas presentes. Las soluciones regulares tienen un calor de mezcla endotérmico y todos los coeficientes de actividad son superiores a uno.

"Las fuerzas atractivas desiguales entre parejas de moléculas similares y diferentes tienden a provocar segregación de las mismas.

Sin embargo, puede suponerse que esta segregación tiende a ser contrarrestada por la energía térmica dando lugar a que las concentraciones moleculares locales sean idénticas a las concentraciones globales de la solución"

Por tanto, la entropía en exceso es cero de forma que la entropía de soluciones regulares es igual a la de soluciones ideales, en las que las moléculas están dispersas al azar. También, una solución a térmica es aquella cuya entalpía en exceso es cero.

Para una solución real la energía libre molar g es la suma de las energías libre molares de la solución ideal y la energía libre molar en exceso g^E debido a los efectos de no idealidad.

Para una solución líquida:

$$g = \sum_{i=1}^c x_i g_i + RT \sum_{i=1}^c x_i \ln(x_i) + g^E$$

$$= \sum_{i=1}^c (x_i g_i + RT x_i \ln(x_i)) + \bar{g}_i^E \quad \dots 3.65$$

Donde la energía libre molar en exceso es la suma de las energías libres parciales molares en exceso.

La energía libre molar en exceso esta relacionada, según la termodinámica clásica³⁷, con el coeficiente de actividad de la fase líquida por:

$$\frac{\bar{g}_i^E}{RT} = \ln(\gamma_i) \left[\frac{\partial \left(\frac{n_i g^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} = \frac{g^E}{RT} - \sum_k x_k \left[\frac{\partial \left(\frac{n_i g^E}{RT} \right)}{\partial x_k} \right]_{P,T,x_T} \quad \dots 3.66$$

Donde:

$$j \neq i, \Gamma \neq k, r \neq i \text{ y } k \neq i.$$

El problema radica en encontrar cada uno de los términos de la ecuación anterior para el caso de soluciones reales, las ecuaciones más conocidas son: Margules de una constante, Margules de 2 constantes, Van Laar de dos constantes, Scatchard – Hammer de dos constantes, Wilson de dos constantes, NRTL de dos y tres constantes, UNIFAC y sus modificaciones³⁸

3.2.2 Modelo de Van Laar.

Es un modelo flexible, sencillo y con capacidad de ajustarse a muchos sistemas.

La ecuación de Van Laar³⁹ fue aplicada ampliamente a la práctica.

Las constantes de interacción de Van Laar A_{ij} y A_{ji} son en teoría, solamente constantes para una particular pareja binaria a una temperatura dada.

En la práctica, con frecuencia se calculan a partir de datos isobáricos que cubren un intervalo de temperatura.

Van Laar indica que A_{ij} varía de la siguiente manera con la temperatura.

$$A_{ij} = \frac{v_{iL}}{RT} \quad \dots 3.67$$

La teoría de soluciones regulares y la ecuación de Van Laar son equivalentes para una solución binaria así:

$$A_{ij} = \frac{v_{iL}}{RT} (\delta_i - \delta_j)^2 \quad \dots 3.68$$

La teoría de Van Laar puede ajustar curvas de composición-coeficiente de actividad tanto para desviaciones positivas como negativas que presentan máximos y mínimos.

Para mezclas multicomponentes es frecuente despreciar las interacciones ternarias y superiores para suponer un sistema pseudo binario.

La expresión que resulta para el coeficiente de actividad depende solamente de la composición y de las constantes binarias.

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^c x_j A_{ij}}{1 - x_i} \left[1 - \frac{x_i \sum_{j=1}^c x_j A_{ij}}{x_i \sum_{j=1}^c (x_i A_{ij}) + (1 - x_i) \sum_{j=1}^c x_j A_{ij}} \right]^2 \quad \dots 3.70$$

Esta ecuación está restringida para condiciones en las que todas las parejas A_{ij} y A_{ji} son del mismo signo.

Se considera $A_{ii} = A_{jj} = 0$.

Hala et al.⁴⁰ y Holmes y Van Wilke⁴¹ presentan amplias tabulaciones de constantes de Van Laar.

Cuando $A_{ij} < 0.01$, γ_{iL} es del orden de 1.00 ± 0.01 y es razonable admitir que la solución es ideal.

Cuando no se dispone de las constantes binarias de Van Laar se recomienda los siguientes pasos:

- a)** Para isómeros y parejas de sustancias homólogas que tienen puntos de ebullición cercanos se admite que forman soluciones ideales, $A_{ij} = A_{ji} = 0$.
- b)** Para parejas de hidrocarburos no polares y que se ajustan a la teoría de soluciones regulares se puede utilizar la ecuación 3.29 para estimar A_{ij} y A_{ji} .
- c)** Para parejas polares y/o no ideales las constantes de Van Laar pueden determinarse a partir de coeficiente de actividad calculados a partir de datos experimentales.
- d)** Cuando existen datos para parejas íntimamente relacionadas se puede recurrir a interpolación o extrapolación.

Cuando los datos son isotérmicos o isobáricos en un estrecho intervalo de temperatura, la determinación de las constantes de Van Laar se realiza en forma directa .

3.2.3 Modelo de Wilson y el Concepto de Composición Local.

Las mezclas de moléculas polares auto asociadas con moléculas no polares pueden presentar una fuerte no idealidad con desviaciones positivas.

Para una solución de composición global equimolar de dos componentes, el ordenamiento de las moléculas del tipo 1 y tipo 2, no se origina al seguir una regla establecida, sino que las moléculas se agrupan en función a las interacciones existentes entre ellas, de tal forma que generalmente la composición local difiere de la composición global⁴²

Wilson⁴³ encontró una nueva expresión para representar la energía libre de una mezcla la cual tiene la ventaja de que un sistema con "*n*" componentes, probablemente puede ser ajustado con *n(n-1)* parámetros obtenidos de los pares binarios.

Esta ecuación, la cual cumple con las leyes de Raoult y Henry en los límites $X_i=1$ y $X_i=0$ es:

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum x_i \ln \left(1 - \sum_j x_j A_{j/i} \right) \quad \dots 3.71$$

Donde:

x_i = fracción molar del componente i,

$A_{j/i}$ = parámetros ajustables ($A_{i/i} = 0$, $A_{j/i} \neq A_{i/j}$)

Como resultado para una mezcla binaria tenemos:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(1 - A_{2/1}x_2) - x_2 \ln(1 - A_{1/2}x_1) \quad \dots 3.72$$

Los dos parámetros $A_{2/1}$ y $A_{1/2}$ son positivos si la desviación de la idealidad es positiva y los componentes son negativos si la desviación es a partir de la idealidad negativa.

En algunos casos los parámetros pueden tener signos opuestos. La desviación a partir de la idealidad dependerá del componente que tiene al más grande efecto y podría también cambiar el signo.

Valores de los parámetros iguales o mayores que la unidad producirían valores imaginarios para la energía libre de exceso en algunas composiciones.

Sólo valores menores que la unidad son requeridos en este caso, sin embargo un parámetro cuyo valor es la unidad, tiene un significado de cero interacción entre dos moléculas.

A partir de la ecuación (3.30) el coeficiente de actividad de un componente es determinado como:

$$\ln(\gamma_i) = -\ln\left(1 - \sum_j x_j A_{j/i}\right) + 1 - \sum_j \left[\frac{x_j(1 - A_{j/i})}{1 - \sum_k x_k A_{k/j}} \right] \quad \dots 3.73$$

Para una mezcla binaria, esta ecuación luego de un reordenamiento de términos se puede expresar así:

$$\ln(\gamma_1) = -\ln(1 - A_{2/1}x_2) + x_2 \left(\frac{x_2 A_{1/2}}{1 - A_{1/2}x_1} - \frac{x_1 A_{2/1}}{1 - A_{2/1}x_2} \right) \quad \dots 3.74$$

$$\ln(\gamma_2) = -\ln(1 - A_{1/2}x_1) + x_1 \left(\frac{x_2 A_{1/2}}{1 - A_{1/2}x_1} - \frac{x_1 A_{2/1}}{1 - A_{2/1}x_2} \right) \quad \dots 3.75$$

Wilson propone que a partir de una relación similar a la ecuación de Flory - Huggins se puede definir la siguiente ecuación:

$$A_{j/i} = 1 - \left(\frac{V_i}{V_j} \right) e^{-\left(\frac{g_{ji} - g_{ij}}{RT} \right)} \quad \dots 3.76$$

Donde:

$$A_{i/j} \neq A_{j/i}$$

V_k = volumen molar del componente K

A disolución infinita:

$$\ln(\gamma_1^\infty) = 1 - \ln(A_{1/2}) - \ln(A_{2/1}) \quad \dots 3.77$$

$$\ln(\gamma_2^\infty) = 1 - \ln(A_{2/1}) - \ln(A_{1/2}) \quad \dots 3.78$$

Ventajas del Modelo de Wilson

- a)** Representación segura de base de datos a partir de pocos parámetros.
- b)** Predicción de propiedades para sistemas multicomponentes a partir de parámetros obtenidos para mezclas binarias.
- c)** Se obtiene una semiteórica interpretación de los datos obtenidos.

Limitaciones del Modelo De Wilson.

Dentro de los datos sistemas líquido-líquido analizados por Wilson se obtuvo resultados poco adecuados y además la ecuación presenta problemas para predecir inmiscibilidad, por lo que se usa un parámetro empírico para vencer este problema y la ecuación de Wilson queda expresada así:

$$\frac{G^E}{RT} = -C \sum_i x_i \ln \left(\sum_j x_j A_{j/i} \right) \quad \dots 3.79$$

El parámetro C puede ser igual a la unidad en muchos casos, sin embargo para predecir separación de fases debería ser mayor que la unidad.

3.2.4 Modelo NRTL (non random two liquid)

El concepto de composición de Wilson (1964) dio como resultado a una ecuación cualitativamente diferente.

Además provee un método conveniente para la introducción de non randomnes dentro de modelos para el tratamiento de mezclas líquidas.

Sin embargo la ecuación de Wilson también contienen algunas propiedades poco deseables; especialmente importante es su inaplicabilidad a mezclas líquidas con sólo miscibilidad parcial.

En un esfuerzo por solucionar esta desventaja fue desarrollada una nueva ecuación para correlacionar la energía libre de Gibbs.

Esta ecuación es llamada ecuación NRTL (non random two liquid) (1968) desarrollada por Renon y Prausnitz^{44,45} representa una extensión aceptada de Wilson. La ecuación NRTL es aplicable a sistemas multicomponentes líquido-vapor, líquido-líquido y líquido-líquido-vapor.

La energía libre en exceso para el sistema líquido se expresa mediante una extensión de la teoría de celda de Scott donde solamente se considera las interacciones de dos moléculas.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^c x_i \left(\sum_{j=1}^c x_j \tau_{ji} \right) \quad \dots 3.80$$

Las ecuaciones son las siguientes:

Para sistemas multicomponentes

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^c \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^c G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^c \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^c G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^c x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^c G_{kj} x_j} \right) \right]$$

...3.81

Donde:

$$G_{ji} = e^{(\alpha_{ji} \tau_{ji})}$$

...3.82

Los coeficientes τ vienen dados por:

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ji}}{RT}$$

...3.83

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ij}}{RT}$$

...3.84

g_{ij}, g_{ji} : energía de interacción entre parejas de moléculas.

$$G_{ji} \neq G_{ij}, \tau_{ij} \neq \tau_{ji}, G_{ii} = G_{jj} = 0 \quad \text{y} \quad \tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$$

Para sistemas binarios

$$\ln(\gamma_1) = x_2^2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$$

...3.85

$$\ln(\gamma_2) = x_1^2 \left[\frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad \dots 3.86$$

Dilución infinita

$$\ln(\gamma_1^\infty) = \tau_{21} + \tau_{12} \cdot \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad \dots 3.87$$

$$\ln(\gamma_2^\infty) = \tau_{12} + \tau_{21} \cdot \exp(-\alpha_{21} \tau_{21}) \quad \dots 3.88$$

3.2.5 Modelo UNIQUAC

El modelo UNIQUAC (universal quasi - chemical) (1975) propuesto por Abrams y Prausnitz^{46,47,48} establece los coeficientes de actividad sobre una base más simple aunque más teórica .

Para su desarrollo se utilizó la mecánica estadística con el fin de deducir nuevas expresiones de la energía en exceso. Es un modelo con aplicabilidad a mezclas de moléculas que difieren apreciablemente tanto en la forma como en el tamaño.

UNIQUAC utiliza el concepto de concentraciones locales en vez de fracciones en volumen locales y fracciones molares locales. Esta ecuación utiliza la fracción de área local θ_{ij} como variable primaria de concentración, que se determina representando una molécula mediante un conjunto de segmentos unidos.

Adicionalmente se considera dos parámetros estructurales:

- a) El número relativo de segmentos por molécula, r , parámetro de volumen y
- b) La superficie relativa de la molécula, q , parámetro de superficie.

Estos valores son calculados a partir de datos experimentales.

Para una mezcla líquida multicomponente el modelo UNIQUAC conduce a la siguiente expresión para la energía libre en exceso.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^c x_i \ln \left(\frac{\psi_i}{x_i} \right) + \frac{\bar{Z}}{2} \sum_{i=1}^c q_i x_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\psi_i} \right) - \sum_{i=1}^c q_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^c \theta_j T_{ji} \right) \quad \dots 3.89$$

En el segundo miembro de esta ecuación, los dos primeros términos toman en cuenta los efectos combinatoriales debidos a diferencias de tamaño y forma de las moléculas, y el último término representa una contribución residual debido a diferencias de fuerzas intermoleculares.

Donde:

$$\psi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{i=1}^c x_i r_i} \quad : \text{Fracción de segmento.} \quad \dots 3.90$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{i=1}^c x_i q_i} \quad : \text{Fracción de área.} \quad \dots 3.91$$

\bar{Z} = número de coordinación de red, que se toma igual a 10

$$\tau_{ij} = \exp \left(- \frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right) \quad \dots 3.92$$

Las ecuaciones par cálculos de coeficientes de actividad son los siguientes:

Sistemas Multicomponente,

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^c) + \ln(\gamma_i^R)$$

$$\ln\left(\frac{\psi_i}{x_i}\right) + \frac{\bar{Z}}{2} q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\psi_i}\right) + L_i - \frac{\psi_i}{x_i} \sum_{j=1}^c (x_j L_j) +$$

$$q_i \left[L_i - \ln\left(\sum_{j=1}^c \theta_j T_{ji}\right) - \sum_{j=1}^c \left(\frac{\theta_j T_{ij}}{\sum_{k=1}^c \theta_k T_{kj}} \right) \right] \quad \dots 3.93$$

Donde:

$$L_j = \left(\frac{\bar{Z}}{2} \right) (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad \dots 3.94$$

Sistema Binario

$$\ln(\gamma_1) = \ln\left(\frac{\psi_1}{x_1}\right) + \frac{\bar{Z}}{2} q_1 \ln\left(\frac{\theta_1}{\psi_1}\right) + \psi_1 \left(L_1 - \frac{r_1}{r_2} L_2 \right) -$$

$$q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right)$$

...3.95

$$\ln(\gamma_2) = \ln\left(\frac{\psi_2}{x_2}\right) + \frac{\bar{Z}}{2} q_2 \ln\left(\frac{\theta_2}{\psi_2}\right) + \psi_2 \left(L_2 - \frac{r_2}{r_1} L_1 \right) -$$

$$q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) + \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right)$$

...3.96

Sistema a Dilución Infinita.

$$\ln(\gamma_1^\infty) = \ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right) + \frac{Z}{2} q_1 \ln\left(\frac{q_1 r_2}{q_2 r_1}\right) + \left[L_1 - \frac{r_1}{r_2} L_2 \right] + q_1 (1 - \ln \tau_{21} - \tau_{12})$$

...3.97

$$\ln(\gamma_2^\infty) = \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) + \frac{Z}{2} q_2 \ln\left(\frac{q_2 r_1}{q_1 r_2}\right) + \left[L_2 - \frac{r_2}{r_1} L_1 \right] + q_2 (1 - \ln \tau_{12} - \tau_{21})$$

...3.98

Los autores encontraron que para sistemas vapor-líquido la ecuación UNIQUAC es tan exacta como la ecuación de Wilson, pero la ventaja importante es que la ecuación UNIQUAC es aplicable a sistemas líquido-líquido.

Se ha desarrollado un método llamado UNIQUAC-A basado en la teoría de Wertheim, en el cual el enlace hidrógeno es tratado como una fuerte interacción física más que una reacción química. Este modelo UNIQUAC-A, puede ser usado para la predicción del EVL binario en mezclas asociadas; adicionalmente este modelo incorpora un tercer término en el cálculo de coeficientes de actividad.

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^{com}) + \ln(\gamma_i^{res}) + \ln(\gamma_i^{assoc})$$

...3.99

Donde los parámetros de interacción se calculan a partir de la energía libre de Helmholtz.

3.2.6. Modelo UNIFAC

Este modelo permite predecir los coeficientes de actividad en fase líquida aun cuando no se disponga de datos experimentales del equilibrio entre fases ni sea válido el concepto de soluciones regulares debido a que estén presentes compuestos polares .

Para tales predicciones Wilson y Deal y después Derr y Deal en los años de la década de 1960, presentaron métodos basados en el tratamiento de una solución como una mezcla de grupos funcionales en vez de moléculas .

La exactitud de la representación molecular es directamente proporcional al número de grupos utilizados en cambio disminuye la ventaja del método de contribución de grupos debido a que es necesario una mayor cantidad de grupos, en la practica se puede utilizar 50 grupos funcionales para presentar miles de mezclas líquidas multicomponentes .

El método **UNIFAC** (UNQUAC Funcional - Group Activity Coefficients) de contribución de grupos, presentado por primera vez por Fredenslund, Jones y Prausnitz⁴⁹ y desarrollado después para su aplicación práctica por Fredenslund et al.⁵⁰ también por Fredenslund, Gmehling y Rasmussen⁵¹ posee muchas ventajas.

Ventajas del Modelo UNIFAC⁵²

- a) Predice el ELV sin emplear datos experimentales.
- b) Los parámetros R y Q se encuentran con gran facilidad y con estos se puede predecir el EVL para sistemas multicomponentes.
- c) Predice azeotropía binaria.
- d) Modelos modificados permiten predecir EVL, ELS y ELL de sistemas multicomponentes.

Desventaja del Modelo UNIFAC⁵³

El modelo UNIFAC estándar no predice adecuadamente el equilibrio líquido - líquido.

El modelo **UNIFAC** esta basado en el modelo **UNIQUAC**, donde los parámetros moleculares de volumen y de área en los términos combinatoriales se sustituyen por:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad \dots 3.100$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad \dots 3.101$$

Siendo v_k^i el número de grupos funcionales tipo K en la molécula i , y R_k y Q_k los parámetros de volumen y área respectivamente para el grupo funcional de tipo K .

Las ecuaciones están dadas por:

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^c) + \ln(\gamma_i^R) \quad \dots 3.102$$

$$\ln(\gamma_i^c) = 1 - J_i + \ln(J_i) - 5q_i \left[1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln\left(\frac{J_i}{L_i}\right) \right] \quad \dots 3.103$$

$$\ln(\gamma_i^R) = \sum_K v_K^{(i)} \left[\ln(\Gamma_k) - \ln(\Gamma_i^{(i)}) \right] \quad \dots 3.104$$

Donde Γ_k es el coeficiente de actividad residual del grupo funcional K en la zona mezcla real y $\Gamma_i^{(i)}$ es la misma magnitud pero en una mezcla de referencia que solamente contiene mezclas del tipo i .

$$\ln(\Gamma_k) = Q_K \left[1 - \ln\left(\sum_m \theta_m T_{mK}\right) - \sum_m \frac{\theta_m T_{km}}{\sum_n \theta_n T_{nm}} \right] \quad \dots 3.105$$

$$Q_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n} \quad \dots 3.106$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n (v_n^{(j)} x_j)} \quad \dots 3.107$$

$$T_{mk} = \exp\left(-\frac{a_{mk}}{T}\right) \quad \dots 3.108$$

Donde:

θ_m = fracción de área de grupo m

X_m = fracción molar del grupo m en la solución

T_{mk} = parámetro de interacción de grupo

$a_{mk} \neq a_{km}$

Se dispone de amplias tablas de valores par R_k , Q_k , a_{mk} y a_{km} . Aunque los valores de R_k y Q_k son diferentes para cada grupo funcional, los valores de a_{mk} son iguales para todos los subgrupos de un grupo principal.

3.2.7 MODIFICACIONES DEL MODELO UNIFAC.

El modelo UNIFAC estándar fue aplicado por primera vez por Fredeslund y otros, para el diseño computarizado de columnas de destilación para lo cual se utilizó 16 grupos UNIFAC, existentes hasta la fecha.

Skold y otros, hicieron una revisión del modelo UNIFAC, incrementando a 34 el mismo grupo UNIFAC.

Jensen y otros utilizaron el modelo UNIFAC para calcular la presión de vapor de sustancias puras; Magnusen et. al., utilizaron el modelo UNIFAC para la determinación del ELL usando 32 grupos UNIFAC, Ben y otros, realizaron una extensión del método de contribución de grupos para la predicción de la presión de vapor de sustancias puras. El método UNIFAC ha sido constantemente revisado, con el propósito de mejorarlo y/o incrementar el número de grupos UNIFAC.

Gmehling y otros, revisaron los parámetros y presentaron la revisión y extensión 2, donde se tiene alrededor de 40 grupos UNIFAC. Un año más tarde los mismos autores revisaron el trabajo anterior poniendo énfasis a los grupos C=C y CCl₄ incrementaron a 41 el número de grupos UNIFAC.

Tiegs y otros, hicieron una revisión de los trabajos anteriores especialmente de los grupos anilina, N-metil pirrolidonas y fueron introducido como un grupo nuevo. Además fueron modificados los parámetros de interacción de otros 5 grupos importantes.

Posteriormente, en 1991, Hansen y otros revisaron una nueva revisión y extensión del modelo UNIFAC en los cuales se presentan 74 parámetros de interacción binaria y fueron adicionados 6 nuevos grupos conteniendo clorofluorurohidrocarburos, amidas, glicoles, éteres, sulfuros, morfollinas y tiofenos.

Numerosas aplicaciones del método UNIFAC, en las predicciones del ELV y ELL han sido presentadas.

El modelo UNIFAC, también permite predecir la entalpía de mezclas. Dang y otros realizaron la predicción de entalpías de mezclas de sistemas binarios y multicomponentes con excelentes resultados.

Larson y otros modificaron el modelo UNIFAC para la predicción del ELV y calores de mezcla, estos cambios corresponden a iguales parámetros de interacción, no son independientes de la temperatura y la contribución del término combinatorial fue modificado sustancialmente.

El modelo UNIFAC también es utilizado ventajosamente para la predicción de los coeficientes de actividad a dilución infinita.

Una modificación importante del modelo UNIFAC fue presentado por Weidlich y Otros, donde el parámetro de interacción binaria esta dado por:

$$\tau_{mn} = \exp \left(- \frac{a_{mn} + b_{nm} T + c_{nm} T^2}{T} \right) \quad \dots 3.109$$

Y en la parte combinatorial:

$$\psi_i = \frac{r_i^{\frac{3}{4}}}{\sum_{j=1}^c x_j r_j^{\frac{3}{4}}} \quad \dots 3.110$$

Este modelo fue utilizado para la predicción del EVL, la entalpía residual y el coeficiente de actividad a dilución infinita.

Una categoría especial de mezclas lo constituyen los ácidos carboxílicos y alcoholes; un estudio detallado de este tipo de mezclas fue presentado por Yuan-Hao y Otros, donde el modelo UNIFAC fue modificado sustancialmente dando como resultado el UNIFAC-AG UNIFAC-AM; el primero considera que la interacción es entre grupos funcionales y el segundo que la interacción es entre moléculas; ambos modelos permiten calcular el coeficiente de actividad mediante:

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^{comb}) + \ln(\gamma_i^{res}) + \ln(\gamma_i^{assoc}) \quad \dots 3.111$$

El término asociativo es determinado mediante la energía molar residual de Helmholtz. Los resultados obtenidos son ostensiblemente mejores que los proporcionados por el modelo UNIFAC Standard.

Gmehling y otros, realizaron un estudio exhaustivo del modelo UNIFAC y presentaron un nuevo modelo denominado UNIFAC DORTMUND que permite correlacionar el EVL, h^E , γ^∞ , y ELL; presenta sus propios parámetros de interacción con un total de 43 grupos UNIFAC;

posteriormente en 1998 Gmehling y otros presentaron la revisión y extensión del trabajo anterior.

3.2.8 MODELO UNIFAC DORTMUND

Este modelo fue publicado como una modificación del modelo UNIFAC, bajo el título de "**A MODIFIED UNIFAC MODEL. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamics properties**^{54''}.

Aparte de conseguir resultados más reales para las aplicaciones industriales, este modelo presenta un amplio rango de aplicabilidad. La matriz de parámetros existentes para el modelo UNIFAC DORTMUND fue ampliamente extendido con la ayuda de la base de datos de Dortmund (DDB) (DORTMUND DATA BASE) y las rutinas de ajuste integradas.

Los resultados fueron entonces chequeados con el auxilio de una larga base de datos y ampliamente comparados con los resultados de otros métodos de contribución de grupos.

El modelo UNIFAC modificado (UNIFAC DORTMUND)

En el modelo UNIFAC (DORTMUND) como en el modelo UNIFAC original, el coeficiente de actividad es la suma de la parte combinatorial y residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad \dots 3.112$$

La parte combinatorial fue cambiada de manera empírica para hacer posible abarcar componentes con diferencias de tamaños considerables.

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5q_i \left[1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left(\frac{V_i}{F_i} \right) \right] \quad \dots 3.113$$

De acuerdo con el modelo original:

El parámetro V_i^l puede ser calculados a partir de los volúmenes relativos de Van der Waals R_k de los diferentes grupos.

$$V_i^l = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad \dots 3.114$$

Los demás parámetros son calculados de la misma manera que en el modelo UNIFAC original, la única diferencia es que la siguiente: J_i y L_i , fueron cambiados en el UNIFAC DORTMUND por V_i y F_i , respectivamente.

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad \dots 3.115$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad \dots 3.116$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad \dots 3.117$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad \dots 3.118$$

La parte residual puede ser obtenida mediante el uso de las siguientes relaciones:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad \dots 3.119$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \psi_{nk}} \right] \quad \dots 3.120$$

Donde el grupo de fracción de área θ_m y el grupo de fracción molar X_m vienen dados por las siguientes ecuaciones:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad \dots 3.121$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad \dots 3.122$$

En comparación con el modelo UNIFAC original, las propiedades de Van der Waals fueron cambiadas ligeramente, al mismo tiempo que fueron introducidos parámetros dependientes de la temperatura para permitir una mejor descripción del real comportamiento (coeficiente de actividad) como una función de la temperatura.

$$\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T}\right) \quad \dots 3.123$$

En comparación con el modelo UNIFAC original fueron agregados cuatro nuevos grupos principales (Hidrocarburos cíclicos, éteres cíclicos, cloroformo y ácido formico) con el propósito de obtener resultados más reales para sistemas que contienen los mencionados componentes.

Mientras que en el primer trabajo realizado y presentado por Weidlich y Gmehling (1987) fueron presentados 15 grupos combinados y 06 grupos principales; en el UNIFAC DORTMUD se disponen datos para 45 grupos principales y 530 grupos pares.

El modelo UNIFAC DORTMUND, permite mejores predicciones del real comportamiento de sistemas no electrolitos que otros métodos de contribución de grupos.

Esto fue posible mediante el uso de la parte combinatorial cambiada, grupos principales adicionales y parámetros dependientes de la temperatura los cuales fueron ajustados para toda los datos disponibles de equilibrios de fases almacenados en la BASE DE DATOS DE DORTMUND.

Al mismo tiempo el amplio rango de datos garantiza un amplio rango de aplicabilidad.

IV. EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR (EVL) A PARTIR DE ECUACIONES CUBICAS DE ESTADO.

4.1.- Descripción del ELV a partir de EoS

La determinación del equilibrio líquido vapor de la mezcla es, en principio, la misma que para el cálculo del **EVL** de especies puras,

pero es mucho más complejo. Dado que $\hat{\phi}_i^v$ es una función de T, P y

$\{y_i\}$, y $\hat{\phi}_i^l$ es una función de T, P y $\{x_i\}$.

Las fases a la misma T y P están en equilibrio cuando la fugacidad de cada especie es la misma en todas las fases. De modo que para el **EVL**, este requerimiento se puede escribir así:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad \dots 4.1$$

Al introducir el coeficiente de fugacidad en la ecuación (4.1) resulta:

$$y_i P \hat{\phi}_i^v = x_i P \hat{\phi}_i^l \quad \dots 4.2$$

$$y_i \hat{\phi}_i^v = x_i \hat{\phi}_i^l \quad \dots 4.3$$

Y para el caso de especies puras i , se convierte en:

$$\hat{\phi}_i^v = \hat{\phi}_i^l \quad \dots 4.4$$

Para mezclas:

$$\hat{\phi}_i^v \cong f(T, P, y_i) \quad \dots 4.5$$

$$\hat{\phi}_i^l \cong f(T, P, x_i) \quad \dots 4.6$$

Los valores de $\hat{\phi}_i^v$ y $\hat{\phi}_i^l$, se pueden encontrar a partir de ecuaciones de estado. Para ecuaciones que expresan el factor de

compresibilidad, Z , como función de T y P se puede desarrollar y utilizar la siguiente ecuación:

$$\ln(\hat{\phi}_i) = \int_0^P (\bar{Z}-1) \frac{dP}{P} \quad (T = \text{constante}) \quad \dots 4.7$$

Pero las ecuaciones de estado cúbicas y de orden superior llevan a expresiones para Z como funciones de T y V .

La derivación de una ecuación en la cual la variable independiente es V , en lugar de P , empieza con la ecuación:

$$d\left(\frac{nG^R}{RT}\right) = \frac{nV^R}{RT} dP - \frac{nH^R}{RT^2} dT + \sum_i \ln(\hat{\phi}_i) d(n_i) \quad \dots 4.8$$

Definiendo una *propiedad parcial* del siguiente modo:

$$M^R \equiv M - M^{gi} \quad \dots 4.9$$

Donde M es el valor molar (o de unidad de masa) de la propiedad termodinámica de un fluido y M^{gi} es el valor que la propiedad tendría si el fluido fuese un gas ideal de la misma composición a la misma T y P .

Haciendo uso de la definición de una propiedad parcial se puede escribir lo siguiente:

$$V^R = V - V^{gi}$$

$$V^R = \frac{RT}{P} Z - \frac{RT}{P}$$

$$V^R = (Z-1) \frac{RT}{P}$$

Y al reemplazar las tres ecuaciones anteriores en la ecuación (4.8) nos lleva a la siguiente ecuación:

$$d\left(\frac{nG^R}{RT}\right) = \frac{n(Z-1)}{P} dP - \frac{nH^R}{RT^2} dT + \sum_i \ln(\hat{\phi}_i) d(n_i) \quad \dots 4.10$$

La división de la ecuación (4.10) por $d(ni)$ y la restricción a T, nV , y n_j ($j \neq i$) constantes lleva a:

$$\ln(\hat{\phi}_i) = \left[\frac{\partial \left(\frac{nG^R}{RT} \right)}{\partial ni} \right]_{T, nV, n_j} - \frac{n(Z-1)}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial ni} \right)_{T, nV, n_j} \quad \dots 4.11$$

Pero $P = \frac{(nZ)RT}{nV}$ y por consiguiente;

$$\left(\frac{\partial P}{\partial ni} \right)_{T, nV, n_j} = \frac{RT}{nV} \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial ni} \right]_{T, nV, n_j} + \frac{(nZ)R}{nV} \left(\frac{\partial T}{\partial ni} \right)_{T, nV, n_j} \quad (\text{Con } T = \text{cte})$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial ni} \right)_{T, nV, n_j} = \frac{P}{nZ} \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial ni} \right]_{T, nV, n_j} \quad \dots 4.12$$

Al combinar las ecuaciones (4.11) y (4.12) obtenemos:

$$\ln(\hat{\phi}_i) = \left[\frac{\partial \left(\frac{nG^R}{RT} \right)}{\partial ni} \right]_{T, nV, n_j} - \frac{(Z-1)}{Z} \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial ni} \right]_{T, nV, n_j} \quad \dots 4.13$$

Esta ecuación (4.13) no puede ser utilizada expresada así debido a su grado de complejidad, por lo que se requiere encontrar la derivada del primer término del lado derecho; en cambio la derivada del segundo término del lado derecho de la ecuación (4.13) es factible conocerlo y dependerá únicamente de la EoS a utilizarse.

Para poder desarrollar la expresión:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{nG^R}{RT} \right)}{\partial ni} \right]_{T, nV, n_j}$$

Haremos lo siguiente:

De las relaciones entre propiedades para fases homogéneas se obtiene:

$$d(nU) = T * d(nS) - P * d(nV) \quad \dots 4.14$$

Esta ecuación (4.14), se aplica a cualquier proceso (*reversible o irreversible*) en un sistema de masa constante que dé como resultado un cambio diferencial de un estado de equilibrio a otro.

El sistema puede estar formado por una sola fase o varias fases, puede ser químicamente inerte o puede experimentar una reacción química.

Los únicos requisitos son que el sistema sea **cerrado** y que el cambio ocurra entre **estados de equilibrio**.

Esta ecuación (4.14) incluye todas las propiedades termodinámicas primarias como son: P, V, T, U y S .

Se define también:

$$H \equiv U + PV \quad \dots 4.15$$

$$A \equiv U - TS \quad \dots 4.16$$

$$G \equiv H - TS \quad \dots 4.17$$

Las que conducen a las siguientes expresiones:

$$dU \equiv TdS - PdV \quad \dots 4.18$$

$$dH \equiv TdS + VdP \quad \dots 4.19$$

$$dA \equiv -PdV - SdT \quad \dots 4.20$$

$$dG \equiv VdP - SdT \quad \dots 4.21$$

La ecuación (4.21) expresa la relación la relación funcional $G = G(p, T)$, así:

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{1}{RT}dG - \frac{G}{RT^2}dT \quad \dots 4.22$$

Al sustituir dG por $VdP - SdT$ y G por $H - TS$ en la ecuación (4.22) se obtiene:

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{1}{RT}(VdP - SdT) - \left(\frac{H - TS}{RT^2}\right)dT$$

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT}dP - \frac{S}{RT}dT - \frac{H}{RT^2}dT + \frac{S}{RT}dT$$

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT}dP - \frac{H}{RT^2}dT \quad \dots 4.23$$

De acuerdo con las propiedades residuales

$$G^R \equiv G - G^{gi} \quad \dots 4.24$$

La ecuación (4.23) para el caso de un gas ideal se convierte en:

$$d\left(\frac{G^{gi}}{RT}\right) = \frac{V^{gi}}{RT}dP - \frac{H^{gi}}{RT^2}dT \quad \dots 4.25$$

Y al restar la ecuación (4.25) a la ecuación (4.23) se tiene:

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT}dP - \frac{H^R}{RT^2}dT \quad \dots 4.26$$

Esta relación de propiedades fundamentales para propiedades residuales se aplica a los fluidos de composición constante; a partir de ella se obtiene de inmediato:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{nG^R}{RT} \right)}{\partial P} \right]_T = \frac{V^R}{RT} \quad \dots 4.27$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{nG^R}{RT} \right)}{\partial T} \right]_T = \frac{H^R}{RT^2} \quad \dots 4.28$$

La conexión directa con los experimentos se obtiene cuando:

$$d \left(\frac{G^R}{RT} \right)_T = \frac{V^R}{RT} dP$$

Al integrar desde una presión cero hasta una presión arbitraria P , se tiene que:

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^P \frac{V^R}{RT} dP \quad (T = \text{cte})$$

Donde el límite inferior $\frac{G^R}{RT} = 0$; sobre la base que a $P=0$, es un estado de gas ideal.

Además ya se demostró que $V^R = (Z-1) \frac{RT}{P}$ lo que lleva a:

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^P (Z-1) \frac{dP}{P} \quad (T = \text{cte}) \quad \dots 4.29$$

Mediante la ecuación general $PV = ZRT$ y diferenciándola a T constante se obtiene:

$PdV + VdP = RTdZ$; la cual se puede escribir como:

$$\frac{dP}{P} = \frac{RT}{VP} dZ - \frac{dV}{V} \quad \text{ó}$$

$\frac{dP}{P} = \frac{dZ}{Z} - \frac{dV}{V}$ y que al sustituirla en la ecuación (4.29) da:

$\frac{G^R}{RT} = \int_{\infty}^V (Z-1) \left(\frac{dZ}{Z} - \frac{dV}{V} \right)$ Al desarrollar esta expresión se llega a:

$$\frac{G^R}{RT} = Z - 1 - \ln(Z) - \int_{\infty}^V (Z-1) dV \quad \dots 4.30$$

Con la ecuación (4.30) podemos conseguir $\left[\frac{\partial \left(\frac{nG^R}{RT} \right)}{\partial ni} \right]_{T, nV, nj}$

La ecuación (4.30) al ser multiplicada por n , se convierte en:

$$\frac{nG^R}{RT} = nZ - n - n \ln(Z) - \int_{\infty}^V (nZ - n) dV, \text{ luego se tiene lo siguiente:}$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{nG^R}{RT} \right)}{\partial ni} \right]_{T, nV, nj} = \frac{\partial}{\partial ni} [nZ - n - n \ln(Z)]_{T, nV, nj} - \int_{\infty}^V \frac{\partial}{\partial ni} (nZ - n)_{T, nV, nj} \frac{dV}{V}$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{nG^R}{RT} \right)}{\partial ni} \right]_{T, nV, nj} = \left\{ \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial ni} \right] - \frac{\partial n}{\partial ni} \left[\frac{\partial(n \ln(Z))}{\partial ni} \right] \right\}_{T, nV, nj} - \int_{\infty}^V \left\{ \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial ni} \right] - \frac{\partial n}{\partial ni} \right\}_{T, nV, nj} \frac{dV}{V}$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{nG^R}{RT} \right)}{\partial ni} \right]_{T, nV, nj} = \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial ni} \right]_{T, nV, nj} - \ln(Z) - \left\{ \frac{Z \partial n}{Z \partial ni} - \frac{n \partial Z}{Z \partial ni} \right\}_{T, nV, nj} - \int_{\infty}^V \left\{ \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial ni} \right]_{T, nV, nj} - 1 \right\} \frac{dV}{V}$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{nG^R}{RT} \right)}{\partial ni} \right]_{T, nV, nj} = \left(\frac{Z-1}{Z} \right) \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial ni} \right]_{T, nV, nj} - \ln(Z) - \int_{\infty}^V \left\{ \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial ni} \right]_{T, nV, nj} - 1 \right\} \frac{dV}{V}$$

...4.31

Reemplazando la ecuación (4.31) en la ecuación (4.13):

$$\ln(\hat{\phi}_i) = \left(\frac{Z-1}{Z} \right) \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} \right]_{T,nV,nj} - \ln(Z) - \int_{\infty}^V \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} \right]_{T,nV,nj} - 1 \left\} \frac{dV}{V} - \frac{(Z-1)}{Z} \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} \right]_{T,nV,nj}$$

$$\ln(\hat{\phi}_i) = -\ln(Z) - \int_{\infty}^V \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} \right]_{T,nV,nj} - 1 \left\} \frac{dV}{V} \quad \dots 4.32$$

En donde la derivada y $\ln(Z)$, se evalúan a partir de una **EOS**.

La EoS de estado original de Redlich-Kwong, rara vez es satisfactoria para el calculo del EVL.

Por consiguiente, mejores resultados se consiguen con las ecuaciones de estado cúbicas para el volumen de **Soave-Redlich-Kwong (EoS SRK)**, **Peng-Robinson (EoS PR)** y **Mathias (EoS Mathias)**.

Las EoS SRK, EoS PR Y EoS Mathias, escritas para la especie pura i son:

$$Z_i = \frac{PV_i}{RT} = \frac{V_i}{V_i - b_i} - \frac{a_i(T)V_i}{RT(V_i + \epsilon b_i)(V_i + \sigma b_i)} \quad \dots 4.33$$

Donde:

$$a_i(T) = \frac{\Omega_a \alpha(T_n, \omega_i) R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad \dots 4.34$$

$$b_i = \frac{\Omega_b RT_{ci}}{P_{ci}} \quad \dots 4.35$$

ϵ , σ , Ω_a y Ω_b son constantes específicas de cada EOS.

Para la EOS SRK:

$$\alpha(T_n, \omega_i) = \left[1 + (0.480 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2) \left(1 - T_n^{1/2} \right) \right]^2 \quad \dots 4.36$$

Para la EoS PR:

$$\alpha(T_n, \omega_i) = \left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2)(1 - T_n^{1/2}) \right]^2 \quad \dots 4.37$$

Para la EoS Mathias:

Bajo la temperatura crítica:

$$\alpha(T_n, \omega_i) = \left[1 + m_i(1 - T_n^{1/2}) - p_i(1 - T_n)(0.7 - T_n) \right]^2 \quad \dots 4.38$$

Para componentes supercríticos:

$$\alpha(T_n, \omega_i) = \text{Exp} \left[c_i(1 - T_n^{d_i}) \right] \quad \dots 4.39$$

El parámetro m_i es correlacionado como función del factor acéntrico.

$$m_i = 0.48508 + 1.55171\omega_i - 0.15613\omega_i^2 \quad \dots 4.40$$

Y los parámetros supercríticos c_i y d_i están dados por:

$$d_i = 1 + \frac{m_i}{2} + 0.3p_i \quad \dots 4.41$$

$$c_i = \frac{d_i - 1}{d_i} \quad \dots 4.42$$

Estas ecuaciones escritas para una mezcla se convierten en:

$$Z = \frac{V}{V - b} - \frac{a(T)V}{RT(V + \epsilon b)(V + \sigma b)} \quad \dots 4.43$$

En donde a y b son valores de mezcla relacionados con a_i y b_i por las **reglas de mezclado** que se utilicen.

Desarrollando la ecuación (4.32) se llega a:

$$\text{Ln}(\hat{\phi}_i) = \frac{\bar{b}_i}{b}(Z - 1) - \text{Ln} \left[\frac{(V - b)Z}{V} \right] + \frac{a}{bRT(\epsilon - \bar{\sigma})} \left(1 + \frac{\bar{a}_i}{a} - \frac{\bar{b}_i}{b} \right) \text{Ln} \left(\frac{V + \sigma b}{V + \epsilon b} \right) \quad \dots 4.44$$

Donde:

\bar{a}_i y \bar{b}_i son "parámetros parciales" para la especie i , definida por:

$$\bar{a}_i = \left[\frac{\partial(na)}{\partial n_i} \right]_{T,n_j} \quad \dots 4.45$$

$$\bar{b}_i = \left[\frac{\partial(nb)}{\partial n_i} \right]_{T,n_j} \quad \dots 4.46$$

Al resolver la ecuación (4.44), para $\hat{\phi}_i$ a T y P dadas, requiere de la resolución previa de la ecuación de estado, ecuación (4.33) para V , a partir del cual se encuentra:

$Z = \frac{PV}{RT}$. Para la especie pura i , la ecuación (4.44) queda reducida

así:

$$\ln(\phi_i) = (Z_i - 1) - \ln \left[\frac{(V_i - b_i)Z_i}{V_i} \right] + \frac{a_i}{b_i RT(\epsilon - \sigma)} \ln \left(\frac{V_i + \sigma b_i}{V_i + \epsilon b} \right) \quad \dots 4.47$$

Para aplicar el método de ecuaciones de estado para predecir el **EVL**, es limitado debido a las inadecuadas reglas de mezclado siguientes:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad \dots 4.48$$

Con $a_{ij} = a_{ji}$

$$b_i = \sum_i y_i b_i \quad \dots 4.49$$

4.2 OBTENCIÓN DE LAS ECUACIONES PARA EL CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS DE INTERACCIÓN A PARTIR DE LAS REGLAS DE MEZCLADO DE WONG-SANDLER PARA ECUACIONES CÚBICAS DE ESTADO.

Wong y Sandler, desarrollaron una nueva clase de reglas de mezclado con base teórica para ecuaciones cúbicas de estado.

Estas reglas de mezclado han expandido grandemente el uso de las ecuaciones cúbicas de estado para predecir el **EVL**.

Además demostraron que la nueva regla de mezclado podía ser aplicada para un amplio rango de mezclas no ideales previamente estudiadas por modelos de coeficientes de actividad.

Con esta regla de mezclado no hay necesidad de contar con datos de equilibrio de fases; pero los datos de coeficientes de actividad reportados, por ejemplo en el banco de datos DECHEMA, pueden ser usados directamente para la predicción de cada parámetro de interacción.

Las reglas de mezclado de **Wong-Sadler** constan de dos partes:

- La primera regla relaciona las diferencias entre b y $\frac{a}{RT}$, a las diferencias correspondientes para la especie pura:

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j E_{ij} \quad \dots 4.50$$

En donde:

$$E_{ij} \equiv \frac{1}{2} \left(b_i - \frac{a_i}{RT} + b_j - \frac{a_j}{RT} \right) (1 - k_{ij}) \quad \dots 4.51$$

Los parámetros de interacción k_{ij} se determinan para los pares ij ($i \neq j$), a partir de los datos experimentales.

$$k_{ij} = k_{ji} \text{ y } k_{ii} = k_{jj} = 0.$$

El lado izquierdo de la ecuación (4.50) representa el segundo coeficiente de virial como predice la ecuación (4.33) y su base esta en la siguiente ecuación:

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad \dots 4.52$$

La que expresa la dependencia cuadrática del segundo coeficiente de virial de la mezcla sobre la fracción mol.

- La segunda regla de mezclado de WONG-SADLER relaciona las proporciones de $\frac{a}{RT}$ a b

$$\frac{a}{bRT} = 1 - D \quad \dots 4.53$$

En donde:

$$D \equiv 1 + \frac{G^E}{\delta RT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{RTb_i} \quad \dots 4.54$$

El valor de $\frac{G^E}{\delta RT}$ está dada por una correlación adecuada para la energía de Gibbs en exceso de la fase líquida, y se evalúa en la composición de la mezcla, no teniendo en cuenta si la mezcla es un líquido o un vapor, pero teniendo en cuenta la composición de la misma.

δ , está definido como:

$$\delta[1 - (1 - D)] = \sum_i \sum_j x_i x_j E_{ij}$$

$$\delta = \frac{1}{D} \sum_i \sum_j x_i x_j E_{ij} \quad \dots 4.55$$

Como E_{ij} de la forma en que está dada por la ecuación (4.51) es una función de \mathbf{T} , b también depende de \mathbf{T} .

Sin embargo, en el límite para la especie pura i , la ecuación (4.55) da b_i , la cual no depende de la \mathbf{T} .

De esto se puede concluir que b para las mezclas es una función muy débil de \mathbf{T} .

El parámetro de mezcla a se deduce a partir de la ecuación (4.53).

$$a = bRT(1-D) \quad \dots 4.56$$

Ahora, las ecuaciones (4.45) y (4.46) se pueden aplicar para la evaluación de los parámetros parciales \bar{a}_i y \bar{b}_i .

$$\bar{b}_i = \frac{1}{D} \left\{ 2 \sum_j x_j E_{ij} - b \left[1 + \frac{L_n \gamma_i}{C} - \frac{a_i}{b_i RT} \right] \right\} \quad \dots 4.57$$

y

$$\bar{a}_i = bRT \left[\frac{a_i}{b_i RT} - \frac{L_n \gamma_i}{C} \right] + a \left[\frac{\bar{b}_i}{b} - 1 \right] \quad \dots 4.58$$

Los coeficientes de fugacidad para la especie pura i están dados por la ecuación (4.47), la cual se puede aplicar separadamente a la fase líquida y a la fase vapor para dar los valores de la especie pura ϕ_i^l y ϕ_i^v .

Para el ELV $\phi_i^l = \phi_i^v$ si y sólo si es una especie pura.

Dados los parámetros a_i y b_i , para la presión P en la ecuación 4.44 que hace igual a estos 2 valores es P_i^{sat} , la presión de vapor en equilibrio de la especie pura i , como predice la ecuación de estado.

Las correlaciones de α (T_r, ω_i) dadas por las ecuaciones (4.38) y (4.39) están diseñadas para obtener valores de a_i que den la presión de vapor de la especie pura, los cuales en promedio están razonablemente de acuerdo con los experimentos.

No obstante, se dispone de correlaciones confiables para P_i^{sat} como función de la temperatura para muchas especies puras.

Así, cuando se conoce P_i^{sat} para una temperatura dada, se debe evaluar a_i de modo que la ecuación de estado pueda predecir correctamente este valor conocido.

El procedimiento es escribir la ecuación (4.47) para cada una de las fases, combinando las dos ecuaciones de acuerdo con la siguiente relación:

$\phi_i^v = \phi_i^l$; Condición lógica de equilibrio y se puede escribir como:

$$\ln(\phi_i^v) = \ln(\phi_i^l)$$

Para el vapor;

$$\ln(\phi_i^v) = Z_i^v - 1 - \ln \left[\frac{(V_i^v - b_i) Z_i^v}{V_i^v} \right] + \frac{a_i RT}{b_i (\epsilon - \delta)} \ln \left[\frac{V_i^v + \delta b_i}{V_i^v + \epsilon b_i} \right]$$

Para el líquido:

$$\ln(\phi_i^l) = Z_i^l - 1 - \ln\left[\frac{(V_i^l - b_i)Z_i^l}{V_i^l}\right] + \frac{a_i RT}{b_i} \ln\left[\frac{V_i^l + \delta b_i}{V_i^l + \epsilon b_i}\right]$$

Iguando se tiene:

$$Z_i^v - \ln\left[\frac{(V_i^v - b_i)Z_i^v}{V_i^v}\right] + \frac{a_i RT}{b_i} \ln\left[\frac{V_i^v + \delta b_i}{V_i^v + \epsilon b_i}\right] = Z_i^l - \ln\left[\frac{(V_i^l - b_i)Z_i^l}{V_i^l}\right] + \frac{a_i RT}{b_i} \ln\left[\frac{V_i^l + \delta b_i}{V_i^l + \epsilon b_i}\right]$$

$$Z_i^v - Z_i^l - \ln\left[\frac{(V_i^v - b_i)Z_i^v}{V_i^v}\right] + \ln\left[\frac{(V_i^l - b_i)Z_i^l}{V_i^l}\right] = \frac{a_i RT}{b_i} \left\{ \ln\left[\frac{V_i^l + \delta b_i}{V_i^l + \epsilon b_i}\right] - \ln\left[\frac{V_i^v + \delta b_i}{V_i^v + \epsilon b_i}\right] \right\}$$

$$Z_i^v - Z_i^l + \ln\left\{\left[\frac{V_i^l - b_i}{V_i^v - b_i}\right] \frac{Z_i^l}{Z_i^v} \frac{V_i^v}{V_i^l}\right\} = \frac{a_i RT}{b_i} \ln\left[\frac{(V_i^l + \delta b_i)(V_i^v + \epsilon b_i)}{(V_i^l + \epsilon b_i)(V_i^v + \delta b_i)}\right]$$

$$\frac{a_i RT}{b_i} = \frac{Z_i^v - Z_i^l + \ln\left[\frac{V_i^l - b_i}{V_i^v - b_i}\right]}{\ln\left[\frac{(V_i^l + \delta b_i)(V_i^v + \epsilon b_i)}{(V_i^l + \epsilon b_i)(V_i^v + \delta b_i)}\right]}$$

$$a_i = \frac{b_i RT (\epsilon - \delta) \left\{ Z_i^v - Z_i^l + \ln\left[\frac{V_i^l - b_i}{V_i^v - b_i}\right] \right\}}{\ln\left[\frac{(V_i^l + \delta b_i)(V_i^v + \delta b_i)}{(V_i^l + \epsilon b_i)(V_i^v + \epsilon b_i)}\right]} \quad \dots 4.59$$

donde:

$$Z_i^v = \frac{P_i^{sat} V_i^v}{RT} \qquad Z_i^l = \frac{P_i^{sat} V_i^l}{RT}$$

Los valores de V_i^v y V_i^l provienen de la solución de la ecuación

(4.43) para cada fase con $P = P_i^{sat}$ a la temperatura T .

Para el cálculo de a_i se requiere un proceso iterativo con un valor

inicial para a_i a partir de la correlación apropiada para $\alpha = (Tri, \omega_i)$.

Los parámetros de interacción binaria k_{ij} se evalúan a partir de las correlaciones de G^E de la fase líquida para las ij binarias.

El procedimiento más satisfactorio es aplicar a dilución infinita la relación entre el coeficiente de actividad de la fase líquida y sus coeficientes subyacentes de fugacidad.

Por definición:
$$\phi_i \equiv \frac{f_i}{P} \quad \dots 4.60$$

$$\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \quad \dots 4.61$$

Donde:

ϕ_i : Coeficiente de fugacidad de la especie pura i .

$\hat{\phi}_i$: Coeficiente de fugacidad de la especie pura i en solución.

f_i : Fugacidad de la especie pura i .

\hat{f}_i : Fugacidad de la especie i en solución.

Al dividir la ecuación (4.61) por la ecuación (4.60)

$$\frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad \dots 4.62$$

Además por definición:
$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad \dots 4.63$$

Donde: γ_i = coeficiente de actividad de la especie i en solución.

Al comparar la ecuación (4.63) a dilución infinita obtenemos:

$$\gamma_i^\infty = \frac{\hat{\phi}_i^\infty}{\phi_i} \quad \dots 4.64$$

El reacomodo de la forma logarítmica produce;

$$\ln(\hat{\phi}_i^\infty) = \ln(\gamma_i^\infty) + \ln(\phi_i) \quad \dots 4.65$$

En donde $\ln \gamma_i$ viene de la correlación de G^E de la fase líquida para las ij binarias y $\ln(\phi_i)$ esta dado por la ecuación (4.47) escrita para fase líquida.

La ecuación (4.65) proporciona un valor para $\ln(\hat{\phi}_i^\infty)$, el cual cuando se utiliza la ecuación (4.47), lleva fácilmente a los valores para k_{ij} , como se muestra a continuación.

Para un sistema binario compuesto de las especies i y j , las ecuaciones (4.47), (4.58) y (4.65) se pueden escribir para la especie i a dilución infinita.

Las tres ecuaciones que resultan son:

$$\ln(\hat{\phi}_i^\infty) = \frac{\bar{b}_i^\infty}{b_j} (Z_j - 1) - \ln \left[\frac{(V_j - b_j) Z_j}{V_j} \right] + \frac{a_j RT}{\epsilon - \delta} \left[1 + \frac{\bar{a}_i^\infty}{a_j} - \frac{b_i^\infty}{b_j} \right] \ln \left[\frac{V_j + \delta b_j}{V_j + \epsilon b_j} \right] \quad \dots 4.66$$

$$\bar{a}_i^\infty = b_j RT \left[\frac{a_i}{b_i RT} - \frac{\ln(\gamma_i^\infty)}{C} \right] + a_j \left[\frac{\bar{b}_i^\infty}{b_j} - 1 \right] \quad \dots 4.67$$

$$\text{Y } \ln(\hat{\phi}_i^\infty) = \ln(\gamma_i^\infty) + \ln(\phi_i)$$

En la ecuación (4.67)

$$\frac{\bar{a}_i^\infty}{a_j} - \frac{\bar{b}_i^\infty}{b_j} + 1 = \frac{b_j RT}{a_j} \left[\frac{a_i}{b_i RT} - \frac{\ln \gamma_i^\infty}{C} \right]$$

Luego reemplazando en la ecuación (4.66)

$$\ln(\hat{\phi}_i^\infty) = \frac{\bar{b}_i^\infty}{b_j} (Z_j - 1) - \ln \left[\frac{(V_j - b_j)Z_j}{V_j} \right] + \frac{a_j}{b_j RT(\varepsilon - \delta)} \frac{b_j RT}{a_j} \left[\frac{a_i}{b_i RT} - \frac{\ln \gamma_i^\infty}{C} \right] \ln \left[\frac{V_j + \delta b_j}{V_j + \varepsilon b_j} \right]$$

$$\ln(\hat{\phi}_i^\infty) = \frac{\bar{b}_i^\infty}{b_j} (Z_j - 1) - \ln \left[\frac{(V_j - b_j)Z_j}{V_j} \right] + \frac{1}{\varepsilon - \delta} \left[\frac{a_i}{b_i RT} - \frac{\ln \gamma_i^\infty}{C} \right] \ln \left[\frac{V_j + \delta b_j}{V_j + \varepsilon b_j} \right]$$

En esta ecuación se reemplaza en la ecuación (4.65) para obtener:

$$\ln \gamma_i^\infty + \ln(\phi_i) = \frac{\bar{b}_i^\infty}{b_j} (Z_j - 1) - \ln \left[\frac{(V_j - b_j)Z_j}{V_j} \right] + \frac{1}{\varepsilon - \delta} \left[\frac{a_i}{b_i RT} - \frac{\ln \gamma_i^\infty}{C} \right] \ln \left[\frac{V_j + \delta b_j}{V_j + \varepsilon b_j} \right]$$

$$\frac{\bar{b}_i^\infty}{b_j} = \frac{\ln \gamma_i^\infty + \ln(\phi_i) + \ln \left[\frac{(V_j - b_j)Z_j}{V_j} \right] - \frac{1}{\varepsilon - \delta} \left[\frac{a_i}{b_i RT} - \frac{\ln \gamma_i^\infty}{C} \right] \ln \left[\frac{V_j + \delta b_j}{V_j + \varepsilon b_j} \right]}{(Z_j - 1)}$$

Si definimos:

$$M_i = \ln \left[\frac{(V_j - b_j)Z_j}{V_j} \right] - \frac{1}{\varepsilon - \delta} \left[\frac{a_i}{b_i RT} - \frac{\ln \gamma_i^\infty}{C} \right] \ln \left[\frac{V_j + \delta b_j}{V_j + \varepsilon b_j} \right] \quad \dots 4.68$$

Obtenemos:

$$\frac{\bar{b}_i^\infty}{b_j} = \frac{\ln \gamma_i^\infty + \ln(\phi_i) + M_i}{(Z_j - 1)} \quad \dots 4.69$$

Ahora necesitamos una función para eliminar $\frac{\bar{b}_i^\infty}{b_j}$, entonces la

ecuación (4.57) la escribimos para la especie i a dilución infinita

$$\bar{b}_i^\infty = \frac{1}{D} \left\{ 2E_y - b_j \left[1 + \frac{\ln \gamma_i^\infty}{C} - \frac{a_i}{b_i RT} \right] \right\}$$

a dilución infinita $\chi_i \rightarrow 0$ $D = 1 - \frac{a_i}{b_i RT}$

$$\frac{\bar{b}_i^\infty}{b_j} = \frac{2E_y - 1 - \frac{\ln \gamma_i^\infty}{C} + \frac{a_i}{b_i RT}}{1 - \frac{a_i}{b_i RT}} \quad \dots 4.70$$

Ahora igualando las ecuaciones (4.69) y (4.70).

$$\frac{2E_y - 1 - \frac{\ln(\gamma_i^\infty)}{C} + \frac{a_i}{b_i RT}}{1 - \frac{a_j}{b_j RT}} = \frac{\ln(\gamma_i^\infty) + \ln(\phi_i) + M_i}{Z_j - 1}$$

$$\frac{2E_y}{b_j} = \left[\frac{\ln(\gamma_i^\infty) + \ln(\phi_i) + M_i}{Z_j - 1} \right] \left[1 - \frac{a_j}{b_j RT} \right] + 1 + \frac{\ln(\gamma_i^\infty)}{C} - \frac{a_i}{b_i RT}$$

De la ecuación (4.61):

$$2E_y = \left[b_i - \frac{a_j}{b_j RT} + b_j - \frac{a_j}{RT} \right] (1 - k_y)$$

$$\left[b_i - \frac{a_i}{RT} + b_j - \frac{a_j}{RT} \right] [1 - k_y] = \left\{ \left[\frac{\ln(\gamma_i^\infty) + \ln(\phi_i) + M_i}{(Z_j - 1)} \right] \left[1 - \frac{a_j}{b_j RT} \right] + 1 + \frac{\ln(\gamma_i^\infty)}{C} - \frac{a_i}{b_i RT} \right\} b_j$$

$$1 - k_y = \frac{\left[\frac{\ln(\gamma_i^\infty) + \ln(\phi_i) + M_i}{(Z_j - 1)} \right] \left[b_j - \frac{a_j}{RT} \right] + b_j \left[1 + \frac{\ln(\gamma_i^\infty)}{C} - \frac{a_i}{b_i RT} \right]}{\left[b_i - \frac{a_i}{RT} + b_j - \frac{a_j}{RT} \right]}$$

$k_y = k_i$ Debido a que a dilución infinita $\alpha_i \rightarrow 0$ entonces tenemos:

$$k_i = 1 - \frac{\left[\frac{\ln(\gamma_i^\infty) + \ln(\phi_i) + M_i}{Z_j - 1} \right] \left[b_j - \frac{a_i}{RT} \right] + b_j \left[1 + \frac{\ln(\gamma_i^\infty)}{C} - \frac{a_i}{b_i RT} \right]}{b_i - \frac{a_i}{RT} + b_j - \frac{a_j}{RT}} \quad \dots 4.71$$

En donde:

$\ln(\phi_i)$ se deduce de la ecuación (4.47).

Todos los valores de la ecuación (4.71) son para la fase líquida a

$$P = P_j^{sat}.$$

La ecuación análoga para k_j , el valor de la dilución al infinito de k_y

a $x_j \rightarrow 0$, se escribe:

$$k_j = 1 - \frac{\left[\frac{\ln \gamma_i^\infty + \ln(\phi_j) + M_j}{Z_i - 1} \right] \left[b_i - \frac{a_i}{RT} \right] + b_i \left[1 + \frac{\ln(\gamma_i^\infty)}{C} - \frac{a_j}{b_j RT} \right]}{b_j - \frac{a_j}{RT} + b_i - \frac{a_i}{RT}} \quad \dots 4.72$$

$$M_j = \ln \left[\frac{(V_i - b_i) Z_i}{V_i} \right] - \frac{1}{\varepsilon - \delta} \left[\frac{a_j}{b_j RT} - \frac{\ln(\gamma_i^\infty)}{C} \right] \ln \left[\frac{V_i + \delta b_i}{V_i + \varepsilon b_i} \right] \quad \dots 4.73$$

Todos los valores de la ecuación (4.72) son para la fase líquida a $P = P_i^{sat}$.

Una Ventaja de este procedimiento es que k_i y k_j se encuentran directamente a partir de los parámetros a_i, a_j, b_i y b_j , de la especie pura.

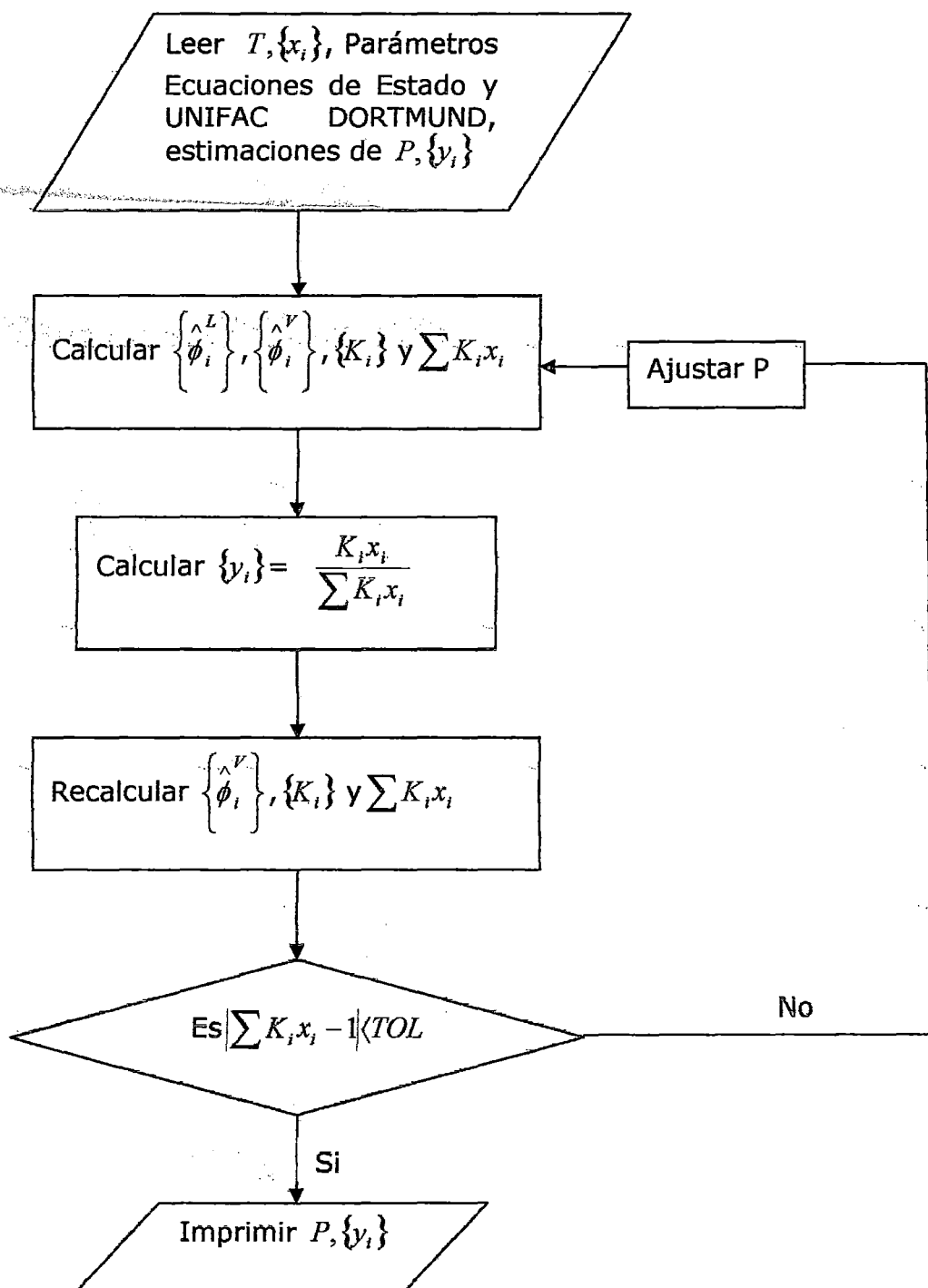
Además los valores de $\ln(\gamma_i^\infty)$ y $\ln(\gamma_j^\infty)$ se pueden hallar a partir de datos experimentales para el sistema binario ij , independientemente de la expresión de correlación utilizada para G^E .

A partir del procedimiento, aplicado a dilución infinita de cada especie proporciona los valores de k_{ij} a partir de los cuales se pueden generar una función dependiente de la composición.

$$k_{ij} = k_i x_i + k_j x_j \quad \dots 4.74.$$

4.3 Diagrama de flujo para la obtención de resultados

(P_{burbuja})



V. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1.- RESULTADOS

Los resultados dependerán directamente de la capacidad de la EoS, la regla de mezclado y el modelo termodinámico para la correlación de líquidos que se utilicen; esto se refiere a la aplicación individual a cada componente, su respectiva fase, y la combinación de estos para reportar datos de EVL.

ECUACIONES CÚBICAS DE ESTADO:

Las EoS cúbicas para el volumen por lo general presentan las siguientes características⁵⁵ durante su aplicación:

- Para la gran mayoría de las aplicaciones las EoS pueden reproducir con bastante exactitud cualquier propiedad volumétrica o termodinámica.
- La extensión a mezclas se hace relativamente fácil usando reglas de mezclado de cualquier tipo de complejidad.
- Las EoS son apropiadas para la aplicación de modernas reglas de mezclado que incluyen modelos de energía libre de Gibbs o parámetros dependientes de la concentración.
- Las EoS no pueden predecir todas las propiedades termodinámicas de un fluido sobre la totalidad de los diferentes rangos de presión y temperaturas.

UNIFAC DORTMUND:

Las principales ventajas del UNIFAC DORTMUND⁵⁶ son:

- Una mejor descripción de la dependencia de la temperatura y el real comportamiento en la región diluida y su aplicación confiable en sistemas que envuelven moléculas de tamaños muy diferentes.
- Para los valores de γ^∞ de especial importancia en el presente estudio, se consigue mejores resultados cuando son calculados con los parámetros del UNIFAC DORTMUND; en comparación

con resultados reportados por otro método de contribución de grupos.

Por otro lado al aplicar el UNIFAC DORTMUND, se debe tener en cuenta que se puede esperar resultados confiables en los rangos de temperatura en los que se ha dispuesto de datos experimentales (de acuerdo a DDB: DORTMUND DATA BASE), la extrapolación de datos puede arrojar valores no confiables; en el presente estudio en el caso de sistemas Alcohol/agua se ha forzado al modelo para obtener γ^∞ y γ a altas temperaturas.

REGLAS DE MEZCLADO DE WONG SANDLER⁵⁷:

Esta regla de mezclado desarrollada para su uso en ecuaciones cúbicas de estado iguala la energía libre de exceso de Helmholtz a presión infinita obtenida a partir de una ecuación de estado con la obtenida a partir de un modelo de coeficiente de actividad. El uso de la energía libre de Helmholtz asegura que el segundo coeficiente de virial calculado a partir de una ecuación de estado tenga una dependencia cuadrática de la composición, como es requerida por la mecánica estadística. Consecuentemente, esta regla de mezclado reproduce los correctos límites a baja y alta densidad sin ser dependiente de la densidad.

Esta regla de mezclado y una simple ecuación de estado cúbica pueden ser usadas con exactitud para correlacionar datos de EVL para mezclas binarias. Indiferentemente a las reglas de mezclado empíricas previas, esta regla de mezclado teóricamente basada es igualmente aplicable y exacta para simples mezclas que contienen hidrocarburos y gases inorgánicos; y en mezclas que contienen especies polares, especies aromáticas y especies asociadas sobre un amplio rango de presión.

ES claro hacer notar también que debido al desconocimiento de las interacciones moleculares de moléculas no semejantes la mayoría de reglas de mezclado y combinaciones de mezclas son empíricas y usualmente requieren parámetros de interacción. Esto implica que a mayor grado de complejidad de las mezclas se requieren mayor cantidad de parámetros de interacción aun cuando se utilicen modernas reglas de mezclado.

En síntesis, el modelo usado en el presente estudio, no esta sujeto a un sistema binario en particular, es aplicable sobre un amplio rango de mezclas binarias. No obstante, el uso del modelo está limitado a sustancias que contengas grupos principales y subgrupos UNIFAC DORTMUND.

Los sistemas usados en este estudio, se ajustan a las características y condiciones expuestas y no han sido seleccionados por alguna característica fisicoquímica especial; su uso obedece a la *disponibilidad de datos experimentales*.

Los pasos a seguir para correlacionar el EVL se detallan claramente en el apéndice.

Todo software o modelo matemático proveniente del modelamiento de un fenómeno físico, debe ser consistenciado para demostrar su validez. Para lograr esto, se requiere datos experimentales confiables. En este estudio, obtener estos datos experimentales no ha sido sencillo, pues el modelo ha sido desarrollado para predecir el equilibrio liquido vapor a presiones altas hasta de 40 bars. A estas condiciones se disponen de pocos datos experimentales y los que se muestran en los ítems líneas abajo, son los que se han podido obtener luego de una intensa búsqueda.

Por otro lado, dada la generalidad del modelo, este debería ser capaz de reproducir los datos de equilibrio de otros sistemas.

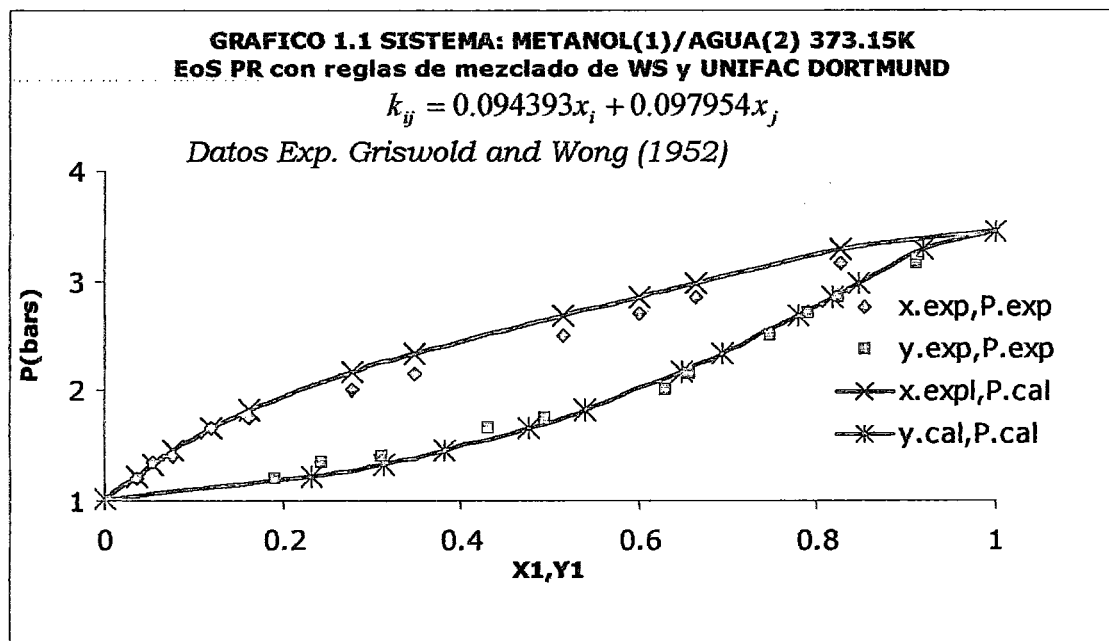
5.1.1- Sistema Metanol (1)/Agua (2) a 373.15 K.

a) EoS: Peng-Robinson

Análisis de datos P-x-y.

X1.exp ¹	Y1.exp	P.exp (bar)	X1.BC ²	Y1.cal	P.cal (bar)	\Delta P (bar)
-	-	-	0	0	1,01325	
0,03536	0.19095	1,21	0,03536	0.23273	1,21162	0,00162
0,05516	0.24328	1,35	0,05516	0.31417	1,33221	0,01779
0,07638	0.31117	1,4	0,07638	0.38047	1,44829	0,04829
0,12023	0.4314	1,65	0,12023	0.47684	1,65377	0,00377
0,16266	0.49505	1,75	0,16266	0.54048	1,8181	0,0681
0,27723	0.63083	2	0,27723	0.64832	2,16402	0,16402
0,34653	0.65771	2,15	0,34653	0.693	2,33103	0,18103
0,51485	0.74682	2,5	0,51485	0.77889	2,68109	0,18109
0,60113	0.79066	2,7	0,60113	0.81812	2,84815	0,14815
0,66478	0.8232	2,85	0,66478	0.84652	2,97008	0,12008
0,82603	0.91089	3,15	0,82603	0.91886	3,28051	0,13051
-	-	-	1	1	3,4478	

$$-DAP(\Delta P)^3 = 0,062595$$



¹ Z_{expe} = magnitud experimental.

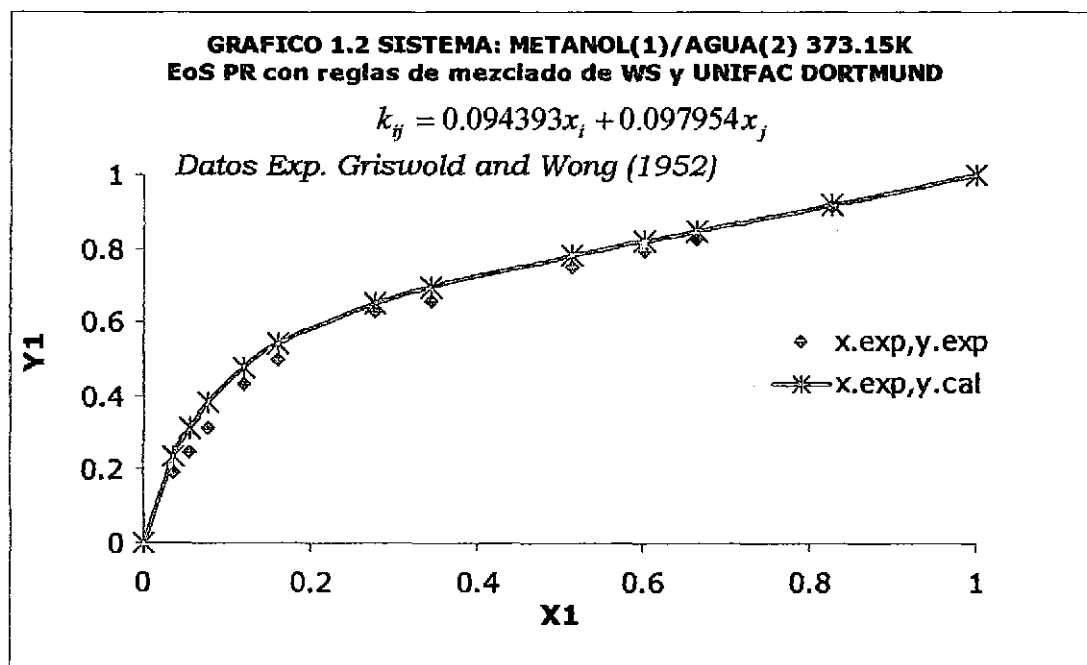
² Valores para la composición de la fase líquida a partir del cual se calcularon los valores de P (bar) e y.

³ Desviación Absoluta Promedio $\frac{1}{n} \sum |X - \bar{X}|$

Análisis de datos x-y.

Tabla 1.2				
X1.exp	Y1.exp	X1.BC	Y1.cal	\Delta y
-	-	0	0	
0.03536	0.19095	0.03536	0.23273	0.04178
0.05516	0.24328	0.05516	0.31417	0.07089
0.07638	0.31117	0.07638	0.38047	0.0693
0.12023	0.4314	0.12023	0.47684	0.04544
0.16266	0.49505	0.16266	0.54048	0.04543
0.27723	0.63083	0.27723	0.64832	0.01749
0.34653	0.65771	0.34653	0.693	0.03529
0.51485	0.74682	0.51485	0.77889	0.03207
0.60113	0.79066	0.60113	0.81812	0.02746
0.66478	0.8232	0.66478	0.84652	0.02332
0.82603	0.91089	0.82603	0.91886	0.00797
-	-	1	1	

$$DAP(|\Delta y|) = 0.015191$$

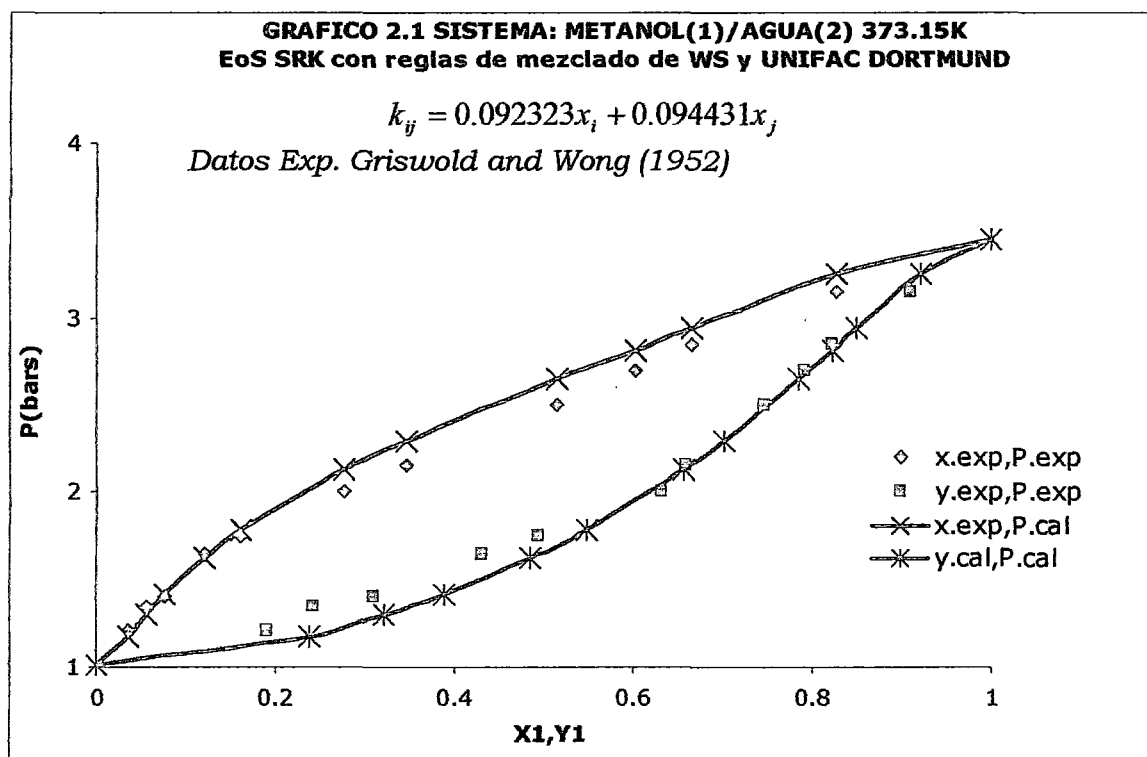


b) EoS: SRK.

Análisis de datos P-x-y.

Tabla 2.1						
X1.exp	Y1.exp	P.exp (bar)	X1.BC	P.cal (bar)	Y1.cal	ΔPI (bar)
			0	1.01325	0	
0.03536	0.19095	1.21	0.03536	1.17507	0.23876	0.03493
0.05516	0.24328	1.35	0.05516	1.29561	0.32144	0.05439
0.07638	0.31117	1.4	0.07638	1.41168	0.38845	0.01168
0.12023	0.4314	1.65	0.12023	1.61733	0.4853	0.03267
0.16266	0.49505	1.75	0.16266	1.78294	0.5489	0.03294
0.27723	0.63083	2	0.27723	2.12868	0.65598	0.12868
0.34653	0.65771	2.15	0.34653	2.2961	0.70006	0.1461
0.51485	0.74682	2.5	0.51485	2.64704	0.78429	0.14704
0.60113	0.79066	2.7	0.60113	2.81461	0.82259	0.11461
0.66478	0.8232	2.85	0.66478	2.93699	0.85028	0.08699
0.82603	0.91089	3.15	0.82603	3.24909	0.92079	0.09909
			1	3.4478	1	

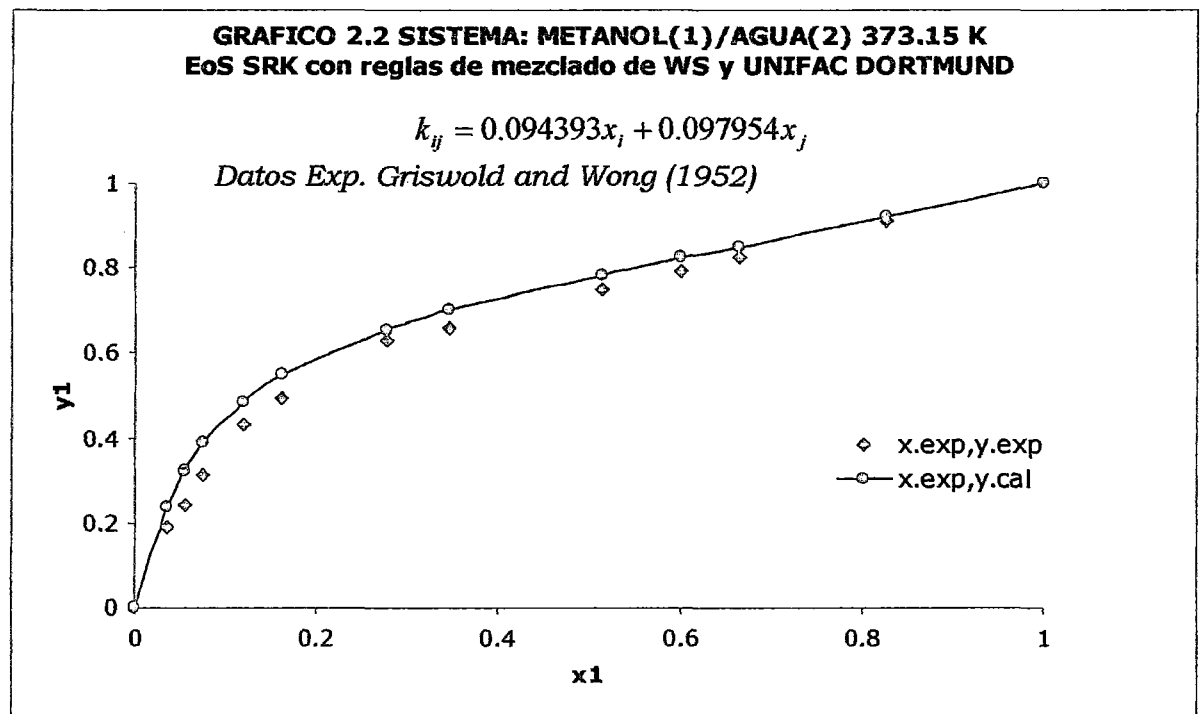
$$DAP(\Delta PI) = 0.043188$$



Análisis de datos x-y.

Tabla 2.2				
X1.exp	Y1.exp	X1.BC	Y1.cal	Δy
		0	0	
0.03536	0.19095	0.03536	0.23876	0.03493
0.05516	0.24328	0.05516	0.32144	0.05439
0.07638	0.31117	0.07638	0.38845	0.01168
0.12023	0.4314	0.12023	0.4853	0.03267
0.16266	0.49505	0.16266	0.5489	0.03294
0.27723	0.63083	0.27723	0.65598	0.12868
0.34653	0.65771	0.34653	0.70006	0.1461
0.51485	0.74682	0.51485	0.78429	0.14704
0.60113	0.79066	0.60113	0.82259	0.11461
0.66478	0.8232	0.66478	0.85028	0.08699
0.82603	0.91089	0.82603	0.92079	0.09909
		1	1	

$$\text{DAP}(|\Delta y|) = 0.016473$$

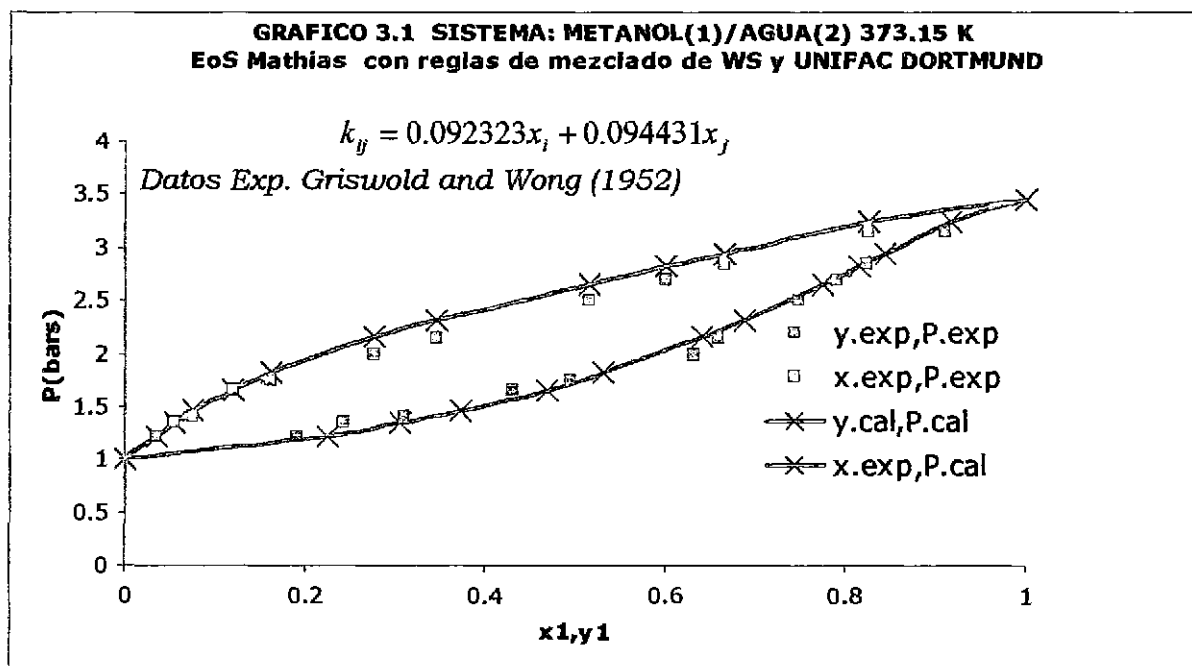


c) EoS: Mathias.

Análisis de datos P-x-y.

Tabla 3.1						
X1.exp	Y1.exp	P.exp (bar)	X1.BC	P.cal (bar)	Y1.cal	LΔPI (bar)
			0	1.01325	0	
0.03536	0.19095	1.21	0.03536	1.22205	0.22643	0.01205
0.05516	0.24328	1.35	0.05516	1.33995	0.30665	0.01005
0.07638	0.31117	1.4	0.07638	1.45353	0.37234	0.05353
0.12023	0.4314	1.65	0.12023	1.65479	0.46847	0.00479
0.16266	0.49505	1.75	0.16266	1.81694	0.53235	0.06694
0.27723	0.63083	2	0.27723	2.1557	0.64132	0.1557
0.34653	0.65771	2.15	0.34653	2.31977	0.68669	0.16977
0.51485	0.74682	2.5	0.51485	2.66299	0.77408	0.16299
0.60113	0.79066	2.7	0.60113	2.82622	0.81405	0.12622
0.66478	0.8232	2.85	0.66478	2.94504	0.843	0.09504
0.82603	0.91089	3.15	0.82603	3.24633	0.91686	0.09633
			1	3.4478	1	

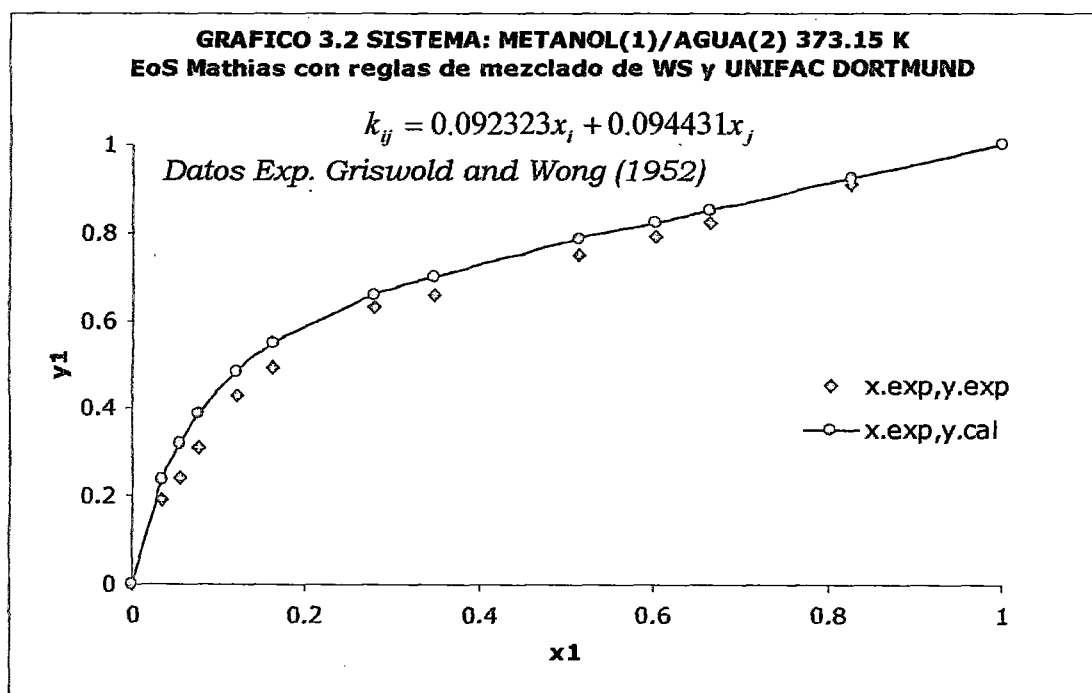
$$DAP(\Delta PI) = 0.045717$$



Análisis de datos x-y.

Tabla 3.2				
X1.exp	Y1.exp	X1.BC	Y1.cal	Δy
		0	0	
0.03536	0.19095	0.03536	0.22643	0.03548
0.05516	0.24328	0.05516	0.30665	0.06337
0.07638	0.31117	0.07638	0.37234	0.06117
0.12023	0.4314	0.12023	0.46847	0.03707
0.16266	0.49505	0.16266	0.53235	0.0373
0.27723	0.63083	0.27723	0.64132	0.01049
0.34653	0.65771	0.34653	0.68669	0.02898
0.51485	0.74682	0.51485	0.77408	0.02726
0.60113	0.79066	0.60113	0.81405	0.02339
0.66478	0.8232	0.66478	0.843	0.0198
0.82603	0.91089	0.82603	0.91686	0.00597
		1	1	

$$DAP(|\Delta y|) = 0.013668$$



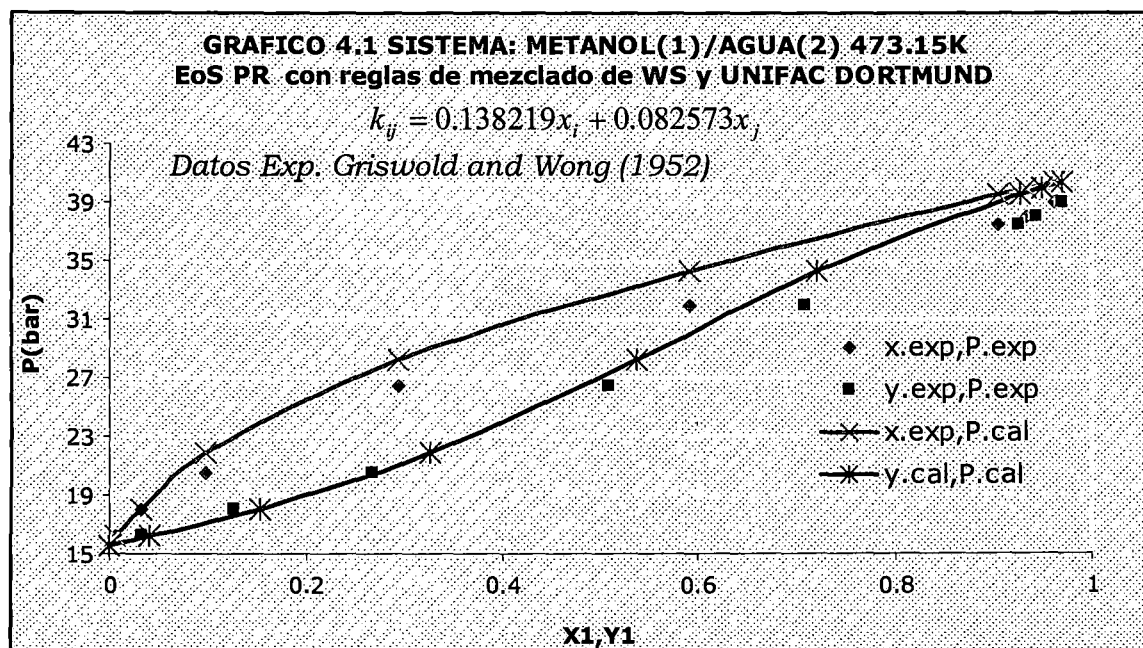
5.1.2 Sistema Metanol (1)/Agua (2) a 473.15 K.

a) EoS: Peng-Robinson

Análisis de datos P-x-y.

Tabla 4.1						
X1.exp	Y1.exp	P.exp (bar)	X1.BC	P.cal	Y1.cal	LΔPI
			0	15.54715	0	
0.00707	0.03182	16.3	0.00707	16.18804	0.04143	0.11196
0.03182	0.12588	18	0.03182	18.00881	0.15358	0.008814
0.09901	0.26874	20.5	0.09901	21.91201	0.32718	1.41201
0.2942	0.50919	26.4	0.2942	28.26893	0.53758	1.86893
0.59123	0.70721	32	0.59123	34.34044	0.72079	2.34044
0.90382	0.92362	37.5	0.90382	39.5319	0.92594	2.0319
0.93352	0.94201	38	0.93352	39.96856	0.94816	1.96856
0.96181	0.9703	39	0.96181	40.37234	0.96986	1.37234

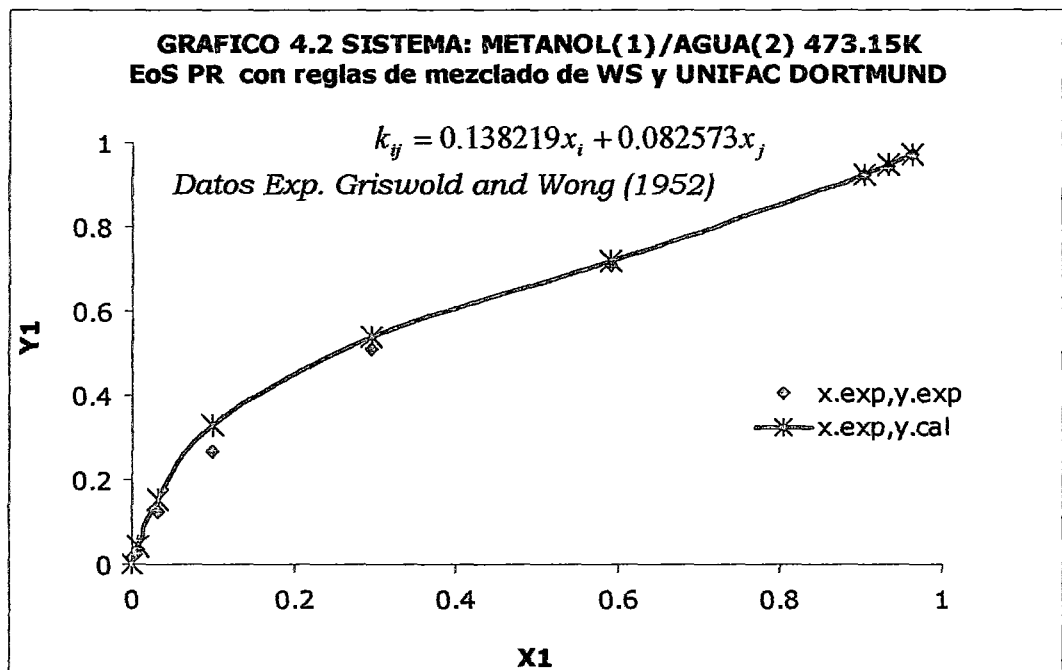
$$DAP(\Delta PI) = 0.668748$$



Análisis de datos x-y.

Tabla 4.2				
X1.exp	Y1.exp	X1.BC	Y1.cal	Δy
		0	0	
0.00707	0.03182	0.00707	0.04143	0.00961
0.03182	0.12588	0.03182	0.15358	0.0277
0.09901	0.26874	0.09901	0.32718	0.05844
0.2942	0.50919	0.2942	0.53758	0.02839
0.59123	0.70721	0.59123	0.72079	0.01358
0.90382	0.92362	0.90382	0.92594	0.00232
0.93352	0.94201	0.93352	0.94816	0.00615
0.96181	0.9703	0.96181	0.96986	0.00044

$$DAP(|\Delta y|) = 0.014886$$

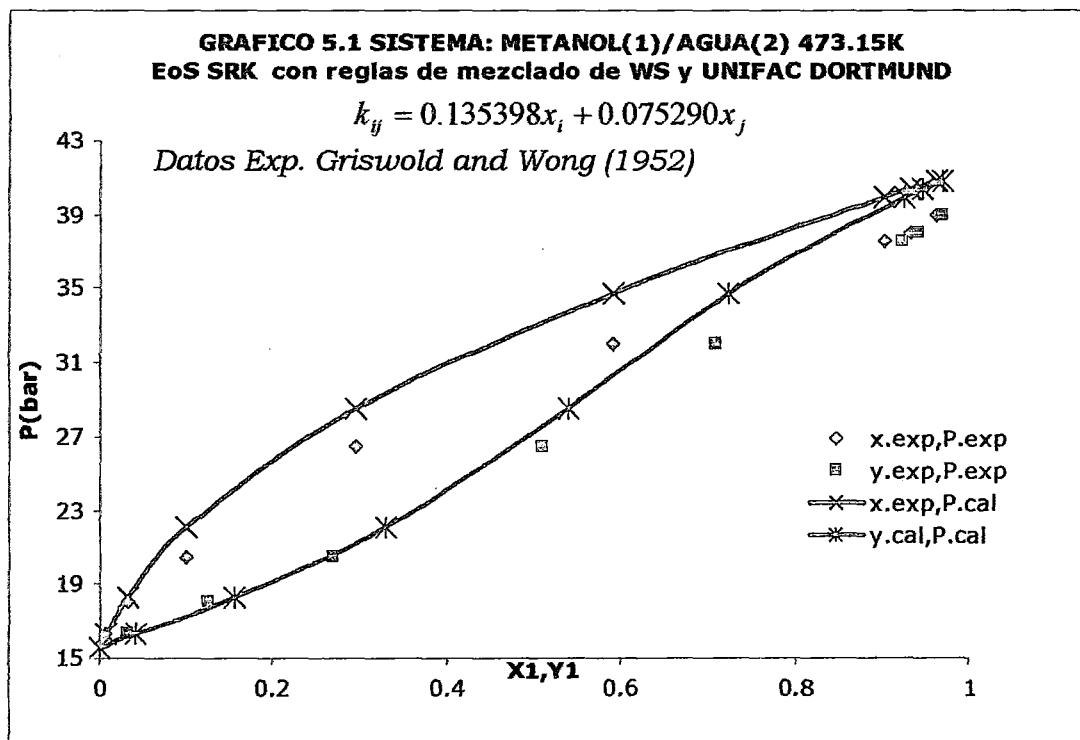


b) EoS: SRK

Análisis de datos P-x-y.

Tabla 5.1						
X1.exp	Y1.exp	P.exp (bar)	X1.BC	P.cal	Y1.cal	ΔPI
			0	15.54715	0	
0.00707	0.03182	16.3	0.00707	16.2979	0.04154	0.0021
0.03182	0.12588	18	0.03182	18.21568	0.154	0.21568
0.09901	0.26874	20.5	0.09901	22.08527	0.3282	1.58527
0.2942	0.50919	26.4	0.2942	28.55589	0.53941	2.15589
0.59123	0.70721	32	0.59123	34.73477	0.72179	2.73477
0.90382	0.92362	37.5	0.90382	39.94474	0.92558	2.44474
0.93352	0.94201	38	0.93352	40.3747	0.94785	2.3747
0.96181	0.9703	39	0.96181	40.77007	0.96964	1.77007

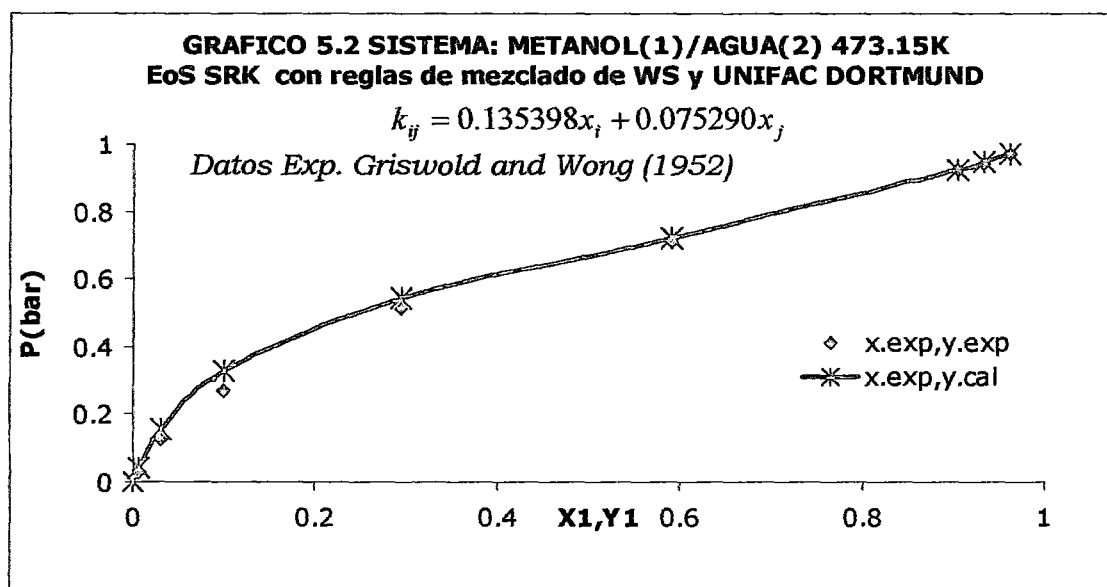
$$DAP(\Delta PI) = 0.668748$$



Análisis de datos x-y.

Tabla 5.2				
X1.exp	Y1.exp	X1.BC	Y1.cal	Δy
		0	0	
0.00707	0.03182	0.00707	0.04154	0.00972
0.03182	0.12588	0.03182	0.154	0.02812
0.09901	0.26874	0.09901	0.3282	0.05946
0.2942	0.50919	0.2942	0.53941	0.03022
0.59123	0.70721	0.59123	0.72179	0.01458
0.90382	0.92362	0.90382	0.92558	0.00196
0.93352	0.94201	0.93352	0.94785	0.00584
0.96181	0.9703	0.96181	0.96964	0.00066

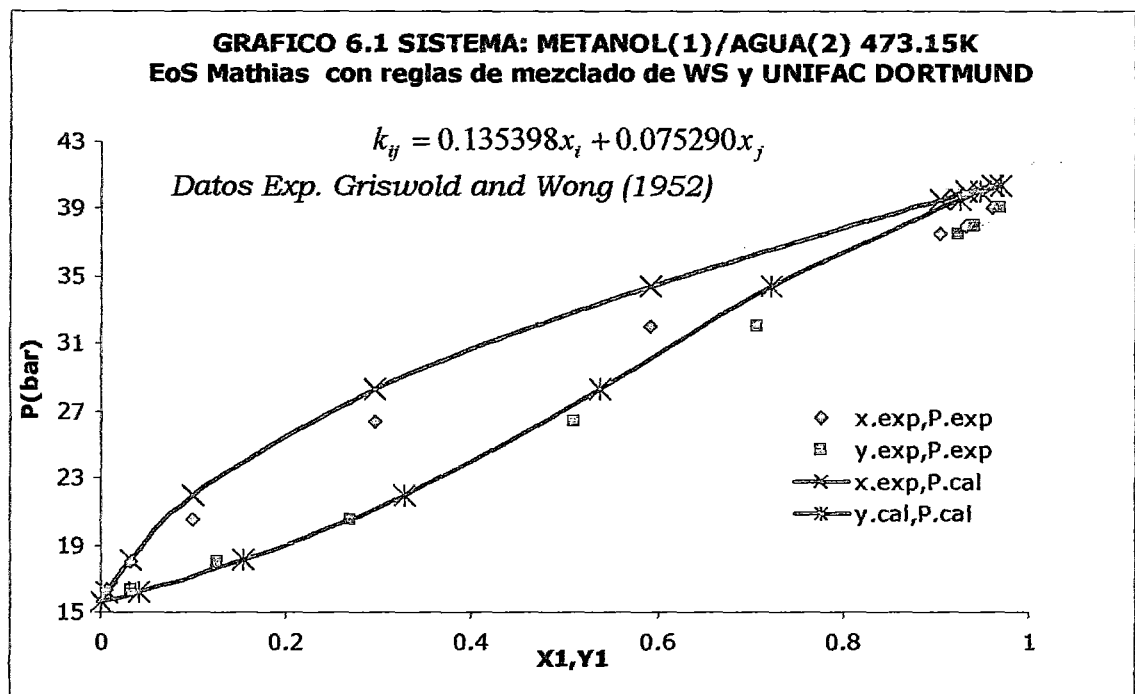
$$DAP(|\Delta y|) = 0.015335$$



c) EoS: Mathias
Análisis de datos P-x-y.

Tabla 6.1						
X1.exp	Y1.exp	P.exp (bar)	X1.BC	P.cal	Y1.cal	ΔPI
			0	15.54715	0	0.09447
0.00707	0.03182	16.3	0.00707	16.20553	0.0414	0.10338
0.03182	0.12588	18	0.03182	18.10338	0.15353	1.43157
0.09901	0.26874	20.5	0.09901	21.93157	0.32743	1.93119
0.2942	0.50919	26.4	0.2942	28.33119	0.53865	2.43749
0.59123	0.70721	32	0.59123	34.43749	0.72136	2.07316
0.90382	0.92362	37.5	0.90382	39.57316	0.92552	1.99605
0.93352	0.94201	38	0.93352	39.99605	0.94781	1.38468
0.96181	0.9703	39	0.96181	40.38468	0.96963	0.09447

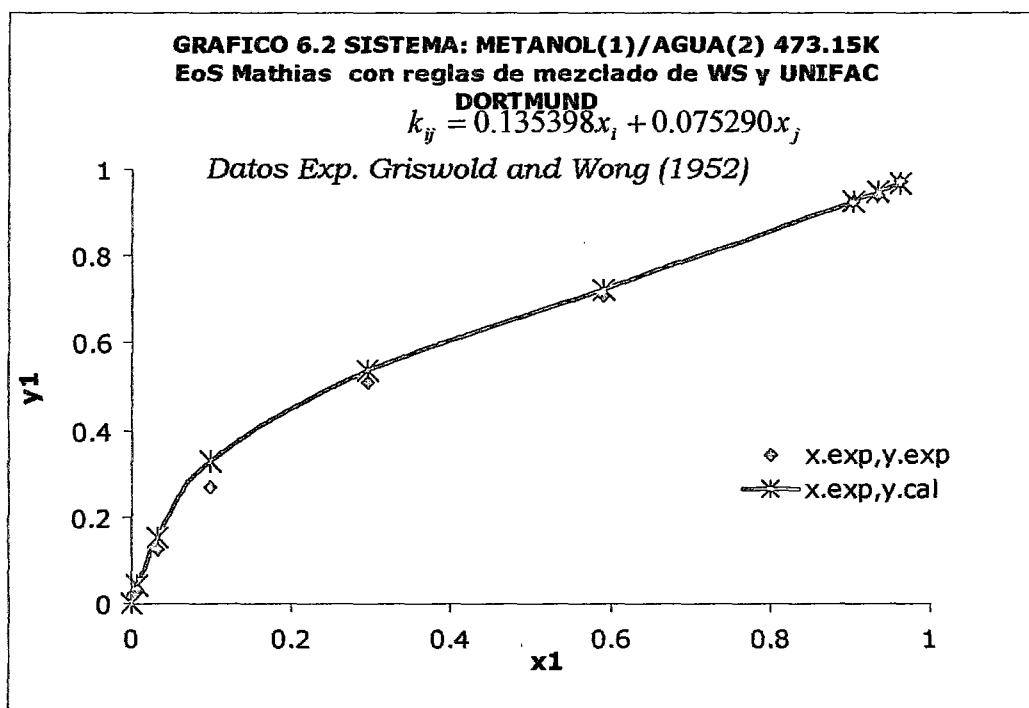
$$DAP(\Delta PI) = 0.677992$$



Análisis de datos x-y.

Tabla 6.2				
X1.exp	Y1.exp	X1.BC	Y1.cal	Δy
-	-	0	0	
0.00707	0.03182	0.00707	0.0414	0.00958
0.03182	0.12588	0.03182	0.15353	0.02765
0.09901	0.26874	0.09901	0.32743	0.05869
0.2942	0.50919	0.2942	0.53865	0.02946
0.59123	0.70721	0.59123	0.72136	0.01415
0.90382	0.92362	0.90382	0.92552	0.0019
0.93352	0.94201	0.93352	0.94781	0.0058
0.96181	0.9703	0.96181	0.96963	0.00067

$$DAP(|\Delta y|) = 0.015084$$



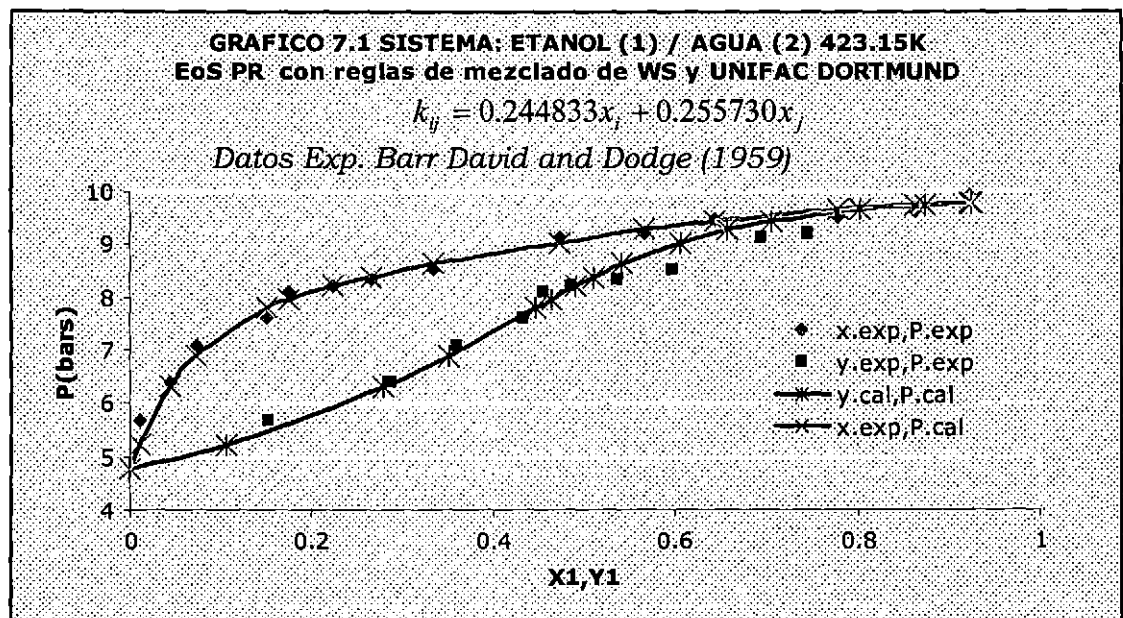
5.1.3 Sistema Etanol (1)/Agua (2) a 423.15 K.

a) EoS: PR

Análisis de datos P-x-y.

X1.exp	Y1.exp	P.exp (bar)	X1.BC	P.cal	Y1.cal	ΔPI
-	-	-	0	4.76915	0	
0.01111	0.15333	5.67420	0.01111	5.19901	0.10665	0.47519
0.04444	0.28667	6.38348	0.04444	6.30168	0.27875	0.08179
0.07333	0.36	7.09275	0.07333	6.90464	0.35273	0.18811
0.15111	0.43333	7.59938	0.15111	7.78047	0.44692	0.18110
0.17556	0.45556	8.10600	0.17556	7.9452	0.46411	0.16080
0.22444	0.48778	8.22759	0.22444	8.20276	0.49173	0.02483
0.26444	0.53778	8.33905	0.26444	8.37119	0.51083	0.03214
0.33333	0.59778	8.51130	0.33333	8.6154	0.5413	0.10410
0.47333	0.69556	9.11925	0.47333	9.028	0.60651	0.09125
0.56667	0.74667	9.22058	0.56667	9.26103	0.65746	0.04045
0.64444	0.8	9.47389	0.64444	9.4272	0.70582	0.04669
0.77778	-	9.52455	0.77778	9.64308	0.80217	0.11853
0.86333	-	9.62588	0.86333	9.73231	0.87299	0.10643
0.92222	-	9.92985	0.92222	9.77147	0.9257	0.15838
-	-	-	1	9.18684	1	

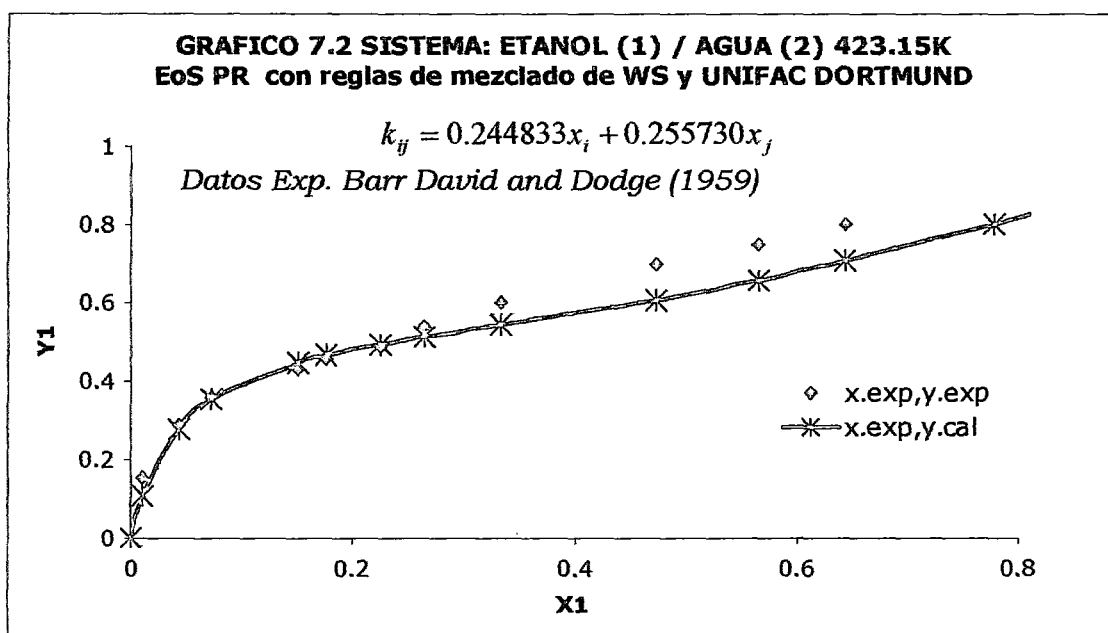
DAP(ΔPI) = 0.073888



Análisis de datos x-y.

Tabla 7.2				
X1.exp	Y1.exp	X1.BC	Y1.cal	Δy1
		0	0	
0.01111	0.15333	0.01111	0.10665	0.04668
0.04444	0.28667	0.04444	0.27875	0.00792
0.07333	0.36	0.07333	0.35273	0.00727
0.15111	0.43333	0.15111	0.44692	0.01359
0.17556	0.45556	0.17556	0.46411	0.00855
0.22444	0.48778	0.22444	0.49173	0.00395
0.26444	0.53778	0.26444	0.51083	0.02695
0.33333	0.59778	0.33333	0.5413	0.05648
0.47333	0.69556	0.47333	0.60651	0.08905
0.56667	0.74667	0.56667	0.65746	0.08921
0.64444	0.8	0.64444	0.70582	0.09418
0.77778	-	0.77778	0.80217	-
0.86333	-	0.86333	0.87299	-
0.92222	-	0.92222	0.9257	-
-	-	1	1	-

$$DAP(|\Delta y1|) = 0.03161074$$

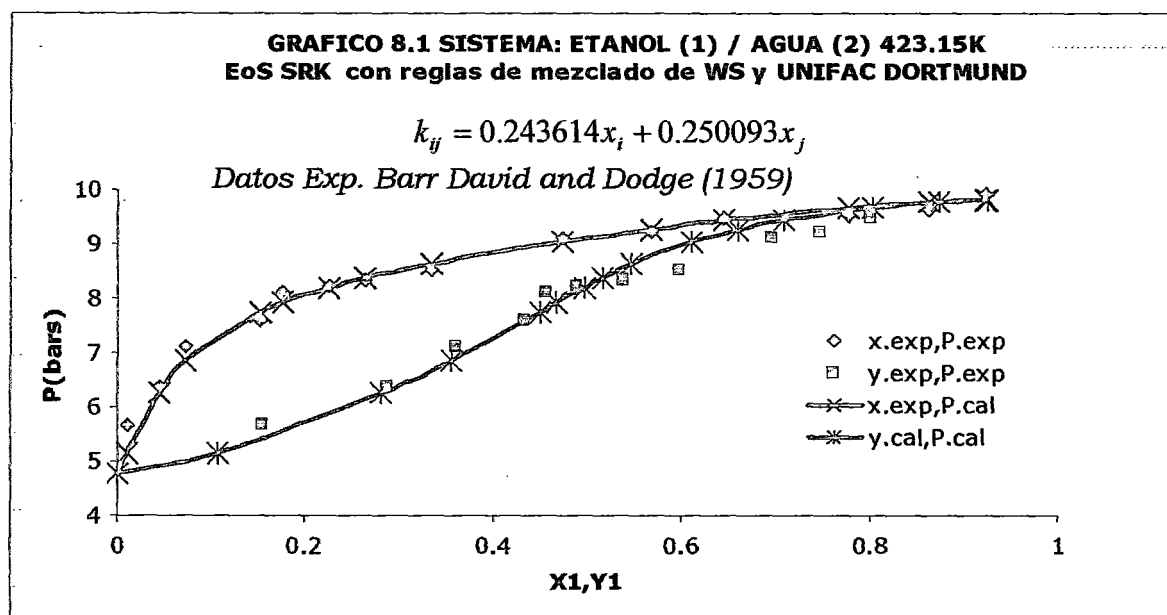


b) EoS: SRK

Análisis de datos P-x-y.

Tabla 8.1						
X1.exp	Y1.exp	P.exp (bar)	X1.BC	P.cal	Y1.cal	ΔPI
			0	4.769145	0	
0.01111	0.15333	5.67420	0.01111	5.15614	0.10737	0.51806
0.04444	0.28667	6.38348	0.04444	6.26026	0.2806	0.12322
0.07333	0.36	7.09275	0.07333	6.86715	0.35518	0.22560
0.15111	0.43333	7.59938	0.15111	7.75635	0.45042	0.15698
0.17556	0.45556	8.10600	0.17556	7.92505	0.46784	0.18095
0.22444	0.48778	8.22759	0.22444	8.18947	0.4958	0.03812
0.26444	0.53778	8.33905	0.26444	8.36268	0.51508	0.02363
0.33333	0.59778	8.51130	0.33333	8.61368	0.54562	0.10238
0.47333	0.69556	9.11925	0.47333	9.03741	0.6103	0.08184
0.56667	0.74667	9.22058	0.56667	9.27757	0.66052	0.05700
0.64444	0.8	9.47389	0.64444	9.44977	0.70816	0.02412
0.77778	-	9.52455	0.77778	9.67533	0.80326	0.15078
0.86333	-	9.62588	0.86333	9.76931	0.87345	0.14344
0.92222	-	9.92985	0.92222	9.81064	0.92585	0.11921
-	-	-	1	9.186835	1	

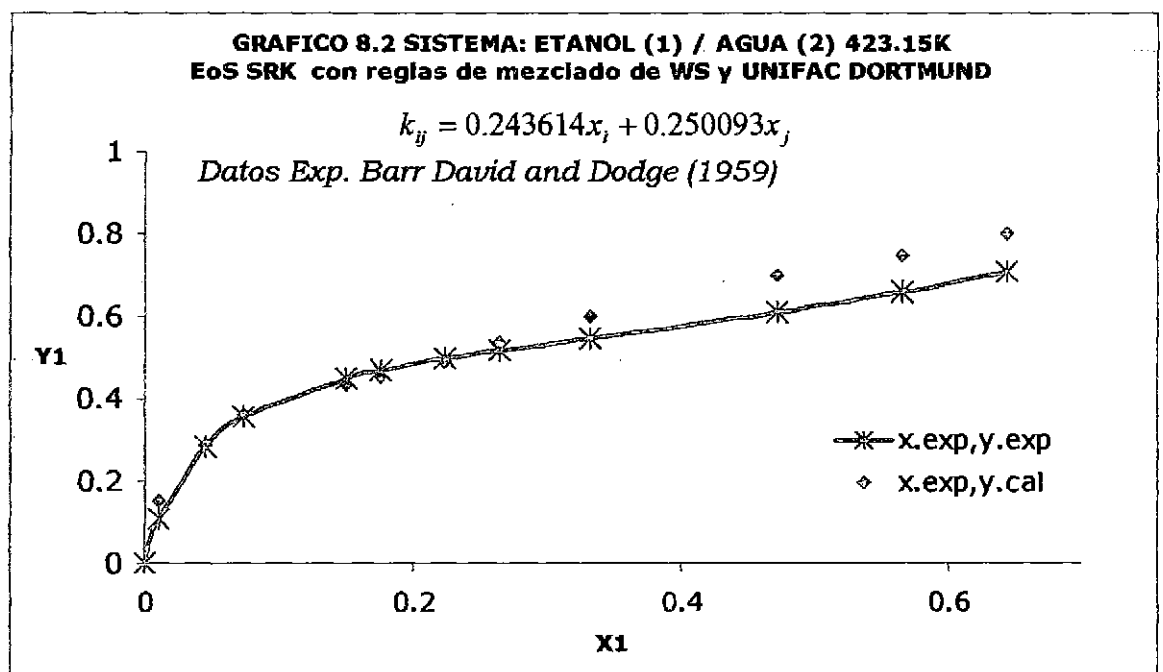
$$DAP(\Delta PI) = 0.07744224$$



Análisis de datos x-y.

Tabla 8.2				
X1.exp	Y1.exp	X1.BC	Y1.cal	\Delta y
		0	0	
0.01111	0.15333	0.01111	0.10737	0.04596
0.04444	0.28667	0.04444	0.2806	0.00607
0.07333	0.36	0.07333	0.35518	0.00482
0.15111	0.43333	0.15111	0.45042	0.01709
0.17556	0.45556	0.17556	0.46784	0.01228
0.22444	0.48778	0.22444	0.4958	0.00802
0.26444	0.53778	0.26444	0.51508	0.0227
0.33333	0.59778	0.33333	0.54562	0.05216
0.47333	0.69556	0.47333	0.6103	0.08526
0.56667	0.74667	0.56667	0.66052	0.08615
0.64444	0.8	0.64444	0.70816	0.09184
0.77778	-	0.77778	0.80326	-
0.86333	-	0.86333	0.87345	-
0.92222	-	0.92222	0.92585	-
-	-	1	1	-

$$DAP(|\Delta y|) = 0.02997223$$



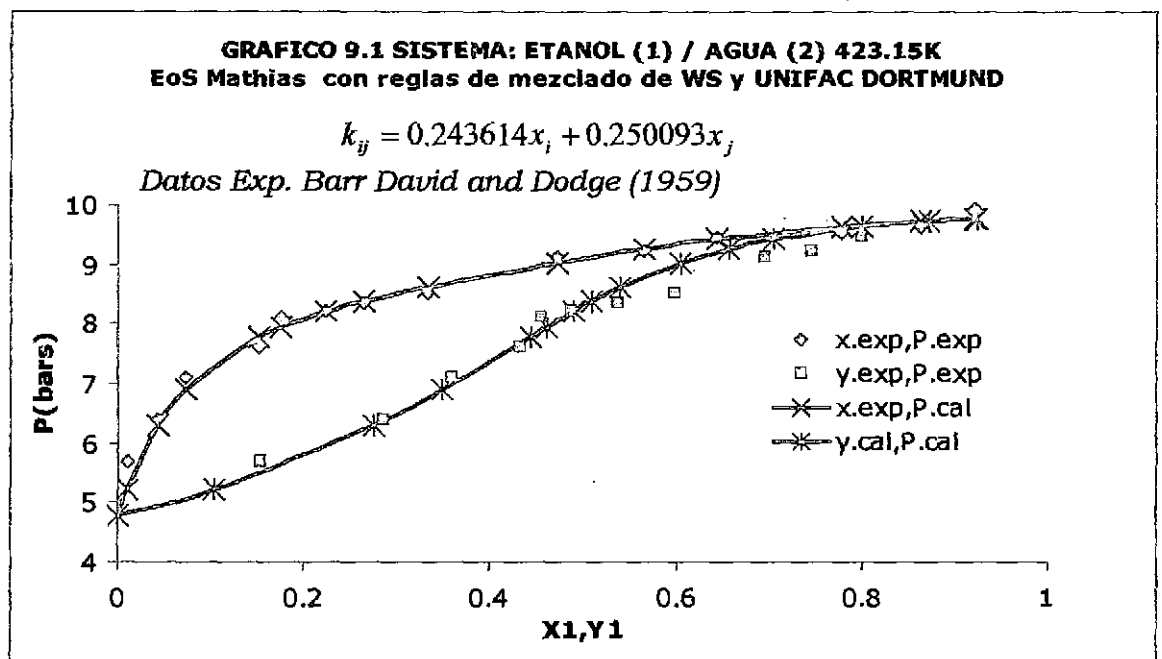
c) EoS: Mathias

Análisis de datos P-x-y.

Tabla 9.1

X1.exp	Y1.exp	P.exp (bar)	X1.BC	P.cal	Y1.cal	ΔPI
			0	4.769145	0	
0.01111	0.15333	5.67420	0.01111	5.21405	0.10491	0.46015
0.04444	0.28667	6.38348	0.04444	6.30236	0.27544	0.08111
0.07333	0.36	7.09275	0.07333	6.90051	0.34938	0.19224
0.15111	0.43333	7.59938	0.15111	7.77702	0.44434	0.17765
0.17556	0.45556	8.10600	0.17556	7.94338	0.46179	0.16262
0.22444	0.48778	8.22759	0.22444	8.20413	0.48988	0.02346
0.26444	0.53778	8.33905	0.26444	8.37485	0.50928	0.03580
0.33333	0.59778	8.51130	0.33333	8.6218	0.54009	0.11050
0.47333	0.69556	9.11925	0.47333	9.03578	0.60544	0.08347
0.56667	0.74667	9.22058	0.56667	9.26736	0.65621	0.04678
0.64444	0.8	9.47389	0.64444	9.43099	0.7044	0.04290
0.77778	-	9.52455	0.77778	9.63913	0.80064	0.11458
0.86333	-	9.62588	0.86333	9.72048	0.87171	0.09460
0.92222	-	9.92985	0.92222	9.7526	0.92481	0.17725
-	-	-	1	9.186835	1	-

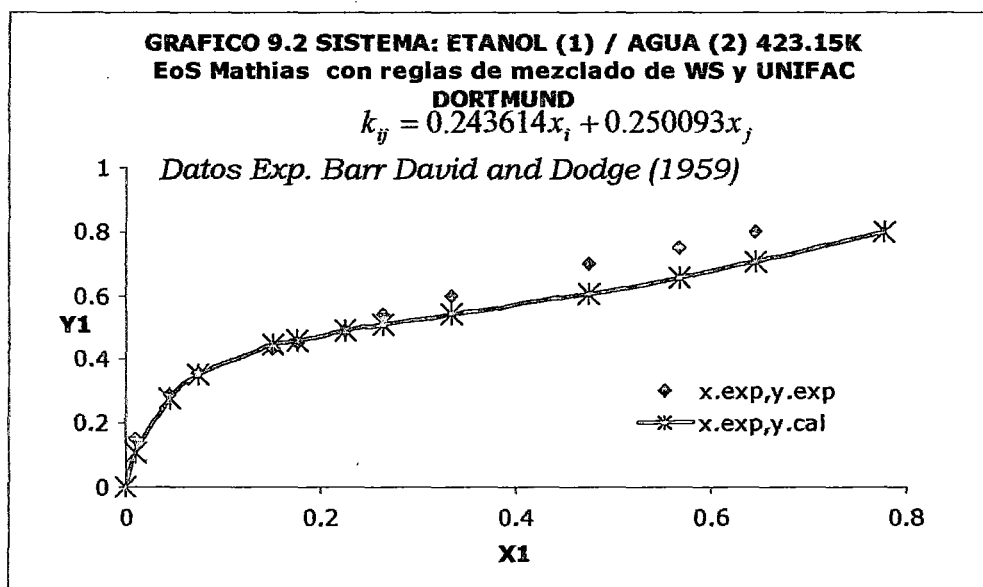
$$DAP(\Delta PI) = 0.07513337$$



Análisis de datos x-y.

X1.exp	Y1.exp	X1.BC	Y1.cal	Δy
		0	0	
0.01111	0.15333	0.01111	0.10491	0.04842
0.04444	0.28667	0.04444	0.27544	0.01123
0.07333	0.36	0.07333	0.34938	0.01062
0.15111	0.43333	0.15111	0.44434	0.01101
0.17556	0.45556	0.17556	0.46179	0.00623
0.22444	0.48778	0.22444	0.48988	0.0021
0.26444	0.53778	0.26444	0.50928	0.0285
0.33333	0.59778	0.33333	0.54009	0.05769
0.47333	0.69556	0.47333	0.60544	0.09012
0.56667	0.74667	0.56667	0.65621	0.09046
0.64444	0.8	0.64444	0.7044	0.0956
0.77778	-	0.77778	0.80064	-
0.86333	-	0.86333	0.87171	-
0.92222	-	0.92222	0.92481	-
-	-	1	1	-

$$DAP(|\Delta y|) = 0.03215355$$



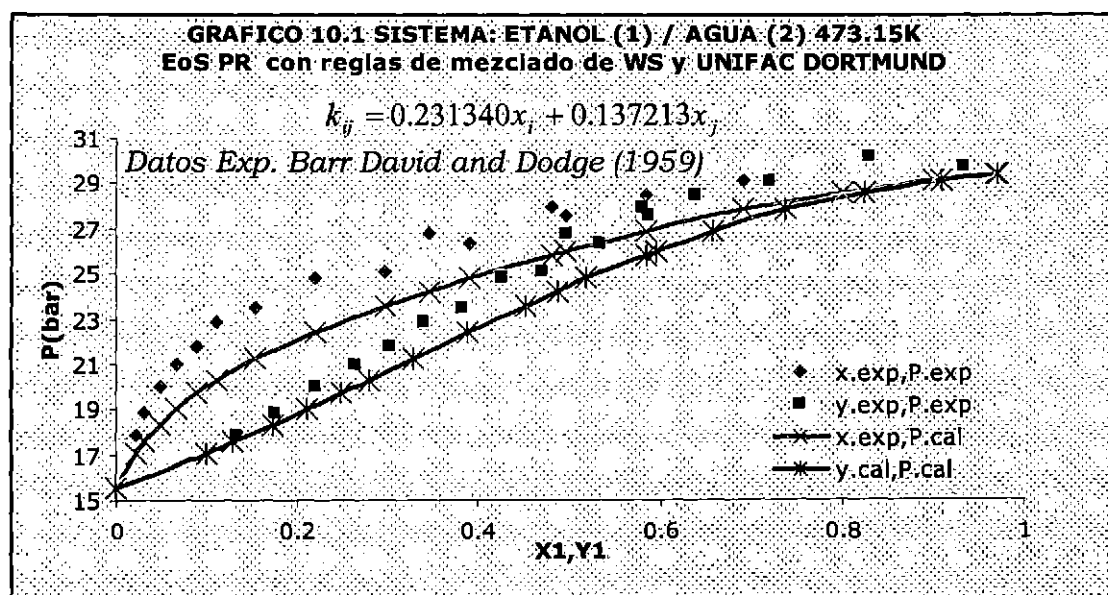
5.1.4 Sistema Etanol (1)/Agua (2) a 473.15 K.

a) EoS: PR

Análisis de datos P-x-y.

Tabla 10.1						
X1.exp	Y1.exp	P.exp (bar)	X1.BC	P.cal	Y1.cal	ΔPI
			0	15.547147	0	
0.022059	0.133824	17.81818	0.022059	17.055966	0.099502	0.73927
0.030882	0.175	18.87273	0.030882	17.523624	0.128267	1.319983
0.047794	0.220588	20.00000	0.047794	18.284694	0.172939	1.675122
0.066176	0.264706	20.94546	0.066176	18.965098	0.211076	1.932449
0.088235	0.301471	21.78182	0.088235	19.644693	0.24788	2.082934
0.110294	0.338235	22.90909	0.110294	20.223103	0.278442	2.625916
0.152941	0.382353	23.45455	0.152941	21.160509	0.32719	2.228892
0.219118	0.425	24.87273	0.219118	22.349100	0.388813	2.456176
0.297794	0.469118	25.09091	0.297794	23.538348	0.451972	1.486675
0.345588	0.497059	26.80000	0.345588	24.185930	0.487723	2.550344
0.389706	0.535294	26.32727	0.389706	24.745109	0.519777	1.520946
0.480882	0.580882	28.00000	0.480882	25.801223	0.584769	2.146383
0.497059	0.588235	27.56364	0.497059	25.975764	0.59625	1.536514
0.585294	0.638235	28.50909	0.585294	26.863080	0.659445	1.600796
0.692647	0.720588	29.16364	0.692647	27.796412	0.739247	1.333974
-	0.829412	30.18182	0.8	28.560844	0.824105	1.597292
-	0.933824	29.74546	0.9	29.110393	0.909084	0.626329
-	-	-	0.97	29.396522	0.972086	-

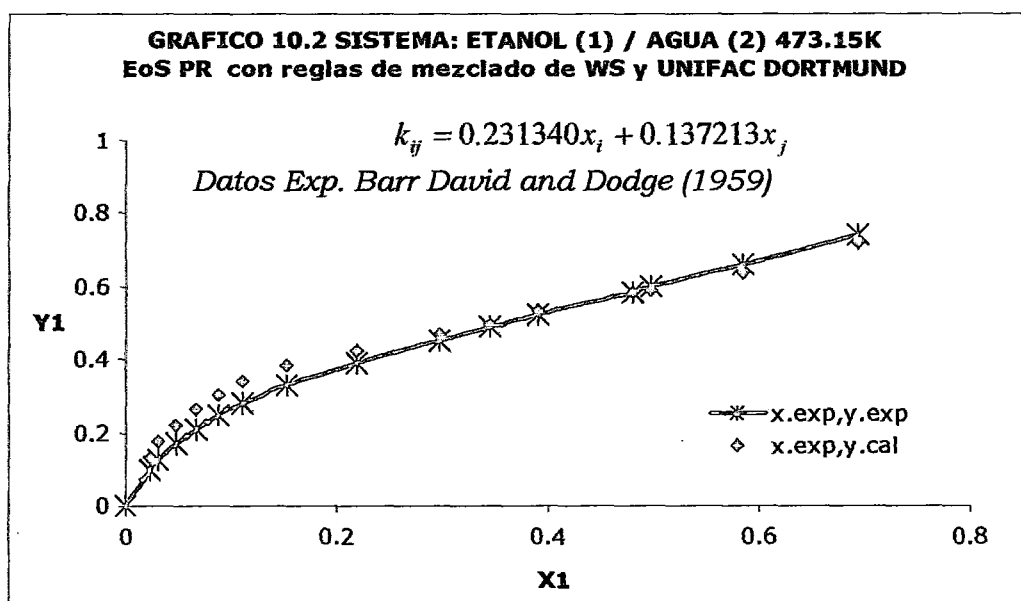
$$DAP(\Delta PI) = 0.4579421$$



Análisis de datos x-y.

Tabla 10.2				
X1.exp	Y1.exp	X1.BC	Y1.cal	Δy
		0	0	
0.022059	0.133824	0.022059	0.099502	0.034322
0.030882	0.175	0.030882	0.128267	0.046733
0.047794	0.220588	0.047794	0.172939	0.047649
0.066176	0.264706	0.066176	0.211076	0.05363
0.088235	0.301471	0.088235	0.24788	0.053591
0.110294	0.338235	0.110294	0.278442	0.059793
0.152941	0.382353	0.152941	0.32719	0.055163
0.219118	0.425	0.219118	0.388813	0.036187
0.297794	0.469118	0.297794	0.451972	0.017146
0.345588	0.497059	0.345588	0.487723	0.009336
0.389706	0.535294	0.389706	0.519777	0.015517
0.480882	0.580882	0.480882	0.584769	0.003887
0.497059	0.588235	0.497059	0.59625	0.008015
0.585294	0.638235	0.585294	0.659445	0.02121
0.692647	0.720588	0.692647	0.739247	0.018659
-	0.829412	0.8	0.824105	0.005307
-	0.933824	0.9	0.909084	0.02474
-	-	0.97	0.972086	-

$$DAP(|\Delta y|) = 0.01725312$$

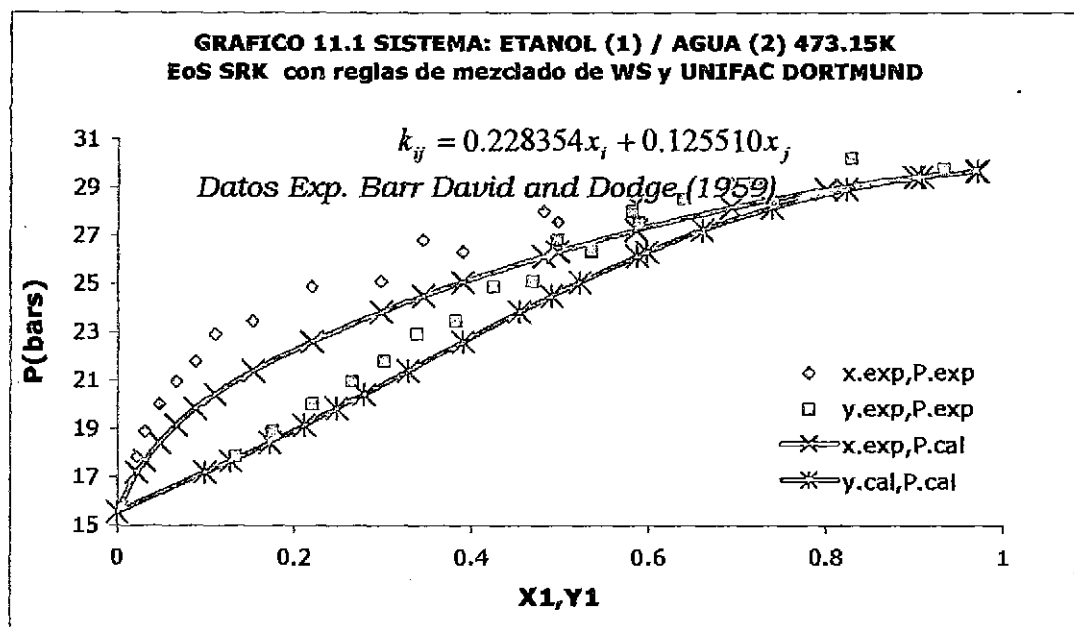


b) EoS: SRK

Análisis de datos P-x-y.

Tabla 11.1						
X1.exp	Y1.exp	P.exp (bar)	X1.BC	P.cal	Y1.cal	ΔPI
-	-	-	0	15.54715	0	-
0.022059	0.133824	17.81818	0.022059	17.17967	0.09892	0.638512
0.030882	0.175	18.87273	0.030882	17.65458	0.12763	1.218147
0.047794	0.220588	20.00000	0.047794	18.42908	0.17235	1.57092
0.066176	0.264706	20.94546	0.066176	19.12329	0.21065	1.822165
0.088235	0.301471	21.78182	0.088235	19.81867	0.24771	1.963148
0.110294	0.338235	22.90909	0.110294	20.41157	0.27859	2.497521
0.152941	0.382353	23.45455	0.152941	21.37488	0.32792	2.079665
0.219118	0.425	24.87273	0.219118	22.5985	0.39028	2.274227
0.297794	0.469118	25.09091	0.297794	23.82271	0.45396	1.268199
0.345588	0.497059	26.80000	0.345588	24.48842	0.48982	2.31158
0.389706	0.535294	26.32727	0.389706	25.06236	0.52185	1.264913
0.480882	0.580882	28.00000	0.480882	26.14312	0.5864	1.85688
0.497059	0.588235	27.56364	0.497059	26.3212	0.59778	1.242436
0.585294	0.638235	28.50909	0.585294	27.22322	0.66024	1.285871
0.692647	0.720588	29.16364	0.692647	28.16096	0.73901	1.002676
-	0.829412	30.18182	0.8	28.91114	0.82318	1.270678
-	0.933824	29.74546	0.9	29.42331	0.90808	0.322145
-	-	-	0.97	29.66692	0.97168	-

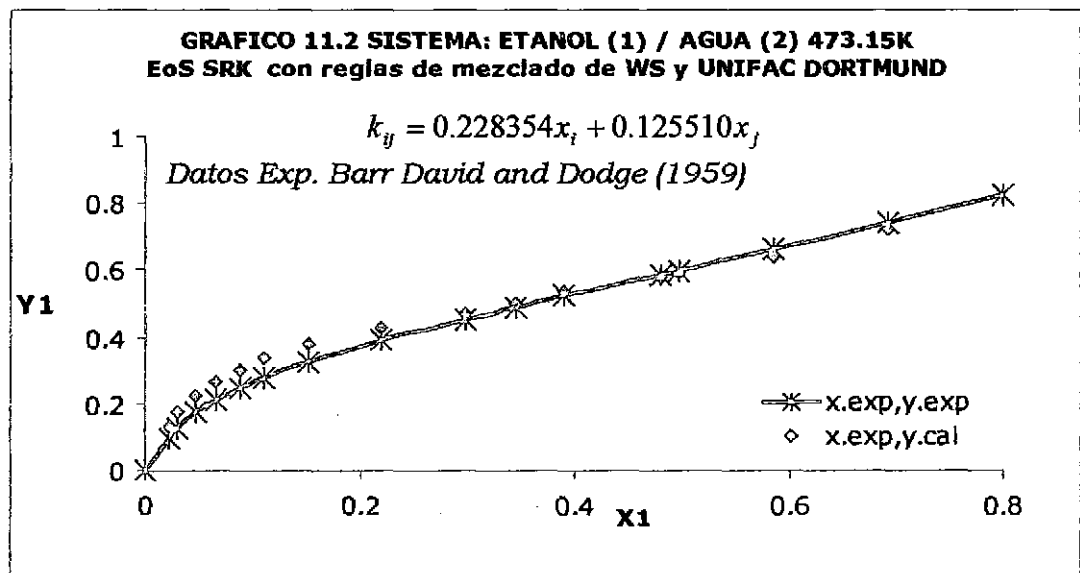
$$DAP(\Delta PI) = 0.49326185$$



Análisis de datos x-y.

Tabla 11.2				
X1.exp	Y1.exp	X1.BC	Y1.cal	\Delta y
-	-	0	0	-
0.022059	0.133824	0.022059	0.09892	0.034904
0.030882	0.175	0.030882	0.12763	0.04737
0.047794	0.220588	0.047794	0.17235	0.048238
0.066176	0.264706	0.066176	0.21065	0.054056
0.088235	0.301471	0.088235	0.24771	0.053761
0.110294	0.338235	0.110294	0.27859	0.059645
0.152941	0.382353	0.152941	0.32792	0.054433
0.219118	0.425	0.219118	0.39028	0.03472
0.297794	0.469118	0.297794	0.45396	0.015158
0.345588	0.497059	0.345588	0.48982	0.007239
0.389706	0.535294	0.389706	0.52185	0.013444
0.480882	0.580882	0.480882	0.5864	0.005518
0.497059	0.588235	0.497059	0.59778	0.009545
0.585294	0.638235	0.585294	0.66024	0.022005
0.692647	0.720588	0.692647	0.73901	0.018422
-	0.829412	0.8	0.82318	0.006232
-	0.933824	0.9	0.90808	0.025744
-	-	0.97	0.97168	-

$$DAP(|\Delta y|) = 0.01728503$$

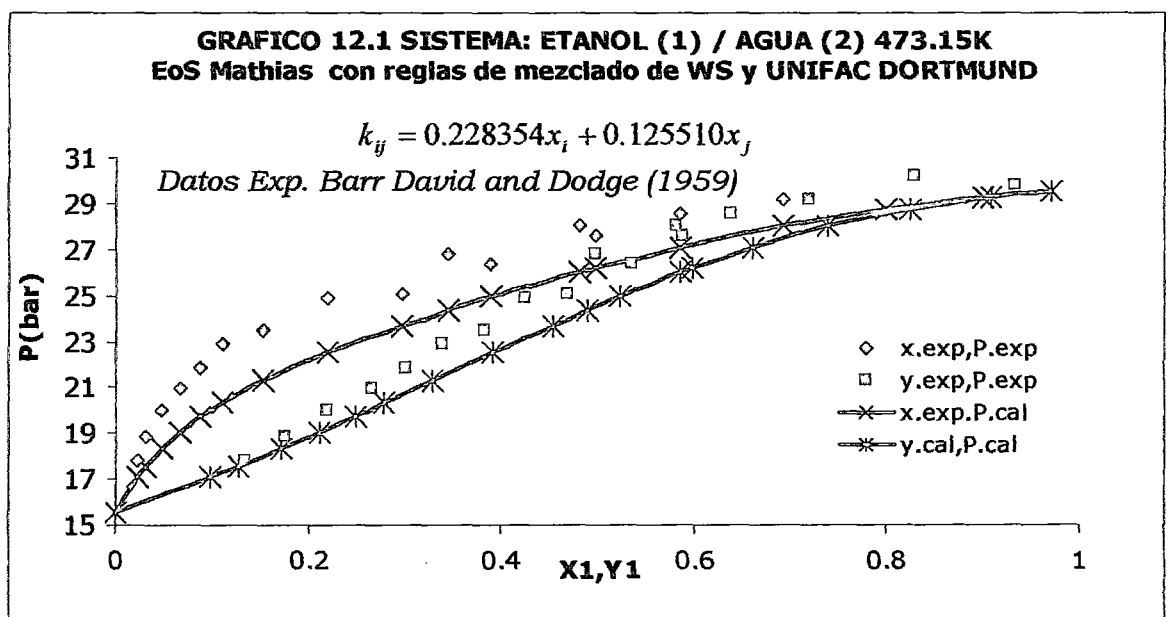


c) EoS: SRK

Análisis de datos P-x-y.

Tabla 12.1						
X1.exp	Y1.exp	P.exp (bar)	X1.BC	P.cal	Y1.cal	ΔPI
-	-	-	0	15.547147	0	-
0.022059	0.133824	17.81818	0.022059	17.08701	0.09903	0.731172
0.030882	0.175	18.87273	0.030882	17.55977	0.12776	1.312957
0.047794	0.220588	20.00000	0.047794	18.33065	0.17251	1.66935
0.066176	0.264706	20.94546	0.066176	19.02158	0.21083	1.923875
0.088235	0.301471	21.78182	0.088235	19.71343	0.24791	2.068388
0.110294	0.338235	22.90909	0.110294	20.3036	0.27879	2.605491
0.152941	0.382353	23.45455	0.152941	21.26218	0.32813	2.192365
0.219118	0.425	24.87273	0.219118	22.4798	0.39049	2.392927
0.297794	0.469118	25.09091	0.297794	23.69808	0.45416	1.392829
0.345588	0.497059	26.80000	0.345588	24.36061	0.49002	2.43939
0.389706	0.535294	26.32727	0.389706	24.93185	0.52205	1.395423
0.480882	0.580882	28.00000	0.480882	26.00763	0.58659	1.99237
0.497059	0.588235	27.56364	0.497059	26.18491	0.59797	1.378726
0.585294	0.638235	28.50909	0.585294	27.08271	0.66042	1.426381
0.692647	0.720588	29.16364	0.692647	28.01696	0.73916	1.146676
-	0.829412	30.18182	0.8	28.76426	0.82329	1.417558
-	0.933824	29.74546	0.9	29.27569	0.90814	0.469765
-	-	-	0.97	29.51931	0.9717	-

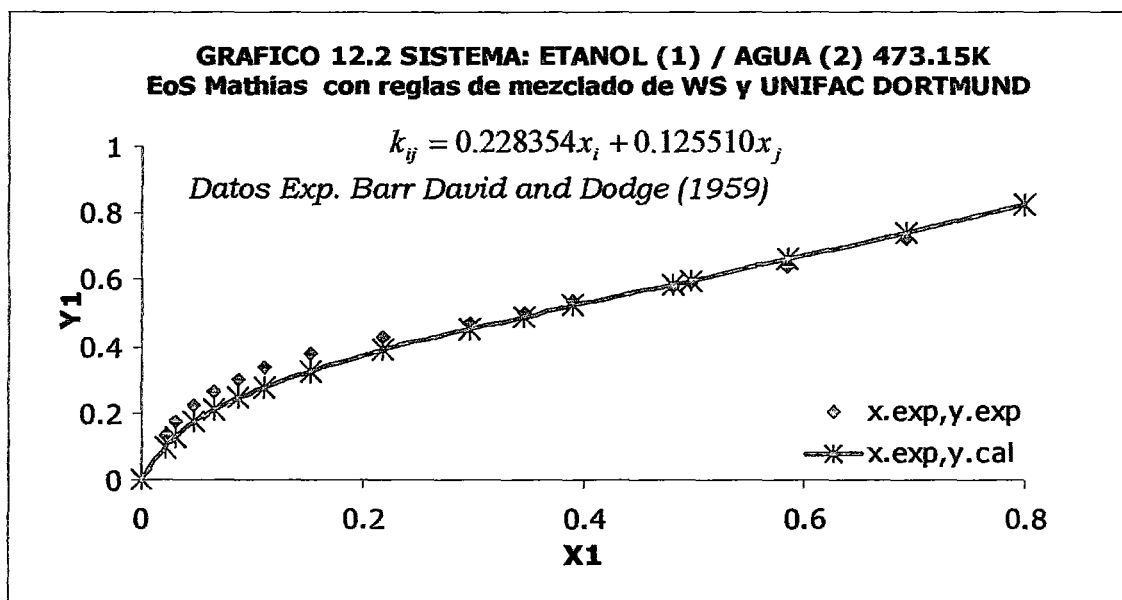
DAP(ΔPI)=0.48571286



Análisis de datos x-y.

Tabla 12.2				
X1.exp	Y1.exp	X1.BC	Y1.cal	Δy
-	-	0	0	-
0.022059	0.133824	0.022059	0.09903	0.034794
0.030882	0.175	0.030882	0.12776	0.04724
0.047794	0.220588	0.047794	0.17251	0.048078
0.066176	0.264706	0.066176	0.21083	0.053876
0.088235	0.301471	0.088235	0.24791	0.053561
0.110294	0.338235	0.110294	0.27879	0.059445
0.152941	0.382353	0.152941	0.32813	0.054223
0.219118	0.425	0.219118	0.39049	0.03451
0.297794	0.469118	0.297794	0.45416	0.014958
0.345588	0.497059	0.345588	0.49002	0.007039
0.389706	0.535294	0.389706	0.52205	0.013244
0.480882	0.580882	0.480882	0.58659	0.005708
0.497059	0.588235	0.497059	0.59797	0.009735
0.585294	0.638235	0.585294	0.66042	0.022185
0.692647	0.720588	0.692647	0.73916	0.018572
-	0.829412	0.8	0.82329	0.006122
-	0.933824	0.9	0.90814	0.025684
-	-	0.97	0.9717	-

$$\text{DAP}(|\Delta y|) = 0.017201156$$



5.1.5 Sistema Acetato de Metilo(1)/Acetaldehido(2) a 323.15K

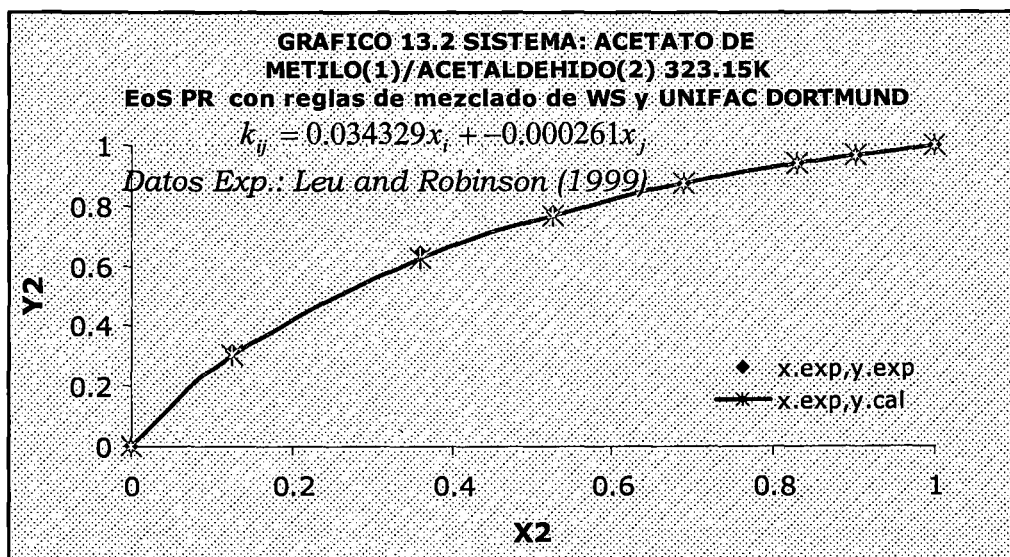
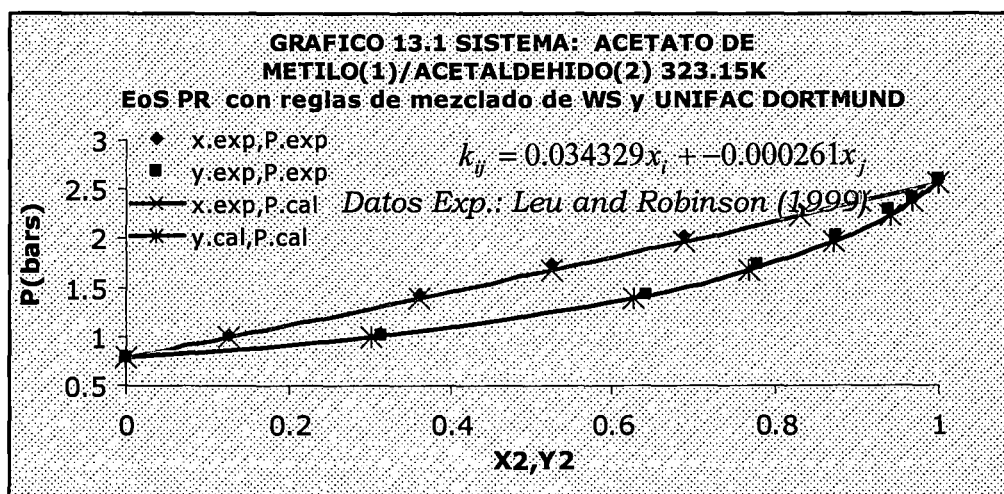
a) EoS: PR

Análisis de datos P-x-y.

X2.exp	Y2.exp	P.exp (bar)	P.cal (bar)	Y2.cal	ΔPI	Δy1
0	0	0.78	0.7908	0	0.0108	-
0.1257	0.3148	1.01	0.9977	0.3011	0.0123	0.0137
0.3606	0.642	1.43	1.3841	0.6253	0.0459	0.0167
0.5258	0.7783	1.73	1.6697	0.7682	0.0603	0.0101
0.6893	0.8749	2.03	1.9691	0.8719	0.0609	0.003
0.8297	0.9387	2.29	2.2386	0.9394	0.0514	0.0007
0.9023	0.9666	2.43	2.3807	0.9679	0.0493	0.0013
1	1	2.61	2.5715	1	0.0385	-

$$DAP(\Delta PI) = 0.015481$$

$$DAP(\Delta y1) = 0.005859$$



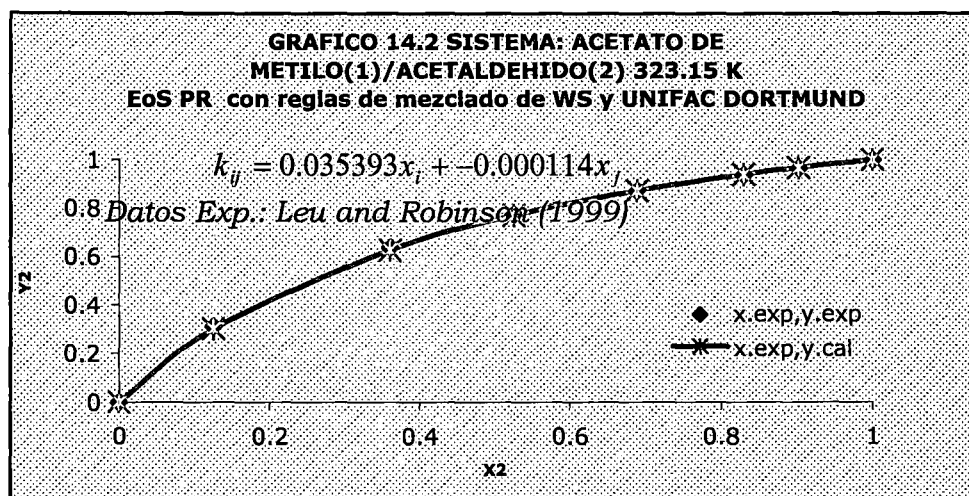
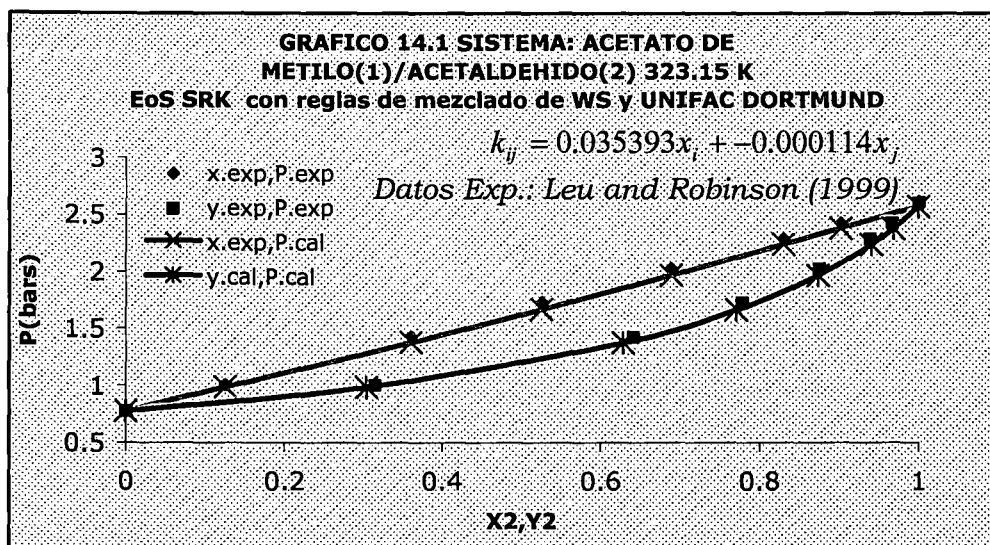
b) EoS: SRK

Análisis de datos P-x-y.

Tabla 14						
X2.exp	Y2.exp	P.exp (bar)	P.cal (bar)	Y2.cal	ΔPI	Δy_l
0	0	0.78	0.781	0	0.001	0
0.1257	0.3148	1.01	0.9896	0.3042	0.0204	0.0106
0.3606	0.642	1.43	1.3796	0.6289	0.0504	0.0131
0.5258	0.7783	1.73	1.6679	0.771	0.0621	0.0073
0.6893	0.8749	2.03	1.97	0.8736	0.06	0.0013
0.8297	0.9387	2.29	2.2416	0.9403	0.0484	0.0016
0.9023	0.9666	2.43	2.3847	0.9683	0.0453	0.0017
1	1	2.61	2.5767	1	0.0333	0

$$DAP(\Delta PI) = 0.016409$$

$$DAP(\Delta y_l) = 0.0044$$



5.1.6 Sistema Acetato de Metilo(1)/Acetaldehido(2) a 373.15K

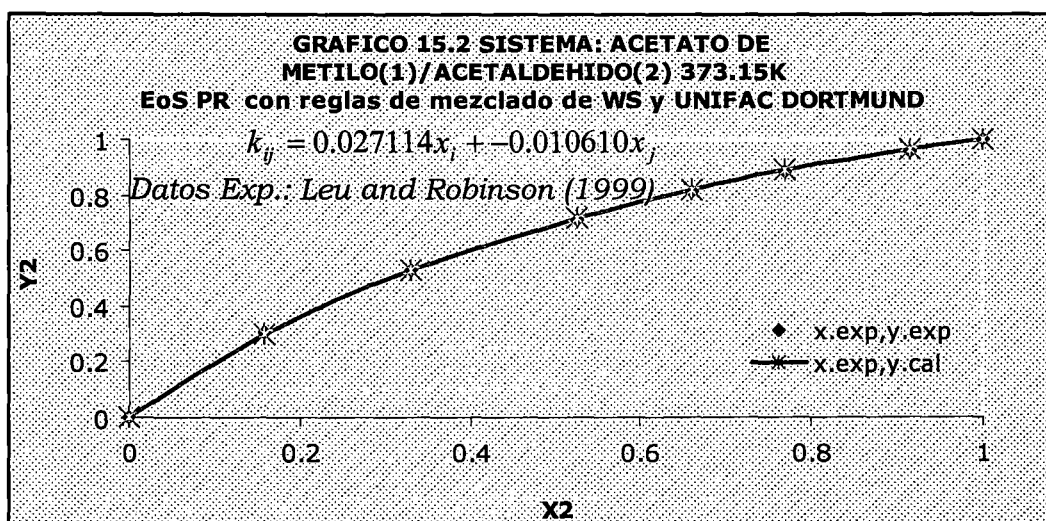
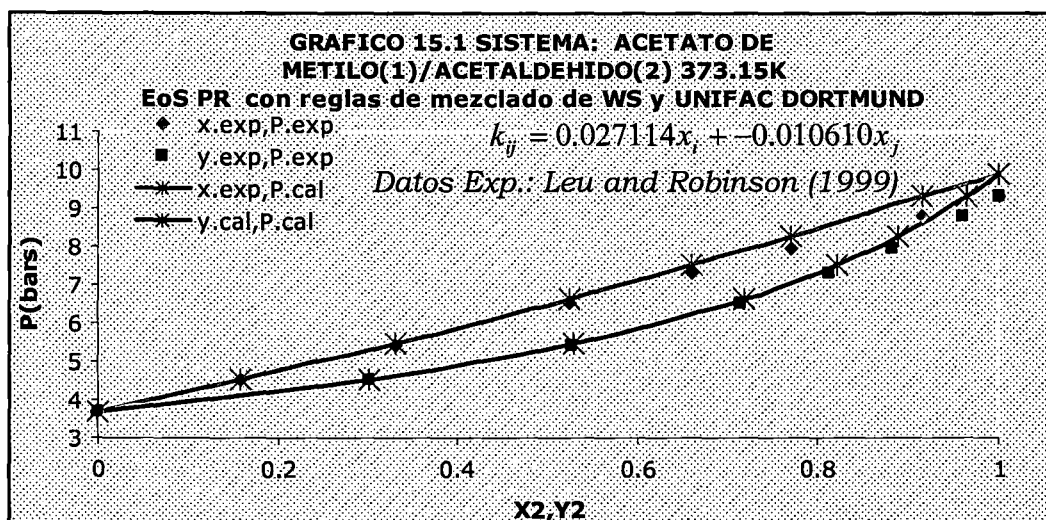
a) EoS: PR

Análisis de datos P-x-y.

Tabla 15						
X2.exp	Y2.exp	P.exp (bar)	P.cal (bar)	Y2.cal	Δ PI	Δ yl
0	0	3.68	3.6897	0	0.0097	0
0.1591	0.3018	4.52	4.5327	0.3007	0.0127	0.0011
0.3298	0.5276	5.44	5.4803	0.5284	0.0403	0.0008
0.5254	0.7136	6.53	6.6514	0.7187	0.1214	0.0051
0.6605	0.8132	7.3	7.5239	0.8204	0.2239	0.0072
0.7692	0.8813	7.93	8.2641	0.8886	0.3341	0.0073
0.9156	0.9601	8.79	9.3058	0.9641	0.5158	0.004
1	1	9.3	9.9199	1	0.6199	0

DAP(Δ PI) = 0.191406

DAP(Δ yl) = 0.002712



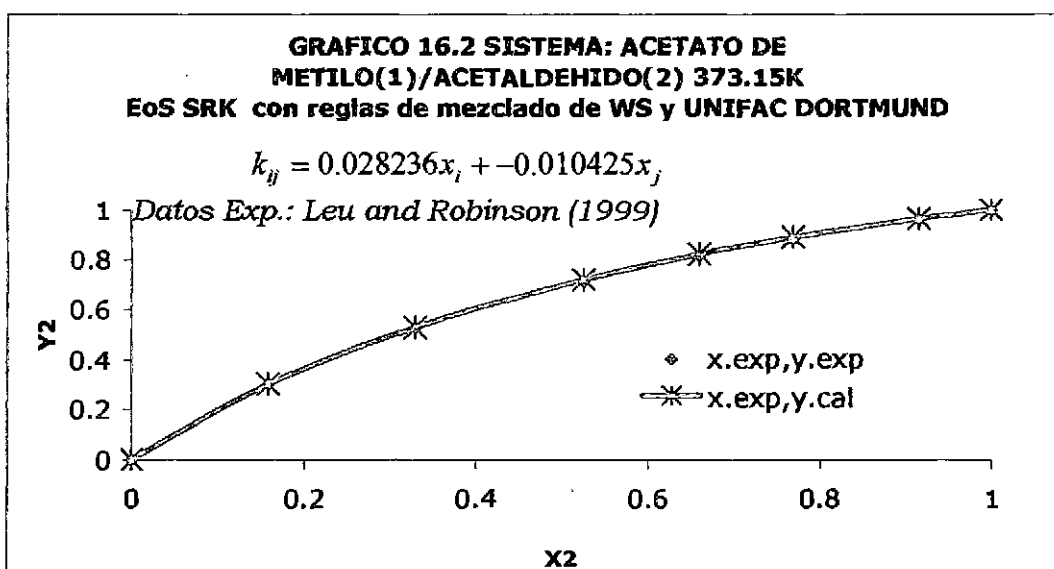
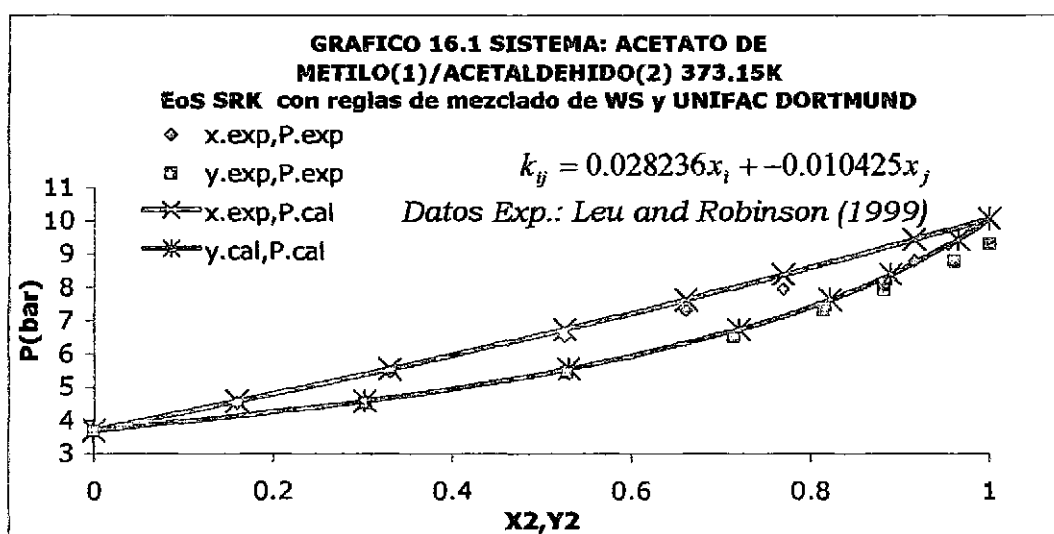
b) EoS: SRK

Análisis de datos P-x-y.

Tabla 16						
X2.exp	Y2.exp	P.exp (bar)	P.cal (bar)	Y2.cal	\Delta P	\Delta y
0	0	3.68	3.6897	0	0.0097	0
0.1591	0.3018	4.52	4.5754	0.3019	0.0554	0.0001
0.3298	0.5276	5.44	5.5397	0.53	0.0997	0.0024
0.5254	0.7136	6.53	6.7319	0.7201	0.2019	0.0065
0.6605	0.8132	7.3	7.6195	0.8214	0.3195	0.0082
0.7692	0.8813	7.93	8.3716	0.8893	0.4416	0.008
0.9156	0.9601	8.79	9.4285	0.9643	0.6385	0.0042
1	1	9.3	10.0506	1	0.7506	0

$$DAP(|\Delta P|) = 0.222938$$

$$DAP(|\Delta y|) = 0.00305$$



5.1.7 Sistema Eter Metil t-Butilico(1)/Isobutileno(2) 323.15K

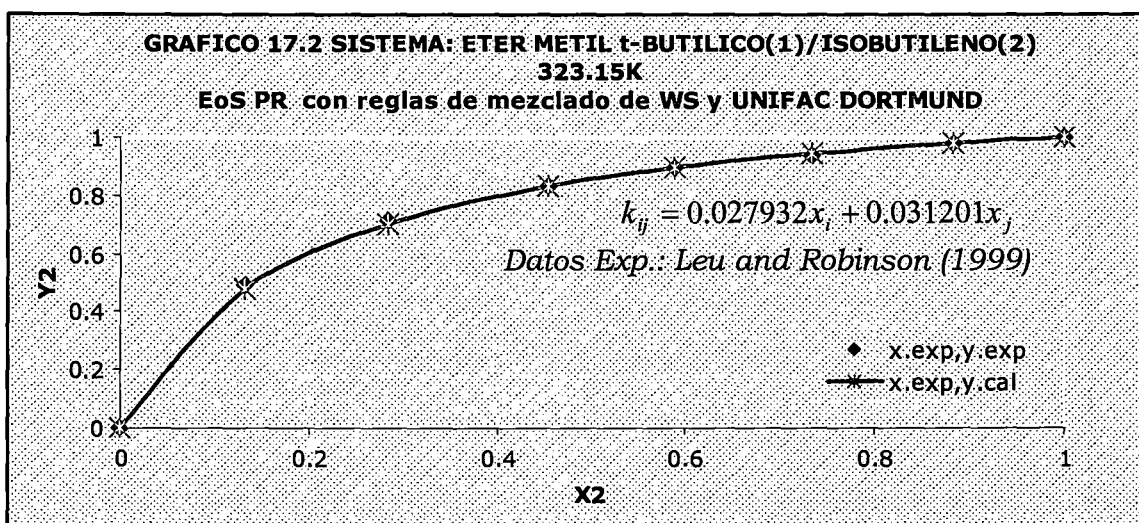
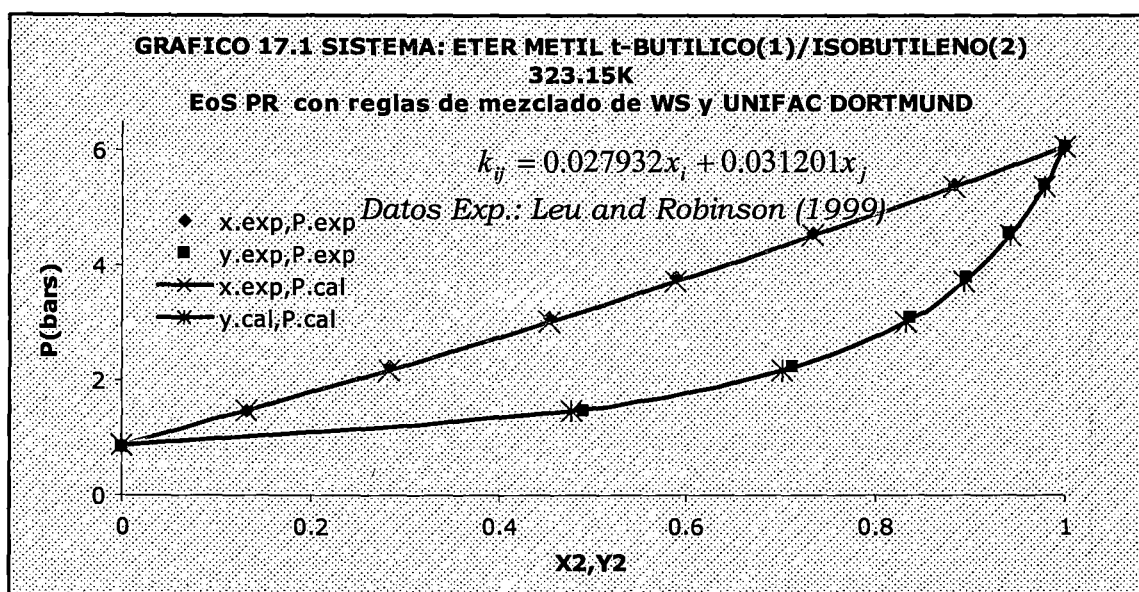
a) EoS: PR

Análisis de datos P-x-y.

X2.exp	Y2.exp	P.exp (bar)	P.cal (bar)	Y2.cal	Δ PI	Δ yl
0	0	0.86	0.8613	0	0.0013	0
0.1331	0.4911	1.47	1.4657	0.4775	0.0043	0.0136
0.2839	0.7121	2.24	2.1812	0.7016	0.0588	0.0105
0.4534	0.8349	3.09	3.0274	0.8307	0.0626	0.0042
0.5887	0.8963	3.79	3.7207	0.8931	0.0693	0.0032
0.7326	0.9409	4.56	4.5257	0.9418	0.0343	0.0009
0.8825	0.9786	5.42	5.3843	0.978	0.0357	0.0006
1	1	6.08	6.0802	1	0.0002	0

DAP(Δ PI) = 0.023534

DAP(Δ yl) = 0.003981



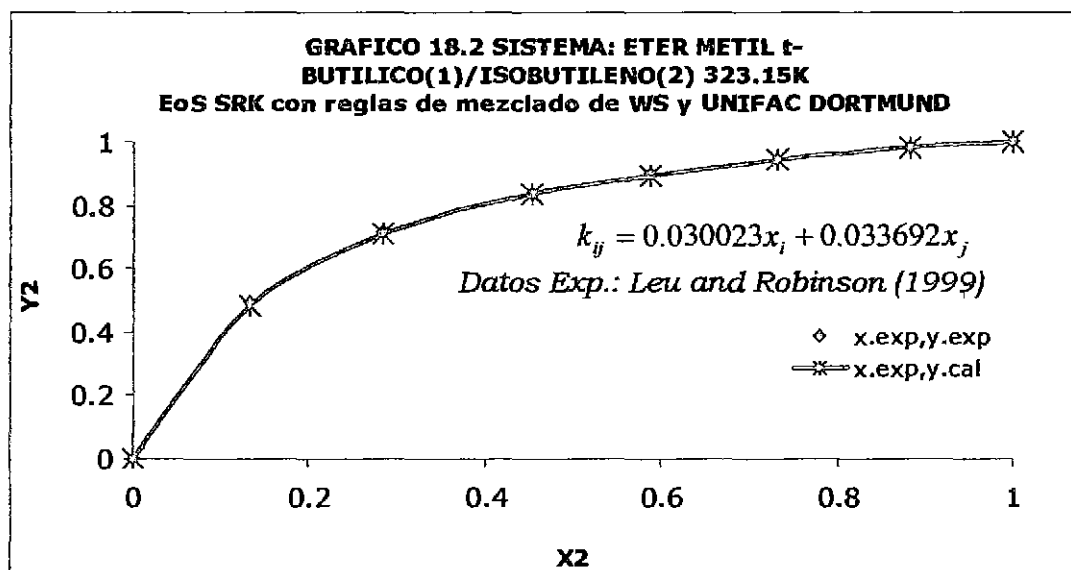
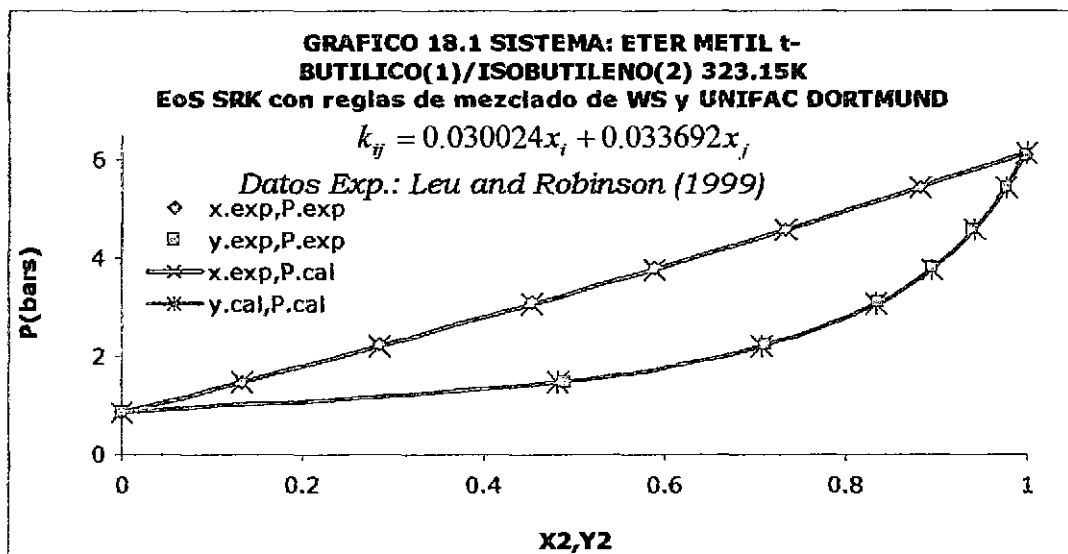
b) EoS: SRK

Análisis de datos P-x-y.

X2.exp	Y2.exp	P.exp (bar)	P.cal (bar)	Y2.cal	ΔP	Δy
0	0	0.86	0.8555	0	0.0045	0
0.1331	0.4911	1.47	1.4697	0.4825	-0.0003	0.0086
0.2839	0.7121	2.24	2.1959	0.7057	0.0441	0.0064
0.4534	0.8349	3.09	3.0539	0.8334	0.0361	0.0015
0.5887	0.8963	3.79	3.7564	0.8949	0.0336	0.0014
0.7326	0.9409	4.56	4.5717	0.9429	0.0117	0.002
0.8825	0.9786	5.42	5.4412	0.9784	0.0212	0.0002
1	1	6.08	6.1457	1	0.0657	0

$$DAP(\Delta P) = 0.017725$$

$$DAP(\Delta y) = 0.002494$$



5.1.8 Sistema Eter Metil t-Butilico(1)/Isobutileno(2) 353.15K

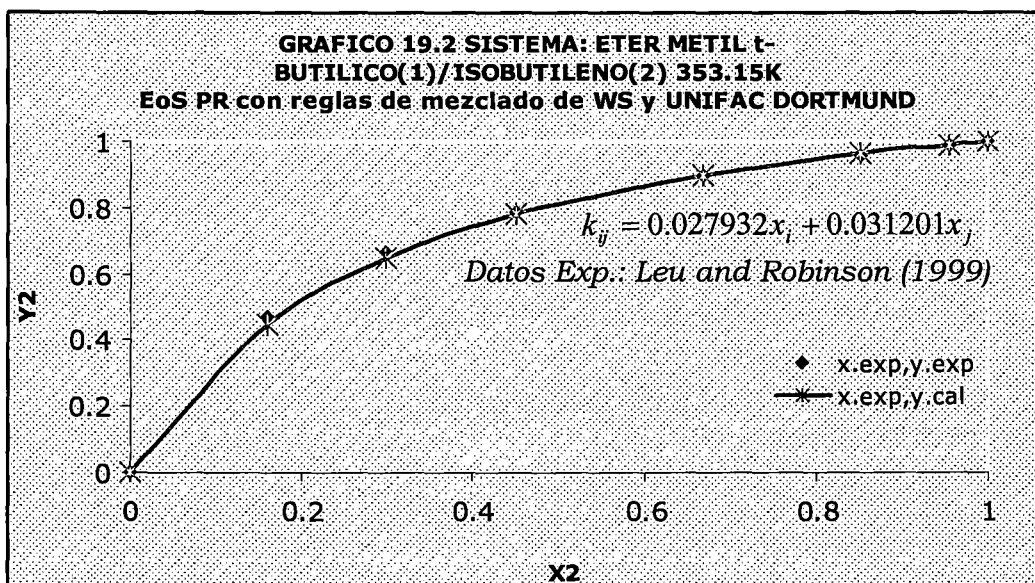
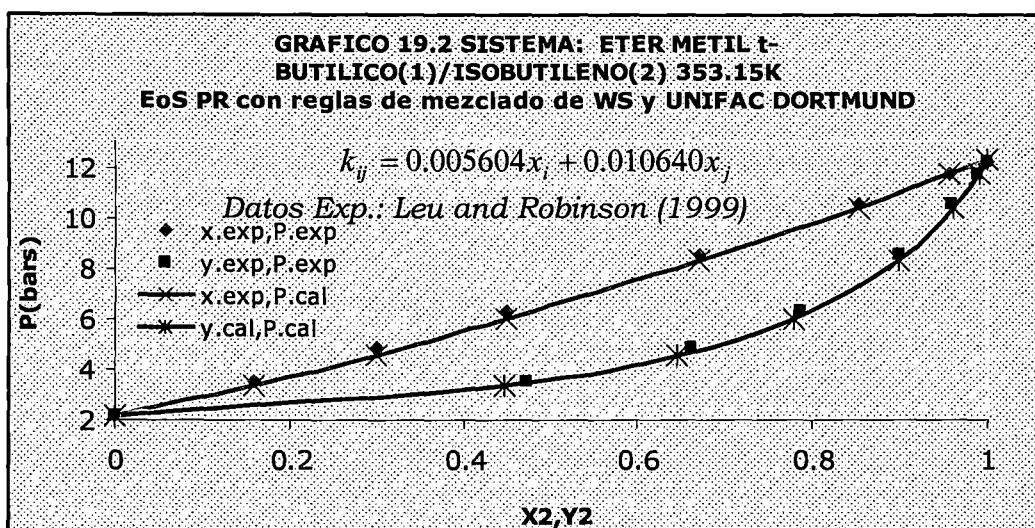
a) EoS: PR

Análisis de datos P-x-y.

Tabla 19						
X2.exp	Y2.exp	P.exp (bar)	P.cal (bar)	Y2.cal	Δ PI	Δ yl
0	0	2.12	2.1396	0	0.0196	0
0.1591	0.4723	3.53	3.3924	0.4463	0.1376	0.026
0.2988	0.6619	4.83	4.5904	0.6455	0.2396	0.0164
0.4496	0.7865	6.28	5.9962	0.7779	0.2838	0.0086
0.6701	0.8985	8.53	8.2836	0.8976	0.2464	0.0009
0.8524	0.9593	10.51	10.3981	0.9617	0.1119	0.0024
0.9564	0.9891	11.71	11.694	0.9897	0.016	0.0006
1	1	12.24	12.2546	1	0.0146	0

DAP(Δ PI) = 0.093163

DAP(Δ yl) = 0.007603



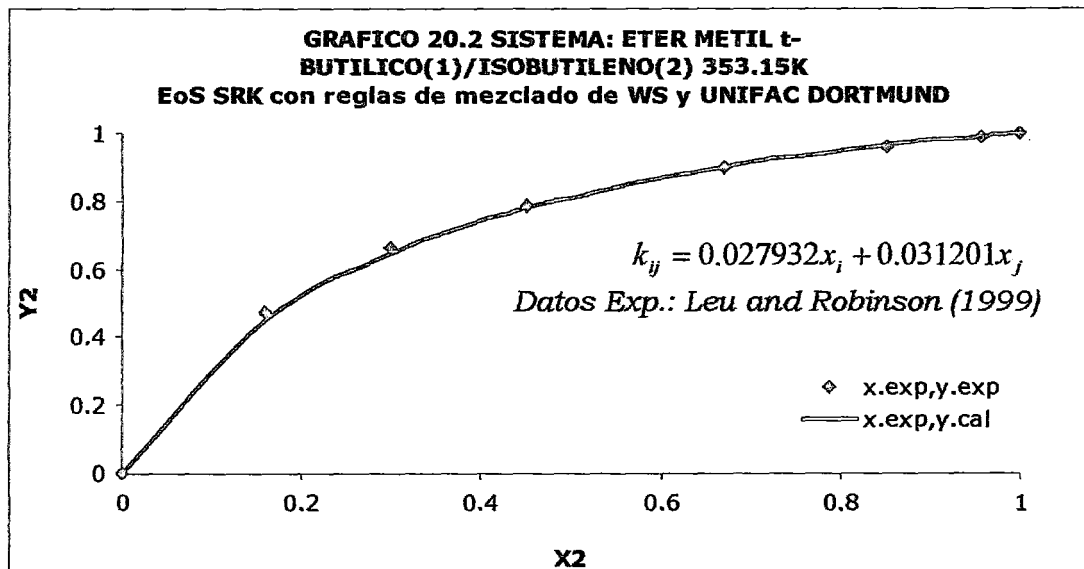
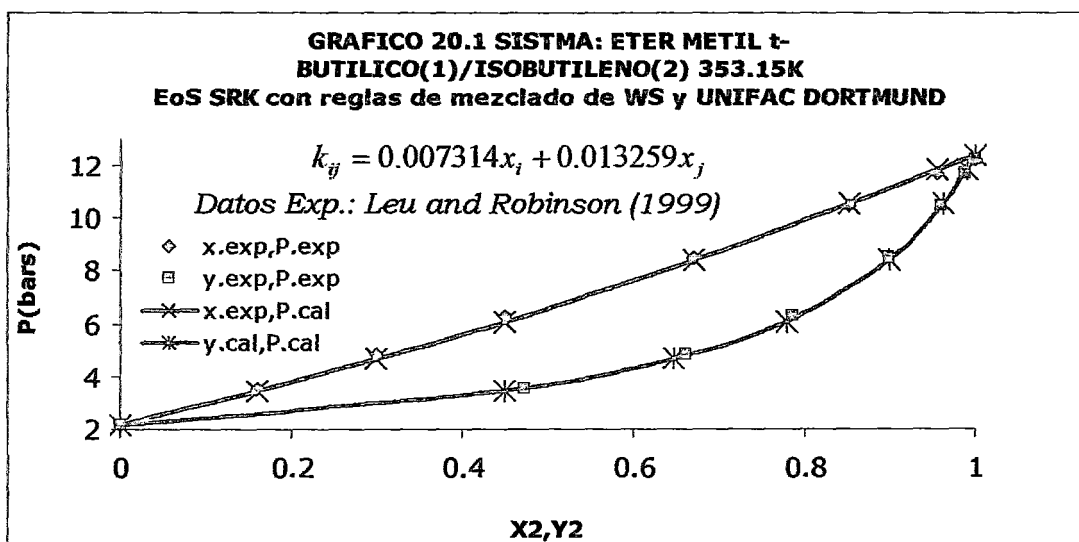
b) EoS: SRK

Análisis de datos P-x-y.

X2.exp	Y2.exp	P.exp (bar)	P.cal (bar)	Y2.cal	\Delta P	\Delta y
0	0	2.12	2.1505	0	0.0305	0
0.1591	0.4723	3.53	3.4212	0.4484	0.1088	0.0239
0.2988	0.6619	4.83	4.6356	0.6474	0.1944	0.0145
0.4496	0.7865	6.28	6.0605	0.7794	0.2195	0.0071
0.6701	0.8985	8.53	8.3795	0.8985	0.1505	0
0.8524	0.9593	10.51	10.5249	0.9621	0.0149	0.0028
0.9564	0.9891	11.71	11.8394	0.9898	0.1294	0.0007
1	1	12.24	12.4074	1	0.1674	0

$$DAP(|\Delta P|) = 0.056644$$

$$DAP(|\Delta y|) = 0.006781$$



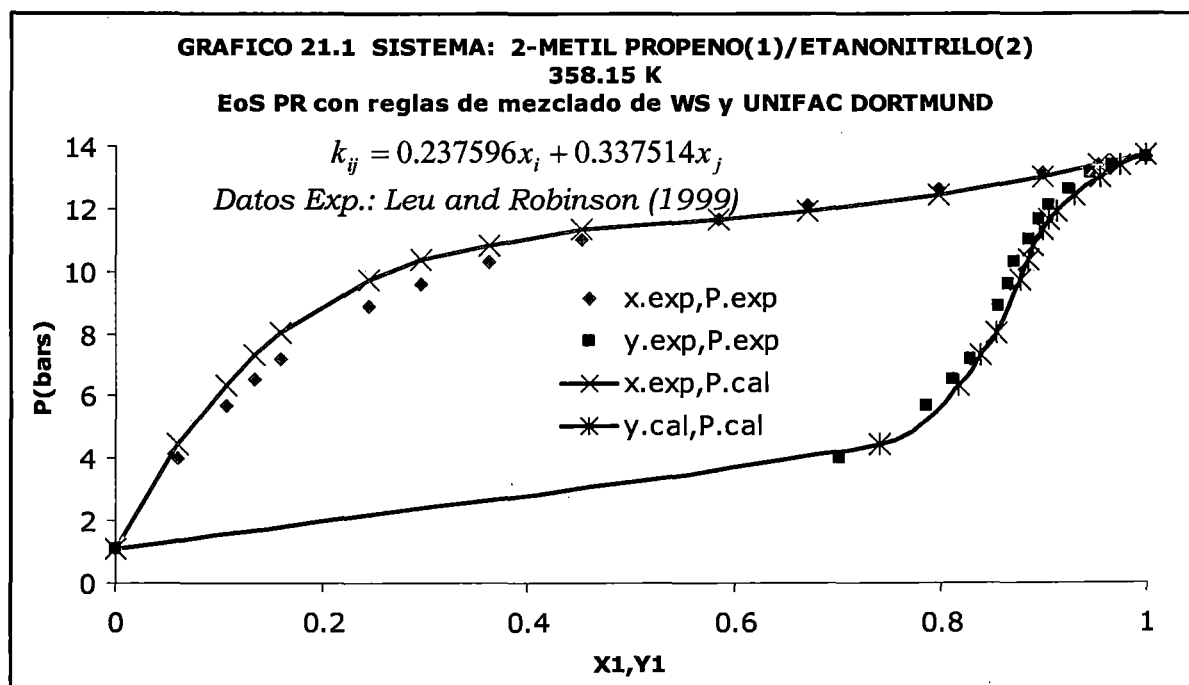
5.1.9 Sistema 2, Metil-Propeno(1)/Etanonitrilo(2) 358.15 K

a) EoS: PR

Análisis de datos P-x-y.

Tabla 21.1					
X1.exp	Y1.exp	P.exp (bar)	P.cal (bar)	Y1.cal	ΔPI
0	0	1.09	1.1169	0	0.0269
0.0614	0.7012	4.01	4.483	0.7403	0.473
0.1069	0.786	5.68	6.3818	0.8172	0.7018
0.1352	0.8111	6.55	7.3251	0.8389	0.7751
0.1599	0.8283	7.21	8.0504	0.8537	0.8404
0.2459	0.8564	8.91	9.7434	0.8779	0.8334
0.2962	0.8653	9.62	10.3531	0.8851	0.7331
0.3627	0.8721	10.3	10.8279	0.8896	0.5279
0.4519	0.8854	11	11.3219	0.8984	0.3219
0.5849	0.8941	11.67	11.6414	0.9044	0.0286
0.6703	0.9052	12.1	11.9051	0.9123	0.1949
0.7965	0.9233	12.64	12.4337	0.9298	0.2063
0.8989	0.9463	13.13	13.0044	0.9548	0.1256
0.9532	0.9669	13.44	13.417	0.9751	0.023
1	1	13.66	13.7282	1	0.0682

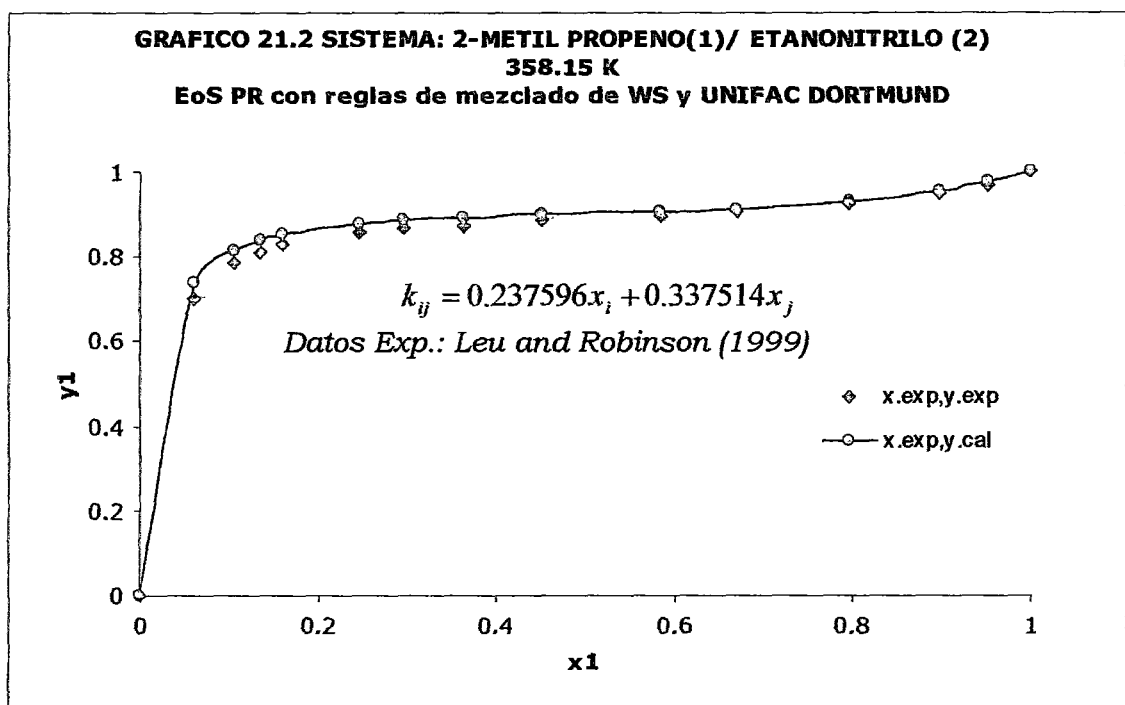
$$DAP(\Delta PI) = 0.28542$$



Análisis de datos x-y.

X1.exp	Y1.exp	Y1.cal	Δy
0	0	0	0
0.0614	0.7012	0.7403	0.0391
0.1069	0.786	0.8172	0.0312
0.1352	0.8111	0.8389	0.0278
0.1599	0.8283	0.8537	0.0254
0.2459	0.8564	0.8779	0.0215
0.2962	0.8653	0.8851	0.0198
0.3627	0.8721	0.8896	0.0175
0.4519	0.8854	0.8984	0.013
0.5849	0.8941	0.9044	0.0103
0.6703	0.9052	0.9123	0.0071
0.7965	0.9233	0.9298	0.0065
0.8989	0.9463	0.9548	0.0085
0.9532	0.9669	0.9751	0.0082
1	1	1	0

$$DAP(|\Delta y|) = 0.009628$$

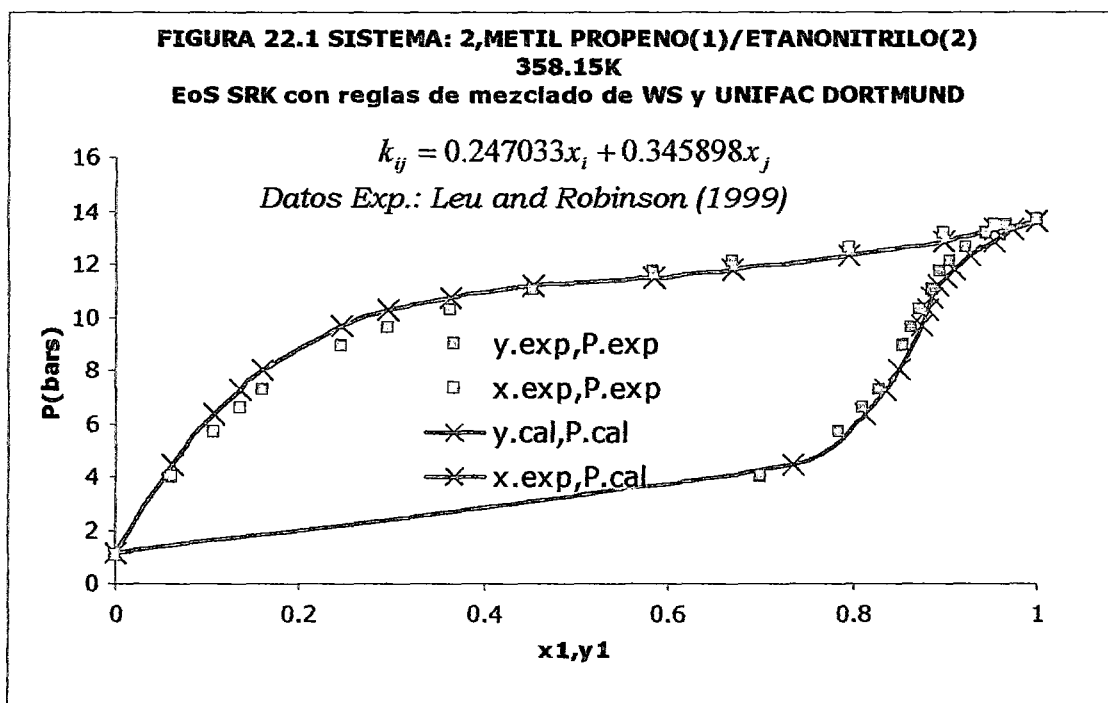


b) EoS: SRK

Análisis de datos P-x-y.

Tabla 22.1					
X1.exp	Y1.exp	P.exp (bar)	P.cal (bar)	Y1.cal	ΔPI
0	0	1.09	1.1252	0	0.0352
0.0614	0.7012	4.01	4.4449	0.7359	0.4349
0.1069	0.786	5.68	6.3181	0.8138	0.6381
0.1352	0.8111	6.55	7.2496	0.8357	0.6996
0.1599	0.8283	7.21	7.9651	0.8508	0.7551
0.2459	0.8564	8.91	9.6344	0.8753	0.7244
0.2962	0.8653	9.62	10.2338	0.8826	0.6138
0.3627	0.8721	10.3	10.7006	0.8872	0.4006
0.4519	0.8854	11	11.1864	0.8926	0.1864
0.5849	0.8941	11.67	11.5066	0.9024	0.1634
0.6703	0.9052	12.1	11.7713	0.9106	0.3287
0.7965	0.9233	12.64	12.2989	0.9286	0.3411
0.8989	0.9463	13.13	12.8588	0.954	0.2712
0.9532	0.9669	13.44	13.2625	0.9747	0.1775
1	1	13.66	13.5713	1	0.0887

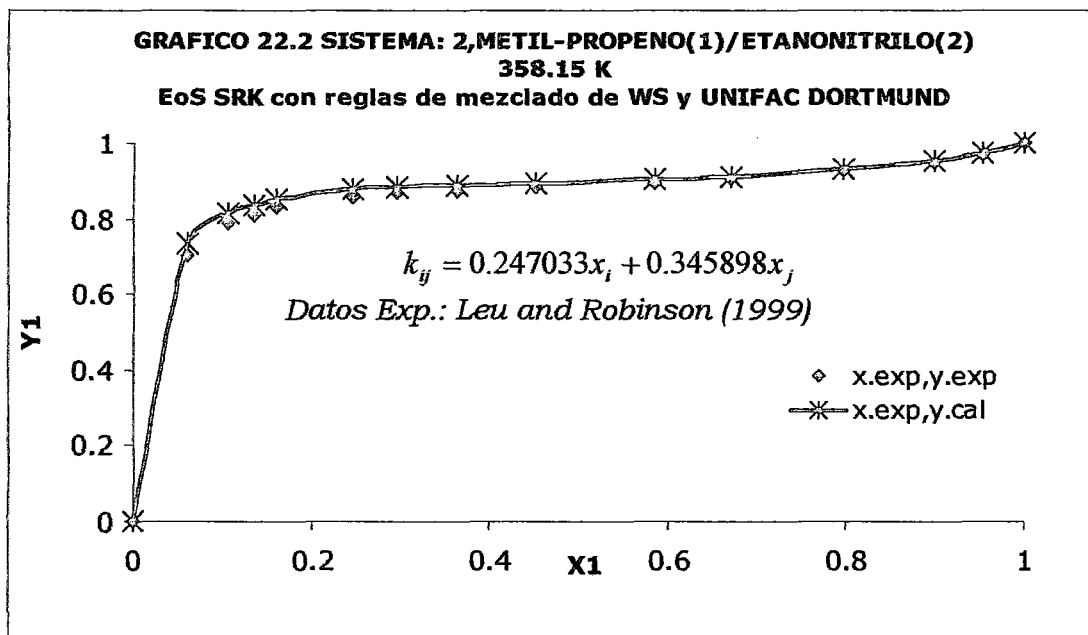
$$DAP(\Delta PI) = 0.204325$$



Análisis de datos x-y.

Tabla 22.2			
X1.exp	Y1.exp	Y1.cal	Δy1
0	0	0	0
0.0614	0.7012	0.7359	0.0347
0.1069	0.786	0.8138	0.0278
0.1352	0.8111	0.8357	0.0246
0.1599	0.8283	0.8508	0.0225
0.2459	0.8564	0.8753	0.0189
0.2962	0.8653	0.8826	0.0173
0.3627	0.8721	0.8872	0.0151
0.4519	0.8854	0.8926	0.0072
0.5849	0.8941	0.9024	0.0083
0.6703	0.9052	0.9106	0.0054
0.7965	0.9233	0.9286	0.0053
0.8989	0.9463	0.954	0.0077
0.9532	0.9669	0.9747	0.0078
1	1	1	0

DAP(|Δy1|) 0.008847



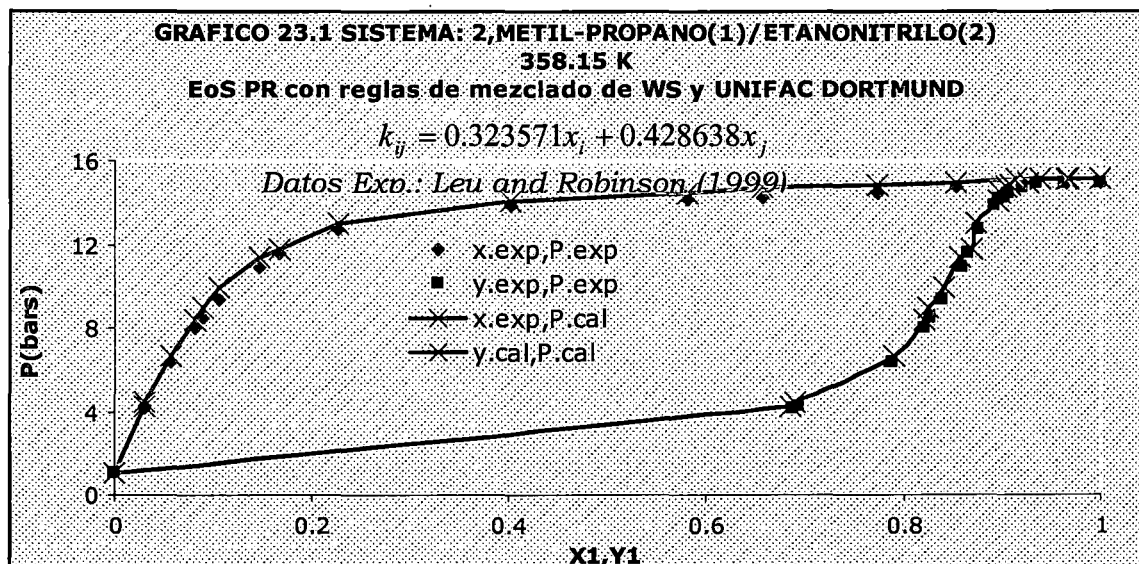
5.1.10 Sistema 2, Metil-Propano(1)/Etanonitrilo(2) 358.15 K

a) EoS: PR

Análisis de datos P-x-y.

Tabla 23.1					
X1.exp	Y1.exp	P.exp (bar)	P.cal (bar)	Y1.cal	ΔPI
0	0	1.1	1.1011	0	0.0011
0.0299	0.6872	4.1	4.2134	0.6847	0.1134
0.031	0.6935	4.2	4.4254	0.6899	0.2254
0.0565	0.7868	6.33	6.6987	0.7889	0.3687
0.0814	0.8201	8.03	8.4201	0.8197	0.3901
0.0898	0.8259	8.53	8.9821	0.8253	0.4521
0.1055	0.8397	9.33	9.9015	0.8409	0.5715
0.1475	0.8584	10.92	11.3654	0.8572	0.4454
0.1681	0.8645	11.53	11.7524	0.8685	0.2224
0.2262	0.8753	12.68	13.0012	0.8731	0.3212
0.4013	0.8928	13.9	14.0894	0.8957	0.1894
0.581	0.8957	14.17	14.4963	0.8981	0.3263
0.6563	0.9014	14.26	14.7025	0.9032	0.4425
0.774	0.9061	14.49	14.8214	0.9089	0.3314
0.8534	0.9213	14.73	14.9716	0.9274	0.2416
0.9147	0.9337	14.91	15.0893	0.9381	0.1793
0.9646	0.9636	14.97	15.1248	0.9677	0.1548
1	1	14.91	15.0895	1	0.1795

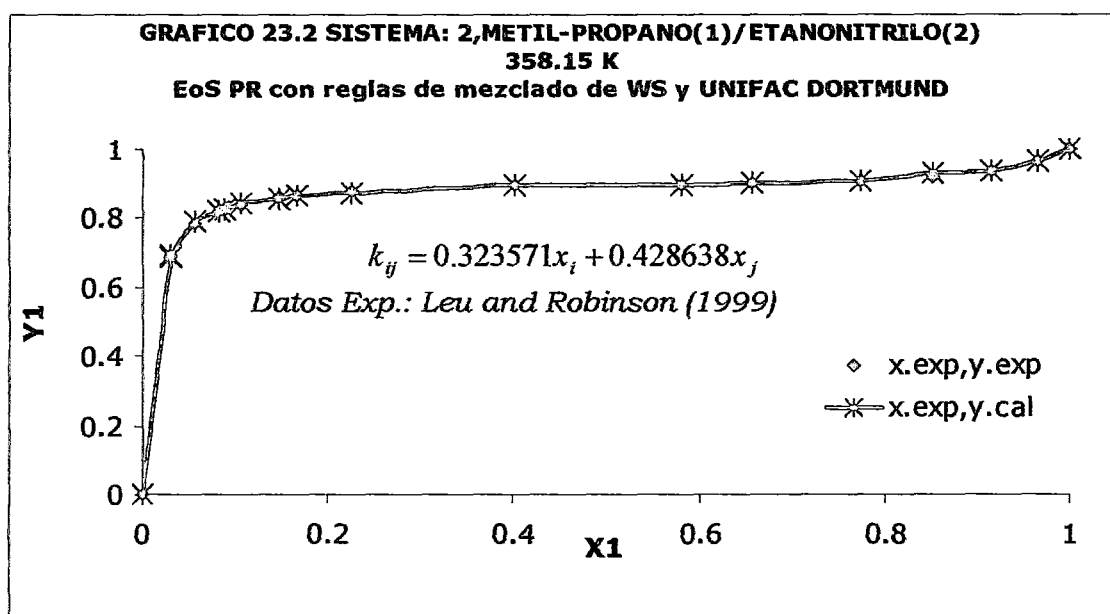
DAP(ΔPI) = 0.11901667



Análisis de datos x-y.

Tabla 23.2			
X1.exp	Y1.exp	Y1.cal	Δy
0	0	0	0
0.0299	0.6872	0.6847	0.0025
0.031	0.6935	0.6899	0.0036
0.0565	0.7868	0.7889	0.0021
0.0814	0.8201	0.8197	0.0004
0.0898	0.8259	0.8253	0.0006
0.1055	0.8397	0.8409	0.0012
0.1475	0.8584	0.8572	0.0012
0.1681	0.8645	0.8685	0.004
0.2262	0.8753	0.8731	0.0022
0.4013	0.8928	0.8957	0.0029
0.581	0.8957	0.8981	0.0024
0.6563	0.9014	0.9032	0.0018
0.774	0.9061	0.9089	0.0028
0.8534	0.9213	0.9274	0.0061
0.9147	0.9337	0.9381	0.0044
0.9646	0.9636	0.9677	0.0041
1	1	1	0

$$DAP(|\Delta y|) = 0.00129444$$

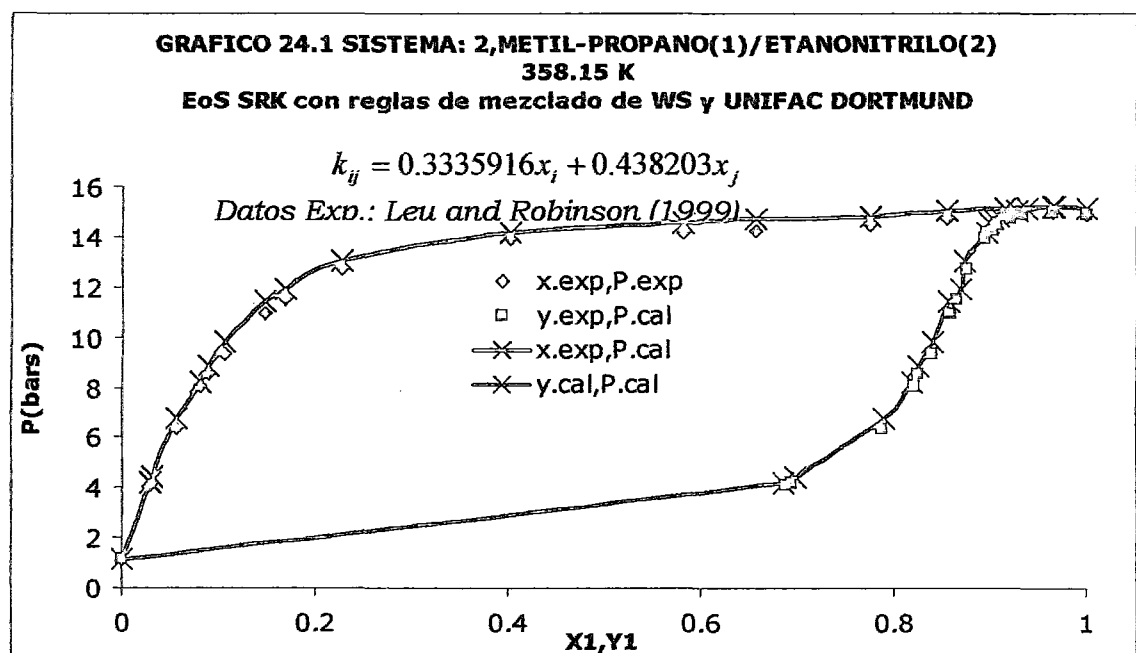


b) EoS: SRK

Análisis de datos P-x-y.

Tabla 24.1					
X1.exp	Y1.exp	P.exp (bar)	P.cal (bar)	Y1.cal	ΔPI
0	0	1.1	1.1169	0	0.0169
0.0299	0.6872	4.1	4.1999	0.685	0.0999
0.031	0.6935	4.2	4.4516	0.6972	0.2516
0.0565	0.7868	6.33	6.7284	0.7892	0.3984
0.0814	0.8201	8.03	8.1625	0.8192	0.1325
0.0898	0.8259	8.53	8.8521	0.8249	0.3221
0.1055	0.8397	9.33	9.7895	0.8401	0.4595
0.1475	0.8584	10.92	11.3852	0.8565	0.4652
0.1681	0.8645	11.53	11.9236	0.8695	0.3936
0.2262	0.8753	12.68	12.9926	0.8734	0.3126
0.4013	0.8928	13.9	14.1203	0.8959	0.2203
0.581	0.8957	14.17	14.5612	0.8984	0.3912
0.6563	0.9014	14.26	14.6905	0.9027	0.4305
0.774	0.9061	14.49	14.8012	0.9091	0.3112
0.8534	0.9213	14.73	15.0124	0.9262	0.2824
0.9147	0.9337	14.91	15.0985	0.9378	0.1885
0.9646	0.9636	14.97	15.1645	0.9673	0.1945
1	1	14.91	15.1037	1	0.1937

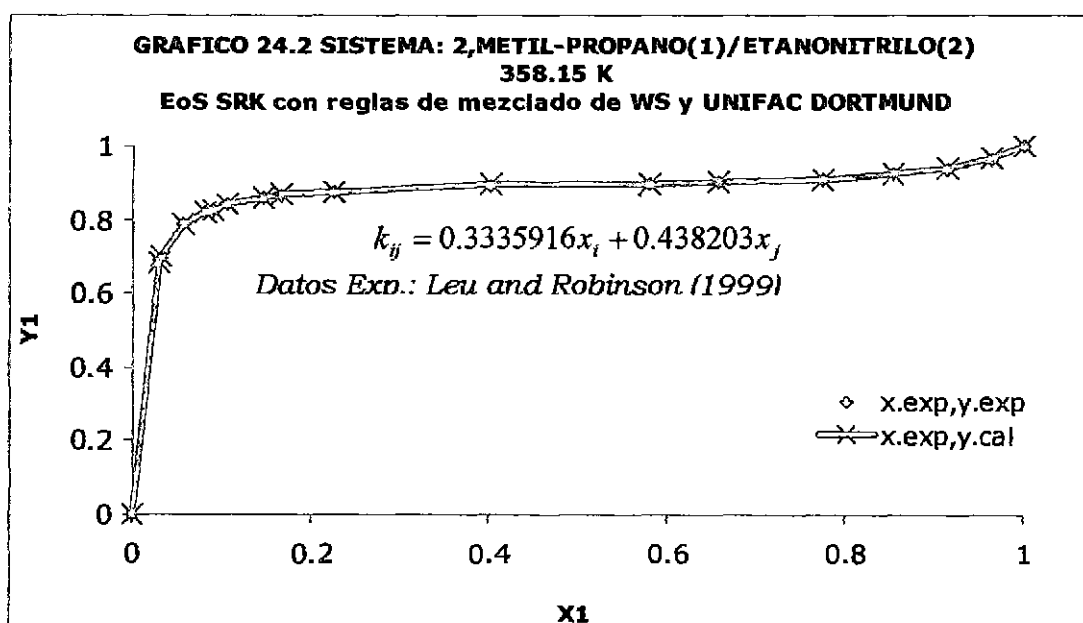
$$DAP(\Delta PI) = 0.10589259$$



Análisis de datos x-y.

X1.exp	Y1.exp	Y1.cal	Δy
0	0	0	0
0.0299	0.6872	0.685	0.0022
0.031	0.6935	0.6972	0.0037
0.0565	0.7868	0.7892	0.0024
0.0814	0.8201	0.8192	0.0009
0.0898	0.8259	0.8249	0.001
0.1055	0.8397	0.8401	0.0004
0.1475	0.8584	0.8565	0.0019
0.1681	0.8645	0.8695	0.005
0.2262	0.8753	0.8734	0.0019
0.4013	0.8928	0.8959	0.0031
0.581	0.8957	0.8984	0.0027
0.6563	0.9014	0.9027	0.0013
0.774	0.9061	0.9091	0.003
0.8534	0.9213	0.9262	0.0049
0.9147	0.9337	0.9378	0.0041
0.9646	0.9636	0.9673	0.0037
1	1	1	0

$$DAP(|\Delta y|) = 0.00127778$$



5.2. DISCUSION DE RESULTADOS.

5.2.1.- Se han estudiado diversos datos de equilibrio a temperatura constante de los cuales se tienen datos experimentales, estos datos experimentales se han comparado con los resultados obtenidos por el modelo propuesto; el cual es el uso de las ecuaciones cúbicas de estado de Soave-Redlich-Kwong; Peng Robinson y Mathias, en las cuales se ha hecho uso de las reglas de mezclado de Wong-Sandler y el uso del UNIFAC DORTMUND para el calculo de los coeficientes de actividad.

5.2.2.- Los cálculos de equilibrio se realizaron fijando la temperatura y la composición molar de la fase líquida; se obtuvo como resultado la presión y la composición de la fase vapor.

5.2.3.- En la tabla N° 25 se presentan los sistemas de estudio junto con las ecuaciones de estudio utilizadas, se observa que a temperaturas más elevadas el modelo presenta mayor desviación tanto en composición de la fase vapor como en presión.

Para el sistema alcohol/agua a 473.15K se obtuvo menor desviación con la EoS de PR tanto en presión como en composición de la fase vapor.

Para el sistema Etanol/Agua a 473.15 se obtuvo menor desviación para la composición con la ecuación de Mathias y menor desviación para la presión con la ecuación de SRK.

Para los demás sistemas a temperaturas más bajas las desviaciones son menores y siempre los mejores resultados se observa con la ecuación de SRK.

5.2.4.- Como puede verse, el modelo propuesto, predice el EVL a presiones bastante elevadas de alrededor de 40 bares, cuya predicción no es posible con los métodos comunes de cálculo; adicionalmente los resultados a presiones moderadas y bajas son bastante aceptables.

5.2.5.- Se ha conseguido demostrar la validez del modelo empleado a presiones bajas y moderadas. Las correlaciones de datos experimentales mediante el modelo utilizado en algunos casos (componentes menos polares) han sido bien correlacionadas, en otros casos como los sistemas alcohol-agua, podemos aceptar las diferencias de acuerdo al estado termodinámico de la mezcla, obviamente se consigue mejorar las correlaciones a medida que la mezcla se hace más ideal. En lo que respecta a la aplicación del modelo a mezclas azeotrópicas no se reportan datos, debido a que se obtuvieron resultados pobres.

Sin embargo, debe de hacerse mas pruebas al modelo antes de que este sea aceptado para usos de ingeniería. Es muy posible que la combinación de las reglas de mezclado de Wong-Sandler con el UNIFAC DORTMUND y una EoS no sea capaz de predecir sistemas altamente no ideales a elevadas presiones y temperaturas.

5.2.6.- Es preciso hacer notar también que una EoS, un modelo termodinámico para correlacionar líquidos y una regla de mezclado conjuntamente no pueden proporcionar datos reales para todas las propiedades volumétricas, termodinámicas y propiedades de equilibrio para todos los fluidos o mezclas. Sin embargo no podemos esperar mejores desarrollos en modelos que describan comportamientos de un fluido o mezcla sin antes entender como interactúan las moléculas. También es cierto que dichos modelos matemáticos pueden ser ajustados en diferentes formas para encontrar resultados aceptables y hacer más prácticas sus aplicaciones.

Pero la impresión es clara y precisa que se desarrollaran métodos y/o modelos mucho mas sofisticados en el futuro y estos estarán basados en lo que ahora conocemos como las EoS cúbicas para el volumen, un método de contribución de grupos para el estado Líquido y las reglas de mezclado que le dan la aproximación real a una mezcla de fluidos.

Tabla 25							
SISTEMA	EoS	T (K)	$\bar{\Delta}y$	$\bar{\Delta}P$ (bar)	T (K)	$\bar{\Delta}y$	$\bar{\Delta}P$ (bar)
Metanol(1)/ agua(2)	PR	373.15	0.037858	0.096769	473.15	0.018329	1.389369
Metanol(1)/ agua(2)	SRK	373.15	0.04408	0.080829	473.15	0.01882	1.660403
metanol(1)/ agua(2)	Mathias	373.15	0.031844	0.092435	473.15	0.018488	1.431499
etanol(1)/agua(2)	PR	423.15	0.040348	0.12927	473.15	0.030932	1.779557
etanol(1)/agua(2)	SRK	423.15	0.039305	0.13895	473.15	0.030026	1.522923
etanol(1)/agua(2)	Mathias	423.15	0.041089	0.12879	473.15	0.02994	1.64445
acetato de metilo(1)/acetaldehído(2)	PR	323.15	0.005688	0.041175	373.15	0.003188	0.234725
acetato de metilo(1)/acetaldehído(2)	SRK	323.15	0.00445	0.040113	373.15	0.003675	0.314613
eter metil t-butílico(1)/isobutileno(2)	PR	323.15	0.004125	0.033313	353.15	0.006863	0.133688
eter metil t-butílico(1)/ isobutileno(2)	SRK	323.15	0.002512	0.02715	353.15	0.006125	0.126925
2-metil propeno(1)/etanonitrilo(2)	PR	358.15	0.015727	0.392007	-	-	-
2-metil propeno(1)/etanonitrilo(2)	SRK	358.15	0.013507	0.39058	-	-	-
2-metil propano(1)/etanonitrilo(2)	PR	358.15	0.00235	0.28645	-	-	-
2-metil propano(1)/etanonitrilo(2)	SRK	358.15	0.002344	0.281367	-	-	-

VI. CONCLUSIONES.

Las principales conclusiones derivadas del desarrollo de trabajo son:

6.1.- A medianas temperaturas y presiones no es necesario conocer todos los datos de equilibrio líquido vapor de todas las mezclas existentes, especialmente sistemas que sus componentes no son altamente polares. En estos casos se pueden tomar datos de propiedades físicas ya publicados, un modelo confiable para predecir coeficientes de actividad de la fase líquida, las reglas de mezclado de Wong-Sandler y una ecuación de estado para que con un simple cálculo se pueda obtener una expresión dependiente de la composición para k_{ij} que es el primer paso para poder predecir datos de equilibrio líquido vapor.

6.2.- Es posible predecir el EVL de diversos sistemas polares y no polares, aquellos con diferencia de tamaño molecular grande, usando el modelo propuesto para presiones por debajo de 40 bares; aunque las desviaciones absolutas medias de presión y composición en la fase vapor serán diferentes para cada sistema.

6.3.- Es posible establecer un criterio de validez del modelo para cada sistema, considerando un valor limite de estos parámetros de desviación absoluta, con lo cual se puede obtener una conclusión razonable de dicha validez.

VII. RECOMENDACIONES.

7.1.- El modelo no es recomendable para su uso en sistemas altamente polares y a elevadas presiones y temperaturas también no es recomendable en sistemas que contienen agua con esteres pesados debido a que el UNIFAC DORTMUND presenta limitaciones cuando se aplica a estos sistemas y más aun cuando se hacen mas lejanos de la idealidad.

7.2.- El modelo no es recomendable para su uso en sistemas que presentan azeotropía y para sistemas que se encuentran cerca al punto crítico. Se sabe que el UNIFAC DORTMUND predice azeotropía pero a bajas y moderadas presiones y las EoS cúbicas deben ser modificadas para poder ser utilizadas en regiones arriba del punto crítico.

VIII.- BIBLIOGRAFIA

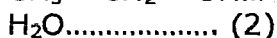
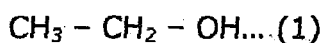
- 1.- Rowlinson, J.S.J.D. Van der Waals: On the Continuity on the Gaseous and Liquid States, Elsevier: Amsterdam, **1988**.
- 2.- Van der Waals, J. D. On the Continuity of the Gaseous and Liquid States. Ph.D. Dissertation, Universiteit Leiden, Leiden, The Netherlands, **1873** (English Translation by Threlfall and Adair).
- 3.- Clausius, R. *Ann. Phys.* **1880**, 9, 337.
- 4.- Martin, J. J. Cubic Equations of States Which? *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1979, 18, 81.
- 5.- Rowlinson, J.S.J.D. Van der Waals: On the Continuity on the Gaseous and Liquid States, Elsevier: Amsterdam, **1998**.
- 6.- Freze, R.; Chevalier, J. L. A Modified Clausius Equation of State to Represent the Liquid State. *Can. J. Chem. Eng.* **1978**, 56, 375 (in French).
- 7.- Redlich, O.; Kwong, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chem. Rev.* **1949**, 44, 233.
- 8.- Otto, J. Thermische Zustandsgrossen der Gase bei mittleren und Kleinen Druken. In *Handbuch der Experimental Physik*; Wien, W., Harms, F., Eds.; Akademische Verlagsgesellschaft: Leipzig, Germany, **1929**; Vol. VIII/2, Chapter 2.
- 9.- Vukalovich, M. P.; Novikov, I. I. *Equation of State of Real Gases*; State Energy Publishers: Moscow, USSR, **1948** (in Russian).
- 10.- Walas, S. M. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*; Butterworth Publishing: Stoneham, MA, 1985.
- 11.- Prausnitz, J. Equations of State from van der Waals Theory: The Legacy of Otto Redlich. *Fluid Phase Equilib.* **1985**, 24, 63.
- 12.- Wilson, G. M. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 127.
- 13.- Soave, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.* **1972**, 27, 1197.
- 14.- Peng, D. Y.; Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1976**, 15, 59.
- 15.- Almeida, G. S.; Aznar, M.; Silva-Telles, A. Uma Nova Forma da Dependência com a Temperatura do Termo Atrativo de Equações de Estado Cúbicas. *RBE, Rev. Bras. Eng., Cad. Eng. Quim.* **1991**, 8, 95.
- 16.- Martin, J. J. Cubic Equations of States Which? *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1979**, 18, 81.
- 17.- Peneloux, A.; Rauzy, E.; Freze, R. A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes. *Fluid Phase Equilib.* **1982**, 8, 7.
- 18.- Tsai, J. C.; Chen, Y. P. Application of a Volume-Translated Peng-Robinson Equation of State on Vapor-Liquid Equilibrium Calculations. *Fluid Phase Equilib.* **1998**, 145, 193.
- 19.- Cabral, V. F.; Pinto, R. R. C.; Tavares, F. W.; Castier, M. Phase Equilibria of Binary Mixtures by Molecular Simulation and Cubic Equations of State. *Braz. J. Chem. Eng.* **2001**, 18, 149.
- 20.- Himpan, J. H. A New Thermodynamic Equation of State. I. *Z. Phys.* **1951**, 131, 17.
- 21.- Patel, N. C.; Teja, A. S. A New Cubic Equation of State for Fluids and

- Fluid Mixtures. *Chem. Eng. Sci.* **1982**, *37*, 463.
- 22.- Heyen G. A Cubic Equation of State with Extended Range of Application. In *Chemical Engineering Thermodynamics* by Newman, 1983.
 - 23.- Valderrama, J. O. A Generalized Patel-Teja Equation of State for Polar and Nonpolar Fluids and Their Mixtures. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1990**, *23*, 87.
 - 24.- Mathias, P. M.; Copeman, T. W. Extension of the Peng-Robinson EoS to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the Local Composition Concept. *Fluid Phase Equilib.* **1983**, *13*, 91.
 - 25.- Panagiotopoulos, A. Z.; Reid, R. C. A New Mixing Rule for Cubic Equations of State for Highly Polar, Asymmetric System. Presented at the 189th American Chemical Society Meeting, Miami Beach, FL, Apr 29 - May 3, 1985.
 - 26.- Adachi, Y.; Sugie, H. A New Mixing Rules Modified Conventional Mixing Rule. *Fluid Phase Equilib.* **1986**, *28*, 103.
 - 27.- Wong, D. S.; Sandler, S. I. A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State. *AIChE J.* **1992**, *38*, 671.
 - 28.- Benmekki, E. H.; Mansoori, G. A. Phase Equilibrium Calculations of Highly Polar Systems. *Fluid Phase Equilib.* **1987**, *32*, 139.
 - 29.- Bowman, J. R. Distillation of an Indefinite Number of Components. *Ind. Eng. Chem.* **1949**, *41*, 2004.
 - 30.- Edmister, W. C. Improved Integral Techniques for Petroleum Distillation Calculations. *Ind. Eng. Chem.* **1955**, *47*, 1865.
 - 31.- Xu, D.; Danesh, A.; Todd, A. C.; Stewart, G. Comparative Study of Cubic Equations of State for Predicting Phase Behavior and Volumetric Properties of North Sea Reservoir Oils. Presented at the International Conference on PVT Properties of Hydrocarbon System, Cranfield, U.K., Nov 1989.
 - 32.- Danesh, A.; Xu, D.; Tehrani, D.; Todd, A. Improving Predictions of EoS by Modifying Its Parameters for Supercritical Components of Hydrocarbons Reservoir Fluids. *Fluid Phase Equilib.* **1994**, *112*, 45.
 - 33.- Kurnik R. T.; Holla, S. J.; Reid, R. C. Solubility of Solids in Supercritical Carbon Dioxide and Ethylene. *J. Chem. Eng. Data* **1981**, *26*, 47.
 - 34.- Hess, B. S. Supercritical Fluids: Measurement and Correlation Studies of Model Coal Compound Solubility and the Modeling of Solid-Liquid-Fluid Equilibria. Ph.D. Thesis, University of Illinois, Urbana, IL, 1987.
 - 35.- Prausnitz, J.M., W. C. Edmister, and K.C. Chao, *AIChE J.*, **6**, 214-219 **1960**
 - 36.- Hildebrand, J. H., J. M. Prausnitz, and R. L. Scott, Regular and Related Solutions, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1970.
 - 37.- Perry, R. H., and C. H. Chilton, Eds, *Chemical Engineer's Handbook*, 5th ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1973, 4-64.
 - 38.- Carrasco Venegas, Luis. Sistema Operativo para el Diseño de Columnas de Destilación Continua (DCDC). Msc Tesis, UNI, Lima, pp. 29, 2000.
 - 39.- Van Laar, J. J., *Z. Phys. Chem.*, **83**, 599-608 (1946).
 - 40.- Hála, E. I. Wichterle, J. Polák, and, *Vapor-Liquid Equilibrium Data at Normal Pressures*, Pergamon Press, Oxford, **1968**.
 - 41.- Holmes, M. J., and M. Van Winkle, *Ind. Eng. Chem.*, **62**(1), 21-

- 31(1970).
- 42.- Carrasco Venegas, Luis. Sistema Operativo para el Diseño de Columnas de Destilación Continua (DCDC). Msc Tesis, UNI, Lima, 29, 2000.
 - 43.- Wilson, G. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 127-130 (1964).
 - 44.- Renon, H., and J.M. Prausnitz, *AIChE J.*, 14, 135-144 (1968).
 - 45.- Renon, H., and J.M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, 8, 413-419 (1969).
 - 46.- Abrams, D.S., and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, 21,116-128 (1975)
 - 47.- Prausnitz, J. M., et al., "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1980
 - 48.- Abrams, D. S., Ph.D. thesis in chemical engineering, University of California, Berkeley, 1974.
 - 49.- Fredeslund, A., R. L. Jones, and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, 21, 1086-1099 (1975)
 - 50.- Fredeslund, A., J. Gmehling, M. L. Michelsen, P. Rasmussen, and J.M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, 16, 450-462 (1977)
 - 51.- Fredeslund, A., J. Gmehling, and P. Ramussen, *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC, A Group Contribution Method*, Elsevier, Amsterdam, 1977
 - 52.- Carrasco Venegas, Luis. Sistema Operativo para el Diseño de Columnas de Destilación Continua (DCDC). Msc Tesis, UNI, Lima, pp. 38, 2000.
 - 53.- Carrasco Venegas, Luis. Sistema Operativo para el Diseño de Columnas de Destilación Continua (DCDC). Msc Tesis, UNI, Lima, pp. 38, 2000.
 - 54.- Gmehling, Jürgen; Li, Jiding; Schiller, Martin. A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32, 178-193.
 - 55.- Valderrama, J. O. The State of the Cubil Equations of state. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 1603-1618.
 - 56.- Gmehling, Jürgen; Li, Jiding; Schiller, Martin. A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32, 178-193.
 - 57.- Wong, D. S.; Sandler, S. I. A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State. *AIChE J.* 1992, 38, 671.

IX.- APENDICE**APLICACIÓN PARA EL CALULO DEL EQUILIBRIO LIQUIDO A PARTIR DE ECUACIONES CUBICAS DE ESTADO USANDO LAS REGLAS DE MEZCLADO DE WONG-SANDLER Y UNIFAC DORTMUND.****Sistema: Etanol (1)/ agua (2)**

$$T = 473.15 \text{ k}$$



De acuerdo con el diagrama de flujo de la Pág. 68 necesitamos primero calcular el coeficiente de interacción para el par binario y después proceder con el cálculo del EVL.

CALCULO DEL PARAMETRO DE INTERACCION BINARIO k_{ij}

De acuerdo con las ecuaciones 4.71 y 4.72, se deben conocer los coeficientes de actividad a dilución infinita, γ_i^∞ , para cada uno de los componentes, los coeficientes de fugacidad, los volúmenes y factores de compresibilidad, todos ellos para la fase líquida.

Calculo de γ_i^∞ para el sistema Etanol (1)/ agua (2); usando UNIFAC DORTMUND

Aplicaremos las siguientes fórmulas, correspondientes al UNIFAC DORTMUND, a dilución infinita

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad \dots 3.31$$

$$\ln \gamma_i^\infty = \ln(\gamma_i^{\infty C}) + \ln(\gamma_i^{\infty R})$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5q_i \left[1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left(\frac{V_i}{F_i} \right) \right] \quad \dots 3.32$$

$$V_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad \dots 3.33$$

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad \dots 3.34$$

$$r_i = \sum v_k^{(i)} R_k \quad \dots 3.35$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad \dots 3.36$$

$$q_i = \sum v_k^{(i)} Q_k \quad \dots 3.37$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad \dots 3.38$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \psi_{nk}} \right] \quad \dots 3.39$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad \dots 3.40$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad \dots 3.41$$

$$\psi_{nm} = \exp \left(- \frac{a_{nm} + b_{nm} T + c_{nm} T^2}{T} \right) \quad \dots 3.42$$

Calculo de γ_1^∞

γ_1^∞	γ_2^∞
$x_1 = 0$	$x_1 = 1$
$x_2 = 1$	$x_2 = 0$

Los parámetros de superficie Q_k y de volumen R_k se obtienen de *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993,32**, 178-193, que se encuentra en el Apéndice.

Grupo	Molécula	k	R _k	Q _k	V _k ¹	V _k ²
1	CH ₃	1	0.6325	1.0608	1	0
1	CH ₂	2	0.6325	0.7081	1	0
5	OH	14	1.2302	0.8927	1	0
7	H ₂ O	16	1.7334	2.4561	0	1

Parte combinatorial

$$\gamma_1^\infty \rightarrow x_1 = 0$$

- $r_1 = 1 \times 0.6325 + 1 \times 0.6325 + 1 \times 1.2302 + 0 \times 1.7334 = 2.4952$
- $r_2 = 0 \times 1.0608 + 0 \times 0.6325 + 0 \times 1.2302 + 1 \times 1.7334 = 1.7334$
- $q_1 = 1 \times 1.0608 + 1 \times 0.7081 + 1 \times 0.8927 + 0 \times 2.4561 = 2.6616$
- $q_2 = 0 \times 1.0608 + 0 \times 0.7081 + 0 \times 0.8927 + 1 \times 2.4561 = 2.4561$

$$V_1^1 = \frac{2.4952^{3/4}}{0 \cdot 2.4952^{3/4} + 1 \cdot 1.7334^{3/4}} = 1.31418$$

$$V_2^1 = \frac{1.7334^{3/4}}{0 \cdot 2.4952^{3/4} + 1 \cdot 1.7334^{3/4}} = 1$$

$$V_1 = 2.4952 / (0 \cdot 2.4952 + 1 \cdot 1.7334) = 1.43948$$

$$V_2 = 1.7334 / (0 \cdot 2.4952 + 1 \cdot 1.7334) = 1$$

$$F_1 = \frac{2.66 + 6}{0 \cdot 2.6616 + 1 \cdot 2.4561} = 1.08367$$

$$F_2 = \frac{2.4561}{0 \cdot 2.6616 + 1 \cdot 2.4561} = 1$$

$$\ln\left\{\left(\gamma_1^\infty\right)^C\right\} = 1 - V_1^1 + \ln V_1^1 - 5q_1 \left[1 - \frac{V_1}{F_1} + \ln\left(\frac{V_1}{F_1}\right) \right]$$

$$\ln\left(\gamma_1^{\infty C}\right) = 1 - 1.31418 + \ln(1.31418) - 5 \cdot 2.6616 \left[1 - \frac{1.43948}{1.08367} + \ln\left(\frac{1.43948}{1.08367}\right) \right]$$

$$\ln\left(\gamma_1^{00C}\right) = 0.55005$$

Parte Residual

$$X_1 = \frac{1 \cdot 0 + 0 \cdot 1}{1 \times 0 + 1 \times 0 + 1 \times 0 + 0 \times 0 + 0 \times 1 + 0 \times 1 + 1 \times 1} = 1$$

- $X_2 = 0$
- $X_{14} = 0$
- $X_{16} = \frac{1x0 + 1x1}{1x0 + 1x0 + 1x0 + 0x0 + 0x1 + 0x1 + 1x1} = 1$
- $\theta_1 = \frac{Q_1 * X_1}{\sum_n Q_n X_n} = 0$
- $\theta_2 = 0 \quad (X_2 = 0)$
- $\theta_{14} = 0 \quad (X_{14} = 0)$
- $\theta_{16} = \frac{2.4561 * 1}{1.0608 * 0 + 0.7081 * 0 + 0.8927 * 0 + 2.4561 * 1} = 1$
- $\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm} + c_{nm} T^2}{T}\right)$

$$T = 473.15 \text{ K}$$

Los Subgrupos 1 y 2 pertenecen al grupo principal 1, el subgrupo 14. Pertenecen al grupo principal 5 y el subgrupo 16 pertenece al grupo principal 7.

Los parámetros de interacción binaria a_{ij} , b_{ij} y c_{ij} han sido tomadas de *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993,32, 178-193, que se encuentra en el Apéndice.

$a_{1.1} = 0.0$ $a_{1.2} = 0.0$ $a_{1.14} = 2777$ $a_{1.16} = 1391.3$	$b_{1.1} = 0.0$ $b_{1.2} = 0.0$ $b_{1.14} = -4.674$ $b_{1.16} = -3.6156$	$c_{1.1} = 0.0$ $c_{1.2} = 0.0$ $c_{1.14} = 0.1551 \times 10^{-2}$ $c_{1.16} = 0.1144 \times 10^{-2}$	$\psi_{1.1} = 1.0$ $\psi_{1.2} = 1.0$ $\psi_{1.14} = 0.14529$ $\psi_{1.16} = 1.14318$
$a_{2.1} = 0.0$ $a_{2.2} = 0.0$ $a_{2.14} = 2777$ $a_{2.16} = 1391.3$	$b_{2.1} = 0.0$ $b_{2.2} = 0.0$ $b_{2.14} = -4.674$ $b_{2.16} = -3.6156$	$c_{2.1} = 0.0$ $c_{2.2} = 0.0$ $c_{2.14} = 0.1551 \times 10^{-2}$ $c_{2.16} = 0.1144 \times 10^{-2}$	$\psi_{2.1} = 1.0$ $\psi_{2.2} = 1.0$ $\psi_{2.14} = 0.14529$ $\psi_{2.16} = 1.14318$
$a_{14.1} = 1606$ $a_{14.2} = 1606$ $a_{14.14} = 0$ $a_{14.16} = -801.9$	$b_{14.1} = -4.746$ $b_{14.2} = -4.746$ $b_{14.14} = 0.0$ $b_{14.16} = 3.8240$	$c_{14.1} = 0.9181 \times 10^{-3}$ $c_{14.2} = 0.9181 \times 10^{-3}$ $c_{14.14} = 0.0$ $c_{14.16} = -0.7514 \times 10^{-1}$	$\psi_{14.1} = 2.50260$ $\psi_{14.2} = 2.50260$ $\psi_{14.14} = 1$ $\psi_{14.16} = 4.16227$
$a_{16.1} = -17.253$ $a_{16.2} = -17.253$ $a_{16.14} = 1460$ $a_{16.16} = 0$	$b_{16.1} = 0.8389$ $b_{16.2} = 0.8389$ $b_{16.14} = -8.6730$ $b_{16.16} = 0.0$	$c_{16.1} = 0.9021 \times 10^{-3}$ $c_{16.2} = 0.9021 \times 10^{-3}$ $c_{16.14} = 0.1641 \times 10^{-1}$ $c_{16.16} = 0.0$	$\psi_{16.1} = 0.29251$ $\psi_{16.2} = 0.29251$ $\psi_{16.14} = 0.11337$ $\psi_{16.16} = 1$

$$\left. \begin{array}{l} X_1 = X_3 = X_{14} = 0 \quad X_{16} = 1 \\ \theta_1 = \theta_2 = \theta_{14} = 0 \quad \theta_{16} = 1 \end{array} \right\} \sum_m \theta_m \psi_{mk} = \theta_1 \psi_{1k} + \theta_2 \psi_{2k} + \theta_{14} \psi_{14} + \theta_{16} \psi_{16k}$$

$$\bullet \quad \ln(\Gamma_1) = Q_1 \left\{ 1 - \ln(\theta_{16} \psi_{16,1}) - \frac{\theta_{16} \psi_{16}}{\theta_{16} \psi_{16,16}} \right\} = 1.15212$$

$$\bullet \quad \ln(\Gamma_2) = Q_2 \left\{ 1 - \ln(\theta_{16} \psi_{16,2}) - \frac{\theta_{16} \psi_{2,16}}{\theta_{16} \psi_{16,16}} \right\} = 0.76906$$

$$\bullet \quad \ln(\Gamma_{14}) = Q_{14} \left\{ 1 - \ln(\theta_{16} \psi_{16,14}) - \frac{\theta_{16} \psi_{14,16}}{\theta_{16} \psi_{16,16}} \right\} = -0.87947$$

$$\bullet \quad \ln(\Gamma_{16}) = Q_{16} \left\{ 1 - \ln(\theta_{16} \psi_{16,16}) - \frac{\theta_{16} \psi_{16,16}}{\theta_{16} \psi_{16,16}} \right\} = 0$$

Calculo de $\ln(\Gamma_k^i)$

Como el etanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ Contiene Subgrupos tanto del grupo principal 1 como del grupo principal 5 entonces $\ln(\gamma_i^{R^\infty}) = f[\ln(T_K \ln T_K^{1\infty})]$

Grupo	Molécula	k	R_k	Q_k	ν_k^1	x_k^1	X_k^1	θ_k^1
1	CH_3	1	0.6325	1.0608	1	0.32634	0.32634	0.38838
1	CH_2	2	0.6325	0.7081	1	0.30446	0.30446	0.24187
5	OH	14	1.2302	0.8927	1	0.36919	0.36919	0.36975

$$\ln \Gamma_1^1 = 0.03877$$

$$\ln \Gamma_2^1 = 0.02588$$

$$\ln \Gamma_{14}^1 = -0.03729$$

$$\bullet \quad \ln(\gamma_i^{R^\infty}) = \nu_1^1 (\ln \Gamma_1^{1^\infty} - \ln \Gamma_1^1) + \nu_2^1 (\ln \Gamma_2^{1^\infty} - \ln \Gamma_2^1) + \nu_{14}^1 (\ln \Gamma_{14}^{1^\infty} - \ln \Gamma_{14}^1)$$

$$\ln(\gamma_1^{R\infty}) = 1.01436$$

$$\ln(\gamma_1^\infty) = \ln(\gamma_1^{C^\infty}) + \ln(\gamma_1^{R^\infty})$$

$$\ln(\gamma_1^\infty) = 1.56441$$

Calculo de γ_2^∞

$$\gamma_1^\infty \rightarrow x_2 = 0$$

- $r_1 = 2.4952$
- $r_2 = 1.7334$
- $q_1 = 2.6616$
- $q_2 = 2.4561$

- $V_1^1 = 1$
- $V_2^1 = 1.7334^{3/4} / 2.4952^{3/4} = 0.694690$
- $F_1 = 1$
- $F_2 = 0.92279$

$$\ln\left\{\left(\gamma_2^\infty\right)^C\right\} = 1 - V_2^1 + \ln V_2^1 - 5q_2 \left[1 - \frac{V_2}{F_2} + \ln\left(\frac{V_2}{F_2}\right) \right]$$

$$\ln(\gamma_2^{\infty C}) = 0.41716$$

PARTE RESIDUAL

$$\bullet \quad X_1 = \frac{1x1 + 0x0}{1x1 + 1x1 + 1x1 + 0x1 + 3x0x0 + 0x1} = 0.33333$$

$$X_2 = \frac{1x1 + 0x0}{1x1 + 1x1 + 1x1 + 0x1 + 3x0x0 + 0x1} = 0.33333$$

$$X_{14} = 0.33333$$

$$X_{16} = 0$$

$$\theta_1 = \frac{1.0608 \times 0.33333}{1.0608 \times 0.33333 + 0.7081 \times 0.33333 + 0.8927 \times 0.33333 + 2.4561 \times 0} = 0.39856$$

$$\theta_2 = \frac{0.7081 \times 0.33333}{\alpha} = 0.26604$$

$$\theta_{14} = \frac{0.8927 \times 0.33333}{1.0608 \times 0.33333 + 0.7081 \times 0.33333 + 0.8927 \times 0.33333 + 2.4561 \times 0} = 0.39856$$

$$\theta_{16} = 0$$

Los valores de $\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T}\right)$; no dependen de la composición de la solución; por lo tanto son los mismos cuando se usan para el cálculo de $\gamma_1^\infty, \gamma_2^\infty, \gamma_1$ y γ_2

$$\ln \Gamma_1 = Q_1 \left\{ \frac{1 - \ln(\theta_1 \psi_{1,1} + \theta_2 \psi_{2,1} + \theta_{14} \psi_{14,1})}{\frac{\theta_1 \psi_{1,1}}{\theta_1 \psi_{1,1} + \theta_2 \psi_{2,1} + \theta_{14} \psi_{14,1}} + \frac{\theta_2 \psi_{1,2}}{\theta_1 \psi_{1,2} + \theta_2 \psi_{2,2} + \theta_{14} \psi_{14,2}} + \frac{\theta_{14} \psi_{14,14}}{\theta_1 \psi_{1,14} + \theta_2 \psi_{2,14} + \theta_{14} \psi_{14,1}}} \right\}$$

$$\ln \Gamma_2 = Q_2 \left\{ \frac{1 - \ln(\theta_1 \psi_{1,2} + \theta_2 \psi_{2,2} + \theta_{14} \psi_{14,2})}{\frac{\theta_1 \psi_{2,1}}{\theta_1 \psi_{1,1} + \theta_2 \psi_{2,1} + \theta_{14} \psi_{14,1}} + \frac{\theta_2 \psi_{2,2}}{\theta_1 \psi_{1,2} + \theta_2 \psi_{2,2} + \theta_{14} \psi_{14,2}} + \frac{\theta_{14} \psi_{14,2}}{\theta_1 \psi_{1,2} + \theta_2 \psi_{2,2} + \theta_{14} \psi_{14,2}}} \right\}$$

$$\ln \Gamma_{14} = Q_{14} \left\{ \frac{1 - \ln(\theta_1 \psi_{1,14} + \theta_2 \psi_{2,14} + \theta_{14} \psi_{14,14})}{\frac{\theta_{1,14,1}}{\theta_1 \psi_{1,1} + \theta_2 \psi_{2,1} + \theta_{14} \psi_{14,1}} + \frac{\theta_2 \psi_{14,2}}{\theta_1 \psi_{1,2} + \theta_2 \psi_{2,2} + \theta_{14} \psi_{14,2}} + \frac{\theta_{14} \psi_{14,14}}{\theta_1 \psi_{1,14} + \theta_2 \psi_{2,14} + \theta_{14} \psi_{14,14}}} \right\}$$

$$\ln \Gamma_{16} = Q_{16} \left\{ \frac{1 - \ln(\theta_1 \psi_{1,16} + \theta_2 \psi_{2,16} + \theta_{14} \psi_{14,16}) - \frac{\theta_1 \psi_{16,1}}{\theta_1 \psi_{1,1} + \theta_2 \psi_{2,1} + \theta_{14} \psi_{14,1}} + \frac{\theta_2 \psi_{16,2}}{\theta_1 \psi_{1,2} + \theta_2 \psi_{2,2} + \theta_{14} \psi_{14,2}} + \frac{\theta_{14} \psi_{16,14}}{\theta_1 \psi_{1,14} + \theta_2 \psi_{2,14} + \theta_{14} \psi_{14,14}} \right\}$$

$\ln(\gamma_2^{R\infty}) = f(\ln \Gamma_6^\infty, \nu_{16}^2)$ Porque $\nu_1^2 = \nu_2^2 = \nu_{14}^2 = 0$ y $\ln(\Gamma_2^{I\infty}) = 0$ debido a que el agua está representado por un solo grupo funcional.

$$\ln(\gamma_2^{R\infty}) = \nu_{16}^2 (\ln T_{16} - 0) = 1(\ln \Gamma_{16})$$

$$\ln(\gamma_2^{R\infty}) = 3.57637 \times 10^{-2}$$

$$\ln(\gamma_2^\infty) = \ln(\gamma_2^{C\infty}) + \ln(\gamma_2^{R\infty})$$

$$\ln \gamma_2^\infty = 0.45293$$

Ecuación a Utilizar: Peng-Robinson

$$P = \frac{RT}{V_i - b} - \frac{a_i(T)}{(V_i + \epsilon b_i)(V_i + \sigma b_i)}$$

$$\epsilon = 1 - \sqrt{2} \quad \Omega_a = 0.457235$$

$$\sigma = 1 + \sqrt{2} \quad \Omega_b = 0.077796$$

$$C = 0.623230$$

$$R = 82.0578337034 \frac{\text{cc} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 83.1451 \frac{\text{bar} \cdot \text{cc}}{\text{gmol} \cdot \text{K}}$$

$$a_i(T) = \frac{\Omega_a \alpha(T_{ri}, \omega_i) R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}}$$

$$b_i = \frac{\Omega_b R T_{ci}}{P_{ci}}$$

$$\alpha(Tri, \omega_i) = \left[1 + (0.37464 + 1.542296\omega_i - 0.26992\omega_i^2) \left(1 - Tri^{1/2} \right) \right]^2$$

Propiedades físicas del sistema

Propiedad	Etanol	Agua
P_{ci} (bar)	61.48	220.55
T_{ci} (K)	513.90	647.10
ω_i	0.645	0.345
T_{eb} (K)	351.40	373.15
T_{ri}	0.920704	0.731185

Para $T = 473.15$ K

	Etanol	Agua
α	1.104329	1.269529
a_i	14994594.2963	768882.42553
b_i	54.067798	18.978342

Sé debe calcular la presión de vapor a $T=473.15$ para cada componente.

Se usará los datos y ecuación obtenidas por Manguesh P. Wagle

La ecuación que propone es la siguiente:

$$\frac{T}{T_b} - 1 = A \ln(P) + B \ln(P)^2 + C \ln(P)^3 + D \ln(P)^4$$

Si se conoce la T_{eb} para cada componente, entonces es posible conocer la

P_i^{sat} a la T de la mezcla.

	Etanol	Agua
T_{eb} (K)	351.45	373.15
A	0.734589×10^{-1}	0.749586×10^{-1}
B	0.713577×10^{-2}	0.636077×10^{-2}
C	0.769591×10^{-3}	0.608182×10^{-3}
D	0.365902×10^{-4}	0.626433×10^{-4}

Para $T = 473.15$ K

$$P_1^{sat} = 28.031943 \text{ bar}$$

$$P_2^{sat} = 15.547147 \text{ bar}$$

- Como P_i^{sat} es conocido (y confiable) se debe evaluar un valor de a_i de modo que la ecuación de estado pueda predecir correctamente este valor conocido.

Ecuación de Peng-Robinson

$$P = \frac{RT}{V_i - b_i} - \frac{a_i(T)}{(V_i + \epsilon b_i)(V_i + \sigma b_i)} \quad \dots 3.12$$

$$a_i = \frac{b_i RT (\epsilon - \sigma) \left\{ \ln \left[\frac{V_i^l - b_i}{V_i^v - b_i} \right] + z_i^v - z_i^l \right\}}{\ln \left[\frac{(V_i^l + \sigma b_i)(V_i^v + \epsilon b_i)}{(V_i^l + \epsilon b_i)(V_i^v + \sigma b_i)} \right]} \quad \dots 4.59$$

donde :

$$z_i^v = \frac{P_i^{sat} V_i^v}{RT} \quad \text{y} \quad z_i^l = \frac{P_i^{sat} V_i^l}{RT}$$

Iniciamos un proceso iterativo para a_i a partir del primer valor de a_i calculado, y con $P = P_i^{sat}$

$$a_1 = 14994594.2963$$

$$b_1 = 54.0677984868$$

$$a_2 = 7618882.42553$$

$$b_2 = 18.9783418579$$

Para cada componente: haciendo uso de la Ecuación (3.12)

$$28.031943 = \frac{83.1451 \times 473.15}{V_1 - 54.067798} - \frac{14994594.2963}{(V_2 - 0.414214 \times 54.065848)(V_1 + 2.414214 \times 54.065848)}$$

$$15.547147 = \frac{83.1451 \times 473.15}{V_2 - 18.978342} - \frac{7618882.42553}{(V_2 - 0.414214 \times 18.977657)(V_2 + 2.414214 \times 18.977657)}$$

Resolviendo estas ecuaciones para V_i se obtiene

$$\begin{aligned} V_1^I &= 97.921198 & V_2^I &= 25.421293 \\ V_1^V &= 999.425673 & V_2^V &= 2345.389073 \\ z_1^I &= 0.069774 & z_2^I &= 0.010046 \\ z_2^V &= 0.712145 & z_2^V &= 0.926894 \end{aligned}$$

Con estos valores usando la ecuación (4.59) se obtiene nuevo valor para a_i :

$$\begin{aligned} a_1^1 &= 15195221.2492 \\ a_2^1 &= 7621427.23781 \end{aligned}$$

2da iteración:

$$\begin{aligned} V_1^I &= 95.804620 & V_2^I &= 25.417348 \\ V_1^V &= 989.240264 & V_2^V &= 2345.314624 \\ z_1^I &= 0.068266 & z_1^I &= 0.010045 \\ z_1^V &= 0.704887 & z_2^V &= 0.926865 \\ a_1^2 &= 15193377.4078 \\ a_2^2 &= 7621427.08205 \end{aligned}$$

3ra iteración:

$$\begin{aligned} V_1^I &= 95.822868 & V_2^I &= 25.417348 \\ V_1^V &= 989.335222 & V_2^V &= 2345.314629 \\ z_1^I &= 0.068279 & z_1^I &= 0.010045 \\ z_1^V &= 0.704955 & z_2^V &= 0.926865 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_1^3 &= 15193377.2622 \\ a_2^3 &= 7621427.08203 \end{aligned}$$

4ta iteración:

$$\begin{array}{ll}
 V_1^l = 95.822870 & V_2^l = 25.417348 \\
 V_1^v = 989.335229 & V_2^v = 2345.314629 \\
 z_1^l = 0.068279 & z_2^l = 0.010045 \\
 z_1^v = 0.704955 & z_2^v = 0.926865
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 a_1^4 = 15193377.2623 \\
 a_2^4 = 7621427.08209
 \end{array}
 \quad \Delta_a = \begin{Bmatrix} 0.0001 \\ 0.00006 \end{Bmatrix}$$

Con los nuevos valores para a_i obtenidos $a_1=15193377.2623$ y $a_2=7621427.08209$, procedemos a calcular los valores de V_i^l y Z_i^l , utilizando la EoS de Peng-Robinson. Adicionalmente se necesita calcular valores de V_i^l a $P = P_j$ y Z_i^l a $P = P_j$ Con la EoS de Peng Robinson.

V_{in} (cc/mol) a $P = P_n^{sat}$		Z_{in} a $P = P_n^{sat}$	
V_{ii}	98.11810284	Z_{ii}	0.03877612
V_{ji}	25.41734810	Z_{ji}	0.01004490
V_{ij}	95.82286961	Z_{ij}	0.06827896
V_{jj}	25.39329806	Z_{jj}	0.01809409

Para conocer los valores de k_y es necesario conocer valores de $\ln(\phi_i)$ y M_i utilizando las siguientes fórmulas.

$$\ln(\phi_n) = Zn - 1 - \ln \left[\frac{(V_n - b_n) Zn}{V_n} \right] + \frac{a_n}{b_n (\epsilon - \sigma) RT} \ln \left[\frac{V_n + \sigma b_n}{V_n + \epsilon b_n} \right]$$

...4.47

$$M_i = \ln \left[\frac{(V_j - b_j)Z_j}{V_j} \right] - \frac{1}{\varepsilon - \delta} \left[\frac{a_i}{b_i RT} - \frac{\ln \gamma_i^\infty}{C} \right] \ln \left[\frac{V_j + \delta b_j}{V_j + \varepsilon b_j} \right] \quad \dots 4.68$$

$$M_j = \ln \left[\frac{(V_i - b_i)Z_i}{V_i} \right] - \frac{1}{\varepsilon - \delta} \left[\frac{a_j}{b_j RT} - \frac{\ln(\gamma_j^\infty)}{C} \right] \ln \left[\frac{V_i + \delta b_i}{V_i + \varepsilon b_i} \right] \quad \dots 4.73$$

$$k_i = 1 - \frac{\left[\frac{\ln(\gamma_i^\infty) + \ln(\phi_i) + M_i}{Z_j - 1} \right] \left[b_j - \frac{a_i}{RT} \right] + b_j \left[1 + \frac{\ln(\gamma_i^\infty)}{C} - \frac{a_i}{b_i RT} \right]}{b_i - \frac{a_i}{RT} + b_j - \frac{a_j}{RT}} \quad \dots 4.71$$

$$k_j = 1 - \frac{\left[\frac{\ln \gamma_j^\infty + \ln(\phi_j) + M_j}{Z_i - 1} \right] \left[b_i - \frac{a_j}{RT} \right] + b_i \left[1 + \frac{\ln(\gamma_j^\infty)}{C} - \frac{a_j}{b_j RT} \right]}{b_j - \frac{a_j}{RT} + b_i - \frac{a_i}{RT}} \quad \dots 4.72$$

Reemplazando valores obtenemos

Calculo de $\ln(\phi_n)$

$$\ln(\phi_1) = 0.03877612 - 1 - \ln \left[\left(\frac{98.11810284 - 54.06779849}{98.11810284} \right) * 0.03877612 \right] +$$

$$\frac{15193377.2623}{54.06779849 * -2\sqrt{2} * 83.1451 * 473.15} * \ln \left[\frac{98.11810284 + (1 + \sqrt{2}) * 54.06779849}{98.11810284 + (1 - \sqrt{2}) * 54.06779849} \right]$$

$$= 0.29867896$$

$$\begin{aligned} \ln(\phi_2) &= 0.01809409 - 1 - \ln\left[\left(\frac{25.39329806 - 18.97834186}{25.39329806}\right) * 0.01809409\right] + \\ &\frac{7621472.08209}{18.97834186 * -2\sqrt{2} * 83.1451 * 473.15} * \ln\left[\frac{25.39329806 + (1 + \sqrt{2}) * 18.97834186}{25.39329806 + (1 - \sqrt{2}) * 18.97834186}\right] \\ &= -0.65241189 \end{aligned}$$

Calculo de M_n

$$\begin{aligned} M_1 &= \ln\left[\frac{(25.41734810 - 18.97834186) * 0.01004490}{25.41734810}\right] - \frac{1}{-2\sqrt{2}} \left(\frac{15193377.2623}{54.06779849 * 83.1451 * 473.15} - \frac{1.56441}{0.62323}\right) * \\ &\ln\left[\frac{25.41734810 + (1 + \sqrt{2}) * 18.97834186}{25.41734810 + (1 - \sqrt{2}) * 18.97834186}\right] = -3.67967390 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_2 &= \ln\left[\frac{(95.82286961 - 54.06779849) * 0.06827896}{95.82286961}\right] - \frac{1}{-2\sqrt{2}} \left(\frac{7621427.08209}{18.97834186 * 83.1451 * 473.15} - \frac{0.45293}{0.62323}\right) * \\ &\ln\left[\frac{95.82286961 + (1 + \sqrt{2}) * 54.06779849}{95.82286961 + (1 - \sqrt{2}) * 54.06779849}\right] = 0.25902853 \end{aligned}$$

Calculo de k_n

$$\begin{aligned} k_1 &= 1 - \frac{\left(18.97834186 - \frac{7621427.08209}{83.1451 * 473.15}\right) \left(\frac{1.56441 + 0.29867896 + -3.67967390}{0.01004490}\right) + \\ &18.97834186 * \left(1 + \frac{1.56441}{0.62323} - \frac{15193377.2623}{54.06779849 * 83.1451 * 473.15}\right)}{54.06779849 - \frac{15193377.2623}{83.1451 * 473.15} + 18.97834186 - \frac{7621427.08209}{83.1451 * 473.15}} \\ &= 0.23135299 \end{aligned}$$

$$k_2 = 1 - \frac{\left(54.06779849 - \frac{15193377.2623}{83.1451 * 473.15} \right) \left(\frac{0.45293 + -0.65241189 + 0.25902853}{0.06827896} \right) + 54.06779849 * \left(1 + \frac{0.45293}{0.62323} - \frac{7621427.08209}{18.97834186 * 83.1451 * 473.15} \right)}{18.97834186 - \frac{7621427.08209}{83.1451 * 473.15} + 54.06779849 - \frac{15193377.2623}{83.1451 * 473.15}}$$

$$= 0.13721557$$

Todos los valores en las ecuaciones para el cálculo de k_i y k_j son para la

fase líquida a $P_i = P_j^{sat}$

Resumiendo:

Parámetro	i	j
ϕ_n	0.29867896	-0.65241189
M_n	-3.67967390	0.25902853
k_n	0.23135299	0.13721557

Cálculo del EVL

PARA FASE LÍQUIDA

$$x_1 = 0.022059$$

$$x_2 = 0.977941$$

$$\text{Con } P \text{ inicial} = 15.822549$$

Parámetro	i	j
V^l (cc/mol)	100.615378	25.420758
V^v (cc/mol)	2126.919559	2301.136275

ϕ^l	1.374349	0.916952
ϕ^v	0.871530	0.930275
K^{id}	1.576939	0.985679

$$k_{12} = \sum_i x_i k_i = 0.139290$$

$$P_{inicial} = \sum_i x_i P_i^{sat} = 15.822549$$

$$y_i^* = x_i \frac{\phi_i^l}{\phi_1^v} \Rightarrow y_i^* = x_i \frac{K^{id}}{K_{ideal}} \rightarrow y_1^* = 0.034786$$

$$y_2^* = 0.963935$$

$$\frac{K^{id}}{K_{ideal}} = \frac{\phi^l}{\phi^v}$$

Necesitamos valores normalizados para $y_i \rightarrow$

$$y_i = \frac{x_i k^{id}}{\sum_i x_i k^{id}} \Rightarrow y_1 = 0.034830$$

$$y_2 = 0.965170$$

Cálculo de D

$$D = 1 + \frac{1}{c} \frac{G^E}{RT} - \sum_p x_p \frac{a_p}{b_p RT} = 1 + \frac{1}{c} \frac{G^E}{RT} - \left[\frac{x_1 a_1}{b_1 RT} - \frac{x_2 a_2}{b_2 RT} \right]$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln(\gamma_i) = x_1 \ln(\gamma_1) + x_2 \ln(\gamma_2)$$

$$D = 1 + \frac{1}{c} [x_1 \ln(\gamma_1) + x_2 \ln(\gamma_2)] - \left[x_1 \frac{a_1}{b_1 RT} - \frac{x_2 a_2}{b_2 RT} \right]$$

$$D = -9.084147$$

Cálculo de b

$$b = \frac{1}{D} \sum_p \sum_q x_p x_q E_{pq} = x_1 x_1 E_{11} + x_1 x_2 E_{12} + x_2 x_1 E_{21} + x_2 x_2 E_{22}$$

$$= x_1^2 E_{11} + 2x_1 x_2 E_{12} + x_2^2 E_{22}$$

$$E_{11} = \frac{1}{2} \left[2b_1 - \frac{2a_1}{RT} \right] = -327.085090$$

$$E_{22} = \frac{1}{2} \left[2b_2 - \frac{2a_2}{RT} \right] = -174.688721$$

$$E_{12} = \frac{1}{2} \left[b_1 - \frac{a_1}{RT} + b_2 - \frac{a_2}{RT} \right] (1 - k_{12}) = -215.940983$$

$$b = 19.434152$$

Cálculo de a

$$a = bRT(1 - D)$$

$$a = 7709749.676150$$

Cálculo de \bar{b}_i

$$\bar{b}_i = \frac{1}{2} \left\{ 2 \sum_j x_j E_{ij} - b \left(1 + \frac{\ln \gamma_i}{c} - \frac{a_i}{b_i RT} \right) \right\}$$

$$\bar{b}_1 = \frac{1}{D} \left\{ 2 (x_1 E_{11} + x_2 E_{12}) - b \left(1 + \frac{\ln \gamma_1}{c} - \frac{a_1}{b_1 RT} \right) \right\} = 39.677815$$

$$\bar{b}_2 = \frac{1}{D} \left\{ 2 (x_1 E_{12} + x_2 E_{22}) - b \left(1 + \frac{\ln \gamma_2}{c} - \frac{a_2}{b_2 RT} \right) \right\} = 18.977524$$

Cálculo de \bar{a}_i :

$$\bar{a}_i = bRT \left[\frac{a_i}{b_i RT} - \frac{\ln \gamma_i}{c} \right] + a \left[\frac{\bar{b}_i}{b} - 1 \right]$$

$$a_1 = bRT \left[\frac{a_1}{b_1 RT} - \frac{\ln \gamma_1}{c} \right] + a \left[\frac{\bar{b}_1}{b} - 1 \right] = 11\,798\,905.180000$$

$$a_2 = bRT \left[\frac{a_2}{b_2 RT} - \frac{\ln(\gamma_2)}{c} \right] + a \left[\frac{\bar{b}_2}{b} - 1 \right] = 7\,615\,512.331240$$

PARA FASE VAPOR:

$$y_1 = 0.034830$$

$$y_2 = 0.965170$$

$$k_{12} = \sum y_i k_i = 0.140492 \quad (k_{12} = \text{constante de interacción})$$

$$\ln(\gamma_1) = 1.203558$$

$$\ln(\gamma_2) = 0.006065$$

Cálculo de D

$$D = 1 + \frac{1}{c} (y_1 \ln \gamma_1 + y_2 \ln \gamma_2) - \left[\frac{y_1 a_1}{RT} + \frac{y_2 a_2}{RT} \right] = -9.018088$$

Cálculo de b

$$b = \frac{1}{D} * \sum_p \sum_q y_p y_q E_{pq} = \frac{1}{D} [y_1^2 E_{11} + 2y_{12} E_{12} + y_2^2 E_{22}]$$

$$E_{11} = b_1 - \frac{a_1}{RT} = -327.085090$$

$$E_{22} = b_2 - \frac{a_2}{RT} = -174.688721$$

$$E_{12} = \frac{1}{2} \left[b_1 \frac{a_1}{RT} + b_2 - \frac{a_2}{RT} \right] [1 - R_{12}] = -215.639389$$

$$b = 19.696735$$

Cálculo de a

$$a = b RT (1 - D) = 7\,762\,731.740950$$

Cálculo de \bar{b}_i :

$$\bar{b}_1 = \frac{1}{D} \left\{ 2 (y_1 E_{11} + y_2 E_{12}) - b \left(1 + \frac{\ln \gamma_1}{c} - \frac{a_1}{b_1 RT} \right) \right\} = 39.689526$$

$$\bar{b}_2 = \frac{1}{D} \left\{ 2 (y_1 E_{12} + y_2 E_{22}) - b \left(1 + \frac{\ln \gamma_2}{c} - \frac{a_2}{b_2 RT} \right) \right\} = 18.975252$$

Cálculo de \bar{a}_i :

$$\bar{a}_1 = bRT \left(\frac{a_1}{b_1 RT} - \frac{\ln \gamma_1}{c} \right) + a \left(\frac{\bar{b}_1}{b} - 1 \right) = 11845493.351000$$

$$\bar{a}_2 = bRT \left(\frac{a_2}{b_2 RT} - \frac{\ln \gamma_2}{c} \right) + a \left(\frac{\bar{b}_2}{b} - 1 \right) = 7615396.461120$$

$$\text{Cálculo de } \sum K_i x_i \cong 1 \pm 1 \times 10^{-4}$$

↑ → Tolerancia

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{(V + \epsilon b)(V + \sigma b)}$$

$$\ln(\hat{\phi}_i) = \frac{\bar{b}_i}{b} (Z_i - 1) - \ln(V_i - b) Z_i + \frac{a}{bRT(\epsilon - \sigma)} \left[1 + \frac{\bar{a}_i}{a} - \frac{\bar{b}_i}{b} \right] \ln \left[\frac{V + \sigma b}{V + \epsilon b} \right]$$

$$V_i = 26.176708$$

$$V_v = 2\,297.907169$$

$$z_l = 0.010528$$

$$z_v = 0.924216$$

$$\hat{\phi}_1^l = 4.307332$$

$$\hat{\phi}_1^v = 0.896918$$

$$\hat{\phi}_2^l = 0.918750$$

$$\hat{\phi}_2^v = 0.930309$$

$$K_l = 4.802371$$

$$K_j = 0.987575$$

Cálculo de K_i

$$K_i = \frac{\phi_i^l}{\phi_i^v} \rightarrow y_i = \frac{y_i K_i}{\sum x_i K_i}$$

$$K_1 = 4.802371$$

$$K_2 = 0.987575$$

$$y_1 = 0.098846$$

$$y_2 = 0.901154$$

$$\sum K_i x_i = 1.0717$$

$$\gamma_1 = 2.174192$$

$$\gamma_2 = 1.036027$$

Como: $\sum K_i x_i > 1 \rightarrow P$ es baja

Iteración 1	Iteración 2	Iteración 3	Iteración 4
$P = 15.958827$	16.997694	17.073323	17.078912
$V_l = 26.176415$	26.174181	26.174018	26.174006
$V_v = 2270.410951$	2118.84224	2108.49274	2107.731451
$z_l = 0.010619$	0.011309	0.011359	0.0113630

$z_v = 0.921022$	0.915489	0.915071	0.915040
$\hat{\phi}_1^I = 4.271435$	4.016712	3.999378	3.998104
$\phi_1^v = 0.893700$	0.886900	0.886393	0.886356
$\hat{\phi}_2^I = 0.910985$	0.855881	0.852132	0.851856
$\hat{\phi}_2^v = 0.929970$	0.925443	0.925116	0.925091
$K_1 = 4.779496$	4.528935	4.511969	4.510722
$K_2 = 0.979585$	0.924834	0.921108	0.920834
$y_1 = 0.099144$	0.099472	0.099498	0.099502
$y_2 = 0.900856$	0.900528	0.900502	0.900498
$\Sigma Kx_2 = 1.063407$	1.004337	1.000319	1.000024
$\gamma_1 = 2.170926$	2.167352	2.167076	
$\gamma_2 = 1.036198$	1.036386	1.0364001	
$ \sum K_i x_i - 1 = 0.063407$	0.004337	0.000319	0.000024

Valores a reportar		
	Experimental	Calculado
P	17.818180	17.078912
x_1	0.022059	---
x_2	0.977941	---
y_1	0.133824	0.099502
y_2	0.866176	0.900498

El procedimiento continúa de la misma manera para cada punto de cada sistema.

FUNDAMENTO TEORICO DEL MODELO UNIFAC DORTMUND

4876

Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 4876-4882

A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3. Revision and Extension

Jurgen Gmehling,^{1,2,3} Jurgen Lohmann,⁴ Antje Jakob,⁵ Jiding Li,¹ and Ralph Joh⁶*Lehrstuhl für Technische Chemie (FB9), Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Postfach 2503,**D-26111 Oldenburg, Germany; Hils Infracor GmbH, expertScience, D-45761 Marl, Germany; Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing, China, and Aventis Research and Technology GmbH & Co. KG, Industriepark Höchst, D-65929 Frankfurt am Main, Germany*

The group contribution method Modified UNIFAC (Dortmund) is a well-known model for the reliable prediction of phase equilibria (VLE, LLE, SLE of eutectic systems, azeotropic data and γ^E) and excess properties (H^E). Compared to the original UNIFAC method, Modified UNIFAC (Dortmund) provides a much better description of the temperature dependence of the activity coefficients, and a more reliable presentation of the real behavior of phase equilibria in the dilute region; in addition, it also leads to better results for asymmetric mixtures (i.e., those involving molecules of very different size). Nevertheless, the parameters published previously sometimes give poor results, especially at high (>140 °C) and low (<0 °C) temperatures. To overcome these weaknesses, solid-liquid equilibria (SLE) of eutectic systems and enthalpies of mixing (H^E) at high temperatures have been included additionally in the database used for fitting the required group interaction parameters in order to ensure reliable results at low and high temperatures. This paper contains details of 78 new or revised pairs of group interaction parameters for Mod. UNIFAC (Do) covering a large temperature range.

Introduction

Reliable phase equilibrium information of the system to be separated is most important for the development, design and optimization of separation processes. Since experimental data are often missing or of poor quality, group contribution methods have become increasingly valuable. The great advantage of the group contribution concept is that it is possible to predict a large number of systems using only a relatively small number of group interaction parameters.

The most common group contribution methods for the prediction of phase equilibria are ASOC (Derr and Deal, 1969; Kojima and Tochigi, 1979; Tochigi et al., 1990), UNIFAC (Fredenslund et al., 1975, 1977; Hansen et al., 1991), Modified UNIFAC (Dortmund) (Weidlich and Gmehling, 1987; Gmehling et al., 1993; Lohmann et al., 1998), and Modified UNIFAC (Lyngby) (Larsen et al., 1987).

While ASOC and the original UNIFAC method were developed mainly for the prediction of vapor-liquid equilibria (VLE) and azeotropic data, the modified versions of UNIFAC also reliably predict excess enthalpies (H^E), solid-liquid equilibria (SLE) of eutectic systems, activity coefficients at infinite dilution (γ^∞) and liquid-liquid equilibria (LLE). Furthermore, the description of asymmetric mixtures has been improved using a modified combinatorial part. The values of γ^∞ and the solubilities for water/alkane and water/cycloalkane systems may be incorrect by a factor of 10. This is caused by the database used for fitting. For a direct fit to LLE data, the values achieved ($\gamma^\infty \approx 50000$) led to

difficulties in fitting alcohol/water group interaction parameters. The alkanes/water parameters were thus fitted using phase equilibrium information from alcohol/water systems (Wienke and Gmehling, 1998). The exact description of LLE in multicomponent systems is more difficult than the description of VLE or SLE, since for VLE and SLE the activity coefficients γ_i are only a correction term, while on the other hand the composition and temperature dependence of LLE must be described solely by the activity coefficients (Gmehling and Kolbe, 1992).

One of the main differences between original UNIFAC and Mod. UNIFAC (Do) is the introduction of temperature-dependent interaction parameters to permit a more reliable description of the real phase behavior as a function of temperature:

$$\text{original UNIFAC: } \psi_{mm} = \exp\left[-\frac{a_{mm}}{T}\right] \quad (1)$$

$$\text{Mod. UNIFAC (Do): } \psi_{mm} = \exp\left[-\frac{a_{mm} + b_{mm}T + c_{mm}T^2}{T}\right] \quad (2)$$

At the same time the reliability of the temperature dependence of the Mod. UNIFAC (Do) group interaction parameters is ensured using the world's largest collection of thermodynamic mixture data (Dortmund Data Bank, DDB) covering a large temperature range. For example, more than 18 000 isobaric or isothermal VLE data sets as well as 13 400 H^E data sets are currently available. Furthermore, it provides the necessary pure component properties (e.g. structural information, saturation vapor pressures, critical data etc.).

However, the range of applicability of group contribution methods is not limited to the reliable prediction of phase equilibria and excess properties. Group contribution models can be successfully applied for other topics

¹ To whom correspondence should be addressed.

² E-mail address: gmehling@tech.chem.uni-oldenburg.de, <http://www.uni-oldenburg.de/techema/>.

³ Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.

⁴ Hils Infracor GmbH.

⁵ Tsinghua University.

⁶ Aventis Research and Technology GmbH & Co. KG.

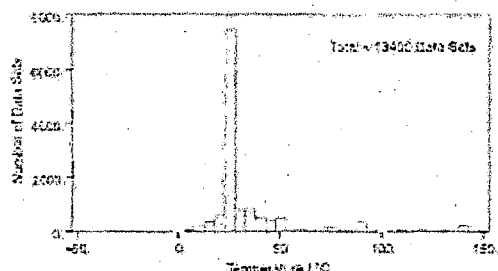


Figure 1. Number of h^E data sets stored in the EDB as a function of temperature (May 1995).

of industrial interest, e.g., during the design of separation processes. Group contribution methods help the chemical engineer to decide the following:

(a) whether an alternative separation process (e.g., extraction, crystallization, absorption, adsorption, membrane process, supercritical extraction, etc.) can compete with the baseline process (distillation)

(b) whether separation problems (e.g., azeotropic points or separation factors near unity etc.) need to be considered

(c) how to solve separation problems using special distillation processes (e.g., extractive or azeotropic distillation, hybrid process, etc.)

(d) which solvent is most suitable for extractive and azeotropic distillation, extraction etc., considering separation factor, selectivity and capacity (Gmehling and Möllmann, 1998)

(e) how to arrange the sequence of separation units (what is the most economical separation sequence?)

(f) how many stages (N_{st} or column height) are required for the given separation process

(g) ...

Besides these topics, the knowledge of the real phase behavior (γ) is required for the calculation of chemical equilibria ($K = K_p \gamma$) or safety aspects such as flash points. Furthermore, octanol-water partition coefficients derived from γ permit an estimate of the fate of a chemical in the environment (bioaccumulation) (Wienke and Gmehling, 1995).

Problems

As mentioned above, different types of phase equilibria and excess properties are used for simultaneous fitting of the group interaction parameters of Modified UNIFAC (Dortmund). The basis for a successful fit is formed by a sufficient number of VLE, azeotropic, and γ^∞ data. Excess enthalpy data are of particular importance as supporting data at high temperatures, but unfortunately most of the published excess enthalpies have been measured at or close to room temperature (Figure 1).

A further reason for the use of excess enthalpies apart from their role as supporting data at high temperatures (available up to 180 °C) is the direct relationship between the partial molar excess enthalpy (\bar{h}_i^E) and the

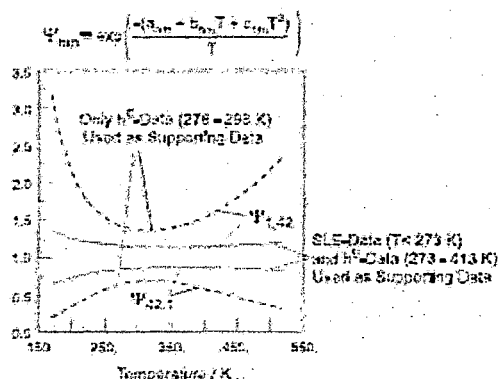


Figure 2. Ψ_m as a function of the temperature range covered during the fitting procedure.

temperature dependence of the activity coefficient γ given by the Gibbs-Helmholtz equation:

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial (1/T)} = \frac{\bar{h}_i^E}{R} \quad (3)$$

Solid-liquid equilibria (SLE) of eutectic systems cover the temperature range down to -100 °C. Furthermore, liquid-liquid equilibrium data (LLE) and excess heat capacities (c_p^E) are useful for fitting the required group interaction parameters.

Activity coefficients at infinite dilution (γ^∞) determined at various temperatures not only provide information on the temperature dependence of the activity coefficients but also contain information on the real behavior in the dilute region, which is of special interest because the removal of the last traces of impurities at the top of a distillation column requires the greatest separation effort.

Figure 2 shows what can happen if predictions are accomplished outside the temperature range covered by the database used during the fitting procedure. In this plot, Ψ_m is given as a function of temperature. The Ψ_m term of Modified UNIFAC (Dortmund) implies the temperature dependence of the model (eq 2). The dashed lines show the course of Ψ_m for the main groups 1 (alkanes) and 42 (cyclic alkanes) before the revision. The former group interaction parameters were only fitted to VLE data, h^E data, and γ^∞ in the temperature range from 273 to 373 K. Outside this range, the Ψ_m terms reach very low and high values, which can lead to large errors if the parameters are used at these temperatures. Typical results obtained are shown in Figure 3A and Figure 4. The predicted excess enthalpies (especially the temperature dependence) do not agree with the experimental data. Considering the solid-liquid equilibria, the composition and temperature of the eutectic points are predicted very poorly. For this reason the group interaction parameters have been refitted with the help of supporting data at low and high temperatures.

To increase the temperature range covered by the parameters, h^E -measurements at 80 and 140 °C (250 data sets) and measurements of SLE data (20 data sets) have been performed in our laboratory (Gmehling, 1993; Jakob et al., 1995; Fiege et al., 1996; Lohmann et al.,

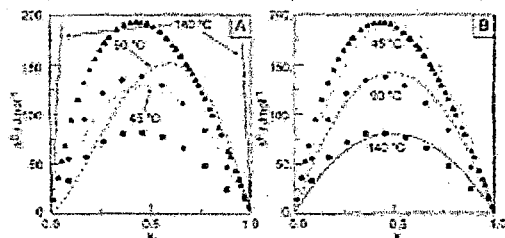


Figure 3. Excess enthalpies of the system hexane (1) + cyclohexane (2) (A, before revision; B, after revision). 15 °C: (A) experimental data (Bixing and March, 1970); (---) Mod. UNIFAC (Do); 90 °C: (●) experimental data (Czechling and Krentscher, 1995); (---) Mod. UNIFAC (Do); 140 °C: (■) experimental data (Czechling and Krentscher, 1995); (---) Mod. UNIFAC (Do).

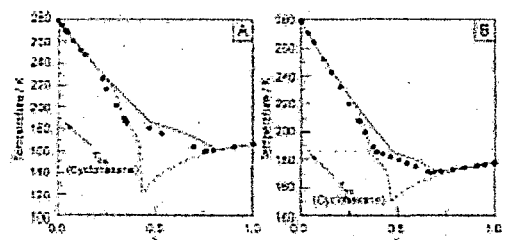


Figure 4. Solid-liquid equilibria. (A) 2,2,4-Trimethylpentane (1) + cyclohexane (2): (●) experimental data (Batino and Allison, 1966); Mod. UNIFAC (Do); (---) before revision and (—) after revision. (B) Hexane (1) + cyclohexane (2): (●) experimental data (Gostes et al., 1979); Mod. UNIFAC (Do); (---) before revision and (—) after revision.

1997) with the view to the extension and revision of Mod. UNIFAC (Do).

Figure 2 shows that the course of $\ln \gamma_{fm}$ after the revision (solid lines) is much more linear than beforehand. This revision was performed using additional SLE ($T < 273$ K) and H^E ($273 < T < 413$ K) data sets, so that reliable results are also obtained at low and high temperatures. Figures 3B and 4 show that much better results are obtained not only for the excess enthalpies but also for the SLE data using the revised parameters. It is obvious that with the help of supporting data at low and high temperatures a reliable description of the temperature dependence of the activity coefficients is achieved.

Fitting Procedure

A software package has been developed for fitting the group interaction parameters of the Modified UNIFAC (Dortmund) method. Connections to the Dortmund Data Bank allow the user not only to obtain the required pure component information (structural information, Antoine constants, critical data, and heats of fusion etc.) of about 11200 compounds but also to obtain the necessary phase equilibrium data. Furthermore, all software routines such as fitting routines, consistency, and plausibility tests are implemented.

The fitting procedure can be described in the following way:

After the main groups, for which parameters are to be fitted, have been defined and the corresponding components automatically selected, the mixture data from the DDB are searched and evaluated. After a

reliable database has been built up (using consistency and plausibility tests), the fitting procedure is started. The group interaction parameters are fitted simultaneously to as many reliable phase equilibrium data and excess properties as possible.

Only VLE data sets which pass the Redlich-Kister area test (Redlich and Kister, 1948) (complete and isothermal x - y data) or the consistency tests of Van Ness et al. (1973) in the version suggested by Fredenslund et al. (1977) (the point test) and reliable isothermal P - x data and isobaric T - x data are used for fitting the required parameters.

For the remaining kinds of mixture data (excess enthalpies, excess heat capacities, activity coefficients at infinite dilution, and solid-liquid equilibria), the mentioned consistency tests cannot be applied. The data are checked using plausibility tests; e.g., similar data sets at various temperatures (β^E as function of temperature) can be plotted together or the temperature dependence of the activity coefficient at infinite dilution can be compared with the partial molar excess enthalpy at infinite dilution. Those data sets, which do not fit to the majority of data, have to be excluded from the fitting procedure.

No data set should be used without being checked by the operator. The evaluation of the database and selection of reliable data sets is the most time-consuming part of generating new or revised group interaction parameters.

If a large temperature range is covered by the database or reliable information about the temperature dependence of the activity coefficient is available (supporting data at low and high temperatures, as mentioned above), temperature-dependent parameters b_{fm} and c_{fm} are fitted. If a new group is introduced, the van der Waals properties R_k and Q_k of the new subgroups involved are also fitted. The intention of the fitting procedure is to minimize the following objective function F :

$$F(a_{fm}, a_{fm}, b_{fm}, b_{fm}, c_{fm}, c_{fm}, R_k, Q_k) = \min \quad (4)$$

In the objective function F the deviations for the different phase equilibria and excess properties are considered:

$$F = \sum \Delta VLE + \sum \Delta AZD + \sum \Delta h^E + \sum \Delta c_p^E + \sum \Delta \gamma^{\infty} + \sum \Delta LLE + \sum \Delta SLE \quad (5)$$

For VLE data it is necessary to distinguish between the different data types. The contribution to the objective function depends on the type of VLE data

$$[x, y, P, T] \quad \Delta VLE = \frac{1}{n_w n_c} \sum_{k=1}^{n_w} \sum_{l=1}^{n_c} \left(w_{VLE} \frac{y_k - y_{k,calc}}{y_k} \right)^2 \quad (6)$$

$$[x, P, T] \quad \Delta VLE = \frac{1}{n_w n_c} \sum_{k=1}^{n_w} \left(w_{VLE} \frac{P_k - P_{k,calc}}{P_k} \right)^2 \quad (7)$$

$$[x, y, T] \quad \Delta VLE = \frac{1}{n_w n_c} \sum_{k=1}^{n_w} \sum_{l=1}^{n_c} \left(w_{VLE} \frac{K_k - K_{l,calc}}{K_k} \right)^2 \quad (8)$$

whereby the following relations (eqs 9 and 10) are used

Table 1. New Modified UNIFAC (Dortmund) R_k and Q_k Parameters and Group Assignment

main group	subgroup	no.	R_k	Q_k	sample	group assignment
15 pyridines	AC2HN	37	1.1578	0.6022	pyridine	1 AC2HN, 3 ACH
	AC3HN	38	1.2393	0.6330	2-methylpyridine	1 AC2HN, 3 ACH, 1 CH ₃
	AC2N	39	1.9731	0.3530	2,5-dimethylpyridine	1 AC2N, 3ACH, 2 CH ₃
16 cy-COND	cy-CO-N-CH ₃	85	3.9810	3.2090	N-methylpyrrolidone	1 cy-CO-N-CH ₃ , 3 cy-CH ₂
	cy-CO-N-CH ₂	87	3.7543	2.8929	N-methylpyrrolidone	1 cy-CO-N-CH ₂ , 3 cy-CH ₂ , 1 CH ₃
	cy-CO-N-CH	88	3.5268	2.5800	N-isopropylpyrrolidone	1 cy-CO-N-CH, 3 cy-CH ₂ , 2 CH ₃
	cy-CO-N-C	89	3.2094	2.3520	N-tert-butylpyrrolidone	1 cy-CO-N-C, 3 cy-CH ₂ , 3 CH ₃
47 ACS	AC2HS	104	1.7843	1.3400	thiophene	2 ACH, 1 AC2HS
	AC3HS	105	1.6282	1.0500	2-methylthiophene	1 CH ₃ , 2 ACH, 1 AC3HS
	AC2S	106	1.4621	0.7800	2,5-dimethylthiophene	2 CH ₃ , 2 ACH, 1 AC2S

for calculating vapor-liquid equilibria:

$$P_{calc} = \sum_i x_i \frac{\phi_i^s P_i^s}{\phi_i^l} \quad (9)$$

$$K_{i,calc} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \phi_i^s P_i^s}{\phi_i^l P_{calc}} \quad (10)$$

For the remaining types of mixture data the contribution to the objective function can be described in the following way:

$$\Delta y^v = \frac{1}{n_y} \sum_{k=1}^{n_y} \left(\frac{y_k - y_{k,calc}}{y_k} \right)^2 \quad (11)$$

$$\Delta h^E = \frac{1}{n_h} \sum_{k=1}^{n_h} \left(\frac{h_k^E - h_{k,calc}^E}{h_k^E} \right)^2 \quad (12)$$

$$\Delta c_p^E = \frac{1}{n_c} \sum_{k=1}^{n_c} \left(\frac{c_{p,k}^E - c_{p,k,calc}^E}{c_{p,k}^E} \right)^2 \quad (13)$$

$$\Delta LLE = \frac{1}{n_x n_y} \sum_{i=1}^{n_x} \sum_{j=1}^{n_y} \left(\frac{w_{LLE} |y_{ik} - y_{k,calc}|}{y_{ik}} \right)^2 \quad (14)$$

$$\Delta SLE = \frac{1}{n_x} \sum_{k=1}^{n_x} \left(\frac{w_{SLE} |y_k - y_{k,calc}|}{y_k} \right)^2 \quad (15)$$

$$\Delta AZD = \frac{1}{n_x n_y} \sum_{i=1}^{n_x} \sum_{j=1}^{n_y} \left(\frac{w_{AZD} |y_{ik} - y_{k,calc}|}{y_{ik}} \right)^2 \quad (16)$$

The results obtained can be strongly influenced by varying the weighting factors w_i in the equations given above. The fitted group interaction parameters are tested graphically and numerically. If the results are satisfactory, the new group interaction parameters are inserted into the parameter matrix. If poor results are obtained, the database is checked again. Data sets which are not in agreement with the majority of data are excluded for the fitting procedure. The evaluation and reduction of data and the variation of the weighting factors as well as the tests of the new parameters are the most time-consuming steps in fitting group interaction parameters.

Results

A systematic examination of the parameter matrix published earlier (Gmehling et al., 1993) and a critical evaluation of the available mixture database and the

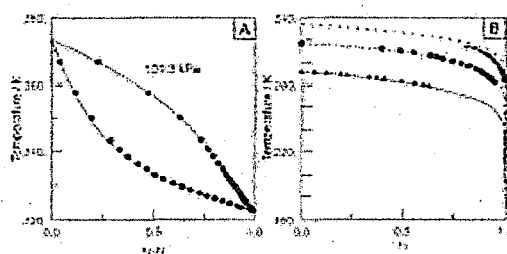


Figure 5. (A) Vapor-liquid equilibria, Cyclopentane (1) + methyl methacrylate (2): (●) experimental data (Cheng et al., 1997); (---) Mod. UNIFAC (Do). (B) Solid-liquid equilibria, Cyclopentane (1) + *n*-octacosane (2): (●) experimental data (Domanska and Kniaz, 1996); (---) Mod. UNIFAC (Do). Cyclopentane (1) + *n*-docosane (2): (●) experimental data (Domanska and Kniaz, 1999); (---) Mod. UNIFAC (Do). Cyclopentane (1) + *n*-hexadecane (2): (▲) experimental data (Domanska and Kniaz, 1999); (---) Mod. UNIFAC (Do).

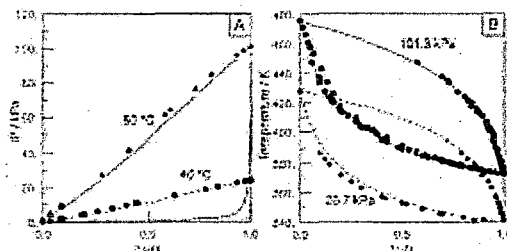


Figure 6. Vapor-liquid equilibria. (A) Benzene (1) + *N*-methyl-6-caprolactam (2): (●, ▲) experimental data (Bittich and Hradetzky, 1989; Hradetzky et al., 1999); (---) Mod. UNIFAC (Do). (B) Water (1) + *N*-methylpyrrolidone (2): (●, ●) experimental data (Li et al., 1986; Gupta and Rasat, 1992; Chen et al., 1983; Parlov et al., 1967); (---) Mod. UNIFAC (Do).

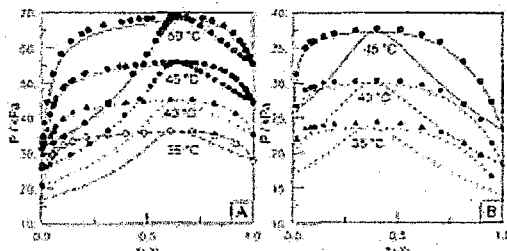


Figure 7. Vapor-liquid equilibria. (A) Methanol (1) + thiophene (2): (●, ●, ●) experimental data (Taday, 1993; Toghiani et al., 1991); (---, ---, ---) Mod. UNIFAC (Do). (B) Ethanol (1) + thiophene (2): (●, ●, ●) experimental data (Taday, 1993); (---, ---, ---) Mod. UNIFAC (Do).

results of the available parameters showed that in some cases (much larger database, e.g., availability of h^E data at high temperatures and SLE data of eutectic systems)

4980 Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 37, No. 12, 1998

Table 2. New or Revised Modified UNIFAC (Dortmund) Group Interaction Parameters, Where the Main Groups 1-46 Have Been Defined Previously (Gmelling et al., 1993)

n	m	a_{nm}/K	b_{nm}	c_{nm}/K^{-1}	a_{nm}/K	b_{nm}	c_{nm}/K^{-1}
1	18	1952.3	-17.171	0.03600	-436.15	3.4225	-0.00870
1	42	-117.10	0.5481	-0.00096	170.90	-0.8062	0.00129
1	46	677.32	-2.6566	0.00000	-249.85	1.7951	0.00000
1	47	24.432	0.2915	0.00000	-16.034	-0.5337	0.00000
2	31	612.27	-3.8641	0.00350	-197.06	1.8723	-0.00270
2	42	2.4060	-0.1882	0.00000	60.200	0.1565	0.00000
2	46	491.23	-1.8285	0.00000	-734.87	3.3463	0.00000
2	47	-89.231	0.6000	0.00000	-59.373	0.0000	0.00000
3	18	-1553.9	0.1615	0.00320	1810.8	-5.7594	0.00230
3	42	131.60	-1.2310	0.00149	-2.6190	1.6940	-0.00156
3	46	313.79	-1.1552	0.00000	-258.12	1.4981	0.00000
3	47	1412.0	-3.5917	0.00000	-560.25	1.4502	0.00000
4	18	155.30	-2.3690	0.00390	1698.1	-9.8887	0.01530
4	42	-407.10	0.2564	0.00000	191.50	-0.5561	0.00000
4	46	72.260	-0.1919	0.00000	763.57	-1.3961	0.00000
4	47	1000.3	-2.5194	0.00000	-139.78	0.1146	0.00000
5	13	816.70	-5.6920	0.00607	650.90	-0.7132	0.00092
5	18	-3061.2	9.5413	0.18420	-643.09	2.9346	-0.00550
5	42	3121.0	-13.690	0.01146	2601.0	-1.2500	-0.00631
5	46	1204.7	-4.6803	0.00000	-516.99	2.1888	0.00000
5	47	-3745.0	4.5137	0.06300	7712.2	-7.6896	-0.03500
6	7	-328.50	1.0823	-0.00220	-524.30	4.5065	-0.00400
6	18	-341.31	-5.6042	0.01110	-230.38	-0.3825	0.00230
6	47	673.72	-2.3567	0.00000	2676.7	-5.4899	0.00000
7	18	-3478.5	9.8213	-0.00310	-393.18	0.5546	-0.00290
7	46	659.22	-1.8841	0.00000	-588.21	0.9707	0.00000
8	16	5604.0	0.0000	0.00000	-110.21	0.0000	0.00000
8	18	-1080.9	12.359	-0.01010	-41.594	-3.5887	0.00150
8	42	394.20	-0.8799	0.00000	3630.0	-5.2300	0.00000
8	47	4911.1	9.8501	0.00000	2332.5	-1.6832	0.00000
9	18	-1968.7	1.1057	0.00000	307.16	-0.8161	0.00000
9	24	-208.71	0.8293	-0.00140	155.73	1.4412	-0.00250
9	42	463.20	-0.8197	0.00000	464.50	0.1542	0.00000
9	47	-153.70	0.2420	0.00000	2311.5	-6.6054	0.00000
10	22	-41.537	0.6099	0.00000	354.71	0.0000	0.00000
10	31	236.60	0.6000	0.00000	-93.066	0.0000	0.00000
10	42	718.70	-1.5160	0.00000	1161.0	-0.5724	0.00000
11	18	87.600	1.4109	0.00000	45.300	-1.4281	0.00000
11	42	374.10	-1.9760	0.00168	460.89	-0.0921	0.00001
12	18	-9.2978	0.6000	0.00000	-123.73	0.0000	0.00000
12	42	327.40	-0.7762	0.00000	509.00	-0.2248	0.00000
13	18	-199.94	-6.8667	0.01520	-430.49	-0.7290	0.00100
13	31	-137.87	0.6000	0.00000	165.27	0.0000	0.00000
13	42	397.00	-1.3790	0.00000	-214.10	1.1340	0.00000
14	42	124.30	-1.1470	0.00000	621.90	0.2580	0.00000
15	42	-131.90	-0.0074	0.00000	1218.0	-2.7900	0.00000
17	18	74.285	14.613	-0.02820	-558.39	1.2436	-0.00070
17	25	3709.2	0.0000	0.00000	1583.8	0.0000	0.00000
17	42	1371.0	-3.3239	0.00000	1091.0	-0.2657	0.00000
18	19	746.12	-2.1937	0.00000	-2307.8	5.8186	0.00000
18	20	-451.49	-0.4081	0.00000	-2917.7	4.6140	0.00000
18	21	-67.106	-0.4933	0.00000	-1592.8	2.8397	0.00000
18	22	-978.25	2.1884	0.00000	946.79	-1.9886	0.00000
18	24	229.66	-1.5005	0.00000	-2111.0	6.3625	0.00000
18	33	-713.65	1.9191	0.00000	-763.19	0.6030	0.00000
18	38	497.95	-0.3310	-0.00010	-1052.5	1.6351	0.00070
18	42	130.61	-1.0823	0.00000	-492.38	1.5501	0.00000
18	43	-250.25	0.3811	0.00000	-1269.7	2.6335	0.00000
18	45	-516.31	1.6943	0.00000	-1646.8	2.7237	0.00000
18	47	-674.00	1.8851	0.00000	4998.6	1.1902	0.00000
19	42	259.20	-1.5260	0.00112	1336.0	-3.3950	0.00459
20	42	1060.0	-2.8220	0.00000	578.30	1.4930	0.00000
21	42	-31.420	-0.2480	0.00000	370.60	-0.3220	0.00000
22	42	10.700	-0.2702	0.00000	224.40	-0.1369	0.00000
24	47	1399.3	-3.6785	0.00000	-590.16	1.1653	0.00000
25	42	1326.0	-3.0260	0.00000	2698.0	-12.4300	0.00000
26	42	119.30	-0.5691	0.00000	522.90	-0.2485	0.00000
26	47	324.62	-1.1828	0.00000	11.442	0.7866	0.00000
27	33	505.40	0.6000	0.00000	81.445	0.0000	0.00000
27	42	2004.0	-1.5000	0.00000	2600.0	-4.8000	0.00000
33	42	-122.50	0.0013	0.00000	478.90	-0.6100	0.00000
37	42	-24.820	-0.5924	0.00000	81.560	0.7293	0.00000
38	42	112.79	-0.4103	0.00000	21.040	-0.1268	0.00000
40	42	165.60	0.6000	0.00000	-109.00	0.0000	0.00000
41	42	683.30	0.3210	0.00000	365.00	-2.8900	0.00000
42	46	293.46	-0.6823	0.00000	499.55	-0.8158	0.00000
42	47	790.76	-2.3895	0.00000	-368.50	0.8197	0.00000
46	47	-1423.7	3.9162	0.00000	1738.5	-3.9729	0.00000

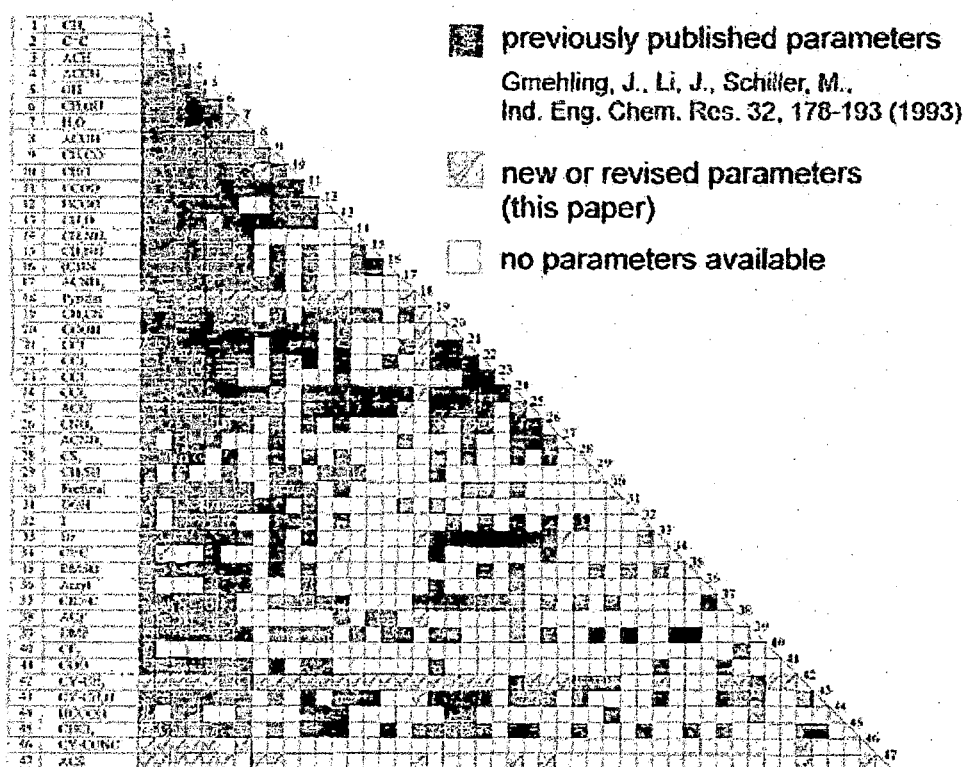


Figure 8. Current status of the Mod. UNIFAC (Do) parameter matrix.

a revision of the group interaction parameters should be carried out.

In particular the group interaction parameters for the main groups 18 (pyridines) and 42 (cyclic alkanes) have been revised because of the poor results obtained at low temperatures (SLE of eutectic systems) in these cases.

However, for main group 42, only the group interaction parameters were revised, the values for the van der Waals properties (R_c and Q_c , Gmehling et al., 1993) being maintained. Some examples using *old* and *new* parameters for main groups 1 and 42 (alkanes and cyclic alkanes) are given in Figures 3 and 4, where predictions with the new parameters lead to improved results.

Because the group interaction parameters between main groups 1 and 42 form the basis for any interaction between alkanes and cyclic alkanes, yearly all parameters of main group 42 had to be revised. Improved results for all other systems with compounds containing cyclic alkane groups (e.g. cyclohexanol, cyclohexanone, methylcyclohexane, cyclopentane (see Figure 5), etc.) have been achieved.

Besides revising old parameters, two new flexible main groups have been introduced in the current parameter matrix: main group 46 (cy-CONC, cyclic amides e.g. for *N*-methylpyrrolidone (NMP), *N*-methylpyrrolidone (NEP) or *N*-methyl-6-caprolactam (NMC)) and main group 47 (ACS, aromatic compounds containing sulfur (e.g. thiophene)); the corresponding group interaction parameters have been fitted.

Table 1 gives the group assignment for the new main groups 46 and 47 as well as for the revised main group

18 and the corresponding subgroups, while Figures 5 and 7 show a good agreement between experimental and predicted data for systems with compounds containing the new main groups. It is worth mentioning that the introduction of the new flexible main group cy-CONC makes it possible to predict *N*-methylpyrrolidone and *N*-methyl-6-caprolactam using the same pairs of group interaction parameters.

In Table 2 all new and revised group interaction parameters are listed for 78 groups of parameters. Figure 8 (the parameter matrix) gives an overview of the current status of the Modified UNIFAC (Dortmund) method.

Outlook

A company consortium for the further development of the group contribution methods UNIFAC and Modified UNIFAC (Dortmund) was founded in 1996 in order to cover the costs of the revision and extension (experimental equipment and chemicals, laboratory and technical assistants for the necessary measurements, and Ph.D. students) of this methods.

Within the scope of this research work, it is planned to introduce components of major technical interest (amides, anhydrides, epoxides, carbonates, refrigerants (fluorochlorohydrocarbons), etc.) into the current parameter matrix. The introduction of new aromatic main groups (ACCHO, aromatic aldehydes, and ACCOOH, aromatic acids) is also scheduled, because the behavior of aromatic compounds strongly differs from that of

aliphatics. Therefore a large number of additional measurements (VLE, H^E , SLE, LLE, γ^E , azeotropic data, ...) will have to be performed in our laboratory.

In the course of this work, efforts will be made to eliminate the known weaknesses of group contribution methods, e.g., the description of isomeric or proximity effects.

Nomenclature

- b_{ij}, c_{ij}, c_{ijk} : Modified UNIFAC (Dortmund) group interaction parameters between main groups i and m
 AZD: azeotropic data
 calc: calculated property
 CPE: excess heat capacities
 F : objective function
 H^E : molar excess enthalpy, J mol⁻¹
 k_i^s : k -factor of component i
 K_i : equilibrium constants for chemical equilibria
 LLE: liquid-liquid equilibrium
 n : number of data points in a data set
 n_c : number of components in a data set
 N_{th} : number of theoretical stages of a distillation column
 P : total pressure, kPa
 P_i^s : saturation vapor pressure
 Q_k : relative van der Waals surface of subgroup k
 R_k : relative van der Waals volume of subgroup k
 SLE: solid-liquid equilibrium
 T : absolute temperature, K
 T_{tr} : transition temperature, K
 VLE: vapor-liquid equilibrium
 x_i : mole fraction of component i in the liquid phase
 y_i : mole fraction of component i in the vapor phase
 w_i : weighting factor for the fitting procedure
 γ_i^E : activity coefficient at infinite dilution
 γ_i^E : activity coefficient of component i
 ϕ_i^E : fugacity coefficient of component i in the vapor phase
 ϕ_i^E : saturation fugacity coefficient of component i
 Ψ_{mod} : UNIFAC-Mod, UNIFAC (Ex) temperature term (eqs 1 and 2)

Literature Cited

- Battino, R.; Allison, G. W. Thermodynamics of Binary Solutions of Nonelectrolytes with 2,2,4-Trimethylpentane. II. Phase Equilibria Study with Cyclohexane and a new Cooling Curve Apparatus. *J. Phys. Chem.* 1966, 70, 3417-3419.
- Bittrich, H. J.; Hradetzky, G. Vapor-Liquid Equilibria of Binary Systems Consisting of *N*-Methyl- ϵ -caprolactam and Hydrocarbons. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 1989, 270, 451-457.
- Chen, J.; Huang, T.; Wen, C. Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for the Binary System *N*-Methylpyrrolidone + Water. *J. Chengde Univ. Sci. Technol.* 1983, 2, 107-116.
- Cheng, K. W.; Chen, J. Y.; Tung, M.; Chen, Y. P. Vapor-Liquid Equilibria of Binary Mixtures Cyclopentane + Isopropyl Acetate, Isopropyl Acetate + Hexane, and Cyclopentane + Methyl Methacrylate at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data* 1997, 42, 754-757.
- Derr, E. L.; Deal, C. H. Analytical Solution of Groups. Correlation of Activity Coefficients Through Structural Parameters. *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. (London)* 1969, No. 52, 3, 40-51.
- Domanska, U.; Kaluz, K. *Int. Data Series. Sel. Data Mixtures Ser. A* 1990, 192.
- Ewing, M. B.; Marsh, K. N. The Enthalpy of Mixing of *n*-Hexane + Cyclohexane at 298.15 and 318.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 1970, 2, 295-299.
- Fiege, C.; Joh, R.; Petri, M.; Gmehling, J. Solid-Liquid Equilibria for Different Heptanones with Benzene, Cyclohexane, and Ethanol. *J. Chem. Eng. Data* 1996, 41, 1431-1433.
- Fredenslund, A.; Jones, R. L.; Praunzitz, J. M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonelectrolyte Liquid Mixtures. *AIChE J.* 1975, 21, 1000-1009.
- Fredenslund, A.; Gmehling, J.; Rasmussen, P. *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*; Elsevier: Amsterdam, 1977.
- Gmehling, J. Excess Enthalpies for 1,1,1-Trichloroethane with Alkanes, Ketones, and Esters. *J. Chem. Eng. Data* 1993, 38, 143-146.
- Gmehling, J.; Kolbe, B. *Thermodynamik*; VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, Germany, 1992.
- Gmehling, J.; Kreutzler, B. Excess Enthalpies of 12 Binary Mixtures Containing Cyclohexane at Elevated Temperatures and Pressures up to 416 K and 1.9 MPa. *Int. Electron. J. Phys. Chem. Data* 1995, 1, 181-190.
- Gmehling, J.; Mollmann, C. Synthesis of Distillation Processes Using Thermodynamic Models and the Dortmund Data Bank. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 3112-3123.
- Gmehling, J.; Li, J.; Schiller, M. A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32, 178-193.
- Coates, J. R.; Ott, J. B.; Mollmann, J. F.; Farrell, D. W. (Solid + Liquid) Equilibria in *n*-Hexane + Cyclohexane and Benzene + *p*-Xylene. *J. Chem. Thermodyn.* 1979, 11, 709-711.
- Gupta, S. K.; Rawat, B. S. Isobaric Binary and Ternary Vapor-Liquid Equilibria of *N*-Methylpyrrolidone with Water and Toluene at 760 mmHg. *J. Chem. Eng. Data* 1992, 37, 139-140.
- Hansen, H. K.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A.; Schiller, M.; Gmehling, J. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group-Contribution. 5. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 2352-2355.
- Hradetzky, G.; Hammer, I.; Kiss, W.; Wehner, K.; Bittrich, H. *J. Data of Selective Solvents*; VEB: Berlin, Germany, 1986.
- Jakob, A.; Joh, R.; Rose, C.; Gmehling, J. Solid-Liquid Equilibria in Binary Mixtures of Organic Compounds. *Fluid Phase Equilib.* 1995, 113, 117-126.
- Kojima, K.; Tochigi, K. *Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method*; Kobunsha-Elsevier: Tokyo, 1979.
- Larsen, B. L.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A. A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for the Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26, 2274-2280.
- Li, J.; Bao, Q.; Tian, Y. A Study of the Vapor-Liquid Equilibrium of *N*-Methylpyrrolidone-Water Binary System by an Ebullimeter. *Therm. Data Meas.* 1986, 1, 107-115.
- Lohmann, J.; Joh, R.; Gmehling, J. Solid-Liquid Equilibria of Viscous Binary Mixtures with Alcohols. *J. Chem. Eng. Data* 1997, 42, 1170-1175.
- Lohmann, J.; Joh, R.; Nienhaus, B.; Gmehling, J. Revision and Extension of the Group-Contribution Method Modified UNIFAC (Dortmund). *Chem. Eng. Technol.* 1998, 21, 245-249.
- Paylov, S. Y.; Pavlova, S. P.; Serafimov, L. A. Vapor-Liquid Equilibrium of the System *N*-Methylpyrrolidone-Water. *Proc. Ser. Nauch. Nauch. Yekh. S. B.* 1967, 2, 5-8.
- Redlich, O.; Kister, A. Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions δ - γ -T-Relations in a Binary System. *Ind. Eng. Chem.* 1948, 40, 344-348.
- Tochigi, K.; Hogg, D.; Gmehling, J.; Kojima, K. Determination of New ASOG Parameters. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1990, 23, 453-463.
- Toghiani, H.; Toghiani, R. K.; Viswanath, D. S. Vapor-Liquid Equilibrium for the Methanol-Benzene and Methanol-Thiophene Systems. *J. Chem. Eng. Data* 1991, 36, 63-67.
- Triday, J. O. Vapor-Liquid Equilibria in Binary Systems Formed by Thiophene and Light Alcohols. *J. Chem. Eng. Data* 1983, 28, 307-310.
- Van Heez, H. C.; Byer, S. M.; Gibbs, R. E. Vapor-Liquid Equilibrium: Part 1. An Appraisal of Data Reduction Methods. *AIChE J.* 1973, 19, 233-244.
- Wendrich, U.; Gmehling, J. A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, H^E and γ^E . *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26, 1372-1391.
- Wienke, G.; Gmehling, J. Prediction of Octanol-Water Partition Coefficients, Henry Coefficients and Water Solubilities Using UNIFAC. *Toxicol. Environ. Chem.* 1998, 65, 57-60.

Received for review June 2, 1998

Revised manuscript received September 24, 1998

Accepted September 29, 1998

IE980347Z