



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES "ZARAGOZA"**

**"ESTUDIO DE REGLAS DE MEZCLADO EN ECUACIONES  
DE ESTADO CUBICAS. PREDICCIÓN DE EQUILIBRIO  
LIQUIDO-VAPOR Y ENTALPIAS DE MEZCLADO"**

**TESIS PROFESIONAL**  
**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**  
**INGENIERO QUÍMICO**  
**P R E S E N T A**  
**FERNANDO GARCIA NEGRETE**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## INDICE

	PAGINAS
1. Introducción	1 - 3
2. Propiedades Termodinámicas	4 - 14
3. Equilibrio de Fases	15 - 19
4. Ecuaciones de Estado Cúbicas	20 - 43
4.1 Compuestos Puros	20 - 29
4.2 Mezclas	30 - 35
4.3 Ecuaciones para el cálculo del Equilibrio Líquido-Vapor de Sistemas Multicomponentes	36 - 41
4.4 Propiedades Termodinámicas en exceso	42 - 43
5. Obtención de Parámetros de Interacción Binaria	44 - 52
6. Análisis y Discusión de Resultados	53 - 72
7. Conclusiones	73 - 74
8. Nomenclatura	75 - 76
9. Bibliografía	77 - 79
10. Apéndices	80 - 172
A) Desarrollo de la Ecuación para el Cálculo del Coeficiente de Fugacidad	80 - 84
B) Desarrollo de las Ecuaciones para el Cálculo de la Energía de Helmholtz y Entalpía en Exceso	85 - 88
C) Modelos de Coeficientes de Actividad	89 - 95
D) Manual de Uso y Listado del Programa para la Determinación de Parámetros de Interacción Binaria	96 - 172

## 1. INTRODUCCION.

A través de los años se ha intentado representar en forma precisa los datos de Presión-Volumen-Temperatura (PVT) de las sustancias en general por medio de un modelo matemático al que comunmente se le denomina Ecuación de Estado. Este objetivo se entiende si se toma en cuenta que las variables PVT son necesarias para el cálculo y predicción del equilibrio de fases y de propiedades termodinámicas (por ejemplo: entalpía, entropía, etc.) importantes en la resolución de problemas de Ingeniería Química.

Aunque hasta la fecha han sido propuestas cientos de Ecuaciones de Estado (EdE), sólo algunas permanecen y han extendido su uso y aplicación, siendo la forma más común la EdE cúbica en el volumen. Este tipo de ecuación se debe a van der Waals, que para adecuar la del gas ideal al comportamiento real, propuso en 1873 que la relación PVT debía estar dada por:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (1.1)$$

donde P, v y T son la presión, el volumen molar y la temperatura, respectivamente; "a" y "b" son parámetros que surgen de las ideas básicas de van der Waals, quien concedió importancia a los efectos de repulsión causados por el tamaño molecular, representados por  $RT/(v-b)$  y a los efectos de atracción causados por fuerzas intermoleculares, representados por  $a/v^2$ .

Los términos de atracción y repulsión propuestos por van der Waals fueron derivados de consideraciones moleculares elementales. El éxito de la ecuación (1.1) fue el de conectar en forma continua los estados líquido y vapor de las sustancias. Asimismo, el hecho de que una expresión tan sencilla proporcionara una descripción cualitativa aceptable del comportamiento PVT, trajo como consecuencia un esfuerzo inmediato para lograr la descripción cuantitativamente correcta sirviendo, además, como una base de las primeras teorías de estados correspondientes y una guía para la predicción de las propiedades termodinámicas de las mezclas. Esto último se

ha llevado a cabo hasta ahora a través de las denominadas reglas de mezclado, de tal manera que partiendo de los datos de los compuestos puros que forman la mezcla, la presión, temperatura y composición, pueden obtenerse los parámetros "a" y "b" de la ecuación de estado (EdE) y así tratar de hacer aplicable ésta en la predicción de las propiedades termodinámicas de tales sistemas.

Uno de los campos donde se ha empleado a la EdE del tipo van der Waals en forma exhaustiva es el equilibrio de fases, particularmente el equilibrio Líquido-Vapor (ELV). Se ha encontrado que si en las reglas de mezclado se hacen pequeños cambios, puede haber un gran efecto sobre el equilibrio de fases estimado a través de la EdE. Esto puede entenderse si se observa la ecuación (2.64) del capítulo siguiente. En esta ecuación la presión es integrada con respecto al volumen, haciendo que la dependencia de P con esta variable normalmente no sea importante. Sin embargo, ya que la presión es diferenciada con respecto al número de moles, el equilibrio de fases predicho puede cambiar en gran medida con el uso de una u otra regla para los parámetros de la EdE. La forma cuadrática para las reglas de mezclado (ver ec. (4.32)), se ha empleado con éxito en sistemas constituidos por componentes no polares (por ejem: hidrocarburos,  $N_2$ , CO, etc.) pero en mezclas donde se presentan compuestos polares ha existido la necesidad de adecuar este tipo de reglas o plantear otra forma para el cálculo de "a" y "b".

El método basado en los modelos de solución o modelos de coeeficientes de actividad (ver apéndice C y D) ha logrado predecir satisfactoriamente el equilibrio de fases de mezclas con comportamiento alejado de la idealidad. Este método emplea un modelo para la fase líquida (modelo de solución) y otro para la fase vapor (comúnmente la ecuación virial). Sin embargo, los modelos de coeeficientes de actividad no incluyen la dependencia de éstos con la presión, haciendo que el rango de aplicación del método se vea restringido a presiones bajas, a diferencia de la ecuación de estado que puede aplicarse aún a presiones elevadas.

El objetivo fundamental de este trabajo es el de realizar un estudio del efecto de diferentes reglas de mezclado sobre la predicción del ELV, así como del calor de mezclado de la fase líquida (que proporciona una idea de la dependencia de las reglas con la temperatura), para un conjunto de sistemas fuertemente no ideales, empleando tres de las modificaciones a la EdE de van der Waals más usadas en la actualidad: las ecuaciones de Soave (11), Peng-Robinson (12) y Schmidt-Wenzel (13,14). Los resultados son comparados con los obtenidos a través del método de los modelos de solución incluidos también en este estudio.

## 2. PROPIEDADES TERMODINAMICAS.

Como se mencionó en la introducción, los datos Presión-Volumen-Temperatura (PVT) son fundamentales para el cálculo de las propiedades termodinámicas. Con el fin de ilustrar tal afirmación, se presenta en este capítulo el conjunto de ecuaciones que forman la base de cálculo de estas propiedades.

Combinando la primera y segunda leyes de la termodinámica resulta la ecuación diferencial:

$$dU = TdS - PdV \quad (2.1)$$

que es la ecuación del balance de energía interna,  $U$  para un sistema cerrado (no hay cambio en la composición del mismo).  $S$  y  $V$ , la entropía y el volumen son en esta ecuación las variables independientes. Del cálculo diferencial, la ec. (2.1) puede escribirse como:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (2.2)$$

pudiendo ser identificados, por comparación entre ambas ecuaciones los términos:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad (2.3) \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P \quad (2.4)$$

Al extender la ec. (2.1) a sistemas donde existe intercambio de materia con los alrededores se tiene:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq i} dn_i \quad (2.5)$$

6

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.6)$$

El subíndice  $n_{j \neq i}$  significa que en la derivación parcial permanecen constantes las moles de todos los componentes excepto las de  $i$ . Además se ha definido a la cantidad  $\mu_i$ , el potencial químico, como:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} \quad (2.7)$$

Partiendo de la ec. (2.6) se pueden desarrollar expresiones similares para otras propiedades termodinámicas. Por ejemplo, para la entalpía,  $H = U + PV$ , resulta:

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (2.8)$$

sustituyendo la ec. (2.6) en esta expresión:

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.9)$$

de donde se puede establecer que:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, n_i} = T \quad (2.10) \quad \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right) = V \quad (2.11)$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, S, n_{j \neq i}} = \mu_i \quad (2.12)$$

De la misma forma, para la energía libre de Gibbs,  $G = U + PV - TS$ , se puede demostrar que:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (2.13)$$

y sustituyendo  $dU$  de la ecuación (2.6) se obtiene:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.14)$$

Considerando a  $G$  como función de  $T, P$  y  $n_i$ , se puede llegar a las relaciones:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S \quad (2.15)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V \quad (2.16)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \mu_i \quad (2.17)$$

La ecuación (2.17) es la forma más familiar para definir al potencial químico. Por último, siguiendo un camino similar, para la energía de Helmholtz,  $A = U - TS$ , se obtiene:

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (2.18)$$

6

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.19)$$

donde:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V, n_i} = -S \quad (2.20)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T, n_i} = -P \quad (2.21)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \mu_i \quad (2.22)$$

Para poder emplear todas las ecuaciones anteriores en la determinación de las propiedades termodinámicas en función de  $T$ ,  $P$ ,  $V$  y  $n_i$  es necesario hacer uso de las relaciones de Maxwell. Estas se obtienen de aprovechar que las segundas derivadas parciales cruzadas de funciones continuas (en este caso propiedades termodinámicas) son independientes del orden que se seleccione para diferenciar. Por ejemplo, de la ec. (2.2) para  $dU$  se tiene que:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) \quad (2.23)$$

sustituyendo en esta ecuación las ecs. (2.3) y (2.4) se llega a:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, n_i} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, n_i} \quad (2.24)$$

De igual manera se puede establecer que:

$$\text{de } dG: \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, n_i} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n_i} \quad (2.25)$$

$$\text{de } dH: \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S, n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P, n_i} \quad (2.26)$$

$$\text{de } dA: \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, n_i} \quad (2.27)$$

Además de estas relaciones, otras que resultan de gran utilidad son:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} = \bar{v}_i \quad (2.28)$$

que se obtiene de las ecs. (2.16) y (2.17).  $\bar{v}_i$  se define como el volumen molar parcial:

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (2.29)$$

De las ecuaciones (2.15) y (2.17) se puede llegar a:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -\bar{s}_i \quad (2.30)$$

donde  $\bar{s}_i$  es la entropía molar parcial:

$$\bar{s}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (2.31)$$

de (2.20) y (2.22)

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right) = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}} \quad (2.32)$$

de (2.21) y (2.22)

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right) = - \left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}} \quad (2.33)$$

Además, se define a los calores específicos a presión y a volumen constante como:

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} \quad (2.34)$$

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, n_i} \quad (2.35)$$

Así,

de (2.3) y (2.35)

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_v}{T} \quad (2.36)$$

de (2.10) y (2.34)

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_p}{T} \quad (2.37)$$

La utilidad de las relaciones de Maxwell radica en que por ejemplo, diferenciando la ecuación diferencial de alguna propiedad con respecto a la variable deseada, pueden sustituirse las derivadas de la entropía o el potencial químico que resulten y obtener expresiones que contengan a las variables directamente mensurables ( $P, V, T, n_i$ ). A manera de ilustración, para la entalpía, ec. (2.9), diferenciando con respecto a  $P$ , manteniendo a  $T$  y  $n_i$  constantes, resulta:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_i} = T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, n_i} + V$$

Sustituyendo la ec. (2.25), se tiene:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_i} = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_i} + V \quad (2.38)$$

En forma similar se pueden deducir las derivadas de las propiedades restantes. Un resumen de ellas se muestra en la tabla número 2.1. En ésta también se presentan las derivadas de la fugacidad y el coeficiente de actividad, propiedades descritas con más detalle en el capítulo siguiente. En las derivadas con respecto a la tempe-

Tabla 2.1 Derivadas de las Propiedades Termodinámicas

o propiedad del componente i puro

\* propiedad del componente i como gas ideal

F	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{P, n_i}$	$\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_{T, n_i}$	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_i}$	$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_i}$
U	$C_p - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	$-T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$	$C_v$	$T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$
H	$C_p$	$V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	$C_v + V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$	$T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$
S	$\frac{C_p}{T}$	$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	$\frac{C_v}{T}$	$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
$\mu_i$	$-\bar{s}_i$	$\bar{v}_i$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}}$	$-\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}}$
$\ln f_i$	$-\frac{\bar{H}_i - \bar{H}_i^\ddagger}{RT^2}$	$\frac{\bar{v}_i}{RT}$		$-\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}}$
$\ln f_i^\circ$	$-\frac{\bar{H}_i^\circ - \bar{H}_i^\ddagger}{RT^2}$	$\frac{\bar{v}_i^\circ}{RT}$		
$\ln \gamma_i$	$-\frac{\bar{H}_i - \bar{H}_i^\circ}{RT^2}$	$\frac{\bar{v}_i - \bar{v}_i^\circ}{RT}$		

ratura se emplean las expresiones rearrregladas de las ecs. (2.30) y (2.32):

$$\left(\frac{\partial \mu_i^\ddagger}{\partial T}\right)_{P, n_i} = - \frac{\bar{H}_i}{T^2} \quad (2.39)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i^\ddagger}{\partial T}\right)_{V, n_i} = - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j \neq i} \quad (2.40)$$

La fugacidad puede escribirse como:

$$\ln f_i = \ln y_i P + \frac{\mu_i - \mu_i^\ddagger}{RT} \quad (2.41)$$

donde  $y_i$  es la composición del componente  $i$  en la mezcla gaseosa ideal. El superíndice ( $\ddagger$ ) implica que la propiedad es del gas ideal. Diferenciando la ecuación anterior con respecto a la presión, puede escribirse:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T, y_i} = \frac{1}{P} + \frac{1}{RT} \left[ \frac{\partial \mu_i}{\partial P} - \frac{\partial \mu_i^\ddagger}{\partial P} \right] \quad (2.42)$$

Sustituyendo la ec. (2.28) y usando la relación:

$$\bar{v}_i^\ddagger = \frac{RT}{P}$$

se llega a:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right) = \frac{\bar{v}_i}{RT} \quad (2.43)$$

Por otro lado, si se efectúa la diferenciación de (2.41) con respecto a la temperatura, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{P, y_i} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{RT}\right) - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^\ddagger}{RT}\right) \quad (2.44)$$

y sustituyendo (2.39) se llega a:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{P, y_i} = - \frac{\bar{H}_i - H_i^*}{RT^2} \quad (2.45)$$

Ahora bien, si se hace la diferenciación de (2.41) con respecto al volumen y empleando (2.33) se tiene:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial V}\right)_{T, n_i} = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j \neq i} \quad (2.46)$$

en donde se ha sustituido en  $y_i P$  a la presión como  $RT/V$ . En la tabla 2.1 también se presentan las derivadas de las propiedades con respecto a  $T$  y  $V$  como variables independientes. En la tabla 2.2 se encuentran las propiedades del gas ideal (con  $Pv = RT$ ) que surgen de emplear las derivadas de la tabla 2.1 con respecto a  $T$  en un proceso que va de un punto de referencia,  $T^0 = 25^\circ\text{C}$  y  $P^0 = 1 \text{ atm}$ , a otro con  $T$  y  $P$  dadas. Primero se hace la variación de  $(T^0, 1 \text{ atm})$  a  $(T, 1 \text{ atm})$  y después de  $(T, 1 \text{ atm})$  a  $(T, P)$ . Es necesario señalar que, para el gas ideal:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \quad (2.47)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \frac{n_T R}{P} \quad (2.48)$$

Todo el desarrollo matemático anterior sirve para plantear la manera de calcular la desviación de las propiedades termodinámicas con respecto a sus valores para el gas ideal. Así, por ejemplo, usando las derivadas de la tabla 2.1 con respecto a  $P$  a  $T$  constante y recordando que a medida que la presión tiende a cero el gas se comporta como ideal, se puede plantear que:

$$\frac{\partial(H - H^*)}{\partial P} = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2.49)$$

$$\frac{\partial(S - S^*)}{\partial P} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{n_T R}{P} \quad (2.50)$$

$$\frac{\partial(\ln f_i / f_i^*)}{\partial P} = \frac{\bar{v}_i}{RT} - \frac{1}{P} \quad (2.51)$$

Llevando a cabo la integración de este conjunto de ecuaciones:

TABLA 2.2 Propiedades Termodinámicas del gas ideal

$$H^{\ddagger}(T,P) = \sum_i n_i \left[ (h_f^{\circ})_i + \int_{T^{\circ}}^T C_{p_i}^{\ddagger} dT \right]$$

$$S^{\ddagger}(T,P) = \sum_i n_i \left[ (s_f^{\circ})_i + \int_{T^{\circ}}^T \frac{C_{p_i}^{\ddagger}}{T} dT - R \ln \frac{P y_i}{1 \text{ atm}} \right]$$

$$f_i^{\ddagger}(T,P) = P x_i$$

$$H^{\ddagger}(T,P) = \sum_i n_i h_{i,\text{puro}}^{\ddagger}(T,P)$$

$$S^{\ddagger}(T,P) = \sum_i n_i s_{i,\text{puro}}^{\ddagger}(T,P) - R \sum_i n_i \ln x_i$$

$$h_{i,\text{puro}}^{\ddagger}(T,P) = (h_f^{\circ})_i + \int_{T^{\circ}}^T C_{p_i}^{\ddagger} dT$$

$$s_{i,\text{puro}}^{\ddagger}(T,P) = (s_f^{\circ})_i + \int_{T^{\circ}}^T \frac{C_{p_i}^{\ddagger}}{T} dT - R \ln \frac{P}{1 \text{ atm}}$$

$(h_f^{\circ})_i, (s_f^{\circ})_i$ : entalpfa y entropfa de formación del componente puro como gas ideal a 25°C y 1 atm.

$$H(T,P) = H^*(T,P) + \int_0^P \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n_T} \right] dP \quad (2.52)$$

$$S(T,P) = S^*(T,P) + \int_0^P \left[ \frac{n_T R}{P} - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n_T} \right] dP \quad (2.53)$$

$$\ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_0^P \left[ \frac{\bar{v}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right] dP \quad (2.54)$$

Las integrales anteriores pueden resolverse sustituyendo un modelo (Ecuación de Estado) de la forma:

$$V = V(T, P, n_i) \quad (2.55)$$

y las propiedades del gas ideal calculadas como se indica en la tabla 2.2.

Las ecuaciones (2.52) a (2.54) son válidas tanto para componentes puros ( $n_i = n_T$ ), como para mezclas.

Cuando se tienen Ecuaciones de Estado de la forma:

$$P = P(T, V, n_i) \quad (2.56)$$

el cálculo de las propiedades termodinámicas debe realizarse con  $T$  y  $V$  como variables independientes, es decir, con la integración de las derivadas de la tabla 2.2 con respecto a  $T$  (a  $V$  constante) y viceversa. Haciendo esto, se obtiene:

$$H(T,P) = \int_V^\infty \left[ P - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n_T} \right] dV + PV + \sum_i n_i (h_{i,puro}^* - RT) \quad (2.57)$$

$$S(T,P) = \int_V^\infty \left[ \frac{n_T R}{V} - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n_T} \right] dV + R \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i s_{i,puro}^* \quad (2.58)$$

donde se han sustituido la entalpía y entropía de la tabla 2.2 para el gas ideal. Las propiedades termodinámicas restantes, se obtienen substituyendo las dos ecuaciones anteriores en sus ecuaciones de definición. Las expresiones resultantes son:

$$U(T,P) = \int_V^\infty \left[ P - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n_T} \right] dV + \sum_i n_i u_i^* \quad (2.59)$$

$$A(T,P) = \int_V \left[ P - \frac{n_T RT}{V} \right] dV - RT \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i a_{i,puro}^\ddagger \quad (2.60)$$

$$G(T,P) = \int_V \left[ P - \frac{n_T RT}{V} \right] dV - RT \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + PV + \sum_i n_i a_{i,puro}^\ddagger \quad (2.61)$$

$$\mu_i = \int_V \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j \neq i} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln \frac{V}{n_i RT} + RT + a_{i,puro}^\ddagger \quad (2.62)$$

$$RT \ln f_i = \int_V \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j \neq i} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln \frac{V}{n_i RT} \quad (2.63)$$

$$RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_V \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j \neq i} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad (2.64)$$

donde  $f_i/y_i P$  se define como el coeficiente de fugacidad y  $Z$  como el factor de compresibilidad. Además,  $a_{i,puro}^\ddagger$  y  $u_{i,puro}^\ddagger$  son la energía de Helmholtz e Internapor mol del componente  $i$  puro como gas ideal a la temperatura  $T$ . Además se tiene que:

$$u_{i,puro}^\ddagger = h_{i,puro}^\ddagger - RT \quad (2.65)$$

$$a_{i,puro}^\ddagger = u_{i,puro}^\ddagger - Ts_{i,puro}^\ddagger \quad (2.66)$$

Todas las propiedades denotadas por letras mayúsculas ( $U, H, G, S, V$ ) representan la propiedad para un número de moles totales  $n_T$ .

Las ecuaciones (2.56) a (2.64) son válidas tanto para mezclas como para líquidos de todo tipo de compuestos. Lo esencial es contar con una ecuación de estado de la forma (2.56) adecuada a la aplicación deseada.

### 3. EQUILIBRIO DE FASES.

En el problema planteado por el equilibrio entre fases se considera un equilibrio interno con respecto a tres procesos. A saber:

- 1) Transferencia de calor entre cualesquiera dos fases dentro del sistema heterogéneo.
- 2) Desplazamiento de una frontera de fase.
- 3) Transferencia de masa de cualquier componente en el sistema a través de una frontera de fase.

Los potenciales que dominan o gobiernan los dos primeros procesos son la temperatura y la presión, respectivamente. El potencial del tercer proceso, sin embargo, se considera no conocido a priori y es uno de los objetivos de la Termodinámica el "descubrir" y explicar el potencial químico apropiado. Para ello, se utiliza el criterio general de equilibrio en un sistema heterogéneo a T y P constantes, el cual establece que el equilibrio se alcanza cuando la energía de Gibbs total del sistema es mínima.

Partiendo entonces de la energía de Gibbs para un sistema multifase y multicomponente, ec. (2.14), a T y P constantes, se tiene:

$$dG = \sum_{k=1}^P \left[ \sum_{i=1}^c \mu_i^{(k)} dn_i^{(k)} \right] \quad (3.1)$$

donde  $k$  designa a cada una de las  $P$  fases, consideradas como sistemas abiertos, capaces de transferir materia con las demás. De un balance para cada especie puede escribirse:

$$dn_i^{(1)} = - \sum_{k=2}^P dn_i^{(k)} \quad (3.2)$$

que sustituida en (3.1), produce:

$$dG = \sum_{k=2}^P \left[ \sum_{i=1}^c (\mu_i^{(k)} - \mu_i^{(1)}) dn_i^{(k)} \right] = 0 \quad (3.3)$$

La igualdad a cero se debe al requerimiento del mínimo y ya

que  $dn_i^{(1)}$  ha sido eliminado de (3.3), cada término  $dn_i^{(k)}$  puede variar independientemente de cualquiera otro término  $dn_i^{(k)}$ . Así, para que la igualdad (3.3) se cumpla, se tiene que satisfacer:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(p)} \quad (3.4)$$

pudiéndose concluir con lo anterior, que los potenciales químicos de cualquier especie  $i$  en un sistema multicomponente en el equilibrio deben ser iguales en todas las  $p$  fases.

Para relacionar al potencial químico con cantidades físicas más comunes, G.M. Lewis propuso en 1901, que:

$$\mu_i - \mu_i^r = RT \ln \frac{P}{P^r} \quad (T = \text{cte}) \quad (3.5)$$

donde el superíndice  $r$  denota algún punto de referencia. El valor esencial de esta ecuación es el de relacionar una abstracción matemática con una propiedad intensiva, la presión. Como la expresión (3.5) fue derivada para aplicarse estrictamente a los gases ideales puros, Lewis definió una propiedad  $f$  o fugacidad para generalizar esa ecuación. De esta manera, para un cambio isotérmico de cualquier componente en cualquier sistema (sólido, líquido o gas), puro o mezcla, ideal o no, estableció que:

$$\mu_i - \mu_i^r = RT \ln \frac{f_i}{f_i^r} \quad (T = \text{cte}) \quad (3.6)$$

Ahora bien, analizando el equilibrio entre las fases (1) y (2),  $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$ , De la ecuación anterior:

$$\mu_i^{r(1)} + RT \ln \frac{f_i^{(1)}}{f_i^{r(1)}} = \mu_i^{r(2)} + RT \ln \frac{f_i^{(2)}}{f_i^{r(2)}} \quad (3.7)$$

Si se toma el mismo punto de referencia:

$$\mu_i^{r(1)} = \mu_i^{r(2)} \quad (3.8)$$

entonces:

$$f_i^{(1)} = f_i^{(2)} \quad (3.9)$$

y se llega finalmente a:

$$f_i^{(1)} = f_i^{(2)} \quad (3.10)$$

Con esto la ecuación (3.4) puede escribirse como:

$$f_i^{(1)} = f_i^{(2)} = \dots = f_i^{(P)} \quad (3.11)$$

que constituye la base para el cálculo del equilibrio de fases.

Dada la íntima conexión entre la fugacidad y la presión, es necesario definir la relación entre ambas. Para una sustancia pura:

$$\varphi_i^o \equiv f_i^o / P \quad (3.12)$$

donde  $\varphi_i^o$  es el coeficiente de fugacidad y  $f_i^o$  la fugacidad. El símbolo "o" implica que ambas cantidades son para el componente i puro. Si el sistema es multicomponente y existe un equilibrio de fases, por ejemplo, líquido y vapor, se han definido en forma similar a la ec. (3.12) los coeficientes de fugacidad para el componente i en la mezcla como:

$$\varphi_{iV} \equiv \frac{f_{iV}}{y_i P} \quad (3.13)$$

$$\varphi_{iL} \equiv \frac{f_{iL}}{x_i P} \quad (3.14)$$

siendo V y L subíndices que denotan a las fases vapor y líquida respectivamente. En el límite cuando el comportamiento del vapor se aproxima al gas ideal,  $f_{iV}^o \rightarrow P$  y por tanto  $\varphi_{iV}^o = 1$ . Análogamente,  $f_{iV} \rightarrow y_i P$  y  $\varphi_{iV} = 1$ . Asimismo, cuando se presenta el comportamiento de la fase líquida como solución ideal,  $f_{iL}^o \rightarrow P_i^S$  y  $\varphi_{iL}^o = P_i^S / P$  y también  $f_{iL} \rightarrow x_i P_i^S$ ,  $\varphi_{iL} = P_i^S / P$ , donde  $P_i^S$  es la presión de vapor del componente i puro.

A una temperatura dada, la relación de la fugacidad de un componente en una mezcla con su fugacidad en algún estado estándar o de referencia se denomina como actividad. Si este punto de referencia es seleccionado como el de la especie  $i$  pura a la misma presión y estado de la mezcla, entonces:

$$a_i \equiv f_i / f_i^\circ \quad (3.15)$$

para una solución ideal se tiene que  $a_{iV} = y_i$  y  $a_{iL} = x_i$ .

En forma similar que las ecuaciones (3.13) y (3.14), para representar la desviación de la actividad con respecto a la fracción mol cuando las soluciones no son ideales, se definen los coeficientes de actividad como:

$$\gamma_{iV} \equiv \frac{a_{iV}}{y_i} \quad (3.16)$$

$$\gamma_{iL} \equiv \frac{a_{iL}}{x_i} \quad (3.17)$$

cumpléndose que, para el comportamiento ideal  $\gamma_{iV} = 1$  y  $\gamma_{iL} = 1$ .

Si se despejan  $f_{iV}$  y  $f_{iL}$  de las ecuaciones (3.13), (3.15) y (3.17) y como se estableció antes para el ELV:  $f_{iV} = f_{iL}$ , resulta:

$$\varphi_{iV} y_i P = \gamma_{iL} x_i f_{iL}^\circ \quad (3.18)$$

Esta ecuación constituye la base de cálculo del ELV por el método de los coeficientes de actividad. El coeficiente de fugacidad de  $i$  en el vapor se calcula comúnmente usando una ecuación de estado (casi siempre la ecuación virial truncada en el segundo coeficiente) y  $\gamma_{iL}$  se obtiene de modelos empíricos o semiteóricos que contienen parámetros de interacción calculados del ajuste de datos experimentales de ELV. En el apéndice (C) son presentados varios de estos modelos.

De igual manera, despejando  $f_{iV}$  y  $f_{iL}$  de (3.13) y (3.14) se obtiene:

$$\varphi_{iV} y_i = \varphi_{iL} x_i \quad (3.19)$$

El empleo de esta ecuación en la descripción del ELV de compuestos puros y mezclas se ha extendido por el desarrollo y perfeccionamiento de las EdE del tipo van der Waals. De ella puede despejarse a  $y_i$  y  $x_i$  para definir la relación de equilibrio  $K_i$  como:

$$K = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_{iL}}{\varphi_{iV}} \quad (3.20)$$

El cálculo de  $\varphi_{iL}$  y  $\varphi_{iV}$  por medio de las ecuaciones de estado se verá en detalle en el siguiente capítulo.

#### 4. ECUACIONES DE ESTADO CUBICAS.

##### 4.1 Compuestos Puros.

Ya que todas las modificaciones a la ecuación de van der Waals contienen los parámetros "a" y "b", es necesario establecer como se obtienen los valores numéricos de dichos parámetros. Una forma es la de ajustarlos por medio de técnicas de regresión no lineal para lograr una reproducción precisa de los datos experimentales PVT, sin embargo, los parámetros así ajustados generan casi siempre valores imprecisos cuando la EdE se emplea fuera del rango experimental. Un método alternativo más general es el de someter a ciertas restricciones matemáticas a la EdE. Este método fue propuesto por van der Waals (Doctor Dissertation, Univ. Leiden, 1873) y surge del análisis cualitativo de la gráfica P-v de las sustancias, figura (4-1). La isoterma crítica tiene un punto de inflexión horizontal en el punto crítico de la sustancia. Por tanto, debe cumplirse que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (4.1)$$

La ecuación (4.1) implica entonces que la EdE en el punto crítico tiene tres raíces iguales, es decir, no hay diferencia entre el volumen del líquido y el vapor saturados. Si las restricciones críticas (4.1) son aplicadas a la ecuación de van der Waals y se resuelve para "a" y "b" se tiene que:

$$a = a_c = \frac{27}{64} \left(\frac{RT_c}{P_c}\right)^2 \quad (4.2)$$

$$b = b_c = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad (4.3)$$

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} = 0.375 \quad (4.4)$$

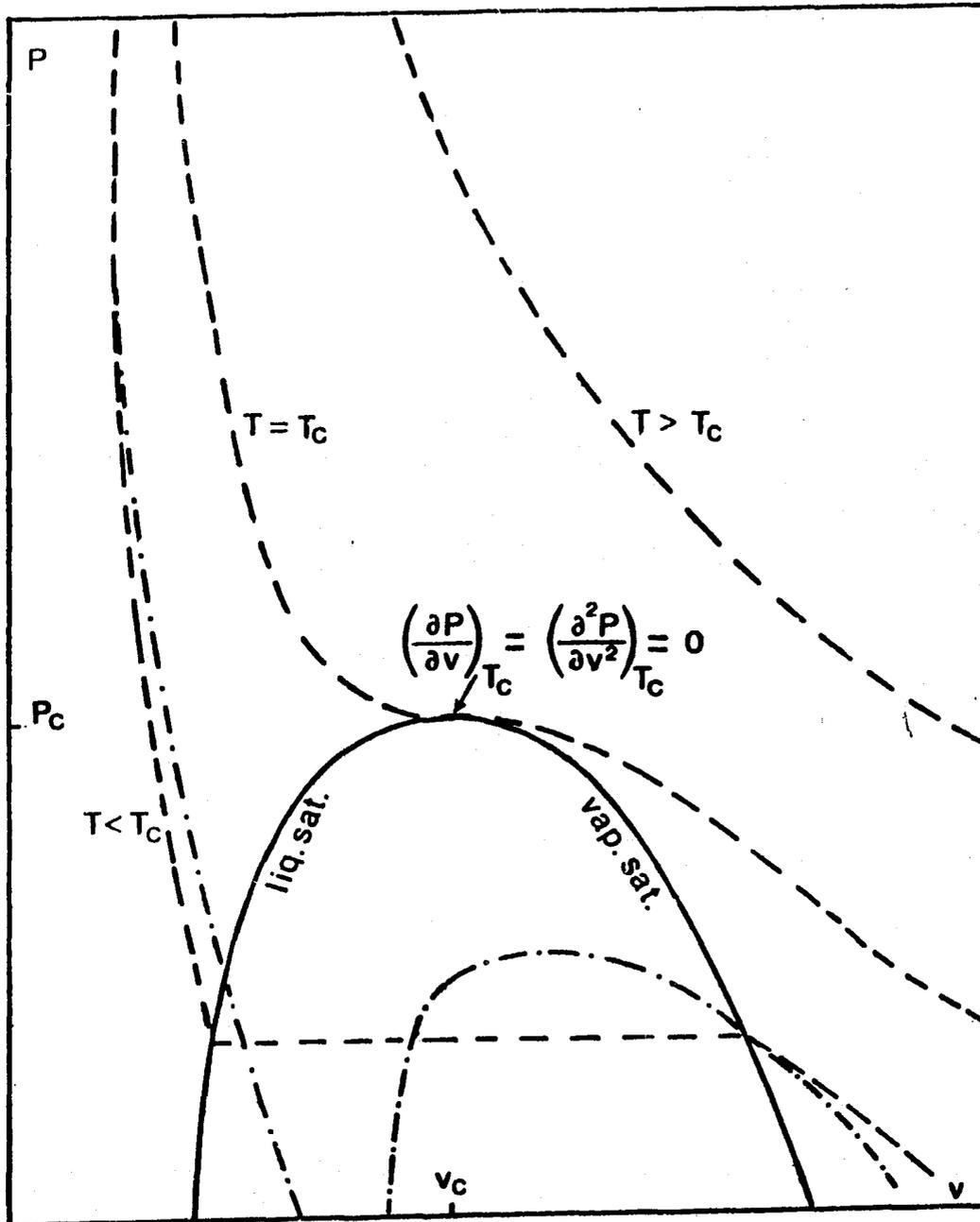


Figura 4-1 Gráfica Presión-Volumen  
 (—: envolvente experimental de la zona  
 de dos fases, - - -: isothermas experimentales  
 - · -: ec. de van der Waals).

donde el subíndice "c" implica fijar las variables en sus valores críticos. Se define a  $Z$  como el factor de compresibilidad.

El resultado numérico para  $Z_c = 0.375$  (que está muy por arriba del valor experimental, entre 0.24 y 0.3 para una gran cantidad de sustancias), trajo como consecuencia que desarrollos posteriores de EdE basados en la forma de van der Waals, intentaran disminuir el valor predicho de  $Z_c$  para acercarlo a valores más reales como se irá exponiendo en esta parte.

Al tratar de seguir el esfuerzo realizado a través de las modificaciones hechas a la ecuación de van der Waals, se puede establecer que una de las más importantes fue hecha por G. Soave (11) en 1972. Este investigador (tomando como base a su vez la modificación propuesta por Redlich y Kwong (10) en 1949), propuso que la EdE debería tener la forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (4.5)$$

donde el parámetro "a", a diferencia de la ec. de van der Waals, es una función de la temperatura. Aunque esta idea ya había sido manejada por otros investigadores (ref. (8), pág. 40), Soave razonó que si la EdE se empleaba para los cálculos del ELV de sistemas multicomponentes, entonces ésta debería cumplir con el requerimiento de describir en forma satisfactoria el ELV para compuestos puros. Esto es, que la información de la presión de vapor para dichos compuestos de alguna manera debería de estar contenida en la EdE. Así, si se aplican las restricciones críticas a la ecuación de Soave, se tiene:

$$a_i(T_{c_i}) = a_{c_i} = 0.42747 \frac{R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \quad (4.6)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (4.7)$$

Soave retuvo la suposición de que "b" no fuese función de la temperatura, pero para el parámetro "a" propuso que:

$$a_i(T) = a_{c_i} \alpha_i(T_{r_i}, \omega_i) \quad (4.8)$$

$$\alpha_i^{1/2} = 1 + (0.48 + 1.574 \omega_i - 0.176 \omega_i^2)(1 - T_{r_i}^{1/2}) \quad (4.9)$$

siendo a través de la variable  $\alpha_i$  como introdujo la dependencia del parámetro "a" con respecto de la temperatura.  $T_{r_i}$  se define como la temperatura reducida  $T/T_{c_i}$ , donde  $T_{c_i}$  es la temperatura crítica,  $\omega_i$  es un factor de caracterización molecular o factor acéntrico de Pitzer, cuya introducción no modifica las características cúbicas de la EdE. El subíndice  $i$  implica que dichas variables son las del compuesto en particular. Debe observarse que para las condiciones críticas,  $T = T_{c_i}$  y entonces  $T_{r_i} = 1$ . De la ecuación (4.9),  $\alpha_i = 1$ , haciendo que "a<sub>i</sub>" tome el valor dado por la ecuación (4.6), cumpliendo así con las restricciones críticas.

La expresión lineal (4.9) surge de forzar a la EdE a reproducir las presiones de vapor experimentales de las sustancias puras no polares a una temperatura reducida de 0.7. El valor del factor de compresibilidad crítico  $Z_c$  que se obtiene a partir de la ecuación propuesta por Soave es de 1/3.

Aunque la EdE de Soave, también denominada como la ecuación de Redlich-Kwong-Soave (RKS), proporciona buenas estimaciones para las densidades y entalpías de los gases, así como del ELV, predice valores poco satisfactorios para la densidad de los líquidos. D.Y. Peng y D.B. Robinson (12) proponen en 1976 que la EdE puede escribirse como:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (4.10)$$

donde "b", al igual que en la ec. (4.5), no es una función de la temperatura. Siguiendo un procedimiento similar al de Soave para

el cálculo de ambos parámetros:

$$a_i(T_c) = a_{c_i} = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (4.11)$$

$$b_i = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4.12)$$

$$a_i(T) = a_{c_i} \alpha(T_{r_i}, \omega_i) \quad (4.13)$$

$$\alpha_i^{1/2} = 1 + (0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2)(1 - T_{r_i}^{1/2}) \quad (4.14)$$

donde, como lo hacen notar Peng y Robinson, hacen un ajuste de la presión de vapor en un rango de temperaturas que va desde el punto de ebullición normal al punto crítico, a diferencia de lo hecho por Soave, que fijó el cálculo a una  $T_r = 0.7$ .

De esta manera, se tiene que la modificación de Peng y Robinson a la ecuación de van der Waals proporciona datos más confiables para las densidades de los líquidos y mejora un poco la predicción de la presión de vapor y la entalpía de los compuestos puros. El valor para  $Z_c$  que se obtiene de la ec. (4.10) es de 0.307.

Aunque se han hecho otras modificaciones a la EdE (ver por ejemplo las referencias (15) a (18)), las propuestas por Soave y Peng-Robinson son las más empleadas en los cálculos del ELV en ingeniería química. Recientemente, atendiendo al problema de la  $Z_c$  (que se traduce en la capacidad de la EdE en la predicción de la densidad de la fase líquida), G. Schmidt y H. Wenzel (13) sugieren que ésta tome valores que dependan de las características de los componentes. Así, proponen que la EdE tome la forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (4.15)$$

siendo  $u$  y  $w$  parámetros independientes de la temperatura. Para evitar que el denominador del término de atracción se anule, por argumentos puramente matemáticos restringen a  $u$  y  $w$  a cumplir con:

$$w > -u - 1 \quad \text{para} \quad u \geq -2 \quad (4.16)$$

$$w > u^2/4 \quad \text{para} \quad u < -2 \quad (4.17)$$

Dependiendo de los valores de  $u$  y  $w$ , la ecuación (4.15) puede reducirse a formas conocidas de EdE cúbicas propuestas con anterioridad. Esto puede verse en la siguiente tabla:

TABLA 4.1 Valores de  $u$  y  $w$  para la ecuación (4.15) y las EdE resultantes.

$u$	$w$	Ecuación de Estado
0	0	van der Waals, vdW
1	0	Redlich-Kwong-Soave, RKS
2	-1	Peng-Robinson, PR
3	-2	Harmens, Ha
$u$	$u^2/4$	Clausius

Al fijarse los parámetros  $u$  y  $w$  en algún valor permitido por las ecuaciones (4.16) y (4.17), se puede resolver la ecuación (4.15) para determinar  $Z_c$  y el volumen crítico,  $v_c$ . Esto, obligando a la EdE a cumplir con las condiciones críticas (ec. (4.1)). En la figura (4-2) se presentan las líneas de  $Z_c$  en función de  $u$  y  $w$ . Como lo advierten Schmidt y Wenzel, se muestra claramente la tendencia de las modificaciones a la ecuación de van der Waals a predecir valores del factor de compresibilidad cada vez menores. Asimismo, se puede ver en esta misma figura, que para la relación  $b/v_c = \beta_c$  (una medida aproximada de la relación entre el volumen molar del líquido y el crítico,  $v_1/v_c$ ), las EdE propuestas proporcionan valores alrededor de  $\frac{1}{4}$ .

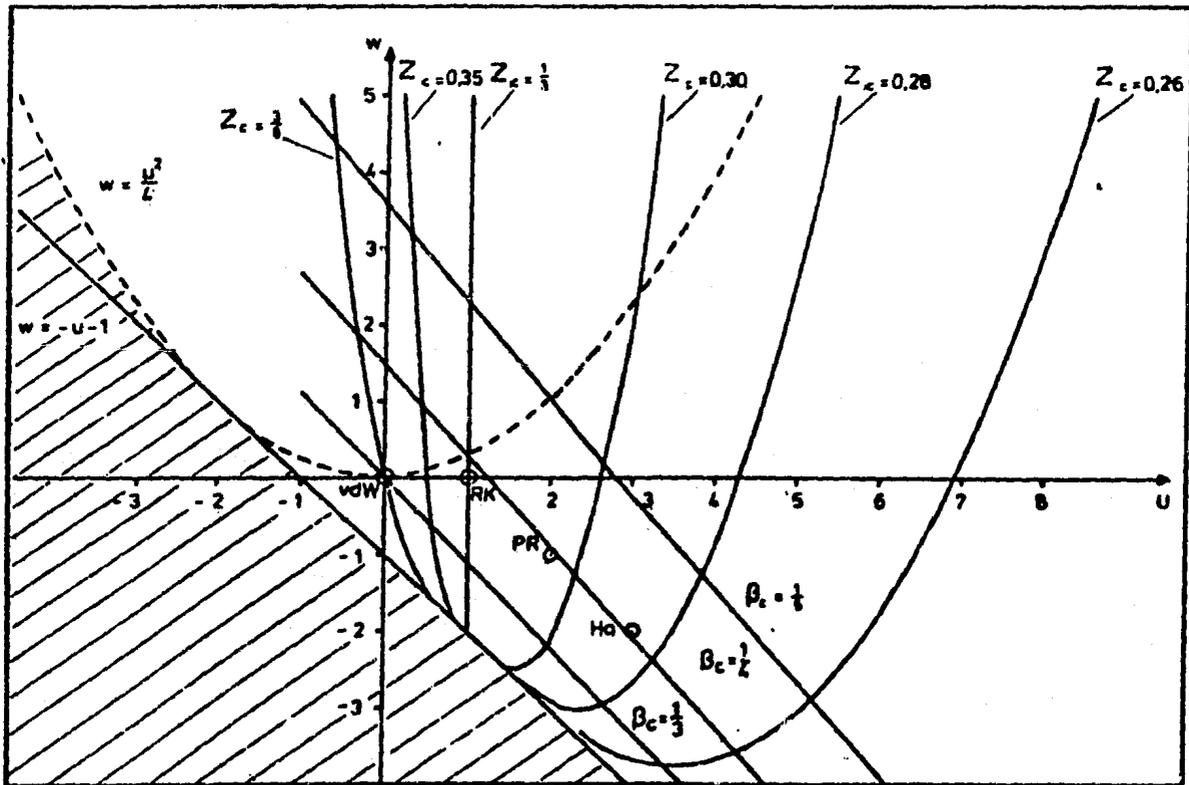


Figura 4-2 Gráfica de  $Z_c$  y  $\beta_c$  en función de los parámetros  $u$  y  $w$  de la ec. (4.15). La zona sombreada corresponde a los valores no permitidos para  $u$  y  $w$ , ecs. (4.16) y (4.17). Esta figura fue tomada del artículo de Schmidt-Wenzel (13).

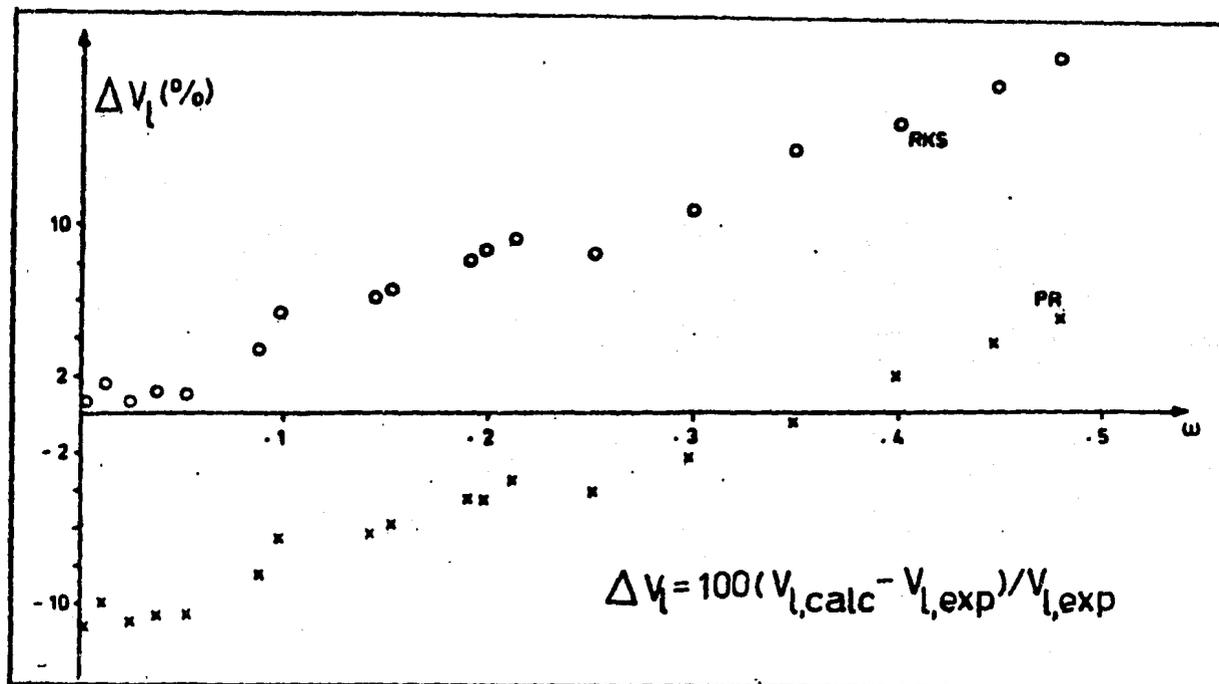


Figura 4-3 Desviaciones en el volumen molar del líquido a una  $T_r = 0.7$  vs  $\omega$ , calculadas con la ec. de Soave y Peng-Robinson. Las sustancias en orden ascendente para  $\omega$  son: Ar,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , CO,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 1-buteno, n-butano, benceno y los alcanos n-pentano a n-decano (ref.: Schmidt-Wenzel (13)).

con un valor inicial para  $\beta_c$  de:

$$\beta_c = 0.25929 - 0.0217\omega_i + 0.00375\omega_i^2 \quad (4.25)$$

de la solución de (4.24), se calcula  $Z_c$  con:

$$Z_c = \frac{1}{3(1 + \beta_c \omega_i)} \quad (4.26)$$

y con  $\beta_c$  y  $Z_c$ , se resuelven las ecuaciones (4.22) y (4.23) para así poder evaluar "b" y "a<sub>c</sub>" de (4.20) y (4.21).

Al igual que Soave y Peng-Robinson, Schmidt y Wenzel hacen a "b" independiente de la temperatura, pero para el parámetro "a" establecen una dependencia con esta variable de la forma:

$$a(T) = a_c \alpha(T_r, k) \quad (4.27)$$

$$\alpha^{1/2}(T_r, k) = 1 + k(T_r, k_0)(1 - T_r^{1/2}) \quad (4.28)$$

siendo

$$k(T_r, k_0) = k_0 + \frac{(5T_r - 3k_0 - 1)^2}{70} \quad T_r \leq 1 \quad (4.29)$$

$$k(T_r, k_0) = k(1, k_0) \quad T_r > 1 \quad (4.30)$$

$$k_0 = 0.465 + 1.347\omega_i - 0.528\omega_i^2 \quad (4.31)$$

donde, a diferencia de las ecuaciones anteriores para  $\alpha^{1/2}$  (ec. (4.9) y (4.14)), la pendiente es función no sólo de  $\omega_i$  sino también de la temperatura.

## B) MEZCLAS.

Aunque se ha ido avanzando en la predicción de las propiedades de los compuestos puros a través de las EdE cúbicas, en la resolución de problemas de ingeniería química es común la necesidad de estimar las propiedades de infinidad de mezclas. Por esta razón, la extensión de las EdE para la estimación de dichas propiedades requiere que se expresen sus parámetros como funciones de la composición. A estas funciones se les ha denominado Reglas de Mezclado.

La forma de las reglas de mezclado que hasta la fecha ha sido más utilizada para el cálculo de los parámetros de las EdE cúbicas, es la cuadrática:

$$\pi_M = \sum_i \sum_j x_i x_j \pi_{ij} \quad (4.32)$$

donde  $\pi_M$  es el valor del parámetro  $\pi$  de la mezcla. La cantidad  $\pi_{ij}$  caracteriza las interacciones existentes entre las especies  $i$  y  $j$ . Si  $j=i$ , entonces  $\pi_{ij} = \pi_{ii}$ , pudiéndose definir  $\pi_{ii} \equiv \pi_i$ , el parámetro del componente  $i$  puro.

Cuando  $j \neq i$ , existe entonces la necesidad de calcular  $\pi_{ij}$ . Este parámetro normalmente se obtiene a partir de los parámetros de los compuestos puros.

Si se aplica el tipo de regla de mezclado representado por la ec. (4.32) a los parámetros "a" y "b", se tiene:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (4.33)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (4.34)$$

Para los parámetros de interacción entre moléculas diferentes, se ha empleado:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (4.35)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (4.36)$$

donde  $k_{ij}$  y  $l_{ij}$  son parámetros netamente empíricos. Cuando  $l_{ij} = 0$ , la ecuación (4.34) se reduce a:

$$b = \sum_{\lambda} x_{\lambda} b_{\lambda} \quad (4.37)$$

La selección de este tipo de reglas de mezclado está fuertemente sustentada en la relación existente entre el segundo coeficiente virial,  $B$  y los parámetros "a" y "b":

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (4.38)$$

ya que, teóricamente se ha demostrado que  $B$  para una mezcla se calcula a partir de :

$$B = \sum_{\lambda} \sum_{j} x_{\lambda} x_j B_{\lambda j} \quad (4.39)$$

que es la forma cuadrática general dada por la ec. (4.32).

Se ha encontrado que la ec. (4.35) sólo desplaza las líneas de un diagrama Presión vs Composición, siguiendo aproximadamente un "eje de simetría", como se muestra en la figura 4-4. Este efecto es aplicable si la mezcla tiene un comportamiento "simétrico" o similar en ambos extremos de composición. Es decir, si el comportamiento de la mezcla no se ve afectado grandemente con la presencia de pequeñas cantidades de uno u otro componente. Pero si esto no sucede, es necesario tomar en cuenta esa asimetría en el comportamiento (como lo muestran los puntos de la figura (4-4) para poder ajustar satisfactoriamente los datos experimentales. Una forma de hacerlo es la de plantear una expansión para el parámetro  $a_{ij}$  de interacción binaria, de la forma:

$$a_{\lambda j} = (a_{\lambda} a_j)^{1/2} [ P_1 + P_2 (x_{\lambda} - x_j) + P_3 (x_{\lambda} - x_j)^2 + P_4 (x_{\lambda} - x_j)^3 ] \quad (4.40)$$

donde  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  y  $P_4$  son parámetros empíricos ajustables. Nótese que si los tres últimos son cero o poco significativos, la ecuación (4.40) se reduce a la ec. (4.35) con  $P_1 = 1 - k_{ij}$ .

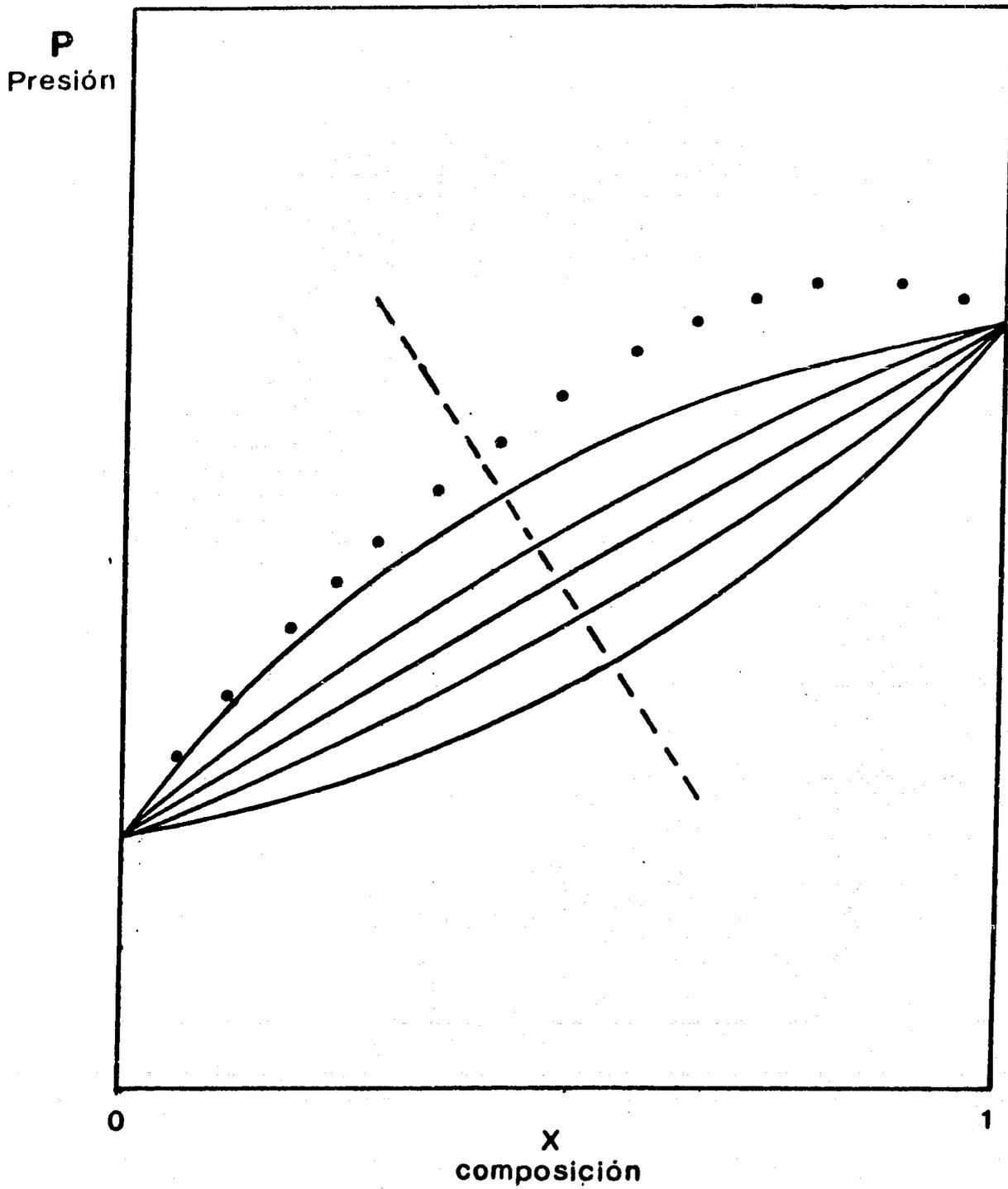


Figura 4-4 Diagrama Presión vs composición  
(● : datos "experimentales"; - - - : eje de "simetría").

En forma relativamente reciente (ver por ejemplo: Vidal (20,21) y Bazúa (18, 19)) se ha demostrado que la forma cuadrática de las reglas de mezclado proporciona datos imprecisos para las propiedades en exceso de la mezcla en la fase líquida y que esto constituye el origen de resultados poco satisfactorios en el cálculo del ELV cuando la EdE cúbica se aplica a mezclas que contienen componentes polares. Por esta razón, se ha tratado de justificar el uso de otro tipo de reglas de mezclado que "aprovechan" el éxito de las denominadas Teorías de Solución en la descripción de las no idealidades existentes en la fase líquida, donde se postula que la magnitud de las interacciones entre las moléculas es muy grande en comparación con las que pudieran presentarse en la fase vapor.

Con lo anterior, se entiende entonces que las Teorías de Solución propongan representar a la fase líquida como una estructura o red tridimensional de celdas de igual tamaño, en las cuales están distribuidas las moléculas que forman la mezcla. Estos cuerpos a su vez, están formados por un número finito de elementos unidos por ligaduras que permiten el movimiento (giros, vibraciones, etc.) restringido por la configuración o arreglo de la red. De esta manera y definiendo una serie de parámetros, se toma en cuenta principalmente el tamaño y área de las moléculas, así como la no homogeneidad de la mezcla causada por las interacciones mencionadas para tratar de cuantificar la energía potencial asociada a la infinidad de formas en que pueden ser distribuidas las moléculas en la red de celdas.

Lo anterior se ha traducido a escala macroscópica de diferentes maneras. Una de ellas es la que propusieron Abrams y Prausnitz (22) en su desarrollo de la ecuación UNIQUAC para el cálculo de los coeficientes de actividad de la fase líquida. Estos investigadores parten de la evaluación de la energía de Helmholtz  $A^E$  en exceso como:

$$A^E = U^E - TS^E \quad (4.41)$$

donde  $U^E$  es la energía interna,  $S^E$  la entropía y  $T$  la temperatura. Si la ec. (4.41) es analizada desde el punto de vista de las teorías

de solución, existen dos términos que pueden ser identificados: una energía de interacción molecular (representado por  $U^E$ ) denominado término "residual" y otro que tiene que ver con el tamaño y "arreglo" de las moléculas en la red (representado por  $S^E$ ) o término "combinatorio".

Si la energía de Helmholtz en exceso es calculada por medio de las EdE (cuya deducción se encuentra en el apéndice (B)), se tiene:

$$\frac{A^E}{n_T RT} = \sum_{\lambda} x_{\lambda} \left( \frac{z_{\lambda} - B_{\lambda}}{z_M - B_M} \right) + \left( \frac{A}{B} \right)_M L_M - \sum_{\lambda} x_{\lambda} \left( \frac{A}{B} \right)_{\lambda} L_{\lambda} \quad (4.42)$$

siendo  $n_T$  el número total de moles en la mezcla,  $T$  la temperatura,  $R$  la constante universal de los gases,  $x$  la fracción mol,  $z$  el factor de compresibilidad,  $A$  y  $B$  son los parámetros "a" y "b" en su forma adimensional (ver ecs. (4.49) y (4.50)) respectivamente. Los subíndices  $i$  y  $M$  denotan a las variables del componente puro y de la mezcla, respectivamente. La variable  $L$  depende de la EdE usada, como se verá más adelante, y está definida por la ecuación (4.58).

Si la ec. (4.42) se trata desde el contexto de las Teorías de Solución, de nuevo pueden identificarse los términos combinatorio y residual. Así, como la  $Z$  del líquido es directamente proporcional a  $B$ , se puede proponer:

$$Z = CB \quad (4.43)$$

donde  $C$  es una constante de proporcionalidad, igual para todos los componentes. Con esto, se puede llegar a que:

$$\frac{z_{\lambda} - B_{\lambda}}{z - B} = \frac{(C-1)B_{\lambda}}{(C-1)B} = \frac{B_{\lambda}}{B} = \frac{b_{\lambda}}{b} = \frac{b_{\lambda}}{\sum_j x_j b_j} \quad (4.44)$$

definiendo a  $\phi_i$  como:

$$\phi_{\lambda} = \frac{b_{\lambda} x_{\lambda}}{\sum_j x_j b_j} \quad (4.45)$$

se tiene que:

$$\frac{b_i}{b} = \frac{\phi_i}{x_i} \quad (4.46)$$

Entonces el primer miembro del lado derecho de la ec. (4.42) se reduce a:

$$\sum_i x_i \ln \left( \frac{z_i - B_i}{z - B} \right) = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} \quad (4.47)$$

que es idéntico al propuesto por Flory y Huggins (quienes son, en gran medida, los precursores de las Teorías de Solución, ver por ejemplo (1)) para el término o contribución a la energía de Helmholtz en exceso por el tamaño de las moléculas. Este es precisamente el término combinatorio. Por tanto, los términos restantes de la ec. (4.42) constituyen la contribución residual. Si estos son reorganizados, resulta:

$$\left( \frac{A}{B} \right)_M L_M^* = \sum_i x_i \left( \frac{A}{B} \right)_i L_i^* + \left( \frac{A^E}{n_T RT} \right)_{\text{residual}} \quad (4.48)$$

donde los términos  $L_M^*$  y  $L_i^*$  surgen de sustituir la ecuación (4.43) en la (4.58) con  $c = 1$ , ya que hay que recordar que se está aplicando un modelo que representa al líquido como un sólido (red de celdas), justificándose esta aproximación en líquidos comprimidos (ver ecuación (4.76)).

Con el planteamiento de la ec. (4.48) se está deduciendo y justificando una nueva regla de mezclado. Así, suponiendo que  $B$  de la mezcla se conoce, el parámetro  $A$  puede calcularse por medio de la introducción de  $(A^E/n_T RT)$  residual de las expresiones surgidas de las Teorías de Solución. De esta manera, dichas expresiones son por ejemplo, los términos residuales de los modelos de Wilson, UNIQUAC o NRTL para la energía libre de Gibbs en exceso  $(G^E/n_T RT)$ . Es importante señalar que, estrictamente hablando, estos modelos son en realidad para  $(A^E/n_T RT)$  y que se han usado para el cálculo de  $(G^E/n_T RT)$  porque, en un rango de presiones bajas a moderadas,  $A^E = G^E$ .

#### 4.3 ECUACIONES PARA EL CALCULO DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES.

En el capítulo tres se fundamentó que la condición del equilibrio líquido-vapor es la igualdad de fugacidades. Por tanto, a continuación se proporciona el conjunto de ecuaciones necesarias para el cálculo del ELV de las mezclas.

Es común presentar en forma adimensional a la EdE. Definiendo los parámetros:

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (4.49)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (4.50)$$

con los parámetros "a" y "b" en su forma adimensional y ya que la ec. (4.15) contiene a las tres ecuaciones de interés, ésta puede transformarse en:

$$Z^3 - (1 + B - uB)Z^2 + (A + wB^2 - uB^2 - uB)Z - (wB^3 + wB^2 + AB) = 0 \quad (4.51)$$

Así, dadas P y T, de las propiedades de los componentes ( $P_{c_i}$ ,  $T_{c_i}$  y  $\omega_i$ ) y la composición, los parámetros A y B de la mezcla pueden calcularse por medio de las reglas de mezclado presentadas en el punto anterior de este capítulo. En adición, es necesario definir las reglas para los parámetros u y w de la ec. (4.15). En este estudio se propuso trabajar con las siguientes expresiones:

$$u = \sum_i x_i u_i \quad (4.52)$$

$$w = \sum_i x_i w_i \quad (4.53)$$

Entonces, conocidas A, B, u y w, de la mezcla, Z es la única incógnita en la ec. (4.51) y puede obtenerse en forma numérica o analítica. Si la resolución es numérica, puede partirse de un va

lor inicial de  $Z = B$  o cero para encontrar la  $Z$  de la fase líquida y de  $Z = 1$  para la fase vapor. Un criterio netamente empírico para asegurar que los valores del factor de compresibilidad obtenidos para ambas fases, en un rango de presiones bajas a moderadas:

$$Z_L \leq 0.3 \quad (4.54)$$

$$Z_V \geq 0.4 \quad (4.55)$$

Este criterio debe cambiarse cuando las condiciones son cercanas a las críticas.

Sustituyendo los valores de  $Z$  respectivos, pueden calcularse  $\varphi_{iL}$  y  $\varphi_{iV}$  a partir de la siguiente ecuación:

$$\ln \varphi_{i_{v \text{ o } L}} = (Z-1)D_{1i} - \ln(Z-B) + L D_{4i} + \quad (4.56)$$

$$+ \frac{A}{D} \left[ \left( \frac{L}{B} + \frac{Z}{D} \right) (2D_{2i} - uD_{3i}) + \frac{B}{D} (uD_{2i} - 2wD_{3i}) \right]$$

donde:

$$\Delta = u^2 - 4w \quad (4.57)$$

$$L = \frac{1}{\sqrt{\Delta}} \ln \frac{2Z + B(u - \sqrt{\Delta})}{2Z + B(u + \sqrt{\Delta})} \quad (4.58)$$

$$D = Z^2 + uBZ + wB^2 \quad (4.59)$$

Además:

$$D_{1i} = \frac{1}{b} \left( \frac{\partial b n_r}{\partial n_i} \right)_{n_j} \quad (4.60)$$

$$D_{2i} = n_r \left( \frac{\partial w}{\partial n_i} \right)_{n_j} \quad (4.61)$$

$$D_{3i} = n_T \left( \frac{\partial u}{\partial n_i} \right)_{n_j} \quad (4.62)$$

$$D_{4i} = \frac{1}{n_T b RT} \left( \frac{\partial a n_T^2}{\partial n_i} \right)_{n_j} - \frac{a}{b RT} \left[ \frac{1}{b} \left( \frac{\partial b n_T}{\partial n_i} \right)_{n_j} \right] \quad (4.63)$$

Las ecuaciones (4.56) a (4.63) resultan de la sustitución de la ec. (4.15) en la ec. (2.64), ver apéndice (A).

Cabe hacer notar que la ec. (4.56) es totalmente general y sólo es a través de las reglas de mezclado que ésta adquiere formas específicas para el cálculo de  $\varphi_i$  de la fase líquida o vapor. Por ejemplo, si las reglas de mezclado para los parámetros  $a, b$  u  $y$  y  $w$  son las ecuaciones (4.33) a (4.36) con  $k_{ij} \neq 0$  y  $l_{ij} = 0$  y las ecs. (4.52) y (4.53), se tiene:

$$D_{1i} = \frac{b_i}{b} = \frac{B_i}{B} \quad (4.64)$$

$$D_{2i} = w_i - w \quad (4.65)$$

$$D_{3i} = u_i - u \quad (4.66)$$

$$D_{4i} = \frac{a}{b RT} \left[ \left( 2 \sum_j x_j a_{ij} \right) / a - b_i / b \right] \quad (4.67)$$

$$= \frac{A}{B} \left[ \left( 2 \sum_j x_j A_{ij} \right) / A - B_i / B \right] \quad j=1, \dots, c$$

Recordando que los parámetros  $u$  y  $w$  asumen valores constantes para las EdE de Soave y Peng-Robinson (ver tabla 4.1) y empleando las ecs. (4.52) y (4.53), se tiene que:

$$w = w_i \quad (4.68)$$

$$u = u_i \quad (4.69)$$

causando que  $D_{2i}$  y  $D_{3i}$  se anulen y la ec. (4.56) se convierta en las expresiones reportadas por estos investigadores para el cálculo del coeficiente de fugacidad del componente  $i$  en la mezcla. Por otro lado, si se tiene un componente puro, se vuelven a cumplir (4.68) y (4.69), además que:

$$a = a_{ij} = a_i \quad (4.70)$$

$$b = b_i \quad (4.71)$$

y así  $D_{1_i} = 1$  y  $D_{4_i} = (A/B)_i$ . Con esto, la ec. (4.56) se reduce a:

$$\ln \varphi_i^o = (z - 1) - \ln(z - B_i) - \left( \frac{A}{\sqrt{\Delta} B} \right)_i \ln \frac{2z + B_i(u_i + \sqrt{\Delta}_i)}{2z + B_i(u_i - \sqrt{\Delta}_i)} \quad (4.72)$$

donde el superíndice "o" indica que  $\varphi_i^o$  es del componente puro, ya sea en fase vapor o líquida, dependiendo del valor de  $z$  sustituido;  $\Delta$  es el parámetro definido ya en la ec. (4.57).

Ahora bien, si la ec. (4.48) se usa para obtener el parámetro "a" de la mezcla, la expresión para  $D_{4_i}$  debe tomar la forma:

$$D_{4_i} = \left( \frac{\partial (A/B) n_r}{\partial n_i} \right)_{n_j, T, P} \quad (4.73)$$

pudiéndose demostrar fácilmente que ésta última ecuación y la ec. (4.63) son iguales.

Así, es necesario despejar  $(A/B)_M$  de la ec. (4.48) para obtener:

$$\left( \frac{A}{B} \right)_M = \frac{1}{L_M^*} \left[ \sum_i x_i \left( \frac{A}{B} \right)_i L_i^* + \left( \frac{G^E}{n_r RT} \right)_{res.} \right] \quad (4.74)$$

donde el parámetro  $L_M^*$  se calcula con la regla de mezclado:

$$L_M^* = \sum_i x_i L_i^* \quad (4.75)$$

y  $L_i^*$  para éstas dos últimas ecuaciones se evalúa con la sustitución de  $z = B$  en la ec. (4.58), resultando:

$$L_i^* = \frac{1}{\sqrt{\Delta}_i} \ln \frac{2 + u_i - \sqrt{\Delta}_i}{2 + u_i + \sqrt{\Delta}_i} \quad (4.76)$$

La sustitución  $Z = B$  se justifica en que la regla de mezcla do, representada por la ec. (4.48) o (4.74), surgió de un modelo para el líquido en donde  $Z$  es del mismo orden de magnitud que  $B$ . A continuación se enlistan los valores para  $L^*_i$  y  $L^*_M$  a sustituir en la ec. (4.74), para las EdE de interés en el presente trabajo.

TABLA 4.2 Valores de  $L^*_i$  y  $L^*_M$  para las EdE propuestas por Soave, Peng-Robinson y Schmidt-Wenzel.

EdE	$u_i$	$w_i$	$\Delta_i$	$L^*_i$	$L^*_M$
Soave	1	0	1	-0.693	-0.693
Peng-Robinson	2	-1	8	-0.623	-0.623
Schmidt-Wenzel	$1-w_i$	$-3w_i$	$u_i^2 - 4w_i$	ec. (4.76)	ec. (4.75)

Entonces, sustituyendo (4.74) en (4.73) se puede llegar a:

$$D_{1i} = \left\{ \left[ \left( \frac{A}{B} \right)_i - \left( \frac{A}{B} \right)_M \right] L^*_i + (\ln \gamma_i)_{res.} \right\} + \left( \frac{A}{B} \right)_M \quad (4.77)$$

y recordando que:

$$(\ln \gamma_i)_{res.} = \left( \frac{\partial g_{res}^E / RT}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (4.78)$$

Para la ecuación de  $(\ln \gamma_i)_{res}$  puede emplearse la parte residual de las expresiones de UNIQUAC, NRTL o Wilson para el coeficiente de actividad. Es importante hacer notar que el término residual es identificable en forma directa sólo para la primera de las expresiones anteriores y por ello en este trabajo fueron empleadas las ecuaciones completas de Wilson y NRTL, así como las de Van Laar y Margules (ver Apéndice (C)). Para un compuesto puro,  $(\ln \gamma_i)_{res} = 0$ .

$(A/B)_M = (A/B)_i$  y  $L^*_M = L^*_i$  haciendo que la ecuación (4.77) se reduzca en forma idéntica que (4.67), es decir  $D_{4i} = (A/B)_i$  y de esta manera calcular  $\varphi_i^\circ$  con la ec. (4.72).

Así, al definir entonces las reglas de mezclado para los parámetros "a" y "b" de la EdE, pueden calcularse los coeficientes de fugacidad  $\varphi_i$  de cualquier componente en el líquido o el vapor con la ec. (4.56) hasta lograr la igualdad de fugacidades expresada en la ec. (3.19) y así resolver, por ejemplo, problemas de vaporización súbita, calcular presiones o temperaturas de burbuja o rocío con la combinación de las variables  $P$ ,  $T$ ,  $x$  e  $y$  que corresponda a cada tipo de problema.

#### 4.4 PROPIEDADES TERMODINAMICAS EN EXCESO DE LA FASE LIQUIDA.

Las propiedades termodinámicas en exceso de la fase líquida constituyen una buena prueba de la aplicabilidad de las reglas de mezclado propuestas para los parámetros de la EdE, en la descripción del ELV de sistemas que presentan desviaciones de la idealidad. Una de ellas, la entalpía en exceso, fue empleada en este trabajo para obtener una idea de la dependencia de la temperatura de las reglas arriba mencionadas, como se verá enseguida.

El factor de compresibilidad en exceso,  $Z^E$ , se puede calcular por medio de:

$$Z^E = Z_M - \sum_i x_i Z_i \quad (4.79)$$

donde  $Z_M$  y  $Z_i$  corresponden a los valores de  $Z$  para la mezcla y para el componente  $i$  puro, respectivamente; estos resultan de emplear la ec. (4.51). Así, con  $Z^E$  y  $A^E/n_T RT$  evaluada con la ec. (4.42), la energía de Gibbs en exceso resulta ser:

$$\frac{G^E}{n_T RT} = \frac{A^E}{n_T RT} + Z^E \quad (4.80)$$

La entalpía en exceso o de mezclado puede obtenerse formalmente a partir de la EdE en forma análoga que  $A^E$ , ec. (4.42). Empleando la ec. (2.57) se puede llegar a:

$$\begin{aligned} \frac{H^E}{n_T RT} = & \left\{ \left[ A - \frac{P}{R^2 T} \frac{da}{dT} \right]_M \left( \frac{L}{B} \right)_M + (Z_M - 1) \right\} \\ & - \sum_i x_i \left[ A - \frac{P}{R^2 T} \frac{da}{dT} \right]_i \left( \frac{L}{B} \right)_i - \sum_i x_i (Z_i - 1) \end{aligned} \quad (4.81)$$

donde "a" es el parámetro de la EdE y "A" su forma adimensional. L fue definida ya por la ec. (4.58) y como antes,  $i$  y  $M$  son subíndices para indicar los parámetros y variables del componente puro y la mezcla líquida, respectivamente. La deducción de esta ecuación se presenta en el apéndice (B). La obtención de la entalpía en exceso es una prueba de las reglas de mezclado con la temperatura ya

que, como se puede ver, la ec. (4.81) contiene la derivada de "a" con respecto a esta variable. Sin embargo, por simplicidad se empleó la ecuación de Gibbs-Helmholtz para el cálculo de  $H^E$  cuando el ajuste del ELV se realizó a través de alguna EdE. Esta ecuación es:

$$\frac{H^E}{n_T RT} = -T \left( \frac{\partial G^E/n_T RT}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (4.82)$$

que en forma aproximada puede representarse por:

$$\frac{H^E}{n_T RT} \approx -\frac{T}{2\Delta T} \left[ \left( \frac{G^E}{n_T RT} \right)_{T+\Delta T} - \left( \frac{G^E}{n_T RT} \right)_{T-\Delta T} \right] \quad (4.83)$$

Para esta ecuación,  $G^E/n_T RT$  debe obtenerse a las temperaturas  $T + \Delta T$  y  $T - \Delta T$ , a través del empleo de las ecuaciones (4.42), (4.79) y (4.80).  $\Delta T$  es el incremento en temperatura para el cálculo de la derivada de la ec. (4.82) por diferencia central, ec. (4.83).  $\Delta T$  se fijó en este trabajo en un valor de 1 °K dando resultados comparables con aquellos logrados con la expresión analítica (4.81)

Conociendo la entalpía de mezclado y la energía de Gibbs en exceso, la entropía se calcula de:

$$\frac{S^E}{n_T R} = \frac{1}{n_T RT^2} (H^E - G^E) \quad (4.84)$$

Por último, el volumen en exceso es:

$$V^E = \frac{RT}{P} Z^E \quad (4.85)$$

## 5. OBTENCION DE PARAMETROS DE INTERACCION BINARIA.

La versatilidad de las Ede en la predicción del ELV de sistemas multicomponentes depende en gran parte de las reglas de mezclado usadas para "a" y "b". Las reglas de mezclado estudiadas en este trabajo contienen parámetros que dependen solamente de la interacción entre pares de moléculas, lo cual permite que su evaluación requiera exclusivamente de datos de ELV de mezclas binarias. Los parámetros así obtenidos pueden ser utilizados para predecir, sin ninguna información adicional, el comportamiento de mezclas multicomponentes. En este capítulo se presenta, en forma general, el método empleado para el ajuste de los datos experimentales y la determinación de los parámetros mencionados.

Los mejores estimados de los parámetros empíricos deben obtenerse a través de un método formal que trate correctamente el comportamiento estadístico de los errores asociados con el trabajo experimental. Así, es común suponer dos tipos de errores de medición: el sistemático y el aleatorio. El primero se debe a una desviación inherente al procedimiento de medición causando una diferencia consistente (de más y/o de menos) de las observaciones con respecto al valor verdadero. La experiencia y un cuidadoso trabajo experimental ayuda a eliminar estos errores. Los errores aleatorios se supone que son el resultado de una gran cantidad de pequeñas perturbaciones y se encuentran distribuidos en forma sencilla haciendo posible su tratamiento estadístico. Una consecuencia de estos errores es la presencia de incertidumbre en los parámetros estimados. A causa de estos errores en los datos, así como de las imprecisiones del modelo, no es posible que este represente los datos en forma exacta. Sin embargo, un método de estimación de parámetros que tome en cuenta correctamente toda la información pertinente disponible, dará el mejor ajuste del modelo sobre los datos y minimizará la incertidumbre en los parámetros.

A pesar de que se han desarrollado una gran cantidad de métodos aplicables a la reducción de datos binarios de ELV, el método basado en el denominado "Principio de Máxima Probabilidad" o de "Máxima Verosimilitud" se ha constituido como uno de los mejores. Es

te método propone que los parámetros empíricos a ajustar deben seleccionarse de tal manera que las observaciones experimentales, cuando son tomadas en forma global, puedan ser descritas de la mejor manera posible y para ello, asume que en todas estas mediciones está presente el error aleatorio. Para el caso específico del ELV binario, los parámetros así buscados son los que minimizan la siguiente función objetivo:

$$S = \sum_{i=1}^M \left\{ \frac{(P_i^o - P_i^e)^2}{\sigma_{P_i}^2} + \frac{(T_i^o - T_i^e)^2}{\sigma_{T_i}^2} + \frac{(x_{1i}^o - x_{1i}^e)^2}{\sigma_{x_{1i}}^2} + \frac{(y_{1i}^o - y_{1i}^e)^2}{\sigma_{y_{1i}}^2} \right\} \quad (5.1)$$

donde el superíndice "e" denota al valor experimental y "o" a la estimación del valor "verdadero" correspondiente a cada punto medido;  $\sigma^2$  es la varianza estimada para cada una de las variables medidas. M es el número de datos experimentales (P, T, x, y).

La ec. (5.1) está sujeta a las restricciones termodinámicas establecidas por la regla de las fases. En este caso, entonces, al fijar dos variables cualesquiera el problema se ha especificado completamente. Si se selecciona a T y x como variables independientes, las dos restantes, presión y composición del vapor, pueden ser calculadas como funciones de las primeras.

Si se quiere ver el detalle del desarrollo teórico y la implementación práctica del método, se recomienda consultar el artículo de Anderson et al (23) y el libro de Prausnitz (2). Es importante señalar que el programa computacional proporcionado en este último libro, desarrollado originalmente para la estimación de los parámetros ajustables de modelos de coeficientes de actividad, fue modificado de tal manera que también fuese posible estimar los parámetros de las distintas reglas de mezclado propuestas para "a" y "b" de las ecuaciones de estado de Soave, Peng-Robinson y Schmidt-Wenzel. En adición, también fue implementada, dentro de este mismo programa, una subrutina específica para el cálculo de las propiedades en exceso de la fase líquida, ya sea a partir de los modelos de  $\delta_i$  o de las EdE. En la figura 5-1 se proporciona un diagrama de bloques del programa computacional mencionado. Las modificaciones sustanciales a la versión original consistieron en preparar las subrutinas para el cálculo de las relaciones de equilibrio,

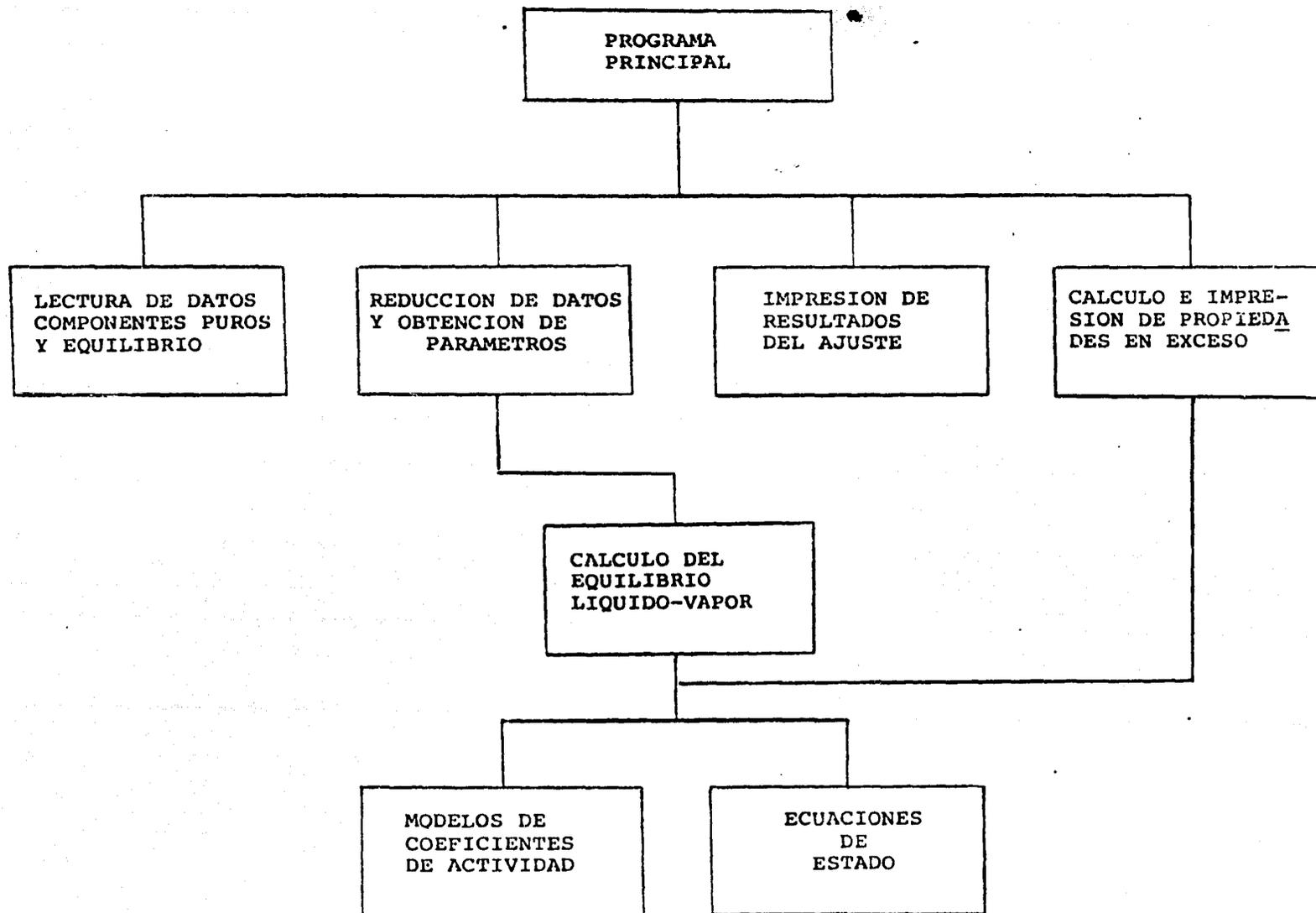


Figura 5-1 Diagrama de bloques del programa computacional para la determinación de los parámetros de interacción binaria a partir de datos binarios de ELV y cálculo de las propiedades en exceso de la fase líquida.

$K_i$  por medio de las EdE (bloque denominado como Ecuaciones de Estado, fig. 5-1). En adición, una vez realizado el ajuste y se han determinado los parámetros de interacción binaria, se calculan las propiedades en exceso requeridas.

En el apéndice (D) se proporciona tanto el listado como el manual de uso del programa, así como una descripción detallada de las características de cada una de sus subrutinas.

A manera de ejemplo, se presentan enseguida los resultados de la aplicación del método de máxima verosimilitud para la obtención de los parámetros empíricos usando la EdE de Soave. La regla de mezclado del parámetro "b" es la planteada en la ec. (4.34) con  $l_{12} = 0$ , y para el parámetro "a", la regla presentada en la ec. (4.74) con la expresión de  $(g^E/RT)_{res}$  dada por la parte correspondiente de la ecuación UNIQUAC. El sistema binario analizado corresponde al formado por Benceno (1) + n-Heptano (2) a 45°C.

TABLA 5.1 Reducción de los datos de ELV para el sistema Benceno (1) + n-Heptano (2) (Palmer, (28)).

---

Parámetros calculados  
y estimación de sus desviaciones estándar

$\Delta u_{12}/R =$	47.264	+/-	17.510
$\Delta u_{21}/R =$	31.408	+/-	16.737

Matriz de Varianza-Covarianza

306.62	-292.45
-292.45	280.14

Matriz de coeficientes de correlación

1.000	-0.998
-0.998	1.000

---

La confianza en el empleo de cualquier modelo que trate de representar datos experimentales, radica principalmente en la incertidumbre existente en sus parámetros. Esta se calcula a partir de la matriz de Varianza-Covarianza, cuyos elementos son calculados en el último paso del procedimiento iterativo de la estimación de los parámetros empíricos. Los elementos de la diagonal principal de esta matriz aproximan a las varianzas de los parámetros correspondientes. Así, las raíces de estas varianzas son los estimados de los errores o incertidumbres de los parámetros calculados. Los elementos restantes representan las covarianzas entre los diferentes parámetros.

A partir de las varianzas y covarianzas, pueden calcularse los coeficientes de correlación entre los parámetros. Cuando los parámetros son completamente independientes, el coeficiente de correlación es cero. A medida que los parámetros están más correlacionados este coeficiente tiende a los valores de +1 ó -1. Para este ejemplo, puede verse de la tabla 5.1, que los parámetros calculados están altamente correlacionados, ya que el coeficiente mencionado tiene un valor de -0.998. Esto es una característica más o menos general en modelos termodinámicos y una consecuencia importante es que alguna combinación lineal de ambos parámetros podría representar los datos con un grado de precisión comparable al logrado cuando se emplean en forma individual.

En la tabla 5.2 se proporcionan los datos P-T-x-y correspondiendo a los valores experimentales, los calculados y las diferencias existentes entre ambos. A estos últimos también se les denomina residuos y la utilidad de su análisis se hace evidente cuando son graficados, contra alguna variable experimental de interés como se muestra en la figura 5-2.

TABLA 5.2 Variables medidas y estimados de sus valores verdaderos para el sistema Benceno (1) + n-Heptano (2) a 45°C. (datos exp.: Palmer y Smith (28), datos calc.: Soave con regla de mezclado para "a" basada en UNIQUAC).

<u>Presión, mmHg</u>			<u>Temperatura, °C</u>			<u>Composición del líquido, <math>x_1</math></u>			<u>Composición del vapor, <math>y_1</math></u>			
Med.	Calc.	Res.	Med.	Calc.	Res.	Med.	Calc.	Res.	Med.	Calc.	Res.	
1	126.46	127.50	-1.04	45.00	44.99	0.01	.0604	.0613	-.0009	.1551	.1503	.0048
2	137.71	138.32	-0.61	45.00	44.99	0.01	.1180	.1104	-.0004	.2645	.2619	.0026
3	143.03	142.97	0.06	45.00	45.00	0.00	.1432	.1438	-.0006	.3082	.3049	.0033
4	158.08	158.73	-0.65	45.00	44.99	0.01	.2370	.2373	-.0003	.4396	.4368	.0028
5	165.83	166.04	-0.21	45.00	45.00	0.00	.2841	.2841	.0000	.4906	.4907	-.0001
6	170.32	170.07	0.25	45.00	45.00	-0.00	.3105	.3111	-.0006	.5237	.5189	.0048
7	179.21	179.24	-0.03	45.00	45.00	-0.00	.3777	.3774	.0003	.5783	.5810	-.0027
8	183.16	184.41	-1.25	45.00	44.98	0.02	.4195	.4193	.0002	.6157	.6158	-.0001
9	192.13	191.76	0.37	45.00	45.01	-0.01	.4798	.4803	-.0005	.6672	.6614	.0058
10	201.02	202.14	-1.12	45.00	44.98	0.02	.5856	.5854	.0002	.7288	.7299	-.0011
11	206.19	206.96	-0.77	45.00	44.98	0.02	.6412	.6412	-.0000	.7639	.7626	.0013
12	209.91	210.73	-0.82	45.00	44.98	0.02	.6913	.6912	.0001	.7893	.7906	-.0013
13	216.83	216.25	0.58	45.00	45.01	-0.01	.7738	.7741	-.0003	.8415	.8365	.0050
14	222.60	222.04	0.56	45.00	45.01	-0.01	.9183	.9185	-.0002	.9288	.9268	.0020
15	225.11	222.83	2.28	45.00	45.05	-0.05	.9779	.9778	.0001	.9759	.9770	-.0011
Desviaciones estándar		0.90	0.02			0.0004			0.0031			

Med.= valores experimentales  
 Calc.= valores calculados  
 Res.= residuos= Med. - Calc.

TABLA 5.3 Propiedades Termodinámicas en exceso de la mezcla líquida para el sistema Benceno (1) + n-Heptano (2) a 45°C  
(datos exp.: Palmer y Smith (28), datos calc.: Soave con regla de mezc. para "a" basada en UNIQUAC).

$x_1$	$x_2$	$H^E_{\text{calc.}}$	$H^E_{\text{exp.}}$	$c - e$	$G^E$	$A^E$	$S^E$	$V_L^E$	$Z_L^E$
0.0779	0.9221	120.9	201.3	- 80.35	73.3	73.2	0.150	0.209	0.800E-05
0.1446	0.8554	215.2	364.6	-149.38	130.8	130.8	0.265	0.363	0.139E-04
0.2022	0.7978	289.0	491.0	-201.99	176.2	176.1	0.355	0.478	0.183E-04
0.2828	0.7172	379.1	642.1	-262.97	232.1	232.1	0.462	0.609	0.233E-04
0.3487	0.6513	440.1	741.8	-301.66	270.5	270.4	0.533	0.688	0.264E-04
0.4034	0.5966	481.1	806.6	-325.49	296.6	296.6	0.580	0.736	0.282E-04
0.4819	0.5181	522.8	869.0	-346.23	323.9	323.9	0.625	0.771	0.295E-04
0.5646	0.4354	541.8	892.5	-350.48	337.6	337.5	0.642	0.767	0.294E-04
0.5991	0.4009	541.3	887.9	-346.62	338.1	338.0	0.639	0.753	0.288E-04
0.6245	0.3755	537.4	878.6	-341.21	336.3	336.2	0.632	0.737	0.282E-04
0.6226	0.3774	537.8	974.5	-336.72	336.5	336.4	0.633	0.738	0.283E-04
0.6875	0.3125	513.9	828.4	-314.15	323.1	323.0	0.600	0.680	0.261E-04
0.7557	0.2443	463.5	742.6	-279.06	293.0	293.0	0.536	0.588	0.225E-04
0.8250	0.1750	381.9	608.6	-226.72	242.8	242.7	0.437	0.463	0.177E-03
0.8919	0.1081	269.0	428.2	-159.23	172.0	172.0	0.305	0.311	0.119E-04
0.9519	0.0481	134.3	215.2	- 80.85	86.4	86.4	0.151	0.148	0.567E-05

$x_i$  = fracción mol del componente i en el líquido

H = entalpfa

G = energfa libre de Gibbs

A = energfa de Helmholtz

S = entropfa

unidades de H, G, A y S: Joules mol<sup>-1</sup>

V = volumen, cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>

Z = factor de compresibilidad

Superíndice

E = propiedad en exceso

Subíndices

L = propiedad de la mezcla líquida

c = valor calculado

e = valor experimental

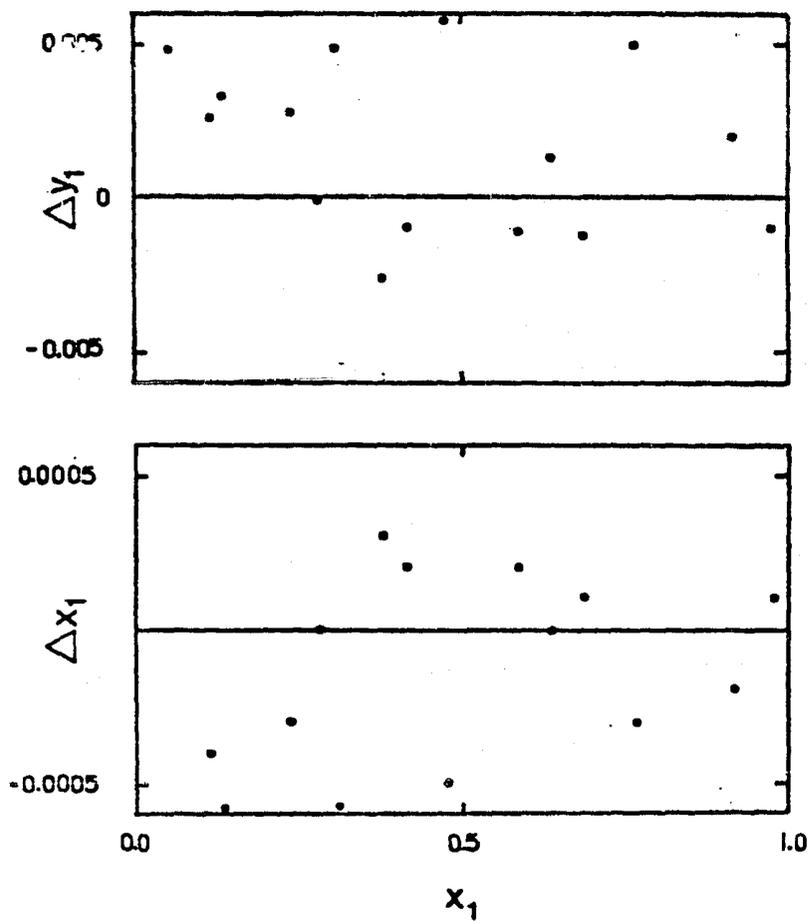
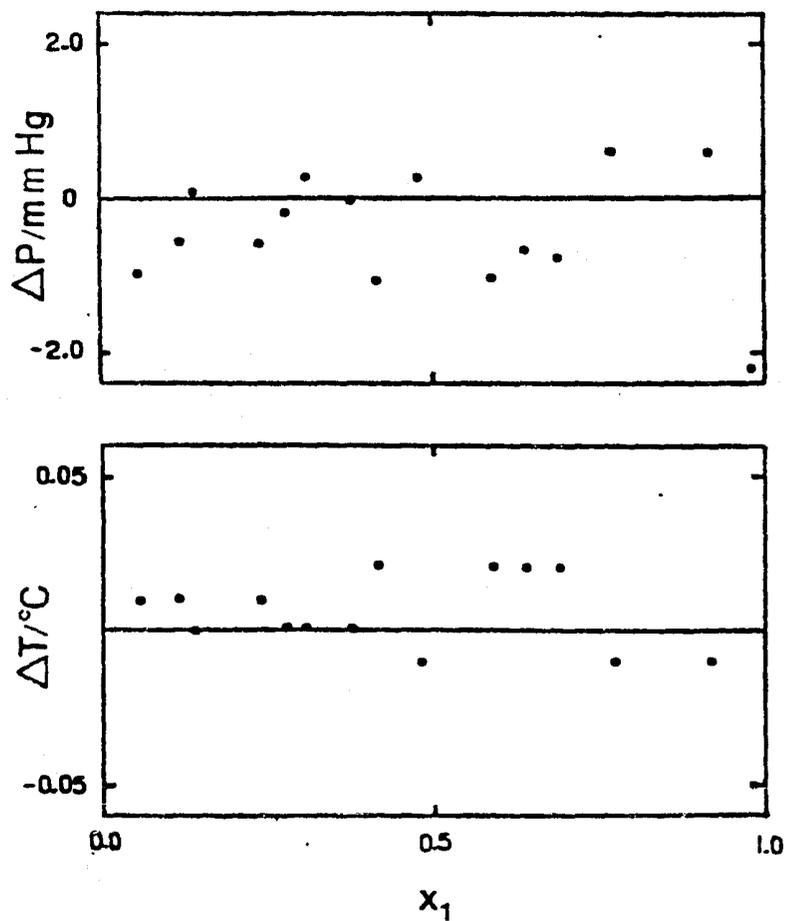


Figura 5-2 Residuos para el sistema Benceno (1) + n-Heptano (2) a 25°C. Datos exp.: Palmer y Smith (28); datos calc.: Soave con regla de mezclado para "a" basada en UNIQUAC.

Con estas gráficas se puede establecer la magnitud del error experimental y si existe error sistemático o falta de ajuste del modelo. Se pueden detectar fácilmente datos experimentales irreales o mal obtenidos. Si el modelo es el apropiado y no hay error sistemático, tales graficas deben mostrar a los residuos distribuidos aleatoriamente en torno a un valor promedio de cero.

Como se mencionó antes, después de haber llevado a cabo la estimación de los parámetros ajustables de las diferentes reglas de mezclado o modelos de coeficientes de actividad, las propiedades en exceso para la fase líquida fueron calculadas. La tabla 5.3 contiene los resultados para dichas propiedades que corresponden al ajuste del ELV para el sistema Benceno (1) + n-Heptano (2) a 45°C.

## 6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Aunque en la introducción fueron mencionados los objetivos específicos a cumplir en el desarrollo de este trabajo, se considera importante señalar de nuevo que dichas metas son:

Comparar la capacidad de ajuste del ELV y la capacidad de predicción de la entalpía de mezclado para la fase líquida:

- a) entre Ecuaciones de Estado y modelos de coeficientes de actividad.
- b) entre Ecuaciones de Estado.
- c) entre reglas de mezclado.

Para lograr lo anterior fue seleccionado un conjunto de sistemas binarios cuyos componentes presentan diferentes características. Como se puede ver en la tabla 6.4, se tienen sistemas con compuestos capaces de formar fuertes puentes de hidrógeno (ej.: agua), compuestos con átomos de hidrógeno "activos" y/o átomos donadores de electrones (ej.: etanol, ácido acético, acetona, acetonitrilo), así como compuestos, que a pesar de tener un carácter no polar (n-heptano, n-hexano), pueden verse afectados por la presencia de átomos con las características arriba expuestas.

Las tablas 6.1, 6.2 y 6.3 contienen los resultados obtenidos del tratamiento exhaustivo de los datos experimentales del ELV y la entalpía de mezclado para los sistemas Benceno (1) + n-Heptano (2), Acetona (1) + Cloroformo (2) y Acetona (1) + Benceno (2). Los primeros diez renglones de la primera columna de estas tablas, establecen el modelo de coeficientes de actividad usado o la expresión para  $(g^E/RT)_{res}$  introducida en la regla de mezclado del parámetro "a", planteada en la ec. (4.74). La nomenclatura empleada para los modelos de Wilson y Margules puede entenderse si se consulta el Apéndice (C). El símbolo  $K_{12}$  corresponde a la regla de mezclado "tradicional" para la "a", establecida por las ecuaciones (4.33) y (4.35) con  $k_{12} \neq 0$ . Los renglones restantes significan el

empleo de la ec. (4.33) y la expansión para " $a_{12}$ ", ec. (4.40), con 2, 3 y 4 parámetros ajustables, respectivamente. Los guiones presentes en estas tablas implican que no se pudo lograr el ajuste de los datos con el modelo propuesto, resultando ser el de Margules modificado de 4 y 5 parámetros, el modelo con más problemas en este sentido. Esto se atribuye esencialmente a su forma y al número de parámetros a ajustar.

En la parte inferior de la tabla 6.1 se proporcionan los criterios usados aquí para la comparación de los resultados obtenidos. Como puede inferirse del análisis de la 2a. y 5a. columnas de esta tabla y de las tablas 6.2 y 6.3, el ajuste de ELV que resulta del empleo de la EdE es comparable con el que se logra con los diferentes modelos de coeficientes de actividad. Asimismo, se puede establecer que no existe diferencia significativa en la predicción de estos datos experimentales entre las tres ecuaciones de estado estudiadas.

Por otro lado, se tiene que la regla de mezclado par "a", basada en la introducción de diferentes expresiones para  $(g^E/RT)$  res "funciona" mejor que la regla "tradicional" de la  $k_{12}$ , como se aprecia bien en la figura 6-2, donde se han graficado los datos de presión vs. composición del líquido y el vapor, para el sistema Acetona (1) + Cloroformo (2) a 25°C. Las figuras 6-1 y 6-3 corresponden a los sistemas Benceno (1) + n-Heptano (2) a 45°C y Acetona (1) + Benceno (2) a 45 °C, respectivamente. En estos sistemas también se corroboran las afirmaciones anteriores.

Con este panorama se procedió entonces a ajustar los datos experimentales de 20 sistemas binarios adicionales. Para esto, se utilizó solamente la EdE propuesta por Soave con la regla de mezclado para la "a" dada por la ec. (4.74) y empleando en ella las expresiones de UNIQUAC, NRTL y Wilson B. Se presentan estos resultados en las tablas 6.4, 6.5 y 6.6. De su análisis, se ve claramente que se tiene una capacidad de ajuste del ELV similar para el conjunto de sistemas estudiados, no importando la expresión de  $(g^E/RT)$  empleada. Sin embargo, la basada en UNIQUAC presentó menos problemas de convergencia (por ejemplo menor número de iteraciones en el proceso de optimización).

Con el objeto de llevar a cabo la comparación presentada en el inciso (a) al inicio del capítulo, se realizó el mismo tratamiento para todo el conjunto de sistemas binarios, pero ahora empleando la metodología basada en los modelos de UNIQUAC NRTL y Wilson R. para el coeficiente de actividad, ec. (3.18). Los resultados obtenidos son proporcionados en las tablas 6.7, 6.4 y 6.9. De ellos se puede establecer que existe una capacidad similar para el ajuste del ELV entre los tres modelos arriba mencionados. Ahora bien, si son comparados los resultados del ajuste del ELV listados en las tablas 6.4 y 6.7, se tiene que la EdE es capaz de proporcionar los mismos resultados que cuando se emplea un modelo para  $i$ .

Es importante señalar que en todo el tratamiento anterior de los datos experimentales de ELV, la regla de mezclado para el parámetro "b" de la EdE corresponde a la planteada en las ecuaciones (4.34) y (4.36) con  $l_{12} = 0$ . Asimismo, el parámetro "C" presente en la expresión para  $(g^E/RT)$  de la ecuación de UNIQUAC, Wilson y NRTL fue fijado en la unidad.

En lo que respecta a la predicción de la entalpía en exceso de las mezclas líquidas, después de analizar los datos del error para esta propiedad (enlistados en las columnas 6a. a 9a. de las tablas 6.1 y 6.2 y 6.3 y en la 7a. columna de las tablas 6.4 a 6.9, se tiene que tanto la EdE con las diferentes reglas de mezclado para el parámetro "a", como los diferentes modelos para  $l_{12}$  logran una aproximación poco satisfactoria de los valores experimentales. El signo que antecede al error en  $H^E$  en todas las tablas anteriores indican que los valores calculados tienen una magnitud mayor (+) y/o menor (-) que los medidos.

Para mejorar esta predicción se probaron dos caminos. Por un lado, se fue fijando al parámetro "C" de las expresiones de  $(g^E/RT)_{res}$  en valores diferentes a la unidad y se realizó el ajuste del ELV. Por el otro, se planteó hacer diferente de cero al parámetro  $l_{12}$  de la regla de mezclado para "b" y llevar a cabo de nuevo dicha reducción de datos. Esta optimización fue externa, es decir, se repitió el proceso anterior hasta lograr un mínimo

en el error de la descripción de  $H^E$ , persiguiendo la meta de no afectar el ajuste del ELV y sí mejorar la predicción de la propiedad antes mencionada. El parámetro "C" tiene poca influencia en los resultados para la entalpía de mezclado. Por el contrario,  $H^E$  es muy sensible al parámetro  $l_{12}$  como se puede ver en la tabla 6.10. Esta mejora se logra sin causar gran perjuicio en la descripción del ELV. En adición, se puede ver en las gráficas de  $H^E$  vs. composición del líquido para los sistemas Benceno (1) + n-Heptano (2), Acetona (1) + Cloroformo (2) y Acetona (1) + Benceno (2) (figuras 6-4, 6-5 y 6-6), que las tres EdE manejadas predicen valores similares de la entalpía de mezclado de la fase líquida, los cuales son consistentemente mejores que los obtenidos con el modelo de coeficientes de actividad.

Una forma alternativa para mejorar la predicción de  $H^E$  sería incorporar esta propiedad a la función objetivo, ec. (5.1) y realizar el ajuste conjunto de esta propiedad con el del ELV. Sin embargo, se puede prever que esto traería como consecuencia un ajuste menos satisfactorio del ELV que el logrado por una optimización externa para la entalpía en exceso. Por otro lado, también podría intentarse basándose en los resultados ya reseñados, plantear una dependencia de los parámetros empíricos ajustables con la temperatura.

Tabla 6.1 Ajuste del Eq. Líquido-Vapor y entalpía de mezclado para el sistema Benceno (1) + n-Heptano (2) a 45 C.

Modelo ó Regla de Mezclado	Error ponderado para el ajuste del ELV (a)				Error para la H <sup>E</sup> del líquido (J mol <sup>-1</sup> ) (b)			
	Coefficientes de Actividad	Ecuaciones de Estado			Coefficientes de Actividad	Ecuaciones de Estado		
		Soave	Peng Robinson	Schmidt Wenzel		Soave	Peng Robinson	Schmidt Wenzel
UNIQUAC	1.56	1.48	2.06	1.49	- 445.	- 272.6	- 256.4	- 287.3
NRTL	1.55	1.54	2.26	1.53	- 546.	- 425.9	- 419.0	- 405.2
WilsonR	1.53				- 416.			
WilsonB		1.45	2.08	1.48		- 255.6	- 242.6	- 268.7
Van Laar	1.56	1.48	2.06	1.49		- 597.4	- 592.0	- 591.1
Margules	1.78	1.76	2.09	1.62		- 598.7	- 593.3	- 592.1
Margules 3	1.62	1.53	2.06	1.51		- 597.3	- 592.7	- 591.1
Margules 4	1.46	1.39	1.86	1.45		- 597.9	- 593.5	- 591.5
Margules M4	—	1.27	—	1.36		- 597.4	—	- 591.1
Margules M5	—	1.27	—	—		- 597.3	—	—
K <sub>12</sub>		1.63	2.14	1.50		- 179.0	- 172.4	- 197.
Expansión 2		1.49	2.05	1.49		- 179.9	- 174.3	- 196.8
Expansión 3		1.41	1.58	1.36		- 189.2	- 197.8	- 207.5
Expansión 4		1.34	1.51	1.35		- 189.8	- 198.5	- 207.7

$$(a) \text{ Error ELV} = \left\{ \frac{1}{N} \sum_i^N [(P_i^o - P_i^e)^2 / \sigma_{P_i}^2 + (T_i^o - T_i^e)^2 / \sigma_{T_i}^2 + (x_{1i}^o - x_{1i}^e)^2 / \sigma_{x_{1i}}^2 + (y_{1i}^o - y_{1i}^e)^2 / \sigma_{y_{1i}}^2] \right\}$$

donde P = Presión; T = Temperatura; x<sub>1</sub>, y<sub>1</sub> = frac. mol del líquido y vapor del componente 1, respectivamente.  
N = Número de datos experimentales de ELV. Los superíndices o y e indican el valor estimado y el experimental; σ<sup>2</sup> es la varianza estimada para cada una de las variables medidas.

$$(b) \text{ Error } H^E = \left[ \sum_i^M (H_i^{E^o} - H_i^{E^e})^2 \right] / M$$

donde H<sup>E</sup> = entalpía en exceso; M = número de datos experimentales de H<sup>E</sup>.

Tabla 6.2 Ajuste del Eq. Líquido-Vapor y entalpía de mezclado para el sistema Acetona (1) + Cloroformo (2) a 25 C.

Modelo ó Regla de Mezclado	Error ponderado para el ajuste del ELV				Error en $H^E$ para el líquido ( $J \text{ mol}^{-1}$ )			
	Coefficientes de Actividad	<u>Ecuaciones de Estado</u>			Coefficientes de Actividad	<u>Ecuaciones de Estado</u>		
		Soave	Peng Robinson	Schmidt Wenzel		Soave	Peng Robinson	Schmidt Wenzel
UNIQUAC	4.21	4.28	3.98	3.81	- 906.5	- 812.6	- 782.	- 753.
NRTL	4.26	4.35	4.11	3.92	- 931.9	- 812.0	- 802.2	- 800.1
WilsonR	4.23				- 939.2			
WilsonB		4.31	4.04	3.86		- 847.5	- 834.5	- 825.7
Van Laar	4.20	4.28	3.97	3.79		-1368.	-1365.	-1369.
Margules	4.15	4.24	3.82	3.61		-1369.	-1365.	-1370.
Margules 3	4.15	4.25	3.77	3.59		-1368.	-1366.	-1370.
Margules 4	3.92	4.02	3.54	3.41		-1369.	-1366.	-1371.
Margules M4	5.40	4.23	—	—		-1368.	—	—
Margules M5	—	—	—	—		—	—	—
$K_{12}$		5.43	5.54	5.92		- 664.	- 676.9	- 678.5
Expansión 2		4.24	3.86	3.62		- 665.2	- 667.4	- 667.9
Expansión 3		4.11	3.82	3.60		- 643.7	- 664.4	- 663.1
Expansión 4		3.85	3.59	3.41		- 645.4	- 665.6	- 664.1

Tabla 6.3 Ajuste del Eq. Líquido-Vapor y entalpía de mezclado para el sistema Acetona (1) + Benceno (2) a 45 C.

Modelo ó Regla de Mezclado	Error ponderado para el ajuste del ELV				Error en $H^E$ para el líquido ( $J mol^{-1}$ )			
	Coefficientes de Actividad	Ecuaciones de Estado			Coefficientes de Actividad	Ecuaciones de Estado		
		Soave	Peng Robinson	Schmidt Wenzel		Soave	Peng Robinson	Schmidt Wenzel
UNIQUAC	1.17	1.18	2.06	2.33	- 149.9	+ 57.4	+ 122.5	+ 141.3
NRTL	1.44	1.15	2.08	2.34	+ 47.8	+ 91.8	+ 124.4	+ 133.3
WilsonR	1.56				+/- 19.6			
WilsonB		1.16	2.08	2.33		+ 80.6	+ 130.1	+ 139.7
Van Laar	1.23	1.18	2.06	2.32		- 80.5	- 72.0	- 67.9
Margules	1.35	1.28	2.05	2.32		- 80.7	- 72.1	- 67.9
Margules 3	1.42	1.17	2.05	2.32		- 80.5	- 72.1	- 67.9
Margules 4	1.01	0.98	2.02	2.30		- 79.9	- 71.8	- 67.7
Margules M4	—	—	—	—		—	—	—
Margules M5	—	—	—	—		—	—	—
$K_{12}$		3.21	3.17	3.10		+ 266.	+ 299.2	+ 309.1
Expansión 2		1.30	2.05	2.32		+ 272.6	+ 304.5	+ 313.4
Expansión 3		1.07	1.95	2.25		+ 284.9	+ 294.8	+ 304.6
Expansión 4		0.94	1.87	2.19		+ 285.2	+ 259.3	+ 305.0

Tabla 6.4 Ajuste del eq. Líquido-Vapor y entalpías de mezclado usando la ec. de Soave con regla de mezclado para la 'a' basada en UNIQUAC.

No.	Mezcla	T(K)	Parámetros		Error ponderado para ELV	Error en H <sup>E</sup> para el líq. en x <sub>1</sub> =0.5 (J mol <sup>-1</sup> )	H <sup>E</sup> exp. en x <sub>1</sub> =0.5 (J mol <sup>-1</sup> )	H <sup>E</sup> calc. en x <sub>1</sub> =0.5 (J mol <sup>-1</sup> )	Ref.
			$\Delta U_{12}/R$	(K) $\Delta U_{21}/R$					
1	Benceno + n-Heptano	318.15	47.26	31.41	1.48	- 272.6	+ 877.9	+ 529.2	(28)
2	n-Heptano + Tolueno	381.-371.	4.76	37.27	2.63	- 188.9	+ 561.9	+ 307.2	(29,30)
3	Acetona + n-Heptano	338.15	- 9.27	240.67	9.83	- 468.0	+ 1704.5	+ 1169.0	(31,32)
4	Acetonitrilo + n-Hept.	318.15	14.49	650.89	4.25	- 232.2		+ 1681.0	(28,33)
5	Etanol + n-Heptano	323.15	- 48.69	1956.00	3.77	- 312.8	+ 936.3	+ 513.9	(33,34)
6	Acetonitrilo + Benceno	318.15	- 11.94	237.32	3.43	+ 190.5	+ 483.4	+ 730.1	(28)
7	Acetona + Tolueno	318.15	- 20.37	132.15	3.48	+ 236.3	+ 254.8	+ 512.4	(35)
8	Acetonitrilo + Tolueno	318.15	- 28.10	28.15	1.96	+ 236.9	+ 502.6	+ 815.8	(35)
9	Acetona + Acetonitrilo	323.15	- 59.90	67.56	0.71	- 59.7	- 121.2	- 25.5	(36,37)
10	Acetona + Etanol	323.15	423.36	- 114.01	0.34	- 630.9	+ 1237.6	+ 410.4	(38,39)
11	Acetona + Agua	323.15	692.56	284.53	2.98	+1003.0	+ 159.5	+ 1263.9	(38,40)
12	Etanol + Agua	323.15	266.25	1004.18	4.06	+ 579.2	- 85.4	644.7	(38,41)
13	Etanol + Benceno	298.15	- 58.96	1477.16	1.86	- 487.4	+ 834.9	+ 221.8	(42,43)
14	Acetona + Cloroformo	298.15	- 171.60	61.40	4.28	- 812.6	- 1905.5	- 847.9	(44,45)
15	Acetona + Benceno	318.15	- 78.45	168.56	1.18	+ 57.4	+ 156.7	+ 227.1	(46)
16	Etanol + Acetonitrilo	293.15	109.26	448.08	4.37	- 442.9	+ 1437.9	+ 872.5	(47)
17	1-Hexeno + n-Hexano	298.15	- 34.44	39.82	0.35	- 36.8	+ 61.1	+ 11.2	(48,49)
18	1-Hexeno + Benceno	298.15	66.60	- 10.65	0.64	- 196.6	+ 533.8	+ 321.3	(50,51)
19	2-Propanol + n-Hept.	303.15	- 117.97	1707.60	1.11	- 558.1	+ 891.7	+ 59.7	(52)
20	Cloroformo + Etanol	328.15	963.26	- 189.58	4.29	+/- 301.2	+ 275.0	- 55.8	(53,54)
21	Cloroformo + n-Hept.	298.15	- 19.41	108.93	0.38	+ 211.0	+ 798.5	+ 532.0	(55,56)
22	Cloroformo + Benceno	323.15	- 161.66	172.76	2.26	+/- 63.0	- 427.1	- 383.0	(57,58)
23	Agua + Acido Acético	389.-373.	61.65	390.18	10.11	+ 359.9	+ 307.6	+ 801.5	(59,60)

Tabla 6.5 Ajuste del eq. Líquido-Vapor y entalpías de mezclado usando la ec. de Soave con una regla de mezclado para la 'a' basada en NRTL.

No.	Mezcla	T(K)	Parámetros		Error ponderado para ELV	Error en $H^E$ para el líq. (J mol <sup>-1</sup> )	$H^E$ exp. en $x_1=0.5$ (J mol <sup>-1</sup> )	$H^E$ calc. en $x_1=0.5$ (J mol <sup>-1</sup> )	Ref.
			$\Delta g_{12}$	$\Delta g_{21}$					
			(cal mol <sup>-1</sup> )						
1	Benceno + n-Heptano	318.15	611.10	148.80	1.54	- 425.9	+ 877.9	+ 316.8	(28)
2	n-Heptano + Tolueno	381.-371.	22.00	345.40	2.62	- 253.7	+ 561.9	+ 210.8	(29,30)
3	Acetona + n-Heptano	338.15	989.90	720.40	68.24	-1262.0	+ 1704.5	+ 60.3	(31,32)
4	Acetonitrilo + n-Hept.	318.15							(28,33)
5	Etanol + n-Heptano	323.15	866.70	423.50	68.20	+/- 409.5	+ 936.3	+ 316.0	(33,34)
6	Acetonitrilo + Benceno	318.15	744.60	759.40	3.96	- 181.0	+ 483.4	+ 237.7	(28)
7	Acetona + Tolueno	318.15	358.90	349.50	3.53	+ 151.2	+ 254.8	+ 405.0	(35)
8	Acetonitrilo + Tolueno	318.15	822.23	713.51	10.86	- 246.2	+ 502.6	+ 203.0	(35)
9	Acetona + Acetonitrilo	323.15	30.06	- 29.81	0.98	- 70.5	- 121.2	- 11.3	(36,37)
10	Acetona + Etanol	323.15	341.20	406.00	0.57	- 557.3	+ 1237.5	+ 483.9	(38,39)
11	Acetona + Agua	323.15							(38,40)
12	Etanol + Agua	323.15							(38,41)
13	Etanol + Benceno	298.15							(42,43)
14	Acetona + Cloroformo	298.15	- 362.60	- 150.50	4.35	- 812.0	- 1905.5	- 842.5	(44,45)
15	Acetona + Benceno	318.15	60.28	320.30	1.15	+ 91.8	+ 156.7	+ 266.6	(46)
16	Etanol + Acetonitrilo	293.15							(47)
17	1-Hexeno + n-Hexano	298.15	- 10.65	36.38	0.36	- 24.9	+ 61.1	+ 27.5	(48,49)
18	1-Hexeno + Benceno	298.15	97.92	278.65	0.40	- 232.1	+ 533.8	+ 274.8	(50,51)
19	2-Propanol + n-Hept.	303.15	712.60	836.80	46.71	- 453.3	+ 891.7	+ 173.6	(52)
20	Cloroformo + Etanol	328.15	956.40	528.90	13.54	+ 379.7	+ 275.0	+ 285.5	(53,54)
21	Cloroformo + n-Hept.	298.15	533.50	235.70	0.69	- 325.3	+ 798.5	+ 354.5	(55,56)
22	Cloroformo + Benceno	323.15	- 160.90	32.00	2.25	- 199.7	- 427.1	- 192.1	(57,58)
23	Agua + Acido Acético	389.-373.	1113.60	922.90	14.47	+/- 349.6	+ 307.6	- 168.	(59,60)

Tabla 6.6 Ajuste del eq. Líquido-Vapor y entalpías de mezclado usando la ec. de Soave con una regla de mezclado para la 'a' basada en la ec. de Wilson.

No.	Mezcla	T(K)	P a r á m e t r o s		Error ponderado para ELV	Error en $H^E$ para el líq. (J mol <sup>-1</sup> )	$H^E$ exp. en $x_1=0.5$ (J mol <sup>-1</sup> )	$H^E$ calc. en $x_1=0.5$ (J mol <sup>-1</sup> )	Ref.
			$\Delta\lambda_{12}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\lambda_{21}$ (cal mol <sup>-1</sup> )					
1	Benceno + n-Heptano	318.15	256.3	447.6	1.45	- 255.6	+ 877.9	+ 548.9	(28)
2	n-Heptano + Tolueno	381.-371.	282.6	100.0	2.62	- 182.7	+ 561.9	+ 314.1	(29,30)
3	Acetona + n-Heptano	338.15	1055.2	785.2	6.94	- 618.6	+ 1704.5	+ 922.9	(31,32)
4	Acetonitrilo + n-Hept.	318.15							(28,33)
5	Etanol + n-Heptano	323.15							(33,34)
6	Acetonitrilo + Benceno	318.15	496.8	410.8	3.05	+ 190.6	+ 483.4	+ 726.7	(28)
7	Acetona + Tolueno	318.15	477.9	104.5	3.47	+ 237.7	+ 254.8	+ 512.8	(35)
8	Acetonitrilo + Tolueno	318.15	631.7	500.2	1.28	+ 256.3	+ 502.6	+ 811.8	(35)
9	Acetona + Acetonitrilo	323.15	253.2	- 217.5	0.71	- 48.0	- 121.2	+ 41.3	(36,37)
10	Acetona + Etanol	323.15	187.3	426.0	0.27	- 468.5	+ 1237.5	+ 615.8	(38,39)
11	Acetona + Agua	323.15							(38,40)
12	Etanol + Agua	323.15							(38,41)
13	Etanol + Benceno	298.15	2600.8	357.3	2.25	- 224.8	+ 834.9	+ 565.7	(42,43)
14	Acetona + Cloroformo	298.15	-113.1	- 430.2	4.31	- 847.5	- 1905.5	- 802.1	(44,45)
15	Acetona + Benceno	318.15	491.0	- 113.6	1.16	+ 80.6	+ 156.7	+ 253.8	(46)
16	Etanol + Acetonitrilo	293.15	815.9	647.4	4.70	- 454.8	+ 1437.9	+ 850.1	(47)
17	1-Hexeno + n-Hexano	298.15	95.3	- 69.1	0.35	- 27.5	+ 61.1	+ 23.9	(48,49)
18	1-Hexeno + Benceno	298.15	166.8	190.8	0.64	- 177.5	+ 533.8	+ 342.4	(50,51)
19	2-Propanol + n-Hept.	303.15	2464.2	784.6	2.19	+/- 141.6	+ 891.7	+ 709.4	(52)
20	Cloroformo + Etanol	328.15	-104.4	148.7	4.90	+ 328.9	+ 275.0	+ 449.8	(53,54)
21	Cloroformo + n-Hept.	298.15	456.2	190.9	0.33	- 145.5	+ 798.5	+ 614.5	(55,56)
22	Cloroformo + Benceno	323.15	228.6	- 348.4	2.26	- 166.7	- 427.1	- 234.5	(57,58)
23	Agua + Acido Acético	389.-373.							(59,60)

Tabla 6.7 Ajuste del eq. Líquido-Vapor y entalpías de mezclado usando el modelo de coef. de actividad UNIQUAC.

No.	Mezcla	T(K)	Parámetros		Error ponderado para ELV	Error en H <sup>E</sup> para el líq. (J mol <sup>-1</sup> )	H <sup>E</sup> exp. en x <sub>1</sub> =0.5 (J mol <sup>-1</sup> )	H <sup>E</sup> calc. en x <sub>1</sub> =0.5 (J mol <sup>-1</sup> )	Ref.
			$\Delta U_{12}/R$	(K) $\Delta U_{21}/R$					
1	Benceno + n-Heptano	318.15	46.90	5.70	1.56	- 445.0	+ 877.9	+ 311.2	(28)
2	n-Heptano + Tolueno	381.-371.	- 31.55	55.22	2.63	- 325.7	+ 561.9	+ 120.6	(29,30)
3	Acetona + n-Heptano	338.15	- 26.74	230.10	11.07	- 703.2	+ 1704.5	+ 860.9	(31,32)
4	Acetonitrilo + n-Hept.	318.15	20.32	588.29	4.37	- 313.7		+ 1307.0	(28,33)
5	Etanol + n-Heptano	323.15	-106.64	1380.20	0.62	- 713.8	+ 936.3	- 109.0	(33,34)
6	Acetonitrilo + Benceno	318.15	- 48.68	248.57	3.39	+/- 87.6	+ 483.4	+ 471.8	(28)
7	Acetona + Tolueno	318.15	- 65.12	156.85	3.48	+/- 28.8	+ 254.8	+ 271.1	(35)
8	Acetonitrilo + Tolueno	318.15	- 45.63	285.07	2.05	+/- 95.2	+ 502.6	+ 617.0	(35)
9	Acetona + Acetonitrilo	323.15	- 41.13	41.12	6.84	- 62.1	- 121.2	- 21.7	(36,37)
10	Acetona + Etanol	323.15	389.20	-119.49	0.40	- 771.2	+ 1237.5	+ 222.5	(38,39)
11	Acetona + Agua	323.15	554.90	-105.40	0.92	+/- 295.5	+ 145.9	+ 301.1	(38,40)
12	Etanol + Agua	323.15	- 24.91	300.00	0.82	+ 375.3	- 98.7	+ 293.2	(38,41)
13	Etanol + Benceno	298.15	-114.80	1039.03	1.73	- 770.1	+ 834.9	- 131.4	(42,43)
14	Acetona + Cloroformo	298.15	-168.40	73.70	4.21	- 905.5	- 1905.5	- 729.8	(44,45)
15	Acetona + Benceno	318.15	-118.95	200.10	1.17	- 149.9	+ 156.7	- 7.8	(46)
16	Etanol + Acetonitrilo	293.15	114.30	-112.80	48.42	- 1195.0	+ 1437.9	- 103.0	(47)
17	1-Hexeno + n-Hexano	298.15	- 30.81	35.19	0.34	- 40.9	+ 61.1	+ 5.6	(48,49)
18	1-Hexeno + Benceno	298.15	63.24	- 20.12	0.69	- 281.8	+ 533.8	+ 221.7	(50,51)
19	2-Propanol + n-Hept.	303.15	-151.32	1337.03	2.81	- 860.8	+ 891.7	- 411.5	(52)
20	Cloroformo + Etanol	328.15	853.26	-201.98	3.66	+/- 464.6	+ 275.0	- 352.4	(53,54)
21	Cloroformo + n-Hept.	298.15	- 31.33	108.59	0.22	- 326.2	+ 798.5	+ 385.5	(55,56)
22	Cloroformo + Benceno	323.15	-210.17	255.55	2.26	+ 185.3	- 427.1	- 637.7	(57,58)
23	Agua + Acido Acético	389.-373.	-303.73	556.31	5.38	- 881.6	+ 307.6	- 928.3	(59,60)

Tabla 6.8 Ajuste del eq. Líquido-Vapor y entalpías de mezclado usando el modelo de coef. de actividad NRTL.

No.	Mezcla	T(K)	Parámetros		Error ponderado para ELV	Error en $H^E$ para el líq. (J mol <sup>-1</sup> )	$H^E$ exp. en $x_1=0.5$ (J mol <sup>-1</sup> )	$H^E$ calc. en $x_1=0.5$ (J mol <sup>-1</sup> )	Ref.
			$\Delta g_{12}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta g_{21}$					
1	Benceno + n-Heptano	318.15	468.80	11.11	1.55	- 546.7	+ 877.4	+ 168.9	(28)
2	n-Heptano + Tolueno	381.-371.	-32.71	301.79	2.65	- 317.4	+ 561.4	+ 125.5	(29,30)
3	Acetona + n-Heptano	338.15	967.80	760.10	32.36	-1401.0	+ 1704.5	+ 122.9	(31,32)
4	Acetonitrilo + n-Hept.	318.15							(28,33)
5	Etanol + n-Heptano	323.15							(33,34)
6	Acetonitrilo + Benceno	318.15	540.51	597.25	1.70	- 183.2	+ 483.4	+ 246.8	(28)
7	Acetona + Tolueno	318.15	283.98	298.25	3.48	+ 86.4	+ 254.8	+ 338.1	(35)
8	Acetonitrilo + Tolueno	318.15	801.10	654.81	5.87	- 349.0	+ 502.6	+ 88.7	(35)
9	Acetona + Acetonitrilo	323.15	-95.70	124.82	0.70	- 71.8	- 121.7	+ 10.3	(36,37)
10	Acetona + Etanol	323.15	255.31	336.13	0.21	- 668.7	+ 1237.5	+ 339.2	(38,39)
11	Acetona + Agua	323.15					+ 145.4		(39,40)
12	Etanol + Agua	323.15	664.34	883.06	6.90	+ 318.6	- 98.7	+ 49.8	(39,41)
13	Etanol + Benceno	298.15							(42,43)
14	Acetona + Cloroformo	298.15	-339.80	-116.00	4.26	- 931.9	- 1905.5	+ 693.7	(44,45)
15	Acetona + Benceno	318.15	48.07	292.5	1.44	+ 47.8	+ 156.7	+ 215.8	(46)
16	Etanol + Acetonitrilo	293.15	614.04	668.82	16.63	- 992.1	+ 1437.4	+ 115.7	(47)
17	1-Hexeno + n-Hexano	298.15	-10.14	30.65	0.34	- 30.6	+ 61.1	+ 19.6	(48,49)
18	1-Hexeno + Benceno	298.15	53.36	234.86	0.68	- 295.9	+ 533.8	+ 201.6	(50,51)
19	2-Propanol + n-Hept.	303.15	702.30	840.20	36.61	- 562.3	+ 891.7	+ 2.4	(52)
20	Cloroformo + Etanol	328.15	938.05	381.90	8.82	+/- 370.6	+ 275.0	+ 106.5	(53,54)
21	Cloroformo + n-Hept.	298.15	310.30	71.77	0.15	- 436.3	+ 798.5	+ 228.1	(55,56)
22	Cloroformo + Benceno	323.15	-160.25	47.71	2.29	- 220.5	- 427.1	+ 166.5	(57,58)
23	Agua + Acido Acético	389.-373.	529.04	542.50	6.23	+ 167.2	+ 307.6	+ 270.5	(59,60)

Tabla 6.9 Ajuste del eq. Líquido-Vapor y entalpías de mezclado usando el modelo de coef. de actividad de Wilson modificado

No..	Mezcla	T(K)	Parámetros		Error ponderado para ELV	Error en $H^E$ para el líq. ( $J\ mol^{-1}$ )	$H^E$ exp. en $x_1=0.5$ ( $J\ mol^{-1}$ )	$H^E$ calc. en $x_1=0.5$ ( $J\ mol^{-1}$ )	Ref.
			$\Delta\lambda_{12}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\lambda_{21}$					
1	Benceno + n-Heptano	318.15	114.88	400.42	1.53	- 416.7	+ 877.9	+ 344.8	(28)
2	n-Heptano + Tolueno	381.-371.	280.65	17.34	2.62	- 259.6	+ 561.6	+ 208.7	(29,30)
3	Acetona + n-Heptano	338.15	872.29	338.48	9.74	- 784.3	+1704.5	+ 731.5	(31,32)
4	Acetonitrilo + n-Hept.	318.15	2524.27	1334.41	10.13	- 423.1		+ 373.2	(28,33)
5	Etanol + n-Heptano	338.15							(33,34)
6	Acetonitrilo + Benceno	318.15	783.82	- 1.77	3.19	+/- 89.5	+ 483.4	+ 540.7	(28)
7	Acetona + Tolueno	318.15	535.73	- 36.61	3.47	+ 144.3	+ 254.8	+ 411.6	(35)
8	Acetonitrilo + Tolueno	318.15	891.15	56.56	1.59	+/- 123.0	+ 502.6	+ 667.3	(35)
9	Acetona + Acetonitrilo	338.15	21.96	20.04	0.71	+ 112.1	- 121.2	+ 42.9	(36,37)
10	Acetona + Etanol	338.15	204.96	306.68	0.33	- 601.9	+1237.5	+ 436.4	(38,39)
11	Acetona + Agua	338.15	457.00	1266.20	0.84	+ 691.0	+ 145.9	+ 884.5	(38,40)
12	Etanol + Agua	338.15	493.50	673.40	1.18	+ 615.8	- 98.7	+ 801.4	(38,41)
13	Etanol + Benceno	338.15	1745.61	155.40	1.76	- 356.8	+ 834.9	+ 373.4	(42,43)
14	Acetona + Cloroformo	338.15	13.50	- 489.10	4.23	- 939.2	-1905.5	- 686.5	(44,45)
15	Acetona + Benceno	318.15	534.04	- 192.60	1.56	+/- 19.6	+ 156.7	+ 168.1	(46)
16	Etanol + Acetonitrilo	338.15	418.66	754.06	4.48	- 627.1	+1437.9	+ 636.8	(47)
17	1-Hexeno + n-Hexano	338.15	94.32	- 72.72	0.34	- 34.3	+ 61.1	+ 14.7	(48,49)
18	1-Hexeno + Benceno	338.15	134.89	149.29	0.67	- 243.6	+ 533.8	+ 264.9	(50,51)
19	2-Propanol + n-Hept.	303.15	1791.57	265.67	3.75	- 271.3	+ 891.7	+ 468.1	(52)
20	Cloroformo + Etanol	338.15	-199.39	1330.55	4.46	+/- 296.6	+ 275.0	+ 171.0	(53,54)
21	Cloroformo + n-Hept.	338.15	336.46	35.46	0.21	- 321.3	+ 798.5	+ 390.8	(55,56)
22	Cloroformo + Benceno	338.15	-442.90	451.80	11.01	+/- 33.5	- 427.1	- 383.1	(57,58)
23	Agua + Acido Acético	389.-373.	761.08	- 93.46	7.11	+ 219.1	+ 307.6	+ 575.6	(59,60)

Tabla 6.10 Ajuste del eq. Líquido-Vapor y entalpías de mezclado usando la ec. de Soave con regla de mezclado para la 'a' basada en UNIQUAC y para la 'b' un parámetro de corrección  $l_{12}$

No.	Mezcla	T(K)	Parámetros			Error ponderado para ELV	Error en $H^E$ para el líq. en $x_1=0.5$ ( $J\ mol^{-1}$ )	$H^E$ exp. en $x_1=0.5$ ( $J\ mol^{-1}$ )	$H^E$ calc. en $x_1=0.5$ ( $J\ mol^{-1}$ )	Ref.
			$\Delta U_{12}/R$	$\Delta U_{21}/R$	$l_{12}$					
			(K)							
			Óptimo							
1	Benceno + n-Heptano	318.15	64.17	67.82	-.22188	1.55	-/+ 10.05	+ 877.9	+ 864.0	(28)
2	n-Heptano + Tolueno	381.-371.	39.24	35.83	-.13424	2.76	- 7.25	+ 561.9	+ 557.6	(29,30)
3	Acetona + n-Heptano	338.15								(31,32)
4	Acetonitrilo + n-Hept.	318.15	186.76	838.34	-.79986	4.07	+/- 47.82		+2258.	(28,33)
5	Etanol + n-Heptano	323.15								(33,34)
6	Acetonitrilo + Benceno	318.15	- 42.49	211.84	.13258	3.69	+/- 65.29	+ 483.8	+ 519.9	(28)
7	Acetona + Tolueno	318.15	- 67.70	160.84	.09840	3.46	+ 45.08	+ 254.8	+ 297.0	(35)
8	Acetonitrilo + Tolueno	318.15	- 66.40	273.19	.13508	2.16	+/- 76.67	+ 502.6	+ 577.3	(35)
9	Acetona + Acetonitrilo	323.15	67.12	- 48.72	-.03165	0.69	+ 104.1	- 121.2	+ 33.8	(36,37)
0	Acetona + Etanol	323.15	772.62	116.00	-.77968	0.54	-/+ 58.64	+1237.5	+1193.0	(38,39)
1	Acetona + Agua	323.15								(38,40)
2	Etanol + Agua	323.15								(38,41)
3	Etanol + Benceno	298.15								(42,43)
4	Acetona + Cloroformo	298.15	-195.21	- 84.71	.53495	5.41	-/+ 85.77	-1905.5	-1838.0	(44,45)
5	Acetona + Benceno	318.15	- 93.76	191.63	.02500	1.17	+/- 16.50	+ 156.7	+ 161.4	(46)
5	Etanol + Acetonitrilo	293.15	335.53	664.39	-.41598	6.33	- 289.8	+1437.9	+1043.0	(47)
7	1-Hexeno + n-Hexano	298.15	- 18.53	25.63	-.14715	0.34	- 9.4	+ 61.1	+ 48.9	(48,49)
3	1-Hexeno + Benceno	298.15	83.85	9.76	-.15888	0.70	-/+ 39.23	+ 533.8	+ 550.3	(50,51)
9	2-Propanol + n-Hept.	303.15								(52)
1	Cloroformo + Etanol	328.15	1002.27	-139.96	-.14129	4.68	+/- 237.6	+ 275.0	+ 203.2	(53,54)
1	Cloroformo + n-Hept.	298.15	28.13	99.58	-.18323	0.43	-/+ 19.03	+ 798.5	+ 808.3	(55,56)
2	Cloroformo + Benceno	323.15	-143.94	144.53	-.02455	4.25	-/+ 95.51	- 427.1	- 327.7	(57,58)
3	Agua + Acido Acético	389.-373.								(59,60)

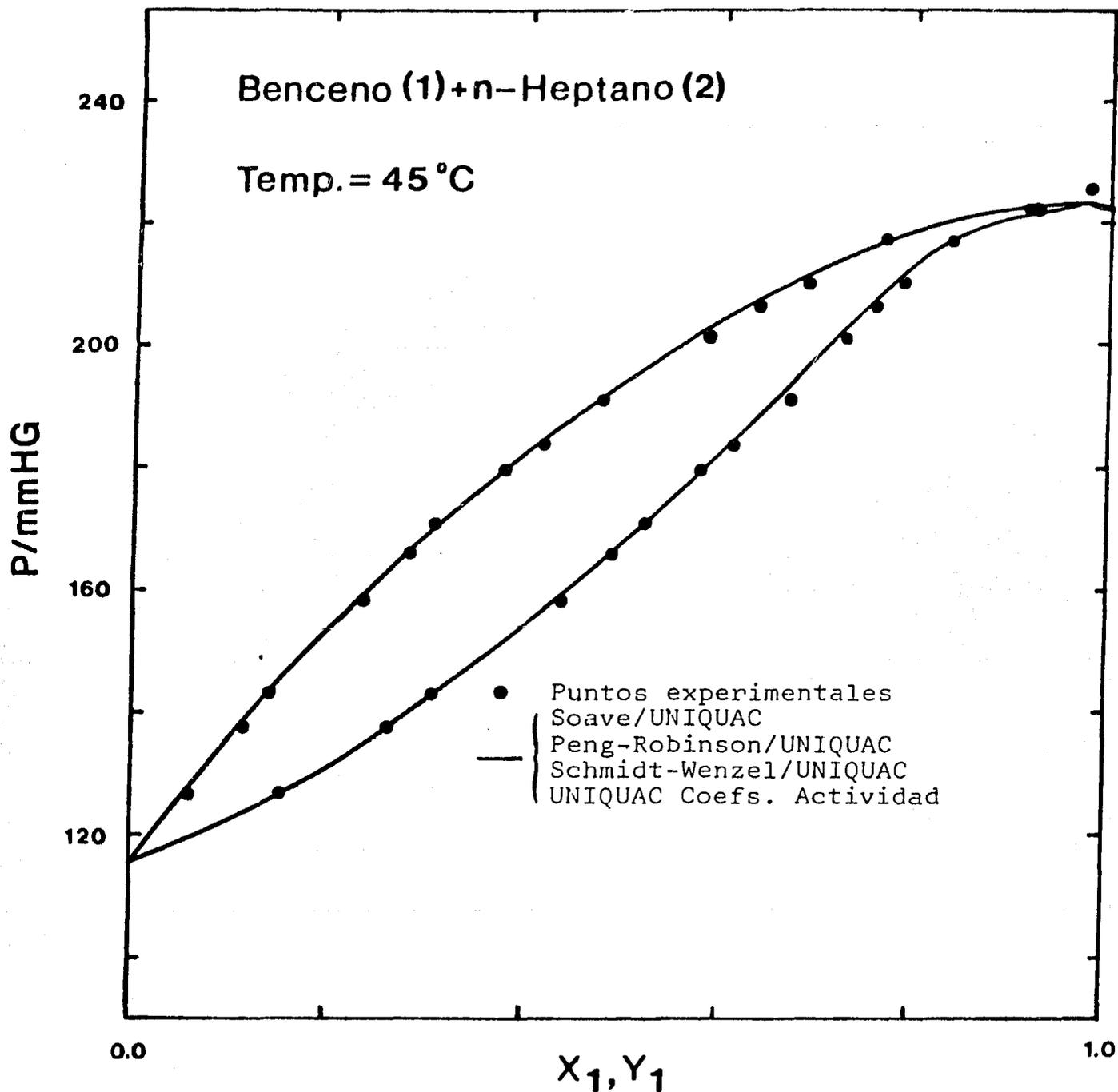


Figura 6-1 Presión P vs fracción mol  $x_1, y_1$ . Comparación entre el modelo de coefs. de actividad UNIQUAC y las ecuaciones de estado (Soave, Peng-Robinson, Schmidt-Wenzel) con regla de mezclado para la 'a' basada en UNIQUAC.

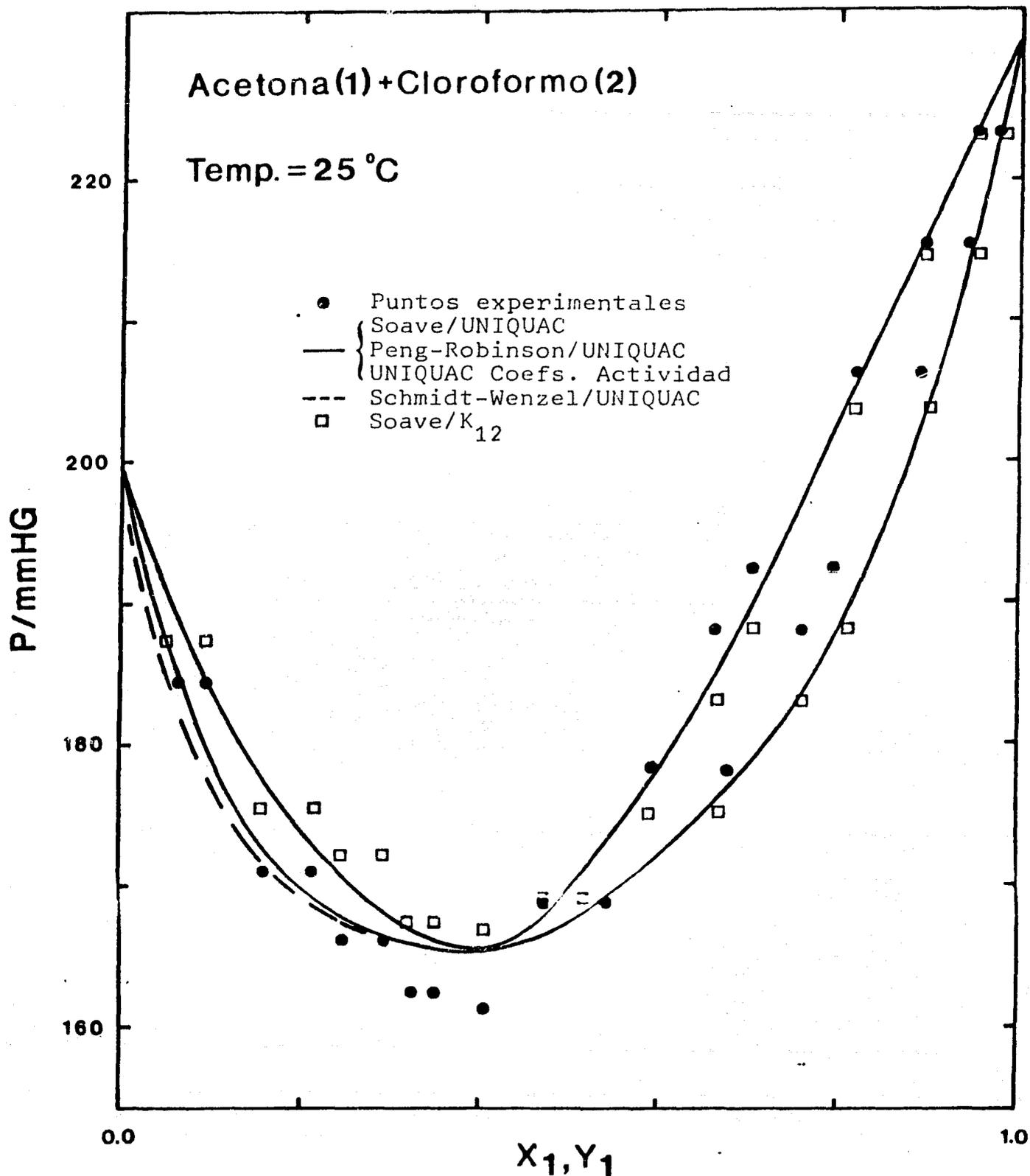


Figura 6-2 Presión P vs fracción mol  $x_1$ ,  $y_1$ . Comparación entre el modelo de coefs. de actividad UNIQUAC y las ecuaciones de estado (Soave, Peng-Robinson, Schmidt-Wenzel) con regla de mezclado para la 'a' basada en UNIQUAC.

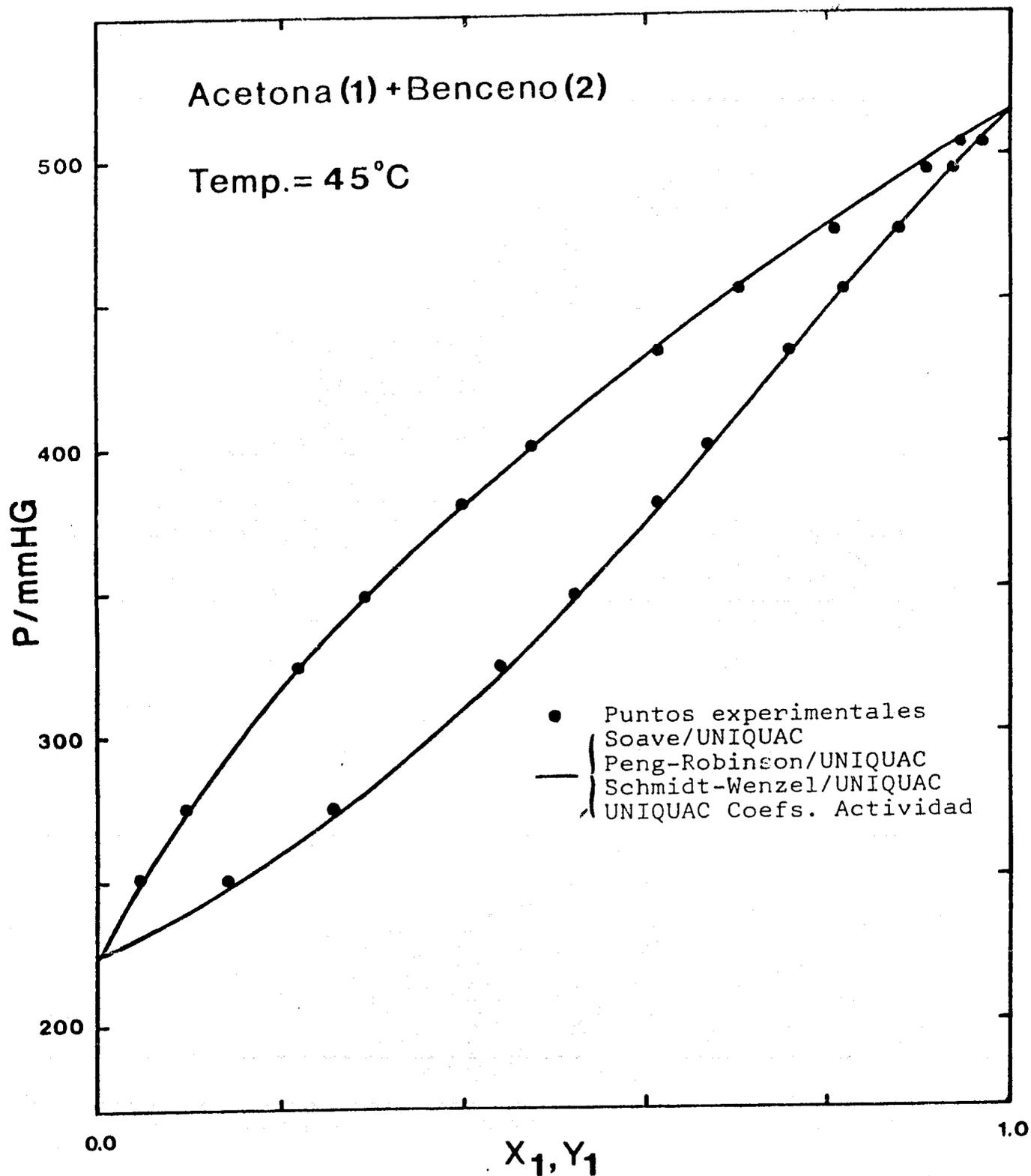


Figura 6-3 Presión P vs fracción mol  $x_1, y_1$ . Comparación entre el modelo de coefs. de actividad UNIQUAC y las ecuaciones de estado (Soave, Peng-Robinson, Schmidt-Wenzel) con regla de mezclado para la 'a' basada en UNIQUAC.

Benceno (1)+n-Heptano (2)

Temp. = 45°C

$\frac{H^E}{RT}$

0.4

0.3

0.2

0.1

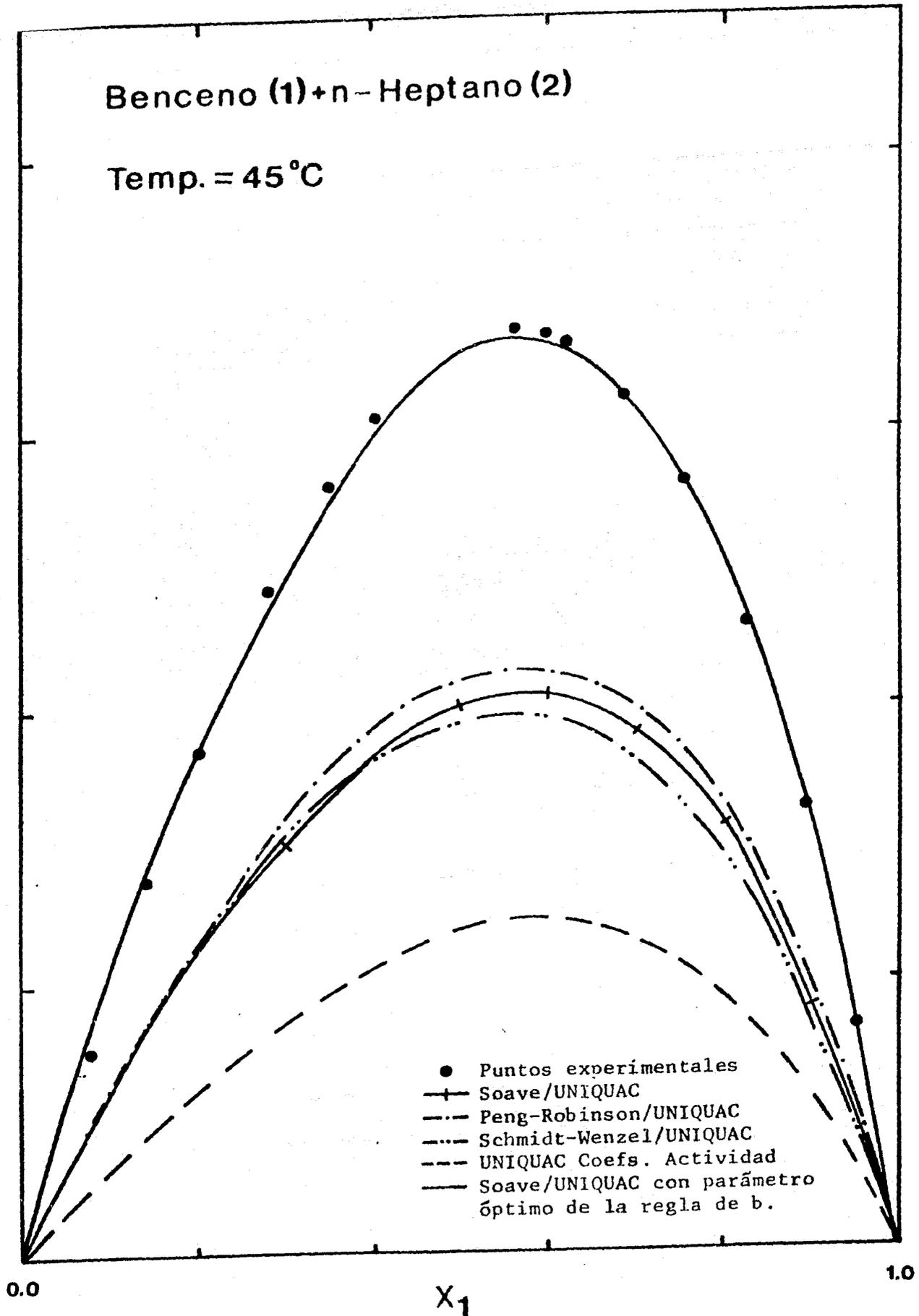


Figura 6-4 Entalpía en exceso  $H^E$  vs fracción mol  $x_1$ . Comparación entre el modelo de coefs. de actividad UNIQUAC<sup>1</sup> y las ecuaciones de estado (Soave, Peng-Robinson, Schmidt-Wenzel) con regla de mezclado para la 'a' basada en UNIQUAC. Además de ésta, para Soave, con el parámetro óptimo de la regla de mezclado de 'b'.

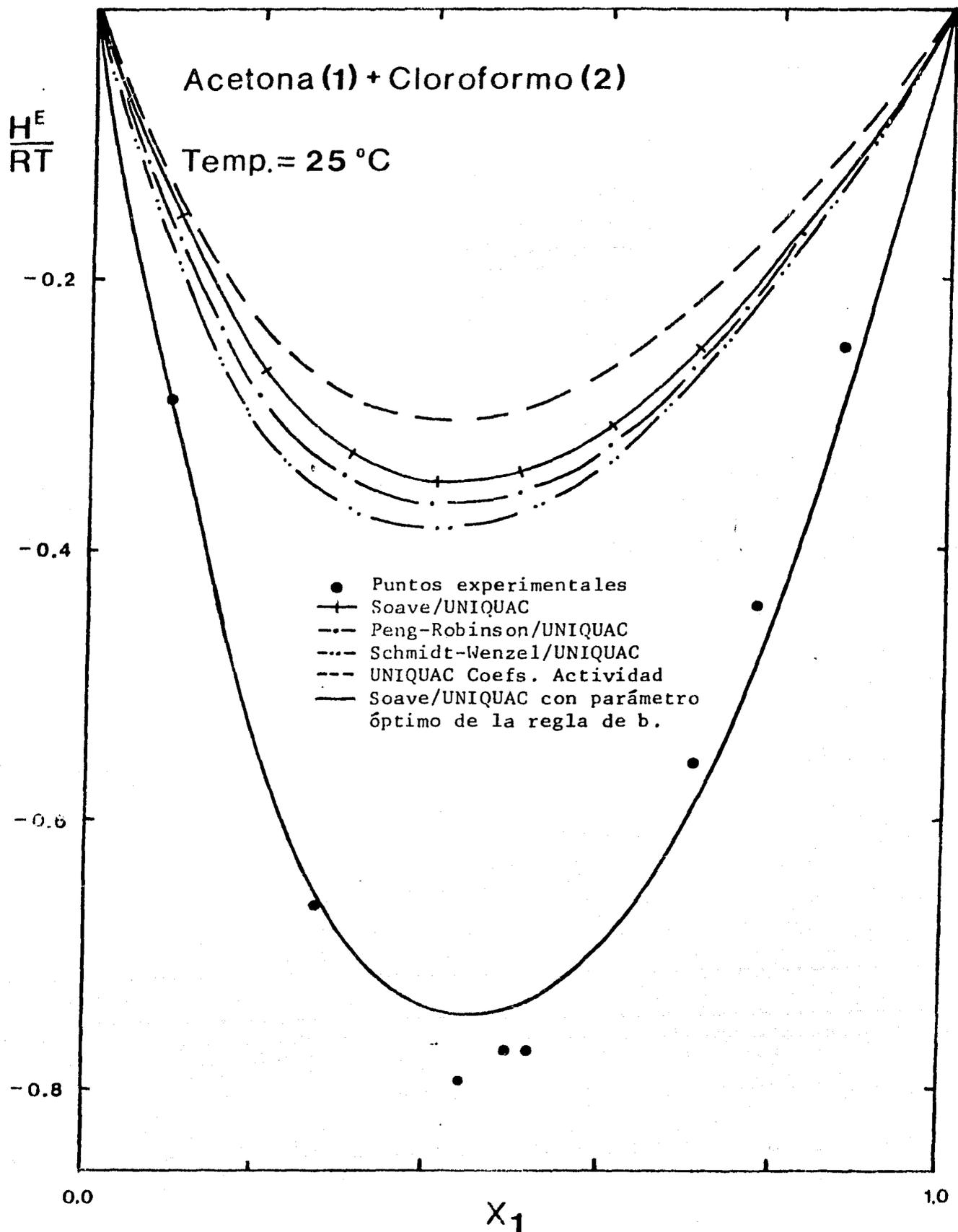


Figura 6-5 Entalpía en exceso  $H^E$  vs fracción mol  $x_1$ . Comparación entre el modelo de coefs. de actividad UNIQUAC<sup>1</sup> y las ecuaciones de estado (Soave, Peng-Robinson, Schmidt-Wenzel) con regla de mezclado para la 'a' basada en UNIQUAC. Además de ésta, para Soave, con el parámetro óptimo de la regla de mezclado de 'b'

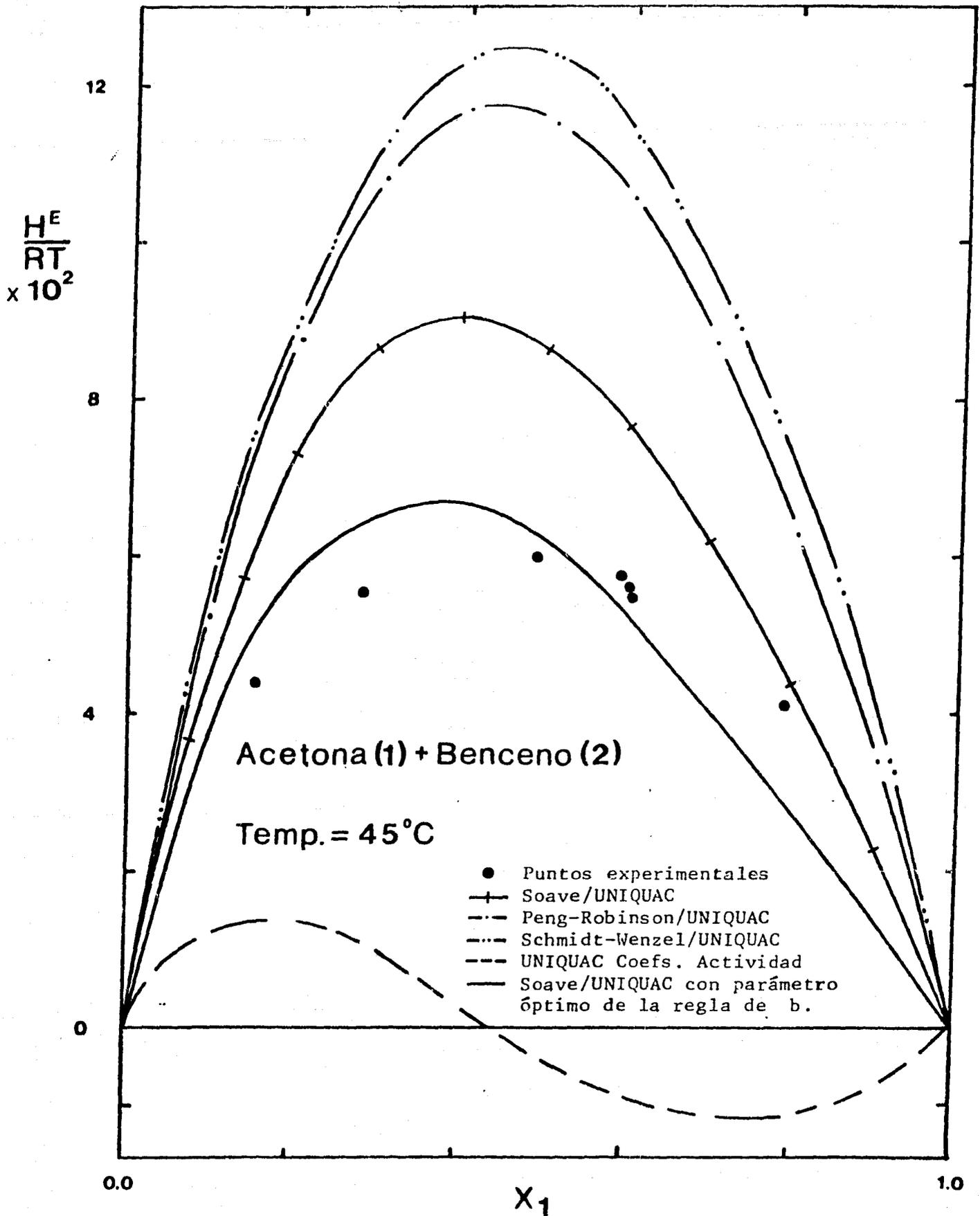


Figura 6-6 Entalpía en exceso  $H^E$  vs fracción mol  $x_1$ . Comparación entre el modelo de coefs. de actividad UNIQUAC<sup>1</sup> y las ecuaciones de estado (Soave, Peng-Robinson, Schmidt-Wenzel) con regla de mezclado para la 'a' basada en UNIQUAC. Además de ésta, para Soave, con el parámetro óptimo de la regla de mezclado de 'b'.

## 7. CONCLUSIONES.

Del análisis de los resultados obtenidos se puede concluir que:

- 1) Se pueden representar los datos de ELV de sistemas fuertemente no ideales a través del empleo de las Ecuaciones de Estado tan bien o mejor que por el método de coeficientes de actividad, si se plantea en forma apropiada la regla de mezclado para el parámetro "a".  
El promedio de los errores ponderados para el ELV utilizando la regla de mezclado basada en UNIQUAC para la ecuación de Soave, ver tabla 6.4 (eliminando los sistemas 3 y 23) es de 2.37, el cual es casi idéntico con el promedio de estos errores logrado con el modelo UNIQUAC para los coeficientes de actividad, (ver tabla 6.7) Dicho promedio es 2.36 (eliminando los sistemas 3 y 16).
- 2) No se encontró diferencia sustancial en la capacidad para representar el ELV y la  $H^E$  entre las Ecuaciones de Estado probadas.  
De las tablas 6.1, 6.2 y 6.3, por ejemplo, para la regla de mezclado basada en NRTL, las ecuaciones de Soave, Peng-Robinson y Schmidt-Wenzel proporcionan un promedio de error del ELV de 2,35, 2.82 y 2.60 y para  $H^E$  de 443., 443.7 y 446.2, respectivamente.
- 3) La regla de mezclado para la "a" basada en las expresiones de  $(g^E/RT)_{res}$ , funciona mejor que la regla "tradicional" de la  $k_{12}$ . Esto traerá como consecuencia que las mejoras que se hagan al método de coeficientes de actividad, repercutirá en mejores reglas de mezclado para este parámetro.
- 4) La predicción de los datos de  $H^E$  puede mejorarse si se introduce un parámetro binario ajustable en la regla de mezclado para la "b" de la ecuación de estado.  
Al optimizar el parámetro de interacción binaria  $l_{12}$ , se logra reducir el error promedio en la predicción de  $H^E$  de

## 7. CONCLUSIONES.

Del análisis de los resultados obtenidos se puede concluir que:

- 1) Se pueden representar los datos de ELV de sistemas fuertemente no ideales a través del empleo de las Ecuaciones de Estado tan bien o mejor que por el método de coeficientes de actividad, si se plantea en forma apropiada la regla de mezclado para el parámetro "a".  
El promedio de los errores ponderados para el ELV utilizando la regla de mezclado basada en UNIQUAC para la ecuación de Soave, ver tabla 6.4 (eliminando los sistemas 3 y 23) es de 2.37, el cual es casi idéntico con el promedio de estos errores logrado con el modelo UNIQUAC para los coeficientes de actividad, (ver tabla 6.7) Dicho promedio es 2.36 (eliminando los sistemas 3 y 16).
- 2) No se encontró diferencia sustancial en la capacidad para representar el ELV y la  $H^E$  entre las Ecuaciones de Estado probadas.  
De las tablas 6.1, 6.2 y 6.3, por ejemplo, para la regla de mezclado basada en NRTL, las ecuaciones de Soave, Peng-Robinson y Schmidt-Wenzel proporcionan un promedio de error del ELV de 2,35, 2.82 y 2.60 y para  $H^E$  de 443., 443.7 y 446.2, respectivamente.
- 3) La regla de mezclado para la "a" basada en las expresiones de  $(g^E/RT)_{res}$ , funciona mejor que la regla "tradicional" de la  $k_{12}$ . Esto traerá como consecuencia que las mejoras que se hagan al método de coeficientes de actividad, repercutirá en mejores reglas de mezclado para este parámetro.
- 4) La predicción de los datos de  $H^E$  puede mejorarse si se introduce un parámetro binario ajustable en la regla de mezclado para la "b" de la ecuación de estado.  
Al optimizar el parámetro de interacción binaria  $l_{12}$ , se logra reducir el error promedio en la predicción de  $H^E$  de

414 para un  $l_{12} = 0$  a 75.5 para  $l_{12}$  óptimo (tablas 6.7 y 6.10).

414 para un  $l_{12} = 0$  a 75.5 para  $l_{12}$  óptimo (tablas 6.7 y 6.10).

## 8. NOMENCLATURA.

a,b =	parámetros de la Ecuación de Estado
A =	energía de Helmholtz
f =	fugacidad
G,g =	energía de Gibbs
H =	entalpía
n =	número de moles
P =	presión
R =	constante universal de los gases
S =	entropía
T =	temperatura
U =	energía interna
u,w =	parámetros de la ec. (4.15)
v =	volumen molar
V =	Volumen
x =	fracción mol en el líquido
y =	fracción mol en el vapor
Z =	factor de compresibilidad

### Letras griegas

$\alpha$ =	parámetro definido para la dependencia de "a" con la temperatura
$\beta$ =	parámetro definido por Schmidt-Wenzel
$\varphi$ =	coeficiente de fugacidad
$\gamma$ =	coeficiente de actividad
$\mu$ =	potencial químico
$\sigma^2$ =	varianza estimada para los datos experimentales
$\Omega_a, \Omega_b$ =	parámetros definidos en la ec. (4.22) y (4.23)
$\omega$ =	factor acéntrico

### Subíndices

c =	propiedad en el punto crítico
i,j =	propiedad del componente i ó j
L,V =	propiedad en la fase líquida o vapor
M =	propiedad de la mezcla
r =	propiedad reducida
T =	propiedad total

Superíndices

e	=	dato experimental
E	=	propiedad en exceso
o	=	punto de referencia o componente puro
-	=	propiedad molar parcial
‡	=	propiedad del gas ideal

9. DIBLIOGRAFIA.

- 1) Prausnitz, J.M., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria". Prentice-Hall. 1969.
- 2) Prausnitz, J.M., Anderson, T.F. et al., "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria". Prentice-Hall. 1980.
- 3) Smith, J.M., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics". Mc Graw-Hill. 1975.
- 4) Robinson, R.L., "Equations of State in Engineering and Research". Advances in Chemistry Series. 182 ACS. 1979.
- 5) Christensen, J.J., "Handbook of Heats of Mixing", Wiley and Sons, 1982.
- 6) Prausnitz, J.M., "State-of-the-Art Review of Phase Equilibria". Second International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in Chemical Industry. Berlin (West), March 17-21, 1980.
- 7) Leland, T., "Equation of State for phase equilibria computations: Present Capabilities and future Trends". Second International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in Chemical Industry. Berlin (West), March 17-21, 1980.
- 8) Reid, R.C., Sherwood, T.K., "The Properties of Gases and Liquids". 3rd. ed., Mc Graw-Hill, 1977.
- 9) Henley E.J., Seader J.D., "Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering"., Wiley and Sons, N.Y. 1981.
- 10) Redlich, O., Kwong, J.N.S., Chem. Rev., 44 233 (1949).
- 11) Soave, G., Chem. Eng. Sci., 27, 1197 (1972).
- 12) Peng, D.Y., Robinson, D.B., Ind. Eng. Chem. Fundam. 15, 59 (1976).
- 13) Schmidt, G., Wenzel, H., Chem. Eng. Sci., 36, 1503 (1980).
- 14) Schmidt, G., Wenzel, H., Ind. Eng. Chem. Fundam., 20, 267 (1981).
- 15) Fuller, G.G., Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 254 (1976).
- 16) Ho-mu Lin, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 19, 501 (1980).
- 17) Graboski, M., Daubert, T.E., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17, 443 (1978).
- 18) Bazúa R.E., "Cubic Equation of State for Mixtures containing Polar Compounds". Chemical Engineering Thermodynamics. Ann Arbor Science Publ. 1982.

- 19) Bazúa R.E., "Excess Functions from a Generalized van der Waals Equation of State". Internal Research Project, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg. 1980.
- 20) Vidal, J., Chem. Eng. Sci., 33, 787 (1978).
- 21) Huron, M-J., Vidal J., Fluid Phase Equilib. 3, 255, (1979).
- 22) Abrams, D.S., Prausnitz, J.M., AIChE J., 21, 116 (1975).
- 23) Anderson, T.F., Abrams, D.S., Grens, E.A., AIChEJ., 24, 20 (1978).
- 24) Wilson, G.M., J. Am. Chem. Soc., 86, 127 (1964).
- 25) Renon, H., Prausnitz, J.M., AIChE J., 15, 785 (1969).
- 26) Abbott, M.M., Van Ness, H.C., AIChE J., 21, 62 (1975).

#### Fuentes de datos experimentales

- 27) Gmehling, J., Onken, U. "Vapour-Liquid Equilibrium Data Collection". DECHEMA Chemistry Data Serv. Vol. (1-10), Frankfurt, 1977.
- 28) Palmer, D.A., J. Chem. Eng. Data, 17, 71 (1972).
- 29) Katayama, H., J. Chem. Eng. Data, 25, 107 (1980).
- 30) Tamura, K., J. Chem. Thermodyn., 7, 1089 (1975).
- 31) Venkata chalapati, O.M., J. Chem. Eng. Data, 17, 366 (1972).
- 32) Hanson, D.O., J. Chem. Eng. Data, 5, 30 (1960).
- 33) Van Ness, H., AIChE J., 21, 1, 62 (1975) (Supplementary Material).
- 34) Van Ness, H., J. Chem. Eng. Data., 20, 406 (1975).
- 35) Orye, R., Trans. Far. Soc., 61, 1338 (1965).
- 36) Van Ness, H., J. Chem. Eng. Data., 23, 242 (1978).
- 37) Brown, I., Aust. J. Chem. 10, 417 (1957).
- 38) Van Ness, H., J. Chem. Eng. Data, 25, 254 (1980).
- 39) Nicolaidis, G.L., J. Chem. Eng. Data, 23, 152 (1978).
- 40) Belousov, V., Vestn. Leningr. Univ., Fiz. Khim., 21, 90 (1966).
- 41) Belousov, V., Vestn. Leningr. Univ., Fiz. Khim., 22, 101 (1970).

- 42) Nagata, I., Fluid Phase Equilib., 7, 65 (1981).
- 43) Tai, T.B., Can, J. Chem. Eng. 50, 772 (1972).
- 44) Apelblat, Al., Fluid Phase Equilib., 4, 229 (1980).
- 45) Handa, Y.P., J. Chim. Phys. - Chim. Biol., 72, 1235 (1975).
- 46) Brown, I. Austr. J. Chem., 10, 423 (1957).
- 47) Vierk, A.L., Z. Anorg. Chem., 261, 283 (1950).
- 48) Hanson, D.O., J. Chem., Eng. Data, 12, 319 (1967).
- 49) Woycicki, W., J. Chem. Thermodyn., 7, 1007 (1975).
- 50) Dojnasky, J., Chem. Zvesti., 21, 713 (1967)
- 51) Lecter, T.M., J.S. Afr. Chem. Inst., 28, 316 (1975).
- 52) Van Ness, H., J. Chem. Eng. Data., 12, 217 (1967).
- 53) Hala, El., Chem. Listy., 47, 1423 (1953).
- 54) Shalas, J.P., J. Chem. Eng. Data., 20, 406 (1975).
- 55) Bissell, T.G., J. Chem. Thermodyn., 7, 131 (1975).
- 56) Bissell, T.G., J. Chem. Thermodyn., 3, 393 (1971).
- 57) Nagata, I., J. Chem. Eng. Jpn. 3, 161, (1970).
- 58) Rastogi, R.P., J. Chem. Eng. Thermodyn. 3, 307 (1971).
- 59) Ito, T. J. Chem. Eng. Data., 8, 315 (1963).
- 60) Hasse, R., Z. Naturforsch., 27A, 1527 (1972).

10. APENDICESApéndice (A)

Desarrollo de la ecuación para el cálculo del coeficiente de fugacidad,  $\varphi_i$ .

En la ec. (2.64) es necesario obtener la expresión:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} \quad (\text{A.1})$$

Recordando que  $v = V/n_T$ , la ec. (4.15) puede reescribirse como:

$$P = \frac{n_T RT}{V - bn_T} - \frac{an_T^2}{V^2 + ubVn_T + wb^2n_T^2} \quad (\text{A.2})$$

Sustituyendo (A.2) en (A.1) y definiendo que M sea  $V^2 + ubn_TV + wb^2n_T^2$ , se tiene:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \frac{RT}{V - bn_T} + \frac{n_T RT}{(V - bn_T)^2} \left(\frac{\partial bn_T}{\partial n_i}\right) \quad (\text{A.3})$$

$$- \frac{1}{M} \left(\frac{\partial an_T^2}{\partial n_i}\right) + \frac{an_T^2}{M^2} \left[ V \left(\frac{\partial ubn_T}{\partial n_i}\right) + \left(\frac{\partial wb^2n_T^2}{\partial n_i}\right) \right]$$

donde, por simplicidad, se han eliminado los subíndices T, V,  $n_j$ ,  $j \neq i$  de las derivadas parciales de los parámetros.

Rearreglando la ec. (2.64):

$$\ln \varphi_i = \int_{\infty}^v \left[ \frac{1}{v} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} \right] dv - \ln z \quad (\text{A.4})$$

Sustituyendo (A.3) en esta última ecuación:

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i = & \int_{\infty}^V \frac{dV}{V} - \int_{\infty}^V \frac{dV}{V - bn_T} - n_T \left( \frac{\partial bn_T}{\partial n_i} \right) \int_{\infty}^V \frac{dV}{(V - bn_T)^2} \\ & - \ln Z + \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial an_T^2}{\partial n_i} \right) \int_{\infty}^V \frac{dV}{M} \\ & - \frac{an_T^2}{RT} \left[ \left( \frac{\partial ubn_T}{\partial n_i} \right) \int_{\infty}^V \frac{V dV}{M^2} + \left( \frac{\partial wb^2 n_T^2}{\partial n_i} \right) \int_{\infty}^V \frac{dV}{M^2} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Las integraciones necesarias en (A.5) resultan ser:

$$\int_{\infty}^V \frac{dV}{V} = \ln V \Big|_{\infty}^V \quad (\text{A.6})$$

$$\int_{\infty}^V \frac{dV}{V - bn_T} = \ln(V - bn_T) \Big|_{\infty}^V \quad (\text{A.7})$$

$$\int_{\infty}^V \frac{dV}{(V - bn_T)^2} = - \frac{1}{V - bn_T} \Big|_{\infty}^V \quad (\text{A.8})$$

$$\int_{\infty}^V \frac{dV}{M} = \frac{1}{\sqrt{\Delta} bn_T} \ln \mathcal{L} \Big|_{\infty}^V \quad (\text{A.9})$$

$$\int_{\infty}^V \frac{dV}{M^2} = - \left[ \frac{2V + ubn_T}{\Delta b^2 n_T^2 M} + \frac{2}{\Delta \sqrt{\Delta} b^3 n_T^3} \ln \mathcal{L} \right] \Big|_{\infty}^V \quad (\text{A.10})$$

$$\int_{\infty}^v \frac{v dv}{M^2} = \left[ \frac{ubvn_T + 2wb^2n_T^2}{\Delta Mb^2n_T^2} + \frac{ubn_T}{\Delta\sqrt{\Delta}b^3n_T^3} \ln \mathcal{L} \right] \Big|_{\infty}^v \quad (\text{A.11})$$

donde se han definido las variables:

$$\Delta = u^2 - 4w \quad (\text{A.12}) \quad \mathcal{L} = \frac{2V + bn_T(u - \sqrt{\Delta})}{2V + bn_T(u + \sqrt{\Delta})} \quad (\text{A.13})$$

Sustituyendo las ecuaciones (A.6) a (A.11) en (A.5), se puede llegar a:

$$\begin{aligned} \ln \psi_i = & \ln \frac{V}{V - bn_T} \Big|_{\infty}^v + \left( \frac{\partial bn_T}{\partial n_i} \right) \frac{n_T}{(V - bn_T)} \Big|_{\infty}^v - \ln Z \quad (\text{A.14}) \\ & + \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial an_T^2}{\partial n_i} \right) \frac{1}{\sqrt{\Delta} b n_T} \ln \mathcal{L} \Big|_{\infty}^v \\ & - \frac{an_T^2}{RT} \left( \frac{\partial ubn_T}{\partial n_i} \right) \left[ \frac{ubvn_T + 2wb^2n_T^2}{\Delta Mb^2n_T^2} + \frac{ubn_T}{\Delta\sqrt{\Delta}b^3n_T^3} \ln \mathcal{L} \right] \Big|_{\infty}^v \\ & + \frac{an_T^2}{RT} \left( \frac{\partial wb^2n_T^2}{\partial n_i} \right) \left[ \frac{2V + ubn_T}{\Delta Mb^2n_T^2} + \frac{2}{\Delta\sqrt{\Delta}b^3n_T^3} \ln \mathcal{L} \right] \Big|_{\infty}^v \end{aligned}$$

Evaluando todo lo anterior en los límites de integración y volviendo a  $v = V/n_T$ , (A.14) se convierte en:

$$\begin{aligned} \ln \psi_i = & \ln \frac{v}{v - b} + \frac{1}{v - b} \left( \frac{\partial bn_T}{\partial n_i} \right) - \ln Z \quad (\text{A.15}) \\ & + \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial an_T^2}{\partial n_i} \right) \frac{1}{\sqrt{\Delta} b n_T} \ln \mathcal{L} \\ & - \frac{a}{RT} \left( \frac{\partial ubn_T}{\partial n_i} \right) \left[ \frac{ubv + 2wb^2}{\Delta mb^2} + \frac{u}{\Delta\sqrt{\Delta}b^2} \ln \mathcal{L} \right] + \end{aligned}$$

$$+ \frac{a}{RT} \left( \frac{\partial w b n_r^2}{\partial n_i} \right) \left[ \frac{2v + ub}{\Delta m b^2 n_r} + \frac{2}{\Delta \sqrt{\Delta} b^3 n_r} \ln \ell \right]$$

donde:

$$m = v^2 + ubv + wb^2 \quad (\text{A.16})$$

$$\ell = \frac{2v + b(u - \sqrt{\Delta})}{2v + b(u + \sqrt{\Delta})} \quad (\text{A.17})$$

Definiendo a L y D como:

$$L = \frac{1}{\sqrt{\Delta}} \ln \frac{2z + B(u - \sqrt{\Delta})}{2z + B(u + \sqrt{\Delta})} \quad (\text{A.18})$$

$$D = z^2 + uBz + wB^2 \quad (\text{A.19})$$

siendo en estas ecuaciones  $Z = Pv/RT$  y  $B = bP/RT$ ; además,  $A = aP/(RT)^2$  la expresión (A.15) toma la forma:

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i = & -\ln(z - B) + \frac{B}{z - B} \left[ \frac{1}{b} \left( \frac{\partial b n_r}{\partial n_i} \right) \right] + \frac{L}{b n_r RT} \left( \frac{\partial a n_r^2}{\partial n_i} \right) \\ & - \left[ \frac{AuL}{B\Delta} + \frac{A(uz + 2wB)}{D\Delta} \right] \left[ \frac{1}{b} \left( \frac{\partial u b n_r}{\partial n_i} \right) \right] \\ & + \left[ \frac{2AL}{B\Delta} + \frac{A(2z + uB)}{D\Delta} \right] \left[ \frac{1}{b^2 n_r} \left( \frac{\partial w b n_r^2}{\partial n_i} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

observando las derivadas:

$$\left( \frac{\partial u b n_r}{\partial n_i} \right) = b n_r \left( \frac{\partial u}{\partial n_i} \right) + u \left( \frac{\partial b n_r}{\partial n_i} \right) \quad (\text{A.21})$$

$$\left(\frac{\partial w b n_T^2}{\partial n_i}\right) = b^2 n_T^2 \left(\frac{\partial w}{\partial n_i}\right) + 2 w b n_T \left(\frac{\partial b n_T}{\partial n_i}\right) \quad (\text{A.22})$$

se puede definir a las siguientes variables:

$$D_{1i} = \frac{1}{b} \left(\frac{\partial b n_T}{\partial n_i}\right) \quad (\text{A.23})$$

$$D_{2i} = n_T \left(\frac{\partial w}{\partial n_i}\right) \quad (\text{A.24})$$

$$D_{3i} = n_T \left(\frac{\partial u}{\partial n_i}\right) \quad (\text{A.25})$$

$$D_{4i} = \frac{1}{b n_T R T} \left(\frac{\partial a n_T^2}{\partial n_i}\right) - \frac{a}{b R T} \left[\frac{1}{b} \left(\frac{\partial b n_T}{\partial n_i}\right)\right] \quad (\text{A.26})$$

Además, de la ec. (4.15), se puede obtener:

$$z - 1 = \frac{B}{z - B} - \frac{A z}{D} \quad (\text{A.27})$$

que junto a las ecuaciones (A.23) a (A.26), la ecuación (A.20) puede convertirse en la siguiente expresión general:

$$\ln \varphi_i = -\ln(z - B) + (z - 1) D_{1i} + L D_{4i} + \frac{A}{\Delta} \left[ \left( \frac{L}{B} + \frac{z}{D} \right) (2 D_{2i} - u D_{3i}) + \frac{B}{D} (u D_{2i} - 2 w D_{3i}) \right] \quad (\text{A.28})$$

## Apéndice B.

Desarrollo de la ecuación para el cálculo de la energía de Helmholtz y la entalpía en exceso.

Una propiedad en exceso se define como la diferencia existente entre la propiedad de la mezcla real y su valor calculado a las mismas condiciones de T, P y composición, considerando a la misma mezcla como solución ideal. Entonces, si N representa cualquier propiedad de interés, la propiedad N en exceso es:

$$N^E = N_{\text{real}} - N_{\text{ideal}} \quad (\text{B.1})$$

donde el superíndice E denota al valor de N en exceso.

Así, de la ec. (2.60) la energía de Helmholtz, A, para una mezcla real:

$$A = \int_{\infty}^V \left[ \frac{n_T RT}{V} - P \right] dV - RT \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i a_i^{\ddagger} \quad (\text{B.2})$$

Sustituyendo P en términos de T y V, ec. (A.2), la integral de la ecuación anterior es:

$$\int_{\infty}^V \left[ \frac{n_T RT}{V} - P \right] dV = \int_{\infty}^V \left[ \frac{n_T RT}{V} - \frac{n_T RT}{V - bn_T} + \frac{an_T^2}{M} \right] dV \quad (\text{B.3})$$

donde M es  $V^2 + ubn_T V + wb^2 n_T^2$ . Las integraciones necesarias son las dadas por (A.6), (A.7) y (A.9). Así (B.3) es:

$$\int_{\infty}^V \left[ \frac{n_T RT}{V} - P \right] dV = n_T RT \ln \frac{V}{V - bn_T} + \frac{an_T^2}{\sqrt{\Delta} bn_T} \ln \mathcal{L} \quad (\text{B.4})$$

donde  $\Delta$  y  $\mathcal{L}$  son las ec. (A.12) y (A.13).

Sustituyendo (B.4) en (B.2), se tiene:

$$A = n_T RT \ln \frac{V}{V - bn_T} + \frac{an_T}{\sqrt{\Delta} b} \ln \mathcal{L} \quad (\text{B.5})$$

$$- RT \sum_{\lambda} n_{\lambda} \ln \frac{V}{n_{\lambda} RT} + \sum_{\lambda} n_{\lambda} a_{\lambda}^{\ddagger}$$

Teniendo que  $n_T = \sum n_{\lambda}$ , la ecuación anterior se convierte en:

$$A = \sum_{\lambda} n_{\lambda} a_{\lambda}^{\ddagger} - RT \sum_{\lambda} n_{\lambda} \ln \frac{V - bn_T}{n_{\lambda} RT} + \frac{an_T}{\sqrt{\Delta} b} \ln \mathcal{L} \quad (\text{B.6})$$

Dividiendo (B.6) entre  $n_T RT$ , resulta:

$$\left( \frac{A}{n_T RT} \right)_{\text{real}} = \sum_{\lambda} x_{\lambda} \left( \frac{a_{\lambda}^{\ddagger}}{RT} \right) + \sum_{\lambda} x_{\lambda} \ln x_{\lambda} P - \ln(Z - B) + \frac{A}{B} L \quad (\text{B.7})$$

siendo  $L$  la variable ya definida por la ec. (A.18).

Si se usa (B.7) para su condición límite, es decir, una "mezcla" de un sólo componente, se puede establecer que:

$$\left( \frac{A}{n_{\lambda} RT} \right)_{\lambda, \text{puro}} = \frac{a_{\lambda}^{\ddagger}}{RT} + \ln P - \ln(Z_{\lambda} - B_{\lambda}) + \left( \frac{A}{B} \right)_{\lambda} L_{\lambda} \quad (\text{B.8})$$

Para una solución ideal, la energía de Helmholtz es:

$$\left( \frac{A}{n_T RT} \right)_{\text{ideal}} = \sum_{\lambda} x_{\lambda} \left( \frac{A}{n_{\lambda} RT} \right)_{\lambda, \text{puro}} - \sum_{\lambda} x_{\lambda} \ln x_{\lambda} \quad (\text{B.9})$$

Sustituyendo las ecs. (B.7) y (B.9) en (B.1), la energía de Helmholtz en exceso resulta ser:

$$\boxed{\left( \frac{A^E}{n_T RT} \right) = \sum_{\lambda} x_{\lambda} \ln \frac{Z_{\lambda} - B_{\lambda}}{Z - B} + \frac{A}{B} L - \sum_{\lambda} x_{\lambda} \left( \frac{A}{B} \right)_{\lambda} L_{\lambda}} \quad (\text{B.10})$$

En lo que respecta a la entalpía en exceso, de la ecuación (B.1) puede escribirse que:

$$H^E = H_{\text{real}} - \sum x_i H_{i,\text{puro}} \quad (\text{B.11})$$

De la ecuación (2.57) para la entalpía se tiene:

$$H = \int_{\infty}^V \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_T} - P \right] dV + PV + \sum_i n_i (h_{i,\text{puro}}^{\ddagger} RT) \quad (\text{B.12})$$

derivando la ec. (4.15) con respecto a la temperatura:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_T} = \frac{n_T R_c}{V - b n_T} - \frac{n_T^2}{V^2 + u b V n_T + w b^2 n_T^2} \left( \frac{da}{dT} \right) \quad (\text{B.13})$$

así, el integrando de la ec. (B.12) es:

$$T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_T} - P = \frac{n_T^2}{M} \left[ a - T \frac{da}{dT} \right] \quad (\text{B.14})$$

Entonces, llevando a cabo la integración y dividiendo entre  $n_T RT$ , la ec. (B.12) toma la forma:

$$\frac{H}{n_T RT} = \left[ a - T \frac{da}{dT} \right] \frac{L}{bRT} + (Z - 1) + \frac{1}{RT} \sum_i x_i h_i^{\ddagger} \quad (\text{B.15})$$

Multiplicando y dividiendo el primer miembro del lado derecho de la ecuación anterior por  $P/RT$ , se puede llegar finalmente a:

$$\frac{H}{n_T RT} = \left[ A - \frac{P}{RT} \frac{da}{dT} \right] \frac{L}{B} + (Z - 1) + \frac{1}{RT} \sum_i x_i h_i^{\ddagger} \quad (\text{B.16})$$

Sustituyendo (B.16) en (B.11) se tiene que la entalpfa en exceso es:

$$\frac{H^E}{n_T RT} = \left\{ \left[ A - \frac{P}{R^2 T} \frac{da}{dT} \right] \frac{L}{B} + (Z - 1) \right\}_M - \sum_i x_i \left\{ \left[ A - \frac{P}{R^2 T} \frac{da}{dT} \right] \frac{L}{B} + (Z - 1) \right\}_i \quad (\text{B.17})$$

Apéndice C.

Modelos de coeficientes de actividad,  $\gamma_i$ .

A continuación se presentan las formas binarias de los modelos de coeficientes de actividad que fueron empleados en este trabajo.

1) Ecuación UNIQUAC (Abrams y Prausnitz (22)).

$$\ln \gamma_i = (\ln \gamma_i)_{\text{comb.}} + (\ln \gamma_i)_{\text{res.}} \quad i = 1, 2 \quad (\text{C.1})$$

$$(\ln \gamma_1)_{\text{comb.}} = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + \phi_2 \left( \lambda_1 - \frac{r_1}{r_2} \lambda_2 \right) \quad (\text{C.2})$$

$$(\ln \gamma_1)_{\text{res.}} = C q \left[ -\ln(\theta_1' + \theta_2' T_{21}) + \frac{\theta_2' T_{21}}{\theta_1' + \theta_2' T_{21}} - \frac{\theta_2 T_{12}}{\theta_2' + \theta_1' T_{12}} \right] \quad (\text{C.3})$$

Las expresiones para el componente 2 se obtienen fácilmente si se intercambian los subíndices, 1 por 2 y 2 por 1.

Se tiene que para la energía de Gibbs en exceso:

$$\frac{g^E}{RT} = \left( \frac{g^E}{RT} \right)_{\text{comb.}} + \left( \frac{g^E}{RT} \right)_{\text{res.}} \quad (\text{C.4})$$

donde  $g^E = G^E/n_T$ . Recordando que:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (\text{C.5})$$

Así:

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{comb.}} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left[ q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} \right] \quad (\text{C.6})$$

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{res.}} = -C \left[ q'_1 x_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_2 T_{21}) + q'_2 x_2 \ln(\theta'_2 + \theta'_1 T_{12}) \right] \quad (\text{C.7})$$

donde:

$$l_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad (\text{C.8})$$

$$l_2 = \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (\text{C.9})$$

$$\phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (\text{C.10})$$

$$\phi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (\text{C.11})$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (\text{C.12})$$

$$\theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (\text{C.13})$$

$$\theta'_1 = \frac{x_1 q'_1}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2} \quad (\text{C.14})$$

$$\theta'_2 = \frac{x_2 q'_2}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2} \quad (\text{C.15})$$

$$T_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right) \quad (\text{C.16})$$

$$T_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right) \quad (\text{C.17})$$

siendo:

- $z$  - número de coordinación, igual a 10  
 $r_1, r_2$  - parámetros estructurales de tamaño molecular  
 $q_1, q_2$  - parámetros estructurales de área molecular  
 $q_1', q_2'$  - parámetros estructurales modificados de área molecular  
 $\Delta u_{12}, \Delta u_{21}$  - parámetros de energía ajustables a partir de datos binarios de ELV.  
 $C$  - parámetro binario ajustable, comunmente igual a la unidad.

Para calcular la entalpía en exceso a partir de estas ecuaciones, es necesario emplear la ecuación de Gibbs-Helmholtz, ec. (4.83). Así:

$$\frac{h^E}{RT} = C \cdot T \left[ \frac{q_1' x_1 \theta_2' T_{21} (\Delta u_{21} / T^2)}{(\theta_1' + \theta_2' T_{21})} + \frac{q_2' x_2 \theta_1' T_{12} (\Delta u_{12} / T^2)}{(\theta_2' + \theta_1' T_{12})} \right] \quad (C.18)$$

## 2) Ecuación de Wilson (Wilson G.M. (24)).

$$\ln \gamma_1 = C \left[ -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + \frac{\Lambda_{12} x_2}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21} x_2}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \right] \quad (C.19)$$

de nuevo, la expresión para el componente 2 se obtiene intercambiando índices como en (C.3).

$$\frac{g^E}{RT} = -C \left[ x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) \right] \quad (C.20)$$

$$\frac{h^E}{RT} = C \cdot T \left[ \frac{x_1 x_2 \Lambda_{12} (\Delta \lambda_{12} / RT^2)}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} + \frac{x_2 x_1 \Lambda_{21} (\Delta \lambda_{21} / RT^2)}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \right] \quad (C.21)$$

donde:

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\Delta \lambda_{12}}{RT}\right) \quad (C.22)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{\Delta \lambda_{21}}{RT}\right) \quad (C.23)$$

siendo:

- $v_1, v_2$  volúmenes molares de los líquidos 1 y 2
- $\Delta \lambda_{12}, \Delta \lambda_{21}$  parámetros de energía ajustables a partir de datos binarios de ELV.
- $C$  parámetro binario ajustable, comúnmente igual a la unidad.

Cabe señalar aquí que la relación de volúmenes de las ecuaciones (C.22) y (C.23) se aproximaron, en este trabajo, como sigue:

$$v_i/v_j = r_i/r_j \quad \text{para el método de coef. de act.}$$

$$v_i/v_j = B_i/B_j \quad \text{para las EdE, donde } B = bP/RT$$

proporcionando dos "modificaciones" a la ecuación de Wilson, denominadas como WILSONR y WILSONB, respectivamente.

3) ECUACION NRTL (Renon y Prausnitz (25)).

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ T_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{T_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad (\text{C.24})$$

una vez más, la expresión para  $\ln \gamma_2$  resulta de intercambiar subíndices en la ecuación anterior.

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[ \frac{T_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{T_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad (\text{C.25})$$

$$\frac{h^E}{RT} = -x_1 x_2 \left\{ \frac{T_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} (\alpha T_{21} - 1) + \frac{T_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} (\alpha T_{12} - 1) \right. \quad (\text{C.26})$$

$$\left. - \alpha \left[ x_2 \left( \frac{T_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + x_1 \left( \frac{T_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 \right] \right\}$$

donde:

$$G_{12} = \exp(-\alpha T_{12}) \quad (\text{C.27})$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha T_{21}) \quad (\text{C.28})$$

$$T_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{RT} \quad (\text{C.29})$$

$$T_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT} \quad (\text{C.30})$$

siendo:

$\Delta g_{12}, \Delta g_{21}$

parámetros de energía ajustables a partir

de datos binarios de ELV.

$\alpha$  parámetro binario ajustable relacionado con la no homogeneidad de la mezcla.

4) Ecuación de Van Laar.

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left[ \frac{x_2 A_{21}}{x_1 A_{12} + x_2 A_{21}} \right]^2 \quad (\text{C.31})$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left[ \frac{x_1 A_{12}}{x_1 A_{12} + x_2 A_{21}} \right]^2 \quad (\text{C.32})$$

siendo  $A_{12}$  y  $A_{21}$  los parámetros empíricos ajustables a partir de los datos binarios de ELV.

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{x_1 x_2 A_{12} A_{21}}{x_1 A_{12} + x_2 A_{21}} \quad (\text{C.33})$$

Este modelo y los de Margules (que a continuación serán presentados) surgen de teorías que suponen solución atérmica, es decir,  $H^E = 0$ .

5) Ecuación de Margules de 3 sufijos (2 parámetros).

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \quad (\text{C.34})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \quad (\text{C.35})$$

donde  $A_{12}$  y  $A_{21}$  son los parámetros empíricos ajustables.

6) Ecuación de Margules de 4 sufijos (3 parámetros).

(MARGULES 3)

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12} - D)x_1 + 3Dx_1^2] \quad (C.36)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21} - D)x_2 + 3Dx_2^2] \quad (C.37)$$

siendo  $A_{12}$ ,  $A_{21}$  y  $D$  los parámetros empíricos ajustables.

7) Ecuación de Margules de 5 sufijos (4 parámetros)

(MARGULES 4)

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1 + 2(B_{21}x_1 + B_{12}x_2)x_1(x_1 - x_2) - B_{21}x_1^2] \quad (C.38)$$

La expresión de  $\ln \gamma_2$  resulta de intercambiar subíndices. Como antes,  $A_{12}$ ,  $A_{21}$ ,  $B_{12}$  y  $B_{21}$  son los parámetros ajustables.

8) Ecuación de Margules de 5 sufijos modificada (4 ó 5 parámetros). (MARGULESM4 ó MARGULESM5) (Abbot y Van Ness, (26)).

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1 - \frac{2C_{12}C_{21}x_1x_2}{(C_{12}x_1 + C_{21}x_2 + Dx_1x_2)} + \frac{C_{12}C_{21}(C_{12} + Dx_2^2)x_1^2}{(C_{12}x_1 + C_{21}x_2 + Dx_1x_2)^2} \right] \quad (C.39)$$

Para  $\ln \gamma_2$ , intercambiar subíndices. El modelo representado por la ecuación anterior puede tener 4 ó 5 parámetros empíricos ajustables, haciendo  $D=0$  ó  $D \neq 0$ , respectivamente. Para este modelo y los restantes de Margules, por comodidad,  $g^E/RT$  fue calculada con la ec. (C.5)

D) PROGRAMA PARA LA DETERMINACION DE PARAMETROS DE INTERACCION BINARIA.

Descripción.

El ajuste de los datos binarios de equilibrio líquido-vapor se llevó a cabo con el programa descrito en este apéndice. Como se mencionó en el capítulo cinco, se puede usar cualquiera de las dos metodologías: coeficientes de actividad, ec. (3.18) ó Ecuaciones de Estado, ec. (3.19).

En la primera metodología se emplea la ecuación de estado virial truncada en el 2° coeficiente para la correlación de la no idealidad de la fase vapor, excepto en mezclas que contienen ácidos carboxílicos, haciéndose uso en este caso de la denominada teoría química que supone la formación de dímeros en la fase vapor. La correlación de Hayden-O'Connell (Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 14, 209 (1975)), proporciona tanto los segundos coeficientes viriales como las constantes de equilibrio para la dimerización de los ácidos mencionados. Como opción al usuario, se puede usar uno de los dos métodos en el cálculo de la fugacidad de referencia de la fase líquida: (1) se emplea una ecuación empírica para la presión de vapor como función de la temperatura y se corrige esta presión para dar la fugacidad de referencia del componente. (2) se usa una correlación empírica para el cálculo directo de la fugacidad del componente puro como función de la temperatura.

Para esta metodología, los datos de ELV pueden ser correlacionados por cualquiera de las 14 ecuaciones que representan la energía libre de Gibbs en exceso ( $g^E/RT$ ) para la fase líquida. Estas ecuaciones contienen de dos a cinco parámetros de interacción ajustables, como se puede ver en el apéndice (C). Además, se proporciona al usuario la opción adicional de manejar sistemas donde alguno de los componentes es un no condensable (ejem.:  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , etc.), tratando a la mezcla como una solución diluida ideal. Al soluto (el no condensable) se le denomina componente (1) y al solvente (el condensable) como componente (2). La fugacidad del solvente en la fase líquida,  $f_2^L$ , está dada como una función de la composición del líquido por:

$$f_2^L = x_2 f_2^\circ \quad (\text{D.1})$$

donde  $f_2^\circ$  es la fugacidad de referencia. Para el soluto, la ecuación de equilibrio (limitada a la región diluida  $x_1 \ll 1$ .) es:

$$\varphi_1^v \gamma_1 P = H_{1,2} x_1 \quad (\text{D.2})$$

donde la  $H_{1,2}$  es la constante de Henry para el componente 1 en 2. Por conveniencia, la constante de Henry es separada en dos contribuciones:

$$H_{1,2} = \gamma_{1,2}^\infty f_1^{\text{OL}} \quad (\text{D.3})$$

siendo  $f_1^{\text{OL}}$  una fugacidad hipotética del componente no condensable como líquido puro y  $\gamma_{1,2}^\infty$  es un coeficiente de actividad que cuantifica las interacciones binarias entre el soluto y el solvente. La fugacidad de referencia hipotética, en su forma reducida, puede obtenerse de la ecuación generalizada:

$$\ln \frac{f^{\text{OL}}}{P_c} = 7.224 - 7.534 \left( \frac{T}{T_c} \right)^{-1} - 2.598 \ln \left( \frac{T}{T_c} \right) \quad (\text{D.4})$$

donde  $P_c$  y  $T_c$  son la presión y temperatura críticas del soluto. Esta fugacidad es la que contribuye con el mayor efecto de la temperatura sobre la constante de Henry. Ahora bien, para un rango de temperaturas, el término de corrección,  $\gamma_{1,2}^\infty$ , está dado por:

$$\ln \gamma_{1,2}^\infty = \delta_{12}^{(0)} + \frac{\delta_{12}^{(1)}}{T} \quad (\text{D.5})$$

siendo  $\delta_{12}^{(0)}$  y  $\delta_{12}^{(1)}$  parámetros empíricos determinados a partir del ajuste del ELV.

Para el ajuste del ELV por medio de ecuaciones de estado, se pueden usar cualquiera de tres ecuaciones: Soave, Peng-Robinson y Schmidt-Wenzel a elección del usuario. Además,  $\alpha_i$  (variable usada

para proveer la dependencia de la temperatura del parámetro "a") puede calcularse a partir de las correlaciones desarrolladas por los investigadores anteriores o ser ajustada al valor de la presión de vapor del componente i puro a la(ß) temperatura (s) experimentales de interés. Se proporcionan asimismo varias opciones para el cálculo de "a" y "b" de la mezcla binaria, a saber:

#### Parámetro "b"

$$b = x_1^2 b_1 + x_2^2 b_2 + 2x_1 x_2 b_{12} \quad (D.6)$$

$$b_{12} = \frac{b_1 + b_2}{2} (1 - l_{12}) \quad (D.7)$$

si  $l_{12} = 0$ , entonces:

$$b = b_1 x_1 + b_2 x_2 \quad (D.8)$$

(Nota: el parámetro  $l_{12}$  de la ec. (D.7) no es sometido a regresión en la versión del programa proporcionada aquí).

#### Parámetro "a"

$$a = x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + 2x_1 x_2 a_{12} \quad (D.9)$$

donde, para  $a_{12}$ , se tienen las opciones:

$$a_{12} = (a_1 a_2)^{1/2} (1 - k_{12}) \quad (D.10)$$

$$a_{12} = (a_1 a_2)^{1/2} [P_1 + P_2 (x_1 - x_2) + P_3 (x_1 - x_2)^2 + P_4 (x_1 - x_2)^3] \quad (D.11)$$

Además, el parámetro "a", conocido "b", puede calcularse de:

$$a = \frac{b}{L^*} \left[ X_1 \left( \frac{a_1}{b_1} \right) L_1^* + X_2 \left( \frac{a_2}{b_2} \right) L_2^* + \left( \frac{g^E}{RT} \right)_{\text{res.}} \right] \quad (\text{D.12})$$

Las variables  $L^*$  y  $L_i^*$  se calculan con las ecuaciones (4.75) y (4.76). Para la regla de mezclado, ec. (D.12), se tienen implementadas todas las expresiones de  $g^E/RT$  ya presentadas en el apéndice (C).

Para ambas metodologías, la correlación de los datos binarios de ELV se puede realizar a través de:

- 1) El ajuste de datos P-T-x-y o P-T-x, minimizando los errores en todas las mediciones experimentales.
- 2) El ajuste de datos P-T-x-y, pero minimizando los errores sólo en las mediciones P-y.
- 3) El ajuste de datos P-T-x y la minimización de los errores sólo en las mediciones de P.

Por último, una vez que se ha realizado el ajuste y se han determinado los parámetros de interacción binaria, se pueden calcular las propiedades en exceso de la mezcla binaria líquida. En la figura D.1 se presenta un diagrama de bloques de la estructura del programa. A continuación se describe el programa principal y cada una de las subrutinas. El símbolo "+" adyacente al nombre de algunas de éstas, implica que fueron modificadas de la versión original proporcionada en el libro de Prausnitz J.M., Anderson, T.F., et al (2), para el ajuste de los datos de ELV y cálculo de las propiedades en exceso a través de las EdE.

Programa Principal.<sup>+</sup> Lee o fija los valores de las variables de control para la regresión, introduce los datos de los componentes puros y los de equilibrio líquido-vapor por medio de las subrutinas PRDTA2 y VLDTA2. Inicializa los parámetros en la correlación para la no idealidad de la fase vapor con BIJS2, cuando se usa la metodología de los modelos de solución. Si se emplea el método de las EdE, inicializa las variables y parámetros necesarios a través de las subrutinas EOS y BETACR. Hecho lo anterior inicia la estimación de los parámetros de interacción binaria llamando a REGRES. Los resultados de la regresión no lineal se

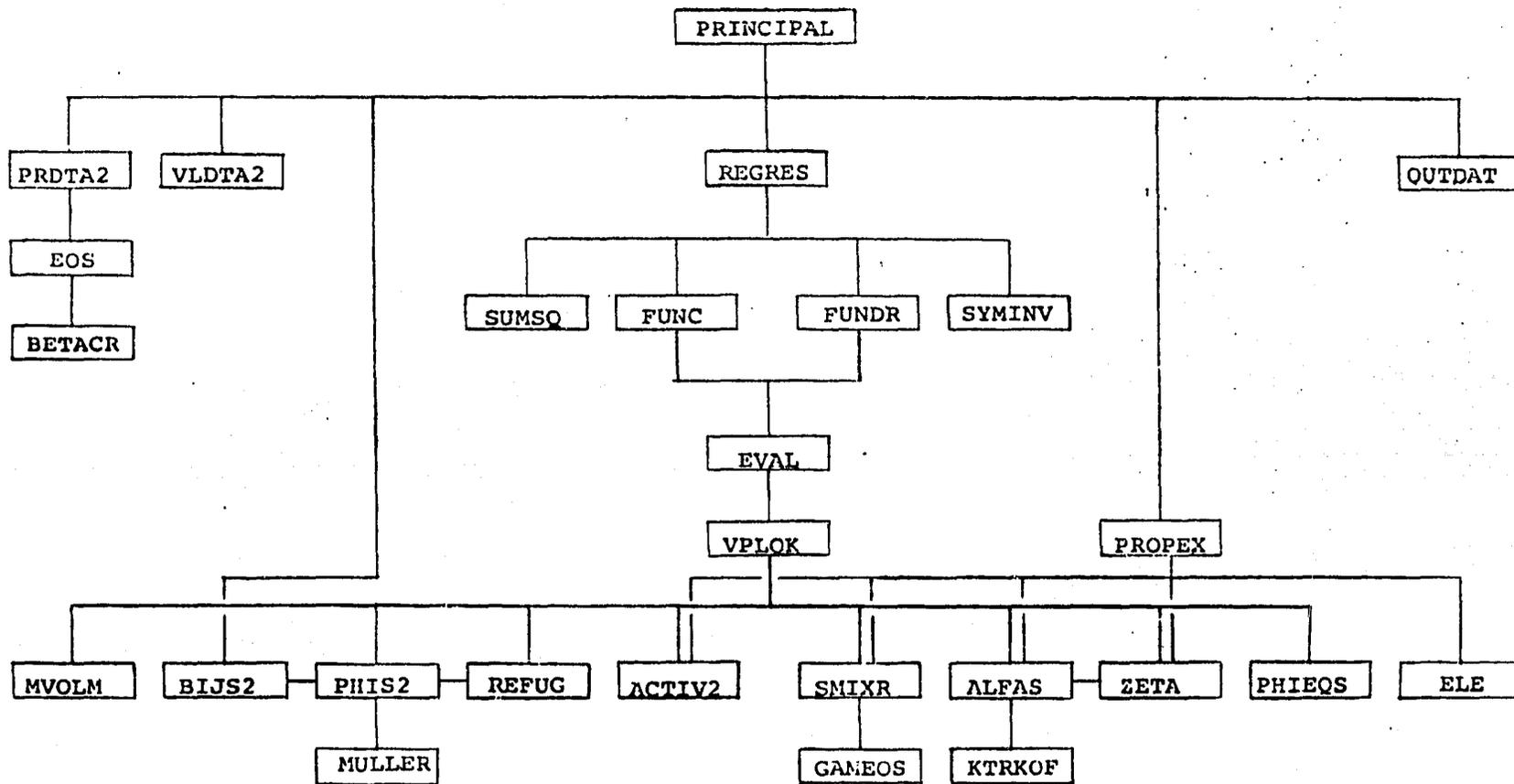


Figura D.1 Diagrama de bloques del programa computacional para la determinación de los parámetros de interacción binaria a partir de datos binarios de ELV y cálculo de las propiedades en exceso de la fase líquida.

imprimen por medio de la subrutina OUTDAT. Además, llama a PROPEX para el cálculo e impresión de las propiedades en exceso de la mezcla líquida.

Subrutina PRDTA2. Lee los parámetros binarios y de los componentes puros requeridos por las correlaciones que describen la fase líquida y vapor. Todos los parámetros introducidos se imprimen para su verificación.

Subrutina VLDTA2<sup>+</sup>. Introduce los datos binarios de ELV a ser correlacionados. Si estos están en unidades diferentes a las usadas internamente, realiza las conversiones correctas. También lee las desviaciones estándar ( $\sigma^2$ ) estimadas para las variables medidas y los parámetros empíricos iniciales para la regresión.

Asimismo, lee los valores máximo y mínimo para el factor de compresibilidad de la fase líquida y vapor (ecuaciones (4.54) y (4.55)) necesarios para en el método de las EdE. Por último, lee datos de entalpía en exceso vs composición experimentales si se quiere hacer una comparación de estos valores con los calculados por la subrutina PROPEX.

Subrutina OUTDAT<sup>+</sup>. Imprime los parámetros estimados y otros resultados que se obtienen en el proceso de regresión. Esta subrutina también imprime todos los puntos experimentales medidos, los valores "verdaderos" calculados que corresponden a cada punto medido y las desviaciones entre los puntos experimentales y los calculados. Finalmente, se imprimen las desviaciones medias cuadradas para los puntos P-T-x-y.

Subrutina REGRES. Esta es la subrutina principal responsable de llevar a cabo la regresión. Realiza este proceso para la determinación de los parámetros de interacción, haciendo que todas las variables medidas estén sujetas a error, estando relacionadas por una o dos restricciones. Esta subrutina llama a su vez a las subrutinas FUNC, FUNDR, SUMSQ y SYMINV.

Subrutina SUMSQ. Calcula la suma de cuadrados ponderados pa

ra REGRES, ec. (5.1).

Subrutina SYMINV. Contiene un método para la inversión de una matriz simétrica.

Subrutina FUNC. Evalúa las funciones de restricción para todos los puntos experimentales. Emplea a EVAL.

Subrutina FUNDR. Calcula las derivadas requeridas por REGRES por diferencia central, usando a EVAL para calcular las funciones objetivo.

Subrutina EVAL. Esta subrutina calcula y regresa a FUNC los valores de las variables dependientes (presión total y composición del vapor como funciones de la temperatura, la composición del líquido y de los estimados más recientes de los parámetros), para la reducción de los datos binarios de ELV. Además, esta subrutina también es usada por FUNDR para el cálculo, por diferencia central, de las derivadas requeridas. EVAL calcula a través de un proceso iterativo la presión y la composición del vapor usando el método de la secante. La subrutina VPLQK se llama para proporcionar las relaciones de equilibrio, K's.

Subrutina VPLQK<sup>+</sup>. Calcula las relaciones de equilibrio, K's como funciones de la presión, temperatura y composición de ambas fases, haciendo esto con los valores más recientes de los parámetros de interacción.

Para el método de los modelos de solución estas relaciones se calculan a partir de:

$$K_{\lambda} = \frac{y_{\lambda}}{x_{\lambda}} = \frac{\gamma_i f_i^{OL} \exp(Pv_{\lambda}^L/RT)}{\varphi_{\lambda}^v P} \quad (D.13)$$

donde  $f_i^{OL}$  es la fugacidad del componente i como líquido puro a presión cero de referencia. El término exponencial es la corrección de Poynting; ésta corrige a la fugacidad de referencia por efectos de la presión. En la ecuación anterior se ha supuesto que el volumen molar parcial es aproximadamente igual al volumen molar del componente puro como líquido saturado,  $v_i^L$  y que es una

constante con respecto a la presión. Esta es una buena suposición a temperaturas no cercanas a la temperatura crítica.

Si los datos son correlacionados suponiendo un vapor con comportamiento de gas ideal, la fugacidad de referencia es igual a la presión de vapor,  $P^S$ , la correlación de Poynting es despreciable y el coeficiente de fugacidad asume un valor igual a la unidad. Entonces la ecuación (D.13) se reduce a:

$$K = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\delta_i P_i^S}{P} \quad (D.14)$$

La subrutina VPLQK utiliza para las ecuaciones (D.13) ó (D.14) a las subrutinas MVOLM, ACTIV2, REFUG y PHIS2.

Para el cálculo de las K's a través de las ecuaciones de estado se emplea la expresión:

$$K = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V} \quad (D.15)$$

En esta es necesario el uso de las subrutinas ALFAS, SMIXR, ZETA y PHIEQS. Cuando se está haciendo el ajuste de  $\alpha_i$  a la presión de vapor, también es necesaria la subrutina REFUG.

Subrutina REFUG. Calcula las fugacidades de referencia para el componente i en la fase líquida por cualquiera de tres opciones. La primera es a través de una ecuación de la forma:

$$\ln f_i^{ol} = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{(T+C_{6i})} + C_{3i}T + C_{4i} \ln T + C_{5i}T^2 \quad (D.16)$$

Los valores de las constantes  $C_{j,i}$  se proporcionan en el libro de Prausnitz et al (2) para 92 compuestos.

Como se ve en la ecuación anterior, se puede calcular en forma directa la fugacidad a presión cero de referencia como una función de la temperatura. La segunda opción es calcular la presión de vapor con la ecuación:

$$\ln P_i^S = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{(T+C_{6i})} + C_{3i}T + C_{4i} \ln T + C_{5i}T^2 \quad (D.17)$$

donde las constantes  $C_{j,i}$  no son las mismas que aquellas empleadas en la ec. (D.16). Nótese que (D.17) se reduce a la ecuación de Antoine cuando  $C_3$ ,  $C_4$  y  $C_5$  son iguales a cero. Usando esta presión de saturación, la fugacidad del componente  $i$  como líquido puro a presión cero de referencia, se calcula con:

$$f_i^{ol} = \varphi_i^s P_i^s \exp(-P_i^s v_i^L / RT) \quad (D.18)$$

donde  $\varphi_i^s$  es el coeficiente de fugacidad de  $i$  puro a su presión de saturación,  $P_i^s$ . De nuevo, el término exponencial es la corrección de Poynting y  $v_i^L$  es el volumen molar del componente puro como líquido saturado.

La última opción es calcular la fugacidad con la ec. (D.17) directamente. Esto es válido cuando las presiones son bajas, donde  $\varphi_i^s = 1$  y la corrección de Poynting es la unidad.

Subrutina MVOLM. MVOLM calcula el volumen molar del líquido a una temperatura dada usando la ecuación modificada de Rackett (Spencer C.V., Danner, R.D., J. Chem. Eng. Data., 17, 236 (1972)). Esta ecuación a su vez ha sido modificada por O'Connell para temperaturas reducidas mayores que 0.75. El volumen molar del líquido saturado está dado por la ecuación:

$$v_i^L = RT_{c,i} z_{r,i}^{\tau} / P_{c,i} \quad (D.19)$$

donde:

$$\tau = 1 + (1 - T_r)^{0.286} \quad T_r \leq 0.75 \quad (D.20)$$

$$\tau = 1.6 + 0.00693 / (T_r - 0.655) \quad T_r > 0.75 \quad (D.21)$$

$T_r$  es la temperatura reducida,  $T_c$  y  $P_c$  son la temperatura y presión críticas y  $Z_r$  es el parámetro de Rackett modificado (ver ref. (2)).

Subrutina ACTIV2<sup>+</sup>. Calcula los coeficientes de actividad usando una de las 14 ecuaciones para la fase líquida presentadas en el

apéndice (C) y la ec. (D.5).

Subrutina PHIS2. Calcula los coeficientes de fugacidad para la fase vapor para la metodología de los modelos de  $\gamma_i$  en el ajuste del ELV, de acuerdo al método de Hayden y O'Connell. Emplea a la subrutina BIJS2 que proporciona el segundo coeficiente virial.

Si el sistema contiene ácidos carboxílicos u otros compuestos fuertemente asociados, se emplea la teoría química para calcular los coeficientes de fugacidad; de otra manera se usa la ecuación de estado virial explícita en el volumen. Cuando se usa la teoría química, PHIS2 llama a la subrutina MULLER para calcular las composiciones del equilibrio de dimerización.

Subrutina MULLER. Resuelve iterativamente las relaciones de equilibrio y calcula la composición del vapor en equilibrio cuando están presentes ácidos orgánicos. Esas composiciones son empleadas por PHIS2 en el cálculo de los coeficientes de fugacidad por medio de la teoría química.

Subrutina BIJS2. Calcula los segundos coeficientes viriales de los componentes puros y de interacción binaria para la mezcla de acuerdo al método de Hayden y O'Connell.

Subrutina EOS. En la implementación y uso de las tres ecuaciones de estado estudiadas se aprovechó que la ecuación de Schmidt-Wenzel se reduce a formas específicas dependiendo de los valores que tomen  $u$  y  $w$  (ver ec. 4.15 y tabla 4.1) En esta subrutina se asignan valores a estos parámetros además de calcular los parámetros " $a_c$ " y " $b_c$ " de los compuestos puros, ecuaciones (4.6), (4.1) y (4.21) y ecuaciones (4.7), (4.12) y (4.20), respectivamente, dependiendo de la ecuación de estado usada en el ajuste del ELV.

Función BETACR. Calcula el parámetro  $\beta_c$ , ec. (4.24), necesario para el empleo de la ecuación de Schmidt-Wenzel. Esta función es llamada entonces por la subrutina EOS.

Subrutina ALFAS. En ésta se evalúan las  $\alpha_i$  para la dependencia del parámetro "a" con la temperatura.

A elección del usuario, las  $\alpha_i$  pueden calcularse ya sea directamente de las correlaciones propuestas por Soave, Peng-Robinson, Schmidt-Wenzel, dependiendo de la EdE usada o ser ajustados a la presión de vapor del componente respectivo a la temperatura experimental de interés. En este caso, es llamada la función ZETA.

Subrutina SMIXR. En esta subrutina son calculados los parámetros "a" y "b" de la mezcla en fase vapor o líquida dependiendo de las reglas de mezclado seleccionadas, ver ecuaciones (D.6) a (D.12) Si la ecuación (D.12) es empleada para el cálculo de "a" de la mezcla, la subrutina requiere el uso de la subrutina GAMEOS para el cálculo de la expresión de  $(g^E/RT)_{res}$ .

Función ZETA. Esta resuelve en forma analítica la ecuación cúbica ec. (4.51) para la obtención del factor de compresibilidad de la mezcla o componente puro en fase líquida o vapor.

Subrutina PHIEQS. Calcula los coeficientes de fugacidad de los componentes en la mezcla líquida o vapor a través de las ecuaciones (4.56) a (4.63).

Función KTRKOF. Evalúa la función  $k(Tr, ko)$ , ec. (4.29) necesaria en el cálculo de  $\alpha_i$  cuando se emplea la correlación propuesta por Schmidt y Wenzel para este parámetro.

Subrutina PROPEX. Esta subrutina calcula las propiedades en exceso de la mezcla líquida. Para ello corrige las unidades de la presión y temperatura de los datos de entalpía en exceso vs composición leídos en la subrutina VLDTA2 y lleva a cabo la comparación de estos con los calculados. Realizada esta tarea, imprime los resultados.

Función ELE. Calcula la función L para los componentes puros o la mezcla definida en la ec. (4.58). Esta es necesaria para la evaluación de la energía de Helmholtz y en consecuencia para las propiedades en exceso restantes. Ver la sección 4.4 de este trabajo.

Subrutina GAMEOS. En esta se evalúa la expresión de  $(g^E/RT)_{res}$  y  $(\ln \gamma_i)_{res}$  que va a ser empleada en el uso de la regla de mezclado (D.12) para el cálculo del parámetro "a" de la mezcla.

## INTRODUCCION DE DATOS.

A. Las cuatro primeras tarjetas de datos contienen los valores de los parámetros de control, los cuales pueden servir para la correlación de varios conjuntos de datos de ELV.

1. Primera Tarjeta. FORMAT (20I2), códigos de control y ejecución para el programa de regresión (todos son valores enteros ajustados a la derecha).

ILIQ cols. 1 y 2. Variable para seleccionar el modelo de solución para la fase líquida o regla de mezclado de "a" y "b" de la EdE. El valor por omisión es 1 en modelos de  $\gamma_i$ .

### Modelos de coeficientes de actividad

- 1 - Ecuación UNIQUAC de 2 parámetros
- 2 - Ecuación NRTL de 2 parámetros
- 3 - Ecuación de Wilson de 2 parámetros
- 4 - Ecuación Van Laar de 2 parámetros
- 5 - Constante de Henry de 2 parámetros
- 6 - Ecuación de Margules de 3 sufijos con 2 parámetros
- 7 - Ecuación UNIQUAC de 3 parámetros
- 8 - Ecuación NRTL de 3 parámetros
- 9 - Ecuación de Wilson de 3 parámetros
- 10 - Ecuación de Margules de 4 sufijos con 3 parámetros
- 11 - Ecuación de Margules de 5 sufijos con 4 parámetros
- 12 - Ecuación de Margules modificada de 4 parámetros
- 13 - Ecuación de Margules modificada de 5 parámetros
- 14 - Ecuación de Wilson con  $v_i/v_j = r_i/r_j$  de 2 parámetros (WILSONR).
- 15 - Ecuación de Wilson con  $v_i/v_j = r_i/r_j$  de 3 parámetros (WILSONR).

Reglas de mezclado para el parámetro "a" y "b" de la EdE.

- 21 - Regla tradicional de la  $k_{12}$ , 1 parámetro
- 22 - Expansión de Redlich-Kister de 2 parámetros
- 23 - Expansión de Redlich-Kister de 3 parámetros
- 24 - Expansión de Redlich-Kister de 4 parámetros
- 25 - UNIQUAC 2 parámetros
- 26 - NRTL 2 parámetros
- 27 - Wilson, con  $v_i/v_j = b_i/b_j$  (WILSONB), 2 parámetros
- 28 - Van Laar, 2 parámetros
- 29 - Margules, 2 parámetros
- 30 - UNIQUAC, 3 parámetros
- 31 - NRTL, 3 parámetros
- 32 - Wilson, con  $v_i/v_j = b_i/b_j$  (WILSONB), 3 parámetros
- 33 - Margules, 3 parámetros
- 34 - Margules, 4 parámetros
- 35 - Margules Modificado, 4 parámetros
- 36 - Margules Modificado, 5 parámetros

IVAP. cols. 3 y 4. Código para la corrección a la fase vapor y la fugacidad de referencia del líquido, el valor por omisión es 1 para coeficientes de actividad y 3 para el método de las EdE.

1. Ecuación para la fugacidad a presión cero de referencia y correlación de Hayden-O'Connell para la fase vapor.
2. Ecuación de presión de vapor y correlación de Hayden-O'Connell para la fase vapor.
3. Ecuación de presión de vapor y fase vapor como gas ideal.

IST cols. 5 y 6. Código de ejecución para el tipo de regresión.

- 0 - regresión sobre P-T-x-y
- 1 - regresión sobre P-T-x
- 2 - regresión sobre P-y
- 3 - regresión sobre P

IPRT. cols. 7 y 8. Control de impresión, 0 ó 6, el valor por omisión es 2.

- 0 - mínima información impresa
- 6 - máxima información impresa

ITMX. cols. 9 y 10. Número máximo de iteraciones para la regresión. El valor por omisión es 15.

LMV. cols. 11 y 12. Control de restricción sobre los valores ver daderos de las variables independientes: composición de la fase lí quida y temperatura. El valor por omisión es 1.

- 1 - restricción a ser positivas
- 2 - sin restricciones

LMP. cols. 13 y 14. Control de restricción sobre los parámetros el valor por omisión es 1.

- 1 - cambio máximo absoluto en los parámetros, limitado por la variable PRCG.
- 2 - sin restricción

LL cols. 15 y 16. Número de parámetros a ser ajustados. El valor por omisión es 2 para modelos de solución y 1 para EdE.

IES cols. 17 y 18. Variable de control para el uso de modelos de solución o ecuaciones de estado (EdE) en el ajuste de los datos de equilibrio y propiedades en exceso.

- 0 - coeficientes de Actividad
- 1 - EdE Soave
- 2 - EdE Peng-Robinson
- 3 - EdE Schmidt-Wenzel

IALFA cols. 19 y 20. Variable para seleccionar el método de cálculo de la variable alfa ( $\alpha_i$ ) de los compuestos puros para la dependencia del parámetro "a" de la EdE. El valor por omisión es 1.

- 1 - Cálculo de  $\alpha_i$  a través de las correlaciones propuestas por Soave, Peng-Robinson o Schmidt-Wenzel. Esto determinado por el valor de IES.
- 2 - Cálculo de  $\alpha_i$  por ajuste a la presión de vapor correspondiente a la (s) temperatura (s) experimental (es) de interés. El método iterativo es por sustitución directa.

IPEX cols. 21 y 22. Variable de control para el cálculo de las propiedades en exceso de la fase líquida.

0 - no se calculan las propiedades en exceso.

1 - si se calculan estas propiedades.

2. Segunda Tarjeta; FORMAT(8F10.2), contiene las variables de control para la regresión. Este programa usa un método de convergencia del tipo Newton-Raphson el cual es susceptible a tener problemas de convergencia con estimados iniciales pobres para los parámetros. Para superar esto, están implementados varios mecanismos para controlar las oscilaciones, prevenir la divergencia y determinar cuando se ha llegado a la convergencia. Esos mecanismos están controlados por las variables leídas en esta tarjeta.

ALST cols. 1 - 10. Valor inicial para el parámetro del tamaño de paso, normalmente fijado en un valor de 1.0, el valor por omisión. En sistemas nuevos para los cuales no se tiene una idea aproximada del valor de los parámetros, pueden ser preferibles valores fraccionarios para esta variables (por ejemplo: 0.7 ó 0,4). Si se ha optado por esto último, el programa debe ser ejecutado nuevamente con ALST=1.0 para asegurar que se han obtenido los parámetros óptimos.

BETA cols. 11 - 20. Parámetro para controlar las oscilaciones; el valor por default es 0.25. Para ayudar a prevenir las oscilaciones (que provocan convergencia lenta) no sólo se requiere que la suma de cuadrados, SSQ, disminuya en cada iteración, sino también que la disminución de ésta sea alguna fracción BETA de aquella predicha por las ecuaciones linealizadas.

PRCG cols. 21 - 30. Es el cambio máximo permitido en cualquiera de los parámetros cuando LMP=1, el valor por omisión es 1000. Limitando el cambio en los parámetros se previenen en forma efectiva valores no razonables que pueden surgir en las primeras iteraciones donde se usan los parámetros iniciales. Un valor de PRCG igual a la magnitud de los parámetros esperados es una elección acertada.

RP cols. 31 - 40. Parámetro de reducción del tamaño de paso ALST,

el valor por default es de 1.5. Este valor determina la cantidad que debe reducirse el tamaño de paso para satisfacer la condición de que la suma de cuadrados vaya disminuyendo de una iteración a otra. La magnitud de la disminución es igual al valor anterior del tamaño de paso, ALST dividido por RP.

SSTL cols 41 - 50. Control de convergencia para la regresión, el valor por omisión es 0.0005. Se supone que se ha llegado a la convergencia cuando el cambio relativo en la suma de cuadrados de una iteración a otra es menor que SSTL.

3. Tercera Tarjeta; FORMAT(8F10.2), contiene la magnitud de los incrementos a ser empleados en la fórmula de diferencia central para el cálculo de las derivadas con respecto a las variables independientes.

DX(1) cols. 1 - 10. Es el incremento para el cálculo de la derivada con respecto de la temperatura, el valor asumido por default es de 0.5 .

DX(2) cols. 11 - 20. Es el incremento para el cálculo de la derivada con respecto de la fracción mol del líquido, el valor por omisión es de 0.001 .

4. Cuarta Tarjeta; FORMAT(8F10.2), contiene el tamaño de los incrementos a ser usados en la fórmula de diferencia central para el cálculo de las derivadas con respecto de los parámetros. LL es el número de valores leídos. Este es determinado por ILIQ (el modelo de solución o regla de mezclado empleada).

DP(1) cols. 1 - 10. Incremento en el parámetro 1; si es cero, los valores para todos los incrementos (DP(I), I=1,LL), son fijados internamente; si es diferente de cero, entonces todos los incrementos deben ser especificados en esta tarjeta. Las magnitudes de esos incrementos son normalmente una centésima parte de los valores esperados para los parámetros correspondientes.

B. Las siguientes cuatro tarjetas contienen datos del componente 1 puro.

1. Primera Tarjeta; FORMAT (5A4, 1X, 2A4, 2X, F7.3, 3X, F6.2, 3X, F6.2, 3X, F5.1, 2X, F6.4, 2X, 2A3).

NAM (I,J)	cols. 1 - 20	Nombre
FOR (I,J)	cols. 22 - 29	Fórmula
MW (I)	cols. 32 - 38	Peso Molecular
TC (I)	cols. 42 - 47	Temperatura crítica, K
PC (I)	cols. 51 - 56	Presión crítica, bars.
VC (I)	cols. 60 - 64	Volumen crítico, $\text{cm}^3/\text{mol}$ , no requerido en las correlaciones empleadas en el programa.
FACEN (I)	cols. 67 - 72	Factor acéntrico de Pitzer
NCD (I)	cols. 75 - 80	Código de identificación del compuesto o nombre abreviado de 6 caracteres

2. Segunda Tarjeta; FORMAT (5X, F5.1, 4X, F6.4, 5X, F5.3, 6X, F4.2, 5X, F5.2, 5X, F5.2, 5X, F5.2, 5X, F5.2)

VSR (I)	cols. 6 - 10	Volumen de O'Connell, $v^*$ , no requerido en las correlaciones empleadas en el programa
ZRA (I)	cols. 15 - 20	Parámetro de Rackett para la correlación del volumen molar del líquido saturado
RD (I)	cols. 26 - 30	Radio medio de giro, angstroms
DM (I)	cols. 37 - 40	Momento dipolar, debyes
R (I)	cols. 46 - 50,	Parámetro estructural de volumen para la ecuación UNIQUAC
Q (I)	cols. 56 - 60	Parámetro estructural de area para la ecuación UNIQUAC
QP (I)	cols. 66 - 70	Parámetro estructural de area modificado para la ecuación UNIQUAC

3 Tercera y cuarta tarjetas; FORMAT (3E20.14), contienen las constantes de la fugacidad del componente  $i$  como líquido puro a presión cero de referencia, de la presión de vapor o de la fugacidad hipotética de referencia para el líquido de la forma:

$$\left. \begin{array}{l} \ln f_i^{OL} \\ \ln P_i^S \end{array} \right\} = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T + C_{6i}} + C_{3i}T + C_{4i} \ln T + C_{5i}T^2$$

donde  $T$  es la temperatura en Kelvin y  $f_i^{OL}$  ó  $P_i^S$  en la fugacidad de referencia o presión de vapor en bars. Las constantes  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$  son leídas en la tercera tarjeta y las constantes  $C_4$ ,  $C_5$  y  $C_6$  en la cuarta. Cualquier constante igual a cero se deja en blanco.

C. Las cuatro tarjetas siguientes contienen los datos del componente 2 puro, empleando los mismos formatos de la parte B.

D. La siguiente tarjeta proporciona los parámetros de solvatación y asociación necesarios para la correlación de Hayden-O'Connell en el cálculo del segundo coeficiente virial. Contiene además el tercer parámetro de las ecuaciones de Wilson, UNIQUAC o NRTL, si este parámetro no va a ser ajustado. Por último, esta tarjeta debe contener el valor que se ha fijado para el parámetro empírico  $l_{12}$  de la regla de mezclado para "b", ver ec. (D.7). El formato de lectura es: FORMAT (4F10.2, F10.0)

ETA (1)	cols. 1 - 10	parámetro de asociación para el componente 1
ETA (2)	cols. 11 - 20	parámetro de solvatación para el binario 1-2
ETA (3)	cols. 21 - 30	parámetro de asociación para el componente 2
CC	cols. 31 - 40	tercer parámetro de Wilson, UNIQUAC o NRTL, el valor por omisión es 1.0
PARB	cols. 41 - 50	parámetro $l_{12}$ de la regla de mezclado para la "b" de la ecuación de estado

E. La siguiente tarjeta contiene la información de los datos binarios de ELV. FORMAT (2A3, 4X, 2A3, 4X, I2, 18X, 5 (I1, 1X)).

NMD (1,J)	cols. 1 - 16	código de identificación de 6 caracteres para el compuesto uno; éste debe ser idéntico al leído en los datos del compuesto puro.
NMD (2,J)	cols. 11 - 16	código de identificación de 6 caracteres para el compuesto dos; éste debe ser idéntico al leído en los datos del compuesto puro.
NN	cols. 21 - 22	número de datos experimentales de ELV.
IRF	col. 41	indicador del número de tarjetas de referencia bibliográfica. 0 - una tarjeta de referencia 1 - dos tarjetas de referencia
ITU	col. 43	variable para indicar las unidades de temperatura de los datos de ELV. 0 - centígrados 1 - Kelvin 2 - Fahrenheit
ICU	col. 45	variable para indicar las unidades de la composición 0 - fracción mol 1 - fracción peso
IPU	col. 47	variable para indicar las unidades de la presión de los datos de ELV. 0 - mmHg 1 - bars 2 - atm
IT	col. 49	código para seleccionar el tipo de regresión; permite que un conjunto de datos específico pueda ser correlacionado en forma diferente a otro conjunto diferente de datos en la misma corrida.

- 0 - regresión sobre P-T-x-y
- 1 - regresión sobre P-T-x
- 2 - regresión sobre P-y
- 3 - regresión sobre P

F. La siguiente tarjeta proporciona la referencia bibliográfica de donde fueron obtenidos los datos de ELV (2 tarjetas si IRF= 1).

FORMAT (15A4).

REF (I,J)	cols. 1 - 60	Documentación de la fuente de datos de ELV. 1 ó 2 tarjetas
-----------	--------------	--

G. Las siguientes NN tarjetas proporcionan los datos de ELV. NN es igual al número de puntos experimentales. Cada tarjeta debe contener un punto experimental. FORMAT (8F10.2).

YM (I)	cols. 1 - 10	presión experimental
XM (I,1)	cols. 11 - 20	temperatura experimental
XM (I,2)	cols. 21 - 30	composición de la fase líquida medida para el componente 1 (en fracción mol o en peso)
ZM (I)	cols. 31 - 40	composición de la fase vapor medida para el componente 1

H. Las tarjetas siguientes deben contener los estimados de las desviaciones estándar de los datos experimentales. Es necesaria al menos una tarjeta con valores diferentes a cero. Las unidades deben ser las mismas que las de los datos de ELV. FORMAT (4F10.2, I2).

SDY (I)	cols. 1 - 10	desviación estándar para la medición de la presión
SDX (I,1)	cols. 11 - 20	desviación estándar para la medición de la temperatura

SDX	(I,2)	cols. 21 - 30	desviación estándar para la medición de la composición del líquido.
SDZ	(I)	cols. 31 - 40	desviación estándar para la medición de la composición del vapor
ND		cols. 41 y 42	es el número de veces en que éste conjunto de desviaciones debe ser repetido. Si ND es igual a cero, las desviaciones estándar leídas en esta tarjeta se suponen iguales para todos los puntos experimentales. Si ND es diferente a cero, los primeros ND datos medidos tendrán las desviaciones estándar iguales a las leídas en esta tarjeta. Otra tarjeta se lee con un nuevo valor para ND, entonces los siguientes ND puntos experimentales tendrán las desviaciones estándar iguales a las leídas en esta segunda tarjeta. Se seguirán leyendo tarjetas hasta que han sido asignadas desviaciones estándar para todos los datos experimentales. Esto obliga al usuario a proporcionar un conjunto de desviaciones estándar específico para cada conjunto de datos experimentales, que es el caso más general o asignar un sólo conjunto de desviaciones aplicable a todos los puntos.

I. La siguiente tarjeta contiene los estimados iniciales de los parámetros. FORMAT (8F10.2).

P(I) cols. 1 - 50 parámetros iniciales para  $I=1$ , LL; LL está determinado por el modelo de solución o regla de mezclado utilizados.

Las siguientes tarjetas usan su formato libre, es decir, los valores leídos en ellas deben estar separados por comas. Dichas tarjetas contienen, en la secuencia siguiente, los datos:

En una tarjeta: El valor máximo para el factor de compresibilidad del líquido y el valor mínimo para la Z del vapor. ZLMAX, ZVMIN.

En la siguiente tarjeta: La presión, temperatura y el incremento de temperatura (para el cálculo por diferencia central de las derivadas con respecto a esta variable) a las que se van a calcular

las propiedades en exceso.

PRES - Presión

TEMP - Temperatura

DELT - Incremento de temperatura

introduciéndose en la forma: PRES, TEMP, DELT.

En otra tarjeta: FC:  $\Delta T$  (3I2,I3)

IPU	col. 2	Unidades de la presión PRES 0 - mmHg 1 - bars 2 - atm 3 - psia
ITU	col. 4	Unidades de la temperatura TEMP 0 - Centrígrados 1 - Kelvin 2 - Farenheit 3 - Rankine
1X	col. 6	Cálculo de las propiedades en exceso: 0 - con fracción mol del componente uno de 0 a 1 vía incrementos de 0.1 y si $NDT \neq 0$ , con composiciones $x_1$ experimentales; implicando lectura de $H^E$ 1 - con fracción mol del componente uno experimentales, implicando lectura de $H^E$ .
NDT	col. 7 a 9	Número de datos experimentales: $x_1$ , $H^E$ a ser leídos.

Si NDT es mayor que 0, las dos tarjetas siguientes contienen la referencia, temperatura y presión de los datos experimentales  $x_1$  vs  $H^E$ . FORMAT (.15A4).

La primera tarjeta:

PEFEX (I,J)            cols. 1 - 60            Referencia bibliográfica

En la siguiente:

                      cols. 1 - 60            Temperatura y Presión de  
  los datos experimentales.

Debe notarse que ambas tarjetas tienen formato alfanumérico.

Las siguientes NDT tarjetas contienen pares de datos  $x_i$  vs  $H^E$  experimentales separados por comas.

FMEX (1,I):            fracción molar del componente 1  
HE (I):                entalpía en exceso de la fase  
                          líquida en Joules/mol.

Pueden ser correlacionados varios conjuntos de datos binarios de ELV y  $H^E$  si estos son introducidos a partir del punto B. El último conjunto de tarjetas debe terminar con una tarjeta en blanco para terminar la ejecución del programa.

NOTAS IMPORTANTES

En la subrutina REGRES el parámetro PRCG tiene un sólo valor. Esto puede ser una seria limitación si los parámetros que están siendo determinados no son de la misma magnitud. Este problema puede ser superado asignando valores de PRCG para cada uno de los parámetros mencionados. Para ello, se tiene que alterar el cálculo repetitivo (DO) que empieza con la etiqueta 1111 en la subrutina REGRES.

Por otro lado, es importante señalar que el uso del valor por omisión para IVAP fijado en 3 cuando se emplea alguna Ecuación de Estado, no implica que en el ajuste de ELV por este método se considere a la fase vapor como gas ideal. Este valor fue fijado así porque en todo el trabajo realizado la variable  $\alpha_i$  fue ajustada a la presión del vapor del componente  $i$  a la temperatura de interés. Esto se justifica solamente en que el objetivo era comparar la capacidad de predicción de las EdE solventando el problema que representa aún la falta de precisión que tienen las correlaciones propuestas a la fecha para el cálculo de  $\alpha_i$ . Sin embargo, para fines de cálculo y simulación el ajuste de este parámetro es muy costoso, ya que es resultado de un proceso iterativo, recomendándose el uso directo de las correlaciones mencionadas.

(17/24/84)

RESET FREE

\*\*\*\*\*

PROGRAMA PRINCIPAL

PROPOSITO  
 PROGRAMA PRINCIPAL PARA EL AJUSTE DE DATOS DE ELV BINARIO  
 USANDO EL METODO DE REGRESION BASADO EN EL PRINCIPIO DE MA-  
 XIMA PROBABILIDAD O VEROSIMILITUD. EN ESTA PARTE SOLO SE  
 LEEN VARIABLES DE CONTROL.

PARAMETROS

- IRR - VARIABLE DE CONTROL PARA INDICAR ALGUN ERROR EN LA  
 INTRODUCCION DE DATOS O EN LA REGRESION
- ISTP - CONTROL PARA TERMINAR LA EJECUCION DEL PROGRAMA
- KK - NUMERO DE VARIABLES INDEPENDIENTES, IGUAL A 2
- LL - NUMERO DE PARAMETROS DETERMINADO POR LA SELECCION  
 DEL MODELO DE SOLUCION PARA LA FASE LIQUIDA O LA RE-  
 GLA DE MEZCLADO PARA LOS PARAMETROS DE LA ECUACION  
 DE ESTADO.
- ILIO - VARIABLE PARA LA SELECCION DEL MODELO DE SOLUCION  
 O REGLA DE MEZCLADO.

MODELOS DE SOLUCION

- 1 - UNIQVAC CON 2 PARAMETROS
- 2 - NRTL CON 2 PARAMETROS
- 3 - WILSON CON 2 PARAMETROS
- 4 - VAN LAAR CON 2 PARAMETROS
- 5 - CONSTANTE DE HENRY CON 2 PARAMETROS
- 6 - MARGULES DE 3 SUFIJOS CON 2 PARAMETROS
- 7 - UNIQVAC CON 3 PARAMETROS
- 8 - NRTL CON 3 PARAMETROS
- 9 - WILSON CON 3 PARAMETROS
- 10 - MARGULES DE 4 SUFIJOS DE 3 PARAMETROS
- 11 - MARGULES DE 5 SUFIJOS DE 4 PARAMETROS
- 12 - MARGULES MODIFICADO DE 5 SUFIJOS DE 4 PARAMETROS
- 13 - MARGULES MODIFICADO DE 5 PARAMETROS
- 14 - WILSON MODIFICADO (WILSONR) DE 2 PARAM.
- 15 - WILSON MODIFICADO (WILSONR) DE 3 PARAM.

REGLAS DE MEZCLADO PARA LOS PARAMETROS A Y B  
 DE LAS ECUACIONES DE ESTADO

REGLA CUADRATICA

- 1 - REGLA DE LA K12 PARA A12, 1 PARAMETRO
- 2 - EXPANSION DE REDLICH-KISTER PARA A12, 2 PARAM.
- 3 - EXPANSION DE REDLICH-KISTER PARA A12, 3 PARAM.
- 4 - EXPANSION DE REDLICH-KISTER PARA A12, 4 PARAM.

REGLA PARA A CON EXPRESIONES DE (GE/RT)RES

- 1 - UNIQVAC, 2 PARAMETROS
- 2 - NRTL, 2 PARAMETROS
- 3 - WILSON MODIFICADO (WILSONR), 2 PARAMETROS
- 4 - VAN LAAR, 2 PARAMETROS
- 5 - MARGULES DE 3 SUFIJOS, 2 PARAMETROS
- 6 - UNIQVAC, 3 PARAMETROS
- 7 - NRTL, 3 PARAMETROS
- 8 - WILSON MODIFICADO (WILSONR), 3 PARAMETROS
- 9 - MARGULES DE 4 SUFIJOS, 3 PARAMETROS

MARGULES DE 5 SUFIJOS, 4 PARAMETROS  
 MARGULES MODIFICADO DE 5 SUFIJOS, 4 PARAM.  
 MARGULES MODIFICADO DE 5 PARAMETROS  
 CONTROL PARA LA CORRECCION DE LA FASE VAPOR Y LA  
 SELECCION DE LA FUGACIDAD DE REFERENCIA PARA EL  
 COMPONENTE I EN LA FASE LIQUIDA  
 1 - ECUACION DE FUGACIDAD A PRESION CERO DE REFE-  
 RENCIA Y CORRELACION DE HAYDEN-O'CONNELL PARA  
 LA FASE VAPOR  
 2 - ECUACION DE PRESION DE VAPOR Y CORRELACION DE  
 HAYDEN-O'CONNELL PARA LA FASE VAPOR  
 3 - ECUACION DE PRESION DE VAPOR Y FASE VAPOR IDEAL  
 IST - CODIGO DE EJECUCION PARA EL TIPO DE REGRESION  
 1 - REGRESION SOBRE P-T-X-Y  
 2 - REGRESION SOBRE P-T-X  
 3 - REGRESION SOBRE P-Y  
 4 - REGRESION SOBRE P  
 IPRT - CONTROL DE IMPRESION  
 1 - MINIMA IMPRESION DE INFORMACION  
 2 - MAXIMA IMPRESION DE INFORMACION  
 ITMX - LIMITE DE ITERACIONES  
 LMV - CONTROL DE RESTRICCION SOBRE LAS VARIABLES  
 1 - RESTRINGIDAS A SER POSITIVAS  
 2 - SIN RESTRICCIONES  
 LMP - CONTROL DE RESTRICCION SOBRE LOS PARAMETROS  
 1 - CAMBIO MAXIMO ABSOLUTO LIMITADO POR EL  
 VALOR DE PRCG  
 2 - SIN RESTRICCIONES  
 ALST - CONTROL DE CONVERGENCIA, USUALMENTE = 1.0  
 BETA - CONTROL DE CONVERGENCIA, USUALMENTE = 0.25  
 PRCG - MAXIMO VALOR ABSOLUTO PARA EL CAMBIO EN LOS PARAME-  
 TROS CUANDO LMP ES IGUAL A 1  
 RP - CONTROL DE CONVERGENCIA, USUALMENTE = 1.5  
 SSTL - TOLERANCIA PARA LA CONVERGENCIA DE LA REGRESION  
 DP - EL VALOR POR OMISSION ES 0.005  
 VP - VECTOR DE INCREMENTOS PARA EL CALCULO DE LAS DERI-  
 VADAS CON RESPECTO A LOS PARAMETROS POR DIFERENCIA  
 CENTRAL  
 DX - VECTOR DE INCREMENTOS PARA EL CALCULO DE LAS DERI-  
 VADAS CON RESPECTO A LAS VARIABLES INDEPENDIENTES  
 POR DIFERENCIA CENTRAL  
 IES - VARIABLE DE CONTROL PARA LA SELECCION DE LA METODO-  
 LOGIA A USAR EN EL AJUSTE DE LOS DATOS DE ELV.  
 1 - METODO DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD  
 2 - SOAVE  
 3 - PENG-ROBINSON  
 4 - SCHMIDT-WENZEL  
 IALFA - CONTROL PARA EL CALCULO DEL PARAMETRO ALFA DE LOS  
 COMPONENTES PUROS CUANDO SE ESTA EMPLEANDO ALGUNA  
 ECUACION DE ESTADO  
 1 - CALCULO DE ALFA(I) CON LAS CORRELACIONES PRO-  
 PUESTAS POR SOAVE, PENG-ROBINSON O SCHMIDT-WEN-  
 ZEL, DEFINIENDO DEL VALOR DE IES  
 2 - CALCULO DE ALFA(I) AJUSTANDO LA PRESION DEL  
 COMPONENTE I A LA TEMPERATURA EXPERIMENTAL DE  
 INTERES  
 IPEX - CONTROL PARA EL CALCULO DE LAS PROPIEDADES EN EXCESO  
 DE LA FASE LIQUIDA  
 1 - SI SE CALCULAN ESTAS PROPIEDADES  
 2 - NO SE CALCULAN ESTAS PROPIEDADES

SUBROUTINAS EMPLEADAS  
 PRDTA?, VLDTA?, REGRES, OUTDAT, PROPEX

PROGRAMADO POR T. F. ANDERSON, ENERO DE 1978  
 MODIFICACIONES HECHAS POR: DR. ENRIQUE BAZZA RUEDA  
 FERNANDO GARCIA NEGRETE  
 FACULTAD DE QUIMICA, IAN, 1983

```

*****
COMMON /ALL/ VN, LL, KK, IPRT, IST
COMMON /RGPS/ SSTA, BETA, ITMX, RP, LMV, LMP, ALST, PRCG
COMMON /DIFF/ DP(5), DX(5)
COMMON /THR4/ ILES, IVAP
COMMON /PEPS/ ILES, IALFA, U(2), W(2), BRC(2), AAC(2)
COMMON /EXCESS/ IPEX
ISTP = 1
KK = 2

```

LECTURA DE PARAMETROS DE CONTROL

```

1 READ(5,1001) ILIQ, IVAP, IST, IPRT, ITMX, LMV, LMP, LL, IES, IALFA
IF(IPRT.EQ.2) IPRT = 2
IF(ITMX.EQ.15) ITMX = 15
IF(ILIQ.EQ.1) ILIQ = 1
IF(IVAP.EQ.1) IVAP = 1
IF(LMV.EQ.1) LMV = 1
IF(LMP.EQ.1) LMP = 1
ITO = IST

```

DETERMINACION DEL NUMERO DE PARAMETROS A SER AJUSTADOS

```

IF(IES.GT.6) GO TO 6
IF(LL.GT.5) GO TO 5
LL = 2
IF(ILIQ.GT.6) LL = 3
IF(ILIQ.GT.12) LL = 4
IF(ILIQ.GT.14) LL = 5
IF(ILIQ.GT.15) LL = 5
5 CONTINUE
GO TO 7
6 LL = 1
IF(ILIQ.EQ.2) LL = 2
IF(ILIQ.EQ.3) LL = 3
IF(ILIQ.EQ.4) LL = 4
IF(ILIQ.EQ.5) LL = 5
IF(ILIQ.EQ.6) LL = 6
IF(ILIQ.EQ.7) LL = 7
IF(ILIQ.EQ.8) LL = 8
IF(ILIQ.EQ.9) LL = 9
IF(ILIQ.EQ.10) LL = 10
IF(ILIQ.EQ.11) LL = 11
IF(ILIQ.EQ.12) LL = 12
IF(ILIQ.EQ.13) LL = 13
IF(ILIQ.EQ.14) LL = 14
IF(ILIQ.EQ.15) LL = 15
IF(IALFA.EQ.1) IALFA = 1
IF(IVAP.EQ.1) IVAP = 1
7 CONTINUE

```

LECTURA DE LOS CONTROLES RESTANTES PARA LA REGRESION

```

READ(5,1002) ALST, BETA, PRCG, RP, SSTL
IF(ALST.LT.1.E-9) ALST = 1.E-9
IF(BETA.LT.1.E-9) BETA = 1.E-9
IF(PRCG.LT.1.E-9) PRCG = 1.E-9
IF(RP.LT.1.E-9) RP = 1.E-9
IF(SSTL.LT.1.E-9) SSTL = 5.E-4

```

ASIGNACION DE LOS INCREMENTOS PARA EL CALCULO DE LAS DERIVADAS CON RESPECTO A LAS VARIABLES INDEPENDIENTES

```

READ(5,1002) (DX(K), K=1, KK)
IF(DX(1).LT.1.E-9) DX(1) = 1.E-9
IF(DX(2).LT.1.E-9) DX(2) = 0.001

```

ASIGNACION DE LOS INCREMENTOS PARA EL CALCULO DE LAS DERIVADAS CON RESPECTO A LOS PARAMETROS

```

READ(5,1002) (DP(L), L=1, LL)

```

```

IF(DP(1).GT.1.E-9) GO TO 15
10 DP(L) = 1./LL
IF(ILIQ.GT.8) GO TO 15
IF(ILIQ.EQ.4.OR.ILIQ.EQ.5) GO TO 15
DP(1) = 1.
DP(2) = 1.
15 CONTINUE

```

C  
C  
C

IMPRESION DE LOS PARAMETROS DE CONTROL

```

WRITE(6,2001)
WRITE(6,2002) KK,LL,ILIQ,IVAP,IST,IPRT,ITMX,LMV,LMP,IES,IALFA
WRITE(6,2003) ALST,BETA,PRCG,RP,SSIL,IFEX
20 WRITE(6,2004) (K,DX(K),K=1,KK)
WRITE(6,2005) (L,DP(L),L=1,LL)
CONTINUE
IRF = (
IST = ITO

```

C  
C  
C

INTRODUCCION DE LOS DATOS DE LOS COMPONENTES PUROS

```

CALL PRDTA2 (ISTP)
IF(ISTP.GT.0) GO TO 60

```

C  
C  
C  
C

INTRODUCCION DE LOS DATOS DE ELV, DESVIACIONES ESTANDAR, PARAMETROS INICIALES Y DATOS DE ENTALPIA EN EXCESO-COMPOSICION.

```

CALL VLDTA2 (IRR)
IF(IRR.GT.0) GO TO 40
IF(IES.GE.1) GO TO 40

```

C  
C  
C

INICIALIZACION DE LOS PARAMETROS DENTRO DE BIJS2

```

IF(IVAP.LT.3) CALL BIJS2(-1,300.)

```

C  
C  
C

INICIO DE LA REGRESION

```

40 CALL REGRES(IRR)

```

C  
C  
C

IMPRESION DE RESULTADOS DEL AJUSTE DE ELV

```

CALL OUTDAT(IRR)
IF(ILIQ.EQ.5.OR.IPEX.EQ.0) GO TO 20
CALL PROPEX
GO TO 20

```

60 STOP

```

1001 FORMAT(20I2)
1002 FORMAT(8F10.2)
2001 FORMAT(1H1,7/1X,'ESTIMACION POR MAXIMA PROBABILIDAD DE LOS PARAMETROS DEL MODELO',7/1X,'A PARTIR DE DATOS BINARIOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR.',7/1X,'LOS PARAMETROS DE CONTROL FUERON FIJADOS COMO SIGUE: ',7/1X)
2002 FORMAT(1X,5HKK = 12/1X,5HLL = 12/1X,5HILIQ = 12/1X,5HIVAP = 12/1X,5HIST = 12/1X,5HIPRT = 12/1X,5HITMX = 12/1X,5HLMV = 12/1X,5HLMP = 12/1X,5HIES = 12/1X,5HIALFA = 12)
2003 FORMAT(1X,5HALST = F7.2/1X,5HBETA = F7.2/1X,5HPRCG = F7.2/1X,5HSSIL = F7.5/1X,5HIFEX = 12),7.1/1X,
1X,5HSHRP = F7.2/1X,5HSSIL = F7.5/1X,5HIFEX = 12)
2004 FORMAT(7/1X,'INCREMENTOS POR DIFERENCIA FINITA PARA LAS VARIABLES',7/1X,5HDX(1,2H) = F6.4)
2005 FORMAT(7/1X,'INCREMENTOS POR DIFERENCIA FINITA PARA LOS PARAMETROS',7/1X,5HDP(1,2H) = F6.4)
END
SUBROUTINE PRDTA2(ISTP)

```

C  
C  
C  
C

SUBROUTINE PRDTA2(ISTP)

C  
C  
C

PROPÓSITO  
 LEE LOS DATOS DE LOS COMPONENTES PUROS, ASI COMO LOS DATOS  
 BINARIOS NECESARIOS EN LAS CORRELACIONES PARA LA EVALUACION  
 DE LAS NO IDEALIDADES DE LAS FASES LIQUIDA Y VAPOR EN EL ME-  
 TODO DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD. ADEMAS, SI UNA ECUA-  
 CION DE ESTADO SE VA A EMPLEAR, LLAMA A LA SUBROUTINA EOS PA-  
 RA INICIALIZAR LOS PARAMETROS CONTENIDOS EN DICHA ECUACION.  
 ADEMAS, IMPRIME Y DOCUMENTA LOS DATOS INTRODUCIDOS.

PARAMETROS  
 ISTOP - CONTROL PARA LA TERMINACION DE LA EJECUCION DEL  
 PROGRAMA  
 NCMP - NUMERO DE COMPONENTES IGUAL A 2  
 NAM - NOMBRE DEL COMPONENTE  
 NCD - NOMBRE ABREVIADO DEL COMPONENTE  
 FOR - FORMULA MOLECULAR  
 MW - PESO MOLECULAR  
 TC - TEMPERATURA CRITICA, KELVIN  
 PC - PRESION CRITICA, BARS  
 FACEN - FACTOR ACENTRICO DE PITZER  
 VSR - VOLUMEN (V\*) DE O'CONNELL, CM3/GMOL  
 VC - VOLUMEN CRITICO, CM3/GMOL  
 ZRA - PARAMETRO DE RACKETT PARA LA CORRELACION DEL VOLUMEN  
 MOLAR DEL LIQUIDO  
 RD - RADIO MEDIO DE GIRO, ANGSTROMS  
 DN - MOMENTO DIPOLAR, DEBYES  
 R - PARAMETRO ESTRUCTURAL DE VOLUMEN PARA LA ECUACION  
 UNIUQAC  
 Q - PARAMETRO ESTRUCTURAL DE AREA PARA LA ECUACION  
 UNIUQAC  
 QP - PARAMETRO ESTRUCTURAL DE AREA PARA LA ECUACION  
 UNIUQAC MODIFICA  
 BTA - PARAMETROS DE ASOCIACION Y SOLVATACION  
 FO - CONSTANTES PARA LA ECUACION DE LA FUGACIDAD A PRE-  
 SION CERO DE REFERENCIA SI IVAP=1 O CONSTANTES  
 PARA LA ECUACION DE LA PRESION DE VAPOR SI IVAP ES  
 MAYOR A 1  
 CC - TERCER PARAMETRO TANTO PARA LA ECUACION UNIUQAC,  
 NRTL O WILSON,  
 PARB - PARAMETRO "L12" DE LA REGLA DE MEZCLADO PARA LA "B"  
 DE LA ECUACION DE ESTADO.

PROGRAMADO POR T. F. ANDERSON, ENERO 1978

MODIFICACIONES HECHAS POR: DR. ENRIQUE BAZUA RUEDA  
 FERNANDO GARCIA NEGRETE  
 FACULTAD DE QUIMICA, UNAM, 1983.

\*\*\*\*\*  
 REAL MW  
 DIMENSION EL(2)  
 COMMON /SIZE/ R(2), Q(2), QP(2), CC, PARB  
 COMMON /FUG/ FO(2,2)  
 COMMON /SYST/ NAM(2,5), NCD(2,2), FOR(2,2)  
 COMMON /PRM/ MW(2), TC(2), PC(2), VC(2), FACEN(2), VSR(2), ZRA(2), RD(2),  
 DN(2), BTA(3)  
 COMMON /THRM/ ILI, IVAP  
 COMMON /PEOS/ YES, ALFA, U(2), W(2), BSC(2), AAC(2)  
 NCMP = 2

LECTURA DE LOS DATOS DE LOS COMPONENTES PUROS.

DO 10 I=1, NCMP  
 READ(5,1001) (NAM(I,J), J=1,5), (FOR(I,J), J=1,2), MW(I),  
 1 TC(I), PC(I), VC(I), FACEN(I), (NCD(I,J), J=1,2)  
 IF(TC(I).GT.1E-5) GO TO 5



```

2012 FORMAT(//,1X, 'EL TERCER PARAMETRO DE LA ECUACION DE WILSON, UNICA
10 C NRTL FUE FIJADO EN EL VALOR DE',1X,F5.2)
2013 FORMAT(//,1X, 'EL PARAMETRO DE LA REGLA DE MEZCLADO PARA LA B DE LA
1 EC. DE ESTADO FUE FIJADO EN',1X,F10.8)
END
SUBROUTINE VLDTAZ(IIR)

```

```

*****
SUBROUTINE VLDTAZ(IIR)

```

```

PROPOSITO
INTRODUCE E IMPRIME LOS DATOS BINARIOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-
VAPOR QUE VAN A SER CORRELACIONADOS. ASIMISMO, LEE LOS DATOS
DE COMPOSICION VS ENTALPIA DE MEZCLADO EXPERIMENTALES SI SE
VA A HACER UNA COMPARACION DE ESTOS CON LOS CALCULADOS.

```

```

PARAMETROS

```

```

VARIABLES DE CONTROL

```

```

NM      = NUMERO DE PUNTOS EXPERIMENTALES
IPU     = CODIGO DE EJECUCION PARA LAS UNIDADES DE LA PRESION
        DE LOS DATOS BINARIOS DE ELV Y DE LAS VARIANZAS ES-
        TIMADAS PARA EL ERROR EN ESTA VARIABLE.
        1 = MM HG
        2 = BARS
        3 = ATM
ITU     = CODIGO DE EJECUCION PARA LAS UNIDADES DE LA TEMPE-
        RATURA DE LOS DATOS BINARIOS DE ELV Y LAS VARIANZAS
        ESTIMADAS PARA EL ERROR EN ESTA VARIABLE
        1 = CENTIGRADOS
        2 = KELVIN
        3 = FAHRENHEIT
ICU     = CODIGO DE EJECUCION PARA LAS UNIDADES DE LA COMPOSI-
        CION
        1 = FRACCION MOL
        2 = FRACCION EN PESO
IRF     = INDICADOR DEL NUMERO DE LINEAS A LEER PARA DOCUMEN-
        TAR LA FUENTE O REFERENCIA BIBLIOGRAFICA DE LOS DA-
        TOS EXPERIMENTALES DE ELV. COLUMNAS: 1 A 60.
        1 = UNA LINEA DE REFERENCIA
        2 = DOS LINEAS DE REFERENCIA
IST     = CODIGO DE EJECUCION PARA EL TIPO DE REGRESION
        1 = REGRESION SOBRE P-T-X-Y
        2 = REGRESION SOBRE P-T-X
        3 = REGRESION SOBRE P-Y
        4 = REGRESION SOBRE P

```

```

PARAMETROS DE LOS COMPONENTES PUROS

```

```

NAM     = NOMBRE DEL COMPONENTE
NCD     = NOMBRE CODIFICADO DEL COMPONENTE
FOR     = FORMULA MOLECULAR
MW      = PESO MOLECULAR

```

```

DATOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR
YM(I)  = PRESION MEDIDA O EXPERIMENTAL
XM(I,1) = TEMPERATURA MEDIDA
XM(I,2) = COMPOSICION MEDIDA DE LA FASE LIQUIDA
ZM(I)  = COMPOSICION MEDIDA DE LA FASE VAPOR
EVY(I) = VARIANZA DEL ERROR EN LA MEDICION DE LA PRESION
EVX(I,1) = VARIANZA DEL ERROR EN LA MEDICION DE LA TEMPERATURA
EVX(I,2) = VARIANZA DEL ERROR EN LA MEDICION DE LA COMPOSICION
        DE LA FASE LIQUIDA
EVZ(I) = VARIANZA DEL ERROR EN LA MEDICION DE LA COMPOSICION
        DE LA FASE VAPOR
SDY(I) = DESVIACION ESTANDAR EN LA MEDICION DE LA PRESION

```

SDX(I,1) - DESVIACION ESTANDAR EN LA MEDICION DE LA TEMP.  
 SDX(I,2) - DESVIACION ESTANDAR EN LA MEDICION DE LA COMPOSI-  
 CION DE LA FASE LIQUIDA  
 SDZ(I) - DESVIACION ESTANDAR EN LA MEDICION DE LA COMPOSI-  
 CION DE LA FASE VAPOR  
 F(I) - ESTIMADOS INICIALES DE LOS PARAMETROS  
 ZLMAX - LIMITE SUPERIOR PARA EL VALOR DEL FACTOR DE COMPRESI-  
 BILIDAD (ZETA) PARA LA FASE LIQUIDA  
 ZVMIN - LIMITE INFERIOR PARA EL VALOR DE ZETA DE LA FASE  
 VAPOR  
 PRES - PRESION A LA CUAL SE DESEA CALCULAR LAS PROPIEDADES  
 EN EXCESO DE LA MEZCLA BINARIA LIQUIDA  
 TEMP - TEMPERATURA A LA CUAL SE DESEA CALCULAR LAS PROPIE-  
 DADES EN EXCESO DE LA MEZCLA LIQUIDA  
 DELT - CAMBIO C DELTA DE TEMPERATURA PARA EL CALCULO DE LA  
 ENTALPIA EN EXCESO DE LA MEZCLA LIQUIDA POR DERIVA-  
 CION DE LA ENERGIA DE GIBBS EN EXCESO POR DIFEREN-  
 CIA CENTRAL (ESTO PARA LAS EC. DE EDO.)  
 IX - CONTROL PARA EL CALCULO DE LAS PROPIEDADES EN EXCE-  
 SO DE LA MEZCLA LIQUIDA  
 J - CALCULO CON INCREMENTOS DE 0.1 EN COMPOSICION  
 DEL LIQUIDO FMEX, DE 0. A 1. Y CON FMEX EXPERI-  
 MENTALES  
 1 - CALCULO CON FMEX EXPERIMENTALES SOLAMENTE  
 NDT - NUMERO DE DATOS EXPERIMENTALES FMEX VS HE  
 REFEX - REFERENCIA TEMPERATURA Y PRESION DE LOS DATOS EX-  
 PERIMENTALES FMEX VS HE  
 FMEX - FRACCION MCL EXMERIMENTAL DEL COMPONENTE 1  
 HE - ENTALPIA EN EXCESO EXPERIMENTAL, JOULES/MOL

PROGRAMADO POR T. F. ANDERSON, ENERO 1978.  
 MODIFICACIONES HECHAS POR: DR. ENRIQUE BAZUA RUEDA  
 FERNANDO GARCIA NEGRETE  
 FACULTAD DE QUIMICA, UNAM, 1983.

REAL MW  
 DIMENSION REF(15,2), NMD(2,2)  
 DIMENSION SDX(5,5), SDY(5,5), SDZ(5,5)  
 COMMON /DATA/ X(5,5), XM(5,5), EVX(5,5), DFX(5,5), DGX(5,5),  
 P(5), DFP(5,5), DGA(5,5), Y(5), VM(5), EVY(5),  
 ZM(5), Z(5), EVZ(5)  
 COMMON /PRM/ MW(2), T(2), PC(2), VC(2), FACEN(2), VSR(2), ZRA(2), RD(2),  
 DM(2), ETA(2)  
 COMMON /ALL/ NN, LL, KK, IPRT, IST  
 COMMON /SYSTEM/ NAM(2,5), NCD(2,2), FOR(2,2)  
 COMMON /INOT/ PA  
 COMMON /PT/ ZLMAX, ZVMIN, EZET1, EZET2  
 COMMON /DATEX1/ PRES, TEMP, DELT, IPU, ITU, IX, NDT  
 COMMON /DATEX2/ REFEX(15,2), FMEX(1,5), HE(5)  
 COMMON /EXCESO/ IPEX

LECTURA DE LA REFERENCIA Y DE LOS DATOS DE ELV BINARIOS.

FBA(5,1001) ((NMD(I,J), J=1,2), I=1,2), NN, IRF, ITU, ICU, IPU, IT  
 IF(IST.EQ.0) IST = 11

LECTURA DE LOS NOMBRES DE LOS COMPONENTES, NUMERO DE DATOS EXPERIMENTALES Y CODIGOS DE EJECUCION.

PRUEBA DE LA CORRESPONDENCIA ENTRE LOS DATOS DE LOS COMPONENTES Puros Y LOS DE ELV.

IF(NMD(1,1).EQ.NCD(1,1) AND NMD(2,1).EQ.NCD(2,1)) GO TO 20  
 WRITE(6,3041) ((NMD(I,J), J=1,2), (NCD(I,J), J=1,2), I=1,2)  
 IRR = 2

20 CONTINUE

LECTURA DE LA REFERENCIA DE LOS DATOS DE ELV.

IRF = IRF + 1  
 READ(5,1002) ((REF(I,J), I=1,15), J=1,IRF)

LECTURA DE LOS DATOS DE ELV

PA = 0.0  
 DO 30 I=1,NN  
 READ(5,1003) Y(I), XM(I,1), XM(I,2), ZM(I)  
 FA = PA + YM(I)  
 IF(ZM(I) .GT. 1.E-5) GO TO 25  
 ZM(I) = XM(I,2)

25 CONTINUE

30 CONTINUE

FA = PA/FLOAT(NN)

LECTURA DE LAS DESVIACIONES ESTANDAR DE LAS MEDICIONES DE ELV.  
 AD ES EL NUMERO DE DESVIACIONES ESTANDAR QUE DEBEN SER DUPLICADAS  
 (ND DEBE ESTAR ENTRE 1 Y NN). LA SUMA DE TODOS LOS ND'S  
 DEBE SER IGUAL A NN.

M1 = 1

M2 = 0

40 READ(5,1004) SDY(M1), SDX(M1,1), SDX(M1,2), SDZ(M1), ND

IF(ND .EQ. 0) ND = NN

M2 = M2 + ND

DO 50 I=M1,M2

SDX(I,1) = SDX(M1,1)

SDX(I,2) = SDX(M1,2)

SDY(I) = SDY(M1)

SDZ(I) = SDZ(M1)

50 CONTINUE

M1 = M1 + ND

IF(M2 .LT. NN) GO TO 40

CONVERSION DE LAS UNIDADES DE LOS DATOS A LAS INTERNAS

IF(ITU .EQ. 0) GO TO 100

IF(ITU .EQ. 1) GO TO 120

DO 90 I=1,NN

SDX(I,1) = SDX(I,1)/1.8

XM(I,1) = (XM(I,1) + 459.69)/1.8

90 GO TO 120

100 CONTINUE

DO 110 I=1,NN

XM(I,1) = XM(I,1) + 273.15

110 CONTINUE

IF(ICU .EQ. 0) GO TO 140

DO 130 I=1,NN

X1 = XM(I,2)/MW(1)

X2 = (1. - XM(I,2))/MW(2)

XM(I,2) = X1/(X1+X2)

Y1 = ZM(I)/MW(1)

Y2 = (1. - ZM(I))/MW(2)

ZM(I) = Y1/(Y1+Y2)

130 CONTINUE

140 CONTINUE

IF(IPU .EQ. 0) GO TO 180

IF(IPU .EQ. 1) GO TO 200

IF(IPU .EQ. 2) GO TO 160

DO 150 I=1,NN

YM(I) = YM(I)/14.508

150 FA = PA/14.508

SDY(I) = SDY(I)/14.508

```

160 GO TO 200
CONTINUE
DO 170 I=1, NN
PA = PA / 1000
YM(I) = YM(I) / 1000
SDY(I) = SDY(I) / 1000
170 GO TO 200
180 CONTINUE
DO 190 I=1, NN
PA = PA / 750
YM(I) = YM(I) / 750
SDY(I) = SDY(I) / 750
190 CONTINUE
200

```

IMPRESION Y DOCUMENTACION DE LOS DATOS DE ELV INTRODUCIDOS

```

WRITE(6, 2001) (NCD(1, J), J=1, 2), (NCD(2, J), J=1, 2)
WRITE(6, 2002) ((REF(I, J)), I=1, 15), J=1, IRF)
IF(PA .LE. 5) WRITE(6, 2003)
IF(PA .GT. 5) WRITE(6, 2004)
DO 210 I=1, NN
TEMP = XM(I, 1) - 273.15
PRES = YM(I, 1)
IF(PA .LE. 5) PRES = PRES * 750
M2 = 1 - XM(I, 2)
V2 = 1 - XM(I, 2)
WRITE(6, 2004) I, PRES, TEMP, XM(I, 2), X2, ZM(I), Y2
210 CONTINUE
WRITE(6, 2005)
DO 215 I=1, NN
SDP = SDY(I)
IF(PA .LE. 5) SDP = SDP * 750
WRITE(6, 2006) I, SDP, SDX(I, 1), SDX(I, 2), SDZ(I)
215

```

CALCULO DE LAS VARIANZAS DE ERROR

```

DO 220 I=1, NN
EVX(I, 1) = SDX(I, 1)**2
EVX(I, 2) = SDX(I, 2)**2
EVY(I) = SDY(I)**2
EVZ(I) = SDZ(I)**2
220 CONTINUE

```

LECTURA E IMPRESION DE LOS ESTIMADOS INICIALES DE LOS PARAMETROS DE INTERACCION BINARIA, ADEMAS DE LOS LIMITES PARA LA YETA DE LA FASE LIQUIDA Y VAPOR.

```

READ(5, 1003) (P(L), L=1, LL)
WRITE(6, 2007) (L, P(L), L=1, LL)
READ(5, 1004) ZLMAX, ZVMIN
WRITE(6, 2009) ZLMAX, ZVMIN
IF(CIPEX.EQ.0) RETURN

```

LECTURA DE LOS DATOS DE ENTALPIA EN EXCESO VS COMPOSICION.

```

READ(5, 1005) PRES, TEMP, DELT
READ(5, 1006) IPI, ITI, IX, NDT
READ(5, 1002) ((REFEX(I, J)), I=1, 15), J=1, 2)
DO 230 I=1, NDT
READ(5, 7) FHEX(I, 1), HE(I)
RETURN
FCF = 1
FORMAT(2A3, 4X, 2A3, 4X, 12, 16X, 5(I1, 1X))
FORMAT(15A4)
FORMAT(8F10.2)
FORMAT(4F11.2, 12)
FORMAT(1H0, 7, 1X, 1H1, 2X, 2A3, 3X, 1H2, 2X, 2A3)
1001
1002
1003
1004
2001
11H1, 2X, 2A3, 3X, 1H2, 2X, 2A3

```

DATOS BINARIOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR, 5X,

```

2002 FORMAT(1HO,4X,3HREF,3X,15A4,11X,15A4)
2003 FORMAT(1HO,2HX,4X,6HP,(MM),4X,5HT(C),5X,2HX1,7X,2HX2,7X,
1 2HY1,2HY2,/)
2004 FORMAT(1X,12,3X,DES,7,2,3X,F6-2,4(3X,F6-4))
2005 FORMAT(//,1X,12,3X,DES,7,2,3X,F6-2,4(3X,F6-4))
2006 FORMAT(1X,12,3X,PARA,7,2,3X,F6-2,4(3X,F6-4))
2007 FORMAT(//,1X,12,3X,PARA,7,2,3X,F6-2,4(3X,F6-4))
2008 FORMAT(1HO,2HX,4X,6HP,(BAR),4X,5HT(C),5X,2HX1,7X,2HX2,7X,
1 2HY1,2HY2,/)
2009 FORMAT(//,1X,4ZLMAX=,F6-4,2X,ZVMIN=,F6-4,/)
3001 FORMAT(//,1X,NO CORRESPONDEN LOS NOMBRES DE LOS COMPUESTOS PUROS
1A LOS DE LOS DATOS DE ELV,/,1X,4(2X,2A3)/)
END
SUBROUTINE OUTDAT(IRR)

```

SUBROUTINE OUTDAT(IRR)

PROPOSITO

IMPRIME LOS RESULTADOS DE LA REGRESION: PARAMETROS OPTIMOS, MATRIZ DE VARIANZA-COVARIANZA, MATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELACION Y LA VARIANZA GLOBA DEL AJUSTE. ADEMAS SE IMPRIMEN LOS DATOS EXPERIMENTALES, LOS ESTIMADOS DE SUS VALORES VERDADEROS (CALCULADOS) Y LAS DIFERENCIAS (EXP.-CALC.) PARA TODOS LOS NN DATOS. POR ULTIMO PROPORCIONA LAS DESVIACIONES PARA CADA UNA DE LAS MEDICIONES.

PROGRAMADO POR T. F. ANDERSON, ENERO 1978.  
 MODIFICACIONES HECHAS POR: DR. ENRIQUE BAZUA RUEDA  
 FERNANDO GARCIA NEGRETE  
 FACULTAD DE QUIMICA, UNAM. 1983.

```

COMMON /ALL/ NN, LL, KK, IFR, IST
COMMON /STAT/ COV(5,5), RHO(5,5), SIGMA(5), SSON, ESTSIG, IT
COMMON /DATA/ X(50,5), Y(50,5), EVX(50,5), DFX(50,5), DGX(50,5),
1 P(5), DFP(50,5), DGP(50,5), Y(50), VM(50), EVY(50),
2 ZM(50), Z(50), EVZ(50)
COMMON /INOT/ PA
COMMON /ZLMZVM/ ZLM(50), ZVM(50)

```

IMPRESION DE LOS RESULTADOS ESTADISTICOS.

```

IF(IRR.GT.0) GO TO 40
WRITE(6,2001)
WRITE(6,2002) IT
WRITE(6,2003) SSON, ESTSIG
SSONP = SQRT(SSON/FLUAT(NN))
WRITE(6,2004) SSONP
WRITE(6,2005) (L,P(L),SIGMA(L),L=1,LL)
DO 20 I=1,LL
WRITE(6,2006) (COV(I,J),J=1,LL)
WRITE(6,2007)
CC 30 I=1,LL
WRITE(6,2008) (RHO(I,J),J=1,LL)

```

CONVERSION A LAS UNIDADES DE SALIDA E IMPRESION DEL CONJUNTO DE RESULTADOS

```

40 CONTINUE
WRITE(6,2009)
PS = 0.0
TS = 0.0
X1S = 0.0
X1S = 0.0

```

```

DO 70 Y=1, NN
PC = YN(I)
JF(PA, GT, 5, 5) GO TO 45
JFN = PN*3.5
FC = PC*7.5
45 CONTINUE
FFD = PMS - PC
FFS = PS + PD**2
TM = XM(I, 1) - 273.15
TC = XM(I, 1) - 273.15
TD = TMS + TD**2
X1M = XM(I, 2)
X1C = X(I, 2)
X1D = X1M - X1C
Y1M = ZM(I)
Y1C = Z(I)
Y1D = Y1M - Y1C
ZLIQ = ZLM(I)
ZVAP = ZVM(I)
WRITE(6, 2000) I, PM, PC, PD, TM, TC, TD, X1M, X1C, X1D, Y1M, Y1C, Y1D, ZLIQ, ZVAP
50 CONTINUE

```

CALCULO DE LAS RAICES DE LAS DESVIACIONES CUADRATICAS MEDIAS.

```

TPT = FLOAT(NN)
FS = SQRT(PS/TPT)
TS = SQRT(TS/TPT)
X1S = SQRT(X1S/TPT)
Y1S = SQRT(Y1C/TPT)
WRITE(6, 2001)
WRITE(6, 2001) PS, TS, X1S, Y1S
RETURN

```

```

2001 FORMAT(1H, /, 15X, '***** RESUMEN DE LA REGRESION *****')
2002 FORMAT(1H, /, 15X, 'ITERACIONES REQUERIDAS:')
2003 FORMAT(1H, /, 15X, 'LA SUMA DE CUADRADOS DE LOS RESIDUOS PONDERADOS ES',
1G15.5)
2004 FORMAT(1H, /, 15X, 'LA VARIANZA ESTIMADA PARA EL AJUSTE ES', G15.5)
2005 FORMAT(1H, /, 15X, 'LOS PARAMETROS Y LOS ESTIMADOS DE SUS DESVIACIONES E
1STANDARD SON: /, 1HP I1, 2H =, F12.5, 4H +/-, F12.5)
2006 FORMAT(1H, /, 15X, 'MATRIZ DE COVARIANZA')
2007 FORMAT(1H, /, 15X, 'MATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELACION')
2008 FORMAT(1H, /, 15X, 'VALORES MEDIDOS, CALCULADOS Y DESVIACIONES (ME
1D - CALC.) /, 1X, 2HNO, 3HX, 2HPM, 7X, 2HPC, 7X, 2HPD, 7X, 2HTM, 6X, 2HTC
3HZLIQ, 4X, 3HZVAP, 7)
2009 FORMAT(1H, /, 1X, 3(2X, F7.2), 1X, 2(2X, F6.2), 2X, F5.2, 1X, 3(2X, F6.4),
1X, 3(2X, F6.4))
2010 FORMAT(25X, 'RAICES DE LAS DESVIACIONES CUADRATICAS MEDIAS', /)
2011 FORMAT(1H, /, 1X, F5.2, 19X, F6.4, 19X, F6.4)
2012 FORMAT(1H, /, 1X, 'LA RAIZ DE (SUMA DE CUADRADOS DE LOS RESIDUOS PONDER
1ADCS)/(NO. DE PUNTOS) ES', G15.5)
END
SUBROUTINE REGRES (IRR)

```

SUBROUTINE REGRES(2RF)

PROPÓSITO  
 DETERMINA LOS PARAMETROS DE LOS MODELOS NO LINEALES, HACIEN-  
 DO QUE TODAS LAS VARIABLES MEDIDAS O EXPERIMENTALES ESTÉN  
 SUJETAS A ERROR Y RELACIONADAS POR UNA O DOS RESTRICCIONES

PARAMETROS

VARIABLES DE CONTROL EXPERIMENTALES

NN - NUMERO DE DATOS EXPERIMENTALES  
 LL - NUMERO DE PARAMETROS  
 KK - NUMERO DE VARIABLES INDEPENDIENTES  
 YPRY - CONTROL DE IMPRESION  
 7 - MINIMA INFORMACION  
 6 - MAXIMA INFORMACION  
 IST - CODIGO DE EJECUCION PARA EL TIPO DE REGRESION  
 0 - DOS RESTRICCIONES, MINIMIZANDO EL ERROR EN TODAS LAS VARIABLES  
 1 - UNA RESTRICCION, MINIMIZANDO EL ERROR EN TODAS LAS VARIABLES  
 2 - DOS RESTRICCIONES, MINIMIZANDO EL ERROR SOLAMENTE EN LAS VARIABLES DEPENDIENTES  
 3 - UNA RESTRICCION, MINIMIZANDO EL ERROR EN UNA SOLA VARIABLE DEPENDIENTE  
 LMV - CONTROL DE RESTRICCION SOBRE LAS VARIABLES  
 1 - RESTRINGIDAS A VALORES POSITIVOS  
 2 - SIN RESTRICCIONES  
 LMP - CONTROL DE RESTRICCION SOBRE LOS PARAMETROS  
 1 - CAMBIO MAXIMO ABSOLUTO LIMITADO POR EL VALOR DE PRCG  
 2 - SIN RESTRICCIONES  
 PRCG - VALOR MAXIMO ABSOLUTO PARA EL CAMBIO DE LOS PARAMETROS CUANDO LMP ES IGUAL A 1  
 ALST - CONTROL DE CONVERGENCIA, USUALMENTE = 1.0  
 SSTL - TOLERANCIA DE CONVERGENCIA  
 ITMX - LIMITE DE ITERACIONES  
 BETA - CONTROL DE CONVERGENCIA, USUALMENTE = 0.25  
 RP - CONTROL DE CONVERGENCIA, USUALMENTE = 1.5

VARIABLES A SER ALIMENTADAS A LA SUBROUTINA

XM - ARREGLO DE LAS VARIABLES INDEPENDIENTES MEDIDAS  
 EVX - ARREGLO DE LAS VARIANZAS DE ERROR DE LAS VARIABLES INDEPENDIENTES  
 YM - VECTOR DE LA PRIMERA DE LAS VARIABLES DEPENDIENTES  
 EVY - VECTOR DE LAS VARIANZAS DE ERROR DE LA PRIMERA DE LAS VARIABLES DEPENDIENTES  
 ZM - VECTOR DE LA SEGUNDA DE LAS VARIABLES DEPENDIENTES  
 EVZ - VECTOR DE LAS VARIANZAS DE ERROR DE LA SEGUNDA DE LAS VARIABLES DEPENDIENTES  
 DFX - ARREGLO DE LAS DERIVADAS DE LA PRIMERA FUNCION DE RESTRICCION DE LAS VARIABLES INDEPENDIENTES  
 DFP - ARREGLO DE LAS DERIVADAS DE LA PRIMERA FUNCION DE RESTRICCION DE LOS PARAMETROS  
 DGX - ARREGLO DE LAS DERIVADAS DE LA SEGUNDA FUNCION DE RESTRICCION DE LAS VARIABLES INDEPENDIENTES  
 DGP - ARREGLO DE LAS DERIVADAS DE LA SEGUNDA FUNCION DE RESTRICCION DE LOS PARAMETROS  
 P - VECTOR DE LOS ESTIMADOS INICIALES DE LOS PARAMETROS

VARIABLES CALCULADAS

X - ARREGLO DE LOS VALORES VERDADEROS O CALCULADOS DE LAS VARIABLES INDEPENDIENTES  
 Y - VECTOR DE LOS VALORES VERDADEROS DE LA PRIMERA VARIABLE DEPENDIENTE  
 Z - VECTOR DE LOS VALORES VERDADEROS DE LA SEGUNDA VARIABLE DEPENDIENTE  
 P - VECTOR DE LOS PARAMETROS FINALES ESTIMADOS

SUBROUTINAS USADAS  
 SYMINV, SUMSQ, FUNC, FUNDR

METODO  
 LA ESTIMACION DE LOS PARAMETROS ESTA BASADA SOBRE EL PRINCIPIO DE MAXIMA PROBABILIDAD O VEROSIMILITUD DE TAL MANERA QUE SE TOMA EN CUENTA EL ERROR EN TODAS LAS VARIABLES MEDIDAS

NOTA  
SE EMPLEA LA TECNICA DE CONVERGENCIA DESCRITA POR LAW Y  
BAILEY

REFERENCIAS  
ABRAMS, D. S. PH.D. THESIS, UNIV. OF CALIF., BERKELEY (1974).  
BRITT, H. T. AND R. A. LUECKE, TECHNOMETRICS, 15, 233 (1973).  
ERYSON, A. E. AND Y. B. HO, \*APPLIED OPTIMAL CONTROL OPTIMIZATION,  
ESTIMATION AND CONTROL\*, BLAISDELL PUBL., WALTHAM, MASS.,  
1969.  
CLIFFORD, A. A., \*MULTIVARIATE ERROR ANALYSIS\*, HALSTED PRESS,  
N. Y., 1973.  
DEMMING, W. E., \*STATISTICAL ADJUSTMENT OF DATA\*, WILEY, N. Y.,  
(1943).  
DRAPPER, N. R. AND SMITH, \*APPLIED REGRESSION ANALYSIS\*, WILEY,  
N. Y., 1966.  
FABRIES, J. AND H. RENON, AICHE J., 21, 735 (1975).  
LAW, V. J. AND R. V. BAILEY, CHEM. ENG. SCI., 18, 189 (1963).

PROGRAMADO POR T. F. ANDERSON, DICIEMBRE 1975.

\*\*\*\*\*  
1 DIMENSION DX(5, 5), DZ(5), DYO(5), DELX(5, 5), DELP(5), C(5), U(5),  
2 CC(3, 5), D(5, 5), S(5, 5), DUM(5, 5, 5), Q(5, 5), T(5, 5),  
2 FP(5, 1), FX(5), GP(5), GR(5),  
COMMON /STAT/ COV(5, 5), RHO(5, 5), SIGMA(5), SSQN, ESTSIG, IT  
COMMON /RGRS/ SSTL, BEFA, ITM, RP, LMV, LMP, ALST, PRCG  
COMMON /DATA/ X(5, 5), XH(5, 5), EX(5, 5), DFX(5, 5), DGX(5, 5),  
1 P(5), DFP(5, 5), DGP(5, 5), Y(5), YM(5), EVY(5),  
2 ZM(5), Z(5), EVZ(5)  
COMMON /ALL/ NN, LL, KK, IPRT, IST

INICIALIZACION DE PARAMETROS INTERNOS

IT = 0  
ILP = 0

LOS ESTIMADOS INICIALES DEL VALOR VERDADERO (CALCULADO) DE LAS  
VARIABLES SE FIJAN IGUALES A LOS VALORES MEDIDOS (EXPERIMENTALES)

DO 5 I=1, NN  
Y(I) = YM(I)  
Z(I) = ZM(I)  
DO 3 J=1, KK  
DELX(I, J) = 0  
DFX(I, J) = X(I, J)  
DGX(I, J) = XH(I, J)  
X(I, J) = XH(I, J)  
3 CONTINUE  
DO 4 L=1, LL  
DFP(I, L) = 0  
DGP(I, L) = 0  
4 CONTINUE  
5 CONTINUE

INICIO DE LAS ITERACIONES PARA LA SOLUCION DE LA REGRESION.

10 CONTINUE  
AL = ALST

LLAMADO A SUMSQ PARA OBTENER NUEVOS VALORES DE LAS VARIABLES  
DEPENDIENTES, DERIVADAS Y SSQ (SUMA DE CUADRADOS).

CALL FUNC(IHR)  
IF (IHR.GT.(0)) GO TO 570  
CALL FUNDR(IHR)

```

IF(IERR.GT.0)GO TO 579
CALL SUMSQ(SSQ)
IF(IPRT.LT.1)GO TO 15
2001 WRITE(6,1H)IT,SSQ,(P(I),I=1,LL)
FORMAT(1H)ITERACION =',Y2,5X,'SUMA DE CUADRADOS =',G15.6,/,/,
EX,LCS PARAMETROS SON:',/,1X,G15.5)
IF(IPRT.LT.4)GO TO 15
2008 WRITE(6,1H)IT,SSQ
FORMAT(1H)LOS ESTIMADOS DE LOS VALORES VERDADEROS DE LAS VARIA
2009 DO 11 I=1,NN
WRITE(6,1H)I,(X(I,J),J=1,KK),Y(I),Z(I)
FORMAT(1H)2X,7G11.4)
IF(IPRT.LT.7)GO TO 15
2010 WRITE(6,1H)IT,SSQ
FORMAT(1H)DERIVADAS CON RESPECTO A LAS VARIABLES'//)
DO 12 I=1,NN
WRITE(6,1H)I,(DFX(I,K),K=1,KK)
2011 WRITE(6,1H)I,(DGX(I,K),K=1,KK)
2012 FORMAT(1H)2X,5X,5G15.5)
WRITE(6,1H)IT,SSQ
2013 FORMAT(1H)DERIVADAS CON RESPECTO A LOS PARAMETROS'//)
DO 13 I=1,NN
WRITE(6,1H)I,(DFP(I,L),L=1,LL)
14 WRITE(6,1H)I,(DGP(I,L),L=1,LL)
15 CONTINUE
IT=IT+1

CALCULO DE LAS DESVIACIONES DE LAS VARIABLES.

DO 17 I=1,NN
DYO(I)=Y(I)-YM(I)
DZO(I)=Z(I)-ZM(I)
IF(IST.GE.2)GO TO 17
DO 16 J=1,KK
16 DXC(I,J)=X(I,J)-XM(I,J)
17 CONTINUE

CALCULO DE LA MATRIZ INVERSA D

IF(IST.GE.2)GO TO 31
DO 25 I=1,NN
DO 18 J=1,KK
DO 18 K=1,KK
T(J,K)=DFX(I,K)+DFX(I,J)/EVY(I)+DGX(I,K)+DGX(I,J)/EVZ(I)
IF(J.EQ.K)T(J,K)=T(J,K)+1./EVX(I,J)
19 CONTINUE
CALL SYM INV(T,KK,IERR)
IF(IERR.GT.0)GO TO 320
DO 22 J=1,KK
DO 22 K=1,KK
22 F(I,J,K)=f(J,K)
25 CONTINUE

CALCULO DEL VECTOR Q

DO 30 I=1,NN
DO 28 K=1,KK
Q(I,K)=DXC(I,K)/EVX(I,K)+DFX(I,K)+DYO(I)/EVY(I)+DGX(I,K)+DZO(I)/EV
29 Z(I)

CALCULO DEL VECTOR S

DO 28 L=1,LL
S(I,K,L)=DFX(I,K)+DFP(I,L)/EVY(I)+DGX(I,K)+DGP(I,L)/EVZ(I)
28 CONTINUE
30 CONTINUE

```

31 CONTINUE

CALCULO DEL VECTOR U

DO 35 L=1,LL

U(L)=0.0

DO 35 I=1,NN

35 U(L)=U(L)+DFP(I,L)\*DYU(I)/EVY(I)+DGP(I,L)\*DZO(I)/EVZ(I)

CALCULO DE LA MATRIZ T

DO 40 II=1,LL

DO 40 JJ=1,LL

T(II,JJ)=0.0

DO 40 I=1,NN

38 T(II,JJ)=T(II,JJ)+DFP(I,II)\*DFP(I,JJ)/EVY(I)+DGP(I,II)\*DGP(I,JJ)/EVZ(I)

40 CONTINUE

IF(IST.GE.2)GO TO 52

CALCULO DE LA MATRIZ DUMMY

DO 50 I=1,NN

DO 50 II=1,LL

DO 50 JJ=1,LL

DUM(II,II,JJ)=0.0

DO 50 K=1,NN

44 DUM(II,II,JJ)=DUM(II,II,JJ)+S(I,K,II)\*D(I,K,JJ)

46 CONTINUE

50 CONTINUE

52 CONTINUE

CALCULO DE LA MATRIZ CC

DO 55 II=1,LL

DO 55 JJ=1,LL

IF(IST.LE.1)GO TO 53

CC(II,JJ)=T(II,JJ)

53 CC(II,JJ)=0.0

DO 55 I=1,NN

54 CC(II,JJ)=CC(II,JJ)+DUM(I,II,K)\*S(I,K,JJ)

55 CC(II,JJ)=T(II,JJ)-CC(II,JJ)

55 CONTINUE

CALCULO DEL VECTOR C

DO 60 L=1,LL

IF(IST.LE.1)GO TO 57

C(L)=-U(L)

57 C(L)=0.0

DO 58 I=1,NN

DO 58 K=1,NN

58 C(L)=C(L)+DUM(I,L,K)\*Q(I,K)

60 C(L)=C(L)-U(L)

60 CONTINUE

CALCULO DE LA MATRIZ INVERSA DE CC

CALL SYMINV(CC,LL,IRR)

IF(IRR.GT.0)GO TO 510

CALCULO DE DELP

DO 65 II=1,LL

DELP(II)=0.0

```

65 DO 65 JJ=1,LL
   DELP(ZI)=DELP(ZI)+CC(II,JJ)*C(JJ)
   CALCULO DE FP Y GP
   DO 70 I=1,NN
     FP(I)=F(I)
     GP(I)=G(I)
     DO 68 L=1,LL
       FF(I)=FP(I)+DFP(I,L)*DELP(L)
       GP(I)=GP(I)+DGP(I,L)*DELP(L)
68 CONTINUE
70 CONTINUE

   CALCULO DEL VECTOR W PRIMA
   IF(IST.GE.2)GO TO 86
   DO 75 Y=1,NN
     DO 73 K=1,KK
       DO 73 L=1,LL
         Q(I,K)=Q(I,K)+S(I,K,L)*DELP(L)
73 CONTINUE
75 CONTINUE

   CALCULO DE DELX
   DO 80 I=1,NN
     DO 78 K=1,KK
       DELX(I,K)=7(I,K)
       DO 78 J=1,KK
         DELX(I,K)=DELX(I,K)-D(I,K,J)*Q(I,J)
78 CONTINUE
80 CONTINUE

   CALCULO DE FX Y GX
   DO 85 I=1,NN
     FX(I)=F(I)
     GX(I)=G(I)
     DO 83 K=1,KK
       FX(I)=FX(I)+DFX(I,K)*DELX(I,K)
       GX(I)=GX(I)+DGX(I,K)*DELX(I,K)
83 CONTINUE
85 CONTINUE

   CALCULO DEL CAMBIO EN LA SUMA DE CUADRADOS LINEARIZADA (DSL).
   DSL=C.0
   DO 95 I=1,NN
     IF(IST.LE.1)GO TO 87
     DSL=DSL+DYO(I)*FP(I)/EVY(I)+DZO(I)*GP(I)/EVZ(I)
     GO TO 95
89 DO 90 J=1,KK
90 DSL=DSL+DXO(I,J)*DELX(I,J)/EVX(I,J)
   DSL=DSL+DYO(I)*(FX(I)+FP(I))/EVY(I)+
   DZO(I)*(GX(I)+GP(I))/EVZ(I)
95 CONTINUE
WRITE(6,2003)DSL
2003 FORMAT(1H,1X,'DELTA LINEARIZADA DE LA SUMA DE CUADRADOS=',G15.5)
WRITE(6,2004) (DELP(L),L=1,LL)
2004 FORMAT(1H,1X,25HCAMBIOS EN LOS PARAMETROS/(5X,G15.5))
IF(IPRI.LT.5)GO TO 97
WRITE(6,2005)
2005 FORMAT(1H,1X,'CAMBIOS EN LAS VARIABLES INDEPENDIENTES'//)
DO 96 I=1,NN
96 WRITE(6,2006) (DELX(I,J),J=1,KK)
2006 FORMAT(5X,5G15.5)
97 CONTINUE

SI DSL ES POSITIVO, CAMBIO DE DIRECCION DEL INCREMENTO PARA
ASEGURAR CONVERGENCIA LOCAL.

```

```

C
IF(DSL.LT.0.)GO TO 110
DSL = -DSL
IF(IST.GE.2)GO TO 112
DO 100 I=1,NN
DO 101 J=1,KK
100 DELX(I,J) = DELX(I,J)
101 DO 102 L=1,LL
102 DELP(L) = -DELP(L)
C
SI LOS PARAMETROS O LAS VARIABLES ESTAN LIMITADAS, COMPROBAR
QUE LOS LIMITES NO HAN SIDO EXCEDIDOS.
C
110 IF(IST.GE.2)GO TO 113
111 IF(LMV.EG.2)GO TO 113
IF(AL.LT.1.E-5)GO TO 540
DO 111 I=1,NN
DO 112 J=1,KK
IF(X(I,J)+AL*DELX(I,J).GE.1.)GO TO 112
AL=AL/RP
GO TO 111
CONTINUE
112 IF(LMP.EG.2)GO TO 115
113 IF(AL.LT.1.E-5)GO TO 560
114 DO 114 L=1,LL
IF(PCG-ABS(DELP(L)*AL).GT.0.)GO TO 114
AL=AL/RP
GO TO 111
CONTINUE
C
CALCULO DE LOS NUEVOS PARAMETROS Y LOS VALORES VERDADEROS DE
LAS VARIABLES.
C
115 CONTINUE
DO 116 I=1,NN
DO 116 J=1,KK
116 X(I,J)=X(I,J)+DELX(I,J)*AL
117 DO 117 L=1,LL
118 F(L)=P(L)+DELP(L)*AL
C
APLICACION DE LA TECNICA DE LIMITE DE PASO PARA PREVENIR OSCILA-
CIONES Y CONVERGENCIA LENTA.
C
119 ILP = 0
CONTINUE
120 ILP=ILP+1
IF(AL.LT.1.E-5)GO TO 530
CALL FUNC (IRR)
IF(IRR.GT.0)GO TO 123
CALL SUMSQ (SSQN)
GO TO 124
121 SSQN=1.E+20
IRR=0
122 CONTINUE
IF(IPRT.LT.2)GO TO 125
IF(ILP.EG.1)WRITE(6,2197)
2017 FORMAT(1H0,8X,2HAL,11X,4+SSQN//)
WRITE(6,2012)AL,SSQN
2002 FORMAT(1X,2G15.57)
123 CONTINUE
CS=SSQN-SSQ
IF(ILP.GT.1)GO TO 126
IF(ABS(DS)/SSQN.LT.SSTL)GO TO 240
CONTINUE
124 IF(DS.GT.0.)GO TO 140
IF((DS-BETA*(2.*AL-AL*AL)*DSL).LT.0.)GO TO 180
140 AL=AL/RP
IF(IST.GE.2)GO TO 140

```

```

DO 145 I=1,NN
DO 145 J=1,KK
145 X(I,J)=X(I,J)-DELX(I,J)*(RP-1.)*AL
148 DO 150 L=1,LL
150 F(L)=P(L)-DELFP(L)*(RP-1.)*AL
GC TO 130

CCCC
PREGUNTA SI SE HA CUMPLIDO YA CON LA TOLERANCIA DE CONVERGENCIA
SI NO SE HA CUMPLIDO SE RETORNA A 100.

180 DIFF=(SSQ-SSQN)/SSQN
IF(ABS(DIFF).LT.SSTL)GO TO 200
IF(IT.LT.ITMX)GO TO 100
GC TO 500

CCCC
CALCULO DE LA VARIANZA ESTIMADA PARA EL AJUSTE.

200 CONTINUE
ESTSIG=SSQN/LOAT(NN-LL)

CCCC
CALCULO DE LAS MATRICES DE VARIANZA-COVARIANZA Y DE COEFICIENTES
DE CORRELACION

DO 210 I=1,LL
DO 210 J=1,LL
210 COV(I,J)=ESTSIG*CC(I,J)
DO 215 L=1,LL
215 SIGMA(L)=SQRT(COV(L,L))
DO 220 I=1,LL
DO 220 J=1,LL
220 RHO(I,J)=COV(I,J)/(SIGMA(I)*SIGMA(J))
RETURN

500 IRR=1
WRITE(6,1001)IT
1001 FORMAT(1H0,1X,'ITERACIONES MAXIMAS EXCEDIDAS IT=',I2)
RETURN

510 WRITE(6,1002)
1002 FORMAT(1H0,1X,'MATRIZ DE PARAMETROS MAL CONDICIONADA.',/1,1X,
1'SU MATRIZ INVERSA NO PUEDE SER CALCULADA.'/)
RETURN

520 WRITE(6,1003)
1003 FORMAT(1H0,1X,'MATRIZ DE VARIABLES MAL CONDICIONADA.',/1,1X,
1'SU MATRIZ INVERSA NO PLEDE SER CALCULADA.'/)
RETURN

530 IRR = 4
WRITE(6,1004)IT,AL
1004 FORMAT(7,1X,'LA FUNCION LINEALIZADA NO ES LO SUFICIENTEMENTE APROX
1IMADA A LA FUNCION VERDADERA',5X,3HIT=,I2,5X,3HAL=,G15.5)
RETURN

540 IRR = 5
WRITE(6,1005)IT,AL
1005 FORMAT(1H0,1X,'DELX MUY GRANDE',5X,3HIT=,I2,5X,3HAL=,G15.5)
RETURN

560 IRR=6
WRITE(6,1006)IT,AL
1006 FORMAT(1H0,1X,'DELP MUY GRANDE',5X,3HAT=,I2,5X,3HAL=,G15.5)
RETURN

570 WRITE(6,1007)IRR
1007 FORMAT(1H0,1X,'ERROR EN LA EVALUACION DE LA FUNCION. IRR=',I2)
RETURN
END
SUBROUTINE SYMINV(A,N,IRR)

```

```

CCCC
SUBROUTINE SYMINV(A,N,IRR)

```

PROPOSITO  
INVIERTE MATRICES SIMETRICAS

PARAMETROS

N - TAMANO DE LA MATRIZ  
A - CONTIENE INICIALMENTE A LA MATRIZ QUE VA A SER INVER-  
TIDA, LA CUAL SE PIERDE PARA CONTENER FINALMENTE A  
LA INVERSA.  
IRR - PARAMETRO O BANDERA PARA INDICAR ERROR CUANDO LA  
INVERSA NO PUEDE SER CALCULADA.

REFERENCIA  
RUTISHAUSER H., ALGORITHM 150 SYMETRIC MATRIX INVERSION,  
COMM. A.C.M., 6, 67(1963).

PROGRAMADO POR D.S. ABRAMS, DIC DE 1974.

```

*****
DIMENSION A(5,5), P(5), Q(5), R(5)
INTEGER R
IRR = 0
DO 10 I=1, N
  R(I) = 1
DO 15 J=1, N
  BIG = 0
DO 40 J=1, N
  TEST=ABS(A(J, J))
  IF (TEST-BIG) 40, 40, 20
20 IF (R(J)) 160, 40, 50
30 EIG=TEST
  K=J
  CONTINUE
  IF (EIG.LT.1.E+10) GO TO 160
  R(K)=1./A(K, K)
  Q(K)=1.
  A(K, K)=0.
  KP1=K+1
  KM1=K-1
  IF (KM1) 160, 80, 50
50 DO 70 J=1, KM1
  F(J)=A(J, K)
  G(J)=A(J, K)+Q(K)
  IF (R(J)) 160, 70, 60
60 Q(J)=-Q(J)
70 A(J, K)=0
80 IF (K=N) 90, 130, 160
90 DO 120 J=KP1, N
  F(J)=A(K, J)
  IF (R(J)) 160, 100, 110
100 F(J)=-F(J)
110 Q(J)=-A(K, J)*Q(K)
120 A(K, J)=0
130 DO 140 J=1, N
  DO 140 K=J, N
  A(J, K)=A(J, K)+P(J)*Q(K)
140 A(K, J)=A(J, K)
150 CONTINUE
  RETURN
160 IRR = 1
  RETURN
END
SUBROUTINE SUMGR(SSQ)

```

\*\*\*\*\*  
SUBROUTINE SUMGR(SSQ)

\*\*\*\*\*

PROPOSITO  
CALCULA LA SUMA DE CUADRADOS DE LAS DESVIACIONES DE TODAS LAS  
VARIABLES MEDIDAS CON RESPECTO A SUS VALORES VERDADEROS PARA  
LA SUBROUTINA REGRES

PARAMETROS

- SSQ - SUMA DE LOS CUADRADOS DE LOS RESIDUOS
- IRR - BANDERA DE ERROR SI HAY PROBLEMAS EN FUNC
- IST - CODIGO DE EJECUCION PARA EL TIPO DE REGRESION
  - 0 - DOS RESTRICCIONES, MINIMIZANDO EL ERROR EN TODAS LAS VARIABLES.
  - 1 - UNA RESTRICCION, MINIMIZANDO EL ERROR EN TODAS LAS VARIABLES.
  - 2 - DOS RESTRICCIONES, MINIMIZANDO EL ERROR EN LAS VARIABLES DEPENDIENTES SOLAMENTE
  - 3 - UNA RESTRICCION, MINIMIZANDO EL ERROR EN UNA SOLA VARIABLE DEPENDIENTE

PROGRAMADO POR T.F. ANDERSON, NOVIEMBRE DE 1975

```
*****
COMMON/ALL/ NN, LL, KK, IPRT, IST
COMMON/ DATA/ X(50,5), XM(50,5), EVX(50,5), DFX(50,5), DGX(50,5),
1 F(5), DFP(50,5), DGP(50,5), Y(50), YM(50), EVY(50),
2 Z(50), ZM(50), EVZ(50)
DO 10 I=1, NN
  IF (IST.GT.1) GO TO 3
  DO 5 J=1, KK
    SSSQ=SSSQ+(X(I,J)-XM(I,J))*2/EVX(I,J)
    SSSQ=SSSQ+(Y(I)-YM(I))*2/EVY(I)
    IF (IST.EQ.1 OR 2) GO TO 10
    SSSQ=SSSQ+(Z(I)-ZM(I))*2/EVZ(I)
  CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE FUNC(IRR)
```

SUBROUTINE FUNC(IRR)

PROPOSITO  
SUBROUTINA INTERMEDIA PARA EL CALCULO DE TODAS LAS FUNCIONES  
DE RESTRICCION PARA LOS NN PUNTOS EXPERIMENTALES

PARAMETROS

VARIABLES DE CONTROL

- NN - NUMERO DE PUNTOS EXPERIMENTALES
- IRR - BANDERA DE ERROR RETORNADA DE EVAL INDICANDO ALGUNA FALLA DEL PROGRAMA EN EL CALCULO DE LOS PARAMETROS DESEADOS.

SUBROUTINAS USADAS  
EVAL

PROGRAMADO POR T.F. ANDERSON. ENERO DE 1978.

```
*****
DIMENSION XV(5)
COMMON /ALL/ NN, LL, KK, IPRT, IST
COMMON / DATA/ X(50,5), XM(50,5), EVX(50,5), DFX(50,5), DGX(50,5),
1 P(5), DFP(50,5), DGP(50,5), Y(50), YM(50), EVY(50),
2 ZM(50), Z(50), EVZ(50)
```

```

COMMON/ZLMZVM/ZLM(50),ZVM(50)
COMMON/ZET/ZL,ZV
DO 20 I=1,NN
DO 15 J=1,KK
15 XV(J) = X(I,J)
   YI = Y(I)
   ZI = Z(I)
   CALL EVAL(P,XV,YI,ZI,YO,ZO,IRR)
   Y(I) = YO
   Z(I) = ZO
   ZLM(I) = ZL
   ZVM(I) = ZV
20 IF(IRR.GT.0) RETURN
CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE FUNDR(IRR)

```

\*\*\*\*\*

SUBROUTINE FUNDR(IRR)

PROPOSITO  
CALCULA LAS DERIVADAS REQUERIDAS POR REGRES POR DIFERENCIA  
CENTRAL, EMPLEANDO A SU VEZ A EVAL PARA EL CALCULO DE LAS  
RESTRICCIONES.

PARAMETROS

VARIABLES DE CONTROL

NN - NUMERO DE PUNTOS EXPERIMENTALES  
IRR - BANDERA DE ERROR RETORNADA DESDE EVAL PARA INDICAR  
ALGUNA FALLA EN EL CALCULO DE LOS PARAMETROS DESEADOS

VARIABLES CALCULADAS

X - ARREGLO DE LOS VALORES VERDADEROS CORRESPONDIENTES  
A LOS VALORES MEDIDOS DEL ARREGLO XM.  
Y - VECTOR DE LOS VALORES VERDADEROS CORRESPONDIENTES A  
LOS VALORES MEDIDOS DEL ARREGLO YM.  
Z - VECTOR DE LOS VALORES VERDADEROS CORRESPONDIENTES A  
LOS VALORES MEDIDOS DEL ARREGLO ZM.  
XV - VECTOR DE TRANSFERENCIA PARA LAS VARIABLES INDEPEN-  
DIENTES  
PR - VECTOR DE TRANSFERENCIA PARA LOS PARAMETROS  
DP - VECTOR DE INCREMENTOS PARA EL CALCULO DE LAS DERIVA-  
DAS POR DIFERENCIA CENTRAL CON RESPECTO A LOS PARAME-  
TROS  
DX - VECTOR DE INCREMENTOS PARA EL CALCULO DE LAS DERIVA-  
DAS POR DIFERENCIA CENTRAL CON RESPECTO A LAS VARIA-  
BLES INDEPENDIENTES  
DFP - ARREGLO DE LAS DERIVADAS DE LA PRIMERA RESTRICCION  
CON RESPECTO DE LOS PARAMETROS  
DGP - ARREGLO DE LAS DERIVADAS DE LA SEGUNDA RESTRICCION  
CON RESPECTO DE LOS PARAMETROS  
DFX - ARREGLO DE LAS DERIVADAS DE LA PRIMERA RESTRICCION  
CON RESPECTO A LAS VARIABLES INDEPENDIENTES.  
DGX - ARREGLO DE LAS DERIVADAS DE LA SEGUNDA RESTRICCION  
CON RESPECTO A LAS VARIABLES INDEPENDIENTES.

SUBROUTINAS EMPLEADAS  
EVAL

PROGRAMADO POR T.F. ANDERSON ENERO DE 1976.

\*\*\*\*\*



FACULTAD DE QUIMICA, UNAM. 1983

\*\*\*\*\*

```

REAL K(2)
DIMENSION X(2), Y(2)
DIMENSION PR(5), XV(5)
COMMON /ALL/NN, LL, KK, IPRT, IST
COMMON /LQPRM/ PAR(5)
COMMON /ZET/ZL, ZV
COMMON /PEQS/IES, TALFA, U(2), W(2), BRC(2), AAC(2)
COMMON /PT/ZLMAX, ZVMIN, EZET1, EZET2

```

TRANSFERENCIA DE LOS PARAMETROS ESTIMADOS MAS RECIENTES A LA SUBROUTINA ACTIV? O A LA SUBROUTINA SMIXR.

```

10 DO 10 L=1, LL
   FAR(L) = PR(L)

```

INICIALIZACION DE PARAMETROS PARA EL CALCULO DE PRESION-COMPOSICION.

```

F = A1
T = XV(1)
X(1) = XV(2)
X(2) = 1.0 - X(1)
Y(1) = A2
Y(2) = 1.0 - Y(1)

```

ESTA SECCION CALCULA LA COMPOSICION DEL VAPOR Y LA PRESION QUE CORRESPONDEN A UNA COMPOSICION DEL LIQUIDO Y TEMPERATURA DADAS

INICIALIZACION DE VARIABLES

```

KEY = 1
IT = 0
EPS = 1.E-8

```

INICIO DEL PROCEDIMIENTO ITERATIVO

```

25 CONTINUE
   IT = IT + 1
   CALL VPLQK (KEY, P, T, X, Y, K, IRR)
   IF (IRR.GT.0) GO TO 50
   KEY = 3
   S = 0.0
   DO 30 I=1, 2
   30 Y(I) = X(I)*K(I)
      S = S + Y(I)

```

NORMALIZACION DE LAS COMPOSICIONES CALCULADAS

```

35 DO 35 I=1, 2
   Y(I) = Y(I)/S

```

CALCULO DE LA NUEVA PRESION

```

40 IF (S.LT.5.0 AND S.GT.0.2) GO TO 45
   IF (S.LT.1.0) GO TO 40
   S = S - 0.1
   GO TO 45
45 CONTINUE
   P = P*S

```

FREGUNTA SI SE HA LLEGADO A LA CONVERGENCIA

```

IF (ABS(ALOG(S)) - LT.EPS) GO TO 100
IF (F.LT.0.0 OR P.ST.2100.) GO TO 60
IF (IT.GT.50) GO TO 55
GO TO 25
3001 WRITE (6,3001) IRR
FORMAT(/IX,'ERROR EN VPLQK. IRR=',I2)
GO TO 60
3002 WRITE (6,3002)
FORMAT(/IX,'NUM.DE ITERACIONES MAXIMAS EXCEDIDAS EN EVAL.',/)
IRR = 2
60 CONTINUE
3003 WRITE (6,3003) P,T,X(1),Y(1)
FORMAT(/IX,5HPRES=,F8.4,3X,5HTEMP=,F8.2,3X,5HX(1)=,F8.5,3X,
5HY(1)=,F8.5)
E1=A1
B2=A2
RETURN
100 CONTINUE
E1=P
E2=Y(1)
IF (YES.EQ.()) RETURN
IF (EZET1.NE.0 OR EZET2.NE.0) IRR=8
RETURN
END
SUBROUTINE VPLQK(KEY,P,T,X,Y,K,IRR)

```

```

SUBROUTINE VPLQK(KEY,P,T,X,Y,K,IRR)

```

PROPOSITO  
CALCULA LAS RELACIONES DE EQUILIBRIO K'S COMO UNA FUNCION  
DE P-T-X-Y A TRAVES DEL METODO DE LOS COEFICIENTES DE ACTI-  
VIDAD O EL METODO DE LA ECUACION DE ESTADO CUBICA.

PARAMETROS

KEY - VARIABLE DE CNTRL. SI ESTA ES IGUAL A 1 LAS CANTI-  
DADES QUE SON FUNCION DE LA TEMPERATURA SON EVALUA-  
DAS. SI KEY ES MAYOR QUE 1, LA TEMPERATURA NO HA CAM-  
BIADO Y LAS CANTIDADES MENCIONADAS NO SON REEVALUADAS

P - PRESION BARS.

T - TEMPERATURA KELVIN.

X - FRACCION MOL EN LA FASE LIQUIDA

Y - FRACCION MOL EN LA FASE VAPOR

PHI - COEF. DE FUGACIDAD EN LA FASE VAPOR (METODO DE COEF.  
DE ACTIVIDAD)

VLIQ - VOLUMEN MOLAR DEL LIQUIDO SATURADO, CM3/GMOL

FR - FUGACIDAD A PRESION CERO DE REFERENCIA SI IVAP ES ME-  
NOR QUE 2. SI IVAP ES IGUAL A 3, FR ES LA PRESION DE  
VAPOR

GAM - COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

AA, BB - PARAMETROS 'A' Y 'B' DE LA EC. DE EDO. EN SU FORMA  
ADIMENSIONAL.

U, W - PARAMETROS 'U' Y 'W' DE LA EC. DE EDO. 'GENERALIZADA'  
PROPUESTA POR SCHMIDT Y WENZEL

AMIX - PARAMETRO 'A' DE LA MEZCLA

BMIX - PARAMETRO 'B' DE LA MEZCLA

UMIX - PARAMETRO 'U' DE LA MEZCLA

WMIX - PARAMETRO 'W' DE LA MEZCLA

FMOL - VARIABLE DE TRANSFERENCIA PARA LA FRACCION MOL X O Y

ZL - FACTOR DE COMPRESIBILIDAD ZETA PARA LA FASE LIQUIDA

ZV - FACTOR DE COMPRESIBILIDAD ZETA PARA LA FASE VAPOR

PHIL - COEFICIENTE DE FUGACIDAD DEL COMP. I EN LA FASE LIQ.

PHIV - COEFICIENTE DE FUGACIDAD DEL COMP. I EN LA FASE VAP.

K - RELACION DE EQUILIBRIO, Y(I)/X(I)

SUBROUTINAS REQUERIDAS

METODO DE COEF. DE ACT.: ACTIV2, NVOLM, REFUG, PHIS2

MÉTODOS DE EC. DE EDÓ. : REFUG, ALFAS, SMIXR, ZETA, PHIEQS

PROGRAMADO POR T.F. ANDERSON  
 MODIFICACIONES HECHAS POR: DR. ENRIQUE BAZUA RUEDA  
 FERNANDO GARCIA NEGRETE  
 FACULTAD DE QUIMICA, UNAM. 1983.

```

*****
REAL K(2)
DIMENSION PHI(2), X(2), Y(2)
COMMON /MVLN/ VLIQ(2)
COMMON /ATCF/ GAM(2)
COMMON /RFST/ FR(2), RT
COMMON /THRM/ ILIQ, IVAP
COMMON /PT/ ZLMAX, ZVMIN, EZET1, EZET2
COMMON /PMIX/ AMIX, BMIX, UMIX, WMIX
COMMON /PCPUR/ AA(2), BB(2), FMOL(2)
COMMON /PEQS/ IES, ALFA, U(2), W(2), BBC(2), AAC(2)
COMMON /ALF/ ALFA(2)
COMMON /EQSPHI/ PHIL(2), PHIV(2)
COMMON /ZET/ ZL, ZV
IF (IES.GT.0) GO TO 60
  
```

CALCULO DE LAS K'S POR EL METODO DE MODELOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD.

```

IF (KEY.GT.1) GO TO 20
RT=T*83.1473
CALL MVOLM(T)
CALL ACTIV2(T, X, IRR)
IF (IRR.GT.0) RETURN
CALL REFUG(T)
CONTINUE
IF (IVAP.EQ.3) GO TO 40
CALL PHIS2(KEY, Y, P, T, PHI, IRR)
DO 30 I=1,2
K(I)=GAM(I)*FR(I)*EXP(P*VLIQ(I)/RT)/(PHI(I)*P)
RETURN
CONTINUE
DO 50 I=1,2
K(I)=GAM(I)*FR(I)/P
RETURN
CONTINUE
  
```

CALCULO DE LAS K'S POR EL METODO DE LAS EC. DE ESTADO.

```

IF (KEY.GT.1) GO TO 70
IVAP = 3
CALL REFUG(T)
DO 120 I=1,2
B = BBC(I)*FR(I)/T
AC = AAC(I)*FR(I)/(T**2)
UI = U(I)
WI = W(I)
CALL ALFAS(T, AC, B, UI, WI, I, IRR)
CONTINUE
DO 72 I=1,2
BB(I) = BBC(I)*P/T
AA(I) = AAC(I)*ALFA(I)*P/(T**2)
  
```

CALCULO DE AA, BB Y ZETA DE LA MEZCLA LIQUIDA, ASI COMO DE LOS COEFICIENTES DE FUGACIDAD DE LOS COMPONENTES EN ESTA FASE

```

DO 74 I=1,2
FMOL(I) = X(I)
CALL SMIXR(AA, BB, FMOL, T)
ZL = ZETA(AMIX, BMIX, UMIX, WMIX, I)
  
```

```
CALL PHIEQS(AMIX,BMIX,UMIX,WMIX,ZL,1)
```

CALCULO DE 'A', 'B' Y ZETA DE LA MEZCLA VAPOR, ASI COMO DE LOS COEFICIENTES DE FUGACIDAD DE LOS COMPONENTES EN ESTA FASE

```
DO 76 I=1,2
FMOL(I) = Y(I)
CALL SMIXR(AA,BB,FMOL,T)
ZV = ZETA(AMIX,BMIX,UMIX,WMIX,2)
CALL PHIEQS(AMIX,BMIX,UMIX,WMIX,ZV,2)
```

K'S A PARTIR DE LA ECUACION DE ESTADO

```
DO 78 I=1,2
K(I) = PHIL(I)/PHIV(I)
RETURN
END
SUBROUTINE REFUG(T)
```

\*\*\*\*\*  
SUBROUTINE REFUG(T)

PROPÓSITO  
CALCULAR LA FUGACIDAD EN EL LIQUIDO DEL COMPONENTE PURO A UNA TEMPERATURA ESPECIFICA Y PRESION CERO DE REFERENCIA SI IVAP ES MENOR O IGUAL QUE 2 O LA PRESION DE VAPOR DEL COMPONENTE PURO SI IVAP=3

PARAMETROS  
FO - CONSTANTES PARA LA FUGACIDAD A PRESION CERO DE REFERENCIA SI IVAP=1 O CONSTANTES PARA LA PRESION DE VAPOR SI IVAP ES MAYOR QUE 1  
VLIQ - VOLUMEN MOLAR DEL LIQUIDO SATURADO, CM3/GMOL  
FR - FUGACIDAD A PRESION CERO DE REFERENCIA SI IVAP ES MENOR O IGUAL QUE 2 O PRESION DE VAPOR SI IVAP=3  
PHS - COEFICIENTE DE FUGACIDAD A LA TEMPERATURA Y PRESION DE SATURACION

SUBROUTINAS REQUERIDAS  
PHIS2

\*\*\*\*\*

```
DIMENSION Y(2),PHS(2)
COMMON /MVLM/ VLIQ(2)
COMMON /FUG/ FO(2,6)
COMMON /RFST/FR(2),RT
COMMON /THRM/ TLIQ,IVAP
DO 10 I=1,2
FR(I) = EXP(FO(I,1)+FO(I,2)/(T+FO(I,6))+FO(I,3)*T+
1 FO(I,4)*ALOG(T)+FO(I,5)*T**2)
IF(IVAP.EQ.1.OR.IVAP.EQ.3)GO TO 10
FS = FR(I)
Y(1) = 1.0
Y(2) = 0.0
IF(I.EQ.1)GO TO 5
Y(1) = 0.0
Y(2) = 1.0
5 CALL PHIS2(I,Y,PS,T,PHS,IRR)
FR(I) = PHS(I)*PS*EXP(-PS*VLIQ(I)/RT)
10 CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE MVOLM (T)
```

\*\*\*\*\*  
SUBROUTINE MVOLM(T)

\*\*\*\*\*

PROPOSITO  
CALCULA EL VOLUMEN MOLAR DEL LIQUIDO SATURADO DE LOS COMPO-  
NENTES PUROS.

PARAMETROS  
PC -- PRESION CRITICA DEL COMPONENTE PURO (BARS)  
T -- TEMPERATURA (KELVIN)  
TC -- TEMPERATURA CRITICA DEL COMPONENTE PURO (KELVIN)  
VLIQ -- VECTOR DE VOLUMENES MOLARES DEL LIQ. (CM3/GMOL)  
ZRA -- PARAMETRO DE RACKETT  
TODAS LAS CONSTANTES Y VARIABLES RESTANTES SON INTERNAS

METODO  
USO DE LA ECUACION DE RACKETT MODIFICADA, ADEMAS DE LA MODI-  
FICACION EMPIRICA POSTERIOR PARA T/TC MAYOR QUE 0.75

REFERENCIAS  
SPENCER, C.F., DANNER, F.F., J. CHEM. ENG. DATA, VOL 17, NO 2,  
236 (1972)  
COMUNICACION PERSONAL DEL PROFESOR J.F. O'CONNELL, DEPT.  
CHEM. ENG., UNIV. FLORIDA

PROGRAMADO POR T.F. ANDERSON, AGOSTO DE 1975

\*\*\*\*\*

```

COMMON /MVL/ VLIQ(2)
COMMON /PRM/ MW(2), TC(2), PC(2), VC(2), FACEN(2), VSR(2), ZRA(2), RD(2),
1DPI(2), ETA(3)
DATA R, E / 2 = 1.473, 0.28571429/
DO 5 I=1, 2
TR = T/TC(I)
IF (TR - 0.75) GO TO 3
TAU = 1.0 + (1.0 - TR)**E
GO TO 4
TAU = 1.6 + 6.93126E-3/(TR - 0.655)
VLIQ(I) = R*TC(I)*ZRA(I)**TAU/PC(I)
CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE ACTV2 (T, X, YRR)

```

\*\*\*\*\*

SUBROUTINE ACTV2 (T, X, IRR)

PROPOSITO  
CALCULA LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD, LA ENERGIA LIBRE  
DE GIBBS EN EXCESO Y SU DERIVADA CON RESPECTO A LA TEM-  
PERATURA, EMPLEANDO CUALQUIERA DE 15 ECUACIONES DEPEN-  
DIENDO DEL VALOR DE ILLG.

PARAMETROS  
T -- TEMPERATURA, KELVIN  
X -- FRACCION MOL DE LA FASE LIQUIDA  
GAN -- COEFICIENTES DE ACTIVIDAD  
GERT -- ENERGIA LIBRE DE GIBBS EN EXCESO  
DGERT -- DERIVADA CON RESPECTO DE LA TEMPERATURA DE GERT  
ILLG -- INDICADOR PARA LA SELECCION DEL MODELO DE SOLUCION  
A SER USADO  
1 -- UNIQUAC DE 2 PARAMETROS  
2 -- NRTL DE 2 PARAMETROS  
3 -- WILSON DE 2 PARAMETROS  
4 -- VAN LAAR DE 2 PARAMETROS  
5 -- CONSTANTE DE HENRY DE 2 PARAMETROS  
6 -- MARGULES DE 3 SUFIJOS DE 2 PARAMETROS  
7 -- UNIQUAC DE 3 PARAMETROS

```

3 == WILSON DE 3 PARAMETROS
4 == WILSON DE 4 SUFIJOS DE 3 PARAMETROS
5 == MARGULES DE 4 SUFIJOS DE 4 PARAMETROS
6 == MARGULES DE 5 SUFIJOS DE 4 PARAMETROS
7 == MARGULES MODIFICADO DE 5 SUFIJOS DE 4 PARAM.
8 == MARGULES MODIFICADO DE 5 SUFIJOS DE 4 PARAM.
9 == WILSON MODIFICADO (WILSONK) DE 2 PARAM.
10 == WILSON MODIFICADO (WILSONK) DE 3 PARAM.

```

PROGRAMADO POR T. F. ANDERSON ENERO DE 1978  
 MODIFICACIONES HECHAS POR: DR. ENRIQUE GAZUA RUEDA  
 FERNANDO GARCIA NEGRETE  
 FACULTAD DE QUIMICA, UNAM. 1983

```

*****
REAL LG1, LG2
COMMON /LRNG/LG1, LG2, GERT, DGERT
COMMON /MVLN/VL1(2)
COMMON /THRM/IL1Q, IVAF
COMMON /LQPRM/ PAR(5)
COMMON /SIZE/R(2), Q(2), QP(2), CC, PARB
COMMON /ATCF/GAM(2)
DIMENSION X(2)
FF = 1
IF (IL1Q.EQ.7) GO TO 20
IF (IL1Q.EQ.8) GO TO 41
IF (IL1Q.EQ.9) OR (IL1Q.EQ.14) OR (IL1Q.EQ.15) GO TO 60
IF (IL1Q.EQ.4) GO TO 5
IF (IL1Q.EQ.5) GO TO 5
IF (IL1Q.EQ.13) GO TO 100
WRITE(6) 'ZLIQ'
FORMAT(7, 1X) 'NO HAY MODELO DISPONIBLE PARA ILIQ IGUAL A : ', I3, /)
IRR=1
RETURN

```

5001

```

AJUSTE DE DATOS CON LA CONSTANTE DE HENRY
CONTINUE
GAM(1) = EXP(PAR(1) + PAR(2)/T)
GAM(2) = 1.
RETURN

```

5

ECUACION UNIVALENTE DE 2 O 3 PARAMETROS

20

```

CONTINUE
T1 = EXP(-PAR(1)/T)
T2 = EXP(-PAR(2)/T)
IF (IL1Q.EQ.7) CC = PAR(3)
EL = (R(1)-Q(1)) - (R(1)-1.)
EL = (R(2)-Q(2)) - (R(2)-1.)
FH = X(1)*R(1) + X(2)*R(2)
FH = X(1)*R(1)/PHS
FT = X(1)*Q(1) + X(2)*Q(2)
TH = X(1)*Q(1)/THS
TH = X(2)*Q(2)/THS
TH = X(1)*QP(1) + X(2)*QP(2)
TH = X(1)*QP(1)/THS
TH = X(2)*QP(2)/THS
TH = THP1 + THP2*T12
TH = THP1 + THP2*T12
S2 = THP1 + THP2*T12
S2 = THP1 + THP2*T12
1 LG1 = (EL1*LOG(Q(1)*PHS/R(1)/THS) +
1 LG2 = (EL2*LOG(Q(2)*PHS/R(2)/THS) +
1 LG1 = (EL1*LOG(Q(1)*PHS/R(1)/THS) +
1 LG2 = (EL2*LOG(Q(2)*PHS/R(2)/THS) +
GERT = X(1)*ALOG(Q(1)*PHS/R(1)/THS) + X(2)*ALOG(Q(2)*PHS/R(2)*
S = (Q(1)*X(1)*ALOG(Q(1)*PHS/R(1)/THS) + Q(2)*X(2)*ALOG(Q(2)*PHS/

```

```

2 (R(2)*THS)) = CC*(GP(1)*X(1)*ALOG(S2)+GP(2)*X(2)*ALOG(S1))
DGERT = -CC*(QP(1)*X(1)*THP2*T21*PAR(2)/(S2*T*T) +
1 QP(2)*X(2)*THP1*T12*PAR(1)/(S1*T*T))
GO TO 200

```

ECUACION NRTL DE 2 O 3 PARAMETROS

```

40 CONTINUE
T12 = PAR(1)/RT
T21 = PAR(2)/RT
IF (ILIQ.EQ.8) CC = PAR(3)
G12 = EXP(-CC*T12)
G21 = EXP(-CC*T21)
GS12 = (X(2)+X(1)*G12)**2
GS21 = (X(1)+X(2)*G21)**2
LG1 = X(2)**2*(T21*G21**2/GS21 + T12*G12/GS12)
LG2 = X(1)**2*(T12*G12**2/GS12 + T21*G21/GS21)
SGS12 = SQRT(GS12)
SGS21 = SQRT(GS21)
GERT = X(1)*X(2)*(T21*G21/SGS21 + T12*G12/SGS12)
AUX = T21*G21*(CC*T21-1.)/SGS21 + T12*G12*(CC*T12-1.)/SGS12
EUX = -CC*(X(2)*T21*T21*G21*G21/GS21 + X(1)*T12*T12*G12*G12/GS12)
EGERT = X(1)*X(2)*(AUX + EUX)/T
GO TO 200

```

ECUACION DE WILSON DE 2 O 3 PARAMETROS

```

60 CONTINUE
IF (ILIQ.EQ.7 OR ILIQ.EQ.9) GO TO 62
VLIQ(1) = RR(1)
VLIQ(2) = RR(2)
62 T12 = VLIQ(2)/VLIQ(1)*EXP(-PAR(1)/RT)
T21 = VLIQ(1)/VLIQ(2)*EXP(-PAR(2)/RT)
IF (ILIQ.EQ.9 OR ILIQ.EQ.13) CC = PAR(3)
TS12 = X(1) + X(2)*T12
TS21 = X(2) + X(1)*T21
LG1 = CC*(-ALOG(TS12) + X(2)*(T12/TS12 - T21/TS21))
LG2 = CC*(-ALOG(TS21) + X(1)*(T21/TS21 - T12/TS12))
GERT = -CC*(X(1)*ALOG(X(1)+T12*X(2))+X(2)*ALOG(X(2)+T21*X(1)))
DGERT = -CC*(X(1)*X(2)*T12*PAR(1)/(TS12*RT*T) +
1 X(2)*X(1)*T21*PAR(2)/(TS21*RT*T))
GO TO 200

```

ECUACION DE VAN LAAR

```

80 CONTINUE
A12 = PAR(1)
A21 = PAR(2)
SUM = A12*X(1) + A21*X(2)
LG1 = A12*(A21*X(2)/SUM)**2
LG2 = A21*(A12*X(1)/SUM)**2
GERT = A12*A21*X(1)*X(2)/SUM
GO TO 200

```

ECUACIONES DE MARGULES

```

100 CONTINUE
A12 = PAR(1)
A21 = PAR(2)
LG1 = A12 + 2.*(A21-A12)*X(1)
LG2 = A21 + 2.*(A12-A21)*X(2)
IF (ILIQ.EQ.6) GO TO 180
IF (ILIQ.GT.10) GO TO 120
LG1 = LG1 - 2.*PAR(3)*X(1) + 3.*PAR(3)*X(1)**2
LG2 = LG2 - 2.*PAR(3)*X(2) + 3.*PAR(3)*X(2)**2
GO TO 180
120 CONTINUE
B12 = PAR(3)

```

```

B21 = PAR(4)
IF (ILIQ=1) GO TO 140
CK = B12*X(1) + B21*X(2)
LG1 = LG1 + 2.*CK*X(1)*(X(1)-X(2)) - B21*X(1)**2
LG2 = LG2 + 2.*CK*X(2)*(X(2)-X(1)) - B12*X(2)**2
140 CONTINUE
D = PAR(5)
F = B12*B21
F = B12*X(1) + B21*X(2) + D*X(1)*X(2)
LG1 = LG1 + E*X(1)/F*(-2.*X(2) + X(1))*(B12+D*X(2)**2)/F
180 LG2 = LG2 + E*X(2)/F*(-2.*X(1) + X(2))*(B21+D*X(1)**2)/F
CONTINUE
LG1 = LG1*X(2)**2
LG2 = LG2*X(1)**2
GERT = X(1)*LG1 + X(2)*LG2
200 CONTINUE
GAP(1) = EXP(LG1)
GAP(2) = EXP(LG2)
RETURN
END
SUBROUTINE BIJS2(KEY,T)

```

\*\*\*\*\*  
SUBROUTINE BIJS2(KEY,T)

PROPÓSITO  
CALCULAR LOS SEGUNDOS COEFICIENTES VIRIALES DE LOS COMPONENTES PUROS Y DE INTERACCIÓN BINARIA (COEFICIENTES CRUZADOS) PARA LA MEZCLA COMO UNA FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

PARAMETROS DE ENTRADA NECESARIOS

- DM(I) - MOMENTO DIPOLAR DEL COMPONENTE I, DEBYES
- ETA(IJ) - PARAMETRO DE ASOCIACION O SOLVATACION PARA EL PAR (I,J)
- KEY - VARIABLE DE CONTROL
  - 1 - SE EVALUAN TODOS LOS PARAMETROS
  - 2 - SOLO SE EVALUAN LOS PARAMETROS QUE DEPENDEN DE LA TEMPERATURA
  - 1 - SOLO SE EVALUAN LOS PARAMETROS QUE SON INDEPENDIENTES DE LA TEMPERATURA
- PC(I) - PRESION CRITICA DEL COMPONENTE I, BARS
- RD(I) - RADIO MEDIO DE GIRO DEL COMPONENTE I, ANGSTROMS
- TC(I) - TEMPERATURA CRITICA DEL COMPONENTE I, KELVIN
- T - TEMPERATURA DE LA MEZCLA, KELVIN

PARAMETROS CALCULADOS

- A(IJ) - 'A' DE O'CONNELL
- BD(IJ) - CONTRIBUCIONES METAESTABLE DE ENLACE Y QUIMICA PARA EL SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL, CUANDO ICHM=1
- B(IJ) - SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL TOTAL, CUANDO ICHM=0 O LA CONTRIBUCION 'LIBRE' PARA EL SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL, CUANDO ICHM=1
- BO(IJ) - 'BO' DE O'CONNELL
- DH(IJ) - 'DELTA-H' DE O'CONNELL
- E(IJ) - PARAMETRO USADO PARA CALCULAR PARTE DE LA CONTRIBUCION QUIMICA PARA EL SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL CALCULADO DE UNA DE DOS FORMAS DEPENDIENDO DEL VALOR DE ETA(IJ).
- EOK(IJ) - PARAMETRO DE ENERGIA DIVIDIDO POR LA CONSTANTE DE BOLTZMAN
- ICHM - PARAMETROS DE CONTROL NORMALMENTE FIJADO EN CERO CAMBIANDO A 1 CUANDO ESTAN PRESENTES ACIDOS ORGANICOS (CUALQUIER ETA(IJ).GE.4.5)
- RDP(IJ) - MOMENTO DIPOLAR REDUCIDO 'PRIMA', ESTA VARIABLE ES EL MOMENTO DIPOLAR EN LA PARTE INICIAL DEL PROGRAMA

W(IJ) = FACTOR ACENTRICO NO POLAR EFECTIVO

PARAMETROS INTERNOS
TS = 'T'-ESTRELLA DE O'CONNELL
TSP = INVERSO DE LA 'T'-ESTRELLA PRIMA DE O'CONNELL
XI = 'XI' DE O'CONNELL
SGM(IJ) = SIGMA AL CUBO PARA UN PAR IJ

METODO
SE EMPLEA EL METODO PREDICTIVO DE HAYDEN Y O'CONNELL

NOTA IMPORTANTE
LA LLAMADA INICIAL A ESTA SUBROUTINA DEBE ESTAR REALIZADA CON
KEY=0 O -1 PARA UNA MEZCLA DADA. RECORDAR QUE LAS LLAMADAS
SUBSIGUIENTES DEBEN REALIZARSE CON KEY=1, YA QUE SOLO LOS PA-
RAMETROS QUE DEPENDEN DE LA TEMPERATURA NECESITAN SER RECAL-
CULADOS

REFERENCIAS
HAYDEN, J. G., O'CONNELL, J. P., /IND. ENG. CHEM., PROC. DES. DEV., 14,
209 (1975)
NOTHNAGEL, K. H., ABRAMS, D. S., PRAUSNITZ, J. M. /IND. ENG. CHEM., PROC.
DES. DEV., 12, 25 (1973)
PRAUSNITZ, J. M. /MOLECULAR THERMODYNAMICS OF FLUID PHASE EQUI-
LIBRIA. PRENTICE-HALL. ENGLEWOOD CLIFFS., N.J. (1969).

PROGRAMADO POR T.F. ANDERSON, FEBRERO 1977

REAL MW
DIMENSION SGM(3)
COMMON /VIRIAL/ ICHM B(3), ED(3)
COMMON /PRM/ M4(2), TC(2), PC(2), VC(2), FACEN(2), VSR(2), ZRA(2), RD(2),
ICHM(2), ETA(3)
COMMON /BSTR/ W(3), EOK(3), RDP(3), A(3), DH(3), E(3), BO(3)

VERIFICACION DEL CONTROL KEY. SI ES -1 O 0, SE CALCULAN LOS
PARAMETROS INDEPENDIENTES DE LA TEMPERATURA.

IF(KEY.GT.0)GO TO 45
ICHM=0

CALCULO DE LOS PARAMETROS INDEPENDIENTES DE LA TEMPERATURA
DE LOS COMPONENTES PUROS.

DO 15 I=1,2
J=(I+1)\*1/2
W(J)=RD(I)+(RD(I)+(-0.001366\*HD(I)+0.02096)+0.006026)
EOK(J)=TC(I)\*(0.748+0.91\*W(J))
IF(ETA(J).GT.1.E-19)EOK(J)=EOK(J)-TC(I)\*(0.4\*ETA(J)/
1 (2.+20.\*W(J))
SGM(J) = (2.4507 - W(J))\*3\*TC(I)/PC(I)
IF(DM(I).GT.1.E-19)GO TO 5
RDP(J)=0.
GO TO 15
IF(DM(I).LT.1.45)GO TO 10

EMPLEO DE UN ANGULO PROMEDIO PARA TOMAR EN CUENTA EL EFECTO DE
LA POLARIDAD SOBRE LOS PARAMETROS DE ENERGIA Y TAMANO. ESTO
A CAUSA DE UN MOMENTO DIPOLAR GRANDE.

FN=16.+4\*PI.\*W(J)
F1=PH\*(PH-8.)
P2=3/(PH-6.)
CONT=2.882-1.382\*W(J)/(0.03+W(J))
XI=1.7841E07+DM(I)+4/(CONT+EOK(J)+SGM(J)+2\*TC(I))

```

EOK(J)=EOK(J)*(1.-XI*P1+P1*(1.+P1)*XI*XI/2.)
SGM(J)=SGM(J)*(1.+XI*P2)
RDP(J)=7243.3*DM(I)**2/(EOK(J)*SGM(J))
CONTINUE

```

CALCULO DE LOS PARAMETROS DE INTERACCION 'CRUZADOS' (I,NE,J)  
INDEPENDIENTES DE LA TEMPERATURA.

```

IJ=2
I=1
J=3
W(IJ)=0.5*(W(I)+W(J))
FOK(IJ)=0.7*SQRT(EOK(I)*EOK(J))+1.6/(1./EOK(I)+1./EOK(J))
SGM(IJ)=SQRT(SGM(I)*SGM(J))

```

EMPLEO DE UN ANGULO PROMEDIO PARA TOMAR EN CUENTA UN MOMENTO  
DIPOLAR INDUCIDO EN UN PAR POLAR-NO POLAR

```

IF(DM(1).GT.1.E-19)GO TO 17
RDP(IJ)=0
IF(DM(2).LE.2.E-20)GO TO 25
XI=DM(2)**2*(EOK(I)**2*SGM(I))**(.1/3.)/(EOK(IJ)*SGM(J))
GO TO 23
IF(DM(2).GT.1.E-19)GO TO 23
RDP(IJ)=0
IF(DM(1).LE.2.E-20)GO TO 25
XI=DM(1)**2*(EOK(J)**2*SGM(J))**(.1/3.)/(EOK(IJ)*SGM(I))
FN=16.+400.*W(IJ)
P1=PN/(PN-6.)
P2=3./(PN-6.)
SGM(IJ)=SGM(IJ)*(1.-XI*P2)
EOK(IJ)=EOK(IJ)*(1.-XI*P1)
GO TO 25
RDP(IJ)=7243.3*DM(1)*DM(2)/(EOK(IJ)*SGM(IJ))
CONTINUE

```

CALCULO DE LOS PARAMETROS INDEPENDIENTES DE LA TEMPERATURA  
FESTANTES.

```

DO 40 I=1,3
EO(I)=1.2818*SGM(I)
A(I)=-0.33075*RDP(I)
DM(I)=1.99+0.2*RDP(I)**2

```

CALCULO DEL DIPOLO REDUCIDO/MODIFICADO A SER EMPLEADO EN EL  
CALCULO DE LA CONTRIBUCION 'LIBRE' PARA EL SEGUNDO COEFICIENTE  
VIRIAL

```

IF(RDP(I).LT.1.E-25)GO TO 26
RDP(I)=RDP(I)-0.25
GO TO 30
IF(RDP(I).LT.0.04)GO TO 30
RDP(I)=0.
CONTINUE

```

CALCULO DE LOS VALORES E(IJ), DEPENDIENDO DE ETA(IJ), ICHM SE  
FIJA EN 1 SI CUALQUIERA ETA(IJ).GE.4.5

```

E(I)=0.6
IF(ETA(I).LT.1.E-19)GO TO 40
IF(ETA(I).GE.4.5)GO TO 35
E(I)=ETA(I)*(550./(EOK(I)+300.)-4.27)
GO TO 40
E(I)=ETA(I)*(42800./(EOK(I)+22400.)-4.27)
35 ICHM=1
40 CONTINUE
IF(KEY.LT.0)RETURN

```

CALCULO DE LOS SEGUNDOS COEFICIENTES VIRIALES DEPENDIENTES DE LA TEMPERATURA.

```

45 DO 65 I=1,3
   TS = T/ROK(I)
   TSP = 1./TS - 1.6*W(I)
  
```

CALCULO DE LA CONTRIBUCION 'LIBRE' PARA EL SEGUNDO COEF. VIRIAL

```

B(I) = 0.94 - 1.47*TSP - 0.85*TSP**2 + 1.115*TSP**3
IF (RDP(I).LT.1.E-19) GO TO 50
E(I) = B(I) - RDP(I)*(0.75 - 3.*TSP + 2.1*TSP**2 +
  
```

```

50 E(I) = B(I)*R(I)
  
```

CALCULO DE LAS CONTRIBUCIONES METAESTABLE, DE ENLACE Y QUIMICA

```

BD(I) = A(I)*EXP(DH(I)/TS)
IF (ETA(I).LT.1.E-19) GO TO 55
ED(I) = BD(I) + EXP(C(I)) - EXP(1500.*ETA(I)/T + E(I))
55 BD(I) = BD(I)*BD(I)
IF (ICHM.GT.1) GO TO 60
E(I) = B(I) + BD(I)
  
```

```

60 CONTINUE
RETURN
END
  
```

SUBROUTINE PHIS2 (KEY,Y,F,T,PHI,IRR)

\*\*\*\*\*

SUBROUTINE PHIS2 (KEY,Y,P,T,PHI,IRR)

PROPOSITO

CALCULAR LOS COEFICIENTES DE FUGACIDAD EN EL VAPOR PARA LOS COMPONENTES PUROS Y LA MEZCLA BINARIA.

PARAMETROS

- B - SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL (TOTAL), SI ICHM=C DE OTRA MANERA, SOLO ES LA CONTRIBUCION 'LIBRE' AL SEG. COEF. VIRIAL CUANDO ICHM=1
- BD - CONTRIBUCIONES METAESTABLE, DE ENLACE Y QUIMICA PARA EL SEG. COEF. VIRIAL CUANDO ICHM=1
- C - CONSTANTES DE EQUILIBRIO QUIMICO PARA LA TEORIA QUIMICA.
- ICHM - VARIABLE DE CONTROL FIJADA DESDE LA SUB. BIJS2  
 0 - NO HAY ACIDOS ORGANICOS  
 1 - UNO O AMBOS COMPONENTES SON ACIDOS ORGANICOS
- IRR - BANDERA DE ERROR INDICANDO ALGUNA FALLA EN LA SUB. MULLER EN LA CONVERGENCIA. (ESTA SUBROUTINA SOLO SE EMPLEA CUANDO ESTAN PRESENTES ACIDOS ORGANICOS)
- KEY - VARIABLE DE CONTROL  
 0 - LLAMADO A BIJS2 SIENDO CALCULADOS TODOS LOS PARAMETROS  
 1 - LLAMADO A BIJS2 SIENDO CALCULADOS SOLO LOS PARAMETROS DEPENDIENTES DE LA TEMPERATURA  
 2 - LA TEMPERATURA NO HA CAMBIADO, LA SUB. BIJS2 NO SE REQUIERE Y LOS SEG. COEF. VIRIALES PERMANECEN CON SU MISMO VALOR
- PHI - SALIDA DE COEFICIENTES DE FUGACIDAD CALCULADOS
- P - PRESION, BARS
- T - TEMPERATURA, KELVIN
- Y - FRACCION MOL EN LA FASE VAPOR (ESTEQUIOMETRICA)
- Z - FRACCION MOL 'VERDADERA' EN LA FASE VAPOR, CALCULADA CUANDO SE ESTA EMPLEANDO LA TEORIA QUIMICA.

SUBROUTINAS EMPLEADAS  
MULLER, BIJS2

## METODO

SI EL SISTEMA BINARIO NO CONTIENE ACIDOS ORGANICOS, SE EMPLEAN LOS SEGS. COEF. VIRIALES DENTRO DE UNA EC. DE ESTADO EXPLICITA EN EL VOLUMEN (EC. VIRIAL) PARA CALCULAR LOS COEFICIENTES DE FUGACIDAD. CUANDO HAY ACIDOS ORGANICOS LOS COEF. DE FUGACIDAD SE PREDICEN A PARTIR DE LA TEORIA QUIMICA DONDE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO SE OBTIENEN A TRAVES DE LAS CON-TRIBUCIONES METAESTABLE, DE ENLACE Y QUIMICA PARA EL SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL.

## REFERENCIAS

HAYDEN, J. G., O'CONNELL, J. P., /IND. ENG. CHEM., PROC. DES. DEV., 14, 209 (1973)  
 NOTHNAGEL, K. H., ABRAMS, D. S., PRAUSNITZ, J. M. /IND. ENG. CHEM., PROC. DES. DEV., 13, 25 (1973)  
 PRAUSNITZ, J. M. /MOLECULAR THERMODYNAMICS OF FLUID PHASE EQUILIBRIA. PRENTICE-HALL. ENGLEWOOD CLIFFS, N.J. (1969).

PROGRAMADO POR T. F. ANDERSON, FEBRERO DE 1977.  
 LOGICA DESARROLLADA POR E. A. GRENS.

\*\*\*\*\*  
 DIMENSION PHI(2), Y(2)  
 COMMON /VIRIAL/ ICHM, R(3), BD(3)  
 DATA R/83, 1473/  
 FORT = P/R/T  
 Y1 = Y(1)  
 Y2 = Y(2)

CALCULO DE LOS SEGUNDOS COEFICIENTES VIRIALES A MENOS QUE LA TEMPERATURA NO HAYA CAMBIADO

IF (KEY.GT.1) GO TO 5  
 CALL RIJSZ (KEY, T)  
 CONTINUE

SI SE VA A EMPLEAR LA TEORIA QUIMICA, SE PASA A LA ETIQUETA 31, DE OTRA MANERA SE EMPLEA LA EC. DE ESTADO EXPLICITA EN EL VOLUMEN

IF (ICHM.GT.0) GO TO 30

CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE FUGACIDAD PARA COMPONENTES NO ASOCIADOS

EM = Y1\*Y1\*A(1) + Y2\*Y2\*B(3) + 2.\*Y1\*Y2\*B(2)  
 FHI(1) = EXP((2.\*A\*(Y1\*B(1) + Y2\*B(2)) - EM)\*FORT)  
 FHI(2) = EXP((2.\*A\*(Y2\*B(3) + Y1\*B(2)) - EM)\*FORT)  
 RETURN

CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE FUGACIDAD PARA COMPONENTES ASOCIADOS A TRAVES DE LA TEORIA QUIMICA. PRIMERO SE CALCULAN LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO.

30 CONTINUE  
 C1 = -BD(1)\*PORT\*EXP(PORT\*B(1))  
 C2 = -2.\*BD(2)\*PORT\*EXP(PORT\*(B(1) + B(3) - B(2)))  
 C3 = -BD(3)\*PORT\*EXP(PORT\*B(3))

VERIFICACION DE QUE Y1 O Y2 SEAN IGUALES A CERO

IF (Y1.GT.1.E-8) GO TO 35  
 Z2 = (SQRT(1. + 4.\*C3) - 1.)/(2.\*C3)  
 Z0Y = (1. + C3\*Z2\*\*2)/(1. + C2\*Z2)  
 PHI(1) = EXP(B(1)\*PORT)\*Z0Y  
 FHI(2) = Z2\*EXP(PORT\*B(3))  
 RETURN

```

35 IF (Y2.GT.1.E-8) GO TO 40
Z1 = (SQRT(1. + 4.*C1) - 1.)/(2.*C1)
Z0Y = (1.+C1*Z1**3)/(1.+C2*Z1)
PHI(1) = Z1*EXP(PORT*B(1))
PHI(2) = EXP(B(3)*PORT)*Z0Y
RETURN
40 CONTINUE
IF (C1.LT.0.0.OR.C2.LT.0.0.OR.C3.LT.0.0) GO TO 70

```

USO DEL METODO DE MULLER PARA RESOLVER LAS ECUACIONES NO LINEALES PARA LA COMPOSICION VERDADERA EN LA FASE VAPOR

```

CALL MULLER (Y2,C1,C2,C3,Z1,Z2,IR)
IF (IR.GT.0) GO TO 75

```

CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE FUGACIDAD

```

PHI(1) = Z1/Y1*EXP(PORT*B(1))
PHI(2) = Z2/Y2*EXP(PORT*B(3))
RETURN

```

\*ENCENDER BANDERA IPR SI EXISTIO ALGUN ERROR EN EL CALCULO

```

70 WRITE (6,2001) C1,C2,C3
PHI(1) = 1.0
PHI(2) = 1.0
IPR = 7
RETURN

```

```

75 WRITE(6,2002) IR
PHI(1) = 1.0
PHI(2) = 1.0
IPR = 5
RETURN

```

```

2001 FORMAT(/1X,'SUB.PHIS2.LAS CTES.DE EQUILIBRIO SON NEGATIVAS'/1X,

```

```

2002 FORMAT(/1X,'LA SUB.MULLER NO LOGRO CONVERGER - IT = ',I3)

```

```

END
SUBROUTINE MULLER (Y2,C1,C2,C3,Z1,Z2,IR)

```

```

*****
SUBROUTINE MULLER (Y2,C1,C2,C3,Z1,Z2,IR)

```

PROPOSITO

RESUELVE ITERATIVAMENTE LAS RELACIONES DE EQUILIBRIO Y CALCULA LA COMPOSICION DE VAPOR EN EL EQUILIBRIO QUIMICO CUANDO SE PRESENTAN ACIDOS ORGANICOS. ESTAS COMPOSICIONES SON EMPLEADAS POR LA SUBROUTINA PHIS2 PARA CALCULAR LOS COEFICIENTES DE FUGACIDAD POR MEDIO DE LA TEORIA QUIMICA.

PARAMETROS

- R -- RELACION DE FRACCIONES MOL ANTES DE LA ASOCIACION
- Y1 -- FRACCION MOL DEL COMPONENTE 1
- Y2 -- FRACCION MOL DEL COMPONENTE 2 (Y2/Y1)
- C1 -- CONSTANTE DE DIMERIZACION DEL COMPONENTE 1
- C2 -- CONSTANTE DE DIMERIZACION DEL COMP.1 CON EL COMP.2
- C3 -- CONSTANTE DE DIMERIZACION DEL COMPONENTE 2
- Z1 -- FRACCION MOL DE EQUILIBRIO CALCULADA PARA EL COMP.1
- Z2 -- FRACCION MOL DE EQUILIBRIO CALCULADA PARA EL COMP.2
- IRR -- BANDERA DE ERROR INDICANDO FALLA EN LA CONVERGENCIA

METODO

SE EMPLEA EL METODO DE MULLER

REFERENCIAS

YOUNG D. H. AND R. T. GREGORY, A SURVEY OF NUMERICAL MATHEMATICS VOL I ADOLSON-WESLEY PUBL CO, READING, MASS, 1972.

MULLER, D.E., MATH OF COMP, 10, 208, (1956).

PROGRAMADO POR T.F. ANDERSON, OCTUBRE 1975

```

*****
SOLVE (AT, BT, CT) = (-BT + SQRT(BT**2 - 4.*AT*CT))/(2.*AT)
FINAL(U, V) = U + V + C1*U*U + C3*V*V + C2*U*V - 1.0
IR = 0
IT = 0
Y1 = 1
R = 1
Z11 = 2.*Y1
IF (Z11.GT.1.0) Z11 = 1.0
A = 2.*R.*C3
B = R.*C2*Z11 - C2*Z11
C = -Z11*(1. + 2.*C1*Z11)
Z21 = SOLVE (A, B, C)
IF (Z21.GT.2.*V2) Z21 = 2.*V2
IF (Z21.GT.1.0) Z21 = 1.0
R = 1./R
A = R.*C1
B = R.*C2*Z21 - C2*Z21
C = Z21*(1. + 2.*C3*Z21)
Z11 = SOLVE (A, B, C)
Z12 = FINAL (Z11, Z21)
Z22 = 1.0
Z21 = Z21/2.0
50 IT = IT + 1
A = 2.*R.*C1
B = R.*C2*Z21 - C2*Z21
C = -Z21*(1. + 2.*C3*Z21)
Z1 = SOLVE (A, B, C)
F = FINAL (Z1, Z2)
IF (ABS(F).LT.1.E-6) RETURN
IF (IT.GT.8) GO TO 70
AA = Z21 - Z2
BB = Z22 - Z2
CC = (Z21 - Z22)*AA*BB
FA = F1 - F
FB = F2 - F
AHT = (GB*FA - AA*FB)/CC
BHT = (AA*AA*FB - BB*BB*FA)/CC
CHT = F
CCNT = SQRT(BHT*BHT - 4.*AHT*CHT)
D1 = (-BHT + CCNT)/(2.*AHT)
D2 = (-BHT - CCNT)/(2.*AHT)
ZNEW = D1 + Z2
IF (ABS(D2).LT.ABS(D1)) ZNEW = D2 + Z2
IF (F.LT.C.0) GO TO 60
Z21 = F
Z2 = Z2
F1 = F
60 Z22 = Z2
F2 = F
65 Z2 = ZNEW
CC TO 50
70 WRITE (6, 2001) Z11, Z21, F1, Z12, Z22, F2, Z1, Z2, F
2001 IR = IT
      FORMAT (/1X, 9G13.5)
      RETURN
      END
SUBROUTINE EOS(ISTP)
*****

```

## SUBROUTINE EOS(ISTP)

## PROPOSITO

ASIGNAR O CALCULAR LOS VALORES DE LOS PARAMETROS U(I) W(I) DE LA ECUACION DE ESTADO CUBICA. ASIMISMO, EVALUAR LAS VARIABLES AAC(I) Y BBC(I) QUE VAN A SER EMPLEADAS POSTERIORITAMENTE EN LA DETERMINACION DE LOS PARAMETROS A Y B DE LA ECUACION DE ESTADO.

## PARAMETROS

ISTP - BANDERA DE ERROR EN EL CALCULO DEL PARAMETRO BETA CRITICO (BETAC) CUANDO SE EMPLEA LA EC. DE EDO. DE SCHMIDT-WENZEL.

## SUBROUTINAS USADAS

BETACR

PROGRAMADO POR: DR. ENRIQUE BAZUA R.  
FERNANDO GARCIA NEGRETE  
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM, 1983

## INTEGER ERBET

COMMON /PEQS/ IES, IALFA, U(2), W(2), BBC(2), AAC(2)

COMMON /PRM/ MU(2), TC(2), PC(2), VC(2), FACEN(2), VSR(2), ZRA(2), RD(2),

1 COMMON /EB/ ERBET

GO TO (30,34,33), IES

## ECUACION DE ESTADO: SOAVE

30 DO 32 I=1,2

U(I) = 1.0

W(I) = 0.0

BBC(I) = 0.08664535\*TC(I)/PC(I)

32 AAC(I) = 0.4274302327\*(TC(I)\*\*2)/PC(I)

RETURN

## ECUACION DE ESTADO: PENG-ROBINSON.

34 DO 36 I = 1,2

U(I) = 2.0

W(I) = -1.0

BBC(I) = 0.0778\* TC(I)/PC(I)

36 AAC(I) = 0.45724\*(TC(I)\*\*2)/PC(I)

RETURN

## ECUACION DE ESTADO: SCHMIDT-WENZEL.

38 DO 42 I=1,2

W(I) = -3.\*FACEN(I)

U(I) = 1.-W(I)

II = I

BETAC = BETACR (II)

IF(ERBET,GT,0) GO TO 40

ZETAC = 1./((3.\*(1.+BETAC\*FACEN(I)))

BBC(I) = BETAC\*ZETAC\*TC(I)/PC(I)

42 AAC(I) = ((1.-ZETAC\*(1.-BETAC))\*\*3)\*(TC(I)\*\*2)/PC(I)

RETURN

40 ISTP = 1

44 RETURN

END  
FUNCTION BETACR(I)

FUNCTION BETACR(I)

PROPÓSITO  
CALCULAR EL PARÁMETRO BETAC NECESARIO EN EL EMPLEO DE LA  
ECUACION DE ESTADO PROPUESTA POR SCHMIDT-WENZEL A TRAVES  
DE UN PROCEDIMIENTO NEWTON-RAPHSON.

PARAMETROS  
ERBET = BANDERA DE ERROR POR MAXIMO NUMERO DE ITERACIONES  
I = INDICE DEL COMPONENTE

PROGRAMADO POR: DR. ENRIQUE BAZUA R.  
FERNANDO GARCIA NEGRETE  
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM. 1983

```

*****
COMMON /PRM/ MW(2), TC(2), PC(2), VC(2), FACEN(2), VSR(2), ZRA(2), RD(2),
1  DM(2), ETA(3)
COMMON /EE/ ERBET
DATA EPS, ITMAX / 1.0E-5, 15 /
BETAIN = 0.25980 - 0.217 * FACEN(I) + (0.00375 * FACEN(I)) ** 2
BETANU = 0.
IT = 1
ERBET = 0
30 F1 = 6. * FACEN(I) + 1.
F1 = 6. * FACEN(I) + 1.
F1 * BETAIN ** 3 + 3. * BETAIN ** 2 + 3. * BETAIN - 1.
DFBET1 = 3. * F1 * BETAIN ** 2 + 6. * BETAIN + 3.
DFBET2 = 6. * F1 * BETAIN + 6.
FACT = 1. + FBETA * DFBET2 / (2. * DFBET1 ** 2)
DELTA = FBETA * FACT / DFBET1
BETANU = BETAIN - DELTA
IF (ABS (DELTA) .LE. EPS) GO TO 10
BETAIN = BETANU
IT = IT + 1
IF (IT .GT. ITMAX) GO TO 20
GO TO 30
10 BETACR = BETANU
RETURN
20 BETACR = BETANU
ERBET = 1
RETURN
END
SUBROUTINE ALFAS(T, AC, B, UI, WI, I, IRR)

```

SUBROUTINE ALFAS(T, AC, B, UI, WI, I, IRR)

PROPÓSITO  
EVALUAR LAS ALFA(I) PARA PROVEER LA DEPENDENCIA CON LA  
TEMPERATURA DEL PARÁMETRO A(I) DE LA ECUACION DE ESTADO.  
ESTE CALCULO SE REALIZA, DEPENDIENDO DEL VALOR DE ALFA,  
YA SEA DIRECTAMENTE DE LAS CORRELACIONES DADAS POR SOAVE,  
PENG-ROBINSON O SCHMIDT-WENZEL O DE UN AJUSTE DE ALFA(I)  
AL VALOR DE LA PRESION DE VAPOR A LA TEMPERATURA EXPERI-  
MENTAL DE INTERES POR UN PROCEDIMIENTO DE SUSTITUCION DI-  
RECTA.

PARAMETROS  
T = TEMPERATURA K  
AC = PARÁMETRO A(I) DE LA EC. DE ESTADO EN EL PUNTO  
CRITICO  
B = PARÁMETRO B(I) DE LA EC. DE ESTADO  
UI = PARÁMETRO U(I) DE LA EC. DE ESTADO  
WI = PARÁMETRO W(I) DE LA EC. DE ESTADO  
I = INDICE DEL COMPONENTE

IRR - BANDERA DE ERROR EN EL CALCULO DE ALFA(I) POR MAXI-  
MO NUMERO DE ITERACIONLS

SUBROUTINAS EMPLEADAS  
ZETA, KTRKOF

PROGRAMADO POR: DR. ENRIQUE BAZUA R.  
FERNANDO GARCIA NEGRETE  
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM. 1983

\*\*\*\*\*  
REAL M, KO, KTRKO, KTRKOF  
INTEGER EZET1, EZET2  
COMMON /PT/ ZLMAX, ZVMIN, EZET1, EZET2  
COMMON /PRM/ MW(2), TC(2), FC(2), VC(2), FACEN(2), VSR(2), ZRA(2), RD(2)  
1 COMMON /PEQS/ DM(2), ETA(3)  
COMMON /ALF/ ALFA(2)

ITER = 0  
IF (IALFA, EQ, 2) GO TO 300  
GO TO (310, 320, 330), IFS

CALCULO DE LAS ALFA(I) A PARTIR DE LA CORRELACION PROPUESTA  
FOR SOAVE.

310 M = 0.480 + 1.574\*FACEN(I) - 0.176\*FACEN(I)\*\*2  
TR = T/TC(I)  
ALFA(I) = (1. + M\*(1. - SQRT(TR)))\*\*2  
GO TO 200

CALCULO DE LAS ALFA(I) A PARTIR DE LA CORRELACION PROPUESTA  
FOR PENG-ROBINSON.

320 M = 0.37464 + 1.54226\*FACEN(I) - 0.26992\*FACEN(I)\*\*2  
TR = T/TC(I)  
ALFA(I) = (1. + M\*(1. - SQRT(TR)))\*\*2  
GO TO 200

CALCULO DE LAS ALFA(I) A PARTIR DE LA CORRELACION PROPUESTA  
FOR SCHMIDTH-WENZEL.

330 KO = 0.465 + 1.347\*FACEN(I) - 0.528\*FACEN(I)\*\*2  
TR = T/TC(I)  
IF (TR, LE, 1.) GO TO 332  
KTRKO = KTRKOF(1., KO)  
GO TO 334  
332 KTRKO = KTRKOF(TR, KO)  
334 ALFA(I) = (1. + KTRKO\*(1. - SQRT(TR)))\*\*2  
GO TO 200

CALCULO DE LAS ALFA(I) EMPLEANDO EL METODO ITERATIVO DE  
SUSTITUCION DIRECTA.

300 ALFA(I) = 1.  
140 A = AC\*ALFA(I)  
ZL = ZETA(A, B, UI, WI, 1)  
ZV = ZETA(A, B, UI, WI, 2)  
FAIZ = SQRT(U(I)\*\*2 - 4.\*W(I))  
FAC1 = B\*(U(I) - FAIZ)  
FAC2 = B\*(U(I) + FAIZ)  
DIV = (2.\*ZL + FAC1)\*(2.\*ZV + FAC2)  
DEN = (2.\*ZL + FAC2)\*(2.\*ZV + FAC1)  
DIVP = ZV - ZL + ALOG((ZL-B)/(ZV-B))  
DENP = AC + ALOG(DIV/DEN)/(B\*FAIZ)  
ALFANU = DIVP/DENP  
ER = ALFANU - ALFA(I)

```

IF (ABS(ER) .LE. 1.D-6) GO TO 118
ALFA(I) = ALFANJ
ITER = ITER + 1
IF (ITER.GT.20) GO TO 135
GO TO 140
118 ALFA(I) = ALFANJ
IF (EZET1.NE.0.OR.EZET2.NE.0) GO TO 130
GO TO 200
130 WRITE(6,500) EZET1,EZET2
500 FORMAT(7,1X,'ERROR EN EL CALC. DE ZETA.EN LA SUBR.DE ALFAS.',1X,
1'EZET1=',12,2X,'EZET2=',12,/)
IRR = 8
GO TO 200
135 WRITE(6,590)
590 FORMAT(7,1X,'EL NUMERO DE ITERACIONES MAX. PARA EL CALCULO DE LA
1 ALFAS FUÉ EXCEDIDO.',/)
IRR = 9
200 RETURN
END
REAL FUNCTION KTRKOF(TR,KO)

```

FUNCTION KTRKOF(TR,KO)

PROPOSITO
EVALUAR LA FUNCION K(TR,KO) NECESARIA PARA EL CALCULO DE
ALFA(I) CUANDO SE USA LA EC. DE ESTADO PROPUESTA POR
SCHMIDT-WENZEL

PARAMETROS
TR = TEMPERATURA REDUCIDA
KO = PARAMETRO PROPUESTO POR SCHMIDT-WENZEL

```

REAL KO
KTRKOF = KO + ((5.*TR - 3.*KO - 1.)**2)/70.
RETURN
END

```

FUNCTION ZETA(ZA,ZB,ZU,ZW,LV)

PROPOSITO
RESOLVER EN FORMA ANALITICA LA ECUACION DE ESTADO CUBICA PA-
RA LA OBTENCION DEL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD DE LA MEZCLA O
DEL COMPONENTE PURO EN FASE LIQUIDA O VAPOR.

PARAMETROS
ZA,ZB,ZU,ZW = PARAMETROS DE LA EC. DE ESTADO
LV = INDICE DE FASE
1 = LIQUIDO
2 = VAPOR

PROGRAMADO POR: DR. ENRIQUE BAZUA R.
FERNANDO GARCIA NEGRETE
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM. 1983

```

FUNCTION ZETA(ZA,ZB,ZU,ZW,LV)
IMPLICIT REAL*8 (A,H,C,D,F,G,H,O-Y)
INTEGER EZET1,EZET2
COMMON/PT/ZLMAX,ZVMIN,EZET1,EZET2
DATA C1,PI/3.333333333333333D-1,2.194395102393195D0/
IF(LV.EQ.1) EZET1 = 0

```

```

IF(LV.EQ.2) EZET2 = 0
A = ZA
B = ZB
C = ZC
W = ZW
IF(B.LT.1.D-5) GO TO 16
CUX = A+(W-U)*B**2-U*B
DUX = 1.DD+B - U*B
AA = 3.DD*CUX - DUX**2
ER = -DUX**3 + 4.5DD*CUX*DUX - 13.5DD*B*(A + W*B*(1.DD + B))
AUX = AA**3
DEL = BB*BB + AUX
IF(DEL) 1,1,6
FI = DARCOS(-BB/DSQRT(-AUX))/3.
GO TO (2,4),LV
ZETA = (DUX + 2.DD*DSQRT(-AA)*DCOS(FI+PI))/3.DD
IF(ZETA.LE.ZLMAX) GO TO 31
ZETA = ZLMAX
EZET1=1
IF(DFLOAT(ZETA).GT.B) GO TO 15
ZETA = (1.DD+1.D-3)*B
GO TO (100,110),LV
EZET1 = 2
GO TO 15
EZET2 = 2
GO TO 15
ZETA = (DUX + 2.DD*DSQRT(-AA)*DCOS(FI))/3.DD
IF(ZETA.GE.ZVMIN) GO TO 31
ZETA = ZVMIN
EZET2 = 3
GO TO 31
AUX = DSQRT(DEL)
BUX = -BB+AUX
CUX = -BB-AUX
IF(BUX) 7,8,9
BUX = -(-BUX)**C1
GO TO 10
BUX = 0.0000
GO TO 10
BUX = BUX**C1
IF(CUX) 11,12,13
CUX = -(-CUX)**C1
GO TO 14
CUX = 0.0000
GO TO 14
CUX = CUX**C1
ZETA = (DUX+BUX+CUX)/3.DD
GO TO (3,5),LV
GO TO (17,19),LV
C
C
C
CALCULO DE ZETA PARA LIQUIDOS COMPRIMIDOS
17 AUX = A/B-2.DD-U
BUX = AUX**2-4.DD*(1.DD+U+W)
IF(BUX) 30,18,18
18 ZETA = B*(1.DD + (AUX - DSQRT(BUX))/2.DD)
RETURN
C
C
C
CALCULO DE ZETA PARA UN VAPOR CASI IDEAL (B MENOR A 1.D-5).
19 ZETA = 1.DD+B-A+A*(U*B+2.DD*(B-A))
GO TO 5
15 RETURN
END
SUBROUTINE SMIXR(AA,BB,FMCL,T)

```

C\*\*\*\*\*C

SUBROUTINE SMIXR(AA,BB,FMCL,T)

PROPOSITO

CALCULAR LOS PARAMETROS A,B,U Y W DE LA EC. DE ESTADO PARA LA MEZCLA LIQUIDA O VAPOR, ASI COMO LAS DERIVADAS DJ(I) NECESARIAS EN LA EXPRESION DEL COEFICIENTE DE FUGACIDAD.

PARAMETROS

AA,BB -- PARAMETROS A Y B DE LA EC. DE EDG. DE LOS COMPONENTES PUROS.  
FMOL -- FRACCION MOLAR DEL COMPONENTE I EN LA FASE LIQUIDA O VAPOR  
T -- TEMPERATURA, K

SUBROUTINAS EMPLEADAS  
GAMEOS

PROGRAMADO POR: DR. ENRIQUE BAZUA R.  
FERNANDO GARCIA NEGRETE  
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM. 1983

\*\*\*\*\*  
REAL LG1, LG2  
DIMENSION AA(2), BB(2), FMOL(2), E(2)  
COMMON /PEGS/ IES, IALFA, L(2), W(2), BBC(2), AAC(2)  
COMMON /THRM/ ILIQ, IVAP  
COMMON /LQPRM/ PAR(5)  
COMMON /PMIX/ AMIX, BMIX, UMIX, WMIX  
COMMON /DERIV/ D1(2), D2(2), D3(2), D4(2)  
COMMON /LNG/LG1, LG2, GERT, DGERT  
COMMON /SIZE/ R(2), Q(2), OF(2), CC, PARB

REGLAS PARA LA B, U Y W DE LA MEZCLA.

IF(PARB.EQ.0.) GO TO 7  
E12 = 0.5\*(BB(1) + BB(2))\*(1.-PARB)  
EMIX = BB(1)\*FMOL(1)\*\*2 + BB(2)\*FMOL(2)\*\*2 +  
2.\*B12\*FMOL(1)\*FMOL(2)  
GO TO 4  
EMIX = FMOL(1)\*BB(1) + FMOL(2)\*BB(2)  
UMIX = FMOL(1)\*U(1) + FMOL(2)\*U(2)  
WMIX = FMOL(1)\*W(1) + FMOL(2)\*W(2)  
DO 100 I=1,2  
IF(PARB.EQ.0.) GO TO 8  
AX = BB(I)\*(2.\*FMOL(I)-FMOL(I)\*\*2) + 2.\*B12\*(1.-FMOL(I))\*\*2  
GO TO (10,12), I  
EX = BE(2)\*FMOL(2)\*\*2  
GO TO 14  
BX = BB(1)\*FMOL(1)\*\*2  
D1(I) = (AX-BX)/BMIX  
GO TO 16  
D1(I) = BB(I)/BMIX  
D2(I) = W(1) - WMIX  
D3(I) = U(1) - UMIX

REGLAS PAR LA A DE LA EC. DE ESTADO. REGLA 'TRADICIONAL' CON K12 Y EXPANSION DE REDLICH-KISTER DE 2,3 Y 4 PARAMETROS.

RAIZ = SQRT(AA(1)\*AA(2))  
IF(ILIQ.GT.21) GO TO 110  
A12 = (1.-PAR(1))\*RAIZ  
GO TO 120  
IF(ILIQ.GT.24) GO TO 130  
AUX = PAR(1) + PAR(2)\*(FMOL(1) - FMOL(2))  
IF (ILIQ.EQ.22) GO TO 115  
AUX = AUX + PAR(3)\*(FMOL(1) - FMOL(2))\*\*2  
IF(ILIQ.EQ.23) GO TO 115

```

115 AUX = AUX + PAR(4)*(FMOL(1)-FMOL(2))*3
120 A12 = AUX*RAIZ
120 AMIX = AA(1)*FMOL(1)**2 + AA(2)*FMOL(2)**2 +
120 2.*FMOL(1)*FMOL(2)*A12
1 IF(ILIQ.GT.21) GO TO 140
150 DO 150 I=1,2
150 D4(I) = 2.*(FMOL(I)*(AA(I) - A12)+A12)/BMIX - AMIX*D1(I)/BMIX
140 RETURN
140 EUX = PAR(2)
140 IF(ILIQ.EQ.22) GO TO 160
140 EUX = BUX - 2.*PAR(3)*(FMOL(1)-FMOL(2))
140 IF(ILIQ.EQ.23) GO TO 160
140 EUX = BUX + 3.*PAR(4)*(FMOL(1)-FMOL(2))*2
160 DO 170 I=1,2
160 CUX = 2.*(FMOL(I)*AA(I) + (1.-FMOL(I))*A12)/BMIX-AMIX*D1(I)/BMIX
160 DUX = (2.*RAIZ*BUX*FMOL(I)*(1.-FMOL(I))**2)/BMIX
180 GO TO (180,190), I
180 D4(I) = CUX + DUX
190 GO TO 170
190 C4(I) = CUX - DUX
170 CONTINUE
170 RETURN

```

REGLAS DE MEZCLADO PARA LA A DE LA EC.DE EDO. CON EXPRESIONES DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD.

```

130 CONTINUE
130 GO TO (200,210,220), IES
200 CE = 1./ALOG(2.)
200 GO TO 240
210 F2 = SQRT(2.)
210 ALN = ALOG((2.+R2)/(2.-R2))
210 CE = 2.*R2/ALN
210 GO TO 240
220 DO 230 I=1,2
220 DEL = U(I)*U(I) - 4.*W(I)
220 UEL = U(I)
220 FE = SQRT(DEL)
230 E(I) = ALOG((2.+UELE+RE)/(2.+UELE-RE))/RE
230 EM = FMOL(1)*E(1) + FMOL(2)*E(2)
230 CALL GAMEOS(T,FMOL,IRR)
230 ABM = (AA(1)*FMOL(1)*E(1)/BB(1)+AA(2)*FMOL(2)*E(2)/BB(2) -
1 GERT)/EM
230 AMIX = ABM*BMIX
230 D4(1) = AA(1)/BB(1)-LG1/EM + (AA(1)/BB(1)-ABM)*(E(1)-EM)/EM
230 D4(2) = AA(2)/BB(2)-LG2/EM + (AA(2)/BB(2)-ABM)*(E(2)-EM)/EM
240 RETURN
240 CALL GAMEOS(T,FMOL,IRR)
240 ABM = AA(1)*FMOL(1)/BB(1)+AA(2)*FMOL(2)/BB(2) - CE*GERT
240 AMIX = ABM*BMIX
240 C4(1) = AA(1)/BB(1) - CE*LG1
240 C4(2) = AA(2)/BB(2) - CE*LG2
240 RETURN
END
SUBROUTINE PHIEQS(AM,BM,UM,WM,Z,LV)

```

SUBROUTINE PHIEQS

PROPÓSITO  
CALCULAR LOS COEFICIENTES DE FUGACIDAD DE LOS COMPONENTES  
EN LA MEZCLA LIQUIDA O VAPOR

PARAMETROS  
AM,BM,UM,WM - PARAMETROS DE LA ECUACION DE ESTADO PARA LA  
MEZCLA  
Z - FACTOR DE COMPRESIBILIDAD DE LA MEZCLA

LV - INDICE DE FASE  
 1 - LIQUIDO  
 2 - VAFOR  
 PHIL - COEF. DE FUGACIDAD DEL COMPONENTE I EN LA FASE LIQUIDA  
 PHIV - COEF. DE FUGACIDAD DEL COMPONENTE I EN LA FASE VAFOR

PROGRAMADO POR: DR. ENRIQUE BAZUA R.  
 FERNANDO GARCIA NEGRETE  
 FACULTAD DE QUIMICA, UNAM. 1983

\*\*\*\*\*

COMMON/EGSPHI/PHIL(2),PHIV(2)  
 COMMON/DERIV/D1(2),D2(2),D3(2),D4(2)

```

DEL = UM*UM - 4.*WM
RDEL = SQRT(DEL)
ELE = ALOG((2.*Z + BM*(UM-RDEL))/(2.*Z + BM*(UM+RDEL)))/RDEL
D = Z*Z + UM*BM*Z + WM*BM*BM
DO 10 I=1,2
  PHILN = (Z-1.)*D1(I) - ALOG(Z-BM) + ELE*D4(I) +
  1 AM*((ELE/BM+Z/D)*(2.*D2(I)-UM*D3(I)) + BM*(UM*D2(I) -
  2 WM*D3(I))/D)/DEL
  20 GC TO (20,30),LV
  PHIL(I) = EXP(PHILN)
  GO TO 10
  30 PHIV(I) = EXP(PHILN)
  10 CONTINUE
  RETURN
  END
  SUBROUTINE PROPEX
  
```

20  
30  
10

\*\*\*\*\*

IFROPOSITO  
 EVALUAR LAS PROPIEDADES EN EXCESO DE LA MEZCLA LIQUIDA. PARA ELLO CORRIGE LAS UNIDADES DE LA PRESION Y TEMPERATURA DE LOS DATOS DE ENTALPIA EN EXCESO VS COMPOSICION LEIDOS EN LA SUB-ROUTINA VLDTA2 Y LLEVAR A CABO LA COMPARACION DE ESTOS CON LOS CALCULADOS.

PARAMETROS

PRES - PRESION  
 TEMP - TEMPERATURA  
 DELT - INCREMENTO DE TEMPERATURA PARA EL CALCULO DE LA DERIVADA POR DIFERENCIA CENTRAL DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS EN EXCESO CON RESPECTO DE ESTA VARIABLE.  
 IPU - UNIDADES DE LA PRESION PRES  
 0 - MMHG  
 1 - BARS  
 2 - ATM  
 3 - PSIA  
 ITU - UNIDADES DE LA TEMPERATURA, TEMP  
 0 - CENTIGRADOS  
 1 - KELVIN  
 2 - FAHRENHEIT  
 3 - RANKINE  
 IX - CALCULO DE LAS PROPIEDADES EN EXCESO  
 0 - CON FRACCION MOL DEL COMPONENTE 1 DE 0 A 1 VIA INCREMENTOS DE 0.1. SI NDT ES DIFERENTE DE CERO EL CALCULO SE REALIZA TAMBIEN CON COMPOSICIONES X1 EXPERIMENTALES, IMPLICANDO LECTURA DE ENTALPIA EN EXCESO.  
 1 - CON FRACCION MOL DEL COMPONENTE 1 EXPERIMENTALES, IMPLICANDO LECTURA DE H(E).  
 NDT - NUMERO DE DATOS EXPERIMENTALES

REFEX- REFERENCIA BIÉLIOGRÁFICA DE LOS DATOS X1 VS HE  
 FMEX - FRACCIÓN MOL DEL COMPONENTE 1.  
 HE - ENTALPIA EN EXCESO, JOULES/MOL

SUBROUTINAS USADAS  
 ACTIV2, ELE

PROGRAMADO POR: DR. ENRIQUE BAZUA R.  
 FERNANDO GARCIA NEGRETE  
 FACULTAD DE QUIMICA, UNAM. 1983

\*\*\*\*\*  
 REAL L, LM  
 DIMENSION AA(2), HB(2), X(2), ZLPUR(2), L(2), FMOL(2)  
 COMMON/LQPRM/PAR(5)  
 COMMON/PEQS/IES, TALFA, U(2), W(2), BBC(2), AAC(2)  
 COMMON/RFST/FR(2), RT  
 COMMON/THRM/ILIQ, IVAP  
 COMMON/PMIX/AMIX, BMIX, UNIX, WMIX  
 COMMON/PT/ZLMAX, ZVMIN, EZET1, EZET2  
 COMMON/ALF/ALFA(2)  
 COMMON/LNG/LG1, LG2, GERT, DGERT  
 COMMON/DATEX1/PRES, TEMP, DELT, IPU, ITU, IX, NDT  
 COMMON/DATEX2/REFEX(15, 2), FMEX(1, 50), HE(50)

IF(IPU.EQ.0) GO TO 11  
 IF(IPU.EQ.1) GO TO 13  
 IF(IPU.EQ.2) GO TO 12  
 F = PRES/14.506  
 WRITE(6, 20) PRES, P  
 GO TO 14  
 11 F = PRES/750.06  
 WRITE(6, 21) PRES, P  
 GO TO 14  
 12 P = PRES/0.93592  
 WRITE(6, 22) PRES, P  
 GO TO 14  
 13 F = PRES  
 WRITE(6, 23) P  
 14 CONTINUE  
 IF(ITU.EQ.0) GO TO 15  
 IF(ITU.EQ.1) GO TO 17  
 IF(ITU.EQ.2) GO TO 16  
 T = TEMP/1.8  
 WRITE(6, 24) TEMP, T  
 GO TO 15  
 15 T = TEMP + 273.15  
 WRITE(6, 25) TEMP, T  
 GO TO 18  
 16 T = (TEMP + 459.69)/1.8  
 WRITE(6, 26) TEMP, T  
 GO TO 18  
 17 T = TEMP  
 WRITE(6, 27) T  
 18 CONTINUE  
 F = 8.3144  
 HE DABS = 0.0  
 HE ABSR = 0.0  
 HES1 = 0.0  
 HES2 = 0.0  
 ND = 0  
 IX = 0  
 IF(IES.EQ.0) GO TO 1000  
 WRITE(6, 400)  
 WRITE(6, 410)  
 IF(IX.EQ.0) GO TO 294  
 IF(ND.EQ.0) WRITE(6, 420) ((REFEX(I, J), I=1, 15), J=1, 2)

```

ND = ND + 1
IX = IX + 1
IF(ND = GT, NDT) GO TO 40
X(1) = FMEX(1, ND)
HEXP = HE(ND)
GO TO 35
290 X(1) = 0.0
GO TO 35
300 X(1) = 0.1 + X(1)
IF(X(1) = GT, 1.) GO TO 210
35 X(2) = 1. - X(1)
30 ICONT = ICONT + 1
180 T = T + DELT
GO TO 50
170 T = T - 2. * DELT
50 RT = R * T
IVAP = 3
CALL REFUG(T)
DO 70 I = 1, 2
B = BB(I) * FR(I) / T
AC = AAC(I) * FR(I) / (T * T)
UI = U(I)
WI = W(I)
II = I
CALL ALFAS(T, AC, B, UI, WI, II, IRR)
70 CONTINUE
DO 80 I = 1, 2
EE(I) = BB(I) * P / T
AA(I) = AAC(I) * ALFA(I) * P / (T * T)
FMOL(I) = X(I)
80 CONTINUE
CALL SMIXR(AA, BB, FMOL, T)

C C C
CALCULO DE LA ZETA DE LA MEZCLA.
ZLM = ZETA(AMIX, BMIX, UMIX, WMIX, 1)
IF(EZET1.NE.0) GO TO 85

C C C
CALCULO DE LA ZETA PARA CADA COMPUESTO PURO.
DO 90 I = 1, 2
FA = AA(I)
PB = BB(I)
FU = U(I)
FW = W(I)
ZLPUR(I) = ZETA(PA, PB, PU, FW, 1)
IF(EZET1.NE.0) GO TO 100
90 CONTINUE

C C C
CALCULO DE LA ENERGIA DE HELMHOLTZ EN EXCESO
DEL = UMIX * UMIX - 4. * WMIX
LM = ELE(DEL, BMIX, ZLM, UMIX)
DO 110 I = 1, 2
DEL = U(I) * U(I) - 4. * W(I)
BELE = BB(I)
ZELE = ZLPUR(I)
UELE = U(I)
110 L(I) = ELE(DEL, BELE, ZELE, UELE)
SUM1 = 0.
DO 120 I = 1, 2
SUM1 = SUM1 + X(I) * ALOG((ZLPUR(I) - BB(I)) / (ZLM - BMIX))
SUM2 = 0.
DO 130 I = 1, 2
SUM2 = SUM2 + X(I) * AA(I) * L(I) / BB(I)
130 AEXRT = SUM1 + AMIX * LM / EMIX - SUM2
AEX = AEXRT * RT

```

CALCULO DE LA ZETA EN EXCESO DE LA MEZCLA LIQUIDA.

ZLEX = ZLM - (X(1)\*ZLPUR(1) + X(2)\*ZLPUR(2))

CALCULO DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS EN EXCESO.

GEXRT = AEXRT + ZLEX

GEX = GEXRT\*RT

140 GO TO (140, 150, 160), ICONT

GEXMAS = GEXRT

ICONT=2

GO TO 170

150 GEXMEN = GEXRT

ICONT = 3

CALCULO DE LA ENTALPIA EN EXCESO.

HEXRT = -T\*(GEXMAS-GEXMEN)/(2.\*DELTA)

HEX = HEXRT\*RT

IF(IX.EQ.0) GO TO 180

HED = HEX - HEXP

HEDABS = HEDABS + ABS(HED)

HABSR = HABSR + ABS(HED/HEXP)

HES1 = HES1 + HED\*\*2

HES2 = HES2 + (HED/HEXP)\*\*2

GO TO 180

CALCULO DEL VOLUMEN EN EXCESO

160 VLEX = 10.\*RT\*ZLEX/P

CALCULO DE LA ENTROPIA EN EXCESO.

SEX = (HEX-GEX)/T

SEXR = SEX/R

IMPRESION DE RESULTADOS

IF(IX.EQ.1) GO TO 82

WRITE(6,300) X(1), X(2), HEXRT, HEX, GEXRT, GEX, AEXRT, AEX, SEXR, SEX, VLEX, ZLEX

GO TO 109

82 WRITE(6,440) X(1), X(2), HEXRT, HEX, HEXP, HED, GEXRT, GEX, AEXRT, AEX, SEXR, SEX, VLEX, ZLEX

GO TO 109

85 WRITE(6,360) X(1), X(2), ZLM

GO TO 109

100 WRITE(6,105) I, X(I), ZLPUR(I)

109 IF(IX.NE.0) GO TO 210

GO TO 300

40 DAT = FLOAT(NDT)

HEDABS = HEDABS/DAT

HABSR = HABSR/DAT \* 100.

HES1 = SQRT(HES1/DAT)

HES2 = SQRT(HES2/DAT) \* 100.

WRITE(6,430) HEDABS, HABSR, HES1, HES2

RETURN

CALCULO DE LAS PROPIEDADES EN EXCESO CON LOS MODELOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD.

RT = R\*T

WRITE(6,400)

112 IF(ILIQ.EQ.4.OR.ILIQ.EQ.6.OR.ILIQ.EQ.10.OR.ILIQ.EQ.11.OR.ILIQ.EQ.

112.OR.ILIQ.EQ.13) WRITE(6,405)

112 IF(ILIQ.EQ.1.OR.ILIQ.EQ.2.OR.ILIQ.EQ.14.OR.ILIQ.EQ.7.OR.ILIQ.EQ.8.

112 OR.ILIQ.EQ.9.OR.ILIQ.EQ.15) WRITE(6,410)

112 IF(IX.EQ.0) GO TO 1300

```

1400 IF(ILIQ.EQ.4.OR.ILIQ.EQ.6.OR.ILIQ.EQ.10.OR.ILIQ.EQ.11.OR.ILIQ.
1 EQ.12.OR.ILIQ.EQ.13) RETURN
IF(ND.EQ.0) WRITE(6,425) ((REFEX(I,J),I=1,15),J=1,2)
ND = ND + 1
IX = 1
IF(ND.GT.NDT) GO TO 40
X(1) = FMEX(1,ND)
HEXP = HE(ND)
GO TO 1600
1300 X(1) = 0
GO TO 1600
1700 X(1) = 0.1 + X(1)
IF(X(1).GT.1.) GO TO 1400
1600 X(2) = 1.0 - X(1)
CALL ACTIV2(T,X,IRR)
IF(ILIQ.EQ.4.OR.ILIQ.EQ.6.OR.ILIQ.EQ.10.OR.ILIQ.EQ.11.OR.ILIQ.
1 EQ.12.OR.ILIQ.EQ.13) GO TO 1800

```

C  
C  
C  
C

CALCULO DE LAS PROPIEDADES EN EXCESO PARA CUALQUIERA  
DE LOS MODELOS: UNIQUAC, ARTL O WILSON.

```

HEXRT = -T*DGERT
HEX = HEXRT*RT
SEXR = HEXRT - GERT
SEX = SEXR*R
GEX = GERT*RT
IF(IX.EQ.0) GO TO 1900
FED = HEX - HEXP
FEDARS = FEDARS + ABS(HED)
HABSR = HABSR + ABS(HED/HEXP)
FES1 = HES1 + HED*HED
FES2 = HES2 + (HED/HEXP)*(HED/HEXP)

```

C  
C  
C

IMPRESION DE RESULTADOS

```

WRITE(6,440) X(1),X(2),HEXRT,HEX,HEXP,HED,GERT,GEX,GERT,GEX,SEXR,
1 SEX
GO TO 1400
1900 WRITE(6,200) X(1),X(2),HEXRT,HEX,GERT,GEX,GERT,GEX,SEXR,SEX
GO TO 1700

```

C  
C  
C  
C  
C

CALCULO DE LAS PROPIEDADES EN EXCESO PARA EL MODELO DE VAN LAAR O  
MARGULES. APROXIMACIONES: (1) SOLUCION REGULAR. S(E)=0.  
(2) SOLUCION ATERMICA. H(E)=0.

1800  
C  
C  
C

```

GEX = GERT*RT
SOLUCION REGULAR

```

```

HEXRT = GERT
HEX = HEXRT*RT

```

C  
C  
C

SOLUCION ATERMICA

```

SEXR = - GERT
SEX = SEXR*R

```

C  
C  
C

IMPRESION DE RESULTADOS

```

WRITE(6,2000) X(1),X(2),GERT,GEX,HEXRT,HEX,SEXR,SEX
GO TO 1700
20 FORMAT(1H0,1X,'PRESION = ',F7.3,1X,' LB/IN**2',2X,'( ',1X,F7.3,1X,
1 'BARS',1X,')',/)
21 FORMAT(1H0,2X,'PRESION = ',F7.3,1X,' MM HG.',2X,'( ',1X,F7.3,1X,
1 'BARS',1X,')',/)
22 FORMAT(1H0,2X,'PRESION = ',F7.3,1X,' ATM.',2X,'( ',1X,F7.3,1X,' BARS',
1 'X',')',/)
23 FORMAT(1H0,2X,'PRESTON = ',F7.3,1X,' BARS.',/)

```



SUBROUTINE GAMEOS(T,X,IRR)

PROPOSITO  
CALCULAR LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y LA ENERGIA DE GIBBS  
EN EXCESO RESIDUALES NECESARIOS EN LA REGLA DE MEZCLADO BASA-  
DA EN TEORIAS DE SOLUCION PARA EL PARAMETRO 'A' DE LA ECUA-  
CION DE ESTADO.

PARAMETROS

T = TEMPERATURA, K  
X = COMPOSICION MOLAR DE LA FASE LIQUIDA  
LG1, LG2 = LOG. NATURAL DEL COEF. DE ACTIVIDAD DEL COMPO-  
NENTE 1 Y 2, RESPECTIVAMENTE.  
GERT = ENERGIA DE GIBBS EN EXCESO RESIDUAL  
ILIQ = INDICA EL MODELO DE COEFS. DE ACT. A SER USADO  
1 = ECUACION UNIQUAC CON 2 PARAMETROS  
2 = ECUACION NRTL CON 2 PARAMETROS  
3 = ECUACION DE WILSON CON 2 PARAMETROS (WILSONB)  
4 = ECUACION DE VAN LAAR CON 2 PARAMETROS  
5 = ECUACION DE MARGULES DE 3 SUFIJOS CON 2 PARAMETROS  
6 = ECUACION UNIQUAC CON 3 PARAMETROS  
7 = ECUACION NRTL CON 3 PARAMETROS  
8 = ECUACION DE WILSON CON 3 PARAMETROS (WILSONB)  
9 = ECUACION DE MARGULES DE 4 SUFIJOS CON 3 PARAMETROS  
10 = ECUACION DE MARGULES DE 5 SUFIJOS CON 4 PARAMETROS  
11 = ECUACION DE MARGULES MODIFICADA DE 5 SUFIJOS CON 4 PAR  
12 = ECUACION DE MARGULES MODIFICADA DE 5 PARAMETROS.

PROGRAMADO POR: DR. ENRIQUE BAZUA R.  
FERNANDO GARCIA NEGRETE  
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM. 1983

SUBROUTINE GAMEOS (T,X,IRR)

REAL LG1, LG2  
COMMON/PCPIR/AA(2),BR(2),FMOL(2)  
COMMON/LNG/LG1, LG2, GERT, DGERT  
COMMON /THRM/ ILIQ, IVAF  
COMMON /LQPRM/ PAR(5)  
COMMON /SIZE/ R(2), Q(2), QP(2), CC, PARB  
DIMENSION X(2)

FT = 1.987\*T  
IF (ILIQ.EQ.25) OR (ILIQ.EQ.30) GO TO 20  
IF (ILIQ.EQ.26) OR (ILIQ.EQ.31) GO TO 40  
IF (ILIQ.EQ.27) OR (ILIQ.EQ.32) GO TO 60  
IF (ILIQ.EQ.23) GO TO 30  
IF (ILIQ.LE.36) GO TO 10

WRITE (6,30) ILIQ  
3001 FORMAT(1H'ILIQ =', I3, 'NO HAY REGLA DE MEZCLADO QUE CORRESPONDA A ILIQ 16'  
1) IAL A: ', X3)  
IRR=1  
RETURN

ECUACION UNIQUAC DE 2 O 3 PARAMETROS

20 CONTINUE  
T12 = EXP(-PAR(1)/T)  
T21 = EXP(-PAR(2)/T)  
IF (ILIQ.EQ.31) CC = PAR(3)  
THP1 = X(1)\*QP(1)/(X(1)\*QP(1) + X(2)\*QP(2))  
THP2 = 1 - THP1  
S1 = THP1 + THP1\*T12  
S2 = THP1 + THP2\*T21  
LG1 = CC\*QP(1)\*(-ALOG(S2) + THP2\*(T21/S2 - T12/S1))  
LG2 = CC\*QP(2)\*(-ALOG(S1) + THP1\*(T12/S1 - T21/S2))  
GERT = -CC\*(QP(1)\*X(1)\*ALOG(S2) + QP(2)\*X(2)\*ALOG(S1))  
GO TO 200

## EQUACION ARTL DE 2 O 3 PARAMETROS

```

40 CONTINUE
T12 = PAR(1)/RT
T21 = PAR(2)/RT
IF (ILIO.EQ.31) CC = PAR(3)
G12 = EXP(-CC*T12)
G21 = EXP(-CC*T21)
GS12 = (X(2)+X(1)*G12)**2
GS21 = (X(1)+X(2)*G21)**2
LG1 = X(2)**2*(T21*G21**2/GS21 + T12*G12/GS12)
LG2 = X(1)**2*(T12*G12**2/GS12 + T21*G21/GS21)
GERT = X(1)*X(2)*(T21*G21/SQRT(GS21)+T12*G12/SQRT(GS12))
GO TO 201

```

## EQUACION DE WILSON DE 2 O 3 PARAMETROS (WILSONB)

```

60 CONTINUE
T12 = BB(2)/BB(1)*EXP(-PAR(1)/RT)
T21 = BB(1)/BB(2)*EXP(-PAR(2)/RT)
IF (ILIO.EQ.32) CC = PAR(3)
TS12 = X(1) + X(2)*T12
TS21 = X(2) + X(1)*T21
LG1 = CC*(-ALOG(TS12) + X(2)*(T12/TS12 - T21/TS21))
LG2 = CC*(-ALOG(TS21) + X(1)*(T21/TS21 - T12/TS12))
GERT = -CC*(X(1)*ALOG(X(1)+T12*X(2))+X(2)*ALOG(X(2)+T21*X(1)))
GO TO 202

```

## EQUACION DE VAN LAAR

```

80 CONTINUE
A12 = PAR(1)
A21 = PAR(2)
SUM = A12*X(1) + A21*X(2)
LG1 = A12*(A21*X(2)/SUM)**2
LG2 = A21*(A12*X(1)/SUM)**2
GERT = A12*A21*X(1)*X(2)/SUM
GO TO 210

```

## EQUACIONES DE MARGULES

```

100 CONTINUE
P12 = PAR(1)
P21 = PAR(2)
LG1 = A12 + 2.*(A21-A12)*X(1)
LG2 = A21 + 2.*(A12-A21)*X(2)
IF (ILIO.EQ.33) GO TO 110
IF (ILIO.EQ.33) GO TO 120
LG1 = LG1 - 2.*PAR(3)*X(1) + 3.*PAR(3)*X(1)**2
LG2 = LG2 - 2.*PAR(3)*X(2) + 3.*PAR(3)*X(2)**2
GO TO 180
120 CONTINUE
E12 = PAR(3)
E21 = PAR(4)
IF (ILIO.EQ.34) GO TO 140
CK = B12*X(2) + B21*X(1)
LG1 = LG1 + 2.*CK*X(1)*(X(1)-X(2)) - B12*X(1)**2
LG2 = LG2 + 2.*CK*X(2)*(X(2)-X(1)) - B12*X(2)**2
GO TO 180
140 CONTINUE
D = PAR(5)
IF (ILIO.EQ.35) D = PAR(5)
F = B12*X(1) + B21*X(2) + D*X(1)*X(2)
LG1 = LG1 + E*X(1)/F*(-2.*X(2) + X(1)*(B12+D*X(2)**2)/F)
LG2 = LG2 + E*X(2)/F*(-2.*X(1) + X(2)*(B21+D*X(1)**2)/F)
180 CONTINUE
LG1 = LG1*X(2)**2
LG2 = LG2*X(1)**2
GERT = X(1)*LG1 + X(2)*LG2
200 RETURN
END

```