

UNIVERSIDAD NACIONAL

AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**ANALISIS Y MODIFICIONES DEL MODELO
UNIVERSAL
DE CONTRIBUCION DE GRUPOS PARA
COEFICIENTES DE ACTIVIDAD**

T E S I S

Que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias
en Fisicoquímica

P R E S E N T A

Jose Luis Zepeda P

MEXICO, D. F.

1980

M-53520



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

PRESIDENTE Francisco Javier Garffas Ayala

VOCAL Manuel Guerrero

SECRETARIO Alberto Robledo Nieto

1er. SUPLENTE Antonio Reyes Chumacero

2do. SUPLENTE Auster Valderrama Cano

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA :

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

FACULTAD DE QUIMICA,

U. N. A. M.

José Luis Zepeda P.
SUSTENTANTE : José Luis Zepeda Peña

ASESOR DEL TEMA Dr. Francisco Javier Garffas A.

POR HABERME ENSEÑADO EL CAMINO DE LA LUZ,
POR PERMITIRME CONVIVIR CON MIS SERES QUERIDOS,
Y POR ENSEÑARME ESE EXTRAÑO SENTIMIENTO LLAMADO "AMOR"

SIMPLEMENTE,

GRACIAS SEÑOR .

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I MODELOS UNIQAC, UNIFAC, LSG y LCG.	
1.1 Función de partición para una mezcla de líquidos bina- ria	3
1.2 Fracción de área local.	6
1.3 Factor combinatorio	9
1.4 Promedio de fracción de área local en mezclas noatérmi- cas	12
1.5 Parámetros estructurales de los componentes puros . . .	14
1.6 Aplicación para sistemas binarios y multicomponentes. .	17
1.7 Modelo UNIFAC.	23
1.7.1 Modelo ASOG.	27
1.7.2 Desarrollo del modelo UNIFAC	27
1.7.3 Coeficiente de actividad combinatorio.	28
1.7.4 Coeficiente de actividad residual para el gru- po k	29
1.8 Parámetros de Interacción.	36
1.8.1 Dependencia de los parámetros UNIFAC con la temperatura.	36
1.9 Parámetros alternativos de UNIFAC para sistemas con al cohol.	41
1.9.1 Parámetros adicionales de UNIFAC	44

1.10	Determinación de los parámetros UNIFAC	45
1.10.1	Consistencia termodinámica	47
1.10.2	Estimación de los parámetros de interacción para el modelo UNIFAC	53
1.11	Modelo LSG y LCG	59

CAPITULO II. ANALISIS Y MODIFICACIONES DEL MODELO UNIFAC.

2.1	Revisión de los parámetros de área y volumen de los componentes puros	67
2.2	Modificación de UNIFAC por la introducción de los parámetros estructurales dependientes.	72
2.3	Variación en el número de coordinación (Z)	94
2.3.1	Modificación del número de coordinación y parámetros de interacción simultáneamente.	94
2.3.2	Modificación del número de coordinación como único parámetro variable	96
2.3.2.1	Sistema metanol-agua.	99
2.3.2.2	Sistema Etanol-agua	103
2.3.2.3	Sistema Propanol-agua.	115
2.3.2.4	Sistema Isopropanol-agua	120
2.3.2.5	Sistema Butanol-agua	126
2.3.2.6	Sistema Isobutanol-agua	134
2.3.2.7	Sistema Acetona-agua	144

2.4	Sistemas a diferentes presiones utilizando el número de coordinación óptimo	156
2.4.1	Sistema Metanol-agua.	156
2.4.2	Sistema Etanol-agua	159
2.4.3	Sistema Isopropanol-agua.	169
2.5	Variación del coeficiente de actividad con respecto al número de coordinación.	180
2.6	Aplicación del modelo LSG para formular modelo de contribución de grupos.	183
CONCLUSIONES.		192
APENDICE I		197
APENDICE II		200
APENDICE III.		229
APENDICE IV		248
APENDICE V.		284
APENDICE VI		327
BIBLIOGRAFIA.		338

I N T R O D U C C I O N

La predicción de equilibrios de fases es cada día más necesaria y debe ser lo más exacta posible, ya que independientemente del uso que se le dé, esta será la parte básica para lograr resultados más exactos y confiables. Esto ha venido preocupando a todos los científicos relacionados con el tema para tratar de formular modelos más elaborados y obviamente más exactos. Se ha trabajado por décadas y el avance que se ha logrado en más de 100 años de esfuerzos es considerable, sin embargo, se puede afirmar que todavía no existe el modelo exacto y general para todo tipo de sustancias en mezcla de multicomponentes.

Uno de los logros más notables y trascendentes de la década pasada fué la elaboración del modelo UNIFAC, basado en el modelo UNIQUAC, los cuales permiten la predicción de algunas propiedades termodinámicas, sin embargo, donde más se ha utilizado es en el cálculo del equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido, aunque éste último presenta todavía algunas fallas significativas.

La ventaja que UNIFAC ofrece es la de ser un modelo de contribución de grupos, lo cual lo convierte en el método más accesible

ble y práctico que existe hasta el momento. UNIFAC es sumamente útil para componentes no polares, pero sí existe un incremento en la polaridad de las sustancias, entonces disminuye la exactitud de los valores calculados, hasta llegar a sistemas en los cuales la desviación es realmente considerable. Es por ésta razón y conociendo la bondad del modelo que se pensó en mejorar los resultados obtenidos para aquellos sistemas en los que no es confiable.

Este trabajo trata de ser dentro de lo posible, autosuficiente incluyendo toda la información básica, tanto para entenderlo como para poder reproducir cualquier resultado que se desee.

Evidentemente el objetivo más importante es el modelo UNIFAC y con esta base efectuar algunas modificaciones al modelo, ó al uso de éste, para lograr una mayor exactitud en el cálculo de equilibrios líquido-vapor.

C A P I T U L O I

MODELOS UNQUAC, UNIFAC, LSG Y LCG

La termodinámica de las mezclas de líquidos no ideales ha generado una cantidad considerable de literatura. Aproximadamente por un siglo gran número de brillantes científicos han trabajado duramente. La meta de calcular propiedades de mezcla a partir de las propiedades de los componentes puros permanece latente; pero la falla para lograr esta meta es seguir con un inadecuado entendimiento fundamental de la estructura de líquidos y fuerzas intermoleculares. Así para calcular equilibrios líquido-vapor y líquido-líquido para diseño de proceso ha sido necesario la construcción de modelos que solamente son aproximaciones y que contiene parámetros que deben ser obtenidos empíricamente. Uno de los modelos más recientes es el del "Universal Quasi-Chemical Activity Coefficients (UNQUAC), en el cual se basó el "Universal Functional-Group Activity Coefficients (UNIFAC), por esta razón se hará un detallado y exhaustivo análisis de todas las partes que constituyen el UNQUAC. Evidentemente se analizará también el modelo UNIFAC y modelos posteriores

MODELO UNQUAC

1.1 FUNCION DE PARTICION PARA UNA MEZCLA DE LIQUIDA BINARIA.

Si siguiendo las ideas de Guggenheim⁷⁸ podemos postular que un líquido puede ser representado por una red tridimensional con localidades equi-espaciadas; el volumen en la vecindad inmediata a la localidad es llamada una celda. Cada molécula en el líquido es dividida en segmentos unidos tal que cada segmento ocupe una celda. El número total de celdas es igual al número de segmentos (se supone que no hay celdas vacías, se podría desarrollar un posible refinamiento donde hubiera celdas vacías, esto no se hará en el presente desarrollo).

La función de partición canónica Z está dada por :

$$Z = Z_{red} Z_{celda} \dots \dots (1.1)$$

donde Z_{red} se refiere a la situación donde el centro de cada segmento coincide con una localidad y donde Z_{celda} proporciona una contribución a Z , la cual es causada por el movimiento de un segmento con respecto a su posición central. En mezclas líquidas de no electrolitos lejanos del punto crítico, se puede considerar que para cada componente Z_{celda} es independiente de la composición.

La definición de la función de partición es :

$$Z (T, V, N,) = \sum_j \Omega \text{ EXP } \left[E_j (N, V) / kT \right] . . . (1.2)$$

donde : $E_j(N,V)$ = energía de los estados cuánticos; Ω = degeneración del sistema
k = constante de Boltzmann; T = temperatura; V = volúmen; N = número de moléculas

Con esta función se puede determinar propiedades termodinámicas y particularmente la energía libre de Helmholtz la cual está dada por

$$A (T, V, N) = - kT \text{ Ln} Z (T, V, N) (1.3)$$

omitiendo escribir T y V

$$A (N) = - kT \text{ Ln} Z (N) (1.4)$$

Si tenemos dos componentes tendremos

$$A (N_1, N_2) = -kT \text{ Ln } Z (N_1, N_2) \text{ para mezcla. (1.5)}$$

$$A (N_1, 0) = -kT \text{ Ln } (Z (N_1, 0)) \text{ para componente 1 puro. . (1.6)}$$

$$A (0, N_2) = -kT \text{ Ln } (Z (0, N_2)) \text{ para componente 2 puro. . . (1.7)}$$

El cambio en la energía libre de Helmholtz de mezcla estará dado por

$$\Delta A = A (N_1, N_2) - A (N_1, 0) - A (0, N_2) (1.8)$$

Substituyendo (1.5), (1.6) y (1.7) en (1.8), se obtiene

$$\Delta A = - kT \text{ Ln } \left[\frac{Z (N_1, N_2)}{Z (0, N_2) (N_1, 0)} \right] (1.9)$$

Substituyendo (1.1) en (1.9)

$$q_1 + \theta_{12} = 1 \dots \dots \dots (1.17)$$

y

$$\theta_{12} + \theta_{22} = 1 \dots \dots \dots (1.18)$$

La energía de la red V_0 es la suma de todas las interacciones de energía entre los pares de segmentos no enlazados.

Una molécula 1 tiene Zq_1 primeros vecinos, éstos pueden ser de moléculas 1 ó moléculas 2.

Si son moléculas 1 su contribución será de $q_1 Z \theta_{11} V_{11}$ y si son moléculas 2 su contribución será de $q_2 Z \theta_{21} V_{21}$. De igual manera, si enfocamos nuestra atención a una molécula 2 obtendremos contribuciones análogas.

Si sumamos todas estas contribuciones para N_1 moléculas de 1 y N_2 moléculas de 2 en la red tendremos

$$-V_0 = Z/2 q_1 N_1 (\theta_{11} V_{11} + \theta_{21} V_{21}) + (Z/2) q_2 N_2 (\theta_{22} V_{22} + \theta_{12} V_{12}) \dots \dots \dots (1.19)$$

donde el factor 1/2 es para no contar 2 veces las interacciones y v_{ij} caracteriza la energía entre las localidades i y j. Por conveniencia se definirá

$$u_{ij} = (Z/2) v_{ij} \dots \dots \dots (1.20)$$

así, la ecuación (3.19) se transforma en

$$-V_0 = q_1 N_1 (\theta_{11} u_{11} + \theta_{21} u_{21}) + q_2 N_2 (\theta_{22} u_{22} + \theta_{12} u_{12}) \dots \dots (1.19a)$$

El signo menos del lado izquierdo de la ecuación (1.19a) es debido a la convención adoptada que la energía potencial de un gas ideal (separación infinita entre las moléculas) es tomada como cero.

En una molécula, todos los segmentos no son necesariamente iguales, así, los

Como Guggenheim trabajó con mezclas de moléculas esféricas teniendo el mismo tamaño, él usó para θ la cantidad N_{12} , la cual es el número de vecinos más cercanos donde un vecino es una molécula de componente 1 y la otra es una molécula de componente 2. N_{12} no solo depende de N_1 y N_2 , sino que también depende de la estructura microscópica de la solución. Si existe una tendencia a segregarse, las moléculas de un mismo componente tenderán a estar cerca unas de las otras.

Por otra parte si existe una tendencia para que las moléculas se mezclen aleatoriamente sin importar su naturaleza, N_{12} será relativamente grande, ha diferencia del caso anterior en el que será pequeño.

Para mezclas de moléculas polisegmentada que difieren en forma y tamaño, N_{12} no es una variable apropiada para describir la micro-composición de la red. Para tales mezclas se propone el uso de la fracción de área local.

1.2 FRACCION DE AREA LOCAL.

Una molécula de componente 1 es representada como un conjunto de segmentos enlazados, el número de segmentos por molécula es r_1 . Por definición todos los segmentos tienen el mismo tamaño, pero difieren en su área de contacto externa; por ejemplo en el pentano normal los dos grupos metilos, tienen mayor área externa que los 3 grupos metilenos. En el neopentano, el carbono central no tiene área de contacto externa. Para una molécula de componente 1, el número de primeros vecinos está dada por Zq_1 donde Z es el número de coordinación de la red y q_1 es un parámetro proporcional al área externa de la molécula. De igual manera para el componente 2 se tienen los parámetros estructurales r_2 y q_2 .

Si enfocamos nuestra atención a la composición de la región en la vecindad inmediata de la molécula 1, la fracción de área local θ_{21} es la fracción de localidades externas alrededor de la molécula 1, las cuales son ocupadas por segmentos de moléculas 2.

Similarmente la fracción de área local θ_{11} es la fracción de localidades externas alrededor de moléculas 1, las cuales son ocupadas por segmentos de otra molécula 1.

Si efectuamos el mismo análisis para una región en la vecindad inmediata de la molécula 2 se podrá definir de manera análoga θ_{12} y θ_{22} . Así, para una mezcla binaria se tiene 4 fracciones de área local, las cuales describen la microestructura de la red. Lógicamente solo 2 de estas son independientes porque

de Helmholtz de exceso de mezclado a temperatura y volúmen constantes.

Así :

$$g \approx \frac{E}{a} = - \frac{RT \text{ Ln } \left[\frac{Z_{\text{red}}(N_1, N_2)}{Z_{\text{red}}(0, N_1) Z_{\text{red}}(N_1, 0)} \right] - RT (X_1 \text{ Ln } X_1 + X_2 \text{ Ln } X_2)}{n_1 + n_2} \dots (1.15)$$

donde

n = Número de moles.

Se puede notar que la única expresión que se tiene que buscar es la función de partición de la red.

Siguiendo a Guggenheim y aplicando la ecuación (1.2)

$$Z_{\text{red}} = \sum_{\text{toda } \theta} W(\theta) \left[\text{Exp} \left[- V_o(\theta) / kT \right] \right] \dots \dots \dots (1.16)$$

θ = configuración molecular de la mezcla.

donde

W = Factor combinatorio (número de formas en que las moléculas pueden ser arregladas en el espacio).

V_o = Energía potencial de la red, es decir, la energía requerida para quitar todas las moléculas de la red. Está relacionada con la energía de vaporización isotérmica de un líquido a un estado de gas ideal.

Tanto W como V_o dependen de la configuración molecular de la mezcla, designada con la variable θ . La sumatoria en la ecuación (1.16) es sobre todos los posibles valores de θ , es decir, sobre todos los valores de θ los cuales son posibles dentro de las restricciones de la configuración.

$$\Delta A = -kT \ln \left[\frac{Z_{\text{red}} (N_1, N_2) Z_{\text{celda}} (N_1, N_2)}{Z_{\text{red}} (0, N_2) Z_{\text{celda}} (0, N_2) Z_{\text{red}} (N_1, 0) Z_{\text{celda}} (N_1, 0)} \right] \quad (1.10)$$

Por la independencia de la Z_{celda} con respecto a la composición se puede escribir :

$$Z_{\text{celda}} (N_1, N_2) = Z_{\text{celda}} (0, N_2) Z_{\text{celda}} (N_1, 0) \dots \dots \dots (1.11)$$

simplificando (1.10)

$$\Delta A = -kT \ln \left[\frac{Z_{\text{red}} (N_1, N_2)}{Z_{\text{red}} (0, N_2) Z_{\text{red}} (N_1, 0)} \right] \dots \dots \dots (1.12)$$

Para cualquier propiedad extensiva (M), definimos la propiedad de exceso como

$$M^E = M (\text{solución real}) - M (\text{solución ideal}) \dots \dots \dots (1.13)$$

a T,P,x
a T,P,x

La energía libre de Helmholtz en exceso será

$$a^E = \Delta A - RT (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \dots \dots \dots (1.14)$$

donde :

R = Constante de los gases; X = Fracción mol.
 Cuando volúmenes de líquidos no electrolíticos son mezclados a temperatura y presión constante y lejos del punto crítico existe un pequeño cambio de volumen, - como lo ha demostrado Scatchard⁶⁰. Un cambio pequeño de volumen puede tener un efecto significativo en la entropía de mezclado y en la entalpía de mezclado, pero como una buena aproximación estos efectos tienden a cancelarse en la energía libre de Gibbs. Así, cuando la atención se centra sobre mezclas de no electrolitos a presiones bajas, se puede sustituir la energía libre de Gibbs en exceso de mezclado a presión y temperatura constante por la energía libre

parámetros de energía U_{ij} representan promedios, porque los sub-índices i y j se refieren a los componentes, esto es a las moléculas del tipo i y j .

1.3 FACTOR COMBINATORIO.

Para un conjunto de fracciones locales de área dada, se puede calcular el número de configuraciones (micro-estructuras) para una mezcla de N_1 moléculas del componente 1 y N_2 moléculas del componente 2. No se encontró un método disponible para resolver este problema combinatorio, se usa una aproximación análoga a la usada por Guggenheim⁷⁸

Se supone que

$$W = W_1 W_2 h (N_1, N_2) \dots \dots \dots (1.21)$$

donde W_i se refiere al número de configuraciones asociadas con cada localidad ocupada por un segmento de la molécula i ($i = 1, 2$).

La función h depende solamente de N_1 y N_2 , se introduce como un factor de normalización para asegurar que el factor combinatorio W satisface las condiciones a la frontera físicamente razonables.

Para estas condiciones de frontera Guggenheim⁷⁸ escogió el resultado exacto para mezclas de moléculas del mismo tamaño esférico sin fuerzas de atracción. Para el caso tratado aquí, las condiciones de frontera corresponden al factor combinatorio de Staverman⁽²⁾ para mezclas de moléculas con tamaño y forma arbitrarias pero sin fuerzas de atracción. La fórmula de Staverman es similar a la de Flory-Huggins⁽²⁾

Como se demuestra en mecánica estadística, la sumatoria de la función de partición puede ser sustituido por el máximo término (el más probable).

El número de configuraciones distinguibles W_1 y W_2 son

$$W_1 = \frac{(q_1 N_1 \theta_{11} + q_2 N_2 \theta_{12})! \dots \dots \dots (1.22)}{(q_1 N_1 \theta_{11})! (q_2 N_2 \theta_{12})!}$$

$$W_2 = \frac{(q_2 N_2 \theta_{22} + q_1 N_1 \theta_{21})! \dots \dots \dots (1.23)}{(q_2 N_2 \theta_{22})! (q_1 N_1 \theta_{21})!}$$

El número de coordinación Z no aparece en las ecuaciones (1.22) y (1.23) porque no es posible permutar independientemente todos los primeros vecinos de una localidad en la red.

Para encontrar h , se considera el caso atérmico (todas las $u_{ij} = 0$ y esto implica que $v_o = 0$).

El máximo término en la sumatoria es encontrado diferenciando por separado con respecto a θ_{11} y θ_{12} e igualando a cero las dos expresiones.

Para θ_{11} obtenemos

$$\frac{\partial Z_{red}}{\partial \theta_{11}} = \left[\frac{\partial (W_1, W_2)}{\partial \theta_{11}} \right] h(N_1, N_2) \dots \dots \dots (1.24)$$

$$= h(N_1, N_2) \frac{\partial \left[\frac{(q_1 N_1 \theta_{11} + q_2 N_2 \theta_{12})! (q_2 N_2 \theta_{22} + q_1 N_1 \theta_{21})!}{(q_1 N_1 \theta_{11})! (q_1 N_1 \theta_{21})! (q_2 N_2 \theta_{22})! (q_2 N_2 \theta_{12})!} \right]}{\partial \theta_{11}} = 0 \dots \dots (1.25)$$

y

Para θ_{22}

$$\frac{\partial Z_{red}}{\partial \theta_{22}} = \left[\frac{\partial (W_1, W_2)}{\partial \theta_{22}} \right] h(N_1, N_2) \dots \dots \dots (1.26)$$

$$= h(N_1, N_2) \frac{\partial \left[\frac{(q_1 N_1 \theta_{11} + q_2 N_2 \theta_{12})! (q_2 N_2 \theta_{22} + q_1 N_1 \theta_{21})!}{(q_1 N_1 \theta_{11})! (q_1 N_1 \theta_{21})! (q_2 N_2 \theta_{22})! (q_2 N_2 \theta_{12})!} \right]}{\partial \theta_{22}} = 0 \dots \dots (1.27)$$

Si se desarrollan y se resuelven simultáneamente (1.25) y (1.26), se puede encontrar que el promedio de la fracción de área local para una mezcla atérmica está dada por

$$\theta_{11}^{(\circ)} = \left[\frac{q_1 N_1}{q_1 N_1 + q_2 N_2} \right] \dots \dots \dots (1.28)$$

$$\theta_{22}^{(\circ)} = \left[\frac{q_2 N_2}{q_1 N_1 + q_2 N_2} \right] \dots \dots \dots (1.29)$$

El superíndice (\circ) significa la aproximación cero (es decir, una mezcla atérmica), substituyendo (1.24) y (1.25). En las ecuaciones (1.27) y (1.28) resulta

$$\theta_{12}^{(\circ)} = \theta_{11}^{(\circ)} = \theta_1 = \left[\frac{q_1 N_1}{q_1 N_1 + q_2 N_2} \right] \dots \dots \dots (1.30)$$

$$\theta_{21}^{(\circ)} = \theta_{22}^{(\circ)} = \theta_2 = \left[\frac{q_2 N_2}{q_1 N_1 + q_2 N_2} \right] \dots \dots \dots (1.31)$$

En la aproximación cero se puede notar que el promedio de área local es el mismo que la fracción de área representada por θ_1 y θ_2 .

El factor de normalización h puede ahora ser encontrado substituyendo de las ecuaciones (1.22) a la (1.25) en la ecuación (1.21) obteniéndose

$$h(N_1, N_2) = \left[\frac{W^{(\circ)}}{W_1 W_2} \right] \dots \dots \dots (1.32)$$

$$h(N_1, N_2) = \left[\frac{(W^\circ) (q_1 N_1 \theta_{11}^{(\circ)})! (q_1 N_1 \theta_{21}^{(\circ)})! (q_2 N_2 \theta_{22}^{(\circ)})! (q_2 N_2 \theta_{12}^{(\circ)})!}{(q_1 N_1 \theta_{11}^{(\circ)} + q_2 N_2 \theta_{12}^{(\circ)})! (q_2 N_2 \theta_{22}^{(\circ)} + q_1 N_1 \theta_{21}^{(\circ)})!} \right] \dots \dots \dots (1.33)$$

donde $W^{(o)}$ es un factor combinatorio dado por Staverman²

Habiendo encontrado el valor de h se puede proceder a encontrar el valor de las fracciones de área local para el caso no atómico, esto es cuando $U_{ij} \neq 0$.

4 PROMEDIO DE FRACCION DE AREA LOCAL EN MEZCLAS NO ATERMICAS.

La sumatoria de la función de partición (1.16) puede ser sustituida por el máximo término y se sustituyen en ella las ecuaciones (1.22) y (1.23). Pero la energía V_o no es igual a cero.

La ecuación de la constante h (N_1, N_2) (1.33) se conserva pues depende exclusivamente del número de partículas de cada componente.

La expresión resultante es

$$Z_{red} = \left[\frac{(q_1 N_1 \theta_{11} + q_2 N_2 \theta_{12})! (q_2 N_2 \theta_{22} + q_1 N_1 \theta_{21})!}{(q_1 N_1 \theta_{11})! + (q_1 N_1 \theta_{21})! q_2 N_2 \theta_{22}! + (q_2 N_2 \theta_{12})!} \right]$$

$$h(N_1, N_2) \left[\text{Exp} \left[Z/2 q_1 N_1 (\theta_{11} U_{11} + \theta_{21} U_{21}) + Z/2 q_2 N_2 (\theta_{22} U_{22} + \theta_{12} U_{12}) / RT \right] \right] \quad (1.34)$$

Se usará por comodidad la forma abreviada.

$$Z_{red} = W_1 W_2 h(N_1, N_2) \text{Exp} (-V_o/RT) \dots \dots \dots (1.35)$$

Si (1.35) es derivada parcialmente con respecto a θ_{11} y a θ_{22} y el resultado se iguala a cero.

$$\left[\frac{\partial Z_{red}}{\partial \theta_{11}} \right] = 0, \dots \dots \dots (1.36)$$

$$y \left[\frac{z Z_{red}}{\theta \theta_{22}} \right] = 0 \dots \dots \dots (1.37)$$

Utilizando nuevamente las restricciones de los balances de materia dadas por las ecuaciones (1.17) y (1.18), se obtiene, sin entrar aquí en los detalles matemáticos que el promedio de las fracciones de área locales están dados por

$$\theta_{11}^{(1)} = \left[\frac{\theta_1}{\theta_1 + \theta_2 \text{ Exp } \left(\frac{-(U_{21} - U_{11})}{RT} \right)} \right] \dots \dots \dots (1.38)$$

$$\theta_{22}^{(1)} = \left[\frac{\theta_2}{\theta_2 + \theta_1 \text{ Exp } \left(\frac{-(U_{12} - U_{22})}{RT} \right)} \right], \dots \dots \dots (1.39)$$

donde las U_{ij} están dadas en unidades de caloría por mol y donde el superíndice 1 significa la primera aproximación y θ_1 y θ_2 son el promedio de la fracción de área definida por las ecuaciones (1.28) y (1.29).

En las mezclas no atérmicas se puede notar que el promedio de la fracción de área local no es igual al promedio de la fracción de área. Relaciones similares a la ecuación (1.38) y (1.39) fueron previamente sugeridas por Wilson.⁷²

Substituyendo las ecuaciones, (1.12), (1.16), (1.20), (1.21), (1.22), (1.23), (1.33), (1.38) y (1.39), en la ecuación (1.15) se obtiene el resultado deseado para la energía libre de Gibbs en exceso, esto es :

$$g^E = g^E \text{ (combinatorio)} + g^E \text{ (residual)} , \dots \dots \dots (1.40)$$

donde

$$\frac{g^E \text{ (combinatorio)}}{RT} = X_1 \ln \left[\frac{\phi_1}{X_1} \right] + X_2 \ln \left[\frac{\phi_2}{X_2} \right] + (Z/2) \left[q_1 X_1 \ln \left[\frac{\theta_1}{\phi_1} \right] + q_2 X_2 \ln \left[\frac{\theta_2}{\phi_2} \right] \right] \dots \dots \dots (1.41)$$

y

$$\frac{g^E(\text{residual})}{RT} = -q_1 X_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 X_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \dots (1.42)$$

donde

$$\begin{aligned} \tau_{21} &= \text{Exp} \left[- (U_{21} - U_{11}) / RT \right] \\ \tau_{12} &= \text{Exp} \left[- (U_{12} - U_{22}) / RT \right] \dots \dots \dots (1.43) \end{aligned}$$

En la ecuación (1.41) \bar{z} es el promedio de la fracción de segmentos

$$\phi_1 = \left[\frac{X_1 r_1}{X_1 r_1 + X_2 r_2} \right]$$

y

$$\phi_2 = \left[\frac{X_2 r_2}{X_1 r_1 + X_2 r_2} \right] \dots \dots \dots (1.44)$$

1.5 PARAMETROS ESTRUCTURALES DE LOS COMPONENTES PUROS.

Los parámetros estructurales de los componentes puros r_1 , r_2 , q_1 , q_2 son evaluados de los ángulos y las distancias de los enlaces. Los parámetros estructurales r y q son, respectivamente, el volumen y área de Van Der Waals de una molécula relativa a un segmento estandar.

$$r_1 = V_{wi} / V_{ws} \dots\dots\dots(1.45)$$

$$q_1 = A_{wi} / A_{ws} \dots\dots\dots(1.46)$$

donde V_{wi} y A_{wi} son los volúmenes y áreas de Van Der Waals de una molécula dada por Bondi⁷⁴ y donde V_{ws} y A_{ws} son el volumen y área de Van Der Waals de un segmento estandar. Escoger un segmento estandar es algo arbitrario. Se define este como una esfera tal que para una molécula de polimetileno lineal de longitud infinita la relación

$$(Z/2) (r-q) = r-1 \dots\dots\dots(1.47)$$

se cumple. El número de coordinación Z se fija como 10. El volumen de una esfera estandar en términos de su radio está dada por

$$V_{ws} = 4/3 \pi R_{ws}^3 \dots\dots\dots(1.48)$$

Y el área por

$$A_{ws} = 4 \pi R_{ws}^2 \dots\dots\dots(1.49)$$

El volumen y área de Van Der Waals de un n monómero de polimetileno es n veces el volumen y área de un grupo metileno dado por Bondi.

Esto es

$$V_{wi} = n (10.23) \text{ cm}^3 / \text{mol} \dots\dots\dots(1.50)$$

$$A_{wi} = n (1.35 \times 10^9) \text{ cm}^2 / \text{mol} \dots\dots\dots(1.51)$$

Si se substituyen las ecuaciones (1.45) (1.46) a (1.51) en la ecuación (1.47) se obtiene :

$$(Z/2) \left[\frac{(n (10.23) (3))}{4 \pi Rws^3} - \frac{n (1.35 \times 10^9)}{4 \pi Rws^2} \right] = \frac{n (10.23) (3)}{4 \pi Rws^3} - 1 \dots (1.52)$$

Simplificando :

$$Rws = \frac{n (10.23) (3) (Z/2 - 1)}{(Z/2) n (1.35 \times 10^9) - 4 \pi Rws^2} \dots \dots \dots (1.53)$$

Dividiendo el númeroador y el denominador por n y haciendo n tener a infinito se obtiene :

$$Rws = \frac{(10.23) (3) (Z/2 - 1)}{(Z/2) (1.35 \times 10^9)} = 1.8186067 \times 10^{-8} \text{ cm/molécula} \dots \dots (1.54)$$

Dado por mol, R'Ws = Rws $\sqrt{6}$

$$R'Ws = 10.95 \times 10^{15} \text{ cm/mole}$$

Substituyendo (1.54) en (1.48) y (1.49) se obtiene un volúmen estandar del segmento

$$\begin{aligned} Vws &= 4/3 \pi (10.95 \times 10^{15})^3 = 2.5196949 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{molécula} \\ &= \frac{6.023 \times 10^{23}}{15.176122} \text{ cm}^3/\text{mole} \end{aligned}$$

y el área estandar del segmento

$$Aws = 4 \pi \frac{(10.95 \times 10^{15})^2}{6.023 \times 10^{23}} = 4.1563881 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{molécula}$$

$$= 2.5033926 \times 10^9 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

finalmente las ecuaciones (1.45) y (1.46) quedan

$$\begin{aligned} r_i &= Vw_i / (15.17) \\ q_i &= Aw_i / (2.5 \times 10^9) \end{aligned} \dots \dots \dots (1.55)$$

se debe notar que la expresión para g^E (combinatorio) contiene dos variables de composición; el promedio de la fracción de área θ y el promedio de la fracción segmento τ . La g^E (residual) contiene solamente una variable de composición,

θ . En la ecuación de g^E (combinatoria) no existen parámetros ajustables, pero en la g^E (residual) existen parámetros binarios ajustables ($U_{21} - U_{11}$) y ($U_{12} - U_{12}$).

1.6 APLICACION PARA SISTEMAS BINARIOS Y MULTICOMPONENTES.

Las ecuaciones (1.40) a (1.42) representan la energía libre de Gibbs para una mezcla binaria en términos de 2 parámetros binarios ajustables y 2 parámetros estructurales de los componentes puros por componente (r y q). Los coeficientes de actividad se pueden obtener derivando con respecto a cada número de moles, tal como se había descrito antes.

Para una mezcla binaria :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \ln \left[\frac{\phi_1}{X_1} \right] + (Z/2) q_1 \ln \left[\frac{\theta_1}{\phi_1} \right] + \phi_2 \left(1 - \frac{r_1}{r_2} \right) l_2 - q_1 \ln \left(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21} \right) \\ &+ \theta_2 q_1 \left[\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right] \dots \dots \dots (1.56) \end{aligned}$$

donde :

$$l_1 = (Z/2) (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \dots \dots \dots (1.57)$$

$$l_2 = (Z/2) (r_2 - q_2) - (r_2 - 1)$$

Para el componente No. 2 puede ser encontrada la expresión para $\ln \gamma_2$ intercambiando el suíndice 1 por el subíndice 2.

Según Prausnitz 2 los resultados numéricos no son sensibles al valor que se escoja del número de coordinación (Z), proporcionando un valor razonable entre seis y doce. Ajustando los parámetros de τ_{12} y τ_{21} , se escogió el valor de $Z = 10$ consistentemente.

La ecuación (1.40) puede ser deducida para mezclas que contengan tres o más componentes sin hacer suposiciones adicionales. Para el caso de multicomponentes las ecuaciones (1.41) y (1.42) se expresan como

$$g^E/RT \text{ (combinatorio)} = \sum_i X_i \ln \left[\frac{\phi_i}{X_i} \right] + Z/2 \sum_i q_i X_i \ln \left[\frac{\theta_i}{\phi_i} \right] \dots \dots \dots (1.58)$$

$i = 1, 2 \dots n$

$$g^E/RT \text{ (residual)} = - \sum_i q_i X_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \dots \dots \dots (1.59)$$

$i = 1, 2 \dots n$
 $j = 1, 2 \dots n$

donde

$$\tau_{ji} = \text{Exp} - \left[\frac{U_{ji} - U_{ii}}{RT} \right] \dots \dots \dots (1.60)$$

Y los coeficientes de actividad quedan expresados como

$$\ln \gamma_i = \ln \left[\frac{\phi_i}{X_i} \right] + (Z/2) q_i \ln \left[\frac{\theta_i}{\phi_i} \right] + l_i - \left[\frac{\phi_i}{X_i} \right] \sum_j X_j l_j - q_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right)$$

$$+ q_i - q_i \sum_j \left[\frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \dots \dots \dots (1.61)$$

donde

$$l_j = (Z/2) (r_j - q_j) - (r_j - 1) \dots \dots \dots (1.62)$$

y donde las fracciones promedio de área θ y la fracción promedio de segmentos ϕ están definidos por

$$\theta_i = \left[\frac{q_i N_i}{\sum_j q_j N_j} \right] = \left[\frac{q_i X_i}{\sum_j q_j X_j} \right] = \left[\frac{Z q_i X_i}{\sum_j Z q_j X_j} \right] \dots \dots \dots (1.63)$$

y

$$\phi_i = \left[\frac{r_i N_i}{\sum_j r_j N_j} \right] = \left[\frac{r_i X_i}{\sum_j r_j X_j} \right] \dots \dots \dots (1.64)$$

donde X es la fracción mol. La sumatoria en las ecuaciones (3.61), (3.63) y (3.64) son sobre todos los componentes, incluyendo el componente i. De la ecuación (3.60) se encuentra que

$$\tau_{ii} = \tau_{ij} = 1$$

Debido a que la ecuación (3.61) está basada en una generalización (ó extensión) del modelo de la teoría Quasi-química de Guggenheim, a esta ecuación se le denomina por el nombre de UNIQUAC (Universal Quasi Chemical Activity Coefficients).

La ecuación de UNIQUAC no es solamente una generalización del modelo de Guggenheim, también proporciona una mejor generalización de las energías libres de Gibbs de

exceso de las expresiones más comúnmente usadas. Por ejemplo:

Para obtener la ecuación de la energía libre de Gibbs de exceso de Flory-Huggins para soluciones atérmicas se hacen las siguientes suposiciones

i) $q_i = r_i$ en la ecuación (1.58)

ii) $U_{ji} - U_{ii} = 0$ en la ecuación (1.59)

si, $q_i = r_i$, entonces, $\theta_i = \phi_i$

y si, $(U_{ji} - U_{ii}) = 0$ entonces, $\tau_{ji} = 1$.

Estas suposiciones nos llevan a la expresión buscada

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i X_i \ln \left[\frac{\phi_i}{X_i} \right] \dots \dots \dots (1.65)$$

Para obtener la ecuación de la energía libre de Gibbs con dos parámetros de Wilson se hacen las siguientes suposiciones :

a) $q_i = r_i$ en ecuación (1.58)

b) $q_i = 1$ en ecuación (1.59)

si $q_i = r_i$, entonces $\theta_i = \phi_i$

si $q_i = 1$,

estas suposiciones nos llevan a obtener

$$\frac{g^E \text{ (combinatorio)}}{RT} = \sum_i X_i \ln \left[\frac{\phi_i}{X_i} \right]$$

$$\frac{g^E(\text{residual})}{RT} = - \sum_i X_i \ln \sum_j \phi_j \tau_{ji}$$

de donde

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i X_i \ln \left[\frac{\phi_i / X_i}{\sum_j \phi_j \tau_{ji}} \right] = \sum_i X_i \ln \left[\frac{r_i / \sum_j r_j X_j}{\sum_j \phi_j \tau_{ji}} \right] \dots \dots \dots (1.66)$$

simplificando

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i X_i \ln \left[\frac{r_i}{\sum_j X_j r_j \tau_{ij}} \right] = \sum_i X_i \ln \left[\frac{1}{\sum_j X_j \left[\frac{r_j}{r_i} \right] \tau_{ij}} \right] \dots \dots \dots (1.67)$$

y

si

$$\tau_{ij} \cdot \left[\frac{r_j}{r_i} \right] = \Lambda_{ji}$$

finalmente se encuentra la expresión de Wilson

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_i X_i \ln \left[\sum_j X_j \Lambda_{ij} \right] \dots \dots \dots (1.68)$$

De esta manera se pueden obtener un gran número de distintas expresiones para la energía libre de Gibbs en exceso de los diferentes modelos, un resumen de éstos se presenta en la Tabla 1.1, los cuales corresponden a los modelos de mezclas comúnmente empleados en la literatura.

TABLA 1.1

Simplificaciones en la Ecuación UNIQUAC para obtener las más conocidas relaciones de la Energía libre de Gibbs.

Simplificaciones		Relación Resultante
Ecuación 1.58	Ecuación 1.59	De g^E
a) $q_1 = r_1$ $q_2 = r_2$	$(U_{21} - U_{11}) = 0$ $(U_{12} - U_{22}) = 0$	Modelo Atérmico de Flory-Huggins
b) $q_1 = r_1$ $q_2 = r_2$	$q_1 = q_2 = 1$	Modelo Wilson con dos Parámetros
c) $q_1 = r_1$ $q_2 = r_2$	$q_1 = q_2 = C$	Modelo Wilson con tres Parámetros
d) Igual a Cero	$q_1^{-1} = q_2^{-1} = \alpha_{12}$ $g^E(\text{residual}) = h^E$	Modelo NRTL
e) Igual a Cero	Expandido en términos ($\Delta U/RT$) y truncandolo después del término lineal	Modelo de VANLAAR con. $A = (-2U_{12} + U_{22} + U_{11}) q_1^{-1}$ $B = (-2U_{12} + U_{11} + U_{22}) q_2^{-1}$
f) Igual a Cero	Expandido en términos de ($\Delta U/RT$) y truncandolo después del término cua- drático	Modelo de SCATCHARD- HARMER con $q_1 = v_1$ $q_2 = v_2$
g) Igual a Cero	Expandido en término de ($\Delta U/RT$) y truncándolo después del término cua- drático. $q_1 = q_2$	Modelo de MARGULES con tres sufijos.
h) Igual a Cero	Expandido en términos de ($\Delta U/RT$) y truncandolo después del término lineal	Modelo de SCATCHARD- HILDEBRAND con $\delta_{12} = U_{11}$

Continúa Tabla 1.1:

$$U_{12} = \sqrt{U_{11}U_{22}}$$

$$\phi_2^2 = U_{22}$$

$$q_1 = v_1$$

$$q_2 = v_2$$

1) $q_2 = r_2$

Expandido en términos de $(\Delta u/rt)$ y truncandolo después del término lineal

Modelo de FLORY-HUGGINS.
con $X = (-2U_{12}X_{12} + U_{11} + U_{22})/RT$

$$q_1 = v_1$$

$$q_2 = v_2$$

7. MODELO UNIFAC.-

El método UNIFAC para la determinación de coeficientes de actividad esta basado en el concepto de contribución de grupos, el cual ha sido utilizado para calcular propiedades de componentes puros tales como densidades, capacidades calorificas, etc. La idea básica es que mientras existen miles de compuestos químicos de interés en la tecnología química, el número de grupos funcionales que constituyen dichos compuestos es relativamente pequeño. Así, si se considera que una propiedad física de un fluido es la suma de las contribuciones hechas por los grupos funcionales de la molecula, se obtiene una posible técnica para correlacionar las propiedades de un gran número de fluidos en términos de un pequeño número de parámetros, los cuales son representativos de las contribuciones de los grupos individuales. UNIFAC es una técnica que puede ser empleada para calcular equilibrios de fases para sistemas para los cuales no existan datos.

Cualquier método de contribución de grupos es aproximado porque la contribución de un grupo en una molecula no es necesariamente igual en otra molecula.

La principal consideración en contribución de grupos es la aditividad, la contribución de un grupo se considera que es independiente de la contribución de otro grupo. Esta consideración es válida solamente cuando la influencia de cualquier grupo en una molecula no es afectada por la naturaleza de otros grupos en esa misma. Por ejemplo el grupo C=O (carbonilo) en una cetona no tiene la misma contribución que el grupo C=O en un ácido orgánico.

La exactitud de las correlaciones se incrementa con la distinción de los

grupos , por ejemplo para alcoholes alifáticos en una primera aproximación no se hará distinción en la posición del grupo OH (primario ó secundario), pero en una segunda aproximación tal distinción es hecha. En el límite, de más y más distinciones se recuperará el último grupo, la molécula misma. En este caso, la ventaja de la contribución de grupos se pierde. El número de diferentes grupos debe ser pequeño, pero no tan pequeño que se desprecien los efectos significativos de la estructura molecular en las propiedades físicas. La extensión de la idea de contribución de grupos para mezclas líquidas es bastante atractiva debido a que el número de mezclas diferentes en la Industria Química es sumamente grande. Probablemente todas estas mezclas líquidas puedan ser generadas con un número de grupos funcionales de 50 a 100.

Actualmente el UNIFAC puede usarse para calcular equilibrio de fases de mezclas de no electrolitos en el intervalo de 300-425°K y a presiones de pocas atmósferas, además todos los componentes deben ser condensables. Dicho método actualmente correlaciona más de 70% de los datos publicados de equilibrio líquido-vapor a presiones moderadas.

Las ecuaciones de UNIFAC también pueden servir para calcular equilibrio líquido-líquido y entalpías en exceso. Sin embargo, en el desarrollo actual del UNIFAC, la exactitud de estos no es buena.

La estimación de propiedades en mezclas líquidas por contribución de grupos fue introducida por primera ocasión por Langmuir⁷⁶(1925), el cual sugirió que las interacciones físicas (Van Der Waals) entre moléculas polifuncionales podían ser calculadas sumando las interacciones entre los grupos funcionales que constituyen esa molécula. Agregó que estableciendo un modelo capaz de hacerlo podrían determinarse cualquier tipo de propiedades termodinámicas, en particular coeficientes de actividad.

La idea de Langmuir recibió poca atención hasta que Wilson y Deal (1962), Derry Deal²² (1969) propusieron el modelo Asog (Analytical Solutions of Groups) el cual es similar al modelo UNIFAC en principio, pero no en detalle. El modelo UNIFAC ofrece 3 principales ventajas sobre otros:

- a) Flexibilidad, porque UNIFAC establece a priori un método para estimar tamaños y áreas superficial de las moléculas.
- b) Simplicidad, porque los parámetros UNIFAC son esencialmente independientes de la temperatura para el intervalo de temperaturas generalmente dado por -30-125°C.
- c) Existen una lista amplia y disponible de los valores de los parámetros de UNIFAC, mayor que los de Asog y cualquier otro método.

De esta forma el campo de uso de UNIFAC es mayor.

Las consideraciones fundamentales tomadas para establecer los métodos de los modelos por contribución de grupos son:

Suposición 1.- El logaritmo de los coeficientes de actividad es igual a la suma de dos diferentes contribuciones :

- i) Parte Combinatoria.- Esencialmente debida a las diferencias de tamaño y forma de las moléculas en la mezcla.
- ii) Parte Residual.- Esencialmente debido a energías de interacción.

Para la molécula i en cualquier solución :

$$\begin{array}{l} \ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \\ \text{Combinatorio} \quad \text{Residual} \end{array} \quad \dots (1.69)$$

La distinción entre dos clases de contribuciones de $\ln \gamma_i$ es necesaria debido a que la no-idealidad de la fase líquida causada por el efecto de la forma y el tamaño no se puede asociar fácilmente a la energía de interacción de grupos.

Suposición 2.- La contribución de las interacciones de grupos, la parte residual, se considera que es la suma de las contribuciones individuales de cada grupo en el componente puro.

Se puede escribir :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad \dots (1.70)$$

$k = 1, 2, \dots, N$, donde N es el número de diferentes grupos en la mezcla.

Γ_k es el coeficiente de actividad residual del grupo k en una solución y $\Gamma_i^{(i)}$ es el coeficiente de actividad residual del grupo k en una solución de referencia que contiene solamente moléculas del tipo i . En la ecuación (1.70) el término $\ln \Gamma_k^{(i)}$ es necesario para lograr la normalización del coeficiente de actividad γ_i el cuál tiende a 1 cuando X_i tienda a 1. El estado estándar para el coeficiente de actividad residual del grupo no necesita ser definido debido a la cancelación de términos.

Suposición 3.- La contribución al coeficiente de actividad de grupos individuales de diferentes tipos y de las clases $1, 2, \dots, N$ se considera que es solamente una función de las concentraciones de grupos y la temperatura:

$$\frac{\Gamma_k}{\Gamma_k^{(i)}} = F(X_1', X_2', X_3', \dots, X_n'; T) \quad (1.71)$$

La misma función se usa para representar tanto Γ_k como $\Gamma_k^{(i)}$. La fracción X_k' del grupo k se define como

$$X_k' = \frac{\sum_k v_k^{(i)} X_i}{\sum_i \sum_j v_j^{(i)} X_i} \quad (1.72)$$

$i = 1, 2, \dots, M$ (número de componentes).

$j = 1, 2, \dots, N$ (número de grupos)

Para formular un método específico de contribución de grupos para calcular coeficiente de actividad se necesita especificar:

- La ecuación para calcular $\ln \gamma_i^c$
- La ecuación para calcular Γ_k y $\Gamma_k^{(i)}$
- La definición de grupos funcionales, usados para construir moléculas (asignación de grupos).

1.7.1 - MODELO ASOG.

El modelo de Derr, Deal y Wilson²², modelo Asog, propone :

- a) Los coeficientes de actividad combinatorios se calculan usando la ecuación para soluciones atéricas de Flory-Huggins.

$$\ln Y_i^C = \ln R_i^{FH} + (1 - R_i^{FH}) \dots \dots \dots (1.73)$$

$$R_i = v_i^{FH} / \sum_j v_j^{FH} X_j \dots \dots \dots (1.74)$$

donde v_i^{FH} es el número de átomos en la molecula sin contar los átomos de hidrógeno. También R_i es análogo a la relación de volúmenes y esto se puede demostrar si recordamos las expresiones para las soluciones atéricas de Flory-Huggins⁽⁷⁸⁾ donde

$$R_i^{FH} = \frac{\phi_i}{X_i} = \frac{r_i}{\sum_j r_j X_j} \dots \dots \dots (1.75)$$

aquí r_i es el número de segmentos en la molecula i , y ϕ_i es la fracción volúmen.

- b) Los coeficientes de actividad residual de grupos Γ_k y $\Gamma_k^{(i)}$ están dados por la ecuación de Wilson

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \sum_j X_j \Lambda_{kj} - \sum_i \left[\frac{X_i \Lambda_{ik}}{\sum_j X_j \Lambda_{ij}} \right] \dots \dots \dots (1.76)$$

- c) A todos los grupos se les asigna números enteros asociados con su tamaño ("numeración de tamaño"). Por ejemplo, el grupo CH_2, CH, CO , se les asigna tamaño 1, el grupo éster se le asigna tamaño 3, solamente el agua difiere de este esquema, el grupo H_2O se le asigna tamaño 1.4.

1.7.2.- Desarrollo del Modelo UNIFAC.

Combinando el modelo de UNIQUAC con el modelo de grupos para soluciones fue como surgió el método de UNIFAC.

- a) El coeficiente de actividad combinatorio fue calculado utilizando el potencial de Staverman de la misma manera que como lo utilizó Abrams y Prausnitz⁽²⁾ en el desarrollo de UNIQUAC. La parte combinatoria toma en cuenta las contribuciones para

diferencias en tamaño y forma molecular. Estas contribuciones a su vez se obtienen de las constante de los grupos de área y volumen R_k y Q_k .

b) El coeficiente de actividad residual se representa por la parte residual de la ecuación del UNIQUAC. En esta ecuación la variable de concentración independiente es la fracción de grupos X'_k .

Las constantes que representan el tamaño y superficie de los grupos R_r y Q_r se obtienen de datos de estructura atómica y molecular, utilizando los volúmenes y superficies externas de Vander Waals para los grupos k (V_k y A_k).

$$R_k = V_k / 15.17$$

$$Q_k = A_k / 2.5 \times 10^9 \dots\dots\dots (1.77)$$

Los factores de normalización 15.17 y 2.5×10^9 fueron los encontrados por Abrams y Prausnitz en UNIQUAC, como fue descrito, en la sección 1.5.

Se puede notar que aparentemente no existe arbitrariedad para definir los tamaños y áreas de los grupos como lo existe en Asog, sino un método bien conocido y lógico. Con las consideraciones anteriores el modelo UNIFAC se puede generar con las ecuaciones (1.69) y (1.70).

1.7.3. Coeficiente de Actividad Combinatorio.

El coeficiente de actividad combinatoria para el componente i esta dado por

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\theta_i}{X_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + \frac{l_i - \phi_i}{X_i} \sum_j X_j \dots\dots\dots (1.78)$$

donde l_i

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

y Z se fija arbitrariamente como $Z = 10$

$$\theta_i = \frac{q_i X_i}{\sum_j q_j X_j} ; \quad \phi_i = \frac{r_i X_i}{\sum_j r_j X_j} \quad j=1,2,\dots,M \dots\dots\dots (1.79)$$

donde

θ_i = Fracción de área molecular.

ϕ_i = Fracción de volumen molecular.

M = Numero de componentes.

El volumen de Vander Waals es

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \dots\dots\dots (1.80)$$

el área de Vander Waals es

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \dots\dots\dots (1.81)$$

donde

$$k = 1, 2, \dots, N \text{ (Numero de grupos en la molecula } i).$$

Tanto r_i y q_i se puede notar que se calculan utilizando las propiedades de grupos. Se puede apreciar que γ_i^C no depende de la temperatura. Evidentemente cuando las moleculas difieran considerablemente en tamaño y forma la contribución combinatoria será apreciable, sino será generalmente pequeño.

1.7.4 Coeficiente de Actividad Residual para el Grupo k.-

Siguiendo el modelo UNIQUAC el coeficiente residual será :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left[\frac{\sum_m \theta_m \psi_{mk}}{\sum_m \theta_m \psi_{km} / \sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right] \right] \dots\dots\dots (1.82)$$

donde

$$m \text{ y } n = 1, 2, \dots, N \text{ (todos los grupos)}$$

La ecuación (1.82) sirve también para $\Gamma_k^{(i)}$, cuando se considera al componente puro.

Las variables θ y χ' se definen como

$$\theta_n = \frac{Q_n \chi'_n}{\sum_n Q_n \chi'_n} = \text{Fracción de área del grupo} \dots\dots\dots (1.83)$$

$$X^*_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} X_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} X_j} = \text{Fracción de Grupo} \dots\dots\dots (1.84)$$

donde

$$j = 1, 2 \dots M$$

$$n = 1, 2 \dots N$$

En la ecuación (3.82) el parámetro Ψ_{nm} esta dado por ;

$$\Psi_{nm} = \text{EXP} (-a_{nm}/T) \dots\dots\dots (1.85)$$

La ecuación (1.85) contiene el parámetro de interacción a_{nm} , esta es una medida de las diferencias en la energía de interacción entre un grupo n y un grupo m y entre dos grupos m. Se puede obviamente apreciar que :

$$a_{nm} \neq a_{mn} \dots\dots\dots (1.86)$$

el parámetro de interacción se considera que es independiente de la temperatura.

Existen así 2 parámetros de interacción por cada par de grupos; no se requiere parámetros ternarios o mayores (no se justifican). Los parámetros pueden ser evaluados de datos experimentales de equilibrio de fases.

En la tabla 1.2 se presentan los parámetros de interacción de grupos a_{nm} . En la tabla 1.3 se presentan las constantes de los grupos puros R_k y Q_k Ref. (34):

Generalmente la contribución residual es mayor que la contribución combinatoria, aun que se puede presentar el caso contrario como es el sistema Fenol-Agua.

Para moléculas de cadena larga la relación q_i/r_i tiende a un valor constante y en el limite la ecuación (1.78) se reduce a una ecuación similar a la ecuación de Flory Huggins usada en el método Asog.

Cuando las áreas de todos los grupos son iguales la ecuación (1.82) es similar a la usada en Asog.

El método de UNIFAC de la manera presentada anteriormente no se utiliza para mezclas que contengan polímeros. Como guía, raramente se aplica a mezclas que contengan com

TABLA 1.3 PARAMETROS DE VOLUMEN Y AREA DE GRUPOS REF. 34

Nombre del Grupo	No.	R_v	Q_v	
1	CH ₃	1	0.9011	0.843
"CH ₂ "	CH ₂	2	0.6744	0.540
	CH	3	0.4469	0.228
	C	4	0.2195	0.000
	2	CH ₂ =CH	5	1.3454
"C=C"	CH=CH	6	1.1167	0.867
	CH=C	7	0.8886	0.676
	CH ₂ =C	8	1.1173	0.988
3	ACH	9	0.5313	0.400
"ACH"	AC	10	0.3652	0.120
4	ACCH ₃	11	1.2663	0.968
"ACCH ₂ "	ACCH ₂	12	1.0396	0.660
	ACCH	13	0.8121	0.343
	5	CH ₂ CH ₂ OH	14	1.8788
"CCOH"	CHOHCH ₃	15	1.8780	1.660
	CHOHCH ₂	16	1.6513	1.352
	CH ₂ CH ₂ OH	17	2.1055	1.972
	CHCH ₂ OH	18	1.6513	1.352
	6	CH ₃ OH	19	1.4311
7	H ₂ O	20	0.92	1.40
8	ACOH	21	0.8952	0.680
9	CH ₃ CO	22	1.6724	1.498
"CH ₂ CO"	CH ₂ CO	23	1.4457	1.180
10	CHO	24	0.9980	0.948
"COOC"	COOCH ₃	25	1.9031	1.728
	COOCH ₂	26	1.6764	1.420
12	CH ₃ O	27	1.1450	1.088
"CH ₂ O"	CH ₂ O	28	0.9183	0.780
	CH-O	29	0.6908	0.468
	FCH ₂ O	30	0.9183	(1.1)
	13	CH ₂ NH ₂	31	1.3692
"CNH ₂ "	CHNH ₂	32	1.1417	0.924
	CH ₃ NH ₂	33	1.5959	1.544
	14	CH ₂ NH	34	1.2070
"CNH"	CHNH	35	0.9795	0.624
	CH ₃ NH	36	1.4337	1.244
	15	ACNH ₂	37	1.0600
16	CH ₃ CN	38	1.8701	1.724
"CCN"	CH ₂ CN	39	1.6434	1.416
	17	COOH	40	1.3013
"COOH"	HCOOH	41	1.5280	1.532
	18	CH ₂ Cl	42	1.4654
"CCl"	CHCl	43	1.2380	0.952
	CCl	44	0.7910	0.724
	19	CHCl ₂	45	2.0606
"CCl ₂ "	CH ₂ Cl ₂	46	2.2564	1.988
	CCl ₂	47	1.8016	1.448
	20	CHCl ₃	48	2.8700
"CCl ₃ "	CCl ₃	49	2.6401	2.184
	21	CCl ₄	50	3.3900
22	ACCl	51	1.1562	0.844
23	CH ₃ NO ₂	52	2.0086	1.868
"CNO ₂ "	CHNO ₂	53	1.5544	1.248
	CH ₂ NO ₂	54	1.7818	1.560
	24	ACNO ₂	55	1.4199
25	CS ₂	56	2.0570	1.650

TABLA 1.2.- PARAMETROS DE INTERACCIÓN DE GRUPOS Amn, °k.

	CH ₃	C=C	ACH	ACCH ₁	CCOH	CH ₂ OH	H ₂ O	ACOH	CH ₂ CO	CHO	COOC	CH ₂ O
CH ₃	0	-200.0	61.13	76.50	737.5	697.2	1318	(2789)	476.4	(677.0)	232.1	251.5
C=C	2520	0	340.7	4102	(535.2)	(1509)	599.6	n.a.	524.5	n.a.	n.a.	289.3
ACH	-11.12	-94.78	0	167.0	0	477.0	603.8	(1397)	25.77	n.a.	5.994	32.14
ACCH ₁	-69.70	-269.7	-146.8	0	169.0	637.4	(5695)	(726.3)	-52.10	n.a.	5688	213.1
CCOH	-87.93	(121.5)	-64.13	-99.38	0	127.4	285.4	(257.3)	48.16	n.a.	76.20	70.00
CH ₂ OH	16.51	(-52.39)	-50.00	-41.50	-80.78	0	-181.0	n.a.	23.39	306.4	-10.72	(-180.6)
H ₂ O	580.6	511.7	362.3	(377.6)	-148.5	289.6	0	442.0	-280.8	(649.1)	-155.4	-400.6 ^a
ACOH	(311.0)	n.a. ^b	(2043)	(6245)	(-455.4)	n.a.	-540.6	0	n.a.	n.a.	-713.2	n.a.
CH ₂ CO	26.76	-82.92	140.1	365.8	129.2	108.7	605.6	n.a.	0	-37.36	-213.7	(5.202)
CHO	(605.7)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-310.2	(-155.7)	n.a.	128.0	0	n.a.	n.a.
COOC	114.8	n.a.	85.84	-170.0	109.9	249.6	1135	853.6	372.2	n.a.	0	-235.7
CH ₂ O	83.36	76.44	52.13	65.69	42.00	(339.7)	634.2 ^c	n.a.	(52.38)	n.a.	n.a.	461.3
CNH ₁	-30.48	(79.40)	-44.85	n.a.	(-217.2)	(-481.7)	-507.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
CNH	65.33	-41.32	-22.31	(223.0)	-243.3	(-500.4)	-547.7 ^c	n.a.	n.a.	n.a.	(136.0)	(-49.30)
ACNH ₁	5339	n.a.	650.4	3399	(-245.0)	n.a.	-339.5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
CCN	35.76	26.09	(-22.97)	-138.4	n.a.	(168.8)	212.8	n.a.	-275.1	n.a.	-297.3	n.a.
COOH	315.3	(349.2)	62.32	268.2	-17.59	1020	-292.0	n.a.	-297.8	n.a.	-256.3	225.4
CCI	(91.46)	(-24.36)	(4.680)	(122.9)	368.6	529.0	698.2	n.a.	(286.3)	n.a.	n.a.	n.a.
CCl ₁	(34.01)	(-52.71)	n.a.	n.a.	601.6	(669.9)	708.7	n.a.	(423.2)	n.a.	(-132.9)	(-197.7)
CCl ₂	36.70	(-185.1)	288.5	(33.61)	491.1	826.8	n.a.	552.1	n.a.	176.5	-20.93	n.a.
CCl ₃	-78.45	(-293.7)	-4.700	134.7	570.7	860.1	1201	(1616)	372.0	n.a.	129.5	n.a.
ACCl	-141.3	n.a.	(-237.7)	n.a.	(134.1)	n.a.	920.4	n.a.	n.a.	n.a.	-299.2	n.a.
CNO ₁	-32.69	(-49.92)	10.38	-97.05	n.a.	(252.6)	614.2	n.a.	(-142.6)	n.a.	n.a.	(-94.49)
ACNO ₁	(564.1)	n.a.	(1825)	n.a.	n.a.	n.a.	360.7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
CS ₁	(11.46)	n.a.	-18.99	n.a.	-42.8	914.2	1081	n.a.	298.7	n.a.	233.7	79.79

	CNH ₁	CNH	ACNH ₁	CCN	COOH	CCI	CCl ₁	CCl ₂	CCl ₃	ACCl	CNO ₁	ACNO ₁	CS ₁
CH ₃	391.5	255.7	1246	612.0	663.5	(35.93)	(53.76)	24.9	104.3	321.5	661.5	(543.0)	(114.1)
C=C	(396.0)	273.6	n.a.	370.9	(730.4)	(99.61)	(337.1)	(4583)	(583.1)	n.a.	(542.1)	n.a.	n.a.
ACH	161.7	122.8	668.2	(212.5)	537.4	(-18.81)	n.a.	-231.9	3.000	(538.2)	168.1	(194.9)	97.53
ACCH ₁	n.a.	(-49.29)	612.5	6096	603.8	(-114.1)	n.a.	(-12.14)	-141.3	n.a.	3629	n.a.	n.a.
CCOH	(110.8)	188.3	(412.0)	n.a.	77.61	-38.23	-185.9	-170.9	-98.66	(290.0)	n.a.	n.a.	73.52
CH ₂ OH	(369.3)	(266.0)	n.a.	(45.54)	-289.5	-38.32	(-102.5)	-139.4	-67.80	n.a.	(75.14)	n.a.	-31.09
H ₂ O	357.5	287.0 ^a	213.0	112.6	225.4	325.4	370.4	353.7	497.5	678.2	-19.44	399.5	887.1
ACOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	(489.4)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
CH ₂ CO	n.a.	n.a.	n.a.	428.5	669.4	(-191.7)	(-284.0)	-354.6	-39.20	n.a.	(137.5)	n.a.	162.3
CHO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
COOC	n.a.	(-73.50)	n.a.	533.6	660.2	n.a.	(108.9)	-209.7	54.47	808.7	n.a.	n.a.	162.7
CH ₂ O	n.a.	(141.7)	n.a.	n.a.	664.6	301.1	(137.8)	-154.3	n.a.	n.a.	(95.18)	n.a.	151.1
CNH ₁	0	(63.72)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	68.81	n.a.	n.a.	n.a.
CNH	(108.8)	0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	71.23	(4350)	n.a.	n.a.	n.a.
ACNH ₁	n.a.	0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	(8455)	n.a.	n.a.	(-62.73)	n.a.
CCN	n.a.	n.a.	n.a.	0	n.a.	n.a.	n.a.	-15.62	(-54.86)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
COOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0	44.42	-183.4	n.a.	212.7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
CCI	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	326.4	0	108.3	(249.2)	62.42	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
CCl ₁	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1821	-84.53	0	(0)	(56.33)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
CCl ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	(74.04)	n.a.	(-157.1)	(0)	-30.10	n.a.	n.a.	n.a.	256.5
CCl ₃	n.a.	91.13	(1302)	(492.0)	689.0	11.80	(17.97)	51.90	0	(475.8)	(490.9)	(534.7)	132.2
ACCl	203.5	-108.4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	(-255.4)	0	(-154.5)	n.a.	n.a.
CNO ₁	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	(-34.68)	(794.4)	0	0	n.a.
ACNO ₁	n.a.	n.a.	(6250)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	(514.6)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
CS ₁	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-125.8	-60.71	n.a.	n.a.	n.a.	0

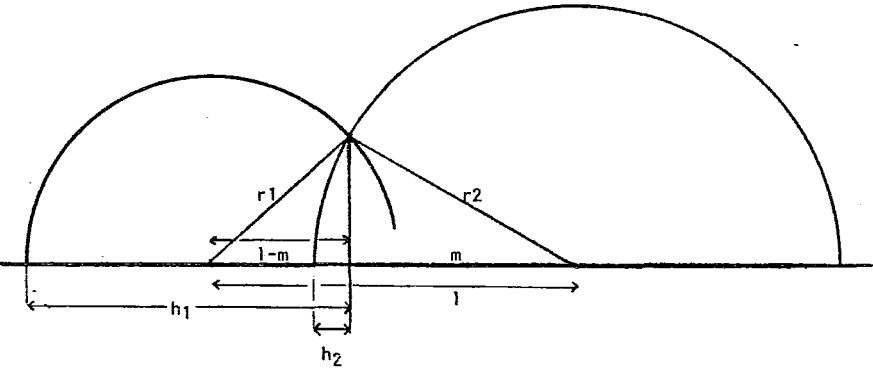
a) Los parámetros encerrados por paréntesis indican que los parámetros están basados en datos limitados.

b) n.a. = No disponible; c) Predicciones no son confiables en todo el intervalo de composiciones.

ponentes con más de 10 grupos funcionales.

Los parámetros de área y volumen son determinados utilizando las relaciones (1.55), aunque en el UNIFAC el volumen y el área de vander Waals son de los grupos correspondientes, y estos son calculados utilizando los valores proporcionados por Bondi. Los volúmenes de vander Waals son calculados de datos experimentales de la distancia de enlace y de los radios de contacto de no enlace, el llamado radio de vander Waals es mostrado en la figura (1.1) con un sentido totalmente geométrico. Las consideraciones fundamentales son que los valores apropiados de "l" y r_w son conocidos y que la geometría de la figura (1.1) representa una realidad. El valor apropiado de "l" es conocido con bastante exactitud de una extensa colección de datos de difracción de rayos X que generalmente se pueden conocer⁷⁴. Más aún el radio de enlace es comunmente obtenible y corregido debido a efectos específicos que están bien establecidos. El radio de vander Waals por el contrario esta moderadamente establecido y sobre sus reglas para su obtención apenas se han empezado a trabajar.

Fig. 1.1 Método de Cálculo del Volumen de vander Waals REF. (74)



- r_1, r_2 = Radio de vander Waals
- l = Distancia del enlace covalente
- m = Parámetro Auxiliar
- h_1, h_2 = Altura de los segmentos de la Esfera

$$m = \frac{r_2^2 - r_1^2 + l^2}{2l}; \quad h_1 = r_1 + l - m; \quad h_2 = r_2 - m$$

$$V_1^1 = \pi h_1^2 (r_1 - h_1/3); \quad \Delta V_{2-1} = \pi h_2^2 (V_2 - h_2/3); \quad V_2 = \frac{4\pi}{3} r_2^3$$

Ejemplo de un volumen de vander Waals para una molécula diatómica :

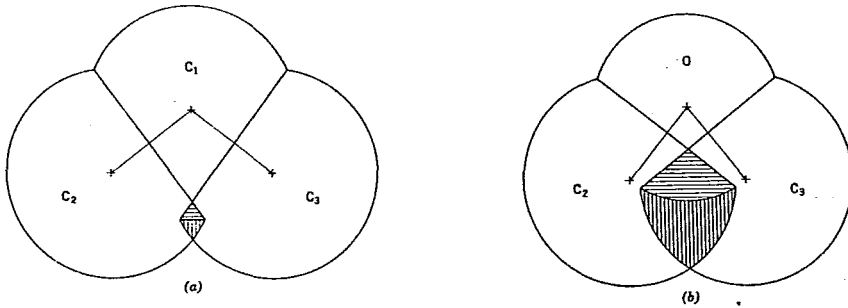
$$V_w = N_A (V_1^1 + V_2 - \Delta V_{2-1}) \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{Mole}$$


Donde :

$$N = 6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas/Mole y los radios están dados en Angstrom}$$

Volumen del átomo central = Volumen total del átomo.

$$\text{Area de la Superficie} = 2\pi rh; \quad A_w = 2\pi N_A (r_1 h_1 + 2r_2^2 - r_2 h_2)$$



 = Volumen quitado del átomo central que ha sido contado dos veces en el cálculo de V_w .


 = Volumen quitado de C_2 y C_3 que no ha sido contado por el cálculo de V_w .

Fig. 1.2 Modelo de cadena. Solamente tres átomos de la cadena son mostrados: (a) Cadena de Alquilo; (b) Cadena de Eter, REF. 34.

Dos aspectos de las formas de los átomos no ha sido considerada en el modelo de la Fig.1.

- a) El evidente incremento de los átomos no isométricos enlazados paralelos y normales a sus enlaces covalentes en estados de enlaces específicos.
- b) La forma de pera la cual ha sido deducida de estudios de fuerzas a través de la termoquímica y espectros, donde el radio nominal de van der Waals debe causar una repulsión apreciable en una determinada molécula.

Ninguna desviación a partir de la esfericidad se ha establecido con suficiente detalle como para medirlas rigurosamente a nivel teórico y tomarlas en cuenta en el cálculo de V_w . De estas desviaciones se manejan correcciones empíricas de V_w que cumplan con el requisito de que la densidad observada y la energía de vaporización de un compuesto proporcionen el número correcto de grados de libertad externos por molécula.

Lo extraño de usar correcciones empíricas en moléculas muy empaquetadas podemos entenderlo observando la Fig.2. La pequeña superposición de los átomos vecinos en las posiciones de no enlace generalmente es compensado por el volumen de la intersección del corte de los segmentos de la esfera de los átomos centrales, los cuales se han ignorado en el cálculo y se han restado innecesariamente. Esta compensación es insuficiente si

$$1 < 0.9 r_w (L)$$

6

$$r_w (C) < r_w (L)$$

Donde C y L se refieren a los átomos centrales y ligados respectivamente. El caso poco frecuente se puede ejemplificar para los éteres en donde se necesita incorporar un incremento de volumen para estas consideraciones.

Los valores recomendados del radio de van der Waals están tabulados en las tablas proporcionadas en el Apéndice V.

Las desviaciones de los valores originales se basan en los datos más recientes de

difracción de rayos X. La mayor parte de los cambios en los valores originales están dirigidos hacia algunos valores numéricos más pequeños dependiendo ello de la calidad de difracción de rayos X.

Con estos valores se puede evaluar el V_w ó A_w de cualquier molécula que se pueda descomponer en los grupos que se tienen tabulados, simplemente sumando la contribución de cada grupo.

1.8 PARAMETROS DE INTERACCION.-

Con respecto a los parámetros de interacción, no todos los valores se conocen debido a falta de datos experimentales. Desgraciadamente no es posible proporcionar un método cuantitativo para calcular estos parámetros sin los datos experimentales respectivos.

Naturalmente es necesario, extender las tablas (1.2 y (1.3) a grupos que no han sido considerados, proporcionando datos experimentales. Esto es necesario que sea elaborado para algunos de los solventes usados en destilación extractiva pirídina, furfural, algunos glicoles, acrilatos y otros. Algunas de estas extensiones se desarrollaron a finales de 1979.³⁴

1.8.1 DEPENDENCIA DE LOS PARAMETROS UNIFAC CON LA TEMPERATURA.

Una de las consideraciones que pertenece a la investigación más reciente corresponde a los parámetros de interacción de grupos que dependen de la temperatura. Por ejemplo, Derr y Deal encontraron que a 60°C el parámetro de interacción A_{og} para $-OH-CH_2$ es de $-1405^\circ K$, mientras el correspondiente valor a 80°C es de $-1309^\circ K$. Thomsen estudió la dependencia de la temperatura de los parámetros de interacción UNIFAC. Una indicación de la dependencia de dichos parámetros con la temperatura puede obtenerse ajustando el modelo UNIFAC por separado a diferentes isótermas del mismo sistema binario. Esto fue hecho para 1-propanol y 2-propanol con heptano, para los cuales Van Ness ha publicado una cantidad grande de datos de equilibrio a 30, 45 y 60°C. El resultado de los cálculos se muestra en la tabla (1.4), en esta tabla como en las siguientes F_{min} esta dado por :

$$F_{min} = \sum_j \sum_j \left[\ln \gamma_i (EXP.) - \ln \gamma_i (UNIFAC) \right]^2_j \quad (1.87)$$

donde la sumatoria es sobre todos los componentes i y sobre todos los puntos j que incluye a todos los conjuntos de datos binarios.

TABLA 1.4

Parámetros de interacción de grupos como función de la temperatura para 1-propanol y 2-propanol con heptano.⁷⁶

<u>ALCOHOL</u>	<u>TEMPERATURA</u>	<u>$a_{CH_2, CCOH_1}$</u>	<u>a_{CCOH_1, CH_2}</u>	<u>F_{min} *</u>
1-propanol	303.15	813.0	-86.69	0.48
1-propanol	318.15	787.8	-79.45	0.31
1-propanol	333.15	753.4	-76.22	0.19
2-propanol	303.15	764.3	-75.18	0.64
2-propanol	318.15	731.9	-70.63	0.41
2-propanol	333.15	695.9	-66.75	0.27

* Valor de la función objetivo.

Los parámetros de interacción de los grupos obtenidos muestran su definida dependencia con la temperatura. Sin embargo, existe un punto a favor de la dependencia: los cambios en los valores de los parámetros debido a cambios de temperatura hasta de 30°K parecen ser iguales a cambios opuestos generados por el propio concepto de solución de grupos, es decir al usar los mismos parámetros de interacción de grupos para mezclas con n-propanol y 2-propanol. Si el concepto de contribución de grupos es válido, estos cambios son insignificantes. Si los datos de heptano con 1-propanol y 2-propanol se combinan, la diferencia entre los dos alcoholes tendrá una gran tendencia a eliminar la dependencia de dos parámetros con la temperatura.

Para la variación de los parámetros de interacción de grupos con respecto a la temperatura se han propuesto diferentes expresiones para los parámetros a_{nm} en función de la temperatura, por ejemplo

$$a_{nm} = P_{nm} + S_{nm}/T \quad (1.88)$$

$$a_{nm} = P_{nm} + S_{nm}/T \quad (1.89)$$

Los cuatro parámetros se encuentran simultáneamente por ajuste entre el modelo y los datos experimentales.

Los resultados para diferentes funciones de la temperatura ajustados para los datos del sistema heptano-n-propanol se muestran en la Tabla (1.5)

TABLA 1.5

AJUSTE DE LA DEPENDENCIA DE LOS PARAMETROS DE INTERACCION DE GRUPOS CON LA TEMPERATURA PARA HEPTANO-1-PROPANOL A 30,45 y 60 °C.⁷⁶

Expresion del Parámetro	m = CH ₂		n = CCOH		F _{Min}
	P _{mn}	S _{mn}	P _{nm}	S _{nm}	
a = p	785.3	0	- 79.27	0	1.11
a = p + s/T	785.5	.007	- 79.27	.111	0.99
a = p + s/T	196.0	187000.0	- 45.76	-10700.	0.99
a = p.T	1364.	-1.82	-106.4	.085	0.99
a = p.exp(s/T)	362.4	245.5	- 54.68	118.1	0.99

Los valores de la función objetivo pueden compararse con la suma de las F_{min} en las 3 isotermas de la tabla (1.4), es decir, 0.48+0.31+0.19=0.98. Así cualquiera de las pruebas de dependencias de la temperatura se ajusta a los datos con la capacidad total del modelo UNIFAC. Es sorprendente observar que utilizando parámetros de interacción independientes de la temperatura, la función objetivo solo se incrementa en un 10%. Lo mismo se observa en el caso de diferentes parámetros de interacción cuando se ajustan a las isotermas de heptanol 2-propanol. Los resultados se muestran en la Tabla (1.6).

TABLA 1.6

AJUSTE DE LA DEPENDENCIA DE LOS PARAMETROS DE INTERACCION DE GRUPOS CON LA TEMPERATURA PARA HEPTANO-2-PROPANOL A 30,45 y 60°C.⁷⁶

Expresión del Parámetro	m = CH ₂		n = CCOH		F _{Min}
	P _{mn}	S _{mn}	P _{nm}	S _{nm}	
a=p	731.2	0	-71.10	0	1.46
a=p+s/T	-260.9	17700.	-132.6	1085.	1.33
a=p+s/T	1.03	232000.	24.46	-30200.	1.32
a=p+s.T	1441.	-2.23	-138.8	.213	1.32
a=p.exp(s/T)	295.6	287.7	-32.84	245.5	1.32

Los resultados mostrados en las tablas (1.6 y 1.5) indican que en realidad se gana muy poco introduciendo parámetros de interacción que dependan de la temperatura. Conclusiones similares se encuentran para mezclas etanol-alcamos y otros subconjuntos de datos. Este material es muy limitado como para formar una base y emitir conclusiones finales de la factibilidad de incluir parámetros dependientes de la temperatura. El examen real es encontrar si el uso de los parámetros dependientes de la temperatura proporcionan una mejoría cuando los parámetros se ajustan simultáneamente a un gran número de mezclas diferentes. Este punto esta ilustrado en la tabla (1.7) para el sistema eter-alcano y en la tabla (1.8) para el sistema cetona-alcano. Para este último sistema no existe mejoría en la función objetivo, mientras para el sistema eter-alcano la función objetivo fué reducida por un factor alrededor de dos.

TABLA 1.7

AJUSTE DE LA DEPENDENCIA DE LOS PARAMETROS DE INTERACCION DE GRUPOS PARA EL SISTEMA ALCANO-ETER.⁷⁶

DATOS USADOS :

Dietil eter	Dipropil eter
Dimetoxietano	Bis(2-metoxietil) eter
Heptano	Decano

Ciclohexano Hexano
 1,4-Dioxano Octano

$m = CH_2$ $n = CH_2O$

Expresión del Parámetro	P_{mn}	S_{mn}	P_{nm}	S_{nm}	F_{Min}
$a = p$	231.2	0	112.5	0	0.48
$a = p + s/T$	-703.3	17577.	- 28.69	2991.	0.29
$a = p + s.T$	156.3	3.979	1743.	-85.51	0.28
$a = p + s/T$	-321.8	195500.	187.0	-20200.	0.30
$a = p + s.T$	39.64	.539	1136.	-2.821	0.27

TABLA 1.8

AJUSTE DE LA DEPENDENCIA DE LOS PARAMETROS DE INTERACCION DE GRUPOS CON LA TEMPERATURA PARA CETONA, ALCANO.⁷⁶ I N C L U Y E :

Acetona 2-Butanona 3-Pentanona
 Pentano Hexano Heptano
 Octano Ciclohexanona 5-Nonanona

$m = CH_2$ $n = CH_2CO$

Expresión del Parámetro	P_{mn}	S_{mn}	P_{nm}	S_{nm}	F_{Min}
$a = p$	497.9	0	11.62	0	0.61
$a = p + s.T$	498.3	-.001	11.18	.003	0.61
$a = p + s.T$	499.0	-.003	10.70	.002	0.61
$a = p.exp(s/T)$	497.9	-.002	11.58	.003	0.61

Estos resultados permiten concluir que la mejoría obtenida permitiendo que los parámetros de interacción de grupos sea dependiente de la temperatura, es muy pequeña como para justificar el aumento en la complejidad.

del modelo. Además, en la mayoría de los casos los datos experimentales no son suficientes cuantitativamente y/o cualitativamente para permitir la determinación de cuatro parámetros.

Con el modo b UNIFAC y la disponibilidad de datos en la literatura, se puede notar que los parámetros de interacción de grupos independientes de la temperatura, dan los mejores resultados posibles. Sin embargo, dependiendo de que los datos disponibles de equilibrio líquido-vapor en la literatura sean mejores los parámetros de interacción pueden ser reevaluados.

La dependencia de la temperatura desarrollada dentro del modelo UNIFAC, puede mejorarse, no mediante la presente dependencia que se ha desarrollado aquí, sino mediante la inclusión de un tercer parámetro, por cambios en las expresiones matemáticas, o por algún otro medio. Los calores de mezclado y los datos de equilibrio líquido-líquido deben probar ser útiles en el desarrollo posterior del modelo UNIFAC.

1.9 PARAMETROS ALTERNATIVOS DE UNIFAC PARA SISTEMAS CON ALCOHOL.

Las predicciones de equilibrios líquido-vapor, utilizando el método UNIFAC con los parámetros dados en las tablas (1.2 y 1.3), no son tan buenos para sistemas que contienen etanol como aquellos sistemas que tengan otros alcoholes. Se ha intentado elaborar un procedimiento para mejorar la predicción de sistemas que contengan etanol de la manera siguiente.

- a) Los parámetros de interacción a_{mn} y a_{nm} fueron determinados para:
 - i) CCOH con CH_2
 - ii) CCOH con ACH.
 - iii) CCOH con H_2O .

Mezclas con etanol no se incluyeron en los datos base para estos cálculos, pero de otra manera los datos base que se muestran en el Apéndice VI, son los mismos que se utilizaron.

Los parámetros obtenidos son indicados por las líneas punteadas en la tabla (1.9).

b) Los parámetros a_{nm} y q_{nm} indicado por las líneas punteadas fueron fijadas y las constantes de grupos para el etanol R y Q, es decir:

TABLA 1.9

PARAMETROS ALTERNATIVOS PARA UNIFAC PARA
SISTEMAS CON ALCOHOL⁷⁶

Para Etanol : $R_k = 1.9, Q_k = 1.5^*$ A				$R_k = 2.1055$ B	$\frac{F_{min,A}}{F_{min,B}}$
Grupo m	a_{mn}, K	a_{nm}, K	$F_{min,A}$	$F_{min,B}$	
CH ₂	755.7	-77.70	3.13	6.19	0.51
C=C	536.4	200.5	0.077	0.059	1.31
ACH	487.9	-56.85	2.28	1.96	1.16
ACCH ₂	493.5	-14.56	3.72	1.32	2.82
H ₂ O	-191.6	294.7	1.86	7.15	0.26
ACOH	-452.6	252.7	0.10	0.10	0.99
CH ₂ CO	191.1	2.46	2.19	2.12	1.03
COOC	178.4	32.89	0.91	0.82	1.12
CH ₂ O	194.1	-51.13	1.67	1.38	1.20
CNH ₂	-215.1	101.3	0.003	0.003	1.00
CNH	-237.0	143.7	0.19	0.14	1.41
ACNH ₂	-246.6	414.9	0.013	0.013	1.00
COOH	-26.59	63.87	0.30	0.27	1.11

*En todos los casos grupo n = CCOH

$R(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$ y $Q(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH})$ fueron calculados ajustando los datos binarios de equilibrio líquido-vapor para etanol con alcanos, benceno y agua, utilizando el modelo UNIFAC. Los parámetros óptimos de grupos puros para etanol que se encontraron fueron :

$$R_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 1.9$$

$$Q_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 1.5$$

Estos valores son algo diferentes de los calculos utilizando los principios de Bondi.

- c) Utilizando $R_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 1.9$ y $Q_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 1.5$ y para todos los demás grupos los R_k y Q_k dados en la tabla (1.3), nuevos parámetros de interacción se obtuvieron para todos los sistemas con alcoholes (también etanol) por ajuste de los a_{nm} y a_{mn} en cuestión con respecto a las partes relevantes de los datos base. Este paso no altera significativamente los parámetros subrayados en la tabla (1.9).

Los resultados del procedimiento anterior se muestran en el caso A en la tabla (1.9). El caso B corresponde a los resultados obtenidos en la determinación de los parámetros equivalentes mostrados en la tabla (1.2). Los valores de la función objetivo estan dados en ambos casos. Para alcoholes con alcanos y agua el caso A da en general una mejor correlación que el caso B. Sin embargo, en todos los demás casos no se obtiene mejoría. Para alcoholes con sustituyente alquilo aromáticos, la correlación es considerablemente poco adecuada.

Debido a que la tabla (1.9) no demuestra claramente una mejoría general cuando los nuevos valores de R y Q para etanol son usados, no se modifican los valores de las constantes de grupo del etanol dados por Bondi. Cuando se requieran los parámetros de UNIFAC con excepción de cuando se indique lo contrario se utilizarán, y los cálculos serán basados en los parámetros dados en la tabla (1.2) y (1.3). Sin embargo, en las mezclas que contengan etanol con alcano o con agua, es ventajoso usar los parámetros dados en la tabla (1.9).

Si se mantiene los valores R_k y Q_k dados por Bondi para etanol, es decir:

$$R_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 2.1055$$

$$Q_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 1.972$$

Los parámetros óptimos de interacción para etanol con agua y etanol con alcano, se ha encontrado que son

$$A_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{H}_2\text{O}} = 15.98^\circ\text{K}$$

$$A_{\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 121.2^\circ\text{K}$$

$$A_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2} = -77.26^\circ\text{K}$$

$$A_{\text{CH}_2, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 559.5^\circ\text{K}$$

Para las otras interacciones los parámetros en la tabla (1.2) deben usarse. Los primeros dos parámetros de agua y etanol representan en forma excelente su equilibrio líquido-vapor. Por ejemplo el azeótropo del etanol-agua es calculado sin desviación del valor real debido a que ningún otro parámetro de interacción depende de los parámetros descritos anteriormente, estos pueden ser usados directamente en cálculos prácticos sin complicación. Para propanol, butanol, etc. con agua o alcanos, sin embargo, los valores de los parámetros de la tabla (1.3) deben usarse.

Los cálculos del coeficiente de actividad utilizando los diferentes parámetros de UNIFAC para etanol-H₂O, pueden presentar tres casos. El caso A corresponde a los parámetros de las tablas (1.2) y (1.3), el caso B corresponde a utilizar los R_k y Q_k del etanol de la tabla (1.3) y los parámetros de interacción de grupos para etanol. El caso C corresponde a utilizar los valores de R_k y Q_k al igual de los parámetros de interacción de grupos de la tabla (1.9). Se puede concluir que el caso B resulta ser el mejor.

1.9.1 PARAMETROS ADICIONALES DE UNIFAC.

Los parámetros de interacción de grupos han sido estimados para algunas mezclas con aminas terciarias. En la literatura existen solamente unos pocos datos disponibles para sistemas con aminas terciarias. Los resultados de estos parámetros se dan en la tabla (1.10).

TABLA 1.10

PARAMETROS DE UNIFAC CON AMINAS TERCIARIAS

GRUPO k	R_k	Q_k	E J E M P L O
CH ₃ N	1.1865	0.94	Trimetil Amina (CH ₃) ₃ N
CH ₂ N	0.9597	0.632	Trimetil Amina (CH ₂) ₃ N
			2CH ₂

GRUPO m	GRUPO n	a_{mn}, K	a_{nm}, K
CH ₂ N	CH ₂	118.9	70.16
CH ₂ N	C=C	106.8	126.7
CH ₂ N	ACH	- 3.87	- 6.98

NOTA: LOS PARAMETROS DE INTERACCION PARA CH₃N SON LOS MISMOS QUE PARA CH₂N.

1.10 DETERMINACION DE LOS PARAMETROS UNIFAC

Para la determinación de los parámetros de interacción de grupos no se utilizan como base los datos del equilibrio líquido vapor de sistemas de multicomponentes, se utilizarán únicamente datos experimentales de sistemas binarios.

El número de publicaciones referentes al equilibrio líquido-vapor para sistemas binarios es por lo menos de 6000 sistemas. Los parámetros de interacción de UNIFAC están basados en 2500 equilibrios binarios, ya sean isotérmicos o isobáricos. Los datos fueron escogidos del banco de datos de Dortmund.

Los datos utilizados se han examinado en cuanto a su consistencia termodinámica y son adecuados. Para algunos pocos parámetros se ha necesitado tener confianza en datos experimentales de equilibrio líquido-líquido. En un apéndice de la referencia de Fre - - -

denslund⁷⁶ se menciona para cada par de parámetros de grupos el intervalo de temperaturas de confiabilidad y las referencias de la literatura en la cual se basan los parámetros. En todos los casos los datos utilizados son aquellos que pasan exámenes de consistencia termodinámicas y un buen juicio basado en la experiencia, pero en algunos casos debido a la limitada disponibilidad de datos es necesario incluir datos, los cuales no tuvieron consistencia termodinámica.

El banco de datos de Dortmund (DDB) en el momento contiene más de 5000 datos isotermico/isobáricos con más de 85000 conjuntos de puntos X-Y-P-T. Los datos han sido recopilados de la literatura conocida y presenta alrededor de 1500 referencias. Se planea que dentro de poco el "DDB" contenga la totalidad de la literatura disponible para equilibrios líquido-vapor, sistemas binarios y multicomponentes para los cuales:

- i) Los sistemas tengan una presión menor de 15 atm.
- ii) Los componentes son agua o componentes orgánicos con temperaturas de ebullición mayores de 0°C.

Una limitada cantidad de datos de equilibrio líquido-líquido, son incluidos para la determinación de los parámetros.

Los datos de X-Y-P-T están almacenados en cinta magnética junto con la siguiente información adicional: número de componentes, número de datos, tipo de datos (isotérmicos, isobáricos, etc), referencia de la literatura. La identificación de los componentes, además tiene información adicional de algunas propiedades de los componentes puros. Evidentemente toda esta información solo es posible manejar por medio de computadora.

Los datos del DDB han sido ajustados a varios modelos, tales como la ecuación de Wilson, NRTL y UNIQUAC, los resultados han sido recopilados en 8 volúmenes llamados "Colección de Datos de Equilibrio Líquido-Vapor, Dechema Chemistry Data Series, Frankfurt 1977". Los sistemas nuevos pueden incluirse con relativa facilidad al banco. Utilizando este banco se ha ahorrado mucho tiempo y esfuerzo en el desarrollo de UNIFAC. Aún más el DDB ha sido checado varias veces.

1.10.1 CONSISTENCIA TERMODINAMICA

Los datos de sistemas binarios en equilibrio líquido-vapor son a menudo reportados como la composición de la fase líquida, ya sea a presión constante y en función de la temperatura o bien a temperatura constante y en función de la presión. De acuerdo con la regla de las fases esta información es suficiente para caracterizar completamente el sistema usando las herramientas de la termodinámica clásica, la composición de la fase vapor puede ser calculada como se ha descrito anteriormente.

Si los datos experimentales son presión, temperatura y composición en ambas fases, la información extra puede ser utilizada para hacer pruebas de consistencia termodinámica. Sin embargo, Van Ness ha demostrado que el campo de aplicación de las pruebas es limitada. En estas pruebas, la presión no está considerada para nada y los errores en la composición tienden a cancelarse. En general, la prueba de consistencia termodinámica más confiable consiste de calcular las composiciones del vapor de datos P-X (o T-X) y después compararlo con la composición del vapor experimental. Para la consistencia termodinámica de los datos la diferencia entre Y(EX) y Y(CALC.) debe ser pequeña.

El punto principal de la prueba de consistencia termodinámica está dado por la relación fundamental dada por la ecuación 1.90.

Para un sistema homogéneo abierto, la energía libre de Gibbs total depende de la temperatura, presión y el número de moles de cada componente,

$$d(n_g) = n_v dp - n_s dT + \sum_{i=1}^M \bar{g}_i dn_i \quad \text{1.90}$$

y

g es la energía libre de Gibbs molar, n_i el número de moles del componente i , v el volumen molar y \bar{g}_i la energía libre de Gibbs molar parcial del componente i en el sistema.

por conservación de masa

$$n_t = \sum_i n_i \quad \text{--- (1.91)}$$

y por definición

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad i = 1, 2, \dots, M$$

Cuando la ecuación (1.90) es aplicada a un sistema donde existen dos fases en equilibrio, y no es ni isotérmico ni isobárico, la ecuación de Gibbs-Duhem resulta (V^E y H^E son el volumen y entalpía en exceso).

$$\sum_i X_i d \ln \gamma_i - \frac{V^E}{RT} dP + \frac{H^E}{RT^2} dT = 0 \quad \text{--- (1.92)}$$

$$i = 1, 2, \dots, M.$$

Se puede aplicar esta ecuación para dos casos :

a) DATOS ISOTERMICOS

A presiones relativamente bajas, es confiable despreciar el término $\frac{V^E}{RT}$.

Para datos isotérmicos la ecuación (1.92) será :

$$\sum_i X_i d \ln \gamma_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, M \quad \text{--- (1.93)}$$

Si consideramos la ecuación de presión total de una solución y la combinamos con 1.93.

$$P = X_1 P_1^S \frac{\phi_1^S}{\phi_1} \text{ EXP } \left[g^o + X_2 g^o + \frac{v_1 (P - P_1^S)}{RT} \right] + X_2 P_2^S \frac{\phi_2^S}{\phi_2} \text{ EXP } \left[g^o - X_1 g^o + \frac{v_2 (P - P_2^S)}{RT} \right] \quad \text{--- (1.95)}$$

donde

$$g^o = g^E / RT ; g^r = (dg/dX_1)_s$$

$$g^o = 0 \text{ para } X_1 \text{ ó } X_2 = 0$$

Evidentemente :

$$\ln Y_1 = g^o + X_2 g^r$$

$$\ln Y_2 = g^o - X_1 g^r \quad \text{--- (1.96)}$$

El subíndice "s" significa "a lo largo de la línea de saturación".

En suma el despreciar el término $v^E(dP/RT)$ por ser relativamente pequeño en comparación de los otros sumando de la ecuación (1.92) para fluidos incompresibles.

Se puede considerar que la fugacidad de los componentes puros en la saturación y la fugacidad de los componentes en la mezcla de vapor (ϕ_i^s y ϕ_i) pueden ser calculadas utilizando la expresión virial explícita en el volumen y truncándola después del segundo coeficiente virial.

Si la ecuación (1.95) puede resolverse para $g^r(X_1)$ y así para $g^r(X_2)$, entonces el coeficiente de actividad se calcula de (1.96) y la composición en la fase vapor puede calcularse con :

$$Y_i (\text{Calc}) = f_i^o X_i \gamma_i / P \phi_i \quad \text{--- (1.97)}$$

Se requiere de un procedimiento iterativo debido a que ϕ_i en las ecuaciones (1.95) y (1.97) dependen de $Y_i(\text{Calc.})$.

Se escogió representar $g(X_1)$ por los polinomios de Legendre.

$$g^o = \frac{g^E}{RT} = X_1 (1-X_1) \sum_{k=0}^n a_k L_k(X_1) \quad k=0, 1, \dots, n$$

$$L_k(X_1) = \left[(2k-1)(2X_1-1)L_{k-1}(X_1) - (k-1)L_{k-2}(X_1) \right] / k$$

$$L_0(X_1) = 1$$

$$L_1(X_1) = 2X_1 - 1$$

Aquí n es el orden del polinomio, a menudo el máximo orden es de 5 ó 6. Existen dos diferentes formas de resolver la ecuación (1.95), es decir, obtener los coeficientes a_k , $k = 0, \dots, n$, los cuales representan el mejor conjunto de datos P - X_i con los cuales se trabaja. La primera forma considera que la ecuación (1.95) es una ecuación diferenciable, no lineal, ordinaria y de primer orden en $g^\circ(X_1)$. Estas ecuaciones pueden entonces ser resueltas utilizando los polinomios ortogonales. El problema de resolver la ecuación diferencial es entonces reducida a resolver n ecuaciones no lineales algebraicas con n incógnitas, es decir, las n variables que se desconocen.

La otra forma de resolverla es incorporando la ecuación (1.98) directamente en la ecuación (1.95) y encontrar las n variables a_k por la técnica de regresión de mínimos cuadrados, donde la suma de las diferencias al cuadrado entre $P(\text{exp})$ y $P(\text{calc.})$ es minimizada, este es equivalente al método de Baker. Definir cual de los 2 métodos anteriores se utiliza es solamente un problema secundario.

Lo principal es obtener los valores deseables de a_k y cualquiera de los dos métodos podrá ser utilizado. Para la aproximación de mayor orden el método de polinomios ortogonales es mejor. Sin embargo, para polinomios de bajo orden el método de mínimos cuadrados es preferible. Este último método será el que se utilizará. Aunque los polinomios de Legendre han sido escogido exclusivamente desde el punto de vista de la conveniencia numérica, estos vienen a ser totalmente similar a la expansión de Redlich-Kister.

$$g^{E/RT} = g^\circ = X_1(1-X_1) \sum_{k=0}^n A_k (2X_1-1)^k \quad (1.99)$$

$$k=0, 1, \dots, n$$

Las expresiones para $L_k(X_1)$ y $(2X_1-1)^k$ para valores discretos de k , están dados en la tabla (1.11). La similitud entre las dos expansiones es sorprendente. Las constantes que multiplican a los polinomios del segundo al cuarto orden, pueden ser absorbidos en las constantes a_k y A_k .

TABLA (I .10)

EXPRESION PARA LOS POLINOMIOS DE LEGENDRE Y LAS EXPANSIONES
DE REDLICH - KISTER⁷⁶

ORDEN DEL POLINOMIO	$L_k(x)$	$(2x-1)^k$
0	1	1
1	$2x-1$	$2x-1$
2	$6(x^2-x+1/6)$	$4(x^2-x+1/4)$
3	$20(x^3-3/2 x^2 +3/5 x-1/20)$	$8(x^3-3/2 x^2 + 3/4 x -1/8)$
4	$70(x^4-2x^3 + 9/7 x^2 - 2/7 x+7/10)$	$16(x^4-2x^3+3/2 x^2-1/2x+1/16)$

El resultado de los cálculos, como se detalló anteriormente, es un conjunto de composiciones de vapor (fracción mol.) y coeficientes de actividad en la fase líquido, los cuales cuando se ajustan para datos isotérmicos P-x que satisfacen la ecuación de Gibbs-Duhem. Se considera que los conjuntos de datos P-T-X-Y, tienen consistencia si el promedio absoluto de la desviación entre $Y_i(\text{exp})$ y $Y_i(\text{calc})$ es menor que 0.01. El escoger 0.01 es arbitrario, pero en la mayoría de los casos esto corresponde a un valor razonable para la suma de los errores en las mediaciones de las fracciones moleculares del líquido y del vapor. Ninguna regla de este tipo es generalmente aplicable, y las siguientes cuatro observaciones se pueden considerar como un buen criterio de trabajo.

- a) Un resultado positivo de la prueba de consistencia termodinámica para el polinomio de primer orden de Legendre puede ser fortuita.
- b) Si las presiones de vapor difieren mucho, la fracción mol de la fase vapor de el componente más volátil es muy próximo a la unidad en un amplio intervalo de concentraciones, y la desviación entre $Y_i(\text{EXP})$ y $Y_i(\text{Calc})$, es automáticamente menor que 0.01. En este caso la más importante condición para consistencia es la calidad de el ajuste a la presión total.
- c) Para mezclas que no contengan ácidos orgánicos un polinomio de Legendre de orden 3 ó 4 da normalmente un buen ajuste a la presión total y al mismo tiempo da la más baja desviación media posible entre las fracciones mol del vapor calculadas y experimentales. Debido a razones numéricas un incremento

adicional en el grado del polinomio tiende a incrementar la desviación me dia de las fracciones mol. del vapor.

Para mezclas que contengan ácidos orgánicos, es normalmente necesaria uti lizar polinomios de orden mayor debido a la fuerte no idealidad en la fase vapor, lo cual provoca una gran variación en los coeficientes de fugacidad.

- d) Para mezclas que contenga un ácido orgánico y un componente X, se tiene que calcular el coeficiente de fugacidad en todo el intervalo de concentraciones, de acuerdo a una teoría química⁷⁶ la cual propone que el coeficiente de fugacidad para un componente puro X se calcula como

$$\phi_x = \text{EXP} \left[\frac{B \text{ libre } P}{R T} \right] \quad \text{---} \quad (1.100)$$

en lugar de

$$\phi_x = \text{EXP} \left[\frac{B \text{ total } P}{R T} \right] \quad \text{---} \quad (1.101)$$

donde B representa los volúmenes moleculares.

Haciendo esto, se obtiene una convergencia más rápida sin afectar el resul tado final significativamente.

b) DATOS ISOBARICOS

Para condiciones isobáricas, el término $v E_{dp}/RT$ en la ecuación (1.92) se hace igual a cero. El término $h E_{dT}/RT^2$ en algunos casos no es despreciable. Debido a que los datos experimentales de la entalpía en exceso para una gran cantidad de sistemas son escasos y no existen métodos confiables de cálculo, se pudo escoger, pero no se implementó un procedimiento para da tos isobáricos, análogo al que se utilizó en datos isotérmicos. Desafortu nadamente la mayor parte de los datos reportados en la literatura son isó baricos. Para manejar este tipo de datos se ha establecido un procedimien to empírico para las pruebas de consistencia termodinámica.

El procedimiento es basado en primer término en desp reciar el término $h E_{dT}/RT^2$ en este caso las ecuaciones (1.93-1.98) todavía se mantienen, y los poli nomios para $g(X_1)$ se ajustan a los datos P-T-X₁ por medio de la ecuación (1.95) de la misma manera que se realizaba antes.

El resultado es un conjunto de valores para Y_i (calc.).

que corresponde a los valores experimentales T-Xi. En base a la experiencia, y con los mismos cuidados establecidos anteriormente, se considera la consistencia de datos de equilibrio líquido-vapor isobáricos si el promedio de la diferencia entre $Y_i(\text{calc.})$ y $Y_i(\text{exp})$ es menor que 0.01.

Cuando H^E_{dT}/RT^2 es despreciable los coeficientes de actividad calculados utilizando la ecuación (1.96) no son completamente correctos. Así cuando se requiere encontrar consistencia termodinámica de datos isobáricos, el coeficiente de actividad experimental se calcula de

$$Y_i(\text{EXP}) = Y_i(\text{EXP}) \phi_i P(\text{EXP})/X_i(\text{EXP})f_i^0 \quad (1.102)$$

Este procedimiento ha proporcionado un medio práctico de clasificación para datos de equilibrio líquido-vapor isobáricos binarios.

De un punto de vista teórico, podría ser más satisfactorio expresar h^E en términos del modelo escogido para $g^E = g^E/RT$ utilizando la ecuación de Gibbs-Helmholtz.

$$\left[\frac{\partial g^E}{\partial T} \right]_{X,P} = -h^E/RT^2 \quad (1.103)$$

Si la expresión escogida para g^E (diferente a los polinómios de Legendre), es dependiente de la temperatura, esta permitirá la inclusión del término h^E_{dT}/RT en las ecuaciones (1.93) y (1.95); así un procedimiento totalmente análogo al de los datos isotérmicos puede desarrollarse. Sin embargo, en la práctica a menudo se tiene dificultad para representar simultáneamente g^E y h^E utilizando el mismo modelo con los mismos parámetros. Debido a que con más frecuencia la exactitud en la predicción de las composiciones (y también g^E) es de mayor prioridad que la exactitud en la predicción de entalpia en exceso, este procedimiento no se escogerá. En el Apéndice III se presenta el listado del programa para pruebas de consistencia termodinámicas. Si los datos son consistentes, los coeficientes de actividad resultantes se pueden incorporar como datos base para el cálculo de los parámetros UNIFAC.

1.10.2 ESTIMACION DE LOS PARAMETROS DE INTERACCION PARA EL MODELO UNIFAC

En esta sección se describirá como se ajusta el modelo UNIFAC con los coeficientes de actividad experimentales.⁷⁶ Fabries y Renon discutieron la posibilidad de eliminar los pasos intermedios de calcular el coeficiente de acti-

vidad y en lugar de ajustar el modelo escogido para g^E directamente ajustarlo a los datos isotérmico ó isobáricos P-T X-Y. En este punto tal aproximación no se ha desarrollado suficientemente para aplicarla a los modelos de contribución de grupos. Primero describiremos como se calcula el coeficiente de actividad experimental.

Si los conjuntos de datos isotérmicos se aceptan dentro de la prueba de consistencia, los coeficientes de actividad calculados para dicha prueba de consistencia, son los valores experimentales utilizados. Los coeficientes de actividad son aquellos calculados por los polinomios de Legendre de algun orden que dan el mejor ajuste a la presión total y al mismo tiempo da la desviación más pequeña entre las fracciones mol del vapor calculadas y experimental. Las fracciones mol del vapor experimentales se usan solamente como referencia con la cual comparar las fracciones mol de vapor calculadas. Los coeficientes de actividad experimentales son consistentes y solamente son función de la composición en la fase líquida y la temperatura.

Para conjuntos de datos isobáricos ya se ha explicado en la ecuación (1.102) como calcular los coeficientes de actividad experimentales.

Por este procedimiento, los datos experimentales isotérmicos ó isobáricos P-T-X-Y para una mezcla binaria son convertidos en un conjunto de datos experimentales T- x_i - Y_i .

El modelo UNIFAC predice los coeficientes de actividad Y_i para ciertos valores de la temperatura T, la fracción mol en el líquido x_i , los parámetros de área y volumen de los componentes puros R_k y Q_k y los parámetros de interacción a_{ij} . Los valores de R_k y Q_k ya se discutieron anteriormente su forma de calcularlos, mientras que los parámetros a_{ij} son calculados de datos experimentales. El problema de ajuste al modelo UNIFAC de los coeficientes de actividad experimentales es igual a encontrar el mejor valor de a_{ij} , es decir, los parámetros que pueden calcular los coeficientes de actividad, los cuales estén lo más cerca posible de los valores experimentales.

La función objetivo para ajustar estos datos se puede definir de varias maneras. Se probaron diferentes funciones y se decidió estimar los parámetros que minimizan la siguiente expresión:

$$F = \sum_i \sum_j (\ln \gamma_i (\text{EXP}) - \ln \gamma_i (\text{UNIFAC})_j^2) \quad (1.104)$$

donde la sumatoria es sobre todos los componentes i y sobre todos los conjuntos de datos j , esto incluyendo todos los conjuntos de datos binarios.

Se encuentra que utilizando la citada función objetivo se puede obtener en general un buen ajuste a los coeficientes de actividad experimentales, desde valores grandes hasta valores cercanos a la unidad. Recientemente se ha usado otra función objetivo que es independiente del número de datos. Se debe recalcar que aunque solamente se utilizan mezclas binarias, se pueden tener una gran variedad de mezclas para estimar un par de parámetros de interacción, por ejemplo, en la estimación de parámetros para la interacción entre el grupo ACH y el grupo CCOH, las mezclas binarias incluidas son aquellas que contengan benzeno y alguno de los siguientes alcoholes: etanol y 1-propanol, 2-propanol, *i*-butanol y 2-butanol.

Los parámetros de interacción de grupos han sido estimados de tal manera que se determina un par cada vez. Basado en los coeficientes de actividad experimentales para mezclas que tengan el grupo i y j se encuentra el par de parámetros a_{ij} y a_{ji} que ajustan mejor a los datos. Si se desea estimar por ejemplo, los parámetros de interacción de los grupos CCOH y CH₂CO de datos alcohol-cetona, es necesario tener disponibles los parámetros de interacción de CCOH, CH₂ de datos de alcohol-alcano y también los parámetros de interacción CH₂, CH₂CO de datos alcano-cetona. Si los tres pares de parámetros se estimaron al mismo tiempo se podría obtener un buen ajuste para los datos experimentales alcano-alcohol-cetona, pero los parámetros para CCOH, CH₂ así estimados, no serán muy buenos para la estimación de otros parámetros; por ejemplo aquellos que describen la interacción entre los grupos CCOH y CH₂O.

Naturalmente, este no sería un problema si todos los parámetros se ajustarían al mismo tiempo. Sin embargo, se han estimado parcialmente porque la cantidad de datos no justifica la implementación de un procedimiento de esta magnitud y también porque sería bastante difícil el redeterminar alguno de los parámetros o el de extender la tabla de parámetros. La función objetivo F es minimizada por medio de un proceso de búsqueda secuencial desarrollado por Nelder y Mead. Este método es una extensión del método simplex introducido por Spendley en 1962 y puede para el caso que dos parámetros ser ilustrado como el movimiento de una amiba que se desliza sobre la

superficie de la función objetivo tratando de encontrar el lugar de mayor profundidad (mínimo) para poder descansar. Durante este movimiento se contrae y se expande cambiando así su forma para seguir el contorno de la superficie y lograr su objetivo tan rápido como sea posible.

Los principios básicos para la estimación de n parámetros se describirán a continuación y el programa de computadora en Fortran IV se da en el apéndice II.

PASO 1

La función objetivo F, se considera que es función de n variables independientes, y F es evaluada a n + 1 puntos (Po, P1, P2 ... Pn) en el espacio de las variables. Para n = 2 esto significa que F es calculada en los tres vértices de un triángulo, el "simplex."

La experiencia ha demostrado que el tiempo de computadora para la estimación de los parámetros no esta muy influenciada por los valores iniciales escogidos para los parámetros. Los vértices en el simplex inicial NO deben estar muy lejos uno de otro, ni muy cerca tampoco. Se ha encontrado que normalmente es bueno para construir el simplex inicial cambiar los parámetros iniciales uno por el 10% del otro. Para el caso con dos parámetros iniciales para los cuales la suposición inicial sea X, Y, los vértices del simplex inicial será (X,Y), (1.1X, Y), (X,1.1Y).

PASO 2

Los valores de F son calculados en todos los vértices. El vértice Ph en el cual F toma el valor más grande Fh es reflejado a través del centroide P de los vértices restantes para dar un punto prueba P*, y sus coordenadas son definidas por la relación :

$$P^* = \bar{P} + \alpha (\bar{P} - P_h) \quad \text{--- (1.104 a)}$$

PASO 3

Si el valor F* en P* prueba ser un nuevo mínimo, se debe de ir al paso 4.

Si la comparación de F^* con todos los demás valores de F excepto F_h , demuestra que F^* no es el mayor valor, sustituya Ph por P^* y se debe ir al paso 6. Si F^* es el mayor de todos los valores de F , con excepción de F_h , se sustituye Ph con P^* y se va al paso 5. Si F^* también es mayor que F_h , se debe ir directamente al paso 5.

PASO 4

Un nuevo punto prueba P^{**} se define por la expansión del simplex por la relación :

$$P^{**} = \bar{P} + Y (P^* - \bar{P}) \dots \dots \dots (1.105)$$

Si F^{**} prueba ser un nuevo mínimo, sustituya Ph por P^{**} y vaya al paso 6, de otra manera sustituya Ph por P^* y vaya al paso 6.

PASO 5

Un nuevo punto prueba P^{**} es encontrado por la contracción de el simplex por la relación :

$$P^{**} = \bar{P} - \beta (\bar{P} - Ph) \quad \text{---} \quad (1.106)$$

Si el valor F^{**} en P^{**} es menor que F_h , sustituya Ph por P^{**} y vaya al paso 6. Si F^{**} es mayor que F_h , la contracción ha fallado. Entonces todos los puntos son movidos más cerca al punto P_1 en el cuál F es el menor por la relación.

$$P_i = (P_i + P_1)/2 \quad \text{---} \quad (1.107)$$

donde

$$i = 0, 1 \dots n$$

Después se debe ir al paso 6.

PASO 6

En este paso, se verifica si el mínimo de F ha sido alcanzado. El criterio de selección es por comparación de desviación estandar de las F con un valor prefijado. La desviación estandar SD esta definida por la relación :

$$SD^2 = \frac{\sum_{i=0}^n (F_i - \bar{F})^2}{n} \quad i = 0, 1, \dots, n \quad \text{--- (3.108)}$$

En esta expresión F_i son los valores de la función objetivo a los $n + 1$ vértices P_0, P_1, \dots, P_n , y \bar{F} es el promedio de los valores de F_i .

Si el valor de SD es mayor que el valor prefijado, se debe regresar al paso 2, de otra manera el procedimiento ha convergido y los mejores parámetros son tomados como los valores de las coordenadas en P_i en el cual F es la más pequeña.

El valor prefijado con el cual se compara SD es igual a 10^{-6} . Los valores de α, β, γ son 1, 0.5 y 2, y son idénticos a los valores recomendados por Nelder and Mead.⁷⁶

El procedimiento de Nelder-Mead para la estimación de parámetros ha mostrado ser ventajosa comparada con otros métodos que se probaron. Recientemente se ha probado otro método de minimización que es el de ³⁴Levenberg-Marquardt. No es necesario estimar la primera derivada o de mayor orden de la función objetivo. Es fácil seguir los cambios en F como el mínimo aproximado.

Este método es altamente confiable y nunca se han tenido ningún problema de convergencia. Es difícil decir algo definitivo sobre el tiempo de computadora necesario para la estimación de los parámetros, porque este depende mucho del número de datos y el grupo de interacción específico. Una indicación de la velocidad es que el programa va a través del paso 6 aproximadamente 30-40 veces requiriendo el cálculo de F alrededor del doble del número de veces. El tiempo en una computadora a IBM 370/165 es normalmente menor que 18 segundos para la estimación de un par de parámetros en el modelo UNIFAC.

Antes de aceptar un par de parámetros; se debieron probar diferentes suposiciones iniciales para estar seguros que no se obtenga una falsa convergencia en un punto diferente de mínimo. Las diferentes suposiciones iniciales de los parámetros pueden estar dispersas y aún se obtienen los mismos parámetros finales. Dos típicas suposiciones iniciales pueden ser (100,100) y (100, -100).

1.11 MODELO LSG Y LCG

Recientemente (1977) se publicó un trabajo donde se desarrolló una nueva expresión de energía libre de Gibbs para mezclas de líquidos, las cuales fueron derivadas de el modelo de Cuasi-red de Guggenheim y el concepto de composiciones locales de Wilson. La ecuación LSG es similar pero no idéntica a la ecuación del modelo UNIQUAC.

Estas ecuaciones requieren solamente dos parámetros ajustables por cada dos componentes presentes, no requiere parámetros de mayor orden para la extensión a sistemas de multicomponentes.

Conviene recordar que el modelo de Wilson es una modificación empírica al modelo de Flory y Huggins, al introducir el concepto de composiciones locales. De la misma manera se pueden definir los conceptos de fracción de volumen local (F_i^V) y la fracción de área local (F_i^A) del componente i. Estos valores son

$$F_i^V = \frac{\left[\begin{array}{c} x_{ii} r_i \\ \sum_j x_{ji} r_j \end{array} \right]}{\left[\begin{array}{c} \phi_i \\ \sum_j \phi_j \tau_{ij} \end{array} \right]} \quad (1.109)$$

Y

$$F_i^A = \frac{\left[\begin{array}{c} x_{ii} (z^q_i) \\ \sum_j x_{ji} (z^q_j) \end{array} \right]}{\left[\begin{array}{c} \theta_i \\ \sum_j \theta_j \tau_{ij} \end{array} \right]} \quad (1.110)$$

Donde las distintas variables tienen el mismo significado que en el modelo de Wilson y Uniquac. Cuando la ecuación de Flory-Huggins es escogida como la ecuación básica de las mezclas no atómicas no existe ambigüedad en como aplicar el concepto de composición local. Si se reemplaza la fracción del volumen total por la fracción del volumen local en la ecuación de Flory-

Huggins se obtiene

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i X_i \ln \left[\frac{\phi_i}{X_i} \right] - \sum_i X_i \ln \left[\sum_j \phi_j \tau_{ij} \right] \quad (1.111)$$

esta forma de la ecuación Wilson muestra claramente dos contribuciones a la energía libre de Gibbs en exceso. El primer término del lado derecho de la ecuación representa la contribución combinatoria, debido a que es idéntica a la ecuación de Flory-Huggins. El segundo término es una contribución residual involucrando los potenciales intermoleculares. Esta expresión puede simplificarse y expresarse de la manera como comunmente se conoce la ecuación de Wilson.

Cuando la ecuación atérmica de Guggenheim-Staverman es considerada, tres distintas posibilidades pueden resultar. Siguiendo a Abrams y Prausnitz, se puede usar la fracción de área local como la principal variable y si la fracción de área total es reemplazada en la ecuación de la energía libre de Gibbs para mezclas atéricas por la fracción de área local se obtiene

$$\frac{g^E}{RT} = \left[\frac{g^E}{RT} \right]_C - \frac{1}{2} \sum_i X_i (z^q_i) \ln \left[\sum_j \theta_j \tau_{ij} \right] \quad (1.112)$$

donde $(g^E/RT)_C$ esta dado por la ecuación de la mezcla atérica⁷⁸ y representa la contribución combinatoria. La ecuación (1.112) es casi igual a la ecuación del modelo UNIQUAC, con excepción del factor $z/2$ que multiplica la parte residual. Los subíndices de τ también están intercambiados con respecto a los de UNIQUAC, pero esto es causado por el uso de una convención diferente a aquella utilizada por Wilson. La ecuación (1.112) puede ser escrita en una forma más compacta de la manera siguiente

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i X_i \ln \left[\frac{\phi_i}{X_i} \right] + \frac{1}{2} \sum X_i (z^q_i) \ln \left[\frac{\theta_i / \phi_i}{\sum_j \theta_j \tau_{ij}} \right] \quad (1.113)$$

esta expresión se denominará como la ecuación de superficie local de Guggenheim (LSG).

Una segunda modificación a la ecuación atérmica de Guggenheim-Staverman sería la de usar la fracción de área total y la fracción de volumen local. Sin embargo, aparentemente no hay razón para aplicar fracciones mol locales a términos superficiales y no a los términos volumétricos ó vice versa, aunque sea de una manera totalmente empírica.

El segundo caso por lo tanto proporciona la siguiente ecuación

$$\frac{g^E}{RT} = \left[\frac{g^E}{RT} \right]^C - \sum_i X_i \ln \left[\frac{\sum_j \phi_j \tau_{ij}}{\phi_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_i X_i (Z^q_i) \ln \left[\frac{\sum_j \phi_j \tau_{ij}}{\phi_i} \right] \quad (1.114)$$

De una manera más compacta se puede expresar como

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i X_i \ln \left[\frac{\phi_i}{X_i \sum_j \phi_j \tau_{ij}} \right] + \frac{1}{2} \sum_i (Z^q_i) \ln \left[\frac{\theta_i \sum_j \phi_j \tau_{ij}}{\phi_i} \right] \quad (1.115)$$

Esta ecuación debe denominarse ecuación de volumen local de Guggenheim (LVG). La tercer alternativa sería la de sustituir simultáneamente tanto la fracción volumen y la fracción área totales por las fracciones respectivas locales en la expresión atérmica de Guggenheim-Staverman. La expresión resultante se puede escribir como

$$\frac{g^E}{RT} = \left[\frac{g^E}{RT} \right]^C - \sum_i X_i \ln \left[\frac{\sum_j \phi_j \tau_{ij}}{\phi_i} \right] + 1/2 \sum_i X_i (Z^q_i) \ln \left[\frac{\sum_j \phi_j \tau_{ij}}{\theta_i \tau_{ij}} \right] \quad (1.116)$$

De una manera compacta esta última ecuación queda como

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_i X_i \ln \left[\frac{X_j \Lambda_{ij}}{\sum_j X_j \Lambda_{ij}} \right] + 1/2 \sum_i X_i (Z^q_i) \ln \left[\frac{\sum_j X_j \Lambda_{ij}}{\sum_j X_j l_{ij}} \right] \quad (1.117)$$

donde

$$\Lambda_{ij} = \left[\frac{r_j \tau_{ij}}{r_i} \right]$$

constantes de Wilson relacionada con el volumen.

$$l_{ij} = \left[\frac{Z^q_i \tau_{ij}}{Z^q_i} \right]$$

Constante relacionada con el área.

Esta última ecuación se denomina la ecuación de composición local de Guggenheim (LCG). Es evidente que el último término en la ecuación (3.117) desaparece cuando la relación r_i/q_i tiene el mismo valor para todos los componentes en la mezcla. En este caso la ecuación LCG se reduce a la ecuación de Wilson en perfecta analogía con la reducción de la ecuación atérmica de Guggenheim-Stavermann a la ecuación de Flory-Huggins.

Las ecuaciones LSG y LCG, LVG, tienen al igual que la ecuación de Wilson solamente dos parámetros ajustables dependiendo de la temperatura por cada sistema binario (a_{ij} y a_{ji}), recuérdese que

$$\tau_{ij} = \text{EXP} \left[-a_{ij}/T \right] \quad \text{--- (1.118)}$$

El aumento de la complejidad de LCG sobre Wilson, es justificable debido a que LCG puede predecir equilibrio líquido - líquido.

Se puede apreciar en la figura (1.3) el cambio de la energía de mezcla de Gibbs para la LCG de una mezcla binaria. Tres valores de los parámetros a_{12}/T y a_{21}/T fueron considerados en orden para demostrar el efecto de la temperatura sobre la solubilidad mutua. En la fig. (1.4) se ilustra el efecto de el factor de abultamiento en el cambio de la energía libre de Gibbs de mezclado calculadas por la ecuación LCG. Es interesante observar como una variación de menos del 3% ($l_2=1$ o $l_2=-1$) del valor de z^q_2 dado por la ecuación

$$z^q_i = (z-2) r_i + 2 \quad \text{--- (3.118a) cuando } l_2 = 0$$

y conservando las demás cantidades constantes es suficiente para poder o no predecir la inmiscibilidad.

Para verificar estos modelos distintos sistemas binario y ternarios se escogieron de tal manera que el mismo componente aparezca en diferentes sistemas. De esta manera se elimina la posibilidad de seleccionar un valor arbitrario para el factor de abultamiento de algunas moléculas que proporcione resultados satisfactorios para un sistema particular. Debido a la importancia industrial de sistemas que contienen agua, además de las características peculiares que presenta la molécula de agua, se ha puesto especial interés en los sistemas acuosos. Aún más, aquellos sistemas reportados por Abrams y Prausnitz que presentaban problemas para el cálculo

lo del punto de pliegue en equilibrio líquido-líquido fueron escogidos.

Las ecuaciones de los coeficientes de actividad derivados de los modelos LSG y LCG son respectivamente :

$$(\text{Ln } \gamma_i)_{\text{LSG}} = 1 - \left[\frac{\phi_i}{X_i} \right] + \text{Ln} \left[\frac{\phi_i}{X_i} \right] + \frac{zq_i}{2} \left[\frac{\phi_i}{\theta_i} \right] - \left[\frac{\sum_k \theta_k \tau_{k1}}{k \sum_j \theta_j \tau_{kj}} \right] + \text{Ln} \left[\frac{\theta_i / \phi_i}{\sum_k \theta_k \tau_{ik}} \right] \quad (3.119)$$

-Y

$$(\text{Ln } \gamma_i)_{\text{LCG}} = 1 - \text{Ln} \left[\sum_k X_k \Lambda_{ik} \right] - \left[\frac{\sum_k X_k \Lambda_{ki}}{\sum_j X_j / k_j} \right] + \frac{zq_i}{2} \left[\text{Ln} \left[\frac{\sum_k X_k \Lambda_{ik}}{\sum_k X_k \Lambda_{ik}} \right] + \frac{\sum_k X_k zq_k}{2} \left[\frac{\Lambda_{ki}}{\sum_j X_j \Lambda_{kj}} - \frac{1}{\sum_j X_j / k_j} \right] \right] \quad (4.120)$$

Es evidente que los últimos dos términos en la ecuación (4.120) desaparece cuando la relación r_i/q_i tiene el mismo valor para todos los componentes en la mezcla. Si esto ocurre esta se reduce a la expresión de Wilson para coeficientes de actividad.

Datos del equilibrio isotérmico líquido-vapor fueron correlacionados utilizando los modelos de LSG, LCG, UNIQUAC y la expresión Wilson. El método utilizado para elaborar este ajuste fué un algoritmo propuesto por Powell, el cual minimiza la raíz de la desviación cuadrática media de la presión total, y se define como :

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{\sum (1 - P_{\text{calc}}/P_{\text{exp}})^2}{m}} \quad (4.121)$$

Donde m es el número de puntos experimentales de el sistema.

Las cuatro ecuaciones se comportaron bien demostrando que cualquier modelo es igualmente útil. Se puede favorecer un poco hacia la ecuación de Wilson por su simplicidad.

Para sistemas binarios que presenten miscibilidad parcial en fase líquida se recomienda cualquiera menos el modelo de Wilson. Para los equilibrios de sistemas ternarios utilizando los parámetros binarios para sistemas totalmente miscibles las ecuaciones LSG y LCG se comportaron como las de Wilson y mejor que las ecuaciones UNIQUAC.

El equilibrio líquido-líquido para sistemas con punto de pliegue pueden ser calculados utilizando los parámetros binarios también. Definitivamente aunque se obtienen curvas binodales diferentes por cada método, no se puede decir que alguno sea mejor que otro. Ningún modelo es lo suficientemente bueno para recomendarse en este tipo de equilibrio. El efecto del factor de abultamiento del agua, benceno y acetonitrilo se han estudiado sistemáticamente los valores óptimos se dan en la Tabla (1.11).

A través de muchos cálculos se ha encontrado que la ecuación LSG es considerablemente más sensible que la LCG a las variaciones del factor de abultamiento y aunque se de un valor de cero al factor de abultamiento, no afecta significativamente en la predicción del equilibrio líquido-líquido. En cambio para la ecuación LCG, aún tomando los equilibrios líquido vapor de sistemas binarios y ternarios, son igualmente calculados para cualquier valor de α . Para el equilibrio líquido-líquido (esta ecuación es significativamente apreciable) un valor de α o para el agua no proporciona resultados correctos en sistemas donde este se encuentre presente. Un valor de $\alpha = 2$, sin embargo, corrige estas desviaciones. Un efecto similar es observado con los factores de abultamiento del benceno. Esta conducta tiende a apoyar la idea de que el factor de abultamiento no es un parámetro ajustable, pero sí es una propiedad del componente puro. En general se obtienen mejores resultados con la ecuación LCG que con las otras, cuando se selecciona apropiadamente sus factores de abultamiento.

TABLA 1.11

VALOR DE LOS PARAMETROS ESTRUCTURALES r Y q

COMPONENTE	cm ³ /mol	cm ² /mol	ECUACIONES LSG ó LCG Z = 10			UNIUQAC Z = 10		
	v _i	a _i x 10 ⁻⁹	r	q	l	r	q	l
Acetona	39.04	5.84	2.06	1.85	0	2.57	2.34	-0.42
Cloroformo	43.54	6.03	2.30	2.04	0	2.87	2.41	0.43
Etanol	31.94	4.93	1.69	1.55	0	2.11	1.97	-0.41
Acetato de Etilo	52.77	7.79	2.79	2.43	0	3.48	3.12	-0.68
n-Heptano	78.49	10.99	4.15	3.52	0	5.17	4.40	-0.32
Acetato de Metilo	42.54	6.44	2.25	2.00	0	2.8	2.58	-0.70
Benceno	48.39	6.00	2.56	2.05	1	3.19	2.40	1.76
Acetonitrilo	28.37	4.31	1.50	1.50	-0.5	1.87	1.72	-0.12
Agua	13.91	22.23	0.73	1.19	-2	0.92	1.40	-2.32

FIGURA 1.3 Efecto de la temperatura en el cambio de la energía libre de Gibbs de mezclado para un sistema binario calculado por la ecuación LCG. $r_1 = 2$, $r_2 = 10$, $l_1 = l_2 = 0$, $Z = 10$, $a_{12}/T = 2.5 k$, $a_{21}/T = 2.0 k$. Curva a, $k = 0.5$; curva b, $k=1.0$; curva c, $k = 1.25$.

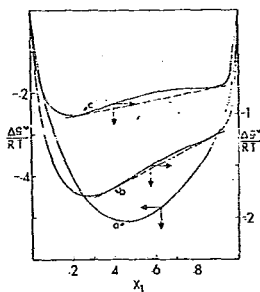
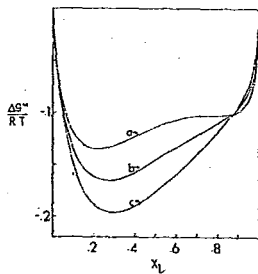


FIGURA 1.4 Efecto del factor de abultamiento en el cambio de la energía libre de Gibbs de mezclado para un sistema binario calculado por la ecuación LCG. $r_1 = 2$, $r_2 = 10$, $l_1 = 0$, $Z = 10$, $a_{12}/T = 2$, $a_{21}/T = 2.25$. Curva a, $l_2 = 1$ ($q_2 = 8.0$); Curva b, $l_2 = 0$ ($q_2=8.2$); Curva c, $l_2 = -1$ ($q_2 = 8.4$).



C A P I T U L O I I

ANÁLISIS Y MODIFICACIONES DEL MODELO UNIFAC

En este capítulo se realizan un análisis del modelo UNIFAC, evidentemente la tendencia es de mejorarlo o establecer sus limitaciones propias. También se pretende incorporar algunos cambios con los cuales se obtienen mejores resultados para sistemas que en particular presentan grandes desviaciones con respecto a los datos experimentales. Los sistemas que se trabajaron fueron alcoholes con agua, por ser sistemas muy críticos en cualquier tipo de modelo debido a sus fuertes desviaciones de la idealidad y sus complicadas interacciones intermoleculares, además que son de particular interés en una serie de industrias y a nivel de investigación todavía más.

El modelo UNIFAC dedica una sección especial para estos sistemas y hace hincapié en el sistema etanol - agua, para el que establece en forma arbitraria los parámetros de área y volumen, de tal manera que proporcionen el mejor ajuste. Obviamente éste tipo de ajuste para un sistema provoca que toda la base teórica establecida se derrumbe y pase a ser simplemente un ajuste matemático para una serie de puntos experimentales dados. Es por esta razón que en el presente capítulo se dedique tal interés a estos sistemas. No solamente UNIFAC como tal ha tenido estos problemas, el modelo UNIQUAC en una revisión posterior⁴ propone el utilizar parámetros empíricos para el área y volumen de las moléculas; obteniendo así resultados confiables.

2.1 REVISIÓN DE LOS PARÁMETROS DE ÁREA Y VOLUMEN DE LOS COMPONENTES PUROS.

Uno de los problemas críticos en las ecuaciones UNIQUAC, UNIFAC, LSG y LCG, las cuales están basadas en el modelo cuasi químico de redes, es la evaluación de los parámetros estructurales r y q , además que también existe arbitrariedad asociada a la selección de el número de coordinación (Z). Para el modelo UNIQUAC y UNIFAC,

$$r_i = v_i/v^* \quad \text{y} \quad q_i = a_i/a^* \quad \dots \dots (2.1)$$

Donde v_i es una cantidad relacionada con el volúmen (tamaño) de la molécula y a_i es una cantidad relacionada con su superficie (forma), v^* y a^* son factores de reducción arbitrarios los cuáles estan relacionados con el volúmen y área -- respectivamente de una unidad de segmento en una celda, y se refieren a los mismos parámetros descritos en el capítulo anterior. Para el tipo de ecuación de Flory-Huggins o Wilson, los valores de v^* son innecesarios debido a que siempre se cancelan, aún mas, para estas ecuaciones el uso de v_i está dado como un volúmen molar o bien el volúmen de Vander Waals calculado como Bondi, obteniendo casi los mismos resultados. En efecto, el volúmen de Vander Waals es aproximadamente proporcional al volúmen molar a una temperatura dada. Por medio de un ajuste con alrededor de 33 componentes, incluyendo alcanos, alcoholes, esterés, cetonas, cloruro de alquilo y aromáticos, se obtiene que a 20°C

$$v_i = 0.554 v_m \quad \dots (2.2)$$

teniendo una desviación media absoluta del 2.78 %. La constante de proporcionalidad corresponde a un valor promedio de la densidad de empaquetamiento a 20°C como lo definió Bondi. Dado que los parámetros Z y q_i no aparecen en ésta ecuación, éstos son independientes de cualquier suposición que se haga del tipo de red que se esté tratando.

Para el caso de las ecuaciones LSG y LCG y también para la ecuación de Guggenheim-Staverman, el término Zq_i aparece explícitamente, para poder demostrar que ésta cantidad es independiente de cualquier suposición de los parámetros de la red se hará el siguiente desarrollo.

Consideraremos la ecuación (1.118 a) para moléculas de cadena abierta, ramificada o no ramificada, con $l_i=0$ establezcamos que las ecuaciones (2.1) son válidas. Combinando éstas ecuaciones, se obtiene

$$a_i = \left[\frac{Z - 2}{Z} \right] \frac{a^*}{v^*} v_i + \frac{2a^*}{Z} \quad \dots (2.3 a)$$

$$\text{ó} \quad a_i = k_1 v_i + k_2 \quad \dots (2.3 b)$$

Siguiendo a Abrams y Prausnitz, utilizaremos las áreas y volúmenes de van der Waals para determinar a_i y v_i como Bondi lo definió

La relación lineal es fácil de explicar considerando que se tiene una familia que se pueden representar como la cadena siguiente.

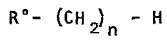


TABLA 2.1 CONJUNTOS DE VALORES CONSISTENTES DE Z_1 , a^* y v^*

Z	$a^* \cdot 10^{-a}$ (cm ² /mol)	v^* (cm ³ /mol)
6	1.88	9.46
8	2.50	14.19
10	3.13	18.92
12	3.76	23.65

Donde R° es un radical característico de la familia. De acuerdo a Bondi el volúmen y área de van der Waals se pueden escribir como una suma de sus respectivos grupos.

$$v_i = v_k^\circ + n v_2 + v_H \quad \dots (2.4)$$

$$a_i = a_k^\circ + n a_2 + a_H \quad \dots (2.5)$$

donde los subíndices 2 y H indican la propiedad del grupo CH_2 y el átomo "H", respectivamente.

Eliminando n de las ecuaciones 2.4 y 2.5 se obtiene que

$$a_i = \left[\frac{a_2}{v_2} \right] v_i + \left[\frac{a_k^\circ + a_H}{a_2} - \frac{v_k^\circ - v_H}{v_2} \right] a_2 \quad \dots (2.6 a)$$

$$a_i = k_1 v_i + k_2 \quad \dots (2.6 b)$$

Esta ecuación confirma que para cualquier familia de compuestos existe una correlación lineal entre a_i y v_i . Una gráfica de a_i vs v_i para diferentes familias daría una serie de líneas paralelas de pendientes (a_2/v_2) y una ordenada al origen característica que depende de R° . Para la familia de alcanos de cadena recta ($R^\circ = CH_3$) se obtiene analíticamente que $k_1 = 1.32 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ y $k_2 = 6.321 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{mole}$, esto sucede con cada familia si se escoge un valor diferente de a^* y v^* , para cada familia, haciendo que la aplicación del modelo sea difícil. Sin embargo, un efecto de compensación se obtiene en la interpretación de la ecuación (2.6 a) si se toma el mismo a^* y v^* para todas las familias. En efecto, un ajuste de mínimos cuadrados de 43 ó más compuestos de cadena abierta, ramificados o no (incluyendo alcanos, alcoholes, aldehidos, cetonas, nitrilos, ácidos y ésteres), para los cuales se considera que la ecuación (1.118a) puede ser aplicable, produce

$$k_1 = \frac{Z - 2}{Z} \left[\frac{a^*}{v^*} \right] = 1.323 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \dots (2.7 \text{ a})$$

$$k_2 = \frac{2a^*}{Z} = 6.259 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{mol} \dots (2.7 \text{ b})$$

Teniendo una desviación medja absoluta de 1.24 %, ésta pequeña desviación justifica a la ecuación (2.3 a) y sus consideraciones. Se puede apreciar que los valores de k_1 y k_2 se parecen mucho a los de la familia de alcanos.

Combinando (2.3a), (2.7a) y (2.7b) se obtiene que:

$$Zq_i = 0.4228 v_i + 2 \dots (2.8)$$

Una expresión análoga de Zq_i en función de a_i es

$$Zq_i = \frac{a_i}{0.31295 \times 10^9} \dots (2.9)$$

Para moléculas de cadena abierta, las ecuaciones (2.8) y (2.9) son virtualmente equivalentes.

Aunque no se han hecho consideraciones particulares acerca de Z , a^* y v^* para cualquier valor de Z se puede obtener un valor de a^* y v^* . Conjunto de datos consistentes en presentar en la tabla (2.1) y solamente por la conveniencia se utilizarán los conjuntos de valores correspondientes a $Z = 10$ pero debe ser claro que cualquier conjunto de datos consistentes Z , a^* y v^* darán los mismos valores de ϕ_i , θ_i y Zq_i para utilizarlos en las ecuaciones LSG, LCG, UNIQAC y UNIFAC.

Para moléculas con estructura geométrica más compleja se debe de usar la ecuación $Zq_i = (Z-2)r_i + 2(1-l_i)$ en lugar de (1.118a). Así, generalizando para moléculas de cualquier tamaño y forma se puede escribir:

$$Zq_i = 0.4228 v_i + 2(1 - l_i) \quad \dots (2.10)$$

No se conoce un método para evaluar el factor de abultamiento l_i , pero el conocimiento de la geometría de la molécula puede servir de guía.

Para Benceno, por ejemplo, se considera que en el anillo cerrado se pierde un par de contactos. Así, l_i puede considerarse 1 para el Benceno.

En este punto, una aclaración es necesaria. Si l_i es considerado que es 1 para dos componentes en una mezcla binaria, la ecuación LCG se reduce a la ecuación de Wilson y no sirve para equilibrio líquido-líquido. En general, se pronostican problemas cuando se aplica la ecuación LCG para sistemas que presenten una separación de fases líquida y tengan relaciones r_i/q_i similares para todos los componentes. Un ejemplo típico podría ser el sistema Furfural, ciclo-hexano, si el factor de abultamiento se considera la unidad para ambos componentes. La experiencia que se tiene con componentes polares como el agua y acetonitrilo, es que el factor de abultamiento debe ser negativo para poder predecir equilibrio líquido-líquido con la ecuación LCG. Por otra parte, para cicloalcanos, la flexibilidad del anillo introduce nuevos efectos, debido a que el área de van der Waals no está disponible para estos componentes y no es posible obtener información acerca de l_i por la combinación de las ecuaciones (2.9 y 2.10). Para el 1,4 dioxano, una molécula que tiene anillo flexible tiene un factor de abultamiento de 0.6, el cual es probablemente cercano a el factor de abultamiento para ciclo-alcano.

El criterio descrito puede servir como guía para la evaluación de el factor de abultamiento de una molécula especial. Sin embargo, l_i no es un parámetro ajustable, pero representa condiciones estructurales del componente puro.

2.2 MODIFICACION DE UNIFAC POR LA INTRODUCCION DE LOS PARAMETROS ESTRUCTURALES DEPENDIENTES.

En la Tabla 2.2 se presentan las áreas y los volúmenes de Vander Waals calculados por el método de Bondi, esta tabla también presenta tabulados los parámetros de las áreas y volúmen utilizando los valores correspondientes para $Z=10$ en la tabla 2.1

ellos son congruentes con las correlaciones propuestas por Vera⁷⁰.

Utilizando los valores de la Tabla 2.2 y combinandola con los conceptos de contribución de grupos se pueden encontrar los volúmenes y las áreas de la serie de alcoholes y a su vez se reafirma la dependencia lineal del volúmen y el área. También se puede apreciar una dependencia lineal tanto del volúmen como de del área con respecto al número de carbonos presentes en la molécula. Ver tabla 2.3.

En éste capítulo se dará especial interes a los alcoholes mezclados con agua por las razones antes mencionadas. Para demostrar el efecto de utilizar los nuevos parámetros estructurales de la Tabla 2.2 se seleccionaron dos diferentes referencias de etanol-agua (IEC 41 (12) 2905-08 (1949) y IEC 53 (10) 829-32 (1961)¹⁰ para saber cual de estos sistemas es mas confiable se realizó la prueba tradicional de consistencia termodinámica para datos liquido-vapor. Los datos que se utilizaron para dichas pruebas se presentan respectivamente en la Tabla 2.4. y 2.5.

Con estos valores se graficaron los $\ln (\gamma_1 / \gamma_2)$ contra la composición. Después se procedió a integrarla numéricamente, las gráficas 2.1 y 2.2 muestran las curvas. El valor de las integrales en cada caso fueron casi iguales entre sí, lo cual nos dice que las referencias son igualmente confiables.

El valor de la integral es:

$$\int_{x_1 = 0}^{x_2 = 1} L_n (\gamma_1 / \gamma_2) dx_1 = -0.02125 \approx 0 \quad \dots (2.11)$$

Este valor es un 4.3% del área total por lo que se considera que son relativamente buenos. Además de estas pruebas de consistencia termodinámica se realizó la prueba de consistencia termodinámica ajustando polinomios de Legendre tal como se explica en el capítulo III. Para la referencia⁵⁸ se obtuvieron los resultados dados en la tabla (2.6a). Se puede apreciar que el polinomio de orden 1 es el que mejores resultados proporciona y por las desviaciones que se obtienen se puede concluir que son datos termodinámicamente consistentes. En la Tabla (2.6b) se presentan un resumen de valores calculados de la presión, G/RT, fugacidades y coeficientes de fugacidad, para el polinomio de orden 1. La misma prueba se hizo para los datos de la referencia 10 y no se observó convergencia para la consistencia termodinámica aún quitando algunos puntos que demuestran clara desviación del resto de los valores.

TABLA 2.2

Valores de Volúmenes y Áreas de van der Waals para Grupos, y Parámetros Estructurales R y Q con Z = 10

GRUPO PRIMARIO	GRUPO SECUNDARIO	NO.	V _i	A _i × 10 ⁹	R _R	Q _R
1	CH ₃	1	13.67	2.12	0.7225	0.6773
CH ₂	CH ₂	2	10.23	1.35	0.5407	0.4313
	CH	3	6.78	0.57	0.3584	0.1821
	C	4	3.33	0.00	0.1760	0.0000
C=C	CH ₂ =CH	5	20.41	2.94	1.0788	0.9393
	CH=CH	6	16.94	2.17	0.8953	0.6933
	CH=C	7	13.48	1.69	0.7125	0.5399
	CH ₂ =C	8	16.95	2.47	0.8959	0.7891
ACH	ACH	9	8.06	1.00	0.4260	0.3195
	AC	10	5.54	0.30	0.2928	0.0958
ACCH ₂	ACCH ₃	11	19.21	2.42	1.0153	0.7732
	ACCH ₂	12	15.77	1.65	0.8335	0.5272
	ACCH	13	12.32	0.87	0.6512	0.2780
C ₆ OH	CH ₂ CH ₂ OH	14	28.5	4.16	1.5063	1.3290
	CHOHCH ₃	15	28.49	6.89	1.5058	2.2013
	CHOHCH ₂	16	25.05	3.38	1.3240	1.0799
	CH ₃ CH ₂ OH	17	31.94	4.93	1.6882	1.5751
	CH-CH ₂ OH	18	25.05	3.38	1.3240	1.0799
6	CH ₃ OH	19	21.71	3.58	1.1475	1.1438
7	H ₂ O	20	13.96	3.5	0.7378	1.1182
8	ACOH	21	13.58	1.7	0.7178	0.5431

9	CH ₃ CO	22	25.37	3.72	1.3409	1.1885
CH ₂ CO	CH ₂ CO	23	21.93	2.95	1.1591	0.9425
10	CHO	24	15.14	2.37	0.8002	0.7572
11	CH ₃ COO	25	28.87	4.32	1.5259	1.3802
COO	CH ₂ COO	26	25.43	3.55	1.3441	1.1342
12	CH ₃ O	27	17.37	2.72	0.9181	0.8690
CH ₂ O	CH ₂ O	28	13.93	1.95	0.7363	0.6230
	CHO	29	10.48	1.17	0.5539	0.3738
	FCH ₂ O	30	13.93	2.75	0.7363	0.8786
13	CH ₃ NH ₂	31	24.21	3.86	1.2796	1.2332
NH ₂	CH ₂ NH ₂	32	20.77	3.09	1.0978	0.9872
	CHNH ₂	33	17.32	2.31	0.9154	0.7380
14	CH ₃ NH	34	21.75	3.11	1.1496	0.9936
CNH	CH ₂ NH	35	18.31	2.34	0.0678	0.7476
	CHNH	36	14.86	1.56	0.7854	0.4984
15	ACNH ₂	37	16.08	2.04	0.8499	0.6518
16	CH ₃ CN	38	28.37	4.31	1.4995	1.3770
CN	CH ₂ CN	39	24.93	3.54	1.3177	1.1310
17	COOH	40	19.74	3.06	1.0433	0.9776
OOH	HCOOH	41	23.18	3.83	1.2252	1.2236
18	CH ₂ Cl	42	22.23	3.16	1.1749	1.0096
Cl	CHCl	43	18.78	2.38	0.9926	0.7604
	CCl	44	12.00	1.81	0.6342	0.5783
19	CH ₂ Cl ₂	45	34.23	4.97	1.8092	1.5879
Cl ₂	CHCl ₂	46	31.26	4.21	1.6522	1.3450
	CCl ₂	47	27.33	3.62	1.4445	1.1565
20	CHCl ₃	48	43.54	6.03	2.3013	1.9265
Cl ₃	CCl ₃	49	40.05	5.46	2.1168	1.7444

21	CCl ₄	50	51.43	7.28	2.7183	2.3259
22	ACCl	51	17.54	2.11	0.9271	0.6741
23	CH ₃ NO ₂	52	30.47	4.67	1.6105	1.4920
CNO ₂	CH ₂ NO ₂	53	27.03	3.90	1.4286	1.2460
	CHNO ₂	54	23.58	3.12	1.2463	0.9968
24	ACNO ₂	55	21.54	2.76	1.1385	0.8818
25	CS ₂	56	31.21	4.13	1.6496	1.3195

TABLA 2.3

Volumenes y Areas de van der Waals para Alcoholes

	V_i cm ³ /mol	$A_i \times 10^{-9}$ cm ² /mol
Metanol	21.71	3.58
Etanol	31.94	4.93
Propanol	42.17	6.28
Isopropanol	42.16	9.01
Butanol	52.4	7.63
Isobutanol	52.39	7.62
Secbutanol	52.39	7.62
Terbutanol	52.38	7.82
Pen tanol	62.63	8.98
Hexanol	72.86	10.33

TABLA 2.4

Tabla de valores para la prueba de consistencia termodinámica de datos binarios
Etanol-Agua (IEC 53 (10), 829-32 (1961)),

DATO	X_1	Y_1	$\ln (\gamma_1 / \gamma_2)$	T° C
1	0.021	0.199	1.6154	94.3
2	0.033	0.272	1.7748	91.9
3	0.05	0.353	1.5161	90.0
4	0.085	0.411	1.1972	87.3
5	0.106	0.458	1.1594	86.1
6	0.125	0.488	1.0431	85.2
7	0.135	0.484	0.9796	84.7
8	0.315	0.571	0.2263	81.8
9	0.321	0.572	0.2057	81.6
10	0.403	0.619	0.0513	80.6
11	0.403	0.625	0.0725	80.2
12	0.556	0.675	-0.3216	79.5
13	0.602	0.695	-0.4204	79.2
14	0.643	0.713	-0.4997	79.1
15	0.689	0.741	-0.5636	78.6
16	0.805	0.814	-0.7694	78.3
17	0.926	0.917	-0.9383	78.3
18	0.987	0.985	-0.9608	78.2

NOTA: El subíndice 1 se refiere al Etanol y el subíndice 2 se refiere al Agua.

TABLA 2.5

Tabla de valores para la prueba de consistencia termodinámica de datos binarios Etand-Agua. (IEC 41(12), 2905-08 (1949)).

<u>X1</u>	<u>Y1</u>	<u>Ln(Y1/Y2)</u>
0.0028	0.032	1.6752
0.0118	0.113	1.5913
0.0137	0.157	1.8018
0.0144	0.135	1.5813
0.0176	0.156	1.5376
0.0222	0.186	1.5052
0.0246	0.212	1.5690
0.0302	0.231	1.4487
0.0331	0.248	1.4648
0.0519	0.318	1.3412
0.0530	0.314	1.2949
0.0625	0.339	1.2333
0.0673	0.370	1.2879
0.0715	0.362	1.1992
0.0871	0.406	1.1512
0.126	0.468	1.0020
0.143	0.487	0.9256
0.172	0.505	0.7640
0.206	0.530	0.6561
0.210	0.527	0.6197
0.255	0.552	0.4829
0.284	0.567	0.3857
0.321	0.586	0.3600
0.324	0.586	0.2692
0.345	0.591	0.1928
0.405	0.614	0.0369
0.430	0.626	-0.0147
0.449	0.633	-0.0736
0.506	0.661	-0.1714
0.545	0.673	-0.2919

<u>X1</u>	<u>Y1</u>	<u>Ln(Y1 / Y2)</u>
0.663	0.733	-0.4904
0.735	0.776	-0.5888
0.804	0.815	-0.7503
0.917	0.906	-0.9808

NOTA: El subíndice 1 se refiere al Etanol y el Subíndice 2 se refiere al Agua.

Para éstas dos referencias se determinaron los parámetros de interacción a_{ij} utilizando los parámetros estructurales del área y volúmen tanto los de UNIFAC como los de la tabla 2.2.

Los valores obtenidos para la primera referencia, de a_{ij} cuando se utilizaron los parámetros de UNIFAC, es decir:

	<u>R</u>	<u>Q</u>
ETANOL	2.10	1.97
Agua	0.92	1.40

Se reportan en la tabla 2.7.

TABLA 2.7.- PARAMETROS DE INTERACCION ETANOL-AGUA CON PARAMETROS UNIFAC (Referencia 58).

	ETANOL	AGUA
ETANOL	0.0	-26.23
Agua	201.6	0.0

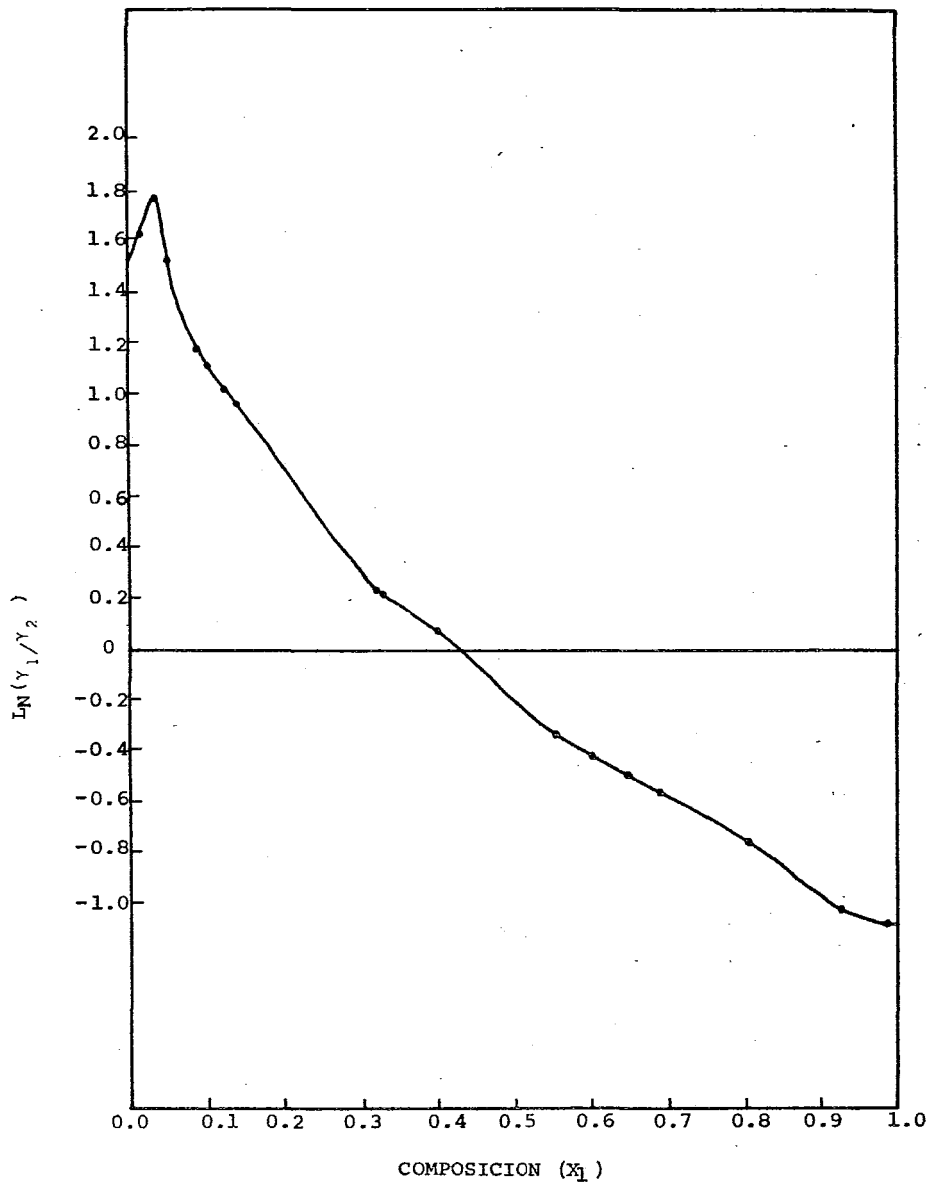
Se pueden comparar los parámetros calculados de la tabla 2.7 con los reportados originalmente, tabla 2.8.

TABLA 2.8.- PARAMETROS ORIGINALES PROPORCIONADOS POR UNIFAC.

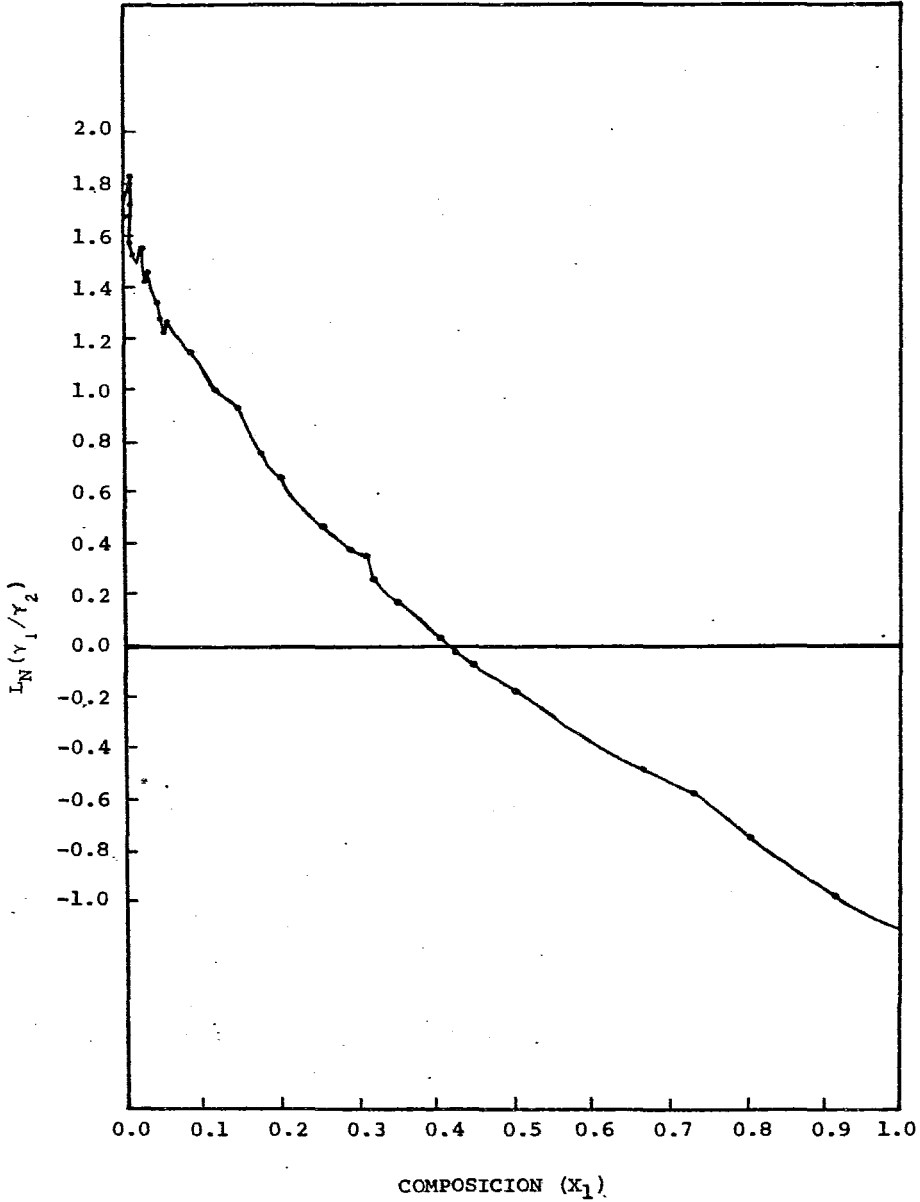
	ETANOL	AGUA
ETANOL	0.0	285.4
Agua	-148.5	0.0



GRAFICA 2.1 PRUEBA GRAFICA DE CONSISTENCIA TERMODINAMICA DE DATOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR (ETANOL-AGUA) (IEC53 (10), 829-32 (1961)).



GRAFICA 2.2 PRUEBA GRAFICA DE CONSISTENCIA TERMODINAMICA DE DATOS DE QUILIBRIO LIQUIDO VAPOR (ETANOL-AGUA) IEC 41(12), 2905-08 (1949).



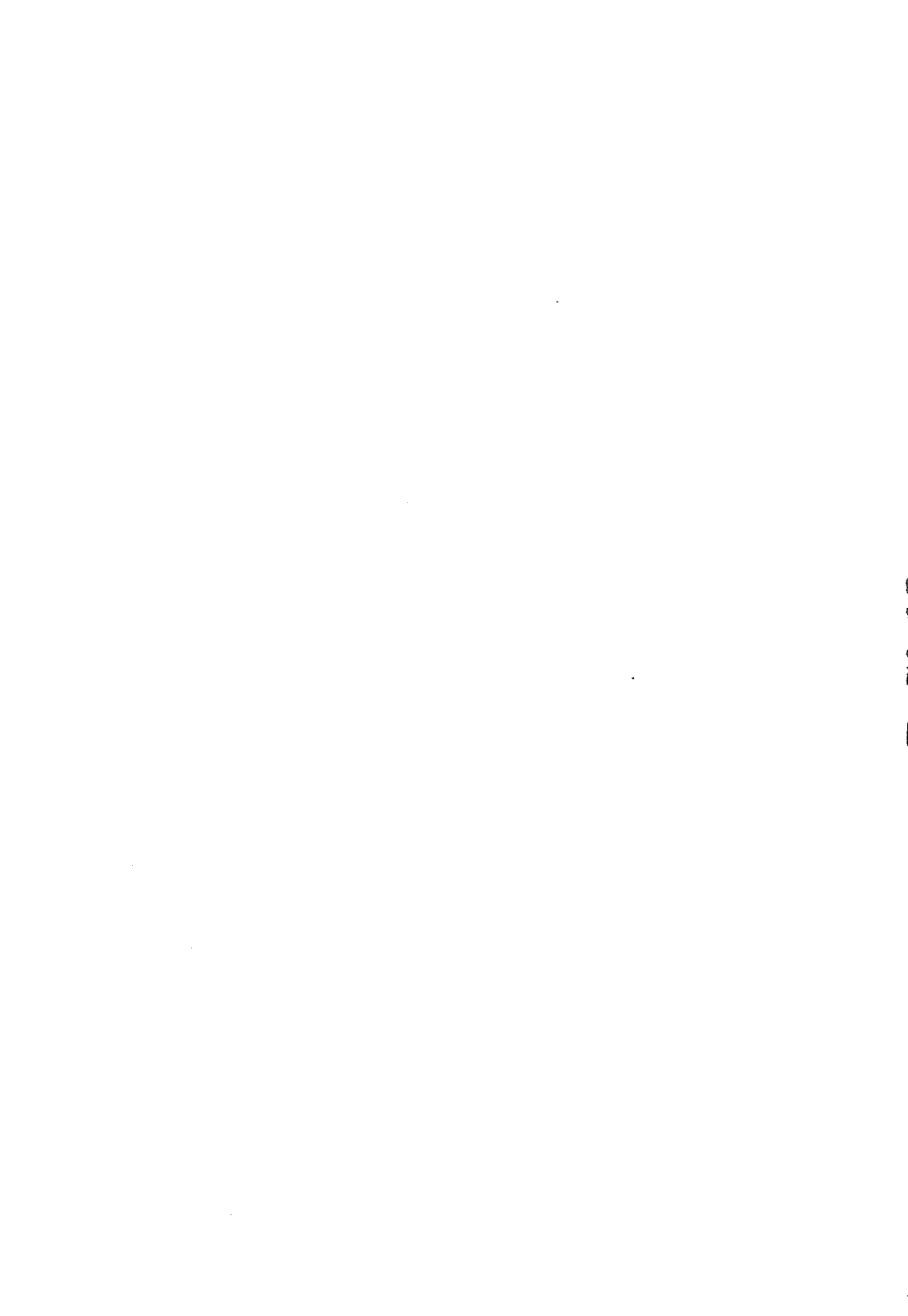


TABLA 2.6a

Consistencia termodinámica de datos de equilibrios líquido vapor (referencia 58).

<u>GRADO DEL POLINOMIO</u>	<u>COEFICIENTE DE LEGENBRE</u>	<u>ΔP DESVIACIONES</u>	<u>ΔY</u>
0	1.2136	0.05783	0.04158
1	1.1593 -0.33178	0.03174	0.01925
2	1.20672 -0.25371 0.14898	0.03329	0.02043
3	1.13342 -0.55459 -0.07360 -0.31567	0.02888	0.02343
4	1.20669 -0.40305 0.17362 -0.12074 0.14709	0.0259	0.02276

TABLA 2.6b

DATOS ADICIONALES DE LA PRUEBA DE CONSISTENCIA TERMODINAMICA

	PLCP	PLCT	YEXP	YEST	GAMMA1	GAMMA2	G/RT	TEMP	FUG10	FUG20	PHI1	PHI2
3.0210	1.0000	1.0000	0.0	0.0	4.4420	1.0000	0.0	373.15	2.1086	0.9845	0.9111	0.9545
3.0210	1.0000	0.9584	0.1990	0.1601	4.0850	1.0000	0.0304	367.45	1.7395	0.7991	0.9780	0.9833
3.0210	1.0000	0.9298	0.2720	0.2252	3.8704	1.0023	0.0469	365.05	1.6009	0.7302	0.9767	0.9824
3.0210	1.0000	0.9061	0.3530	0.2860	3.6177	1.0052	0.0693	363.15	1.4498	0.6793	0.9755	0.9810
3.0210	1.0000	0.8796	0.4110	0.3441	3.4177	1.0089	0.1118	361.45	1.3007	0.6120	0.9749	0.9814
3.0210	1.0000	1.1109	0.4590	0.4274	2.9427	1.0029	0.1146	359.25	1.2121	0.7338	0.9755	0.9811
3.0210	1.0000	0.867	0.4590	0.4274	2.7923	1.0316	0.1540	358.35	1.2813	0.9036	0.9755	0.9810
3.0210	1.0000	0.867	0.4590	0.4274	2.6666	1.0367	0.1637	357.85	1.2517	0.9521	0.9755	0.9809
3.0210	1.0000	1.0000	0.5719	0.5567	1.8845	1.1851	0.2766	354.95	1.1135	0.4919	0.9769	0.9804
3.0210	1.0000	1.0013	0.5720	0.5567	1.6340	1.1950	0.2786	354.75	1.1055	0.4860	0.9769	0.9804
3.0210	1.0000	0.9745	0.6190	0.6093	1.4061	1.3039	0.2944	353.75	1.0049	0.4836	0.9769	0.9802
3.0210	1.0000	0.9751	0.6250	0.6265	1.4061	1.3009	0.2944	353.53	1.0002	0.4804	0.9769	0.9801
3.0210	1.0000	0.9934	0.6750	0.6838	1.1631	1.5496	0.2770	352.85	1.0219	0.4479	0.9769	0.9802
3.0210	1.0000	0.9934	0.6750	0.6838	1.1199	1.6145	0.3016	352.35	1.0104	0.4425	0.9769	0.9802
3.0210	1.0000	0.9934	0.7150	0.7250	1.0347	1.7126	0.2543	352.45	1.0095	0.4606	0.9769	0.9803
3.0210	1.0000	0.9934	0.7410	0.7507	1.0974	1.8013	0.2215	351.75	0.9978	0.4517	0.9769	0.9803
3.0210	1.0000	0.9925	0.8140	0.8281	1.0162	2.0218	0.1902	351.45	0.9766	0.4263	0.9769	0.9803
3.0210	1.0000	1.0036	0.9170	0.9244	1.0014	2.2119	0.0601	351.45	0.9766	0.4263	0.9769	0.9803
3.0210	1.0000	1.0034	0.9350	0.9573	1.0000	2.2773	0.0107	351.45	0.9766	0.4263	0.9769	0.9803
3.0210	1.0000	1.0039	1.0000	1.0000	1.0000	2.2877	0.0	351.45	0.9766	0.4263	0.9769	0.9826

La diferencia es evidente debido a que para determinar los parámetros reportados se utilizaron otras referencias que incluían otros alcoholes. Los parámetros obtenidos cuando se utilizaron los parámetros de la tabla 2.2, es decir

	R	Q
ETANOL	1.688	1,575
Agua	0.7378	1.118

Se reportan en la Tabla 2.9.

TABLA 2.9.- PARAMETROS DE INTERACCION DE GRUPOS CON PARAMETROS ESTRUCTURALES NUE
VOS DE ETANOL-AGUA (Referencia 58).

	ETANOL	AGUA
ETANOL	0.0	17.32
Agua	264.5	0.0

Para la segunda referencia los valores obtenidos con parámetros estructurales UNIFAC se dan en la tabla 2.10 y con los parámetros de la tabla 2.2 se dan en la tabla 2.11

TABLA 2.10.- PARAMETROS DE INTERACCION ETANOL-AGUA CON PARAMETROS UNIFAC (Referencia 10).

	ETANOL	AGUA
ETANOL	0.0	30.35
Agua	113.0	0.0

TABLA 2.11.- PARAMETROS DE INTERACCION DE GRUPOS CON PARAMETROS ESTRUCTURALES NUE
VOS DE ETANOL-AGUA (Referencia 10).

	ETANOL	AGUA
ETANOL	0.0	55.29
Agua	192.2	0.0

Con todos los parámetros calculados se determinaron los coeficientes de actividad y se compararon con el coeficiente de actividad experimental calculando la desviación de la manera siguiente:

$$DEV = \frac{Y_{EXP} - Y_{CAL}}{Y_{EXP}} \times 100 \quad \dots (2.12)$$

En las tablas 4.12 y 4.13 se resumen los datos calculados para la referencia 58, en los dos casos, y en las tablas 2.14 y 2.15 se dan el resumen de datos para la referencia 10 de igual manera.

Para poder establecer un criterio de comparación entre unos datos y otros se calcula una desviación global para cada conjunto de datos. Esta desviación se determina como:

$$\text{Desviación Global} = \frac{1}{n} \sum_j \sum_i |DEV| \quad \dots (2.13)$$

Donde

$$i = 1, \dots, n$$

Número de datos

$$j = 1, 2$$

Número de componentes.

En la tabla 2.16 se mencionan las desviaciones globales en cada uno de los casos.

TABLA 2.12.- DATOS CALCULADOS CON LOS PARAMETROS DE INTERACCION DE LA TABLA 2.7 (PARAMETROS ESTRUCTURALES DE UNIFAC) (REF. 58).

	TEMP	NUMERO	X	GANEXP	GANCAL	DEV
1						
	367.45	1	0.9210	5.0300	5.4272	7.9
	367.45	2	0.9790	1.0700	1.0016	0.2
2						
	365.05	1	0.9330	5.9700	5.0396	-15.6
	365.05	2	0.9570	1.0120	1.0939	-0.3
3						
	363.15	1	0.9500	4.5500	4.5447	-0.1
	363.15	2	0.9500	0.9990	1.0086	1.0
4						
	360.45	1	0.9350	3.4100	3.6124	5.9
	360.45	2	0.9790	1.1300	0.9595	-6.8
5						
	359.25	1	0.9100	3.2200	3.3246	3.2
	359.25	2	0.9940	1.0100	1.0348	2.5
6						
	356.75	1	0.9250	2.9300	3.0763	3.2
	356.75	2	0.9750	1.0500	1.0477	-0.2
7						
	357.35	1	0.9350	2.8100	2.9431	4.7
	357.35	2	0.9650	1.0550	1.0548	-0.0
8						
	354.95	1	0.9150	1.5800	1.6599	5.1
	354.95	2	0.9850	1.2600	1.2397	-1.6
9						
	354.75	1	0.9210	1.5600	1.6383	5.0
	354.75	2	0.9790	1.2700	1.2475	-1.8
10						
	353.75	1	0.9030	1.4000	1.4044	0.3
	353.75	2	0.9970	1.3300	1.3619	2.4
11						
	353.55	1	0.9030	1.4300	1.4045	-1.8
	353.55	2	0.9970	1.3300	1.3620	2.4
12						
	352.65	1	0.9560	1.1600	1.1664	0.6
	352.65	2	0.9440	1.6000	1.6133	0.8
13						
	352.35	1	0.9020	1.1100	1.1241	1.3
	352.35	2	0.9980	1.6900	1.6978	0.5
14						
	352.25	1	0.9420	1.0800	1.0938	1.3
	352.25	2	0.9570	1.7800	1.7762	-0.2
15						
	351.75	1	0.9890	1.0700	1.0667	-0.3
	351.75	2	0.9110	1.8600	1.8682	-0.6
16						
	351.45	1	0.9550	1.0100	1.0226	1.2
	351.45	2	0.9950	2.1800	2.1143	-2.0
17						
	351.45	1	0.9260	0.9900	1.0028	1.3
	351.45	2	0.0740	2.5300	2.3926	-5.4
18						
	351.35	1	0.9870	1.0100	1.0001	-1.0
	351.35	2	0.9130	2.5400	2.5411	-3.7

TABLA 2.13.- DATOS CALCULADOS CON PARAMETROS DE INTERACCION DE LA TABLA 2.8
(PARAMETROS ESTRUCTURALES NUEVOS). REF. 58).

TEMP	NUMERO	X	GAMEXP	GAMCAL	DEV
1	1	0.0210	5.0330	5.4167	7.7
	2	0.8790	1.7330	1.0000	0.2
2	1	0.0330	3.9700	5.0310	-15.7
	2	0.9670	1.0120	1.0038	-0.8
3	1	0.0500	4.5500	4.5416	-0.2
	2	0.9500	0.9990	1.0084	0.9
4	1	0.0850	3.4100	3.6152	6.0
	2	0.9790	1.0300	0.9591	-0.9
5	1	0.1060	3.2200	3.3386	3.7
	2	0.8940	1.0100	1.0343	2.4
6	1	0.1250	2.9300	3.0936	3.5
	2	0.8750	1.0500	1.0469	-0.3
7	1	0.1350	2.8100	2.9505	5.0
	2	0.8650	1.0550	1.0540	-0.1
8	1	0.2150	1.5300	1.6620	5.3
	2	0.6350	1.2600	1.2388	-1.7
9	1	0.3200	1.5600	1.6411	5.2
	2	0.6700	1.2700	1.2466	-1.8
10	1	0.4030	1.4000	1.4054	0.4
	2	0.5970	1.3300	1.3615	2.4
11	1	0.4030	1.4300	1.4055	-1.7
	2	0.5970	1.3300	1.3616	2.4
12	1	0.5500	1.1600	1.1666	0.5
	2	0.4440	1.6000	1.6140	0.9
13	1	0.5020	1.1100	1.1236	1.2
	2	0.3980	1.6900	1.6957	6.5
14	1	0.6430	1.0800	1.0933	1.2
	2	0.3570	1.7800	1.7771	-0.2
15	1	0.6890	1.0700	1.0662	-0.4
	2	0.3110	1.8300	1.8689	-0.6
16	1	0.8050	1.0100	1.0224	1.2
	2	0.1950	2.1800	2.1137	-3.0
17	1	0.9260	0.9900	1.0028	1.3
	2	0.0740	2.5300	2.3884	-5.6
18	1	0.9870	1.0100	1.0001	-1.0
	2	0.0130	2.6400	2.5340	-4.0

TABLA 2.14 - DATOS CALCULADOS CON PARAMETROS DE INTERACCION DE LA TABLA 2.9
(PARAMETROS ESTRUCTURALES DE UNIFAC) REF. 10.

	TEMP	NUMBER	X	GAMEXP	GAMCAL	DEV
1	372.45	1	0.9828	5.3400	5.2043	-2.5
2	372.45	10	0.9972	1.0000	1.0000	0.0
3	370.05	1	0.0118	4.9100	4.9542	0.9
4	370.05	10	0.9882	1.0000	1.0000	0.0
5	369.15	1	0.0137	6.0000	4.9077	-18.2
6	369.15	10	0.9863	0.9900	1.0006	1.1
7	369.15	1	0.0144	4.9100	4.8875	-0.5
8	369.15	10	0.9856	1.0100	1.0006	-0.9
9	368.75	1	0.0175	4.7000	4.8010	-2.1
10	368.75	10	0.9824	1.0100	1.0009	-0.9
11	367.95	1	0.0222	4.5500	4.6828	2.9
12	367.95	10	0.9778	1.0100	1.0015	-0.8
13	366.95	1	0.0246	4.8500	4.6281	-4.6
14	366.95	10	0.9754	1.0100	1.0018	-0.8
15	366.05	1	0.0302	4.3000	4.4876	4.4
16	366.05	10	0.9698	1.0100	1.0027	-0.7
17	366.05	1	0.0331	4.5700	4.4212	1.2
18	366.05	10	0.9669	1.0100	1.0032	-0.7
19	363.65	1	0.0519	3.9000	4.0173	3.0
20	363.65	10	0.9481	1.0200	1.0077	1.2
21	363.65	1	0.0550	3.7600	3.9946	0.2
22	363.65	10	0.9470	1.0300	1.0080	-2.1
23	362.55	1	0.0625	3.5700	3.3145	6.8
24	362.55	10	0.9375	1.0400	1.0110	-2.8
25	361.55	1	0.0673	3.7700	3.7314	-1.0
26	361.55	10	0.9327	1.0400	1.0127	-2.6
27	361.75	1	0.0715	3.4500	3.6549	5.9
28	361.75	10	0.9285	1.0400	1.0142	-2.5
29	360.35	1	0.0871	3.3300	3.4042	1.6
30	360.35	10	0.9129	1.0500	1.0206	-2.8
31	359.55	1	0.1200	2.8600	2.8892	1.0
32	359.55	10	0.8740	1.0500	1.0411	-0.8
33	357.05	1	0.1430	2.7000	2.7074	0.3
34	357.05	10	0.8570	1.0700	1.0520	-1.7
35	357.15	1	0.1720	2.3400	2.4403	4.3
36	357.15	10	0.8280	1.0900	1.0727	-1.6
37	356.55	1	0.2060	2.1200	2.1872	3.2
38	356.55	10	0.7940	1.1000	1.1006	0.1
39	356.15	1	0.2100	2.1000	2.1617	2.9
40	356.15	10	0.7900	1.1300	1.1042	-2.3
41	355.45	1	0.2550	1.8000	1.9871	1.4
42	355.45	10	0.7450	1.1600	1.1472	-1.1

CONT. TABLA 2.14

22	355.15	1	0.2840	1.7500	1.7757	1.5
	355.15	10	0.7160	1.1900	1.1780	1.0
23	354.55	1	0.3210	1.7200	1.6369	-4.8
	354.55	10	0.6790	1.2000	1.2206	1.7
24	354.65	1	0.3240	1.6100	1.6267	1.0
	354.65	10	0.6760	1.2300	1.2242	-0.5
25	354.35	1	0.3450	1.5400	1.5607	1.3
	354.35	10	0.6550	1.2700	1.2502	-1.6
26	354.05	1	0.4050	1.3800	1.4072	2.0
	354.05	10	0.5950	1.3300	1.3303	0.0
27	353.65	1	0.4300	1.3500	1.3560	0.4
	353.65	10	0.5700	1.3700	1.3665	-0.3
28	353.35	1	0.4490	1.3100	1.3211	0.8
	353.35	10	0.5510	1.4100	1.3950	-1.1
29	353.15	1	0.5060	1.2300	1.2335	0.3
	353.15	10	0.4940	1.4600	1.4853	1.7
30	352.65	1	0.5450	1.1800	1.1861	0.5
	352.65	10	0.4550	1.5800	1.5518	-1.8
31	351.95	1	0.6630	1.0900	1.0864	-0.3
	351.95	10	0.3370	1.7800	1.7737	-0.4
32	351.65	1	0.7350	1.0600	1.0489	-1.1
	351.65	10	0.2650	1.9100	1.9245	0.8
33	351.55	1	0.3040	1.0200	1.0247	0.5
	351.55	10	0.1960	2.1600	2.0797	-3.7
34	351.45	1	0.9170	0.9900	1.0040	1.4
	351.45	10	0.0830	2.6400	2.3566	-10.7

TABLA 2.15.- DATOS CALCULADOS CON PARAMETROS DE INTERACCION DE LA TABLA 2.10
(PARAMETROS ESTRUCTURALES NUEVOS) REF. 10

TEMP	NUMBER	X	GAMEXP	GAMCAL	DEV
1	372.45	1	0.0028	5.3400	5.2021 -2.6
	372.45	10	0.9972	1.0000	1.0000 0.0
2	370.05	1	0.0118	4.9100	4.9566 0.9
	370.05	10	0.9882	1.0000	1.0004 0.0
3	369.15	1	0.0137	6.0000	4.9122 -18.1
	369.15	10	0.9863	0.9900	1.0606 1.1
4	369.15	1	0.0144	4.9100	4.8918 -0.4
	369.15	10	0.9856	1.0100	1.0006 -0.9
5	368.75	1	0.0176	4.7000	4.8052 2.2
	368.75	10	0.9824	1.0100	1.0009 -0.9
6	367.95	1	0.0222	4.5500	4.6876 3.0
	367.95	10	0.9778	1.0100	1.0015 -0.8
7	366.95	1	0.0246	4.8500	4.6349 -4.4
	366.95	10	0.9754	1.0100	1.0018 -0.8
8	366.05	1	0.0302	4.3000	4.4929 4.5
	366.05	10	0.9698	1.0100	1.0027 -0.7
9	366.05	1	0.0331	4.3700	4.4270 1.3
	366.05	10	0.9669	1.0100	1.0033 -0.7
10	363.65	1	0.0519	3.9000	4.0223 3.1
	363.65	10	0.9481	1.0200	1.0078 -1.2
11	363.65	1	0.0530	3.7600	3.9993 6.4
	363.65	10	0.9470	1.0300	1.0081 -2.1
12	362.55	1	0.0625	3.5700	3.8186 7.0
	362.55	10	0.9375	1.0400	1.0112 -2.8
13	361.55	1	0.0673	3.7700	3.7362 -0.9
	361.55	10	0.9327	1.0400	1.0129 -2.6
14	361.75	1	0.0715	3.4500	3.6581 6.0
	361.75	10	0.9285	1.0400	1.0144 -2.5
15	360.35	1	0.0871	3.3500	3.4062 1.7
	360.35	10	0.9129	1.0500	1.0210 -2.8
16	358.55	1	0.1263	2.8600	2.8876 1.0
	358.55	10	0.8740	1.0500	1.0417 -0.8
17	357.65	1	0.1430	2.7000	2.7050 0.2
	357.65	10	0.8570	1.0700	1.0527 1.6
18	357.15	1	0.1723	2.3400	2.4365 4.1
	357.15	10	0.8280	1.0900	1.0737 -1.5
19	356.55	1	0.2060	2.1200	2.1828 3.0
	356.55	10	0.7940	1.1000	1.1018 0.2
20	356.15	1	0.2100	2.1000	2.1574 2.7
	356.15	10	0.7900	1.1300	1.1054 -2.2
21	355.45	1	0.2550	1.8800	1.9027 1.2
	355.45	10	0.7450	1.1600	1.1486 1.0

CONT. TABLA 2.15

22	355.15	1	0.2840	1.7500	1.7715	1.2
	355.15	10	0.7160	1.1900	1.1795	-0.9
23	354.55	1	0.3210	1.7200	1.6333	-5.0
	354.55	10	0.6790	1.2000	1.2223	1.9
24	354.65	1	0.3240	1.6100	1.6231	0.8
	354.65	10	0.6760	1.2300	1.2258	-0.3
25	354.35	1	0.3450	1.5400	1.5573	1.1
	354.35	10	0.6550	1.2700	1.2518	-1.4
26	354.05	1	0.4050	1.5800	1.4046	1.8
	354.05	10	0.5950	1.3300	1.3319	0.1
27	353.65	1	0.4300	1.3500	1.3537	0.3
	353.65	10	0.5700	1.3700	1.3681	-0.1
28	353.35	1	0.4490	1.3100	1.3191	0.7
	353.35	10	0.5510	1.4100	1.3965	-1.0
29	353.15	1	0.5060	1.2300	1.2321	0.2
	353.15	10	0.4940	1.4600	1.4365	1.8
30	352.65	1	0.5450	1.1800	1.1350	0.4
	352.65	10	0.4550	1.5800	1.5528	-1.7
31	351.95	1	0.6630	1.0900	1.0859	-0.4
	351.95	10	0.3370	1.7800	1.7736	-0.4
32	351.65	1	0.7350	1.0600	1.0487	-1.1
	351.65	10	0.2650	1.9100	1.9236	0.7
33	351.55	1	0.8040	1.0200	1.0247	0.5
	351.55	10	0.1960	2.1600	2.0779	-3.3
34	351.45	1	0.9170	0.9900	1.0040	1.4
	351.45	10	0.0830	2.6400	2.3535	-10.9

TABLA 2.16.- DESVIACIONES GLOBALES DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD.

CASO	TIPO DE PARAMETRO	REFERENCIA	DESVIACION
	ESTRUCTURAL		GLOBAL
1	UNIFAC	58	5.33
2	NUEVO	58	5.21
3	UNIFAC	10	4.22
4	NUEVO	10	4.17

Se puede apreciar que los valores del coeficiente de actividad calculados con los nuevos parámetros estructurales presentan una desviación global menor que los calculados con los parámetros estructurales dados originalmente por UNIFAC.

Evidentemente para fines prácticos los valores calculados se pueden considerar casi iguales. Estos resultados son bastante satisfactorios, pues se obtienen valores relativamente correctos con parámetros estructurales que tienen una congruencia entre sí y con el número de coordinación, además de una forma lógica de calcularlos y no como los parámetros originales de UNIFAC que son totalmente arbitrarios y no tienen una congruencia entre sí.

Un punto que se considera necesario mencionar es la variación de los parámetros de interacción con la variación de la temperatura. Para esto se estableció un sistema un poco arbitrario que consiste en lo siguiente :

Si se consideran unos datos hipotéticos iguales a los de la tabla 2.4 pero incrementando la temperatura a la que esta en equilibrio en 273.15 (este incremento puede ser cualquier valor). Es decir, se supone que no cambia el equilibrio líquido-vapor si aumentamos en 273.15 más la temperatura, lo cual, evidentemente, no es cierto.

Con los datos que se obtienen basados en esta suposición se determinan los parámetros y también se calculan las desviaciones globales. En la tabla 2.17 se presenta el resumen de los cálculos y en la tabla 2.18 se presentan los parámetros de interacción calculados. Se utilizaron los parámetros estructurales nuevos.

TABLA 2.18.- PARAMETROS DE INTERACCION CALCULADOS CON DATOS HIPOTETICOS INCREMENTADA LA TEMPERATURA.

	ETANOL	AGUA
ETANOL	0.0	-120,8
Agua	230.2	0.0

TABLA 2.17.- DATOS CALCULADOS CON LOS PARAMETROS DE INTERACCION DE LA TABLA 2.18 (PARAMETROS ESTRUCTURALES NUEVOS). REF. 58 LA TEMPERATURA ESTA INCREMENTADA.

TEMP	NUMBER	X	GAMEXP	GAMCAL	DEV.
1	640.60	1 0.0210	5.0300	5.4101	7.6
2	640.60	2 0.9790	1.0000	1.0015	0.2
3	638.20	1 0.0330	5.9700	5.0224	-15.9
4	638.20	2 0.9670	1.0120	1.0037	-0.8
5	636.30	1 0.0500	4.5500	4.5353	-0.3
6	636.30	2 0.9500	0.9990	1.0082	0.9
7	633.60	1 0.0850	3.4100	3.6127	5.9
8	633.60	2 0.9790	1.0300	0.9568	-6.9
9	638.40	1 0.1060	3.2200	3.3509	4.1
10	638.40	2 0.8940	1.0100	1.0339	2.4
11	631.50	1 0.1250	2.9800	3.0858	3.6
12	631.50	2 0.8750	1.0500	1.0462	-0.4
13	631.00	1 0.1350	2.8100	2.9532	5.1
14	631.00	2 0.8650	1.0550	1.0532	-0.2
15	628.10	1 0.3150	1.5800	1.6663	5.5
16	628.10	2 0.6850	1.2800	1.2371	-1.8
17	627.90	1 0.3210	1.5600	1.6442	5.4
18	627.90	2 0.6790	1.2700	1.2449	-2.0
19	626.90	1 0.4030	1.4000	1.4073	0.5
20	626.90	2 0.5970	1.3300	1.3596	2.2
21	626.68	1 0.4030	1.4390	1.4073	-1.6
22	626.68	2 0.5970	1.3300	1.3597	2.2
23	625.80	1 0.5560	1.1600	1.1665	0.6
24	625.80	2 0.4440	1.6000	1.6126	0.8
25	625.50	1 0.6020	1.1100	1.1239	1.3
26	625.50	2 0.3980	1.6900	1.6975	0.4
27	625.40	1 0.6430	1.0800	1.0935	1.2
28	625.40	2 0.3570	1.7800	1.7761	-0.2
29	624.90	1 0.6090	1.0700	1.0663	-0.3
30	624.90	2 0.3110	1.8800	1.8678	-0.6
31	624.60	1 0.8050	1.0100	1.0223	1.2
32	624.60	2 0.1950	2.1900	2.1128	-3.1
33	624.60	1 0.9260	0.9900	1.0028	1.3
34	624.60	2 0.0740	2.5300	2.3871	-5.6
35	624.50	1 0.9870	1.0100	1.0001	-1.0
36	624.50	2 0.0130	2.6400	2.5321	-4.1

La desviación global que se tiene es de 5.4999 (Ref 58), si ésta la comparamos con los valores de la tabla 2.16 se puede observar que tiene una desviación ligeramente mayor que en los casos 1 y 2. Para fines prácticos la diferencia es despreciable y esencialmente se tienen los mismos resultados, lo cual nos indica que con un cierto número de datos, a una temperatura o con otra temperatura incrementada de manera uniforme, se obtienen distintos parámetros de interacción, pero los mismos coeficientes de actividad calculados. Esto puede ser interesante porque no se requiere una gran exactitud en la temperatura de equilibrio reportada pues si se incrementan las temperaturas se reduce considerablemente el error relativo que se pudiera tener y los resultados de los datos incrementados son casi iguales a los resultados de los datos no incrementados.

2.3 VARIACION EN EL NUMERO DE COORDINACION (Z).

Como se ha mencionado anteriormente el número de coordinación tanto en el modelo UNIQAC como UNIFAC, se fija para todas las sustancias con un valor arbitrario de 10. Esto se trató de corregir al encontrarse la interdependencia entre el número de coordinación y los parámetros estructurales, sin embargo lo más que se logró fue reproducir resultados de UNIFAC. Por esta razón se pensó que si se modificaba el número de coordinación sin modificar los parámetros estructurales se podrían tener otros resultados. Esta modificación se puede efectuar de dos maneras:

- a) Modificar la Z y calcular los nuevos parámetros de interacción y con estos calcular los coeficientes de actividad.
- b) Modificar la Z y utilizar los parámetros de interacción reportados en el modelo original. Con esto se calculan los coeficientes de actividad o la composición en el vapor.

2.3.1 MODIFICACION DEL NUMERO DE COORDINACION Y PARAMETROS DE INTERACCION SIMULTANEAMENTE.

Para la modificación de Z y a_{nm} y a_{mn} simultaneamente se utilizó el sistema Etanol-Agua (Referencia 58). Se calcularon los parámetros de interacción para diferentes valores del número de coordinación con los datos de la tabla 2.4. En la tabla 2.19 se presenta un resumen de estos valores.

TABLA 2.19.- PARAMETROS DE INTERACCION PARA DISTINTOS VALORES DEL NUMERO DE COORDINACION (REFERENCIA 58).

NUMERO COORDINACION (Z)	a ₁₂	a ₂₁
6	441.9	19.79
8	292.8	-10.86
10	201.6	-26.23
12	137.5	-32.85

Con estos parámetros de interacción se calcularon los correspondientes coeficientes de actividad. Curiosamente los valores de los coeficientes de actividad son casi los mismos lo cual nos indica que para diferentes valores del número de coordinación los parámetros de interacción se ajustan de tal manera que reproducen prácticamente los mismos valores. En consecuencia la modificación simultanea de Z y a_{ij} no contribuye senciblemente en mejorar los valores calculados. Se puede explicar, si escribimos el coeficiente de actividad como dependiente de sus parámetros, este queda como

$$\gamma_j = \gamma_j(Qk, Rk, Z, a_{nm}, a_{mn}, T, X_i, v_k) \dots (2.14)$$

donde los subíndices:

- k = 1 ... Número de diferentes grupos en la molécula
- i = 1, ... Número de diferentes componentes
- m y n = Número correspondientes a los grupos.

Los parámetros tienen el mismo significado que los explicados en el capítulo I

Debido a que se utiliza siempre una misma partición en la molécula, γ_k es una constante por lo que se omitirá. Dividiendo el coeficiente de actividad en una parte residual y una combinatoria², se tiene

$$\gamma_j = \gamma_j^C(Qk, Rk, Z, X_i) + \gamma_j^R(Qk, X_i, a_{nm}, a_{mn}, T) \dots (2.15)$$

se puede apreciar que solo la contribución combinatoria depende del número de coordinación Z, pues en la contribución residual este valor ha sido absorbido en los parámetros ajustables a_{nm} y a_{mn}. En otras palabras si se mantiene constante T, X_i, Q_k, R_k entonces

$$\gamma_j^o = \gamma_j^o(Z^o, a_{nm}^o, a_{mn}^o) \dots (2.16)$$

$$y: \quad \gamma_j^{-1} = \gamma_j^{-1} (Z^1, a_{nm}^1, a_{mn}^1) \quad \dots (2.17)$$

entonces se puede generalizar que

$$\gamma_j^0 = \gamma_j^{-1} = \gamma_j^{-2} = \dots = \gamma_j^{-n} \quad \dots (.18)$$

En esta última expresión el superíndice indica el conjunto de números de coordinación y parámetros de interacción correspondientes utilizados en el -- calculo de γ_j .

Ademas se encontró que algunos sistemas donde los parámetros de interacción son positivos cumplen con la siguiente relación.

$$Z^i a_{mn}^i = a_{mn}^j Z^j \quad \dots (2.19)$$

$$Z^i a_{nm}^i = a_{nm}^j Z^j$$

y con ésta se pueden determinar los parámetros correspondientes para otro valor de Z, sin necesidad de calcularlos por el complicado método de optimización. Para los sistemas para los cuales no funciona la ecuación 2.19, por lo menos sirve pa ra proporcionar un valor aproximado al valor real. Esto puede servir para tener un orden de magnitud de los parámetros.

2.3.2 MODIFICACION DEL NUMERO DE COORDINACION COMO UNICO PARAMETRO VARIABLE.

Si se modifica el número de coordinación y se utilizan los mismos valores de los parámetros de interacción reportados originalmente evidentemente existirá un cam bio en los valores de coeficientes de actividad calculados. Este cambio no se puede predecir pero de acuerdo a la ecuación (2.15) su efecto solo será sobre la contribución del coeficiente de actividad combinatorio. Como se discutió en el capítulo 1 en muchos casos la contribución residual es siempre bastante mayor que la contribución combinatoria, en estos casos el efecto sobre el coeficiente de actividad global debe ser pequeño

Para este tipo de modificación se utilizaron varios sistemas principalmente los de alcoholes con agua, los cuales son de comportamiento mas difícil.

En el análisis de la ecuación del coeficiente combinatorio se puede apreciar que para una misma mezcla y a composición constante este puede expresarse como

$$\ln \gamma_i^c = A - ZB \quad \dots (2.21)$$

donde "A" y "B" son constantes que depende de la composición y la naturaleza de las sustancias. Tanto "A" como "B" pueden ser positivos o negativos.

Con esto se puede predecir que si "B" es positivo un incremento en Z provocará un decremento en $\ln \gamma_i^c$ y si "B" es negativo un incremento en Z provocará un incremento en $\ln \gamma_i^c$.

Por esta razón para un mismo sistema un incremento de Z puede provocar a distintas composiciones variaciones del coeficiente combinatorio tanto positivas como negativas.

El efecto en el coeficiente de actividad global será

$$\ln \gamma_i = A - ZB + \ln \gamma_i^k \quad \dots (2.22)$$

dado que la contribución residual es solo función de la temperatura si es la misma mezcla y la composición es constante, esta puede escribirse como:

$$\ln \gamma_i = A - ZB + G(T) \quad \dots (2.23)$$

G(T) puede considerarse como una constante y escribirse

$$\ln \gamma_i = A' - ZB \quad \dots (2.24)$$

donde

$$A' = A - G(T)$$

Para el cálculo de la composición del vapor

$$Y_i = \frac{P_i X_i \gamma_i}{P} \quad \dots (2.25)$$

y si la composición y temperatura son aproximadamente constantes, puede escribirse en combinación con la ecuación (2.24)

$$Y_i = K \text{ EXP } (A' - ZB) \quad \dots (2.26)$$

Modificar el número de coordinación en forma arbitraria es equivalente a suponer un mismo número de coordinación para todas las sustancias

Para estudiar este efecto se trataron los sistemas metanol - agua, etanol - agua, *n*-propanol - agua, iso propanol - agua, butanol - agua, isobutanol - agua, etc. conociendo el equilibrio líquido -vapor, se determinó el equilibrio y se compararon, para esto se utilizaron siempre los parámetros de interacción y parámetros estructurales originales de UNIFAC.

El criterio utilizado para determinar que conjunto de datos se ajusta mejor fue la de minimizar la desviación media, la cual esta definida como.

$$\text{Desviación media} = \frac{1}{n} \sum_i^n |Y_i (\text{EXP}) - Y_i (\text{CAL})| \quad \dots (2.27a)$$

Donde Y_i es la composición del vapor, pero de la misma manera se calcula de desviación media de la temperatura, sustituyendo Y_i por T_i .

La desviación en un punto se define como

$$\begin{aligned} \Delta Y &= (Y_i (\text{EXP}) - Y_i (\text{CAL})) \\ \delta & \\ \Delta T &= (T_i (\text{EXP}) - T_i (\text{CAL})) \end{aligned} \quad \dots (2.27b)$$

Esta desviación nos sirve para conocer si el valor calculado es mayor o menor que el experimental con una colección de estas desviaciones se sabrá en que intervalo de composición se presentan las mayores y de tipo son.

El procedimiento a seguir consistirá en calcular el sistema mediante el modelo UNIFAC original, es decir con un número de coordinación igual a 10. Después se probarán distintos números de coordinación enteros tratando de minimizar la des-

viación media. El número de coordinación que cumpla con esto se denominará "número de coordinación óptimo."

En cada sistema se mencionará la referencia utilizada y las constantes utilizadas para determinar la presión de vapor, ya sea las de Antoine o las de la ecuación general. En algunos casos se mencionarán los azeótropos correspondientes.

2.3.2.1 SISTEMA METANOL - AGUA.

Para el estudio de este sistema se escogió la referencia de Othmer y Benenati (IEC 37 (3), 299-303 (1945)). En la tabla 2.20 se presentan los datos experimentales reportados a 760 mmHg de presión Abs. y en la tabla 2.21 las constantes de Antoine y de la ecuación general para los dos componentes de este sistema. Utilizando estas dos ecuaciones se determinaron las composiciones en fase vapor con una Z = 10, reportando los resultados en las tablas 2.22 y 2.23 respectivamente, se anexa en estas tablas las desviaciones medias.

Tabla 2.20 DATOS EXPERIMENTALES DE EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR, SISTEMA METANOL - AGUA A 760 mm Hg.

760 mm Hg		
x	y	t °C
4.6	26.7	92.7
9.4	40.2	88.1
15.7	53.3	84.0
21.7	60.2	80.8
32.1	68.0	77.4
42.5	74.5	74.8
53.4	79.1	72.4
63.2	82.9	70.5
72.7	88.3	68.7
81.7	92.0	67.3
89.1	95.6	66.1

TABLA 2.21 - CONSTANTES DE ANTOINE Y DE LA ECUACION GENERAL DE PRESION DE VAPOR PARA METANOL Y AGUA.

	A	B	C	D	E	F
Metanol (Antoine)	7.8786	1473.1099	230	-	-	-
Agua (Antoine)	7.9668	1668.21	228	-	-	-
Metanol (Ec. Gral)	49.9513	-5970.8203	0.0	0.0042	0.0	-5.792
Agua (Ec. Gral)	70.4347	-7362.6953	0.0	0.007	0.0	-9.00

Tabla 2.22 - COMPOSICIONES DEL VAPOR CALCULADAS UTILIZANDO $Z = 10$ Y LA ECUACION DE ANTOINE, PARA LA PRESION DE VAPOR.

DATO	Y_{cal}	ΔY	$T_{cal} (^{\circ}C)$	ΔT
1	0.257	0.010	93.1	-0.4
2	0.405	-0.003	88.4	-0.3
3	0.521	0.012	84.2	-0.2
4	0.594	0.008	81.4	-0.6
5	0.681	-0.001	77.8	-0.4
6	0.745	0.000	75.1	-0.3
7	0.801	-0.010	72.7	-0.3
8	0.846	-0.017	70.8	-0.3
9	0.887	-0.004	69.1	-0.4
10	0.925	-0.005	67.6	-0.3
11	0.956	0.000	66.4	-0.3

DESVIACION MEDIA

Composición	0.0064
Temperatura	0.345

Utilizando una $Z = 10$ y las constantes de la ecuación General dadas en la tabla 4.21 se obtuvieron los valores dados en la tabla 2.23

TABLA 2.23 - COMPOSICIONES DE VAPOR CALCULADAS UTILIZANDO UNIFAC Y LA ECUACION GENERAL.

DATO	Ycal	ΔY	Tcal (°C)	ΔT
1	0.258	0.009	93.0	-0.3
2	0.405	-0.003	88.4	-0.3
3	0.521	0.012	84.2	-0.2
4	0.593	0.009	81.4	-0.6
5	0.680	0.000	77.9	-0.5
6	0.744	0.001	75.2	-0.4
7	0.800	-0.009	72.8	-0.4
8	0.845	-0.016	71.0	-0.5
9	0.887	-0.004	69.3	-0.6
10	0.925	-0.005	67.8	-0.5
11	0.955	0.001	66.6	-0.5

DESVIACION MEDIA

Composición	0.0062
Temperatura	0.436

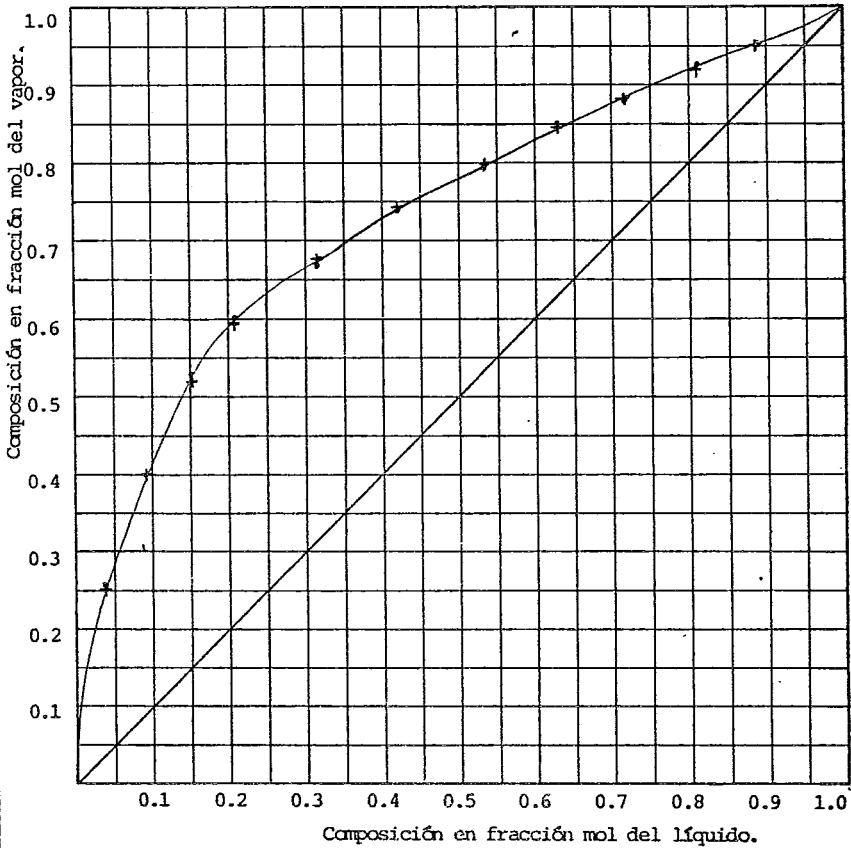
Como se puede apreciar en las tablas 2.22 y 2.23 la diferencia que se tiene de utilizar la ecuac. Antoine o la General es mínima, por esta razón se utilizaran cualquiera de las dos en los sistemas subsecuentes, pero siempre que se tenga disponibilidad se preferirá la Ecuación General. En la mayoría de los casos se compararán los resultados de una y otra.

Para un valor de $Z = 10$ se obtienen buenos valores pues se presenta una desviación media de 0.6% en la composición y 0.4 en la temperatura.

Además este sistema no tiene azeótropo y los valores calculados son congruentes con esto. Por esta única razón para este sistema no se modificará la Z , siendo 10 el valor óptimo. El buen ajuste del modelo a este sistema podría deberse a que los parámetros de interacción de UNIFAC contempla al Metanol y al agua como grupos funcionales. En la gráfica 2.3 se muestran las composiciones del vapor contra la composición del líquido, para los dos casos tratados en este sistema.

GRAFICA 2.3 COMPOSICION DEL VAPOR CONTRA LA COMPOSICION DEL LIQUIDO DEL SISTEMA METANOL-AGUA.

• Valor Experimental
+ Valos calculado (Z = 10)



2.3.1.2 - SISTEMA ETANOL - AGUA.

Debido a la importancia que presenta este sistema fue el que se estudió en mas detalle efectuando una serie de analisis, algunos de estos solo se realizaron en dicho sistema. Se utilizó la referencia de Bloom y Clump⁵⁸ (IEC - 53 (10), 829-32 '1961'), dado que, como anteriormente se demostró, presenta la mejor consistencia termodinámica. Los datos utilizados son los reportados en la tabla 2.24.

El primer cálculo realizado se hizo considerando una Z igual a 10 y empleando la ecuación General para calcular las presiones de vapor. (constantes en tabla 2.25).

TABLA 2.24 - DATOS EXPERIMENTALES DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR, SISTEMA ETANOL-AGUA A 760 mmHg.

T °C	X	Y
94.3	0.021	0.199
91.9	0.033	0.272
90.0	0.050	0.353
87.3	0.085	0.411
86.1	0.106	0.458
85.2	0.125	0.488
84.7	0.135	0.484
81.8	0.315	0.571
81.6	0.321	0.572
80.6	0.403	0.619
80.2	0.403	0.625
79.5	0.556	0.675
79.2	0.602	0.695
79.1	0.643	0.713
78.6	0.689	0.741
78.3	0.805	0.814
78.3	0.926	0.917
78.2	0.987	0.985

TABLA 2.25 - CONSTANTES DE ETANOL DE LA ECUACION GENERAL Y DE LA DE ANTOINE.

	A	B	C	D	E	F
Ec. General	123.9120	-8754.0859	0.0	0.0202	0.0	-18.1
Antoine	8.2854	1792.0996	253.5321	-	-	-

Los valores de la composición del vapor y temperaturas para valores de Z de 8, 10, 12, 14 y 16 se presentan en la tabla 2.26 y se representan en la gráfica 2.4. No tiene sentido el intentar con valores de Z menores de 8 porque los resultados obtenidos con Z mayores de 8 demuestran cual es la tendencia.

Este sistema presenta azeótropo a 0.86 de fracción mol de Etanol y una temperatura de 78.2°C. En la tabla 2.27 se resumen los valores calculados de los azeótropos.

TABLA 2.26 - VALORES CALCULADOS DE LA COMPOSICION EN EL VAPOR Y LA TEMPERATURA A LOS VALORES DE Z DE 8, 10, 12, 14 y 16.

a)

Z = 8

DATO	Ycal	ΔY	Tcal	ΔT
1	0.101	0.098	97.6	-3.3
2	0.147	0.100	96.5	-4.6
3	0.202	0.151	95.1	-5.1
4	0.291	0.120	92.8	-5.5
5	0.333	0.125	91.6	-5.5
6	0.366	0.122	90.7	-5.5
7	0.381	0.103	90.3	-5.6
8	0.567	0.004	85.2	-3.4
9	0.572	0.000	85.1	-3.5
10	0.628	-0.009	83.6	-3.0
11	0.628	-0.003	83.6	-3.4
12	0.718	-0.043	81.6	-2.1
13	0.743	-0.048	81.1	-1.9
14	0.766	-0.053	80.7	-1.6
15	0.792	-0.051	80.3	-1.7
16	0.859	-0.045	79.3	-1.0
17	0.940	-0.023	78.6	-0.3
18	0.989	-0.004	78.4	-0.2

Tabla 2.26 - Continuación.

b) Z= 10

DATO	Ycal	ΔY	Tcal	ΔT
1	0.126	0.073	96.8	-2.5
2	0.180	0.092	95.4	-3.5
3	0.241	0.112	93.7	-3.7
4	0.333	0.078	91.0	-3.7
5	0.374	0.084	89.8	-3.7
6	0.404	0.084	88.9	-3.7
7	0.419	0.065	88.5	-3.8
8	0.579	-0.008	83.7	-1.9
9	0.582	-0.010	83.6	-2.0
10	0.629	-0.010	82.4	-1.8
11	0.629	-0.004	82.4	-2.2
12	0.708	-0.033	80.7	-1.2
13	0.708	-0.033	80.7	-1.2
13	0.732	-0.037	80.2	-1.0
14	0.753	-0.040	79.9	-0.8
15	0.778	-0.037	79.6	-1.8
16	0.846	-0.032	78.9	-0.6
17	0.933	-0.016	78.4	-0.1
18	0.987	-0.002	78.3	-0.1

TABLA 2.26 (Continuación)
c) $Z = 12$

DATO	Ycal	ΔY	Tcal	ΔT
1	0.157	0.043	95.9	-1.6
2	0.218	0.054	94.1	-2.2
3	0.285	0.068	92.1	-2.1
4	0.378	0.033	89.1	-1.8
5	0.416	0.042	87.9	-1.8
6	0.444	0.044	86.9	-1.7
7	0.457	0.027	86.5	-1.8
8	0.590	-0.019	82.2	-0.4
9	0.593	-0.021	82.1	-0.5
10	0.631	-0.012	81.1	-0.5
11	0.631	-0.006	81.1	-0.9
12	0.699	-0.024	79.7	-0.2
13	0.720	-0.025	79.4	-0.2
14	0.740	-0.027	79.1	0.0
15	0.763	-0.022	78.8	-0.2
16	0.831	-0.017	78.3	0.0
17	0.924	-0.007	78.2	0.1
18	0.985	-0.000	78.3	-0.1

TABLA 2.26 - Continuación

d) Z = 14

DATO	Ycal	ΔY	Tcal	ΔT
1	0.193	0.006	94.6	-0.3
2	0.262	0.010	92.5	-0.6
3	0.347	0.007	90.2	-0.2
4	0.425	-0.014	87.0	0.3
5	0.460	-0.002	85.7	0.4
6	0.485	0.003	84.8	0.4
7	0.496	-0.012	84.4	0.3
8	0.601	-0.030	80.8	1.0
9	0.604	-0.032	80.7	0.9
10	0.633	-0.014	79.9	0.7
11	0.633	-0.008	79.9	0.3
12	0.0689	0.014	78.8	0.7
13	0.708	-0.013	78.5	0.7
14	0.726	-0.013	78.3	0.8
15	0.748	-0.007	78.1	0.5
16	0.816	-0.002	77.8	0.5
17	0.915	0.003	77.9	0.4
18	0.983	0.002	78.2	0.0

TABLA 2.26 - Continuación

e) $z = 16$

DATO	Ycal	ΔY	Tcal	ΔT
1	0.236	-0.037	93.2	1.1
2	0.312	-0.040	90.6	1.3
3	0.386	-0.033	88.0	2.0
4	0.473	-0.062	84.7	2.6
5	0.505	-0.047	83.4	2.7
6	0.526	-0.038	82.9	2.3
7	0.535	-0.051	82.2	2.5
8	0.612	-0.041	79.3	2.5
9	0.614	-0.042	79.2	2.4
10	0.635	-0.016	78.6	2.0
11	0.635	-0.010	78.6	1.6
12	0.679	-0.004	77.8	1.7
13	0.696	-0.001	77.6	1.6
14	0.712	0.001	77.4	1.7
15	0.733	0.008	77.3	1.3
16	0.799	0.015	77.2	1.1
17	0.904	0.013	77.6	0.7
18	0.981	0.004	78.2	0.0

GRAFICA 2.4 COMPOSICION DEL VAPOR CONTRA LA COMPOSICION DEL LIQUIDO DEL SISTEMA ETANOL-AGUA.

- Valor experimental
- + Valor calculado (Z = 10)
- x Valor calculado (Z = 12)
- o Valor calculado (Z = 14)
- ▣ Valor calculado (Z = 16)

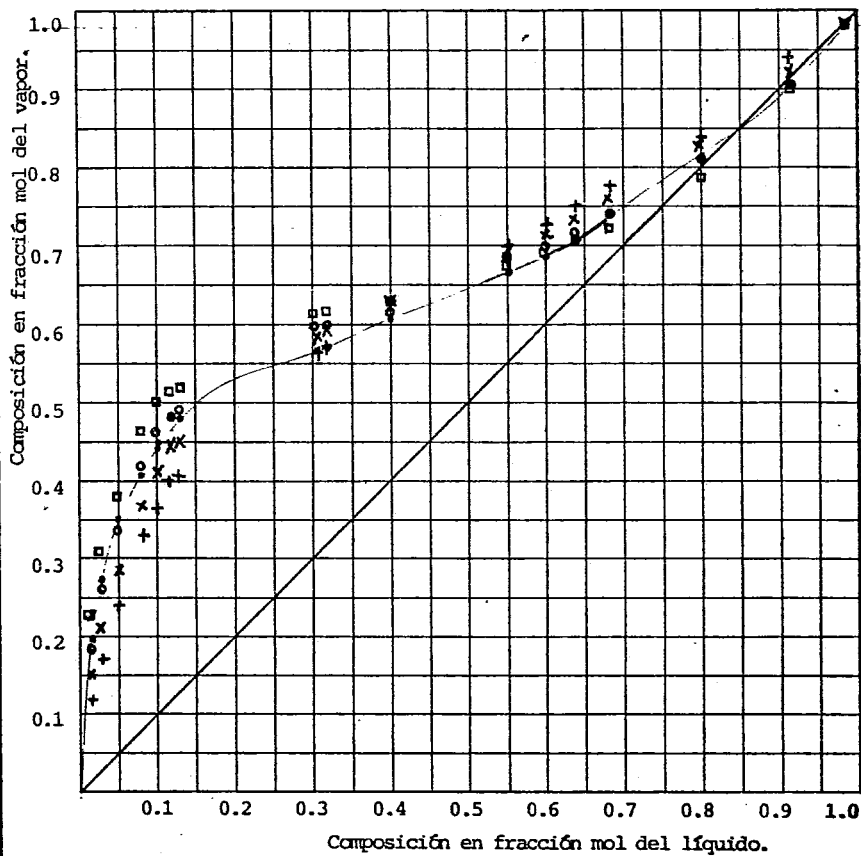


TABLA 2.27 - VALORES DE LOS AZEOTROPOS CALCULADOS PARA ETANOL-AGUA.

X	T°C	Z
0.86	78.2	Experimental
>0.987	78.4	8
>0.98	78.3	10
0.9038-0.913	78.2	12
0.842-0.86	77.7	14
0.783-0.795	77.2	16

En esta tabla (2.27) puede apreciarse que para un valor de Z de 14 se obtiene en resultado mas cercano al experimental en lo que se refiere a composición. Por el lado de la temperatura el valor que mas se aproxima de Z es - - - 12, sin embargo, la diferencia con respecto al valor de Z igual a 14 es apenas de 0.5 lo cual en temperatura no es substancialmente significativo. Obviamente lo mas importante es la composición y ésta se ajusta considerablemente mejor. Por esta razón se considera que el número de coordinacion optimo es de 14.

En la tabla 2.28 se presenta un resumen de las desviaciones medias tanto en temperatura como en composición de los valores calculados con diferentes Z de la tabla 2.26.

TABLA 2.28 - DESVIACIONES MEDIAS DE TEMP. Y COMPOSICION DE VALORES CALCULADOS A DIFERENTES VALORES DE Z.

Z	Composición del Vapor	Temperatura
8	0.061	3.177
10	0.046	2.116
12	0.027	0.895
14	0.011	0.500
16	0.026	1.728

Resulta por demas insistir que el valor de Z igual a 14 es el mas adecuado, se puede apreciar que de una desviación media de 4.6% en la composición cuando Z es 10 mejora hasta el 1.1% y de 2.116°C a 0.5°C en la temperatura. Estas desviaciones son realmente adecuadas, pues si bien se podria encontrar un valor de Z no entero que minimize mas la desviación media, esto sería tan complicado

que se perdería toda la ventaja que se tiene hasta el momento, es decir, encontrar un valor entero de Z que optimiza el ajuste de la curva de equilibrio líquido-Vapor, y por lo tanto minimiza la desviación media. Esta ventaja se puede canalizar definiendo cual es el valor de Z óptimo para cada sistema y ya definido, utilizarlo cada vez como un parámetro adicional propio del sistema en cuestión. Evidentemente esta modificación se hará cuando las desviaciones para el valor de $Z = 10$ sean realmente altas, si no, esto no se justifica.

Se pensó que se podría encontrar un número de coordinación para cada componente en la mezcla, esto sería una gran ventaja dado que eliminaría la necesidad de determinar una Z para cada sistema. Prácticamente se habla de tener una Z para cada grupo funcional, en el caso particular del sistema etanol-agua coinciden el componente con el grupo funcional y también el UNIFAC es exactamente igual al UNIQUAC. Para encontrar cual es la tendencia de la composición de vapor calculada al variar independientemente los números de coordinación de cada componente se tomaron diferentes valores para Z_1 (Número de coordinación del Etanol) y Z_2 (Número de coordinación de agua).

Los valores que se tomaron fueron:

- a) $Z_1 = 10$ y $Z_2 = 4$
- b) $Z_1 = 4$ y $Z_2 = 10$
- c) $Z_1 = 12$ y $Z_2 = 6$
- d) $Z_1 = 6$ y $Z_2 = 12$
- e) $Z_1 = 12$ y $Z_2 = 4$
- f) $Z_1 = 10$ y $Z_2 = 12$

Los valores obtenidos en cada caso se dan en la tabla 4.29 y se representan en la gráfica 2.5.

TABLA 2.29 - VALORES DE LA COMPOSICION DEL VAPOR CALCULADOS PARA LOS CASOS a,b,c,d, e y f.

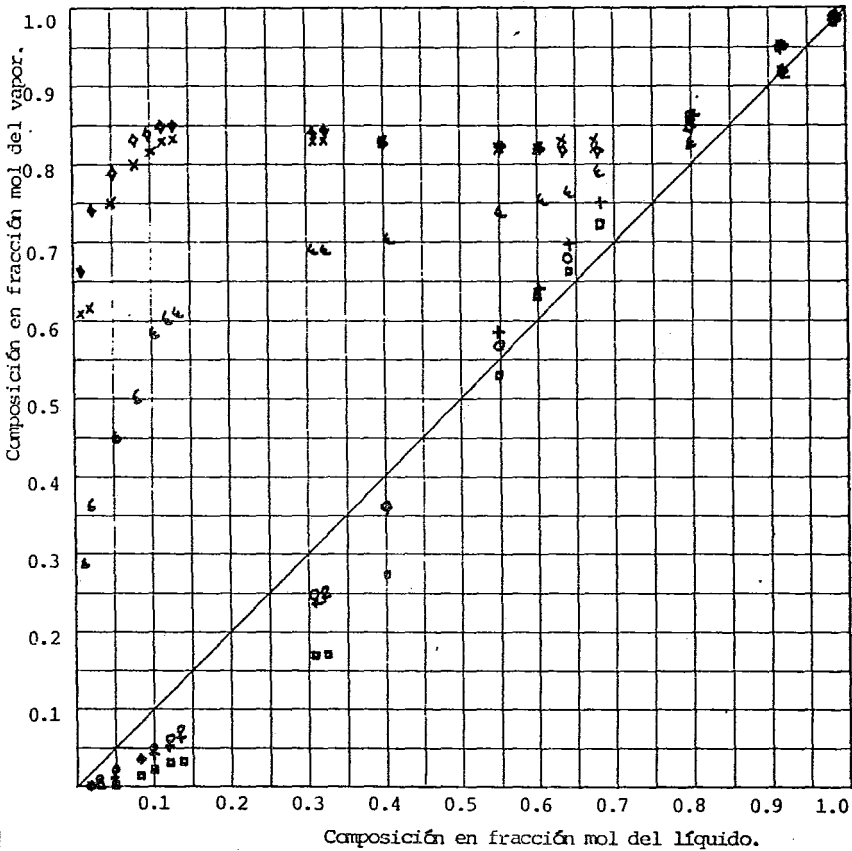
DATO	CASO A	CASO B	CASO C
1	0.006	0.613	0.008
2	0.010	0.696	0.013
3	0.017	0.756	0.021
4	0.033	0.808	0.040
5	0.044	0.823	0.052
6	0.056	0.831	0.065
7	0.063	0.834	0.072
8	0.244	0.838	0.252
9	0.0251	0.837	0.250
10	0.365	0.832	0.367
11	0.365	0.832	0.367
12	0.587	0.827	0.576
13	0.648	0.829	0.635
14	0.700	0.832	0.685
15	0.753	0.837	0.738
16	0.866	0.865	0.853
17	0.956	0.929	0.950
18	0.993	0.987	0.992

TABLA 2.29 - Continuación

DATO	CASO D	CASO E	CASO F
1	0.672	0.003	0.295
2	0.745	0.005	0.378
3	0.796	0.008	0.459
4	0.837	0.017	0.552
5	0.847	0.023	0.585
6	0.853	0.030	0.607
7	0.854	0.034	0.616
8	0.844	0.173	0.691
9	0.843	0.180	0.692
10	0.833	0.288	0.709
11	0.833	0.288	0.709
12	0.821	0.532	0.744
13	0.820	0.604	0.757
14	0.822	0.665	0.770
15	0.826	0.729	0.786
16	0.852	0.860	0.839
17	0.920	0.957	0.923
18	0.983	0.993	0.984

GRAFICA 2.5 COMPOSICION DEL VAPOR CONTRA LA COMPOSICION DEL LIQUIDO DEL SISTEMA ETANOL-AGUA (DIFERENTES NUMERO DE COORDINACION PARA CADA COMPONENTE).

- ◊ Valor calculado ($Z_1 = 10; Z_2 = 12$)
- + Valor calculado ($Z_1 = 10; Z_2 = 4$)
- x Valor calculado ($Z_1 = 4; Z_2 = 10$)
- o Valor calculado ($Z_1 = 12; Z_2 = 6$)
- ◊ Valor calculado ($Z_1 = 6; Z_2 = 12$)
- valor calculado ($Z_1 = 12; Z_2 = 4$)



Los resultados obtenidos en la tabla 2.29 demuestran claramente que el ajuste es muy malo cuando los valores de Z_1 y Z_2 difieren fuertemente. A medida que se acercan los valores de Z_1 y Z_2 se mejora el ajuste hasta obtener nuevamente que $Z_1 = Z_2 = \text{CTE}$, a su vez mejora más a medida que se acerca al valor óptimo. Por esta razón no tiene caso seguir probando otros sistemas con diferentes valores de Z por lo que el resto de los sistemas tratados solo se estudiarán con valores de Z_1 y Z_2 iguales.

Se puede apreciar que todos los casos de la tabla 2.29 donde mas se ajusta la curva es cuando el valor de la composición del líquido tiende a 1 o en una vecidad de este. Esto es lo único que podrá considerarse relevante de este tipo de modificación.

2.3.2.3 SISTEMA PROPANOL-AGUA.

El mismo estudio que practico para el Etanol se hace parcialmente para Propanol. Se utilizó la referencia de Murti y Van Winkle (J.Chem. Eng. Data 3 (1),72-81 1958) .Los datos que se utilizaron se dan en la tabla 2.30

En la tabla 2.31 se presentan los valores calculados y sus desviaciones de cada caso. Adicionalmente se dan las constantes de Antoine y las de la Ecuación General para presión de vapor del Propanol en la tabla 2.32. Todos los valores en esta tabla son calculadas con un número de coordinación igual a diez. En este sistema se utilizaron los números de coordinación de 8 y 9 reportando los resultados en la tabla 2.33 estipulando sus respectivas desviaciones medias en la tabla 2.34

TABLA 2.30 DATOS EXPERIMENTALES DE EQUILIBRIO LIGUIDO-VAPOR DEL SISTEMA
PROPANOL - AGUA A 760 mm Hg.

<u>DATO</u>	<u>X_{exp}</u>	<u>Y_{exp}</u>	<u>T_{exp} (°C)</u>
1	0.039	0.281	92.35
2	0.072	0.360	88.85
3	0.075	0.375	89.05
4	0.179	0.388	87.95
5	0.200	0.379	88.00
6	0.425	0.426	87.50
7	0.482	0.458	87.80
8	0.712	0.590	89.20
9	0.850	0.685	91.70
10	0.940	0.855	95.0

TABLA 2.31 COMPOSICIONES DEL VAPOR CALCULADOS CON Z= 10 CON ECUACION DE
ANTOINE Y LA ECUACION GENERAL PARA EL SISTEMA PROPANOL-AGUA
760 mm Hg.

<u>DATO</u>	<u>Y_{cal}</u>	<u>ΔY</u>	<u>T_{cal}</u>	<u>ΔT</u>	<u>Y_{cal}</u>	<u>ΔY</u>	<u>T_{cal}</u>	<u>ΔT</u>
1	0.328	-0.047	89.9	2.45	0.325	-0.044	90.1	2.25
2	0.315	-0.015	88.3	0.55	0.372	-0.912	88.4	0.45
3	0.377	-0.002	88.3	0.75	0.375	0.000	88.4	0.65
4	0.397	-0.009	87.7	0.25	0.395	-0.007	87.8	0.15
5	0.398	-0.019	87.6	0.40	0.395	-0.016	87.7	0.30
6	0.429	-0.003	87.4	0.10	0.427	-0.001	87.5	0.00
7	0.445	-0.007	87.4	0.4	0.443	-0.005	87.5	0.3
8	0.556	0.034	88.7	0.5	0.554	0.036	88.8	0.4
9	0.687	-0.002	90.9	0.8	0.685	0.000	91.2	0.5
10	0.837	0.018	93.8	1.2	0.834	0.021	94.1	0.9

TABLA 2.32 CONSTANTE DE ANTOINE Y DE LA ECUACION GENERAL, PARA PROPANOL.

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
EC. GENERAL	-193.4523	-471.2725	0.0	-0.0651	0.0	37.0
ANTOINE	8.918	2104.6099	251.86	—	—	—

TABLA 2.33 COMPOSICIONES DEL VAPOR DEL PROPANOL-AGUA UTILIZANDO NUMERO DE COORDINACION DE 8 Y 9.

A) Z = 8

<u>DATO</u>	<u>Ycal</u>	<u>ΔY</u>	<u>T</u>	<u>ΔT</u>
1	0.260	0.021	92.5	-0.15
2	0.313	0.047	90.9	2.05
3	0.316	0.059	90.8	-1.75
4	0.363	0.025	89.6	-1.65
5	0.369	0.010	89.5	-1.5
6	0.435	-0.009	88.9	-1.4
7	0.457	-0.019	88.9	-1.1
8	0.585	0.005	90.1	-0.9
9	0.717	-0.032	92.0	-0.3
10	0.857	-0.002	94.4	0.6

B) Z = 9

<u>DATO</u>	<u>Ycal</u>	<u>ΔY</u>	<u>T</u>	<u>ΔT</u>
1	0.293	-0.012	91.3	1.05
2	0.343	0.017	89.7	-0.85
3	0.346	0.029	89.6	-0.55
4	0.380	0.008	88.6	-0.65
5	0.383	-0.004	88.6	-0.6
6	0.432	-0.006	88.2	-0.7
7	0.451	-0.013	88.2	-0.4

B) Z = 9 Continuación.

<u>DATO</u>	<u>Ycal.</u>	<u>ΔY</u>	<u>T</u>	<u>ΔT</u>
8	0.571	0.019	89.4	-0.2
9	0.702	-0.017	91.5	0.2
10	0.847	0.008	94.2	0.8

TABLA 2.34 DESVIACIONES MEDIAS DE COMPOSICION Y TEMPERATURA PARA DISTINTOS VALORES DE Z

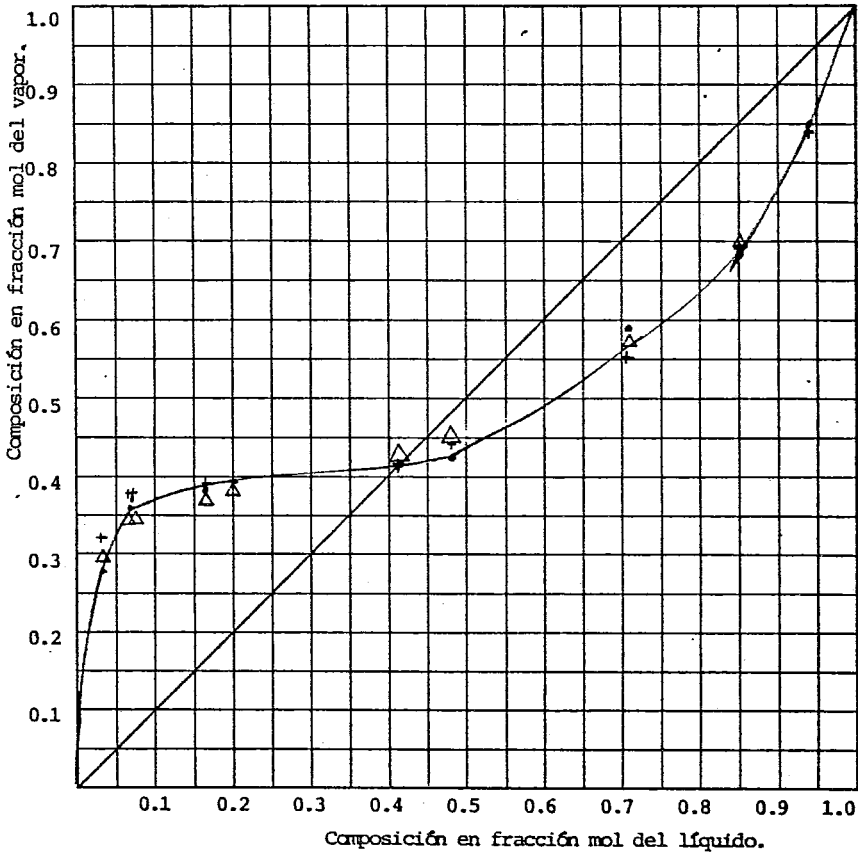
	DESVIACION MEDIA			
	Z = 8	Z = 9	Z = 10	*Z = 10
COMPOSICION	0.023	0.0133	0.0142	0.0156
TEMPERATURA	1.127	0.6	0.59	0.74

* Utilizando la ecuación de Antoine para presiones de vapor.

Este sistema reporta un Azeótropo experimental de 0.4318 fracción Mol de Propanol y una temperatura de 87°C. Para una Z de 10 el Azeótropo calculado esta entre 0.425 y 0.4318 y para una Z de 8 es de 0.44, ocurriendo esto a una temperatura de 87.5 - 88°C respectivamente, en cambio para una Z de 9 la composición oscila entre 0.43184 y 0.44, ocurriendo esto a una temperatura de 88.2°C. Aparentemente el calculo del Azeotropo es muy similar para cualquiera de los tres valores de Z. Es evidente que no se deben utilizar Z mayores de 10 para este sistema pues debido a la ecuación 2.21 el ajuste sería menos adecuado. Basta analizar las desviaciones medias para los distintos casos para saber que el número de coordinación óptimo es el de 9 ya que se tiene una desviación media de 1.3% de composición en el vapor y 0.6°C en la temperatura, los cuales son los mínimos. En la gráfica 2.6 se presentan las curvas de equilibrio de los diferentes casos. La desviación media en el caso de utilizar Antoine es mayor que cuando se utiliza la ecuación General aunque esta diferencia no es muy significativa.

GRAFICA 2.6 COMPOSICION DEL VAPOR CONTRA LA COMPOSICION DEL LIQUIDO DEL SISTEMA PROPANOL-AGUA.

• Valor experimental
+ Valor calculado (Z = 10)
Δ Valor calculado (Z = 9)



2.3.2.4 SISTEMA ISOPROPANOL-AGUA.

Para éste se escogio la referencia de Wilson y Simons (IEC 44(9), 2214-19 (1952)). Los datos que se utilizaron se dan en la tabla 2.35, y en la tabla 2.36 se presentan los valores calculados con una Z de 10. Para el Isopropanol no se encontraron las constantes de la ecuación general, por lo que se utilizó las constantes de Antoine en distintos intervalos de temperatura, estos se muestran en la tabla 2.37. Para este sistema se utilizaron los números de coordinación de 8, 7 y 6, mostrándose los valores en la tabla 2.38 y en la tabla 2.39 se dan las respectivas desviaciones en medias.

TABLA 2.35 DATOS EXPERIMENTALES DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA ISOPROPANOL-AGUA A 760 mm Hg. (Porcentaje en Mol)

T °C	Y	X
62.25	100.00	100.00
61.48	95.35	93.25
60.70	87.25	83.40
60.37	80.90	77.45
60.23	76.50	73.70
60.12	69.55	69.15
60.16	66.05	67.15
60.15	64.60	66.45
60.31	55.90	62.55
60.38	51.45	60.75
60.67	44.60	59.20
60.90	38.35	57.00
61.28	29.80	55.10
61.29	29.75	55.40
61.23	28.35	55.30
61.62	24.50	53.90
61.75	19.35	53.20
61.58	18.95	53.75
61.99	16.65	52.15
62.32	12.15	51.20
62.70	10.00	50.15
64.57	5.70	45.65
68.05	3.65	36.55
93.40	1.60	21.15
95.17	1.15	16.30
100.00	0.00	0.00

TABLA 2.37 CONSTANTES DE ANTOINE Y PARA EL ISOPROPANOL EN DISTINTOS INTERVALOS DE TEMPERATURA.

	INTERVALO DE TEMPERATURA °C	CONSTANTES DE ANTOINE		
		A	B	C
ISOPROPANOL	-26 A 82.5	8.8894	2016.3298	253.0433
ISOPROPANOL	82 A 232	8.3287	1800.3569	248.4022

TABLA 2.36 COMPOSICION DEL VAPOR CALCULADO POR UNIFAC CON ECUACION DE ANTOINE Y LA ECUACION GENERAL PARA EL SISTEMA ISOPROPANOL-AGUA 760 mm Hg. Z = 10

ECUACION ANTOINE (ISOPROPANOL)
 ECUACION GENERAL (SOLO AGUA)

<u>DATO</u>	<u>Yca1</u>	<u>ΔY</u>	<u>Tca1</u>	<u>Δ T</u>
1	0.285	-0.123	91.1	4.07
2	0.340	-0.128	89.1	4.30
3	0.459	-0.093	84.3	3.75
4	0.502	-0.045	82.4	2.17
5	0.531	-0.029	81.1	1.6
6	0.535	-0.023	81.0	1.32
7	0.538	-0.016	80.8	1.19
8	0.539	-0.001	80.8	0.78
9	0.539	-0.008	80.8	0.95
10	0.542	-0.003	80.7	0.92
11	0.545	0.008	80.6	0.63
12	0.547	0.007	80.6	0.69
13	0.547	0.004	80.6	0.68
14	0.561	0.009	80.3	0.6
15	0.576	0.016	80.1	0.57
16	0.597	0.011	79.8	0.58
17	0.613	0.013	79.7	0.61
18	0.651	0.014	79.6	0.55
19	0.659	0.013	79.6	0.56
20	0.678	0.014	79.6	0.51
21	0.722	0.015	79.8	0.43
22	0.756	0.019	80.0	0.37
23	0.815	0.019	80.5	0.20
24	0.918	0.015	81.6	-0.12

TABLA 2.38 COMPOSICIONES DEL VAPOR CALCULADAS POR UNIFAC CON LA ECUACION GENERAL PARA EL SISTEMA ISOPROPANOL-AGUA A 760 mm Hg (Z = 8)

	TEMP DEGC	PRES MMHG	LIQ. X	VAP. Y	ΔY	ΔT
1	93.8	760.0	0.01150	0.20988	-0.047	1.37
2	92.3	760.0	0.01600	0.25731	-0.045	1.1
3	88.0	760.0	0.03650	0.37621	-0.010	0.05
4	86.0	760.0	0.05700	0.42814	0.029	-1.43
5	84.2	760.0	0.10000	0.47431	0.028	-1.5
6	83.8	760.0	0.12150	0.48602	0.026	-1.48
7	83.2	760.0	0.16650	0.50261	0.019	-1.21
8	82.9	760.0	0.18950	0.50933	0.029	-1.32
9	82.9	760.0	0.19350	0.51046	0.021	-1.15
10	82.5	760.0	0.24500	0.52445	0.014	-0.88
11	82.2	760.0	0.28350	0.53512	0.018	-0.97
12	82.1	760.0	0.29750	0.53916	0.015	-0.81
13	82.1	760.0	0.29800	0.53930	0.012	-0.82
14	81.5	760.0	0.38350	0.56613	0.004	-0.60
15	81.1	760.0	0.44600	0.58852	0.003	-0.43
16	80.8	760.0	0.51450	0.61595	-0.008	-0.42
17	80.6	760.0	0.55900	0.63556	-0.010	-0.29
19	80.3	760.0	0.66050	0.68651	-0.015	-0.14
18	80.3	760.0	0.64600	0.67864	-0.014	-0.15
20	80.2	760.0	0.69550	0.70653	-0.015	-0.09
21	80.2	760.0	0.76500	0.75117	-0.014	0.03
22	80.3	760.0	0.80900	0.78374	-0.009	0.07
23	80.6	760.0	0.87250	0.83889	-0.005	0.10
24	81.4	760.0	0.95350	0.93041	0.003	0.08

TABLA 2.38 COMPOSICION DEL VAPOR CALCULADOS POR UNIFAC CON LA ECUACION GENERAL DE PRESION DE VAPOR PARA EL SISTEMA ISOPROPANOL-AGUA A 760 mm Hg (Z = 7)

	TEMP DEGC	PRES MMHG	LID. X	VAP. Y	ΔY	ΔT
1	94.9	760.0	0.01150	0.17892	-0.016	0.27
2	93.5	760.0	0.01600	0.22197	-0.010	-0.10
3	89.6	760.0	0.03650	0.33600	0.030	-1.550
4	87.7	760.0	0.05700	0.39014	0.067	-3.13
5	85.7	760.0	0.10000	0.44352	0.059	-3.00
6	85.2	760.0	0.12150	0.45872	0.053	-2.88
7	84.4	760.0	0.16650	0.48181	0.040	-2.41
8	84.1	760.0	0.18950	0.49148	0.046	-2.52
9	84.1	760.0	0.19350	0.49308	0.039	-2.35
10	83.5	760.0	0.24500	0.51276	0.026	-1.88
11	83.1	760.0	0.28350	0.52705	0.026	-1.87
12	83.0	760.0	0.29750	0.53230	0.022	-1.71
13	83.0	760.0	0.29800	0.53248	0.018	-1.72
14	82.3	760.0	0.38350	0.56563	0.004	-1.40
15	81.8	760.0	0.44600	0.59159	0.000	-1.13
16	81.4	760.0	0.51450	0.62217	0.014	-1.02
17	81.2	760.0	0.55900	0.64340	-0.017	-0.89
18	80.8	760.0	0.66050	0.69692	-0.024	-0.75
19	80.9	760.0	0.64600	0.68877	-0.025	-0.64
20	80.8	760.0	0.69550	0.71742	-0.025	-0.69
21	80.7	760.0	0.76500	0.76237	-0.025	-0.47
22	80.7	760.0	0.80900	0.79459	-0.020	-0.33
23	80.9	760.0	0.97250	0.84827	-0.014	-0.2
24	81.5	760.0	0.95350	0.93526	-0.002	-0.02

TABLA 2.38 COMPOSICIONES DEL VAPOR CALCULADOS POR UNIFAC CON LA ECUACION GENERAL DE PRESION DE VAPOR PARA EL SISTEMA ISOPROPANOL-AGUA A 760mm Hg (Z = 6)

	T-VP DEGC	PRES MMHG	LIQ. X	VAP. Y	ΔY	ΔT
1	85.7	760.0	0.01150	0.15174	0.011	-0.53
2	94.6	760.0	0.01600	0.19036	0.022	-1.20
3	91.1	760.0	0.03650	0.29818	0.068	-3.05
4	89.3	760.0	0.05700	0.35353	0.103	-4.73
5	87.2	760.0	0.10000	0.41224	0.089	-4.50
6	86.6	760.0	0.12150	0.43171	0.080	-4.28
7	85.7	760.0	0.16650	0.46110	0.061	-3.71
8	85.3	760.0	0.18950	0.47365	0.064	-3.72
9	85.2	760.0	0.18350	0.47574	0.056	-3.45
10	84.5	760.0	0.24500	0.50104	0.038	-2.88
11	84.1	760.0	0.28350	0.51899	0.034	-2.87
12	83.9	760.0	0.29750	0.52543	0.029	-2.61
13	83.9	760.0	0.29000	0.52567	0.025	-2.62
14	83.1	760.0	0.35350	0.56511	0.005	-2.20
15	82.6	760.0	0.44600	0.59466	-0.003	-1.93
16	82.1	760.0	0.51450	0.62835	-0.020	-1.72
17	81.3	760.0	0.55900	0.65113	-0.025	-1.49
18	81.4	760.0	0.66050	0.70712	-0.034	-1.25
19	81.4	760.0	0.64500	0.69873	-0.035	-1.24
20	81.3	760.0	0.60050	0.72807	-0.035	-1.19
21	81.1	760.0	0.70500	0.77324	-0.036	-0.87
22	81.1	760.0	0.80900	0.80506	-0.030	-0.73
23	81.2	760.0	0.87750	0.85718	-0.023	-0.50
24	81.6	760.0	0.95350	0.92982	-0.007	-0.12

GRAFICA 2.7 COMPOSICION DEL VAPOR CONTRA LA COMPOSICION DEL LIQUIDO DEL SISTEMA ISOPROPANOL-AGUA.

- Valor experimental
- o Valor calculado (Z = 10) (EC. GRAL)
- Δ Valor calculado (Z = 10) (ANTOINE)

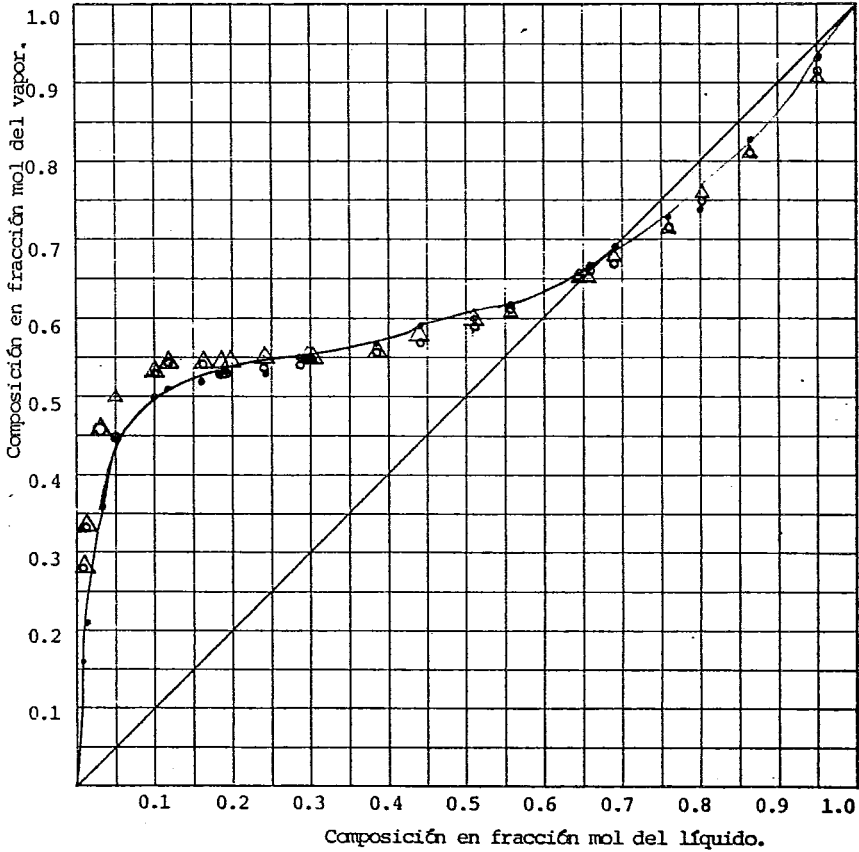


TABLA 2.39 DESVIACIONES MEDIAS DE COMPOSICION Y TEMPERATURA PARA DISTINTOS VAPORES DE Z.

	DESVIACION MEDIA			
	Z = 10	Z = 8	Z = 7	Z = 6
COMPOSICION	0.027	0.017	0.026	0.041
TEMPERATURA	1.215	0.687	1.372	2.225

Analizando las desviaciones medias de la Tabla 2.39 se puede observar que las desviaciones de 1.7 % en composición y 0.687 °C en temperatura son las mas pequeñas por lo que el valor óptimo del número de coordinación para éste sistema es de 8. En la gráfica 2.7 se presentan las curvas de equilibrio correspondientes. El azeotropo experimental de este sistema se presenta para una fracción mol de isopropanol de 0.6875 y a una temperatura de 80.3 °C. Los distintos casos calculados fueron : entre 0.659 - 0.651 y T = 79.6 para Z = 10; entre 0.70 - 0.75 y T = 80.2 °C para Z = 8; entre 0.72 - 0.76 y T = 80.7 °C para Z=7 y entre 0.77 - 0.81 y T = 81.1 para Z = 6. Es por demas insistir que el cálculo con Z = 8 es el de menor desviación tanto en la composición como en la temperatura.

2.3.2.5 SISTEMA BUTANOL-AGUA.

Este sistema estudiado por Ellis y Garbett (IEC 55(9), 385-88 (1960)), los datos que se utilizaron se dan en la tabla 2.50 y tambien se proporcionan las constantes de Antoine, así como tambien las constantes de la ecuación general para la presión de vapor para butanol en la tabla 2.51, para éste sistema no se utilizó la ecuación de Antoine, simplemente la Ecuación General. En la Tabla 2.52 se presentan los valores calculados con un número de coordinación de 10.

Para éste sistema se utilizaron los números de coordinación de 9, 8 y 6 presentando sus correspondientes valores en la tabla 2.53 y en la tabla 2.54 las respectivas desviaciones medias.

TABLA 2.50 DATOS EXPERIMENTALES DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA BUT*-NOL-AGUA A 760 mm Hg. (Z = 10)

<u>DATO</u>	<u>X_{exp}</u>	<u>Y_{exp}</u>	<u>T_{exp} (°C)</u>
1	0.001	0.027	99.35
2	0.007	0.154	95.80
3	0.011	0.174	94.40
4	0.020	0.222	93.10
5	0.064	0.262	92.75
6	0.154	0.263	92.75
7	0.238	0.264	92.70
8	0.372	0.255	92.80
9	0.477	0.272	93.10
10	0.572	0.283	94.00
11	0.648	0.301	95.05
12	0.712	0.324	96.90
13	0.791	0.409	100.05
14	0.892	0.586	106.20
15	0.944	0.738	111.10
16	0.982	0.903	115.60

TABLA 2.51 CONSTANTES DE ANTOINE Y DE LA ECUACION GENERAL PARA EL BUTANOL.

	A	B	C	D	E	F
ANTOINE	9.0674	2295.001	254.2902	—	—	—
EC.GENERAL	86.9184	-9933.2969	0.0	-0.0047	0.0	-10.000

TABLA 2.52 COMPOSICIONES DEL VAPOR CALCULADAS POR UNIFAC CON LA ECUACION GENERAL PARA EL SISTEMA BUTANOL-AGUA A 760 mm Hg (Z = 10)

	ECUACION	GENERAL		
<u>DATO</u>	<u>Y_{cal}</u>	<u>Δ Y</u>	<u>T</u>	<u>Δ T</u>
1	0.038	-0.011	98.9	0.45
2	0.184	-0.030	94.6	1.20
3	0.231	-0.058	93.0	1.40
4	0.296	-0.074	90.8	2.30
5	0.329	-0.067	89.6	3.15
6	0.271	-0.008	91.0	1.75
7	0.241	0.022	91.3	1.40
8	0.230	-0.025	91.2	1.60
9	0.241	0.031	91.5	1.60
10	0.263	0.020	92.3	1.70
11	0.291	0.010	93.5	1.55
12	0.325	-0.001	95.0	1.90
13	0.387	0.022	97.7	2.35
14	0.535	0.052	103.7	2.50
15	0.682	0.056	108.8	2.30
16	0.869	0.034	114.5	1.10

TABLA 2.53 COMPOSICIONES DEL VAPOR DEL BUTANOL-AGUA UTILIZANDO NUMERO DE COORDINACION DE 6, 8 y 9.

A) Z = 6

<u>DATO</u>	<u>Ycal</u>	<u>ΔY</u>	<u>Tcal</u>	<u>ΔT</u>
1	0.013	0.014	99.7	-0.35
2	0.073	0.081	98.1	-2.30
3	0.098	0.076	97.4	-3.00
4	0.139	0.083	96.3	-3.20
5	0.195	0.067	94.8	-2.05
6	0.203	0.06	94.7	-1.95
7	0.236	0.028	95.0	-2.30
8	0.211	0.044	94.6	-1.80
9	0.267	0.005	95.7	-2.50
10	0.305	-0.022	96.9	-2.90
11	0.345	-0.044	98.2	-3.15
12	0.389	-0.065	99.8	-2.90
13	0.462	-0.053	102.3	-2.25
14	0.617	-0.031	107.4	-1.20
15	0.752	-0.014	111.5	-0.4
16	0.903	0.000	115.6	0.0

CONTINUACION TABLA 2.53

B) $z = 8$

<u>DATO</u>	<u>Ycal</u>	<u>ΔY</u>	<u>Tcal</u>	<u>ΔT</u>
1	0.023	0.004	99.4	-0.05
2	0.118	0.036	96.7	-0.90
3	0.153	0.021	95.7	-1.30
4	0.207	0.015	94.0	-0.90
5	0.257	0.005	92.5	0.25
6	0.235	0.028	92.9	-0.15
7	0.226	0.038	93.0	-0.30
8	0.233	0.022	93.1	-0.30
9	0.254	0.018	93.6	-0.50
10	0.284	-0.001	94.6	-0.60
11	0.318	-0.017	95.9	-0.85
12	0.356	-0.032	97.4	-0.5
13	0.424	-0.015	100.1	-0.05
14	0.576	0.01	105.6	0.5
15	0.718	0.02	110.2	0.8
16	0.887	0.016	115.1	0.5

CONTINUACION TABLA 2.53

c) $Z = 9$

<u>DATO</u>	<u>Ycal</u>	<u>ΔY</u>	<u>Tcal</u>	<u>ΔT</u>
1	0.029	-0.002	99.2	0.15
2	0.148	0.005	95.8	0.00
3	0.189	-0.015	94.5	-0.10
4	0.219	-0.027	92.5	0.60
5	0.292	-0.03	91.1	1.65
6	0.258	0.005	92.0	0.75
7	0.233	0.031	92.1	0.60
8	0.232	0.023	92.2	0.6
9	0.247	0.025	92.6	0.5
10	0.273	0.01	93.5	0.5
11	0.304	-0.003	94.7	0.35
12	0.340	-0.016	96.2	0.70
13	0.405	0.004	98.9	1.15
14	0.556	0.03	104.7	1.5
15	0.700	0.038	109.5	1.6
16	0.878	0.025	114.8	0.8

TABLA 2.54 DESVIACIONES MEDIAS DE COMPOSICION Y TEMPERATURA PARA DISTINTOS VALORES DE Z.

	DESVIACION MEDIA			
	Z = 10	Z = 9	Z = 8	Z = 6
COMPOSICION	0.033	0.02	0.02	0.04
TEMPERATURA	1.17	0.72	0.53	2.02

Analizando las desviaciones medias de la tabla 2.54 se puede observar que aunque los valores del número de coordinación 9 y 8 dan la misma desviación en la composición la desviación en la temperatura es menor para Z = 8. Por ésta razón el valor óptimo es de 8. En la gráfica 2.8 se presentan las curvas de equilibrio correspondientes.

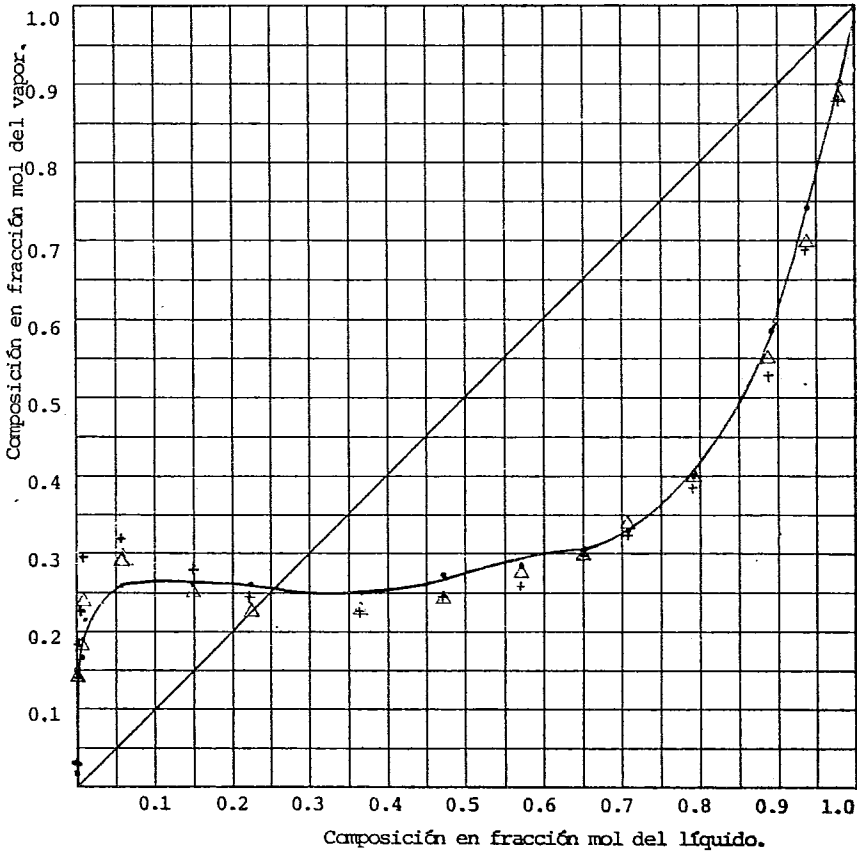
El Azeótropo experimental esta reportado a 0.2476 y a una temperatura de 92.7 °C Los Azeótropos calculados para los distintos números de coordinación, se dan a continuación:

<u>Z</u>	<u>Tcal</u>	<u>Ycal</u>
10	91.4	0.240
9	92.1	0.234
8	93.0	0.226
6	94.6	0.207

En éste sistema el Azeótropo mejor calculado es el de un número de coordinación de 10 en lo que se refiere a composición, en lo que se refiere a temperatura el mejor es el de Z = 8 sin embargo es importante considerar que la diferencia entre los valores correspondientes a 10 y 8 no son demasiado significativos.

GRAFICA 2.8 COMPOSICION DEL VAPOR CONTRA LA COMPOSICION DEL LIQUIDO DEL SISTEMA BUTANOL-AGUA.

. Valor experimental
+ Valor calculado (Z = 10)
Δ Valor calculado (Z = 9)



2.3.2.6 SISTEMA ISOBUTANOL-AGUA.

Este sistema fue estudiado por Stock Hardt y Hull (IEC 23(12),1428-40(1931)). Los datos de equilibrio que ellos reportan se dan en la tabla 2.55 y en la tabla 2.56 se reportan las constantes de la ecuación de Antoine para calcular las presiones de vapor del Isobutanol, en la tabla 2.57 se muestran los valores calculados con los números de coordinación de 10, 6 y 4, y se marcan con un asterisco los valores calculados que se comparan con los datos experimentales. En la tabla 2.58 se enlistan las desviaciones tanto en composición como en temperatura de los valores calculados con respecto a los experimentales.

TABLA 2.56 CONSTANTES DE ANTOINE PARA ISOBUTANOL.

	A	B	C
ANTOINE	8.2454	2153.5798	252.98

TABLA 2.55 DATOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR PARA EL SISTEMA ISOBUTANOL-AGUA
A 760 mm Hg. (FRACCION PESO Y FRACCION MOL.)

<u>PESO</u>	<u>MOL</u>		<u>PESO</u>	<u>MOL</u>
<u>X_{exp}</u>	<u>X_{exp}</u>	<u>T °C</u>	<u>Y_{exp}</u>	<u>Y_{exp}</u>
0.6	0.2	98.9	15.2	4.3
1.0	0.3	98.1	23.6	6.9
1.4	0.4	97.1	31.6	10.1
1.5	0.4	96.8	33.9	11.2
2.1	0.5	95.9	41.6	14.7
2.5	0.7	95.1	44.8	16.3
3.7	0.9	93.4	53.4	21.8
4.8	1.2	91.9	60.2	27.0
5.8	1.4	91.5	62.1	28.6
7.8	2.0	89.9	66.1	32.2
8.5	2.2	90.1	66.7	32.7
9.7	2.5	89.5	66.8	32.8
11.8	3.2	89.5	66.6	32.6
12.0	3.3	89.6	67.1	33.1
14.7	4.1	89.5	67.0	33.0
16.5	4.6	89.5	67.2	33.2
67.1	33.1	89.2	67.4	33.4
67.0	33.0	89.2	67.2	33.2
67.0	33.0	89.2	67.1	33.1
67.0	33.0	89.2	67.0	33.0
70.1	36.2	89.4	66.9	32.9
70.3	36.4	89.4	66.8	32.8
70.4	36.5	89.4	67.1	33.1
72.6	39.2	89.4	67.5	33.5
72.8	39.5	89.4	67.3	33.3
73.1	39.8	89.5	67.3	33.3
73.4	40.1	89.5	67.3	33.3
75.1	42.4	89.5	67.9	33.9
75.4	42.8	89.5	67.9	33.9
75.7	43.1	89.5	67.9	33.9
76.1	43.6	89.5	68.0	34.0
85.1	58.1	90.1	71.1	37.5
85.4	58.7	90.2	70.4	36.5
85.8	59.5	90.2	70.6	36.7
86.2	60.3	90.3	71.0	37.4
95.2	82.8	96.0	83.6	55.4
95.6	84.1	96.6	84.1	56.3
95.9	85.0	97.1	85.0	58.0
96.3	86.5	97.7	86.0	59.9

TABLA 2.57 DATOS CALCULADOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR PARA EL SISTEMA ISOBUTANOL-AGUA UTILIZANDO NUMEROS DE COORDINACION 4, 6 y 10

Z = 10				Z = 6				Z = 4			
TEMP DEGC	PRES MMHG	LIQ. X	VAP. Y	TEMP DEGC	PRES MMHG	LIQ. X	VAP. Y	TEMP DEGC	PRES MMHG	LIQ. X	VAP. Y
34.6	760.0	0.00200	0.17944	98.1	760.0	0.00200	0.05957	98.9	760.0	0.00200	0.04106
37.3	760.0	0.00400	0.23854	96.5	760.0	0.00400	0.12114	98.0	760.0	0.00400	0.07461
40.0	760.0	0.00510	0.33133	95.8	760.0	0.00510	0.14495	97.5	760.0	0.00510	0.09049
42.7	760.0	0.00760	0.33720	94.7	760.0	0.00760	0.17951	96.8	760.0	0.00760	0.11441
45.2	760.0	0.00900	0.42912	93.8	760.0	0.00900	0.20832	96.2	760.0	0.00900	0.13563
47.5	760.0	0.01150	0.46716	92.8	760.0	0.01160	0.23883	95.5	760.0	0.01160	0.15838
49.3	760.0	0.01270	0.47183	92.7	760.0	0.01200	0.24279	95.4	760.0	0.01200	0.16147
49.4	760.0	0.01400	0.49154	92.1	760.0	0.01400	0.26044	95.0	760.0	0.01400	0.17558
50.4	760.0	0.02000	0.52654	90.8	760.0	0.02000	0.29742	94.0	760.0	0.02000	0.20717
51.3	760.0	0.02200	0.53421	90.1	760.0	0.02200	0.30152	91.9	760.0	0.02200	0.27948
52.0	760.0	0.02500	0.53993	90.1	760.0	0.02500	0.31632	91.5	760.0	0.02500	0.22505
54.4	760.0	0.03200	0.56444	89.5	760.0	0.03200	0.33224	92.9	760.0	0.03200	0.24203
56.6	760.0	0.03300	0.54661	89.5	760.0	0.03300	0.33332	92.9	760.0	0.03300	0.24391
57.6	760.0	0.03600	0.54637	89.3	760.0	0.03600	0.33773	92.7	760.0	0.03600	0.24888
59.7	760.0	0.04000	0.54654	89.2	760.0	0.04000	0.34150	92.6	760.0	0.04000	0.25527
59.7	760.0	0.04100	0.54399	89.2	760.0	0.04100	0.34229	92.5	760.0	0.04100	0.25543
60.0	760.0	0.04600	0.53961	89.1	760.0	0.04500	0.34485	92.4	760.0	0.04600	0.26031
60.4	760.0	0.06000	0.52244	89.1	760.0	0.06000	0.34596	92.2	760.0	0.06000	0.26938
61.0	760.0	0.06400	0.51677	89.1	760.0	0.06400	0.34528	92.1	760.0	0.06400	0.26970
62.0	760.0	0.08000	0.49319	89.2	760.0	0.08000	0.34904	92.0	760.0	0.08000	0.27268
63.2	760.0	0.10000	0.46625	89.5	760.0	0.10000	0.33259	92.0	760.0	0.10000	0.27331
64.1	760.0	0.12000	0.43775	89.7	760.0	0.12000	0.32482	92.0	760.0	0.12000	0.27404
64.5	760.0	0.13000	0.42331	89.8	760.0	0.13200	0.32057	92.0	760.0	0.13200	0.27414
64.8	760.0	0.14000	0.41430	89.8	760.0	0.14000	0.31795	92.0	760.0	0.14000	0.27426
65.4	760.0	0.16000	0.39585	89.9	760.0	0.16000	0.31220	92.0	760.0	0.16000	0.27482
65.8	760.0	0.18000	0.37622	90.0	760.0	0.18000	0.30759	92.0	760.0	0.18000	0.27587
66.1	760.0	0.20000	0.36110	90.1	760.0	0.20000	0.30405	92.0	760.0	0.20000	0.27742
66.2	760.0	0.22000	0.34321	90.1	760.0	0.22000	0.30152	91.9	760.0	0.22000	0.27948
66.3	760.0	0.22400	0.34587	90.1	760.0	0.22400	0.30111	91.9	760.0	0.22400	0.27996
66.4	760.0	0.24000	0.33127	90.1	760.0	0.24000	0.29985	91.9	760.0	0.24000	0.28202
66.5	760.0	0.26000	0.32304	90.1	760.0	0.26000	0.29899	91.9	760.0	0.26000	0.28503
66.5	760.0	0.28000	0.32074	90.1	760.0	0.28000	0.29887	91.9	760.0	0.28000	0.28845
66.6	760.0	0.30000	0.31396	90.1	760.0	0.30000	0.29942	91.9	760.0	0.30000	0.29230
66.6	760.0	0.32000	0.30877	90.1	760.0	0.32000	0.30057	91.9	760.0	0.32000	0.29653
66.6	760.0	0.33000	0.30659	90.1	760.0	0.33000	0.30137	91.9	760.0	0.33000	0.29980
66.6	760.0	0.33059	0.30646	90.1	760.0	0.33059	0.30143	91.9	760.0	0.33059	0.29894
66.6	760.0	0.33100	0.30638	90.1	760.0	0.33100	0.30146	91.9	760.0	0.33100	0.29903
66.5	760.0	0.34000	0.30465	90.1	760.0	0.34000	0.30230	91.9	760.0	0.34000	0.30115
66.5	760.0	0.36000	0.30149	90.1	760.0	0.36000	0.30456	92.0	760.0	0.36000	0.30613
66.5	760.0	0.36200	0.30121	90.1	760.0	0.36200	0.30482	92.0	760.0	0.36200	0.30664
66.5	760.0	0.36400	0.30096	90.1	760.0	0.36400	0.30568	92.0	760.0	0.36400	0.30716

Z = 10

Z = 6

Z = 4

T	P	X	Y	T	P	X	Y	T	P	X	Y
86.5	760.0	0.39200	0.29320	90.2	760.0	0.39200	0.30922	92.0	760.0	0.39200	0.31482 *
86.5	760.0	0.39500	0.29799	90.2	760.0	0.39500	0.31072	92.0	760.0	0.39500	0.31563 *
86.5	760.0	0.39800	0.29790	90.2	760.0	0.39800	0.31023	92.0	760.0	0.39800	0.31656 *
86.5	760.0	0.40100	0.29769	90.2	760.0	0.40000	0.31057	92.1	760.0	0.40000	0.31713
86.5	760.0	0.40100	0.29769	90.2	760.0	0.40100	0.31774	92.1	760.0	0.40100	0.31743 *
86.5	760.0	0.42000	0.29693	90.2	760.0	0.42000	0.31+29	92.1	760.0	0.42000	0.32317
86.5	760.0	0.42400	0.29687	90.2	760.0	0.42400	0.31508	92.1	760.0	0.42400	0.32441 *
86.5	760.0	0.42900	0.29683	90.2	760.0	0.42800	0.31589	92.1	760.0	0.42800	0.32568 *
86.5	760.0	0.43100	0.29682	90.3	760.0	0.43100	0.31653	92.2	760.0	0.43100	0.32664 *
86.5	760.0	0.43600	0.29683	90.3	760.0	0.43600	0.31759	92.2	760.0	0.43600	0.32824 *
86.5	760.0	0.44000	0.29689	90.3	760.0	0.44000	0.31846	92.2	760.0	0.44000	0.32956
86.5	760.0	0.44100	0.29689	90.3	760.0	0.44100	0.31863	92.2	760.0	0.44100	0.32990
86.5	760.0	0.46000	0.29749	90.4	760.0	0.46000	0.32310	92.3	760.0	0.46000	0.33631
86.5	760.0	0.48000	0.29873	90.4	760.0	0.48000	0.32813	92.4	760.0	0.48000	0.34343
86.6	760.0	0.50000	0.30060	90.5	760.0	0.50000	0.33374	92.5	760.0	0.50000	0.35094
86.6	760.0	0.52000	0.30303	90.7	760.0	0.52000	0.33977	92.6	760.0	0.52000	0.35847
86.6	760.0	0.52500	0.30330	90.7	760.0	0.52500	0.34135	92.7	760.0	0.52500	0.36091
86.7	760.0	0.54000	0.30618	90.8	760.0	0.54000	0.34630	92.8	760.0	0.54000	0.36722
86.8	760.0	0.56000	0.30992	90.9	760.0	0.56000	0.35336	93.0	760.0	0.56000	0.37603
86.9	760.0	0.58000	0.31429	91.1	760.0	0.58000	0.36026	93.2	760.0	0.58000	0.38534
86.9	760.0	0.58100	0.31452	91.1	760.0	0.58100	0.36137	93.2	760.0	0.58100	0.38581 *
87.0	760.0	0.58700	0.31597	91.2	760.0	0.58700	0.36376	93.2	760.0	0.58700	0.38872 *
87.1	760.0	0.59500	0.31801	91.3	760.0	0.59500	0.36707	93.3	760.0	0.59500	0.39266 *
87.1	760.0	0.60000	0.31935	91.3	760.0	0.60000	0.36918	93.4	760.0	0.60000	0.39517
87.1	760.0	0.60000	0.32015	91.4	760.0	0.60000	0.37045	93.4	760.0	0.60000	0.39670 *
87.3	760.0	0.62000	0.32510	91.5	760.0	0.62000	0.37832	93.6	760.0	0.62000	0.40560
87.4	760.0	0.62900	0.32794	91.7	760.0	0.62900	0.38222	93.7	760.0	0.62900	0.41050
87.5	760.0	0.64000	0.33164	91.8	760.0	0.64000	0.38756	93.9	760.0	0.64000	0.41658
87.7	760.0	0.66000	0.33901	92.1	760.0	0.66000	0.39788	94.1	760.0	0.66000	0.42847
88.0	760.0	0.68000	0.34730	92.4	760.0	0.68000	0.40907	94.4	760.0	0.68000	0.44107
88.4	760.0	0.70000	0.35663	92.7	760.0	0.70000	0.42122	94.8	760.0	0.70000	0.45456
88.5	760.0	0.70800	0.36063	92.9	760.0	0.70800	0.42638	94.9	760.0	0.70800	0.45824
88.8	760.0	0.72000	0.36714	93.1	760.0	0.72000	0.43447	95.1	760.0	0.72000	0.46690
89.2	760.0	0.74000	0.37897	93.5	760.0	0.74000	0.44898	95.5	760.0	0.74000	0.48477
89.7	760.0	0.76000	0.39236	94.0	760.0	0.76000	0.46493	96.0	760.0	0.76000	0.50180
90.3	760.0	0.78000	0.40757	94.5	760.0	0.78000	0.48258	96.5	760.0	0.78000	0.52040
90.9	760.0	0.80000	0.42498	95.1	760.0	0.80000	0.50222	97.0	760.0	0.80000	0.54082
91.4	760.0	0.81200	0.43665	95.5	760.0	0.81200	0.51511	97.4	760.0	0.81200	0.55408
91.7	760.0	0.82000	0.44502	95.8	760.0	0.82000	0.52421	97.6	760.0	0.82000	0.56339
92.0	760.0	0.82800	0.45391	96.0	760.0	0.82800	0.53379	97.9	760.0	0.82800	0.57310 *
92.5	760.0	0.84000	0.46831	96.5	760.0	0.84000	0.54907	98.3	760.0	0.84000	0.58854
92.6	760.0	0.84100	0.46957	96.5	760.0	0.84100	0.55042	98.3	760.0	0.84100	0.58987 *

Z = 10

Z = 6

Z = 4

Z = 10				Z = 6				Z = 4			
T	P	X	Y	T	P	X	Y	T	P	X	Y
93.8	760.0	0.86500	0.57225	97.6	760.0	0.86500	0.58514	99.2	760.0	0.86500	0.62442 *
94.7	760.0	0.89000	0.52417	98.3	760.0	0.88000	0.61004	99.8	760.0	0.89000	0.64881
95.0	760.0	0.90000	0.55720	99.3	760.0	0.90000	0.64810	100.8	760.0	0.90000	0.68552
96.1	760.0	0.90050	0.55343	99.4	760.0	0.90050	0.64913	100.8	760.0	0.90050	0.68651
97.4	760.0	0.92000	0.61557	100.6	760.0	0.92000	0.69301	101.8	760.0	0.92000	0.72809
99.5	760.0	0.94000	0.67501	102.0	760.0	0.94000	0.74674	113.1	760.0	0.94000	0.77810
101.1	760.0	0.96000	0.75341	103.7	760.0	0.96000	0.81278	114.5	760.0	0.96000	0.83779
104.6	760.0	0.98000	0.85718	105.7	760.0	0.98000	0.87493	116.1	760.0	0.98000	0.91024
105.2	760.0	0.98370	0.83007	106.1	760.0	0.98370	0.91259	116.5	760.0	0.98370	0.92537

TABLA 2.58 DESVIACION DEL SISTEMA ISOBUTANOL- AGUA A 760 mm Hg UTILIZANDO NUMEROS DE COORDINACION DE 10, 6 y 4.

DATO	Z = 10		Z = 6		Z = 4	
	ΔY	ΔT	ΔY	ΔT	ΔY	ΔT
1	-0.136	4.3	-0.026	0.8	0.002	0.0
2	-0.188	6.3	-0.020	0.6	0.026	-0.9
3	-0.177	6.0	-0.009	0.3	0.037	-1.2
4	-0.185	6.7	-0.002	0.1	0.056	-1.6
5	-0.224	8.1	-0.017	0.4	0.049	-1.7
6	-0.211	8.2	0.009	-0.4	0.082	-2.8
7	-0.202	8.6	0.027	-0.8	0.108	-3.5
8	-0.206	9.1	0.026	-0.6	0.110	-3.5
9	-0.205	9.3	0.025	-0.9	0.115	-4.1
10	-0.211	3.8	0.020	0.0	0.042	-1.8
11	-0.212	9.5	0.012	-0.6	0.103	-4.0
12	-0.220	9.9	-0.006	0.0	0.084	-3.4
13	-0.216	10.0	-0.003	0.1	0.087	-3.3
14	-0.214	9.8	-0.012	0.3	0.075	-3.0
15	-0.208	9.5	-0.013	0.4	0.072	-2.9
16	0.024	2.6	0.030	-0.9	0.032	-2.7
17	0.028	2.6	0.032	-0.9	0.035	-2.7
18	0.028	2.9	0.024	-0.7	0.022	-2.6
19	0.027	2.9	0.023	-0.7	0.021	-2.6
20	0.037	2.8	0.025	-0.8	0.02	-2.6
21	0.035	2.9	0.023	-0.8	0.017	-2.6
22	0.035	3.0	0.023	-0.7	0.016	-2.5
23	0.035	3.0	0.023	-0.7	0.016	-2.5
24	0.042	3.0	0.024	-0.7	0.015	-2.5
25	0.042	3.0	0.023	-0.7	0.013	-2.5
26	0.042	3.0	0.022	-0.8	0.012	-2.7
27	0.043	3.0	0.022	-0.8	0.012	-2.7
28	0.06	3.2	0.014	-1.0	-0.011	-3.1
29	0.049	3.2	0.001	-1.0	-0.024	-3.0

CONTINUACION TABLA 2.58

DATO	Z = 10		Z = 6		Z = 4	
	ΔY	ΔT	ΔY	ΔT	ΔY	ΔY
30	0.049	3.1	0.000	-1.1	-0.026	-3.2
31	0.054	3.2	0.003	-1.1	-0.023	-3.1
32	0.100	4.0	0.020	0.0	-0.019	-1.9
33	0.093	4.0	0.013	0.1	-0.027	-1.7
34	0.096	3.8	0.014	0.1	-0.025	-1.5

El Azeótropo Isobutanol Agua esta reportado a 0.3306 y una temperatura de 89.8. Calculado para los distintos valores de Z, se tienen los valores de la Tabla 2.59.

TABLA 2.59 VALORES CALCULADOS DEL AZEOTROPO ISOBUTANOL-AGUA.

Z	Ycal	Tcal °C
10	0.31	86.6
6	0.30	90.1
4	0.29	91.9
EXP	0.3306	89.8

Analizando exclusivamente el Azeotropo las diferencias en composición no son muy significativas pero con la temperatura el que mejor se acerca es el valor de Z = 6. se comparan las desviaciones medias (Tabla 2.60) para cada uno de los casos dados en la tabla 2.58 se puede confirmar que es considerablemente mejor Z = 6, siendo este valor el número de coordinación óptimo para este sistema.

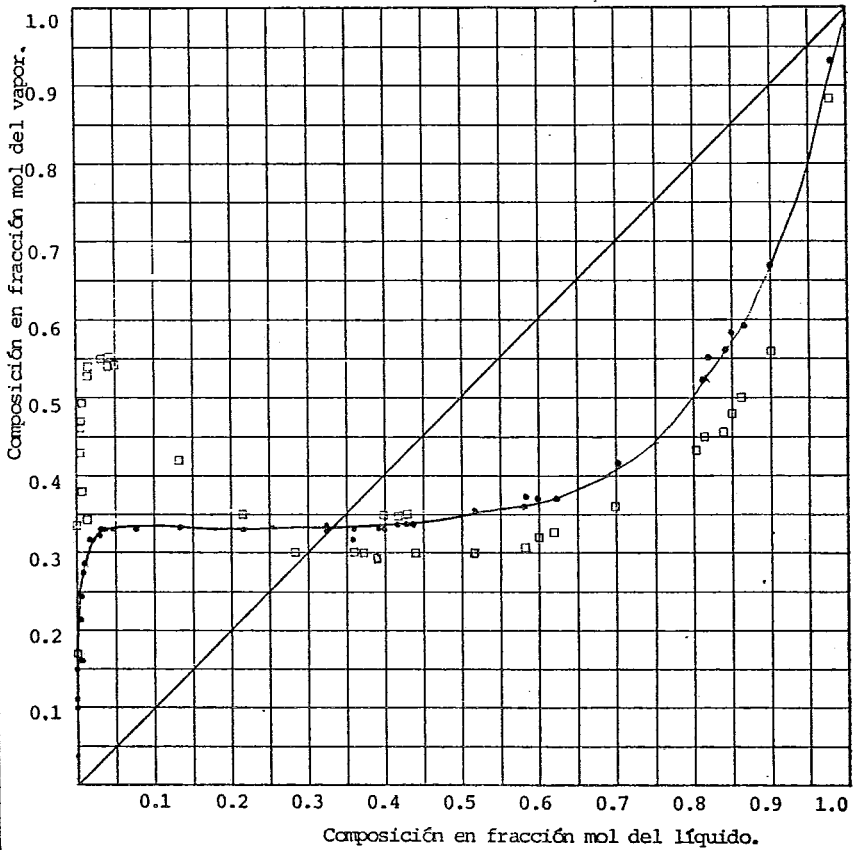
TABLA 2.60 DESVIACIONES MEDIAS PARA DISTINTOS NUMEROS DE COORDINACION. SISTEMA ISOBUTANOL-AGUA.

	DESVIACION	MEDIA
	<u>TEMPERATURA</u>	<u>COMPOSICION</u>
10	5.24	0.116
6	0.59	0.017
4	2.54	0.042

En la gráfica 2.9 se representan los valores calculados y los experimentales, pudiendo comprobar de una manera visual lo antes descrito.

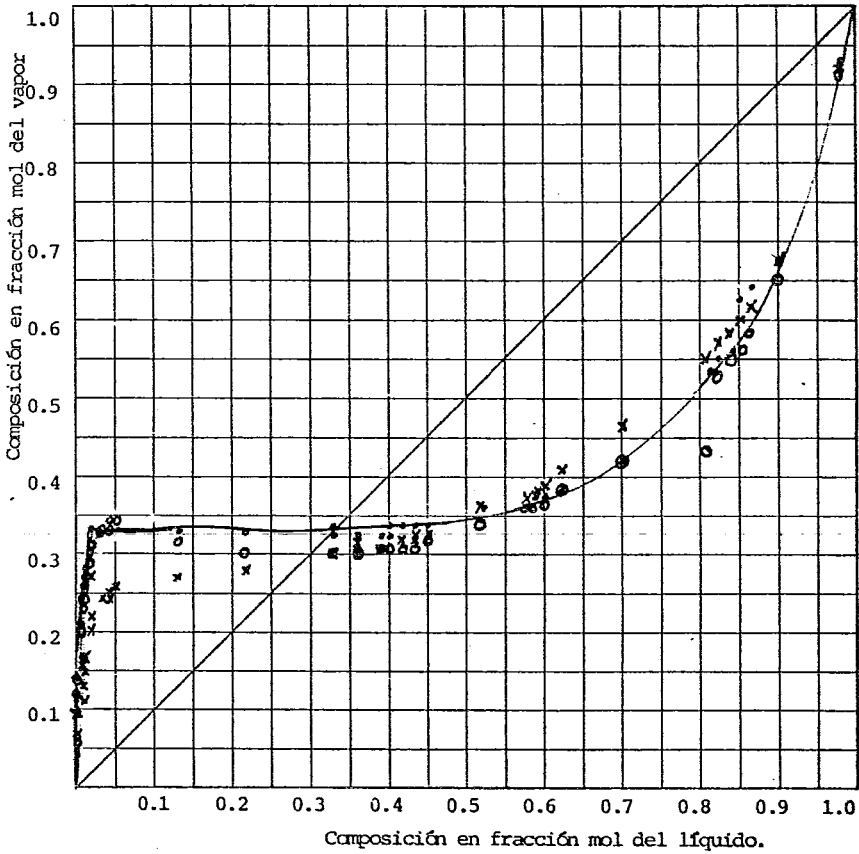
GRAFICA 2.9a COMPOSICION DEL VAPOR CONTRA LA COMPOSICION DEL LIQUIDO DEL SISTEMA ISOBUTANOL-AGUA.

• Valor experimental
□ Valor calculado (Z = 10)



GRAFICA 2.9b COMPOSICION DEL VAPOR CONTRA LA COMPOSICION DEL LIQUIDO DEL SISTEMA ISOBUTANOL-AGUA.

- Valor experimental
- o Valor calculado (Z = 6)
- x Valor calculado (Z = 4)



2.3.2.7 SISTEMA ACETONA-AGUA.

Este sistema aunque no pertenece a la familia homóloga de los Alcoholes, es un sistema que presenta fuertes desviaciones de la idealidad. Para el estudio de éste sistema se escogió la referencia de Eduljee y Kumarkrishnao (Ind. Eng. Chem. Data Ser. 3(1), 44-50 (1958)). Los datos utilizados se reportan en la tabla 2.62 y en la tabla 2.63 se dan las constantes de Antoine y de la ecuación General para el cálculo de las presiones de vapor. Los valores calculados para números de coordinación de 6, 8, 10 y 12 se muestran en la tabla 2.64 y 2.65 respectivamente además están en la tabla 2.66. Los valores que tienen el asterisco son aquellos con los que se comparan, es decir son los valores calculados que tienen su análogo experimental.

TABLA 2.63 CONSTANTES DE ANTOINE Y DE LA ECUACION GENERAL PARA ACETONA.

	A	B	C	D	E	F
ANTOINE	7.22644	1267.26	234.69	—	—	—
EC.GENERAL	3.2157	-3969.2217	0.0	-0.0084	0.0	2.0

TABLA 2.62 DATOS EXPERIMENTALES DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE ACETONA-AGUA
A 760 mm Hg. (FRACCION MOL).

T °C	X _{exp}	Y _{exp}
100.00	0.00	0.0000
90.66	0.01	0.2975
84.75	0.02	0.4451
80.60	0.03	0.5336
77.50	0.04	0.5922
75.13	0.05	0.6340
70.87	0.075	0.7000
68.19	0.10	0.7384
66.32	0.125	0.7636
65.02	0.15	0.7813
63.39	0.20	0.8047
62.24	0.25	0.8194
61.45	0.30	0.8295
60.78	0.35	0.8369
60.39	0.40	0.8426
60.08	0.45	0.8470
59.91	0.50	0.8518
59.80	0.55	0.8571
59.55	0.60	0.8634
59.25	0.65	0.8706
58.79	0.70	0.8791
58.44	0.75	0.8893
58.07	0.80	0.9017
57.50	0.85	0.9172
57.07	0.90	0.9371
56.50	0.95	0.9634
54.14	1.00	1.0000

TABLA 2.64 DATOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR PARA EL SISTEMA ACETONA-AGUA A 760 mm Hg.

Z = 6				Z = 8			
TEMP DEGC	PRES MMHG	LIQ. X	VAP. Y	TEMP DEGC	PRES MMHG	LIQ. X	VAP. Y
* 93.4	760.0	0.01000	0.22020	90.8	760.0	0.01000	0.29346
* 88.9	760.0	0.02000	0.34835	85.7	760.0	0.02000	0.44006
* 85.6	760.0	0.03000	0.43095	81.1	760.0	0.03000	0.52384
83.9	760.0	0.03650	0.46164	79.2	760.0	0.03650	0.56059
* 83.1	760.0	0.04000	0.48714	78.3	760.0	0.04000	0.57662
* 81.2	760.0	0.05000	0.52176	76.3	760.0	0.05000	0.61234
80.1	760.0	0.05700	0.55008	75.2	760.0	0.05700	0.63101
79.7	760.0	0.06000	0.55847	74.8	760.0	0.06000	0.63784
* 77.9	760.0	0.07500	0.59274	73.2	760.0	0.07500	0.66465
77.4	760.0	0.08000	0.60197	72.7	760.0	0.08000	0.67157
* 75.8	760.0	0.10000	0.63180	71.3	760.0	0.10000	0.69282
74.5	760.0	0.12000	0.65407	70.3	760.0	0.12000	0.70765
74.4	760.0	0.12150	0.65555	70.2	760.0	0.12150	0.70860
* 74.2	760.0	0.12500	0.65886	70.1	760.0	0.12500	0.71073
73.5	760.0	0.14000	0.67184	69.5	760.0	0.14000	0.71889
* 73.0	760.0	0.15000	0.67958	69.2	760.0	0.15000	0.72365
72.6	760.0	0.16000	0.68674	58.9	760.0	0.16000	0.72800
72.3	760.0	0.16650	0.69114	58.7	760.0	0.16650	0.73065
71.8	760.0	0.18000	0.69974	58.4	760.0	0.18000	0.73582
71.4	760.0	0.18950	0.70533	68.1	760.0	0.18950	0.73921
71.3	760.0	0.19350	0.70775	68.1	760.0	0.19350	0.74061
* 71.1	760.0	0.20000	0.71132	67.9	760.0	0.20000	0.74281
70.4	760.0	0.22000	0.72219	67.5	760.0	0.22000	0.74935
69.8	760.0	0.24000	0.73223	67.0	760.0	0.24000	0.75552
69.6	760.0	0.24500	0.73465	66.9	760.0	0.24500	0.75705
* 69.5	760.0	0.25000	0.73704	66.8	760.0	0.25000	0.75855
69.2	760.0	0.26000	0.74174	66.6	760.0	0.26000	0.76154
68.6	760.0	0.28000	0.75087	66.2	760.0	0.28000	0.76746
68.5	760.0	0.28350	0.75242	66.2	760.0	0.28350	0.76849
68.2	760.0	0.29750	0.75356	65.9	760.0	0.29750	0.77259
68.1	760.0	0.29900	0.75376	65.9	760.0	0.29900	0.77273
* 68.1	760.0	0.30000	0.75965	65.9	760.0	0.30000	0.77332
67.6	760.0	0.32000	0.76914	65.5	760.0	0.32000	0.77914
67.0	760.0	0.34000	0.77630	65.1	760.0	0.34000	0.78399
* 66.8	760.0	0.35000	0.78047	64.9	760.0	0.35000	0.78791
66.5	760.0	0.36000	0.78447	64.7	760.0	0.36000	0.79034
66.1	760.0	0.38000	0.79234	64.4	760.0	0.38000	0.79663
66.0	760.0	0.38350	0.79371	64.3	760.0	0.38350	0.79772
65.6	760.0	0.40000	0.80304	64.0	760.0	0.40000	0.80257
65.1	760.0	0.42000	0.81158	63.6	760.0	0.42000	0.80885
64.6	760.0	0.44000	0.81447	63.3	760.0	0.44000	0.81433

Z = 6

Z = 8

	T	P	X	Y	T	P	X	Y
	<u>64.5</u>	<u>760.0</u>	<u>0.44600</u>	<u>0.81715</u>	63.1	760.0	0.44600	0.81609
*	65.4	760.0	0.45000	0.83349	<u>63.8</u>	<u>760.0</u>	<u>0.45000</u>	<u>0.83525</u>
	<u>64.7</u>	<u>760.0</u>	<u>0.44600</u>	<u>0.82219</u>	62.9	760.0	0.44600	0.82022
	63.8	760.0	0.48000	0.82929	<u>62.5</u>	<u>760.0</u>	<u>0.48000</u>	<u>0.82612</u>
*	<u>63.3</u>	<u>760.0</u>	<u>0.50000</u>	<u>0.83621</u>	62.2	760.0	0.50000	0.83200
	63.0	760.0	0.51450	0.84118	<u>61.9</u>	<u>760.0</u>	<u>0.51450</u>	<u>0.83626</u>
	<u>62.9</u>	<u>760.0</u>	<u>0.52000</u>	<u>0.84303</u>	61.8	760.0	0.52000	0.83787
	62.5	760.0	0.54000	0.84767	<u>61.5</u>	<u>760.0</u>	<u>0.54000</u>	<u>0.84369</u>
*	<u>62.3</u>	<u>760.0</u>	<u>0.55000</u>	<u>0.85295</u>	61.3	760.0	0.55000	0.84659
	62.1	760.0	0.55900	0.85588	<u>61.2</u>	<u>760.0</u>	<u>0.55900</u>	<u>0.84922</u>
	<u>62.1</u>	<u>760.0</u>	<u>0.56000</u>	<u>0.85620</u>	61.2	760.0	0.56000	0.84950
	61.7	760.0	0.58000	0.86259	<u>60.8</u>	<u>760.0</u>	<u>0.58000</u>	<u>0.85528</u>
*	<u>61.3</u>	<u>760.0</u>	<u>0.60000</u>	<u>0.86381</u>	60.5	760.0	0.60000	0.86099
	60.9	760.0	0.62000	0.87491	<u>60.2</u>	<u>760.0</u>	<u>0.62000</u>	<u>0.86669</u>
	<u>60.6</u>	<u>760.0</u>	<u>0.64000</u>	<u>0.88190</u>	59.9	760.0	0.64000	0.87233
	60.5	760.0	0.64600	0.88266	<u>59.8</u>	<u>760.0</u>	<u>0.64600</u>	<u>0.87493</u>
*	<u>60.4</u>	<u>760.0</u>	<u>0.65000</u>	<u>0.88385</u>	59.7	760.0	0.65000	0.87514
	60.2	760.0	0.66000	0.88676	<u>59.6</u>	<u>760.0</u>	<u>0.66000</u>	<u>0.87794</u>
	<u>60.2</u>	<u>760.0</u>	<u>0.66000</u>	<u>0.88690</u>	59.6	760.0	0.66000	0.87807
	59.9	760.0	0.68000	0.89249	<u>59.3</u>	<u>760.0</u>	<u>0.68000</u>	<u>0.88347</u>
	<u>59.8</u>	<u>760.0</u>	<u>0.68000</u>	<u>0.89260</u>	59.2	760.0	0.68000	0.88554
	59.7	760.0	0.69550	0.89686	<u>59.1</u>	<u>760.0</u>	<u>0.69550</u>	<u>0.88775</u>
*	<u>59.6</u>	<u>760.0</u>	<u>0.70000</u>	<u>0.89713</u>	59.0	760.0	0.70000	0.88899
	59.3	760.0	0.72000	0.90364	<u>58.7</u>	<u>760.0</u>	<u>0.72000</u>	<u>0.89446</u>
	<u>59.0</u>	<u>760.0</u>	<u>0.74000</u>	<u>0.90906</u>	58.5	760.0	0.74000	0.89989
*	<u>58.8</u>	<u>760.0</u>	<u>0.75000</u>	<u>0.91175</u>	<u>58.4</u>	<u>760.0</u>	<u>0.75000</u>	<u>0.90261</u>
	<u>58.7</u>	<u>760.0</u>	<u>0.76000</u>	<u>0.91441</u>	58.2	760.0	0.76000	0.90533
	58.6	760.0	0.76500	0.91574	<u>58.2</u>	<u>760.0</u>	<u>0.76500</u>	<u>0.90567</u>
	<u>58.4</u>	<u>760.0</u>	<u>0.78000</u>	<u>0.91969</u>	58.0	760.0	0.78000	0.91075
*	<u>58.1</u>	<u>760.0</u>	<u>0.80000</u>	<u>0.92497</u>	<u>57.9</u>	<u>760.0</u>	<u>0.80000</u>	<u>0.91622</u>
	<u>58.0</u>	<u>760.0</u>	<u>0.80000</u>	<u>0.92736</u>	57.7	760.0	0.80000	0.91963
	57.9	760.0	0.82000	0.93025	<u>57.5</u>	<u>760.0</u>	<u>0.82000</u>	<u>0.92175</u>
	<u>57.7</u>	<u>760.0</u>	<u>0.84000</u>	<u>0.93558</u>	57.3	760.0	0.84000	0.92741
*	<u>57.5</u>	<u>760.0</u>	<u>0.85000</u>	<u>0.93828</u>	<u>57.2</u>	<u>760.0</u>	<u>0.85000</u>	<u>0.93129</u>
	<u>57.4</u>	<u>760.0</u>	<u>0.86000</u>	<u>0.94102</u>	57.1	760.0	0.86000	0.93324
	57.3	760.0	0.87250	0.94452	<u>57.0</u>	<u>760.0</u>	<u>0.87250</u>	<u>0.93704</u>
	<u>57.2</u>	<u>760.0</u>	<u>0.88000</u>	<u>0.94667</u>	56.9	760.0	0.88000	0.93936
*	<u>57.0</u>	<u>760.0</u>	<u>0.90000</u>	<u>0.95263</u>	<u>56.8</u>	<u>760.0</u>	<u>0.90000</u>	<u>0.94595</u>
	<u>56.8</u>	<u>760.0</u>	<u>0.92000</u>	<u>0.95922</u>	56.6	760.0	0.92000	0.95319
	56.6	760.0	0.94000	0.96657	<u>56.4</u>	<u>760.0</u>	<u>0.94000</u>	<u>0.96145</u>
*	<u>56.5</u>	<u>760.0</u>	<u>0.95000</u>	<u>0.97063</u>	56.4	760.0	0.95000	0.96613
	56.5	760.0	0.95350	0.97219	<u>56.3</u>	<u>760.0</u>	<u>0.95350</u>	<u>0.96786</u>
	<u>56.4</u>	<u>760.0</u>	<u>0.96000</u>	<u>0.97519</u>	56.3	760.0	0.96000	0.97126
	56.3	760.0	0.98000	0.98588	<u>56.2</u>	<u>760.0</u>	<u>0.98000</u>	<u>0.98357</u>

TABLA 2.65 DATOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR PARA EL SISTEMA ACETONA-AGUA A 760 mm Hg

Z = 10				Z = 12			
TEMP DEGC	PRES MMHG	LIQ. X	VAP. Y	TEMP DEGC	PRES MMHG	LIQ. X	VAP. Y
* 87.3	760.0	0.01000	0.33169	82.8	760.0	0.01000	0.48165
* 80.1	760.0	0.02000	0.53848	74.3	760.0	0.02000	0.63701
* 75.7	760.0	0.03000	0.61775	69.5	760.0	0.03000	0.73596
73.7	760.0	0.03650	0.65001	67.5	760.0	0.03650	0.73199
* 72.8	760.0	0.04000	0.65356	66.6	760.0	0.04000	0.74250
* 70.8	760.0	0.05000	0.69248	64.7	760.0	0.05000	0.76392
69.8	760.0	0.05700	0.70630	63.8	760.0	0.05700	0.77390
69.4	760.0	0.06000	0.71199	63.5	760.0	0.06000	0.77731
* 67.9	760.0	0.07500	0.73033	62.4	760.0	0.07500	0.78910
67.6	760.0	0.08000	0.73547	62.1	760.0	0.08000	0.79165
* 66.5	760.0	0.10000	0.74360	61.5	760.0	0.10000	0.79785
65.9	760.0	0.12000	0.75657	61.3	760.0	0.12000	0.80026
65.7	760.0	0.12150	0.75714	61.3	760.0	0.12150	0.80036
* 65.8	760.0	0.12500	0.75320	61.3	760.0	0.12500	0.80053
65.5	760.0	0.14000	0.76203	61.3	760.0	0.14000	0.80085
* 65.3	760.0	0.15000	0.76418	61.3	760.0	0.15000	0.80076
65.1	760.0	0.16000	0.76605	61.3	760.0	0.16000	0.80055
65.1	760.0	0.16650	0.76716	61.3	760.0	0.16650	0.80035
64.9	760.0	0.18000	0.76928	61.3	760.0	0.18000	0.79988
64.8	760.0	0.18950	0.77065	61.4	760.0	0.18950	0.79954
64.7	760.0	0.19350	0.77123	61.4	760.0	0.19350	0.79939
* 64.7	760.0	0.20000	0.77211	61.4	760.0	0.20000	0.79917
64.5	760.0	0.22000	0.77433	61.5	760.0	0.22000	0.79857
64.3	760.0	0.24000	0.77755	61.5	760.0	0.24000	0.79822
64.2	760.0	0.24500	0.77824	61.5	760.0	0.24500	0.79817
* 64.2	760.0	0.25000	0.77894	61.5	760.0	0.25000	0.79815
64.1	760.0	0.26000	0.78037	61.5	760.0	0.26000	0.79817
63.9	760.0	0.28000	0.78333	61.5	760.0	0.28000	0.79846
63.8	760.0	0.28350	0.78336	61.5	760.0	0.28350	0.79855
63.7	760.0	0.29750	0.78607	61.4	760.0	0.29750	0.79900
63.7	760.0	0.29300	0.78515	61.4	760.0	0.29300	0.79903
63.6	760.0	0.29000	0.78447	61.4	760.0	0.29000	0.79909
63.4	760.0	0.32000	0.78941	61.3	760.0	0.32000	0.80008
63.2	760.0	0.34000	0.79333	61.2	760.0	0.34000	0.80145
* 63.0	760.0	0.35000	0.79517	61.2	760.0	0.35000	0.80224
62.9	760.0	0.36000	0.79706	61.1	760.0	0.36000	0.80314
62.7	760.0	0.38000	0.80098	61.0	760.0	0.38000	0.80518
62.6	760.0	0.38350	0.80167	61.0	760.0	0.38350	0.80556
* 62.4	760.0	0.40000	0.80305	60.8	760.0	0.40000	0.80752
62.1	760.0	0.42000	0.80633	60.7	760.0	0.42000	0.81014
61.9	760.0	0.44000	0.81071	60.5	760.0	0.44000	0.81307

Z = 10				Z = 12			
T	P	X	Y	T	P	X	Y
51.4	760.0	0.44600	0.81300	40.5	760.0	0.44600	0.81398
* 52.3	760.0	0.45000	0.80696	40.8	760.0	0.45000	0.81089
61.6	760.0	0.46000	0.81024	40.3	760.0	0.46000	0.81624
61.3	760.0	0.48000	0.82291	60.1	760.0	0.48000	0.81967
* 51.1	760.0	0.50000	0.82770	59.9	760.0	0.50000	0.82329
50.8	760.0	0.51450	0.83121	59.8	760.0	0.51450	0.82606
60.8	760.0	0.52000	0.83257	59.7	760.0	0.52000	0.82715
60.5	760.0	0.54000	0.83753	59.5	760.0	0.54000	0.83118
* 50.4	760.0	0.55000	0.84004	59.4	760.0	0.55000	0.83327
60.2	760.0	0.55900	0.84231	59.3	760.0	0.55900	0.83518
50.2	760.0	0.56000	0.84256	59.3	760.0	0.56000	0.83539
50.0	760.0	0.58000	0.84766	59.1	760.0	0.58000	0.83979
* 59.7	760.0	0.60000	0.85282	58.9	760.0	0.60000	0.84428
59.4	760.0	0.62000	0.85802	58.6	760.0	0.62000	0.84870
59.2	760.0	0.64000	0.86327	58.4	760.0	0.64000	0.85313
59.1	760.0	0.64600	0.86483	58.4	760.0	0.64600	0.85516
* 59.0	760.0	0.65000	0.86589	58.3	760.0	0.65000	0.85613
58.9	760.0	0.66000	0.86853	58.2	760.0	0.66000	0.85857
58.9	760.0	0.66050	0.86863	58.2	760.0	0.66050	0.85971
58.7	760.0	0.68000	0.87333	58.0	760.0	0.68000	0.86357
58.6	760.0	0.68750	0.87535	57.9	760.0	0.68750	0.86547
58.5	760.0	0.69500	0.87758	57.9	760.0	0.69500	0.86754
* 58.4	760.0	0.70000	0.87918	57.8	760.0	0.70000	0.86863
58.2	760.0	0.72000	0.88454	57.6	760.0	0.72000	0.87383
58.0	760.0	0.74000	0.88996	57.4	760.0	0.74000	0.87922
* 57.9	760.0	0.75000	0.89258	57.3	760.0	0.75000	0.88192
57.8	760.0	0.76000	0.89541	57.2	760.0	0.76000	0.88467
57.7	760.0	0.76500	0.89580	57.2	760.0	0.76500	0.88604
57.5	760.0	0.78000	0.90054	57.1	760.0	0.78000	0.89025
* 57.3	760.0	0.80000	0.90557	56.9	760.0	0.80000	0.89400
57.3	760.0	0.80900	0.90915	56.8	760.0	0.80900	0.89667
57.2	760.0	0.82000	0.91255	56.7	760.0	0.82000	0.90199
57.0	760.0	0.84000	0.91831	56.6	760.0	0.84000	0.90825
* 56.9	760.0	0.85000	0.92133	56.5	760.0	0.85000	0.91149
56.8	760.0	0.86000	0.92453	56.5	760.0	0.86000	0.91436
56.7	760.0	0.87250	0.92864	56.4	760.0	0.87250	0.91923
56.7	760.0	0.88000	0.93117	56.3	760.0	0.88000	0.92197
* 56.5	760.0	0.90000	0.93855	56.2	760.0	0.90000	0.92941
56.4	760.0	0.92000	0.94638	56.1	760.0	0.92000	0.93864
56.3	760.0	0.94000	0.95561	56.0	760.0	0.94000	0.94897
* 56.2	760.0	0.95000	0.96089	56.0	760.0	0.95000	0.95492
56.2	760.0	0.95350	0.96136	56.0	760.0	0.95350	0.95714
56.2	760.0	0.96000	0.96673	56.0	760.0	0.96000	0.96155
56.1	760.0	0.97000	0.97386	56.0	760.0	0.97000	0.97773

TABLA 2.66 DESVIACIONES DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR PARA ACETONA-AGUA A DISTINTOS NUMEROS DE COORDINACION.

DATO	Z = 6		Z = 8		Z = 10		Z = 12	
	ΔY	ΔT	ΔY	ΔT	ΔY	ΔT	ΔY	ΔT
1	0.076	-2.74	0.002	-0.14	-0.086	3.36	-0.186	7.86
2	0.096	-4.15	0.005	-0.25	-0.094	4.65	-0.192	10.45
3	0.103	-5.00	0.010	-0.50	-0.084	4.9	-0.172	11.1
4	0.105	-5.6	0.015	-0.80	-0.072	4.7	-0.151	10.9
5	0.106	-6.07	0.022	-1.17	-0.059	4.33	-0.130	10.43
6	0.107	-7.03	0.035	-2.33	-0.031	2.97	-0.089	8.47
7	0.106	-7.61	0.045	-3.11	-0.010	1.69	-0.060	6.69
8	0.105	-7.88	0.053	-3.78	0.005	0.52	-0.037	5.02
9	0.102	-7.98	0.057	-4.18	0.017	-0.28	-0.020	3.72
10	0.108	-7.71	0.076	-4.51	0.033	-1.31	0.020	1.99
11	0.082	-7.26	0.060	-4.56	0.041	-1.96	0.021	0.74
12	0.07	-6.65	0.057	-4.45	0.043	-2.15	0.031	0.05
13	0.056	-6.02	0.049	-4.12	0.042	-2.22	0.035	-0.42
14	0.043	-5.21	0.040	-3.61	0.038	-2.01	0.035	-0.41
15	0.042	-5.32	0.042	-3.72	0.040	-2.22	0.038	-0.72
16	0.016	-3.39	0.020	-2.29	0.024	-1.19	0.029	0.01
17	0.004	-2.50	0.01	-1.50	0.017	-0.6	0.024	0.4
18	-0.005	-1.75	0.002	-0.95	0.01	-0.15	0.019	0.65
19	-0.013	-1.15	-0.004	-0.45	0.005	0.25	-0.015	0.95
20	-0.019	-0.81	-0.010	-0.21	0.000	0.39	0.010	0.99
21	-0.023	-0.36	-0.014	0.04	-0.003	0.54	0.007	1.14
22	-0.023	-0.03	-0.014	0.27	-0.005	0.77	0.006	1.17
23	-0.021	0.00	-0.013	0.30	-0.004	0.60	0.006	1.00
24	-0.016	0.07	-0.009	0.27	-0.001	0.57	0.007	0.87
25	-0.008	0.00	-0.003	0.10	0.002	0.30	0.008	0.50

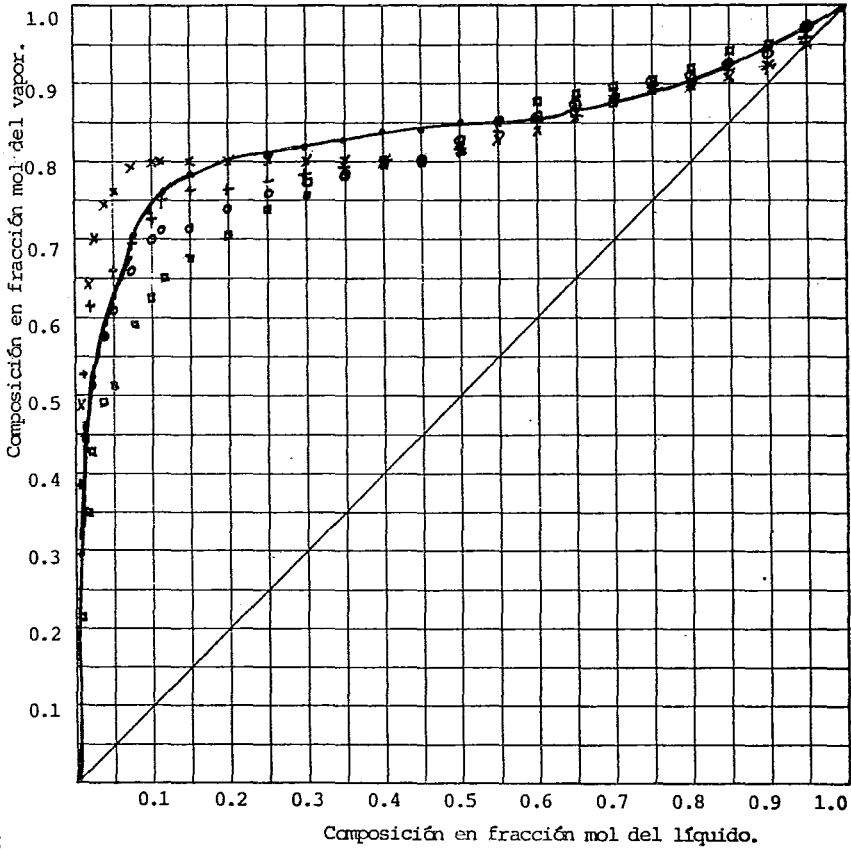
TABLA 2.67 DESVIACIONES MEDIAS EN TEMPERATURA Y COMPOSICION PARA DIFERENTES NUMEROS DE COORDINACION.

DESVIACION MEDIA		
Z	TEMPERATURA	COMPOSICION
12	3.47	0.054
10	1.79	0.031
8	1.91	0.027
6	4.09	0.058

Se puede deducir en la tabla 2.67 que en lo que se refiere a composición el número de coordinación de 8 es el óptimo y en lo que se refiere a temperatura el valor de 10 es el mas adecuado, sin embargo como se ha discutido anteriormente, la desviación en la composición tiene mayor importancia y es mas significativa. Por lo que el valor de número de coordinación óptimo es de 8. Por otro lado este sistema no tiene Azeótropo experimentalmente y los cálculos son congruentes con esto, pues en ningun caso se predice algun Azeótropo. En la gráfica 2.10 se representan los datos calculados y los experimentales, en donde se podrá apreciar las conclusiones anteriores.

GRAFICA 2.10 COMPOSICION DEL VAPOR CONTRA LA COMPOSICION DEL LIQUIDO DEL SISTEMA ACETONA-AGUA.

- Valor experimental
- + Valor calculado (Z = 10)
- Valor calculado (Z = 6)
- x Valor calculado (Z = 12)
- o Valor calculado (Z = 8)



Variación del número de coordinación óptimo con el número de átomos de carbono presentes en la molécula.

Una tendencia que se puede apreciar en casi todos los sistemas que se estudiaron -- con anterioridad, es que a medida que se incrementa el número de átomos de carbono en la molécula orgánica disminuye el correspondiente número de coordinación óptimo. Esto sucede tanto en moléculas ramificadas como en las no ramificadas y se muestra en las gráficas 2.11 y 2.12 respectivamente. Para isómeros se aprecia que si la molécula es ramificada, el número de coordinación óptimo es menor que en su correspondiente no ramificada. La única excepción que se encuentra a la tendencia antes mencionadas es en el sistema etanol-agua, el cual tiene el número de coordinación óptimo más elevado ($Z \approx 14$). Conociendo este sistema no es raro encontrar este comportamiento, ya que en un sin número de propiedades siempre presenta desviación del comportamiento esperado.

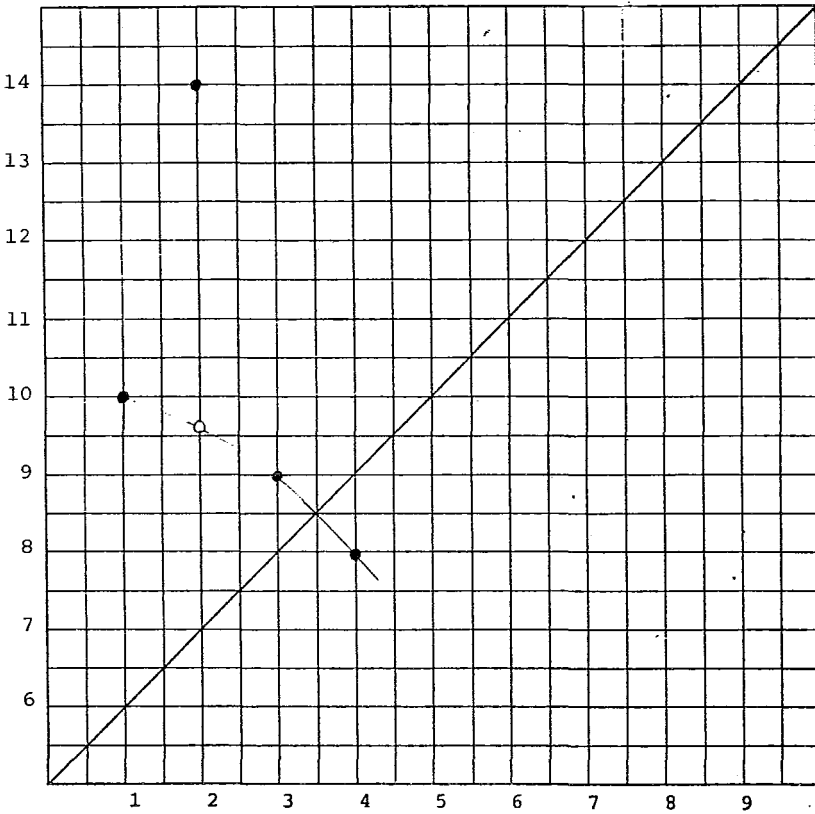
En la Tabla 2.67 se muestra un resumen de los números de coordinación óptimos para cada sistema

TABLA 2.67 NUMEROS DE COORDINACION OPTIMOS PARA DIFERENTES SISTEMA

SISTEMA	NUMERO DE COORDINACION OPTIMO
Agua - Metanol	10
Agua - Etanol	14
Agua - Propanol	9
Agua - Isopropanol	8
Agua - Butanol	8
Agua - Isobutanol	6
Agua - Acetona	8

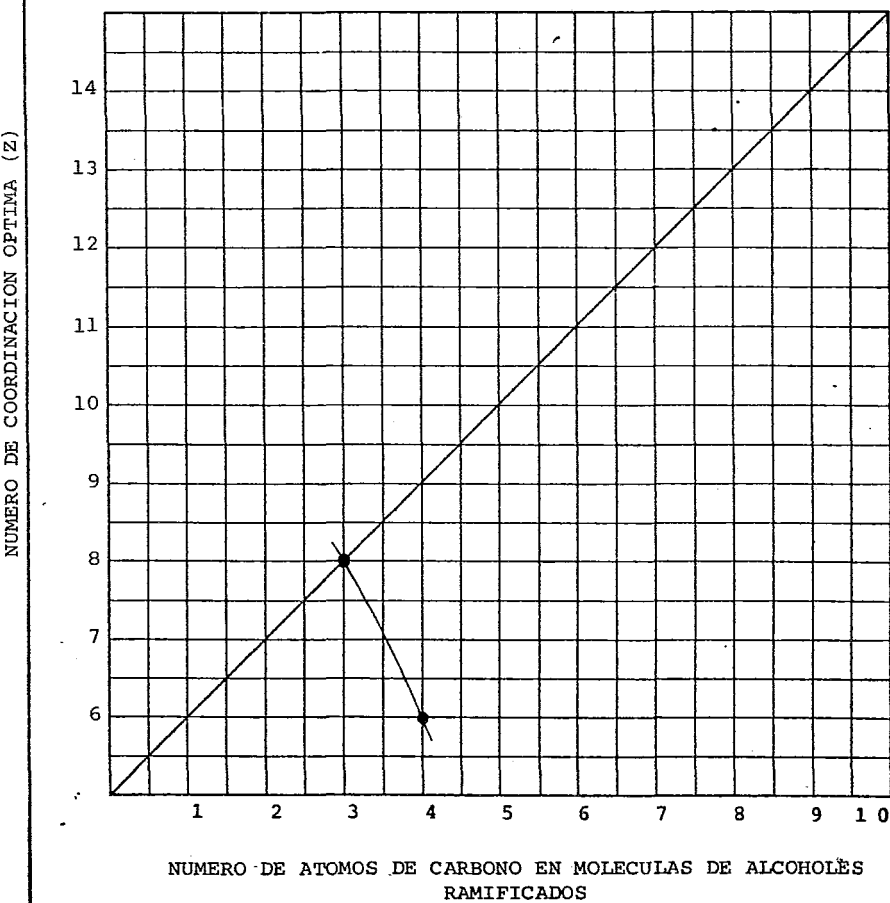
GRAFICA 2.11 NUMERO DE COORDINACION OPTIMO CONTRA
NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO EN ALCO-
HOLES NO RAMIFICADOS.

NUMERO DE COORDINACION OPTIMA (Z)



NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO EN MOLECULAS DE ALCOHOLES
NO RAMIFICADOS.

GRAFICA 2.12 NUMERO DE COORDINACION OPTIMO CONTRA
NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO EN ALCOHOL
HOLES RAMIFICADOS.



2.4 SISTEMA A DIFERENTES PRESIONES UTILIZANDO EL NUMERO DE COORDINACION OPTIMO.

El haber encontrado los números de coordinación óptimos de algunos sistemas no es tan trascendente si para cada equilibrio y para cada una de las condiciones presentes, es decir presión y temperatura, se necesitara un diferente número de coordinación. Sin embargo se ha podido apreciar que para sistemas Isobaricos, no se requiere mas que una unica Z para todos los diferentes valores de temperatura y composición. De ninguna manera se puede afirmar a "priori" que para un mismo sistema trabajado a diferente presión se tendrá el mismo número de coordinación óptimo. Esto se podría afirmar si la desviación de un equilibrio liquido-vapor a distintas presiones se minimiza para todas las condiciones con un mismo valor de Z . Por esta razón se calcularan los equilibrios liquido-vapor de los sistemas agua con Metanol, Etanol e Isopropanol a diferentes presiones, utilizando el número de coordinación óptimo para 1 atm y el correspondiente valor utilizado en el modelo original UNIFAC ($Z = 10$). Se compararan los valores calculados de la misma manera como se hizo en la sección anterior.

2.4.1 SISTEMA METANOL-AGUA.

Los valores de equilibrio a diferentes presiones de la atmosfera se tomaron de la misma referencia de Metanol-Agua dada para 1 atmosfera. En la tabla 2.6^a se presentan los datos utilizados experimentalmente a las presiones de 200, 350 y 500 mm Hg. dado que el número de coordinación óptimo para el sistema Metanol-Agua es exactamente 10, estos se trabajaron solamente con este valor obteniendo los resultados dados en la tabla 2.70, al observar estos valores se entiende porque es mas que evidente el solo calcularlos con $Z = 10$ definitivamente se tiene un ajuste realmente asombroso tanto en composición del vapor como en la temperatura. La intension de éstos cálculos es simplemente mostrar que el número de coordinación óptimo, lo sigue siendo para diferentes presiones, por lo menos para metanol-agua.

TABLA 2.69 TABLA DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE METANOL-AGUA A PRESIONES DE 500, 350 y 200 mm Hg,

500 mm Hg			350 mm Hg			200 mm Hg		
x	y	t °C	x	y	t °C	x	y	t °C
2.5	16.3	85.0	3.3	21.0	74.7	1.3	9.5	64.8
5.5	31.0	80.2	5.1	30.1	72.6	2.5	17.0	63.1
11.4	48.4	75.4	10.6	47.2	67.6	6.4	36.3	59.2
21.2	62.2	70.0	17.9	60.0	63.2	15.6	59.0	52.0
32.5	69.6	66.5	25.6	67.1	59.6	27.4	69.6	47.3
46.3	78.2	63.1	33.9	72.6	57.3	42.8	78.6	43.3
52.3	80.4	62.0	44.5	78.6	55.0	54.3	84.8	40.9
61.4	84.5	59.7	52.3	81.4	53.2	62.5	87.2	39.5
70.9	88.7	58.7	62.4	86.2	51.3	72.2	90.5	38.1
77.2	91.3	57.7	74.9	91.5	49.0	79.5	93.7	37.1
88.0	95.8	56.0	87.4	95.9	47.4	88.5	96.6	35.8

TABLA 2.70 VALORES CALCULADOS PARA EL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE METANOL-
AGUA A PRESIONES DE 500, 350 y 200 mm Hg. (Z = 10)

T°C	P	X	Y
44.2	200.0	0.01300	0.10572
62.5	200.0	0.02500	0.18353
58.1	200.0	0.06400	0.35680
42.0	200.0	0.15500	0.55752
47.3	200.0	0.27400	0.68108
43.7	200.0	0.42800	0.77704
41.5	200.0	0.54300	0.83115
40.1	200.0	0.62500	0.86531
38.4	200.0	0.72200	0.89261
37.4	200.0	0.79500	0.90952
36.0	200.0	0.88500	0.92116
74.5	350.0	0.03300	0.21535
72.4	350.0	0.05100	0.29547
67.7	350.0	0.10500	0.45336
63.6	350.0	0.17900	0.57253
60.6	350.0	0.25600	0.65125
58.2	350.0	0.33900	0.71233
55.3	350.0	0.44500	0.77294
54.1	350.0	0.52300	0.81095
52.3	350.0	0.62400	0.85530
50.2	350.0	0.74900	0.90590
45.3	350.0	0.87400	0.95366
39.5	350.0	0.92500	0.98826
80.9	500.0	0.03500	0.30192
75.9	500.0	0.11400	0.46019
70.3	500.0	0.21200	0.60000
67.1	500.0	0.32500	0.69392
63.3	500.0	0.46300	0.77404
62.6	500.0	0.52300	0.80344
60.3	500.0	0.61400	0.84467
59.2	500.0	0.70700	0.88496
58.2	500.0	0.77200	0.91065
56.5	500.0	0.88000	0.95351

2.4.2 SISTEMA ETANOL-AGUA

Para éste sistema se utilizó la referencia de Coulter y Baker (IEC 34 (12), 1501-04 (1942)), pues la referencia utilizada anteriormente no tenia valores reportados a otra presión que no fuera la atmosférica. Los valores utilizados de ésta referencia fueron de 95, 180 y 380 mm Hg. los cuales se dan en la tabla 2.71. Como se encontró anteriormente el número de coordinación óptimo para este sistema es de 14 con este valor se calcularon los equilibrios y se comparan contra los valores calculados con $Z = 10$. Estos resultados se presentan en la tabla 2.72. De estos valores se determinaron las desviaciones de cada punto para poder analizar las tendencias y estas se reportan en la tabla 2.73. De la misma manera como se determinó la desviación media en secciones anteriores se determinó para estos valores presentando estos en la tabla 2.74 es relevante insistir en que el parámetro mas significativo en lo que se refiere a desviaciones de los datos experimentales es la composición, no

no se trata de decir que la desviación en la temperatura no sea importante, si lo es pero no tan significativamente como la composición, pues recuérdese que esta está dada en fracción Mol. Las desviaciones medias que se obtienen en la temperatura con un mínimo de coordinación de 10 son menores que sus correspondientes de 14 pero las desviaciones medias de composición en el vapor tienen un comportamiento inverso lo cual es mas deseable e importante. Se puede también apreciar que a medida que desciende la presión las desviaciones son mas parecidas por lo que se puede suponer que a presiones muy bajas puede utilizarse cualquier número de coordinación, a presiones medias es mejor usar el Z óptimo. Se puede entonces recomendar siempre el uso del Z óptimo pues en la peor situación se tiene la misma desviación que con los otros valores y se garantiza que en la mayoría de los casos siempre se tenga una desviación media menor. Analizando las desviaciones de los valores calculados con los valores experimentales en cada punto se encuentra que en los dos casos ($Z = 10$ y $Z = 14$) existen regiones donde se presentan fuertes diferencias y otra donde esta disminuye considerablemente, sin embargo estas son siempre menos bruscas con la Z óptima.

TABLA 2.71 DATOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA ETANOL-AGUA A DISTINTAS PRESIONES (a) 95 mm Hg; (b) 190 mm Hg.; (c) 380 mm Hg.

<u>DATO</u>	<u>T °C</u>	<u>X₁</u>	<u>Y₁</u>
1	50.6	0.35	2.05
2	50.3	0.45	2.75
3	48.1	1.75	13.15
4	45.1	5.85	30.50
5	43.1	6.80	36.15
6	41.7	9.35	41.10
7	40.5	16.50	52.00
8	40.0	21.25	54.55
9	39.3	24.10	56.75
10	37.5	36.15	60.60
11	35.9	47.40	65.05
12	36.2	49.85	65.55
13	37.2	58.15	69.70
14	36.5	64.60	72.90
15	36.0	65.40	73.10
16	—	70.10	76.10
17	34.6	72.30	77.60
18	37.3	79.00	82.00
19	36.2	83.70	55.20
20	36.7	87.31	88.17
21	36.3	88.30	88.85
22	36.0	88.80	89.30
23	37.0	89.73	90.12
24	36.3	94.89	95.02
25	37.4	97.07	97.15
26	35.4	98.25	98.35

b)	<u>DATO</u>	<u>T °C</u>	<u>X₁</u>	<u>Y₁</u>
	1	62.0	1.60	14.6
	2	60.0	3.70	27.55
	3	57.2	6.50	36.50
	4	55.3	9.00	41.25
	5	52.2	15.80	50.15
	6	53.0	20.90	54.55
	7	52.4	23.85	56.50
	8	50.1	35.35	60.45
	9	49.8	47.05	64.45
	10	48.9	49.70	65.40
	11	50.5	58.05	69.25
	12	48.2	65.25	72.60
	13	49.8	70.00	75.50
	14	48.7	72.00	76.85
	15	50.2	78.95	81.52
	16	49.1	84.16	85.02
	17	49.0	87.35	87.90
	18	49.8	89.70	89.90
	19	49.5	94.85	94.66
	20	47.6	96.00	95.80
	21	50.3	97.19	97.00
	22	48.6	98.12	97.98

c)				
	1	78.1	1.60	19.70
	2	76.0	3.15	25.05
	3	72.4	6.00	37.65
	4	69.3	8.55	43.00
	5	67.7	14.65	50.05
	6	67.5	20.60	54.15
	7	67.1	23.60	56.00
	8	65.3	34.95	59.45

c)	<u>DATO</u>	<u>T °C</u>	<u>X₁</u>	<u>Y₁</u>
	9	64.7	46.75	64.10
	10	64.3	48.75	64.25
	11	64.4	58.00	68.90
	12	64.2	65.25	72.50
	13	63.8	70.00	74.95
	14	63.2	71.75	76.80
	15	63.8	78.90	81.11
	16	62.7	84.20	84.88
	17	62.5	87.49	87.68
	18	63.6	89.67	89.73
	19	63.5	94.83	94.40
	20	63.0	97.27	96.92

TABLA 2.72 VALORES CALCULADOS PARA EL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE ETANOL-AGUA A PRESIONES DE a) 95 mm Hg; b) 190 mm Hg.; c) 380 mm Hg UTILIZANDO $Z = 10$ y $Z = 14$

a) 95mmHg <u>Z = 10</u>				<u>Z = 14</u>			
T	P	X ₁	Y ₁	T	P	X ₁	Y ₁
50.1	95.0	0.00350	0.02583	49.7	95.0	0.00350	0.04364
50.0	95.0	0.00450	0.03288	49.5	95.0	0.00450	0.05516
48.5	95.0	0.01750	0.11312	47.0	95.0	0.01750	0.17583
45.1	95.0	0.05050	0.27800	42.4	95.0	0.05050	0.37330
44.6	95.0	0.06800	0.37467	41.7	95.0	0.06800	0.39989
43.3	95.0	0.09350	0.36357	40.2	95.0	0.09350	0.45410
40.3	95.0	0.16500	0.47135	37.3	95.0	0.16500	0.53866
39.7	95.0	0.21250	0.52001	37.0	95.0	0.21250	0.57096
39.1	95.0	0.24100	0.54406	36.6	95.0	0.24100	0.58623
37.3	95.0	0.36150	0.62420	35.4	95.0	0.36150	0.63591
36.2	95.0	0.47400	0.59433	34.6	95.0	0.47400	0.60759
36.0	95.0	0.49850	0.69664	34.4	95.0	0.49850	0.66475
35.3	95.0	0.58150	0.73762	34.0	95.0	0.58150	0.71632
34.8	95.0	0.64600	0.76962	33.7	95.0	0.64600	0.74340
34.8	95.0	0.65400	0.77359	33.7	95.0	0.65400	0.74693
34.2	95.0	0.70100	0.82591	33.3	95.0	0.70100	0.79632
34.4	95.0	0.72300	0.80926	33.4	95.0	0.72300	0.77999
34.1	95.0	0.79000	0.84635	33.3	95.0	0.79000	0.81724
33.9	95.0	0.83700	0.87462	33.2	95.0	0.83700	0.84753
33.7	95.0	0.87310	0.89806	33.2	95.0	0.87310	0.87387
33.7	95.0	0.88300	0.90483	33.2	95.0	0.88300	0.88166
33.7	95.0	0.88800	0.90831	33.2	95.0	0.88800	0.89568
33.6	95.0	0.89730	0.91490	33.2	95.0	0.89730	0.89357
33.5	95.0	0.94890	0.95434	33.3	95.0	0.94890	0.94123
33.5	95.0	0.97070	0.97291	33.3	95.0	0.97070	0.96467
33.5	95.0	0.98250	0.98348	33.4	95.0	0.98250	0.97831

b) 190mmHg Z = 10Z = 14

T	P	X ₁	Y ₁	T	P	X ₁	Y ₁
63.2	190.0	0.01600	0.10336	61.7	190.0	0.01600	0.16207
61.1	190.0	0.03700	0.20147	59.4	190.0	0.03700	0.28994
59.0	190.0	0.06500	0.29310	55.3	190.0	0.06500	0.37211
57.6	190.0	0.09000	0.35244	54.2	190.0	0.09000	0.44367
54.9	190.0	0.15800	0.45886	51.7	190.0	0.15800	0.52822
53.6	190.0	0.20900	0.51180	50.4	190.0	0.20900	0.56407
52.9	190.0	0.23850	0.53683	50.1	190.0	0.23850	0.57996
51.1	190.0	0.35350	0.61399	48.9	190.0	0.35350	0.62753
49.8	190.0	0.47050	0.67698	48.0	190.0	0.47050	0.66907
49.5	190.0	0.49700	0.69038	47.8	190.0	0.49700	0.67863
48.8	190.0	0.58050	0.73192	47.0	190.0	0.58050	0.71054
48.3	190.0	0.65250	0.76816	47.0	190.0	0.65250	0.74125
48.0	190.0	0.70000	0.79291	46.8	190.0	0.70000	0.75379
47.9	190.0	0.72000	0.80362	46.8	190.0	0.72000	0.77397
47.5	190.0	0.78950	0.84287	46.7	190.0	0.78950	0.81126
47.3	190.0	0.84160	0.87511	46.5	190.0	0.84160	0.84733
47.1	190.0	0.87350	0.89642	46.5	190.0	0.87350	0.87155
47.1	190.0	0.95700	0.91307	46.5	190.0	0.89700	0.89120
46.9	190.0	0.94850	0.95326	46.4	190.0	0.94750	0.93590
46.9	190.0	0.96000	0.96306	46.7	190.0	0.96000	0.95216
46.9	190.0	0.97190	0.97357	46.7	190.0	0.97190	0.97555
46.9	190.0	0.98120	0.98205	46.8	190.0	0.98120	0.97645

CONTINUACION TABLA 2.72

c) 380 mmHg Z = 10

Z = 14

T	P	X ₁	Y ₁	T	P	X ₁	Y ₁
79.4	380.0	0.31600	0.19176	77.3	380.0	0.31600	0.15973
77.6	380.0	0.33150	0.17626	75.1	380.0	0.33150	0.25330
75.2	380.0	0.36000	0.27537	71.3	380.0	0.36000	0.36978
73.5	380.0	0.38550	0.33859	69.8	380.0	0.38550	0.43254
70.7	380.0	0.44650	0.43944	67.1	380.0	0.44650	0.51277
69.0	380.0	0.20600	0.50351	65.7	380.0	0.20600	0.55698
68.3	380.0	0.23600	0.52913	65.1	380.0	0.23600	0.57320
66.3	380.0	0.34950	0.60562	63.9	380.0	0.34950	0.62017
64.8	380.0	0.46750	0.66949	62.9	380.0	0.46750	0.66159
64.6	380.0	0.43750	0.67968	62.7	380.0	0.43750	0.66921
63.8	380.0	0.58000	0.72624	62.2	380.0	0.58000	0.70464
63.2	380.0	0.65250	0.76325	61.8	380.0	0.65250	0.73596
62.9	380.0	0.70000	0.73846	61.5	380.0	0.70000	0.75891
62.8	380.0	0.71750	0.79301	61.5	380.0	0.71750	0.76799
62.4	380.0	0.73900	0.83926	61.4	380.0	0.73900	0.80915
62.1	380.0	0.84200	0.87279	61.3	380.0	0.84200	0.84513
62.0	380.0	0.87490	0.89535	61.3	380.0	0.87490	0.87052
61.9	380.0	0.83670	0.91121	61.3	380.0	0.83670	0.88894
61.8	380.0	0.94830	0.95235	61.5	380.0	0.94830	0.93863
61.8	380.0	0.97270	0.97392	61.6	380.0	0.97270	0.96596

TABLA 2.73 DESVIACION DEL SISTEMA ETANOL-AGUA A DIFERENTES PRESIONES
(a) 95 mm Hg; (b) 190 mm Hg; (c) 380 mm Hg.

a) 95 mm Hg.

<u>DATO</u>	<u>Z = 10</u>		<u>Z = 14</u>	
	<u>ΔT</u>	<u>ΔY</u>	<u>ΔT</u>	<u>ΔY</u>
1	0.5	-0.005	0.9	-0.023
2	0.3	-0.005	0.8	-0.028
3	-0.4	0.019	1.1	-0.044
4	0.0	0.027	2.7	-0.068
5	-1.5	0.057	1.4	-0.038
6	-1.6	0.047	1.5	-0.043
7	-0.3	0.048	2.7	-0.019
8	0.3	0.026	3.0	-0.026
9	0.2	0.024	2.7	-0.019
10	0.2	-0.018	2.1	-0.030
11	-0.3	-0.034	1.3	-0.026
12	0.2	-0.041	1.8	-0.036
13	1.9	-0.041	3.2	-0.019
14	1.7	-0.041	2.8	-0.014
15	1.2	-0.043	2.3	-0.016
16	—	-0.063	—	-0.035
17	0.2	-0.033	1.2	-0.004
18	3.2	-0.026	4.0	0.003
19	2.3	-0.023	3.0	0.004
20	3.0	-0.016	3.5	0.008
21	2.6	-0.017	3.1	0.007
22	2.3	-0.015	2.8	0.007
23	3.4	-0.014	3.8	0.008
24	2.8	-0.004	3.0	0.009
25	3.9	-0.002	4.1	0.007
26	1.9	-0.001	2.0	0.006

CONTINUACION TABLA 2.73

b) 190 mm Hg.

	<u>Z = 10</u>		<u>Z = 14</u>	
<u>DATO</u>	<u>ΔT</u>	<u>ΔY</u>	<u>ΔT</u>	<u>ΔY</u>
1	-1.2	0.043	0.3	-0.016
2	-1.1	0.074	1.4	-0.013
3	-1.8	0.072	1.4	-0.023
4	-2.2	0.061	1.2	-0.031
5	-2.7	0.043	0.5	-0.027
6	-0.6	0.034	2.4	-0.019
7	-0.5	0.028	2.3	-0.015
8	-1.0	-0.010	1.2	-0.022
9	0.0	-0.033	1.8	-0.025
10	-0.6	-0.036	1.1	-0.025
11	1.7	-0.040	3.1	-0.019
12	-0.1	-0.042	1.2	-0.015
13	1.8	-0.038	3.0	-0.009
14	0.8	-0.035	1.9	-0.006
15	2.7	-0.028	3.6	0.002
16	1.8	-0.025	2.6	0.002
17	1.9	-0.917	2.5	0.007
18	2.7	-0.014	3.3	0.008
19	2.6	-0.006	3.0	0.007
20	0.7	-0.005	0.9	0.006
21	3.4	-0.004	3.6	0.004
22	1,7	-0.002	1.8	0.003

CONTINUACION TABLA 2.73

c) 380 mm Hg.

DATO	<u>Z = 10</u>		<u>Z = 14</u>	
	<u>ΔT</u>	<u>ΔY</u>	<u>ΔT</u>	<u>ΔY</u>
1	-1.3	0.045	0.3	-0.013
2	-1.6	0.075	0.9	-0.008
3	-2.8	0.102	0.6	0.007
4	-4.2	0.091	-0.5	-0.001
5	-3.0	0.062	0.6	-0.013
6	-1.5	0.038	1.8	-0.016
7	-1.2	0.031	2.0	-0.013
8	-1.0	-0.012	1.5	-0.026
9	-0.1	-0.028	1.8	-0.021
10	-0.3	-0.037	1.6	-0.027
11	0.6	-0.037	2.2	-0.016
12	1.0	-0.038	2.4	-0.011
13	0.9	-0.039	2.2	-0.010
14	0.4	-0.030	1.7	0.000
15	1.4	-0.028	2.4	0.002
16	0.6	-0.024	1.4	0.004
17	0.5	-0.018	1.2	0.006
18	1.7	-0.014	2.3	0.008
19	1.7	-0.008	2.0	0.005
20	1.2	-0.005	1.4	0.003

TABLA 2.74 DESVIACIONES MEDIAS DEL SISTEMA ETANOL-AGUA A DIFERENTES PRESIONES Y CON NUMEROS DE COORDINACION 10 y 14.

PRESION (mmHg)	<u>DESVIACION MEDIA</u>			
	<u>Z = 10</u>		<u>Z = 14</u>	
	<u>ΔT</u>	<u>ΔY</u>	<u>ΔT</u>	<u>ΔY</u>
95	1.448	0.027	2.43	0.021
190	1.53	0.031	2.00	0.014
380	1.35	0.038	1.54	0.011

2.43 SISTEMA ISOPROPANOL-AGUA.

Para éste sistema se utilizó la misma referencia que la utilizada para el estudio a 1 atm., se estudiará este sistema a las presiones de 95, 190, 380 y 3087 mm Hg., estos valores se presentan en la tabla 2.75, el número de coordinación óptimo de este sistema es de 8 y utilizandolo se calcularon los equilibrios a las presiones antes indicadas. Tambien se determinaron los equilibrios con $Z = 10$ para su comparación como se muestran en la tabla 2.76, y las desviaciones de cada punto para los diferentes números de coordinación en la tabla 2.77. La síntesis de las desviaciones medias esta resumida en la tabla 2.78

Los comentarios generales que se realizaron para el sistema Etanol-Agua tambien son validos para este sistema considerando presiones menores de la atmosfera, lo único que difiere es que en este caso tambien la desviación media en temperatura es menor para el valor óptimo, lo cual es todavia mejor ya que en este sistema se minimiza tanto la desviación en la composición como en la temperatura.

Como se habia afirmado anteriormente a presiones superiores a la atmosférica el ajuste es significativamente superior con el valor óptimo que con $Z = 10$, lo cual confirma la introducción del concepto de valor óptimo en el número de coordinación.

TABLA 2.75 DATOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE ISOPROPANO L-AGUA : a) 95mmHg. b) 190 mmHg.
 c) 380 mmHg. d) 3089 mmHg.

	T	X1	Y1
a)	38.05	100.00	100.00
	37.65	94.25	90.40
	37.04	88.40	83.00
	36.39	81.95	76.65
	36.33	77.15	72.75
	36.23	74.00	70.70
	35.78	73.85	70.55
	36.07	73.50	70.40
	36.01	68.60	67.40
	36.21	65.80	66.05
	36.38	65.05	65.65
	36.23	64.95	65.65
	36.17	57.25	62.50
	36.14	50.80	60.30
	36.87	38.75	57.05
	37.14	26.10	54.75
	37.59	18.50	52.85
	37.85	13.95	51.65
	39.01	7.95	48.20
	41.19	5.10	40.55
	43.44	3.45	31.05
	47.10	1.40	16.55
	49.17	0.55	6.00
	50.71	0.00	0.00

	T	X1	Y1
b)	51.36	100.00	100.00
	50.62	95.20	92.30
	50.00	88.70	83.90
	49.86	85.45	80.35
	49.55	79.40	75.00
	49.40	75.80	72.35
	49.39	75.30	72.00
	49.23	70.75	69.10
	49.35	68.60	67.90
	49.33	66.45	66.70
	49.34	58.90	63.40
	49.32	57.10	62.70
	49.57	47.65	59.55
	49.97	38.60	57.25
	50.41	27.25	55.10
	50.47	21.15	53.85
	50.81	16.25	52.55
	51.12	15.00	52.10
	51.99	8.40	48.40
	54.70	4.85	40.45
	57.66	3.00	29.40
	60.41	1.75	19.15
	62.86	0.75	9.85
	65.29	0.00	0.00

c)	T	X1	Y1
	66.02	100.00	100.00
	64.90	92.85	89.35
	64.64	89.35	85.10
	64.56	88.65	84.35
	64.51	87.60	86.30
	64.24	85.30	81.00
	63.99	79.80	76.00
	63.96	75.65	72.80
	63.96	74.50	72.00
	63.91	69.30	68.75
	63.93	67.15	67.40
	63.90	65.85	66.85
	63.95	58.65	63.35
	64.18	47.65	59.60
	64.60	39.15	57.00
	64.61	33.50	56.25
	64.98	26.80	54.90
	65.02	26.20	54.65
	65.31	17.65	53.65
	65.59	13.05	52.55
	66.25	7.70	51.00
	67.76	6.05	45.65
	70.12	4.10	39.05
	79.20	0.65	9.25
	81.68	0.00	0.00

d)	T	X1	Y1
	122.74	100.00	100.00
	122.56	98.45	97.60
	121.63	91.20	88.05
	121.26	88.15	84.95
	120.90	84.55	80.80
	120.47	69.30	69.10
	120.40	69.15	69.00
	120.49	65.30	66.65
	120.49	61.60	64.50
	121.05	44.90	57.50
	121.39	41.15	55.95
	121.81	35.35	54.05
	122.56	18.65	51.25
	123.69	13.50	47.70
	135.35	1.70	24.75
	140.95	0.60	10.85
	144.61	0.00	0.00

TABLA 2.76 VALORES CALCULADOS PARA EL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE ISOPROPANOL
 AGUA A PRESIONES DE a) 95 mmHg b) 190 mmHg c) 380 mmHg y d) 3087mmHg
 UTILIZANDO Z = 10 Y Z = 8

<u>Z = 10</u>				<u>Z = 8</u>			
T	P	XI	YI	T	P	XI	YI
45.8	95.0	0.00550	0.21669	47.3	95.0	0.00550	0.15518
41.6	95.0	0.01400	0.37401	44.1	95.0	0.01400	0.28644
37.4	95.0	0.03450	0.50547	40.5	95.0	0.03450	0.41652
36.1	95.0	0.05100	0.54105	39.2	95.0	0.05100	0.45914
35.3	95.0	0.07950	0.56408	38.1	95.0	0.07950	0.49425
35.0	95.0	0.13950	0.57283	37.2	95.0	0.13950	0.52366
35.0	95.0	0.18500	0.57338	36.9	95.0	0.13500	0.53663
34.9	95.0	0.26100	0.57707	36.4	95.0	0.26100	0.55679
34.5	95.0	0.38750	0.59704	35.6	95.0	0.38750	0.59630
34.0	95.0	0.50800	0.63106	35.0	95.0	0.50800	0.64252
33.7	95.0	0.57250	0.65481	34.7	95.0	0.57250	0.67083
33.7	95.0	0.64950	0.68854	34.5	95.0	0.64950	0.70830
33.7	95.0	0.65050	0.68901	34.5	95.0	0.65050	0.70881
33.7	95.0	0.65800	0.69139	34.5	95.0	0.65800	0.71135
33.6	95.0	0.68600	0.70684	34.4	95.0	0.68600	0.72773
33.6	95.0	0.73500	0.73420	34.3	95.0	0.73500	0.75594
33.6	95.0	0.73850	0.73629	34.3	95.0	0.73850	0.75807
33.6	95.0	0.74000	0.73718	34.3	95.0	0.74000	0.75898
33.6	95.0	0.77150	0.75706	34.3	95.0	0.77150	0.77838
33.7	95.0	0.81950	0.79124	34.3	95.0	0.81950	0.81218
34.0	95.0	0.88400	0.84706	34.4	95.0	0.88400	0.86474
34.4	95.0	0.94250	0.91263	34.6	95.0	0.94250	0.92408

CONTINUACION TABLA 2.76

Z = 10

Z = 8

b)

T	P	XI	YI	T	P	XI	YI
59.2	190.0	0.00750	0.24833	61.1	190.0	0.00750	0.18037
54.9	190.0	0.01750	0.39146	57.7	190.0	0.01750	0.30330
52.1	190.0	0.03000	0.47134	55.4	190.0	0.03000	0.38187
50.2	190.0	0.04850	0.52224	53.5	190.0	0.04850	0.43947
49.0	190.0	0.08400	0.55361	52.0	190.0	0.08400	0.48551
48.6	190.0	0.15000	0.56266	51.0	190.0	0.15000	0.51647
48.6	190.0	0.16250	0.56290	50.9	190.0	0.16250	0.52021
48.6	190.0	0.21150	0.56403	50.5	190.0	0.21150	0.53349
48.5	190.0	0.27250	0.56813	50.1	190.0	0.27250	0.54995
48.1	190.0	0.38600	0.58626	49.4	190.0	0.38600	0.58536
47.8	190.0	0.47650	0.61014	48.9	190.0	0.47650	0.61904
47.5	190.0	0.57100	0.64344	48.5	190.0	0.57100	0.65963
47.5	190.0	0.58900	0.65080	48.4	190.0	0.58900	0.66807
47.3	190.0	0.66450	0.68549	48.2	190.0	0.66450	0.70621
47.3	190.0	0.68600	0.69665	48.2	190.0	0.68600	0.71803
47.3	190.0	0.70750	0.70844	48.1	190.0	0.70750	0.73035
47.3	190.0	0.75300	0.73584	48.1	190.0	0.75300	0.75824
47.3	190.0	0.75800	0.73907	48.1	190.0	0.75800	0.76148
47.4	190.0	0.79400	0.76387	48.1	190.0	0.79400	0.78601
47.6	190.0	0.85450	0.81286	48.2	190.0	0.85450	0.83302
47.8	190.0	0.88700	0.84418	48.3	190.0	0.88700	0.86219
48.4	190.0	0.95200	0.92223	48.7	190.0	0.95200	0.93263

c)

T	P	XI	YI	T	P	XI	YI
76.1	380.0	0.00650	0.20981	77.8	380.0	0.00650	0.15025
66.3	380.0	0.04100	0.49102	69.9	380.0	0.04100	0.40581
64.9	380.0	0.06050	0.52455	63.4	380.0	0.06050	0.44710
64.3	380.0	0.07700	0.53809	67.7	380.0	0.07700	0.46729
63.8	380.0	0.13050	0.55165	66.5	380.0	0.13050	0.49964
63.7	380.0	0.17650	0.55353	66.0	380.0	0.17650	0.51454
63.6	380.0	0.26200	0.55771	65.4	380.0	0.26200	0.53765
63.6	380.0	0.23800	0.55825	65.4	380.0	0.26000	0.53932
63.4	380.0	0.33500	0.56683	64.9	380.0	0.33500	0.55904
63.2	380.0	0.39150	0.57774	64.0	380.0	0.39150	0.57761
62.8	380.0	0.47650	0.60017	64.1	380.0	0.47650	0.60922
62.5	380.0	0.53650	0.60976	63.0	380.0	0.56650	0.60719
62.4	380.0	0.65850	0.67283	63.4	380.0	0.65850	0.69373
62.4	380.0	0.67150	0.67949	63.4	380.0	0.67150	0.70036
62.4	380.0	0.69300	0.69174	63.4	380.0	0.69500	0.71306
62.4	380.0	0.74500	0.72201	63.0	380.0	0.74500	0.74491
62.5	380.0	0.75650	0.72953	63.3	380.0	0.75650	0.75248
62.6	380.0	0.79800	0.75900	63.4	380.0	0.79800	0.78164
62.9	380.0	0.85300	0.80597	63.5	380.0	0.85500	0.82587
63.	380.0	0.87600	0.82737	63.5	380.0	0.87600	0.84630
63.1	380.0	0.88650	0.83829	63.7	380.0	0.88650	0.85692
63.2	380.0	0.89350	0.84584	63.7	380.0	0.89350	0.86387
63.6	380.0	0.92850	0.87744	63.9	380.0	0.92350	0.90135

d)

T	P	XI	YI	T	P	XI	YI
138.7	3087.0	0.00600	0.13585	140.6	3087.0	0.00600	0.11193
132.0	3087.0	0.01700	0.31412	135.6	3087.0	0.01700	0.25719
121.1	3087.0	0.13500	0.52493	124.7	3087.0	0.13500	0.47453
120.9	3087.0	0.13650	0.52945	123.9	3087.0	0.13650	0.49321
120.3	3087.0	0.35350	0.54692	122.4	3087.0	0.35350	0.54206
120.0	3087.0	0.41150	0.55695	121.9	3087.0	0.41150	0.56156
119.9	3087.0	0.44900	0.56854	121.7	3087.0	0.44900	0.57530
119.4	3087.0	0.61600	0.62944	120.9	3087.0	0.61600	0.64933
119.4	3087.0	0.65300	0.64754	120.9	3087.0	0.65300	0.66917
119.4	3087.0	0.69150	0.66655	120.8	3087.0	0.69150	0.69158
119.4	3087.0	0.69300	0.67022	120.8	3087.0	0.69300	0.69334
120.4	3087.0	0.84550	0.73372	121.4	3087.0	0.84550	0.80618
120.8	3087.0	0.83150	0.82127	121.7	3087.0	0.83150	0.84144
121.4	3087.0	0.91200	0.85788	122.0	3087.0	0.91200	0.87509
123.1	3087.0	0.98450	0.96984	123.3	3087.0	0.98450	0.97418

TABLA 2.77 DESVIACIONES DEL SISTEMA ISOPROPANOL AGUA A DIFERENTES PRESIONES

a) 95 b) 190 c) 380 y d) 3087 mm Hg.

a)

Z = 10

Z = 8

<u>DATO</u>	<u>ΔT</u>	<u>ΔY</u>	<u>ΔT</u>	<u>ΔY</u>
1	3.37	-0.157	1.87	-0.095
2	5.50	-0.209	3.00	-0.121
3	6.04	-0.195	2.94	-0.107
4	5.09	-0.136	1.99	-0.054
5	3.71	-0.082	0.91	-0.012
6	2.85	-0.057	0.65	-0.008
7	2.59	-0.045	0.69	-0.009
8	2.24	-0.030	0.74	-0.010
9	2.37	-0.027	1.27	-0.026
10	2.14	-0.028	1.14	-0.040
11	2.27	-0.030	1.47	-0.046
12	2.53	-0.033	1.73	-0.052
13	2.68	-0.032	1.88	-0.052
14	2.51	-0.031	1.71	-0.051
15	2.41	-0.033	1.61	-0.055
16	2.47	-0.030	1.77	-0.052
17	2.18	-0.031	0.98	-0.054
18	2.63	-0.030	1.93	-0.052
19	2.73	-0.030	2.03	-0.052
20	2.69	-0.024	2.09	-0.045
21	3.04	-0.017	2.64	-0.035
22	3.25	-0.009	3.05	-0.020

b)

Z= 10

Z= 8

<u>DATO</u>	<u>ΔT</u>	<u>ΔY</u>	<u>ΔT</u>	<u>ΔY</u>
1	3.66	-0.150	1.76	-0.082
2	5.51	-0.201	2,71	-0.112
3	5.56	-0.177	2.26	-0.088
4	4.50	-0.118	1.20	-0.035
5	2.99	-0.070	-0.01	-0.002
6	2.52	-0.042	0.12	-0.004
7	2.21	-0.038	-0.09	0.006
8	1.87	-0.026	-0.03	0.005
9	1.91	-0.017	0.31	0.001
10	1.87	-0.014	0.57	-0.013
11	1.77	-0.015	0.67	-0.024
12	1.82	-0.016	0.82	-0.033
13	1.84	-0.017	0.94	-0.034
14	2.03	-0.019	1.13	-0.039
15	2.05	-0.018	1.15	-0.039
16	1.93	-0.017	1.13	-0.039
17	2.09	-0.016	1.29	-0.038
18	2.1	-0.016	1.30	-0.039
19	2.15	-0.014	1.45	-0.036
20	2.26	-0.010	1.66	-0.030
21	2.20	-0.005	1.70	-0.023
22	2.22	0.001	1.92	-0.010

c)

Z = 10

Z = 8

<u>DATO</u>	<u>ΔT</u>	<u>ΔY</u>	<u>ΔT</u>	<u>ΔY</u>
1	3.10	-0.118	1.40	-0.058
2	3.82	-0.101	0.22	-0.016
3	2.86	-0.068	-0.64	-0.010
4	1.95	-0.028	-1.45	0.043
5	1.79	-0.027	-0.91	0.026
6	1.61	-0.018	-0.69	0.022
7	1.42	-0.012	-0.38	0.009
8	1.38	-0.009	-0.42	0.010
9	1.21	-0.004	-0.29	0.004
10	1.40	-0.008	0.00	-0.008
11	1.38	-0.004	0.08	-0.013
12	1.45	-0.006	0.35	-0.024
13	1.50	-0.005	0.50	-0.026
14	1.53	-0.005	0.53	-0.027
15	1.51	-0.004	0.51	-0.026
16	1.56	-0.002	0.66	-0.025
17	1.46	-0.002	0.66	-0.025
18	1.39	0.001	0.59	-0.022
19	1.34	0.005	0.74	-0.016
20	1.51	0.036	0.91	0.016
21	1.46	0.006	0.86	-0.013
22	1.44	0.005	0.94	0.013
23	1.30	0.007	1.00	-0.009

d) 3087 mm Hg.

<u>DATO</u>	<u>Z = 10</u>		<u>Z = 8</u>	
	<u>ΔT</u>	<u>ΔY</u>	<u>ΔT</u>	<u>ΔY</u>
1	2.25	0.050	0.35	-0.004
2	3.35	-0.067	-0.25	0.011
3	2.59	-0.048	-1.01	0.002
4	1.66	-0.017	-1.34	0.020
5	1.51	-0.007	-0.59	-0.002
6	1.39	0.001	-0.51	-0.003
7	1.15	0.006	-0.65	0.000
8	1.09	0.016	-0.41	-0.004
9	1.09	0.019	-0.41	-0.003
10	1.00	0.021	-0.40	-0.002
11	1.07	0.021	-0.33	-0.002
12	0.50	0.024	-0.50	0.002
13	0.46	0.029	-0.44	0.009
14	0.23	0.023	-0.37	0.006
15	-0.54	0.006	-0.74	0.002

TABLA 2.78 DESVIACIONES MEDIAS DEL SISTEMA ISOPROPANOL-AGUA A DIFERENTES PRESIONES Y CON NUMEROS DE COORDINACION 10 Y 8.

PRESION (mm Hg)	<u>DESVIACION MEDIA</u>			
	<u>Z = 10</u>		<u>Z = 8</u>	
	<u>ΔT</u>	<u>ΔY</u>	<u>ΔT</u>	<u>ΔY</u>
95	3.059	0.059	1.731	0.048
190	2.594	0.046	1.101	0.033
380	1.710	0.021	0.640	0.020
3087	1.325	0.024	0.553	0.005

2.5 VARIACION DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD CON RESPECTO AL NUMERO DE COORDINACION.

Como se ha apreciado en las dos secciones anteriores el número de coordinación en un parámetro sumamente importante y significativo. La forma de variar Z fue un tanto arbitrario, por esta razón se desea encontrar una expresión analítica que relacione las variaciones del coeficiente de actividad con las variaciones de Z.

Si derivamos la expresión del coeficiente de actividad parcialmente con respecto al número de coordinación se obtiene

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial Z} = \frac{\partial \ln \gamma_i^C}{\partial Z} + \frac{\partial \ln \gamma_i^R}{\partial Z} \quad \dots (2.28)$$

Considerando que el coeficiente de actividad residual no depende de Z

$$\frac{\partial \ln \gamma_i^R}{\partial Z} = 0 \quad \dots (2.29)$$

Por lo tanto la variación del coeficiente de actividad global con respecto a Z es igual a la variación del coeficiente de actividad combinatorio con respecto a Z. Derivando la expresión de γ_i^C obtenemos

$$\text{sea } \frac{\partial \ln \gamma_i^C}{\partial Z} = - \left[1 - \frac{\theta_i}{\epsilon_i} + \ln \left[\frac{\theta_i}{\epsilon_i} \right] \right] \frac{q_i}{2} \quad \dots (2.30)$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial Z} = - \frac{q_i}{2} \left[1 - \frac{\theta_i}{\epsilon_i} + \ln \frac{\theta_i}{\epsilon_i} \right]$$

Se puede notar en (2.30) que cuando los valores de r_i y q_i son muy parecidos la variación con respecto a Z tiende a cero, es decir es despreciable. Esto

puede deberse a dos razones :

- a) Que las contribuciones de cada grupo en la molécula tanto de área como de volúmen sean relativamente parecidos y por ende dado que

$$\begin{aligned} r_i &= \sum_k v_k^{(i)} R_k \\ q_i &= \sum_k v_k^{(i)} Q_k \end{aligned} \quad \dots (2.31)$$

r_i y q_i serán parecidos.

- b) Que las contribuciones de cada grupo en volúmen y área son diferentes pero la combinación final de la molécula dan una r_i y q_i similares.

De esta manera entre mas similares sean r_i y q_i para todas las moléculas presentes en la mezcla mas despreciable es la influencia de Z.

Si la ecuación (2.30) se integra entre límites se tiene

$$\int_{Y_i^{(1)}}^{Y_i^{(2)}} d \ln Y_i = - \frac{q_i}{Z} \left[1 - \frac{\theta_i}{Z} + \ln \frac{\theta_i}{Z} \right] dZ \quad \dots (2.32)$$

Efectuando las operaciones

$$\ln Y_i^{(2)} - \ln Y_i^{(1)} = - \frac{q_i}{Z} \left[1 - \frac{\theta_i}{Z} + \ln \frac{\theta_i}{Z} \right] (Z_2 - Z_1) \quad \dots (2.33)$$

Con esta expresión se puede determinar el coeficiente de actividad que se debe esperar para cualquier valor del número de coordinación, teniendo un valor previamente calculado, o valores de referencia.

De la ecuación (2.33) se puede despejar Z_2 obteniendo:

$$Z_2 = \frac{-2 (\ln \gamma_i^{(2)} - \ln \gamma_i^{(1)})}{q_i (1 - \theta_i/\theta_i + \ln (\theta_i/\theta_i))} + Z_1 \quad \dots (2.34)$$

Sea el estado 1 referido al calculo de $Z = 10$ y sea el estado 2 refererido al valor experimental es decir:

$$\ln \gamma_i^{(2)} = \ln \gamma_i^{EXP} \quad \dots (2.35)$$

Por lo tanto Z_2 sera el valor óptimo que debe de tener el sistema a esas condiciones para reproducir exactamente el valor experimental.

De esta manera se podría encontrar la Z apropiada para cada composición de tal manera que el error sea nulo. Para manejar estas parejas de datos de una manera practica se podría generar polinomios del tipo

$$Z(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots a_nx^n \quad \dots (2.36)$$

donde

n = Orden del polinomio

Para el ajuste de la curva se podría hacer por interpolación o aproximación aunque seria mas recomendable la interpolación se sugeriria de una manera adicional el tratar los "splines" para el ajuste. Este tipo de ajuste no deja de ser estrictamente una interpolación de datos de equilibrio sin ninguna base teórica.

El poder determinar el polinomio $Z(x)$ para un sistema dado es relativamente facil y nos asegura que se reproduciran los datos experimentales exactamente.

Es importante notar que en el caso de composiciones pequeñas las potencias - mayores tienden a cero pudiendo despreciarlas en ese intervalo y así simplificar la expresión, en la medida que se incremente la composición, éstos terminos empezaran a tener mayor peso.

2.6. APLICACION DEL MODELO LSG PARA FORMULAR MODELO DE CONTRIBUCION DE GRUPOS.

En el capítulo I se describió la manera generalizada de formar modelo de - contribución de grupos para coeficientes de actividad a partir de modelos del comportamiento de la energía libre de Gibbs en exceso. Recordemos que para esto debe tenerse uno o varios modelos donde se tenga la contribución combinatoria y/o la contribución residual, sin embargo para el modelo UNIFAC se selecciona un solo modelo porque este tiene tanto la parte combinatoria, como la residual (UNIQUAC). De la misma manera al tener un nuevo modelo tal como lo es LSG surge la duda, de como se comportara este modelo extendido a contribución de grupos. Si bien la ecuación de LSG y la de UNIQUAC son bastante parecidas, debemos esperar algunas diferencias, aunque estas pudieran ser mínimas. Sabemos que las diferencias entre UNIQUAC y LSG son por un factor de 5 que multiplica a la parte residual, quedando la parte combinatoria exactamente igual.

La forma de analizar el comportamiento de dicho modelo consistirá primeramente en determinar los parámetros de interacción de un sistema determinado. Este sistema será Etanol-Agua; dado que así se puede establecer la comparación con el modelo UNIFAC. En segundo término se calculará los coeficientes de actividad y se determinará para cada caso la desviación media.

En la tabla 2.79 se presentan los parámetros de interacción calculados para la primera referencia de Etanol-Agua,⁵⁸ (Dada anteriormente) utilizando el modelo LSG.

TABLA 2.79 PARAMETRO DE INTERACCION DE ETANOL AGUA UTILIZANDO EL MODELO LSG.

	ETANOL	AGUA
ETANOL	0.0	-72.7
AGUA	115.18	0.0

En la tabla 2.80 se presentan los valores de los coeficientes de actividad experimentales y calculados con sus respectivas desviaciones, utilizando los valores de la tabla 2.79 como parámetro de interacción y los parámetros estructurales originales del modelo UNIFAC.

El siguiente paso evidentemente sería la de repetir el calculo anterior utilizando los parámetros estructurales dados en la tabla 2.2 de esta manera se obtienen los parámetros de interacción dados en la tabla 2.81.

TABLA 2.81 PARAMETROS DE INTERACCION DE ETANOL-AGUA UTILIZANDO EL MODELO LSG Y NUEVOS PARAMETROS ESTRUCTURALES.

	ETANOL	AGUA
ETANOL	0.0	-71.54
AGUA	134.7	0.0

Adicionalmente en la tabla 2.82 se presentan los coeficientes de actividad - tanto experimentales como calculados como se detallo en el párrafo anterior.

Con el modelo LSG tambien se realizó un estudio similar al efectuado anteriormente con el modelo UNIFAC, se determinaron los parámetros de interacción y sus respectivos coeficientes de actividad para diferentes valores del número de coordinación (8, 10 y 12). Se utilizó nuevamente la primera referencia de Etanol-Agua para poder establecer comparaciones con facilidad. Los parámetros de interacción se proporcionan en la tabla 2.83 para cada uno de los casos.

TABLA 2.80 DATOS CALCULADOS CON LOS PARAMETROS DE INTERACCION DE LA TABLA 2.79 (PARAMETROS ESTRUCTURALES DE UNIFAC. REF. 58).

	TEMP	NUMERO	X	GAMEXP	GAMCAL	DEV
1	367.45	1	0.3210	5.0300	5.4927	-7.4
	367.45	2	0.4750	1.3300	1.3715	-3.1
2	355.05	1	0.3330	5.4700	5.0139	-15.9
	355.05	2	0.3370	0.3100	0.3100	-0.7
3	363.15	1	0.3500	4.3500	4.5344	-0.3
	363.15	2	0.3550	0.4000	1.0033	0.9
4	362.05	1	0.3520	1.3100	1.3141	-0.0
	362.05	2	0.3750	1.3300	1.3338	-0.9
5	357.05	1	0.3700	1.3100	1.3430	5.0
	357.05	2	0.3940	1.3300	1.3339	2.4
6	358.05	1	0.4250	2.5300	3.0875	-5.6
	358.05	2	0.4250	1.3300	1.3463	-1.4
7	357.05	1	0.4300	1.3100	1.3542	-3.2
	357.05	2	0.4500	1.3300	1.3521	-1.2
8	354.45	1	0.4150	1.3300	1.6667	5.5
	354.45	2	0.3550	1.3300	1.2374	-1.1
9	354.75	1	0.3210	1.3300	1.6440	5.4
	354.75	2	0.3700	1.3300	1.2752	-1.0
10	350.05	1	0.3700	1.3300	1.4775	0.7
	350.05	2	0.3700	1.3300	1.3700	-0.3
11	353.33	1	0.4000	1.4300	1.4075	-1.6
	353.33	2	0.3470	1.3300	1.3300	2.3
12	350.05	1	0.3700	1.3300	1.1125	10.6
	350.05	2	0.3700	1.3300	1.1125	10.6
13	351.05	1	0.3700	1.3300	1.1139	1.3
	352.35	2	0.3950	1.6300	1.6836	0.5
14	352.05	1	0.4430	1.3300	1.6955	1.2
	352.05	2	0.3570	1.7300	1.7772	-0.2
15	351.05	1	0.3700	1.3300	1.3661	-0.5
	351.05	2	0.3700	1.3300	1.3661	-0.6
16	351.45	1	0.3350	1.0100	1.0225	1.0
	351.45	2	0.3350	1.1300	2.1142	-3.5
17	351.45	1	0.3260	2.9500	1.0023	1.3
	341.05	2	0.3300	1.3300	1.3300	-3.6
18	351.05	1	0.3700	1.0100	1.0091	-1.0
	351.05	2	0.4130	2.8400	2.5333	-4.0

DESVIACION GLOBAL = 5.40

TABLA 2.82 DATOS CALCULADOS CON LOS PARAMETROS DE INTERACCION DE LA TABLA 2.81
(PARAMETROS ESTRUCTURALES NUEVOS REF.58).

TEMP	NUMERO	X	GAMEXP	GAMCAL	DEV
1	1	0.0213	3.0533	5.3812	7.2
	2	0.2797	1.7000	1.7015	0.2
2	1	0.3327	0.8723	5.0154	-18.0
	2	0.6673	0.8723	1.3327	-3.0
3	1	0.0500	4.3500	4.3500	-0.3
	2	0.9500	0.9500	1.0363	0.9
4	1	0.1250	2.1250	2.1250	-1.1
	2	0.8750	1.8750	1.8750	-1.9
5	1	0.3340	1.3340	3.581	3.0
	2	0.6660	1.6660	1.0340	2.4
6	1	0.1250	2.8500	3.0851	-0.7
	2	0.8750	1.1500	1.2466	-0.3
7	1	0.1250	1.1250	0.7122	-1.1
	2	0.8750	1.8750	1.1117	-1.1
8	1	0.3173	1.8300	1.6447	5.4
	2	0.6827	1.2800	1.2800	-1.7
9	1	0.3210	1.5210	1.6427	5.3
	2	0.6790	1.4790	1.3487	-1.1
10	1	0.3333	1.3333	1.4367	1.4
	2	0.6667	1.3333	1.3333	-2.4
11	1	0.4000	1.4000	1.4059	-1.7
	2	0.6000	1.5000	1.5624	2.4
12	1	0.3333	1.1000	1.1355	0.5
	2	0.6667	1.5000	1.4176	1.1
13	1	0.3333	1.3333	1.1133	1.0
	2	0.6667	1.6667	1.7008	0.6
14	1	0.3400	1.3400	1.0528	1.2
	2	0.6600	1.7800	1.7753	-8.0
15	1	0.3333	1.3333	1.0697	-0.4
	2	0.6667	1.6667	1.8719	-0.5
16	1	0.3300	1.0100	1.0221	1.2
	2	0.6700	2.1300	2.1147	-5.0
17	1	0.3300	1.3300	1.0028	1.3
	2	0.6700	2.5500	2.5355	-5.7
18	1	0.3333	1.0100	1.0001	-1.0
	2	0.6667	2.0100	2.0067	-8.2

DESVIACION GLOBAL = 5.38

TABLA 2.83 PARAMETROS DE INTERACCION CALCULADOS CON EL MODELO LSG Y CON NUMEROS DE COORDINACION DE 6, 8, 10 y 12. (REFERENCIA 58).

a) Z = 6

	ETANOL	AGUA
ETANOL	0.0	-124.6
AGUA	229.6	0.0

b) Z = 8

	ETANOL	AGUA
ETANOL	0.0	-93.55
AGUA	159.8	0.0

c) Z = 10

	ETANOL	AGUA
ETANOL	0.0	-72.70
AGUA	115.1	0.0

d) Z = 12

	ETANOL	AGUA
ETANOL	0.0	-56.51
AGUA	82.54	0.0

Los valores de los coeficientes de actividad calculados utilizando los parámetros de interacción de la tabla 2.83 se dan en la tabla 2.84 con sus respectivas desviaciones. Se puede apreciar que los efectos son similares a los observados con el modelo UNIFAC. En general se puede concluir que el uso de LSG y UNIFAC produce valores análogos.

TABLA 2.84 DATOS CALCULADOS CON LOS PARAMETROS DE INTERACCION DADOS EN LA TABLA 2.23 (PARAMETROS ESTRUCTURALES DE UNIFAC Y MODELO LSG) (REF.58).

a) Z = 6

	TEMPERATURA	K	W (K)	W (K)	W (K)
1	357.45	1	0.0010	0.0000	0.0000
	357.45	2	0.0000	0.0000	0.0000
2	357.45	1	0.0010	0.0000	0.0000
	357.45	2	0.0000	0.0000	0.0000
3	357.45	1	0.0000	0.0000	0.0000
	357.45	2	0.0000	0.0000	0.0000
4	360.45	1	0.0000	0.0000	0.0000
	360.45	2	0.0000	0.0000	0.0000
5	360.45	1	0.0000	0.0000	0.0000
	360.45	2	0.0000	0.0000	0.0000
6	353.45	1	0.0000	0.0000	0.0000
	353.45	2	0.0000	0.0000	0.0000
7	357.45	1	0.0000	0.0000	0.0000
	357.45	2	0.0000	0.0000	0.0000
8	357.45	1	0.0000	0.0000	0.0000
	357.45	2	0.0000	0.0000	0.0000
9	354.45	1	0.0000	0.0000	0.0000
	354.45	2	0.0000	0.0000	0.0000
10	354.45	1	0.0000	0.0000	0.0000
	354.45	2	0.0000	0.0000	0.0000
11	353.45	1	0.0000	0.0000	0.0000
	353.45	2	0.0000	0.0000	0.0000
12	352.45	1	0.0000	0.0000	0.0000
	352.45	2	0.0000	0.0000	0.0000
13	351.45	1	0.0000	0.0000	0.0000
	351.45	2	0.0000	0.0000	0.0000
14	352.45	1	0.0000	0.0000	0.0000
	352.45	2	0.0000	0.0000	0.0000
15	351.45	1	0.0000	0.0000	0.0000
	351.45	2	0.0000	0.0000	0.0000
16	351.45	1	0.0000	0.0000	0.0000
	351.45	2	0.0000	0.0000	0.0000
17	351.45	1	0.0000	0.0000	0.0000
	351.45	2	0.0000	0.0000	0.0000
18	351.45	1	0.0000	0.0000	0.0000
	351.45	2	0.0000	0.0000	0.0000

b) Z = 8

	TEMP	NUMER	X	SAMEXP	GAMCAL	DEV
1	367.45	1	0.0210	5.0330	5.4071	7.5
	367.45	2	0.0790	1.9700	1.0015	0.2
2	367.45	1	0.0550	5.2750	5.0283	-13.3
	367.45	2	0.9450	1.0120	1.0057	-0.8
3	363.15	1	0.0550	4.5550	4.5449	-0.1
	363.15	2	0.9450	0.9950	1.0255	0.9
4	360.45	1	0.0350	3.4100	3.6231	3.2
	360.45	2	0.9750	1.0500	0.9529	-6.9
5	359.75	1	0.0300	1.2200	0.3401	4.0
	359.75	2	0.9700	1.0100	0.9540	2.4
6	358.35	1	0.1250	1.9200	3.0950	3.3
	358.35	2	0.8750	1.0500	1.0467	-0.3
7	357.45	1	0.1350	1.8100	2.4547	5.3
	357.45	2	0.8650	1.0500	1.0057	-0.1
8	354.45	1	0.0300	1.0000	1.0000	5.4
	354.45	2	0.9700	1.0000	0.9500	-1.7
9	354.75	1	0.3210	1.5000	1.6451	5.3
	354.75	2	0.6790	1.2700	1.2471	-1.3
10	353.75	1	0.0750	1.4000	1.4000	1.4
	353.75	2	0.9250	1.0500	1.0626	2.5
11	353.25	1	0.0300	1.4000	1.4050	-1.7
	353.25	2	0.9700	1.3300	1.3623	2.5
12	352.85	1	0.5560	1.1600	1.1654	0.5
	352.85	2	0.4440	1.6000	1.6164	1.0
13	352.00	1	0.0020	1.1100	1.1229	1.2
	352.00	2	0.9980	1.2000	1.7013	-0.7
14	352.25	1	0.6430	1.0300	1.0927	1.2
	352.25	2	0.3570	1.7600	1.7790	-0.0
15	351.75	1	0.0390	1.0700	1.0657	-0.4
	351.75	2	0.9610	1.0500	1.0714	-0.5
16	351.45	1	0.0050	1.0100	1.0221	1.2
	351.45	2	0.9950	0.1100	2.1149	-3.0
17	351.45	1	0.9260	0.9900	1.0028	1.3
	351.45	2	0.0740	2.0000	2.3802	-5.7
18	351.35	1	0.0070	1.0100	1.0071	-1.0
	351.35	2	0.9930	1.6400	2.5291	-4.2

c) Z = 10

TEMP NUMBER	X	GAMEXP	GAMCAL	DEV
1				
367.45	1	0.0210	5.0300	5.4027 7.4
367.45	2	0.9790	1.0000	1.0015 0.2
2				
365.05	1	0.0330	5.9700	5.0169 -15.9
365.05	2	0.9670	1.0120	1.9037 -0.8
3				
363.15	1	0.0500	4.5500	4.5344 -0.5
363.15	2	0.9500	0.9990	1.0063 0.9
4				
360.45	1	0.0850	3.4100	3.6140 6.0
360.45	2	0.9150	1.0330	0.9586 -6.9
5				
365.25	1	0.1000	5.2200	3.3490 4.0
365.25	2	0.9000	1.0100	1.0359 2.4
6				
358.35	1	0.1250	2.9800	3.0875 3.6
358.35	2	0.8750	1.0500	1.0463 -0.4
7				
357.35	1	0.1500	2.8100	2.9549 5.2
357.35	2	0.8500	1.0550	1.0555 -0.2
8				
354.95	1	0.1500	1.5000	1.6067 5.5
354.95	2	0.8500	1.2600	1.2374 -1.8
9				
354.75	1	0.3210	1.5600	1.6446 5.4
354.75	2	0.6790	1.2700	1.2452 -1.9
10				
353.75	1	0.1000	1.4000	1.4075 0.5
353.75	2	0.9000	1.3300	1.3692 2.3
11				
353.55	1	0.4000	1.4300	1.4075 -1.6
353.55	2	0.5970	1.3300	1.3603 2.3
12				
352.65	1	0.5500	1.1600	1.1665 0.6
352.65	2	0.4500	1.6300	1.6135 0.9
13				
352.35	1	0.6000	1.1100	1.1259 1.3
352.35	2	0.4000	1.6700	1.6586 0.5
14				
352.25	1	0.6400	1.0800	1.0955 1.2
352.25	2	0.3600	1.7800	1.7772 -0.2
15				
351.75	1	0.6000	1.0700	1.0663 -0.3
351.75	2	0.4000	1.6800	1.6891 -0.6
16				
351.45	1	0.5000	1.0100	1.0223 1.2
351.45	2	0.5000	2.1300	2.1142 -3.0
17				
351.45	1	0.9260	0.9900	1.0028 1.3
351.45	2	0.0740	2.5300	2.3886 -5.6
18				
351.35	1	0.9870	1.0100	1.0061 -1.0
351.35	2	0.0130	2.6400	2.5356 -4.0

d) Z = 12

	TEMP	NUMERO	X	GAMEXP	GAMCAL	DEV
1	367.45	1	0.0210	5.0300	5.4076	7.5
	367.45	2	0.9790	1.0000	1.0015	0.2
2	365.05	1	0.0330	5.9700	5.0174	-16.0
	365.05	2	0.9670	1.0120	1.0037	-0.8
3	363.15	1	0.0500	4.5500	4.5300	0.4
	363.15	2	0.9500	0.9990	1.0082	0.9
4	360.45	1	0.0350	3.4100	3.6083	5.8
	360.45	2	0.9700	1.0300	0.9587	-6.9
5	365.25	1	0.1060	3.2200	3.3518	4.1
	365.25	2	0.8940	1.0100	1.0338	2.4
6	358.35	1	0.1250	2.9800	3.0836	3.5
	358.35	2	0.8750	1.0500	1.0460	-0.4
7	357.35	1	0.1350	2.8100	2.9512	5.0
	357.35	2	0.8650	1.0550	1.0530	-0.2
8	354.95	1	0.3150	1.5800	1.6678	5.6
	354.95	2	0.6850	1.2600	1.2361	-1.9
9	354.75	1	0.3210	1.5600	1.6458	5.5
	354.75	2	0.6790	1.2700	1.2438	-2.1
10	353.75	1	0.4030	1.4000	1.4088	0.6
	353.75	2	0.5970	1.3300	1.3583	2.1
11	353.53	1	0.4030	1.4300	1.4088	-1.5
	353.53	2	0.5970	1.3300	1.3584	2.1
12	352.65	1	0.5560	1.1600	1.1675	0.7
	352.65	2	0.4440	1.6000	1.6112	0.7
13	352.35	1	0.6020	1.1100	1.1247	1.3
	352.35	2	0.3980	1.6900	1.6962	0.4
14	352.25	1	0.6430	1.0800	1.0942	1.3
	352.25	2	0.3570	1.7800	1.7751	-0.3
15	351.75	1	0.6890	1.0700	1.0668	-0.3
	351.75	2	0.3110	1.8800	1.8672	-0.7
16	351.45	1	0.8050	1.0100	1.0225	1.2
	351.45	2	0.1950	2.1000	2.1137	3.0
17	351.45	1	0.9260	0.9900	1.0028	1.3
	351.45	2	0.0740	2.5300	2.3910	-5.5
18	351.35	1	0.9870	1.0100	1.0001	-1.0
	351.35	2	0.0130	2.6400	2.5378	-3.9

C O N C L U S I O N E S

La creciente necesidad de crear modelos de coeficientes de actividad más generales y prácticos, dió como resultado el desarrollo de los modelos UNIQAC y UNIFAC (1979), éste último -- utilizó de una manera conveniente el avance de los métodos numéricos y las facilidades que ofrecen actualmente las computadoras para recopilar y procesar una gran cantidad de datos, -- para así obtener un método que satisfaga en cierta medida las necesidades actuales de poder evaluar con rapidez equilibrios, requiriéndose así mismo un mínimo de información adicional. Este modelo no tiene una base rigurosamente termodinámica en su desarrollo global, aunque sus autores traten de demostrar lo contrario. Por otra parte se puede afirmar que existen algunos puntos dudosos en su desarrollo, por lo que debe considerársele como un modelo semiempírico. Sin embargo, debe aclararse que aún así, UNIFAC es el modelo más práctico que existe hasta la fecha y a su vez es significativamente exacto en algunos sistemas.

Fredenslund y Praunsnitz han seguido trabajando, tratando de mejorar el modelo para aquellos sistemas en los que se presenta una fuerte desviación para los datos experimentales de equilibrio líquido-vapor. Algunos de los sistemas que más presentan estas desviaciones son los de alcohol-agua. Es conveniente señalar que las modificaciones propuestas para dichos sistemas no tienen congruencia con las bases originales en las que se fundamentó el modelo. Por esta razón, se estudiaron principalmente dichos sistemas binarios.

Vera y Ratcliff (1977) establecieron una interdependencia entre los parámetros estructurales de área y volúmen y el número de coordinación; esta interdependencia fué totalmente ignorada en el modelo UNIFAC y a la fecha no se ha tomado en cuenta. Para incorporar la interdependencia antes citada al UNIFAC, se evaluaron los nuevos parámetros estructurales con su respectivo número de coordinación para los mismos grupos funcionales, y con los cuales, Fredenslund desarrolló ---

el modelo UNIFAC. Con dichos parámetros se determinaron los parámetros de interacción y posteriormente se calcularon los coeficientes de actividad para el sistema etanol-agua. Estos valores calculados, al igual que los correspondientes calculados por el modelo UNIFAC se compararon contra valores experimentales, pudiendose observar que los primeros presentan una ligera mejoría sobre los otros y en el peor de los casos, apenas son iguales. Lo más importante de esta modificación es notar que se puede trabajar con parámetros estructurales congruentes con el número de coordinación, teniendo la seguridad que los valores calculados serán tan confiables ó mejores que los calculados por el modelo UNIFAC.

Analizando el modelo UNIFAC, se encuentra que el haber fijado un mismo número de coordinación para todas las substancias es erróneo, ésto sumado al deseo de obtener mayor confiabilidad en los valores calculados, lleva a buscar la manera de incorporar diferentes valores del número de coordinación para los sistemas alcohol-agua. Esto puede llevarse a cabo de dos maneras; la primera será la de modificar el número de coordinación y establecer los parámetros estructurales correspondientes; con ésto, evaluar los parámetros de interacción y por último evaluar los coeficientes de actividad. Esta modificación no reporta ningún resultado práctico pues los parámetros de interacción siempre se ajust-

tan de tal manera que reproducen siempre los mismos coeficientes de actividad para cualquier valor del número de coordinación.

La segunda manera será la de modificar el número de coordinación como único parámetro independiente, es decir que a todos los demás parámetros del modelo se les dejará el mismo valor que originalmente tenían. Esto no deja de ser una modificación totalmente empírica, pero mejora considerablemente la exactitud del modelo en lo que se refiere a valores del equilibrio líquido-vapor. Se determinó para cada sistema binario un número de coordinación óptimo, el cual minimiza la desviación con respecto a los valores experimentales. Este valor óptimo se mantiene constante para el mismo sistema binario para cualquier condición que se desee ó al menos en una vecindad de las condiciones en las cuales se determina. Existe una relación inversa entre el número de coordinación óptimo y el número de carbonos presentes en la molécula orgánica. Esta modificación tiene gran aplicación práctica, ya que para un determinado sistema del cual sólo se tenga información del equilibrio a una determinada condición, se puede determinar el número de coordinación óptimo y con éste, trabajar para cualquier condición que se desee. Una aplicación inmediata de estas modificaciones, se puede tener en las operaciones unitarias de destilación, absorción y agotamiento.

El proceso para generar modelos de contribución de grupos, nos afirma que se pueden generar tantos de estos como se de see, si se cuenta con modelos apropiados de energía libre de Gibbs, siendo éstos realmente similares en resultados, pues únicamente se modifica ligeramente la función de ajuste. Por esto, se considera que el modelo UNIFAC al igual que -- otros similares presentan una fuerte limitación que proviene de su desarrollo y si se desea un modelo de grupos que sea mejor que este, se tendrá que partir de otras bases, ó bien hacer fuertes modificaciones a la base teórica. Esto se puede apreciar en la extensión de contribución de grupos so bre el modelo LSG.

APENDICE I

PROPIEDADES PARCIALES DE UN COMPONENTE EN UNA MEZCLA

En este Apéndice se presenta un breve resumen de las propiedades parciales de dos componentes de una mezcla. Se considera que debido a la gran utilidad y uso que tienen en este trabajo se dedique un breve repaso de manera general.

Consideremos una fase en estado de equilibrio interno a una cierta presión P y temperatura T. Llamaremos M en general a cualquiera propiedad extensiva de la mezcla (U, S, A, H, G, V). Si el sistema está compuesto de n moles, la propiedad molar está dada por:

$$m = M/n$$

donde m puede ser

$$(u, s, a, n, g, v)$$

con

$$n = \sum_i n_i \quad \dots \dots \dots (I .1)$$

Las propiedades extensivas son funciones homogéneas de primer orden en el número de moles y homogénea de orden cero en los parámetros intensivos P y T.

De esta manera

$$\lambda M = M (P, T, \lambda n_1, \lambda n_2 \dots \lambda n_c) \dots (I .2)$$

donde λ es un parámetro cualquiera. Derivando con respecto a λ

$$M = \sum_i \left[\frac{\partial M}{\partial \lambda n_i} \right]_{T, P, n_j} \cdot \left[\frac{\partial \lambda n_i}{\partial \lambda} \right] = \sum_i \left[\frac{\partial M}{\partial \lambda n_i} \right]_{T, P, n_j} n_i \quad (I .3)$$

$j \neq i$ $j \neq i$

Esta relación es válida para todo valor de λ si fijamos arbitrariamente $\lambda = 1$

$$M = \sum_i n_i \left[\frac{\partial M}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq i} \dots (I.4)$$

entonces,

se define por sencillez

$$m_i = \left[\frac{\partial M}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq i} = \left[\frac{\partial (nm)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq i} \dots (I.5)$$

donde \bar{m}_i es la propiedad molar parcial de la mezcla.

Sustituyendo (I.5) en (I.4) se obtiene

$$M = \sum_i n_i \bar{m}_i \dots (I.6)$$

$$m = \sum_i X_i \bar{m}_i$$

donde X_i es la fracción molar del componente i .

La propiedad molar de un componente puro se define como la relación entre la propiedad extensiva del componente en cuestión.

$$m_i^\circ = \left[\frac{M_i^\circ}{n_i^\circ} \right] \quad (I.7)$$

Esta no es una propiedad molar parcial. En general la propiedad molar parcial es diferente de la propiedad molar de componente puro. Esta última no depende de la composición; sin embargo, algunas relaciones termodinámicas son válidas para ambas.

Como consecuencia de las propiedades anteriores se pueden determinar los cambios de propiedades termodinámicas en procesos

de mezclado a partir de componentes puros a temperatura y presión constante.

Los componentes puros antes de mezclarse tienen M° propiedad extensiva dada por

$$M^\circ = \sum_i n_i m_i^\circ \quad \dots \dots (I.8)$$

o

$$m^\circ = \sum_i X_i m_i^\circ$$

por los componentes, ya en la mezcla tendrán M propiedad extensiva dada por

$$M = \sum_i n_i \bar{m}_i \quad \dots \dots (I.9)$$

o

$$m = \sum_i X_i \bar{m}_i$$

El cambio de propiedad está dado por la diferencia entre (I.8) y (I.9); así,

$$\Delta M = \sum_i n_i (\bar{m}_i - m_i^\circ) \quad \dots \dots (I.10)$$

$$\Delta m = \sum_i X_i (m_i - \bar{m}_i^\circ)$$



APENDICE II

ESTIMACION DE PARAMETROS DE INTERACCION PARA EL MODELO

UNIFAC.

Este apéndice proporciona el programa que utiliza el modelo UNIFAC para la estimación de los parámetros de interacción. El método que utiliza es el de Nelder-Mead que ha sido descrito en el Capítulo III.

Las subrutinas que este programa utiliza son:

- a) PFAC3 - Subrutina que calcula parte del coeficiente de actividad combinatorio.
- b) PFAC4 - Subrutina que calcula la parte del coeficiente de actividad residual.
- c) FMIN - Esta subrutina calcula la función objetivo como una función de un conjunto de parámetros.

Se anexa el Manual del Usuario, así como el programa-fuente y un ejemplo de los datos de entrada.

NOTA: Todos los programas ⁷⁶ que se presentan en los apendices han sido perfeccionados en un sin número de detalles, tanto - para su mejor uso, como para su presentación.

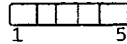
MANUAL DEL USUARIO

Tarjetas de entrada

Las tarjetas necesarias para la entrada de datos son:

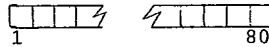
Tarjeta No. 1 - Tipo de datos. Código para el tipo de datos entero cargado a la derecha (ISO). Este puede tener los siguientes valores:

- a) ISO < 0 Para datos isotérmicos.
- b) ISO = 0 Para señalar el fin de un conjunto de datos.
- c) ISO > 0 Para datos isobáricos



Tarjeta No. 2 - Texto

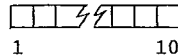
Se puede escribir cualquier texto que se requiera. Se recomienda poner los nombres de los componentes con los caracteres alfanuméricos.



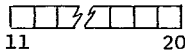
Tarjeta No. 3 - Propiedades de los componentes puros.

Se ponen las propiedades de los componentes puros. Se pone una tarjeta por cada componente. Las propiedades son las siguientes. Se requiere poner el punto decimal.

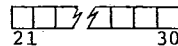
- a) Temperatura crítica en grados Kelvin (°K) (TC)

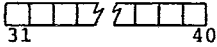
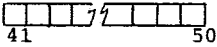
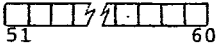


- b) Presión crítica en atmósferas (PC)




- c) Radio medio de giro en Armstrong (RD)



- d) Parámetro de asociación (ETA) 
- e) Momento dipolar en Debyes (DMU) 
- f) Factor de compresibilidad crítico (ZC) 

Tarjeta No. 4 - Para ácidos orgánicos.


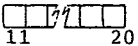
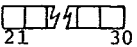
Esta tarjeta es incluida solamente si alguno de los componentes es ácido orgánico. En tal caso, ETA es igual a 4.5.

Número de átomos de carbono en la molécula de ácido (NACID) 
1 2

Tarjeta No. 5 - Constantes de Antoine .

Esta tarjeta sólo se incluye si los datos son isobáricos. Se proporcionan las constantes de Antoine.

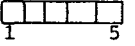
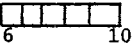
Una tarjeta por cada componente. Punto decimal obligatorio.

- a) Primera constante de Antoine "A" 
- b) Segunda constante de Antoine "B" 
- c) Tercera constante de Antoine "C" 

Tarjeta No. 6 - Parámetro de Solvatación

Punto decimal obligatorio. 

Tarjeta No. 7.- Información de datos, Enteros cargados a la derecha.

- a) Número de conjuntos de datos P-T-X-Y. (NT) 
- b) Número del orden del polinomio de Legendre (NPOL) 

Tarjeta No. 8 - Temperatura o presión.

- a) Temperatura en grados Kelvin para datos isotérmicos o presión en mmHg para datos isobáricos. Punto decimal obligatorio.

--	--	--	--	--	--	--	--

1 10

Tarjeta No. 9 - Conjunto de datos

Se pondrán "NT" tarjetas y puede ser para datos isotérmicos X, Y, P o datos isobáricos X, Y, T.

- a) Fracción MOL de líquido del componente 1 (X). El componente más volátil.

--	--	--	--	--	--	--	--

1 10

- b) Fracción MOL del componente 1 en el vapor (Y)

--	--	--	--	--	--	--	--

11 20

- c) Temperatura o presión según el tipo de datos (mm Hg o °K)

--	--	--	--	--	--	--	--

21 30

Para el primer dato: $X_1 = 0$ y $Y_1 = 0$

Para el último dato: $X_1 = 1$ y $Y_1 = 1$

NOTA: Las Tablas II .1 y II .2 presentan los valores de las propiedades de los componentes puros necesarios para este programa.

```

DIMENSION YE(25),PHI1(25),PHI2(25),PHI(2),PHIR1(25),PHIR2(25)
DIMENSION P1(25),P2(25),V1(25),V2(25),A(2),B(2),C(2)
DIMENSION Y(2),Z(25)
DIMENSION S5(15),FA(25),FB(25),X(25),PEXP(25),PEST(25),PAR(15,25)
DIMENSION Y1(25),PP1(25),PP2(25),TEXT(40)
DIMENSION JPAR(15,25),JPESF(25,25),TEXP(25)
REAL*8 S5(10,11)
DIMENSION S1(25),S2(25),S3(25)
DIMENSION V(2)
COMMON/VIRDAT/VC(2),PC(2),RD(2),JMJ(2),ETA(3),TC(2),ZC(2)

```

```
CALL FISJVM,N,NLGS)
```

```
M=5
N=5
NK=2
```

```
95 READ(M,5) ISJ
IF (ISJ) 99,199,99
```

```
99 READ(M,2) TEXT
2 FORMAT(40A2)
WRITE(N,3) TEXT
3 FORMAT(141,40A2//)
```

```
DO 5 I=1,NK
```

```
NC(I)=I
```

```
READ(M,1) TC(I),PC(I),RD(I),ETA(I),DMU(I),ZC(I)
```

```
IF(ETA(1).EQ.4.5)GO TO 411
```

```
IF(ETA(2).EQ.4.5)GO TO 411
```

```
NACID=0
```

```
GO TO 412
```

```
411 READ(M,80)NACID
```

```
412 WRITE(N,910)
```

```
910 FORMAT (25X,'PUKE COMPONENT DATA'//)
```

```
IF(ISD)417,199,414
```

```
+1+ WRITE(N,911)
```

```
911 FORMAT (1X,'ND',9X, TC',8X,'PC',8X,'RD',8X,'ETA',8X,
```

```
1 DMU',8X,'ZC',8X,'A',8X,'B',8X,'C'//)
```

```
DO 85 I=1,NK
```

```
READ(M,1)A(I),S(I),C(I)
```

```
WRITE(N,912) NC(I),TC(I),PC(I),RD(I),ETA(I),JMJ(I),ZC(I),A(I),B(I)
```

```
1,C(I)
```

```
98 CONTINUE
```

```
GO TO 415
```

```
+17 WRITE(N,913)
```

```
913 FORMAT (1X,'ND',9X, TC',8X,'PC',8X,'RD',8X,'ETA',8X,
```



```

1*DMU*,7X,'ZC'/)
DO 89 I=1,NK
89 WRITE(N,912)NC(I),TC(I),PC(I),RD(I),ETA(I),DMU(I),ZC(I)
415 CONTINUE
912 FORMAT (1X,I2,3X,9F10.3)
801 FORMAT (I2)
803 FORMAT (8F10.2)
READ(M,803) ETA(3)
WRITE(N,135) ETA(3)
135 FORMAT(/,' SOLVATION PARAMETER=',F10.2)
RG=62.36
NH=1
READ(M,5)NT,NPOL
IF (ISJ.ST.0.) GOTO 313
WRITE (N,6)
5 FORMAT(/' NT NPOL NACID PISAT P2SAT VI V2')
READ(M,803) TEMP
DO 7 I=1,NT
TEXP(I) = TEMP
READ(M,1) X(I),Y(I),PEXP(I)
YE(I)=Y(I)
DO 727 I=1,NT
727 PEXP(I)=PEXP(I)/760.
CALL YENW0(TEMP,V)
WRITE(N,565)NT,NPOL,NACID,PEXP(NT),PEXP(1),V(1),V(2)
565 FORMAT(3I5,4F10.5)
1 FORMAT(8F10.5)
DO 701 I=1,NT
YY(1)=Y(I)
IF(YY(1).EJ.0.) YY(1)=1.E-36
YY(2)=1.-Y(I)
IF(YY(2).EJ.0.) YY(2)=1.E-36
P=PEXP(I)
CALL PHIB(NK,P,TEMP,YY,PHI,NACID)
PHI1(I)=PHI(1)
PHI2(I)=PHI(2)
DO 9 I=1,NT
PPI(I)=PEXP(NT)*PHI1(NT)*EXP(V(1)*(PEXP(I)-PEXP(NT))/(RG*TEMP))
9 PP2(I)=PEXP(1)*PHI2(1)*EXP(V(2)*(PEXP(I)-PEXP(1))/(RG*TEMP))
GOTO 314
115 CONTINUE
WRITE(N,567)
567 FORMAT(/' NT NPOL NACID')
READ(M,803) PRES
PRES = PRES/760.
DO 107 I=1,NT
PEXP(I)=PRES
READ(M,1) X(I),YE(I),TEXP(I)
WRITE(N,1) X(I),YE(I),TEXP(I)
Y(I)=YE(I)
WRITE(N,5)NT,NPOL,NACID
DO 413 I=1,NT
T=TEXP(I)
P1(I)=10.*((A(1)-B(1)/(C(1)+T-273.15))/750.
YY(1)=1.
YY(2)=1.E-24
CALL PHIB(NK,PRES,T,YY,PHI,NACID)
PHI1(I)=PHI(1)
P2(I)=10.*((A(2)-B(2)/(C(2)+T-273.15))/750.
YY(1)=1.E-24
YY(2)=1.
CALL PHIB(NK,PRES,T,YY,PHI,NACID)
PHI2(I)=PHI(2)
CALL YENW0(T,V)
PPI(I)=P1(I)*PHI1(I)*EXP(V(1)*(PRES-P1(I))/(RG*TEXP(I)))

```

```

413  PP2(I)=P2(I)*PHIR2(I)*EXP(V(2)*(PRES-P2(I))/(RG*TEXP(I)))
      DO 1701 I=1,NT
      YY(1)=Y(I)
      IF(YY(1).EQ.0.) YY(1)=1.E-06
      YY(2)=1.-Y(I)
      IF(YY(2).EQ.0.) YY(2)=1.E-06
      T=TEXP(I)
      CALL PHIB(NK,PRES,T,YY,PHI,NAQID)
      PHI1(I)=PHI(1)
1701  PHI2(I)=PHI(2)
314  CONTINUE
97   DO 730 I=1,NT
      CALL MLMEN(15,X(I),FA,FB)
      DO 11 J=1,15
      PAR(J,I)=FA(J)
11   OPAR(J,I)=FB(J)
730  CONTINUE
      DO 30 K=1,NPOL
30   BB(K)=0.
      DO 40 IK=1,NPOL,NH
      NDJ=NT-1K-2
705  IT=0
      IF (NDG) 200,200,45
45   DO 50 I=1,NT
      FA(I)=0.
      FB(I)=0.
      DO 51 J=1,IK
      FA(I)=FA(I)+(PAR(J,I)+X(I)*OPAR(J,I))*8B1J)
51   FB(I)=FB(I)+(PAR(J,I)-(1.-X(I))*OPAR(J,I))*8B(J)
      C1=PP1(I)
      C2=PP2(I)
      IF (PHI1(I).EQ.0) GO TO 780
      FA(I)=X(I)*C1*EXP((1.-X(I))**2*FA(I))/PHI1(I)
      GO TO 781
780  FA(I)=0.
781  IF (PHI2(I).EQ.0) GO TO 782
      FB(I)=(1.-X(I))*C2*EXP(X(I)**2*FB(I))/PHI2(I)
      GO TO 783
782  FB(I)=0.
783  CONTINUE
      PEST(I)=FA(I)+FB(I)
      Z(I)=FA(I)/PEST(I)
      DO 50 J=1,IK
      DPEST(I,J)=FA(I)*(PAR(J,I)+X(I)*OPAR(J,I))*(1.-X(I))**2+
1   FB(I)*(PAR(J,I)-(1.-X(I))*OPAR(J,I))*X(I)**2
50   CONTINUE
      IF (20-IT) 661,661,662
561  WRITE(N,663)
563  FORMAT(/' NO CONVERGENCE IN 20 ITERATIONS '/')
      GO TO 40
562  CONTINUE
      IT=IT+1
      SSQ=0.
      DO 61 I=1,NT
61   SSQ=SSQ+(PEST(I)-PEXP(I))**2
      DO 62 I=1,IK
      SS(I,IK+1)=0.
      DO 62 J=1,NT
62   SS(I,IK+1)=SS(I,IK+1)-DPEST(J,I)*(PEST(J)-PEXP(J))
      DO 63 I=1,IK
      DO 63 J=1,IK
      SS(I,J)=0.
      DO 63 K=1,NT
63   SS(I,J)=SS(I,J)+ DPEST(K,I)*DPEST(K,J)
      CALL GAUSL (10,11,IK,1,SS)
      R=0.

```

```

RR=0.
DO 70 I=1,IK
  BB(I)=BB(I)+SS(I,IK+1)
  R=R+BB(I)**2
70 RR=RR+SS(I,IK+1)**2
  J=ABS(RR/R)
  IF (D-1.E-10) 42,42,45
12 YDEV=0.
  PDEV=0.
  DO 43 I=1,NT
    IF ((I-1)*(I-NT)) 795,557,795
795 G1(I)=FA(I)*PHI1(I)/X(I)/PP1(I)
    G2(I)=Fb(I)*PHI2(I)/(1.-X(I))/PP2(I)
    GO TJ 550
557 GG1=J.
    GG2=J.
    DO 558 J=1,IK
      GG1=GG1+(PAK(J,I)+X(I)*DPAK(J,I))*BB(J)
558 GG2=GG2+(PAR(J,I)-(1.-X(I))*DPAK(J,I))*BB(J)
    G3(I)=EXP(X(I)**2*GG2)
    G4(I)=EXP((1.-X(I))**2*GG1)
    J1(I)=EXP((1.-X(I))**2*GG1)
559 JG=0.
    DO 559 JJ=1,IK
      JG=JG+BB(JJ)*PAR(JJ,I)
      S(I)=GG3*X(I)*(1.-X(I))
      YDEV=YDEV+ ABS((Z(I)-Y(I))/(NT-2))
      PDEV=PDEV+ ABS((PEXP(I)-PEST(I))/(NT-2))
43 CONTINUE
703 IF (YDEV-.0001)702,702,703
  IF (ISJ.GT.0.) GJTJ 1703
  DO 704 I=1,NT
    Y(I)=Z(I)
    YY(I)=Y(I)
    IF(YY(I).E.J.J.) YY(I)=1.E-06
    YY(2)=1.-Y(I)
    IF(YY(2).E.J.J.) YY(2)=1.E-06
    P=PEXP(I)
    CALL PHIB(NK,P,TEMP,YY,PHI,NACID)
    PHI1(I)=PHI(1)
704 PHI2(I)=PHI(2)
    GO TO 706
1705 DO 1705 I=1,NT
  Y(I)=Z(I)
  YY(I)=Y(I)
  IF(YY(I).E.J.J.) YY(I)=1.E-06
  YY(2)=1.-Y(I)
  IF(YY(2).E.J.J.) YY(2)=1.E-06
  T=TEAP(I)
  CALL PHIB(NK,P,RES,T,YY,PHI,NACID)
  PHI1(I)=PHI(1)
1706 PHI2(I)=PHI(2)
  GO TO 705
702 YDEV=0.
  WRITE(N,48)
48 FORMAT('/',, X PEXP PEST YEXP YEST GAMMA1
1 GAMMA2 G/RT TEMP FUG10 FUG20 PH11 PH12'/)
  DO 711 I=1,NT
    YDEV=YDEV + ABS((Z(I)-YE(I))/(NT-2))
711 WRITE(N,44) X(I),PEXP(I),PEST(I),YE(I),Z(I),G1(I),G2(I),G(I),TEXP(
  *,P1(I),PP2(I),PHI1(I),PHI2(I)
44 FORMAT(8F9.4,F9.2,4F9.4)
  WRITE(N,82) NDS,IT,PDEV,YDEV
82 FORMAT(/,' DEGREES OF FREEDOM ',I3,' NUMBER OF ITERATIONS ',I3,/,
  '...MEAN DEV. I.M.R. '...F10.5/...

```

```
      2      * MEAN DEV IN Y      *, F10.5,/)
      WRITE(N,D3)(BB(K),K=1,IK)
      83  FORMAT(/' LEGENDRE COEFFICIENTS ',/, 15(F15.5/))
      40  CONTINUE
      200 GO TO 96
      199  STOP
          END
```

```
SUBROUTINE GAUSL(ND,NCOL,N,NS,A)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION A(ND,NCOL)

N1=N+1
NT=N+NS
IF (N .EQ. 1) GO TO 50
START ELIMINATION
DO 10 I=2,N
IP=I-1
I1=IP
X=DABS(A(I1,I1))
DO 11 J=I,N
IF (DABS(A(J,I1)) .LT. X) GO TO 11
X=DABS(A(J,I1))
IP=J
11 CONTINUE
IF (IP .EQ. I1) GO TO 13
ROW INTERCHANGE
DO 12 J=I1,NT
X=A(I1,J)
A(I1,J)=A(IP,J)
A(IP,J)=X
12 DO 10 J=I,N
X=A(J,I1)/A(I1,I1)
DO 13 K=I,NT
13 A(J,K)=A(J,K) - X*A(I1,K)
ELIMINATION FINISHED, NOW BACKSUBSTITUTION
50 DO 20 IP=1,N
I=N1-IP
DO 20 K=N1,NT
A(I,K) = A(I,K)/A(I,I)
IF (I .EQ. 1) GO TO 20
I1=I-1
DO 25 J=1,I1
25 A(J,K) = A(J,K) - A(I,K)*A(J,I)
20 CONTINUE
RETURN
END
```

```
SUBROUTINE SVIR (N,TEMP,BF,BB)
DIMENSION BF(3),BB(3),W(3),EPSI(3),SIGM3(3),RDMU(3),RDM3(3),A(3),
IDELH(3),D(3),B0(3)
COMMON/VIRDAT/NC(2),PC(2),RD(2),DMU(2),ETA(3),TC(2),ZC(2)
```

```
DO 101 I=1,N
W(I)=0.006*RD(I)+0.02087*RD(I)**2-0.00136*RD(I)**3
EPSI(I)=TC(I)*(0.748+0.91*W(I)-0.4*ETA(I))/(2.+20.*W(I))
SIGM3(I)=(2.44-W(I))**3*(TC(I)/PC(I))
IF(DMU(I)-1.45)101,101,103
103 PN=16.+400.*W(I)
C=2.882-1.882*W(I)/(0.03+W(I))
XI=DMU(I)**4/(C*EPSI(I)*(SIGM3(I)**2)*TC(I)*5.723E-8)
PPN=PN/(PN-6.)
EPSI(I)=EPSI(I)*(1.-XI*PPN+PPN*(PPN+1.)*(XI**2)/2.)
SIGM3(I)=SIGM3(I)*(1.+3.*XI/(PN-6.))
101 RDMU(I)=(DMU(I)**2)*7243.8/(EPSI(I)*SIGM3(I))
IF(N-1)300,300,400
300 J=1
GO TO 301
400 J=3
GO TO 401

401 EPSI(3)=0.7*SQRT(EPSI(1)*EPSI(2))+0.60/(1./EPSI(1)+1./EPSI(2))
SIGM3(3)=SQRT(SIGM3(1)*SIGM3(2))
W(3)=0.5*(W(1)+W(2))
```

IF(DMU(1)+DMJ(2))500,501,500 - 211 -

PDLAR-NJNPOLAR, EQ'S 38,24,36,37

501 IF(DMU(1)+DMJ(2)-2.)500,500,19
19 XI38=(DMJ(1)**2*(EPSI(2)**2*SIGM3(2))**(1./3.)*SIGM3(2)+DMJ(2)**2*
1(EPSI(1)**2*SIGM3(1))**(1./3.)*SIGM3(1))/(EPSI(3)*SIGM3(3)**2)
PN=15.+400.*A(3)
EPSI(3)=EPSI(3)*(1.+XI38*PN/(PN-5.))
SIGM3(3)=SIGM3(3)*(1.-3.*XI38/(PN-5.))

PDLAR-PDLAR, EQ'S 35,27

500 RDMU(3)=72+3.8*DMU(1)*DMJ(2)/(EPSI(3)*SIGM3(3))
301 DO 600 I=1,J
IF(RDMJ(I)-0.04)14,15,15
14 RDM(I)=RDMU(I)
GO TJ 600
15 IF(RDMJ(I)-0.25)16,17,17
16 RDM(I)=0.
GO TJ 600
17 RDM(I)=RDMU(I)-0.25
500 CONTINUE

LAST PARAMETERS, EQ'S 7,8,9,29

DO 609 I=1,J
B0(I)=1.2618*SIGM3(I)
A(I)=-0.3-0.05*RDMJ(I)
DELH(I)=1.99+0.2*RDMJ(I)**2
IF(ETA(I)-4.1604,604,605
504 D(I)=650./(EPSI(I)+300.)
GO TJ 609
505 D(I)=42800./(EPSI(I)+22400.)
509 CONTINUE

DO 651 I=1,J
TSTR=EPSI(I)/TEMP-1.5*A(I)
BF=0.94-1.47*TSTR-0.85*TSTR**2+1.015*TSTR**3
BFP=(0.75-3.*TSTR+2.1*TSTR**2+2.1*TSTR**3)*RDM(I)
BF(I)=(BFP-BFP)*B0(I)
BB(I)=BF(I)+B0(I)*A(I)*EXP(DELH(I)*EPSI(I)/TEMP)
IF(ETA(I))551,551,553
553 SCHEM=B0(I)*EXP(ETA(I)*(D(I)-4.27))*(1.-EXP(1500.*ETA(I)/TEMP))
BB(I)=BB(I)+SCHEM
551 CONTINUE
RETURN
END

```
SUBROUTINE MLMEN(N,X,POL,DPOL)
DIMENSION POL(15),JPJL(15)
```

```
*****
*
* SUBROUTINE MLMEN(N,X,POL,DPOL) *
*
*****
```

```

POL(1)=1.
POL(2)=2.*X-1.
DPJL(1)=0.
DPOL(2)=2.
FX=POL(2)
DO 100 I=3,N
  XX=(2*I-3)*POL(I-1)
  POL(I)=(FX*XX-(I-2)*POL(I-2))/(I-1)
100 DPJL(I)=(2*I-3)*FX*DPJL(I-1)-(I-2)*DPJL(I-2)+2.*XX/(I-1)
RETURN
END
```


SUBROUTINE PHIB(N,P,TEMP,Y,FUG,NACID)
DIMENSION Y(2),FUG(2),A(4),B(4),BF(3),BB(3)
COMMON/VIRDAT/NC(2),PC(2),RD(2),DMU(2),ETA(3),TC(2),ZC(2)

DATA A/10.743,10.4205,10.843,10.136/,B/3083.,3166.,3316.,3079./
RG=02.06
PR=P/(RG*TEMP)

103 CALL SVIR(N,TEMP,BF,BB)
DO 101 I=1,N
IF(ETA(I).EQ.4.5) GO TO 102
101 CONTINUE
IF(N.EQ.2) GO TO 103
FUG(1)=PR*BB(1)
FUG(1)=EXP(FUG(1))
RETURN
103 BMIX=Y(1)**2*BB(1)+Y(2)**2*BB(2)+2.*Y(1)*Y(2)*BB(3)
FUG(1)=PR*(2.*Y(1)*BB(1)+2.*Y(2)*BB(3)-BMIX)
FUG(2)=PR*(2.*Y(1)*BB(3)+2.*Y(2)*BB(2)-BMIX)
DO 104 I=1,2
104 FUG(I)=EXP(FUG(I))
RETURN

EJ'S (2.14),(2.15) AND (2.13)
102 IF(I.EQ.1) GO TO 106
NA=2
NB=1
GO TO 107
105 NA=1
NB=2
107 IF (NACID.GT.4) GO TO 105

AKA=A(NACID)-B(NACID)/TEMP

AKA=EXP(-AKA*Z*30259)*760
GO TO 108

- 214 -

C
C K PREDICTED FROM SECOND VIRIAL COEFFICIENTS
C EQ (2.7)
105 AKA=-[BB(NA)-BF(NA)]/(RG*TEMP)
108 AKT = AKA * P * EXP (BF(NA) * PR)
SQ=SQRT(1.+4.*AKT*Y(NA)*(2.-Y(NA)))
ZA=(SQ-1.)/(2.*AKT*(2.-Y(NA)))
FUG(NA)=(ZA/Y(NA))*EXP(BF(NA)*PR)
IF(N.EQ.1)GO TO 109
ZB=Y(NB)*(1.+4.*AKT*(2.-Y(NA))-SQ)
ZB=ZB/(2.*AKT*(2.-Y(NA))*Z)
FUG(NB)=(ZB/Y(NB))*EXP(BF(NB)*PR)
109 CONTINJE
RETURN
END

```
SUBROUTINE YENWD(T,VLIQ)  
DIMENSION VLIQ(2)  
COMMON/VIRDAT/NC(2),PC(2),RD(2),DMU(2),ETA(3),TC(2),ZC(2)
```

```
DO 10 I=1,2  
A=17.4+25-214.573*ZC(I)+989.625*(ZC(I)**2)-1522.06*ZC(I)**3  
IF(ZC(I)-0.25)100,100,101  
100 B=-3.26257+13.6377*ZC(I)+107.4844*ZC(I)**2-384.211*ZC(I)**3  
GO TO 102  
101 B=0.2091-402.063*ZC(I)+501.*ZC(I)**2+541.*ZC(I)**3  
102 C=0.93-B  
TRD=T/TC(I)  
TR1=(1.-TRD)**(1./3.)  
TR2=(1.-TRD)**(2./3.)  
TR4=(1.-TRD)**(4./3.)  
RHJ=1.+A*TR1+B*TR2+D*TR4  
10 VLIQ(I)=82.05*ZC(I)*TC(I)/(PC(I)*RHO)  
RETURN  
END
```

-1
2-BUTANONE(1)-ACETIC ACID(2) AT 351.15 K,LYNGBY 1976
535. 41. 3.139 0.9 2.7 0.249
594.8 57.1 2.595 4.5 1.74 0.2

2
1.8
11 5
351.15
0. 0. 192.12
0.0177 0.0373 198.58
0.0315 0.0749 205.83
0.1397 0.3112 260.09
0.2262 0.4653 304.17
0.4334 0.7356 414.98
0.5006 0.8622 505.55
0.7754 0.9438 600.94
0.8674 0.9728 654.24
0.9519 0.9915 676.04
1. 1. 696.5

Programa de Coeficientes Viriales

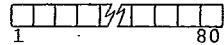
El programa se utiliza únicamente para determinar segundos coeficientes viriales. Construye una matriz de los coeficientes viriales de los componentes puros y también los coeficientes cruzados. Se pueden manejar hasta 10 componentes. Este programa utiliza únicamente la subrutina SVIR.

Tarjetas de entrada

Tarjeta No. 1 - Texto

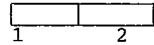
Se puede poner cualquier texto que se desee.

Deben de ir 5 tarjetas No. 1 (Alfa Num.) Recomendable escribir el nombre de los componentes.

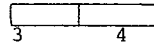


Tarjeta No. 2 - Número de componente. Información por sistema que se analiza.

a) Número de componentes (NN)

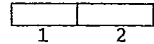


b) Número de temperaturas (NT)

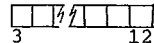


Tarjeta No. 3 - Propiedades de componentes puros

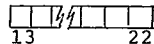
a) Número del componente (entero)



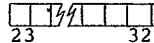
b) Presión crítica en atmósferas



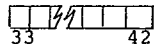
c) Temperatura crítica en °K



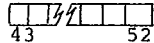
d) Radio medio de giro en Armstrong (RD)



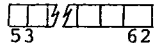
e) Momento dipolar en Deybe (DMU)



f) Parámetro de asociación (ETA)



g) Factor de compresibilidad crítico

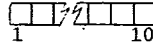


Tarjeta No. 4 - Parámetros de solvatación

Cada tarjeta contiene los parámetros de solvatación entre un componente ($I = 1, NN - 1$) y todos los $J = I + 1, NN$. Existe en número de componente menos 1 tarjetas NO. 4. punto decimal obligatorio.

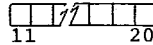
a) Parámetro de solvatación del componente

1 y el componente 2.



b) Parámetro de solvatación del componente

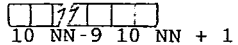
1 y el componente 3



⋮

c) Parámetro de solvatación del componente

1 y el componente NN.

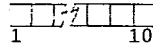


Esta tarjeta existirá para cada componente, pero para el último componente, como sus parámetros ya fueron dados, ya no se incluye.

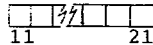
Tarjeta No. 5 - Temperaturas

Se proporcionan las temperaturas a las cuales se desea que se determinen los coeficientes.

a) Primera temperatura en °K

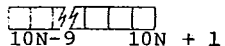


b) Segunda temperatura en °K



⋮

c) Enésima temperatura en °K



A continuación se presenta el programa al igual que un ejemplo. Los valores de las tablas (II 1 y 2, pueden utilizarse para el uso de este programa.)

TABLA II -1 - PARAMETROS DE LOS COMPONENTES PUROS PARA EL CALCULO DE LOS SEGUNDOS
COEFICIENTES VIRIALES

NOMBRE DEL COMPONENTE	PC atm	TC K	ZC	RD Å	DMU Debye	ETA
<u>ALCANOS</u>						
Butano	37.5	425.2	0.274	2.889	0.00	0.00
2-Metil Propano	36.0	408.1	0.283	2.896	0.13	0.00
Pentano	33.3	469.5	0.269	3.385	0.00	0.00
2-Metil Etano	32.9	460.4	0.268	3.313	0.13	0.00
2,2 Dimetil Propano	31.6	433.7	0.269	3.153	0.00	0.00
Hexano	29.9	507.3	0.264	3.812	0.00	0.00
2-Metil Pentano	30.0	496.5	0.270	3.809	0.13	0.00
3-Metil Pentano	30.8	504.7	0.273	3.680	0.13	0.00
Heptano	27.0	540.3	0.259	4.267	0.00	0.00
Octano	24.6	568.6	0.256	4.380	0.00	0.00
Ciclohexano	40.2	553.4	0.271	3.561	0.00	0.00
<u>Alquenos</u>						
1-Buteno	39.7	419.6	0.277	2.746	0.34	0.00
2-Metil Propeno	39.5	417.9	0.270	2.828	0.50	0.00
1-Penteno	39.9	464.8	0.266	3.196	0.50	0.00
2-Metil-1-Butano	34.5	464.2	0.268	3.224	0.60	0.00
2-Metil-2-Butano	34.0	470.0	0.266	3.230	0.60	0.00
1-Hexeno	31.1	504.0	0.261	3.647	0.50	0.00
1-y 2-Hepteno	28.1	542.0	0.261	4.097	0.50	0.00

Tabla II . 1 (Cont.)

NOMBRE DEL COMPONENTE	PC	TC	ZC	RD	DMU	ETA
<u>(Esteres)</u>						
1,4-Dioxano	51.4	588.0	0.253	3.110	0.00	0.00
<u>Cetonas</u>						
Acetona	47.0	509.1	0.237	2.740	2.88	0.90
2-Butanona	41.0	535.0	0.249	3.139	2.70	0.90
2-Pentanona	38.4	564.0	0.250	3.500	3.10	0.60
3-Pentanona	36.9	561.0	0.269	3.482	2.88	1.50
<u>Aldehidos</u>						
Acetaldehido	54.7	461.0	0.257	2.021	2.70	0.58
<u>Acidos</u>						
Acido fórmico	63.0	574.0	0.157	1.800	1.52	4.5
Acido acético	57.1	594.8	0.200	2.595	1.74	4.5
Acido propanoico	53.0	612.7	0.242	3.050	1.75	4.5
Acido butádico	52.0	628.0	0.293	3.551	1.75	4.5
<u>Esteres</u>						
Formiato de metilo	59.2	487.2	0.255	2.363	1.77	0.35
Formiato de etilo	46.8	508.5	0.257	2.870	1.93	0.15
Formiato de propilo	40.1	538.0	0.259	3.419	1.89	0.23
Acetato de metilo	46.3	506.9	0.254	2.862	1.72	0.85
Acetato de etilo	37.8	523.3	0.252	3.348	1.78	0.53

TABLA II -1 Cont.

NOBRE DEL COMPONENTE	PC	TC	ZC	RD	DMU	ETA
<u>Esteres</u>						
Propionato de metilo	39.5	530.6	0.255	3.304	1.69	0.80
<u>Aminas</u>						
Metilamina	73.1	430.1	0.279	1.662	1.31	0.13
Dimetilamina	52.4	437.8	0.280	2.264	1.03	0.17
Etilamina	55.5	456.4	0.274	2.309	1.22	0.30
Trimetilamina	40.2	433.3	0.287	2.736	0.612	0.06
Dietilamina	36.6	496.7	0.270	3.161	0.92	0.21
Trietilamina	30.0	535.4	0.269	3.930	0.66	0.10
Anilina	52.3	698.8	0.250	3.393	1.49	0.20
<u>Deriv. clorados</u>						
Diclorometano	60.0	510.0	0.277	2.432	1.54	0.00
Cloroformo	54.0	536.6	0.294	3.178	1.02	0.00
Tetraclorometano	45.0	556.4	0.272	3.458	0.00	0.00
Cloroetano	52.0	460.4	0.274	2.281	2.05	0.00
1-Cloropropano	45.2	503.2	0.278	2.792	2.06	0.00
1, 2-Dicloroetano	53.0	560.9	0.259	2.851	0.00	0.00
Clorobenceno	44.6	632.4	0.265	3.568	1.75	0.00
<u>Misceláneo</u>						
Agua	218.3	647.3	0.230	0.615	1.83	1.70

Tabla II -1 Cont.

NOMBRE DEL COMPONENTE	PC	TC	ZC	RD	DMU	ETA
<u>Aromáticos</u>						
Benzeno	48.6	562.1	0.274	3.004	0.00	0.00
Tolueno	41.6	592.0	0.271	3.443	0.36	0.00
o-Xileno	35.7	631.6	0.254	3.789	0.62	0.00
m-Xileno	34.7	616.8	0.258	3.897	0.40	0.00
p-Xileno	33.9	618.8	0.252	3.796	0.00	0.00
Etil benceno	36.9	617.1	0.272	3.821	0.58	0.00
<u>Alcoholes</u>						
Metanol	78.5	513.2	0.222	1.536	1.66	1.63
Etanol	63.0	516.3	0.248	2.250	1.69	1.40
1-Propanol	51.0	536.7	0.252	2.736	1.68	1.40
2-Propanol	47.0	508.4	0.248	2.726	1.66	1.32
1-Butanol	43.6	562.9	0.259	3.225	1.66	2.20
2-Butanol	41.4	535.9	0.253	3.182	1.66	1.75
2-Metil-1-Propano	42.4	547.7	0.257	3.140	1.64	1.90
Fenol	60.5	694.2	0.244	3.550	1.41	0.32
<u>Eteres</u>						
Dimetil éter	52.6	400.1	0.285	2.127	1.30	0.00
Etil metil éter	43.4	437.8	0.267	2.641	1.22	0.00
Dietyl éter	35.6	466.0	0.255	3.140	1.16	0.00
Etil propil éter	32.1	500.6	0.265	3.547	1.06	0.00

TABLA II . 1 Cont.

NOMBRE DEL COMPONENTE	PC	TC	ZC	RD	DMU	ETA
<u>(Misceláneo)</u>						
Disulfuro de carbono	78.0	552.0	0.293	1.424	0.00	0.34
Acetonitrilo	47.7	547.9	0.184	1.821	3.94	1.65
Nitrometano	63.3	588.0	0.223	2.306	3.44	1.66
Furano	52.5	487.0	0.286	2.508	0.661	0.00
Tetrahidrofurano	51.1	541.0	0.258	2.600	1.63	0.10

PC: Presión crítica
 TC: Temperatura crítica
 ZC: Factor de compresibilidad crítica
 RD: Radio medio de giro
 DMU: Momento dipolar
 ETA: Parámetro de asociación

TABLA II -2

PARAMETROS DE SOLVATACION, η_{ij} , PARA CALCULO DE
COEFICIENTES DE INTERSECCION VIRIALES

CONTENIDO DE LAS MEZCLAS	η_{ij}
Componentes no polares	0.0
Hidrocarburos	0.0
Hidrocarburos y componentes no polares (excepto fluoruros de carbono)	0.0
Hidrocarburos alifáticos y un componente polar	0.0

PARAMETROS DE SOLVATACION ESTIMADOS ENTRE GRUPOS
DE SUSTANCIAS

	1	2	3	4	5	6
1 Hidrocarburos aromáticos	0	0	0	0.5	0.6	0.4
2 Alcoholes		1.55	1.55	1.0	1.3	2.5
3 Agua				1.0	1.3	2.5
4 Cetonas				0.9	1.1	1.8
5 Esteres					0.53	2.0
6 Acidos orgánicos						4.5

Tabla II -2 (continúa)

Parámetros de solvatación posteriores usados por Hayden y O'Connell

Benceno - Cloroformo	0.12
Benceno - Nitrometano	1.00
Clorometano - Acetona	0.20
Diclorometano - Acetona	0.92
Cloroformo - Dietiléter	0.95
Cloroformo - Acetona	1.26
Cloroformo - Metil formiato	1.20
Cloroformo - Metil acetato	1.65
Cloroformo - Acetato de etilo	1.65
Cloroformo - Dietilamina	1.57
Acetona - Nitrometano	1.63
Acetaldehido - Acetonitrilo	2.5

```
DIMENSION NNC(10),PPC(10),RRD(10),DOMU(10),EETA(10),TTC(10),ETM(10
1,10),B(10,10),T(10),NTEXT(40),SB(3),BF(3),ZC(10)
COMMON/VIRDAT/NC(2),PC(2),RD(2),DMJ(2),ETA(3),TC(2),ZC(2)
CALL FISU(NI,N0,NLOG)
WRITE(NO,21)
21 FORMAT(141,' CALCULATION OF VIRIAL COEFFICIENTS B(I,J) '//)
DO 1 I=1,5
READ(NI,20)NTEXT
20 FORMAT(4JA2)
WRITE(NO,20)NTEXT
1 CONTINUE
READ(NI,22)N1,NT
22 FORMAT(2I2)
DO 17 I=1,N1
17 READ(NI,23)NNC(I),PPC(I),TTC(I),RRD(I),DOMJ(I),EETA(I),ZC(I)
23 FORMAT(I2,5F10.3)
WRITE(NO,24)
24 FORMAT(140,' COMPONENT PC IN ATM RD IN A DMJ IN DEG. ETA TC
1 IN K')
```

```

WRITE(N0,5)(NVC(I),PPC(I),RRD(I),DDMJ(I),EETA(I),TC(I),I=1,NN)
5  FORMAT(5X,I2,3X,5F10.3)
   IN=NN-1
   DO 2 I=1,IN
     II=I+1
     2  READ(N1,26)(ETM(I,J),J=II,NN)
26  FORMAT(8F10.3)
   WRITE(N0,27)
27  FORMAT(/1H0,' SOLVATION PARAMETERS')
   IN=NN-1
   DO 11 I=1,IN
     II=I+1
     DO 11 J=II,NN
11  ETM(I,I)=EETA(I)
     DO 12 I=1,NN
12  ETM(I,I)=EETA(I)
     WRITE(N0,23)(NVC(I),I=1,NN)
23  FORMAT(10X,I2,9(8X,I2))
     DO 13 I=1,NN
13  WRITE(N0,9)NVC(I),(ETM(I,J),J=1,NN)
     9  FORMAT(2X,I2,10F10.3)
     READ(N1,26)(T(I),I=1,NT)

N=2
WRITE(N0,40)
40  FORMAT(/1H0,' VIRIAL COEFFICIENTS')
     DO 650 K=1,NT
       TEMP=T(K)
       WRITE(N0,41)TEMP
41  FORMAT(/10X,'TEMPERATURE=',F10.3)
       IN=N-1
       DO 32 I=1,IN
         II=I+1
         DO 32 J=II,NN
           K=1
           M=I
33  VC(K)=NVC(M)
           PC(K)=PPC(M)
           RD(K)=RRD(M)
           DMJ(K)=DDMJ(M)
           ETA(K)=EETA(M)
           TC(K)=TC(M)
           ZC(K)=ZC(M)
           IF(K.EQ.2) GO TO 34
           K=2
           M=J
           GO TO 33
34  ETA(3)=ETM(I,J)
           CALL SVIR(N,TEMP,BF,8B)
           B(I,I)=B3(1)
           B(J,J)=B3(2)
           B(I,J)=B3(3)
32  B(J,I)=B(I,J)
       WRITE(N0,28)(NVC(I),I=1,NN)
       DO 19 I=1,NN
19  WRITE(N0,9)NVC(I),(B(I,J),J=1,NN)
550 CONTINUE
     STDP
     END

```

MIXTURE OF 4 COMPONENTS
1 BENZENE, 2 CHLOROFORM
3 ACETONE, 4 ETHYL ACETATE

4 4					
1 48.5	562.1	3.004	0.	0.	0.274
2 54.	536.6	3.178	1.02	0.	0.294
3 47.	509.1	2.74	2.88	0.9	0.237
4 37.8	523.3	3.348	1.78	0.53	0.252
0.12	0.5	0.6			
1.26	1.65				
1.1					
323.2	333.2	353.2	368.		

PROGRAMA DE COEFICIENTES VIRIALES Y CONSISTENCIA TERMODINAMICA.

En este apéndice se describen los programas para calcular los coeficientes de actividad y fugacidad y así elaborar pruebas de consistencia termodinámica. También se anexan el Manual del Usuario y ejemplos de los datos de entrada y salida de cada programa.

Programa de pruebas de consistencia termodinámica

Este programa para datos de equilibrio líquido-vapor utiliza las siguientes subrutinas:

- a) SVIR, subrutina para el cálculo de los segundos coeficientes viriales para mezclas binarias y sustancias puras.
- b) PHIB, subrutina para el cálculo del coeficiente de fugacidad para sustancias puras y mezclas binarias (Llama SVIP).
- c) YEN WO, subrutina para calcular el volumen molar de líquido saturado.
- d) GAUSL, subrutina para resolver un conjunto de N ecuaciones algebraicas lineales.
- e) MLMEN, subrutina para el cálculo de los términos del polinomio de Legendre.

Nota: Se anexa el Programa Fuente, el Manual del Usuario y un ejemplo de los datos de entrada. También se anexan tablas de datos que son necesarios para el uso del programa. Los datos incluyen propiedades críticas, radio, -

medio de giro, parámetros de solvatación y asociación y momento dipolar para un gran número de substancias.

II.a Manual del Usuario

Las tarjetas de datos que son necesarios se enumeran a continuación indicando los campos para cada dato.

Tarjeta No. 1

a) Número de diferentes componentes en la mezcla binaria que van a ser ajustados simultáneamente (máximo 10) (NCOMP)

--	--	--

1 3

b) Número de grupos diferentes en todas las moléculas (máximo 10) (NG)

--	--	--

4 6

c) Número de diferentes datos (máximo 100) (NOBS)

--	--	--

7 9

d) Código para la forma en que se introduce el coeficiente de actividad (LAAF). Puede ser 1 o 2.

--	--	--

10 12

i) 1 = Si se van a leer los valores experimentales de los coeficientes de actividad.

ii) 2 = Si se van a leer los valores experimentales de los logaritmos de los coeficientes de actividad.

e) Código para selección de cálculos. (NOIT) Puede ser 1 o 2.

i) 1 = Si se desea que calcule los parámetros de interacción.

--	--	--

13 15

ii) 2 = Si se desea que no calcule los

parámetros de interacción, únicamente que calcule los coeficientes de actividad basados en los valores dados de R, Q y la matriz A.

Tarjeta No. 2 - Textos

		/	/		
1					80

La tarjeta No. 2 se utiliza para escribir comentarios o letreros que sean necesarios. Se pueden utilizar todos los campos de la tarjeta y pueden ser alfanuméricos. Deben ser 16 tarjetas. Pueden ir en blanco.

Tarjeta No. 3 - Número asignado a cada componente

Se asigna arbitrariamente un número a cada componente. Este número es sólo como referencia para interpretar los resultados con más facilidad. Entero cargado a la derecha.

a) Número del primer componente

1			3

b) Número del segundo componente

4			6

c) Número del tercer componente

7			9

d) Número de enésimo componente

$3n-2$			$3n$

Según el orden en que se ponen los componentes deben de ponerse todos los datos en adelante.

Tarjeta No. 4 - Número de grupos en cada molécula (NNY).

Se pone una tarjeta para cada componente. En cada tarjeta se pone el grupo que constituye ese componente.

a) Número de veces que aparece el primer grupo en la molécula.

1	2

b) Número de veces que aparece el segundo grupo en la molécula.

3	4

c) Número de veces que aparece el enésimo grupo en la molécula.

$2n-1$	$2n$

Tarjeta No. 5 - Número de cada grupo.

Se pone el número que le corresponde al grupo K (Estos números son los valores que proporciona Fredenslund a cada grupo, dados en la tabla 3.3 (N G). Entero cargado a la derecha.

a) Número del primer grupo

1		3

b) Número del segundo grupo

4		6

c) Número del enésimo grupo

$3n-2$		$3n$

Tarjeta No. 6 - Datos experimentales

Para cada dato experimental se debe incluir lo siguiente:

a) Temperatura en °C (TE) decimal

1							7

b) Número que se le asigna al componente I.

Este número debe corresponder al usado en la tarjeta No. 3. Entero cargado a la derecha.

(NU)

8 9	1er. Comp.
24 25	2do. Comp.

c) Fracción mol del líquido (decimal) (XXX)

10				16	1er. Co
26				32	2do. Co

d) En este campo se pone el logaritmo del coeficiente de actividad o el coeficiente de actividad según el valor del Código LAAF en la tarjeta No. 1.

17				23	1er. Co
33				39	2do. Co

Tarjeta No. 7 - Constante de cada grupo

Para cada grupo debe proporcionarse los siguientes valores (punto decimal obligatorio):

a) Parámetro de volumen del grupo K (R)

1					10

b) Parámetro de área del grupo K (Q)

11					20

c) Parámetro de interacción del grupo K y cada uno de los grupos presentes.

Si se desconoce un parámetro generalmente

se pone un valor igual a uno

21					30

31					40

9n+1					10n

NOTA: Las tarjetas 8, 9, 10, 11 sólo se incluyen si el código

"NOIT" de la tarjeta No. 1 es igual a uno.

Esta tarjeta sólo existe si el valor de IDEM en la tarjeta No. 8 es mayor de cero ($IDEM > 0$)

a) Vector de los grupos que tienen los mismos parámetros de interacción de los

1			3

que van a ser determinados. Enteros (JENS).

4			6

Se deben poner en primer término los valores

de los grupos a los cuales van a ser iguales.

7			9

$3n-2$			$3n$

Tarjeta No. 11 - Parámetros iniciales

Se introduce un primer valor para poder iniciar el método.

No deben ser cero. Un valor de 100 es adecuado generalmente.

a) Primer parámetro inicial

1							10

b) Segundo parámetro inicial

11							20

c) Tercer parámetro inicial

21							30

d) Cuarto parámetro inicial

31							40


```
*****  
* ESTIMACION DE LA PARAMETROS DE UNIFAC POR MEDIO DE *  
* EL METODO DE NELDER-MEAD'S EXTENDIDO DEL SIMPLEX *  
*****
```

```
DIMENSION R(10),RS(10),QS(10),XL(10),KG(10),NTEXT(40),NUM(10),IPAR  
1(4),PAR(4),DEV(100,2),JENS(10),NU(100,2)  
DIMENSION X(5,4),F(5),XB(4),XS(4),XM(4),XE(4),XX(4),XR(4),XK(4)  
COMMON T(100),NM(100,2),XXX(100,2),GME(100,2),GMC(100,2),GMR(100,2)  
1),NNY(10,10),Q(10),A(10,10),Z(10)
```

```
DATA NC,NP/5,6/
```

```
CALL FISUN(NC,NP,NLOG)
```

```
11 READ(NC,16,END=710)NCOMP,NG,NOBS,LAAF,NOIT
```

```
READ(NC,75)(Z(I),I=1,NCOMP)
```

```
5 WRITE(NP,75)(Z(I),I=1,NCOMP)
```

```
FORMAT(7F10,4)
```

```
15 FORMAT(20I3)
```

```
NCOMP= NUMERO DE COMPONENTES
```

```
NG = NUMERO DE DIFERENTES GRUPOS
```

```
NOBS = NUMERO DE PUNTOS DATO
```

```
LAAF = LAAF=1 SE LEE EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD  
EXPERIMENTAL
```

```
LAAF=2 SE LEE EL LOGARITMO DEL COEFICIENTE  
DE ACTIVIDAD EXPERIMENTAL
```

```
NOIT = NOIT=1 SE DESEA LA ESTIMACION DE LOS PARAMETROS
```

```
NOIT=2 NO SE DESEA ESTIMAR PARAMETROS. LOS COEFICI-  
ENTES DE ACTIVIDAD SON CALCULADOS  
BASADOS EN LA MATRIZ R,Q Y A.
```

```
IF(NOIT.EQ.2) GO TO 1301
```

```
WRITE(NP,15)
```

```
15 FORMAT(1H1,' ESTIMACION PARAMETRO')
```

```
GO TO 1302
```

```
1301 WRITE(NP,1303)
```

```
1303 FORMAT(1H1,' CALCULOS DEL COEFICIENTE DE ACTIV. BASADO EN LOS D  
1ATOS DADOS R,Q Y MATRIZ A')
```

```
1302 CONTINUE
```

```
DO 14 I=1,16
```

```
READ(NC,13)NTEXT
```

```
14 WRITE(NP,13)NTEXT
```

```
13 FORMAT(40A2)
```

```
READ(NC,16)(NUM(I),I=1,NCOMP)
```

```
NUM DA LOS NUMEROS QUE LE ASOCIA  
A CADA DIFERENTE COMPONENTE
```

```
DO 1304 I=1,NCOMP
```

```
1304 READ(NC,2)(NNY(I,K),K=1,NG)
```

```
2 FORMAT(40I2)
```

```
NNY(I,K) ES LA MATRIZ QUE DA EL NUMERO DE GRUPOS DE  
LA CLASE K EN LA MOLECULA I.
```

```
READ(NC,16)(KG(K),K=1,NG)
```

```
KG(K) ES EL NUMERO QUE LE ASOCIA AL GRUPO K.
```

```
DO 100 N=1,NOBS
```

```

READING,101)T(N),NUM(N,I),XXX(N,I),GME(N,I),I=1,2)
101 FORMAT (F7.2,3(I2,2F7.4))
3 T(N) = T(N) + 273.15
  N: NUMERO DE DATOSER
  T(N): TEMPERATURA EN K
  NUM(N,I): NUMERO ASOCIADO AL COMPONENTE I
  (NUM(N,I)=NUM(I))
  XXX(N,I): FRACCION MOL DEL LIQUIDO
  GME(N,I): LAAF=1 COEFICIENTE DE ACTIVIDAD EXPERIMENTAL
  LAAF=2 LOGARITMO DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD
  EXPERIMENTAL

  IF(LAAF=1)820,820,821
321 CONTINUE
  DO 822 N=1,NOBS
  DO 822 I=1,2
  GGG=GME(N,I)
  GME(N,I)=EXP(GGG)
822 CONTINUE
820 CONTINUE
  DO 705 I=1,NG
  READ(NC,704)R(I),Q(I),(A(I,J),J=1,NG)
704 FORMAT(8F10.4)

  R(I) ES EL PARAMETRO DE VOLUMEN DEL GRUPO I
  Q(I) ES EL PARAMETRO DE AREA DEL GRUPO I
  A(I,J) ES EL PARAMETRO DE INTERACION ENTRE
  LOS GRUPOS I Y J

705 CONTINUE
  DO 7 I=1,NCOMP
  RS(I)=0.
  QS(I)=0.
  DO 8 J=1,NG
  RS(I)=RS(I)+NNY(I,J)*R(J)
  QS(I)=QS(I)+NNY(I,J)*Q(J)
  8 CONTINUE
  7 XL(I)=(Z(I)/2)*(RS(I)-QS(I))-RS(I) +L.
  WRITE(4P,5)
  5 FORMAT(1H0,' COMPONENTE/ GRUPOS',/)
  WRITE(NP,12)(KG(I),I=1,NG)
  12 FORMAT(17X,10I3)
  DO 10 I=1,NCOMP
  10 WRITE(NP,6)NUM(I),(NNY(I,J),J=1,NG)
  6 FORMAT(10X,I3,4X,10I3)
  WRITE(NP,3)
  3 FORMAT(1H0,' GRUPO NO GRUPO R GRUPO Q',/)
  DO 11 I=1,NG
  11 WRITE(NP,4)KG(I),R(I),Q(I)
  4 FORMAT(4X,I3,5X,2E12.4)
  WRITE(NP,1400)
400 FORMAT(1H0,' PARAMETROS INTERACCION GRUPO',/)
  DO 1401 I=1,NG
401 WRITE(NP,1402)(A(I,J),J=1,NG)
402 FORMAT(10E12.4)
  DO 102 N=1,NOBS
  DO 102 I=1,2
  DO 104 J=1,NCOMP
  IF(NUM(N,I)-NUM(J))104,103,104
103 NM(N,I)=J
  GO TO 102
104 CONTINUE
102 CONTINUE
  CALL PFAC3(RS,QS,XL,NOBS)
  IF(NDIT=1)830,830,831
831 CONTINUE

```

```
CALL PFAC(NG,NOBS)
```

```
DO 832 NR=1,NOBS
```

- 239 -

```
DO 832 I=1,2
```

```
GMR(NR,I)=GMC(NR,I)+GMR(NR,I)
```

```
GMR(NR,I)=EXP(GMR(NR,I))
```

```
832 CONTINUE
```

```
GO TO 833
```

```
830 CONTINUE
```

```
READ(NC,16)NPAR,KRIT,IDEN
```

```
      NPAR ES EL NUMERO DE PARAMETROS QUE  
      VA HA SER ESTIMADO
```

```
      KRIT DETERMINA LA FUNCION OBJETIVO  
      SI KRIT=1, LA SUMA DE LA DIFERENCIA AL CUADRADO ENTRE  
      EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD EXPERIMENTAL Y CALCULADO  
      ES MINIMIZADO  
      SI KRIT=2, EL LOGARITMO DE EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD  
      ES UTILIZADO.
```

```
      IDEN ES EL NUMERO DE PARES IDENTICOS  
      DE PARAMETROS DE INTERACION
```

```
READ(NC,16)(IPAR(I),I=1,NPAR)
```

```
      IPAR ES EL VECTOR QUE INDICA LOS  
      PARAMETROS QUE VAN HA SER ESTIMADOS  
      EN LA MATRIZ A.
```

```
IF(IDEN)950,950,951
```

```
951 IDEN=2*IDEN
```

```
READ(NC,16)(JENS(J),J=1,IDEN)
```

```
950 CONTINUE
```

```
      JENS ES EL VECTOR QUE INDICA LOS PARES IDEN-  
      TICOS DE PARAMETROS
```

```
NN=NPAR+1
```

```
N=NPAR
```

```
READ(NC,400)(X(1,I),I=1,NPAR)
```

```
      X(1,I)= FILA DE PARAMETROS INICIALES  
      LOS PARAMETROS INICIALES NO PUEDEN SER CEROS.
```

```
SA=1.E-6
```

```
      SA ES EL ERROR ESTANDAR COMO LO DEFINIO  
      NELDER-MEAD
```

```
DO 201 J=2,NN
```

```
DO 201 I=1,N
```

```
IF(J-I)202,203,202
```

```
203 X(J,I)=1.1*X(1,I)
```

```
GO TO 201
```

```
202 X(J,I)=X(1,I)
```

```
201 CONTINUE
```

```
WRITE(NP,300)(IPAR(I),I=1,N)
```

```
300 FORMAT(140,' PARAMETROS INICIAL',4I3/)
```

```
DO 204 J=1,NN
```

```
204 WRITE(NP,400)(X(J,I),I=1,N)
```

```
DO 1 J=1,NN
```

```
DO 21 I=1,N
```

```
21 XX(I)=X(J,I)
```

```
CALL FMIN(NPAR,IPAR,PAR,NOBS,NG,XX,FF,KRIT,JENS,IDEN)
```

```
1 F(J)=FF
```

```
NF=NN
```

NF ES EL NUMERO DE CALCULOS DE F

ALFA=1.
BETA=0.5
GAMMA=2.
ITER=0
JPR=0

400 FORMAT(8F10.3)

CALCULO DEL VALOR MAS PEQUEÑO DE F=FB

25 FB=F(1)
DO 98 I=1,N
98 XB(I)=X(I,I)
JB=1
DO 31 J=2,NN
IF(FB-F(J))31,31,108
108 FB=F(J)
JB=J
DO 41 I=1,N
41 XB(I)=X(J,I)
31 CONTINUE

CALCULO DEL VALOR MAS GRANDE DE F=FS

FS=F(1)
DO 51 I=1,N
51 XS(I)=X(I,I)
JS=1
DO 61 J=2,NN
IF(FS-F(J))111,61,61
111 FS=F(J)
JS=J
DO 71 I=1,N
71 XS(I)=X(J,I)
61 CONTINUE

CALCULO DE EL CENTGROIDE XM(I) DE LOS
PUNTOS QUITANDO XS(I)

DO 81 I=1,N
81 XM(I)=-XS(I)
DO 9 J=1,NN
DO 122 I=1,N
122 XM(I)=XM(I)+X(J,I)
9 CONTINUE
DO 121 I=1,N
121 XM(I)=XM(I)/FLOAT(N)

REFLECCION

DO 131 I=1,N
131 XR(I)=XM(I)+ALFA*(XM(I)-XS(I))
CALL FMIN(NPAR,IPAR,PAR,NOBS,NG,XR,FR,KRIT,JENS,IDEN)
NF=NF+1

EXPANSION

IF(FR-FB)141,151,151
141 DO 161 I=1,N
161 XE(I)=XM(I)+GAMMA*(XR(I)-XM(I))
CALL FMIN(NPAR,IPAR,PAR,NOBS,NG,XE,FE,KRIT,JENS,IDEN)
NF=NF+1
IF(FE-FB)17,18,18
17 DO 19 I=1,N
X(JS,I)=XE(I)
19 XS(I)=XE(I)
F(JS)=FE

CALCULO DEL CRITERIO

```

27 FM=0.
DO 20 J=1,NN
20 FM=FM+F(J)
FM=FM/FLOAT(NN)
FRMS=0.
DO 22 J=1,NN
22 FRMS=(F(J)-FM)**2+FRMS
RMS=SQR(TFRMS/FLOAT(N))
ITER=ITER+1
JPR=JPR+1
IF(ITER-200)500,500,23
500 CONTINUE
IF(JPR-1)902,902,903
903 CONTINUE
IF(JPR-6)901,904,904
904 JPK=1
902 CONTINUE
WRITE(NP,107)ITER,NF
107 FORMAT(1H0,' ITERACION',I4,' NUMERO DE LLAMADAS A LA SUBROUTINA
1 ',I5)
WRITE(NP,109)
109 FORMAT(' PARAMETROS')
WRITE(NP,400)(X(JS,I),I=1,N)
WRITE(NP,106)F(JS),RMS
106 FORMAT(14,' FMIN=',E14.5,' SD=',E14.5)
101 CONTINUE
IF(RMS-SA)23,23,25

```

```

C
C NJEVO SIMPLEX
C FE MAS GRANDE QUE F8
18 DO 25 I=1,N
X(JS,I)=XR(I)
25 XS(I)=XR(I)
F(JS)=FR
FS=FR
GO TO 27

```

```

C
C NJEVO SIMPLEX
C FR MAS GRANDE QUE F3
151 DO 30 J=1,NN
IF(J-JS)28,30,28
28 IF(FR-F(J))18,18,30
30 CONTINUE
IF(FR-FS)91,91,32
91 DO 33 I=1,N
X(JS,I)=XR(I)
33 XS(I)=XR(I)
F(JS)=FR
FS=FR
32 DO 34 I=1,N
34 XK(I)=XM(I)+BETA*(XS(I)-XM(I))
CALL FMIN(IPAR,IPAR,PAR,NOBS,NG,XK,FK,KRIT,JENS,IDEN)
IF=NF+1

```

```

C
C NJEVO SIMPLEX
C DESPUES DE LA CONTRACCION
IF(FK-FS)35,35,36
35 DO 37 I=1,N
X(JS,I)=XK(I)
37 XS(I)=XK(I)
F(JS)=FK
FS=FK
GO TO 27
35 DO 38 J=1,NN
DO 39 I=1,N
39 X(J,I)=(X(J,I)+XB(I))/2.

```

```
38 CONTINJE
GO TO 27
23 WRITE(NP,905)
905 FORMAT(1H0,'      FINAL PARAMETERS')
WRITE(NP,400)(X(JS,I),I=1,N)
WRITE(NP,106)F(JS),RMS
833 CONTINJE
DO 936 N=1,NOBS
DO 936 I=1,2
DEV(N,I)=(GMR(N,I)-GME(N,I))*100./GME(N,I)
906 CONTINJE
WRITE(NP,207)
207 FORMAT(1H0,'      TEMP NUMBER      X          GAMEXP          GAMCAL      DEV
1',/)
DO 222 N=1,NOBS
WRITE(NP,16)N
DO 223 I=1,2
223 WRITE(NP,96)T(N),NU(N,I),XXX(N,I),GME(N,I),GMR(N,I),DEV(N,I)
96 FORMAT(F8.2,I5,F8.4,2F14.4,F6.1)
222 CONTINJE
IF(NJIT-1)835,835,836
835 CONTINJE
WRITE(NP,1400)
DO 112 I=1,NG
112 WRITE(NP,1402)(A(I,J),J=1,NG)
WRITE(NP,996)
996 FORMAT(1H0,'      LA SUMA DE LA DIFERENCIA DE LOS CUADRADOS ENTRE LOS'
IF(KRIT-1)997,997,998
998 WRITE(NP,995)
995 FORMAT('      LOGARITMOS DE LOS'
997 WRITE(NP,999)
999 FORMAT('      COEFICIENTES DE ACTIVIDAD EXPERIMENTAL Y CALCULADA ES
MINIMIZADA'
1
836 CONTINJE
GO TO 711
710 CALL EXIT
END
```



```
SUBROUTINE PFAC4(NG,NOBS)
DIMENSION GMOL(10),ATET(10),ANYK(10),BANYK(10),GR(10,3),P(10,10)
COMMON T(100),NM(100,2),XXX(100,2),GME(100,2),GMC(100,2),GMR(100,2)
1),NNY(10,10),Q(10),A(10,10),Z(10)
```

```
C
C *****
C *
C * SUBROUTINA PFAC4 *
C *
C *****
```

```
C *****
C SUBROUTINA PFAC4 CALCULA LA PARTE RESIDUAL
C DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD
```

```
C CALCULO DE LA MATRIZ PSI
C DO 250 NR=1,NOBS
C DO 7 I=1,NG
C DO 7 J=1,NG
C 7 P(I,J)=EXP(-A(I,J)*Z(I)/(10.*T(NR)))
```

```
C CALCULO DE LAS FRACCIONES MOL DE LOS GRUPOS.
C DO 105 II=1,3
C IF(II-2)100,100,101
100 SNYK=0.
```

```
C COMPONENTE PURO
C J=NM(NR,II)
C DO 12 K=1,NG
C 12 SNYK=SNYK+FLOAT(NNY(J,K))
C DO 13 K=1,NG
C 13 GMOL(K)=FLOAT(NNY(J,K))/SNYK
C GO TO 102
101 SNYK=0.
```

```
C MEZCLA
C DO 2 I=1,2
C J=NM(NR,I)
C DO 2 K=1,NG
C 2 SNYK=SNYK+FLOAT(NNY(J,K))*XXX(NR,I)
C DO 3 K=1,NG
C GNYK=0.
C DO 4 I=1,2
C J=NM(NR,I)
C 4 GNYK=GNYK+FLOAT(NNY(J,K))*XXX(NR,I)
C 3 GMOL(K)=GNYK/SNYK
```

```
C CALCULO DE LAS FRACCIONES DE AREA DE LOS GRUPOS
C 102 SNYK=0.
C DO 5 K=1,NG
C 5 SNYK=SNYK+Q(K)*GMOL(K)
C DO 6 K=1,NG
C 6 ATET(K)=Q(K)*GMOL(K)/SNYK
```

```
C CALCULO DE LA GAMMA K
C DO 9 K=1,NG
C ANYK(K)=0.
C DO 10 M=1,NG
C SNYK=0.
C DO 11 N=1,NG
```



```
8  SNYK=SNYK+ATET(N)*P(N,M)
10  ANYK(K)=ATET(M)*P(K,M)/SNYK +ANYK(K)
    BNYK(K)=0.
    DO 11  M=1,NG
11  BNYK(K)=BNYK(K)+ATET(M)*P(M,K)
    BNYK(K)=ALOG(BNYK(K))
    9  GK(K,II)=Q(K)*(1.-BNYK(K)-ANYK(K))*5.
105  CONTINUE
    DO 201  I=1,2
    J=NM(NR,I)
    SNYK=0.
    DO 200  K=1,NG
200  SNYK=SNYK+FLDAT(NNY(J,K))*(GK(K,3)-GK(K,I))
201  GMR(NR,I)=SNYK
250  CONTINUE
    RETURN
    END
```


5 5 13 I 1
10. 10. 10. 10. 10.

*
* CH2CO/CCOH *
*

ACETONE(11)-ETHANOL(20) AT 305.15, CAN.-J.RES. 248,254,(1946)

ETHANOL(20)-2.BUTANONE(12) AT 1 ATM, ZH.PRIKL.KHIM. 41,589,(1963)

ISOPROPANOL(11)-2.PENTANONE(16) AT 1 ATM, IEC 45,1803,(1953)

11 20 12 16 1
I I

I I
I 1 1
I 2 I

I I
I 2 17 15 22

305.1511	0.3750	2.051620	0.9250	1.0055			
305.1511	0.5000	1.218720	0.5000	1.2304			
305.1511	0.9000	1.035520	0.2000	1.6686			
305.1511	1.0000	1.000020	0.0000	2.3166			
348.1520	0.2380	1.454612	0.7620	1.0506			
347.5520	0.3970	1.249712	0.6030	1.1154			
347.5520	0.6220	1.096512	0.3730	1.2825			
348.4520	0.7860	1.023412	0.2140	1.5091			
350.1520	0.9340	1.004612	0.0660	1.7549			
371.37 1	0.0755	1.522116	0.9245	0.9678			
351.71 1	0.3720	1.239516	0.6280	1.0060			
358.59 1	0.5845	1.097416	0.4155	1.1203			
356.75 1	0.7815	1.025716	0.2185	1.2816			
0.9011	0.848	0.	0.	737.5	737.5	476.4	
0.6744	0.54	0.	0.	737.5	737.5	476.4	
2.1055	1.972	-87.93	-87.93	0.	0.	1.	
1.878	1.66	-87.93	-87.93	0.	0.	1.	
1.6724	1.488	26.76	26.76	1.	1.	0.	
2 2 2							
3 5							
3 5 4 5							
100.	100.						

APENDICE IV
PROGRAMAS UNIFAC

Los programas de computadora que utilizan directamente el método UNIFAC para calcular el coeficiente de actividad, se dan a continuación.

En esta sección el corazón de los programas es la subrutina UNIFAC, la cual especificando la temperatura y composición, calcula el coeficiente de actividad como se menciona en el Capítulo III. Esta subrutina utiliza la subrutina GCOMB para calcular el coeficiente de actividad combinatorio. La subrutina GRES para calcular el término $\sum_k^i L_N \Gamma_k^i$ y la subrutina GREFF para calcular el correspondiente término $\sum_k^i L_N \Gamma_k^i$ de los componentes puros. Con estos dos términos se calculará el coeficiente de actividad residual. La subrutina SYSTM es utilizada como extracto de las tablas (3.2) y (3.3) (parámetros necesarios). Una importante precaución se debe tener en el uso de esta última subrutina. Si un elemento fuera de la diagonal es cero, esto se debe a las siguientes causas:

- a) Los sub-grupos con el mismo grupo principal tienen parámetros de interacción igual a cero.
- b) El parámetro de interacción de grupos que se requiere no está disponible. Es decir, no ha sido determinado.

El primer caso no da razón para preocuparse; sin embargo, en el segundo caso, el coeficiente de actividad no es válido. La única alternativa es calcular los parámetros que faltan.

El paquete de subrutinas UNIFAC es utilizado en los siguientes programas principales:

1. Cálculo de coeficientes de actividad.
2. Cálculo de las composiciones en el equilibrio líquido-líquido.
3. Cálculo de los parámetros de UNIQUAC o WILSON de los parámetros UNIFAC.

El primer programa principal sirve exclusivamente para determinar coeficientes de actividad a partir de composición y temperatura.

El tercer programa principal, que además de las subrutinas UNIFA utiliza la subrutina HCON, la cual contiene un procedimiento

de prueba y error para calcular parámetros UNIQUAC (o WILSON) a partir de los coeficientes límite calculados con el método UNIFAC.

El segundo programa necesita aclararse un poco más.

Considérese una mezcla líquida con M componentes que contengan Z_1 moles de componente 1, Z_2 moles de componente 2... y Z_m moles de componente M. El componente 1 es un solvente; los componentes 2, 3... M-1 son solutos, y el componente M es otro solvente.

El sentido del segundo programa principal es encontrar si dos fases líquidas coexisten a una temperatura dada y sus composiciones totales y así las composiciones de cada fase líquida representada por (') y (") sean ($Z_1', Z_2', Z_3' \dots Z_m'$) y ($Z_1'', Z_2'', Z_3'', Z_m''$), el número de moles de cada componente en las respectivas fases (') y ("). Entonces las siguientes relaciones se cumplen para todo $i = 1, 2 \dots M$.

$$Z_i' + Z_i'' = Z_i \quad \dots \text{(IV-1)}$$

$$X_i' Y_i' = X_i'' Y_i'' \quad \dots \text{(IV-2)}$$

$$X_i' = \frac{Z_i'}{\sum_i Z_i'} \quad \dots \text{(IV-3)}$$

$$X_i'' = \frac{Z_i''}{\sum_i Z_i''} \quad \dots \text{(IV-4)}$$

$i = 1, 2, \dots, M$

En las ecuaciones anteriores Y_i' y Y_i'' están dados por el método UNIFAC.

El programa encuentra en Z_i' y Z_i'' para toda i de un conjunto de Z_i por una solución de prueba y error de las $2M$ ecuaciones. Las cantidades de cada fase $\sum_i Z_i'$ y $\sum_i Z_i''$ y las fracciones mole de ambas fases se calculan entonces con relativa facilidad.

A continuación se proporcionan los listados de computación de los programas, así como un ejemplo. Igualmente se proporcionan los Manuales del Usuario.

MANUAL DEL USUARIO PARA EL PROGRAMA DE COEFICIENTES
DE ACTIVIDAD

Tarjeta No. 1 - Texto

Se puede poner el texto que se desee, de preferencia los nombres de los componentes (alfanumérico).

Tarjeta No. 2 - Datos

- a) Número de componentes. Máximo 7 componentes. Entero
- b) Número total de diferentes grupos. Máximo 11 grupos diferentes (entero cargado a la derecha).

Tarjeta No. 3 - Descripción de grupos

Cada grupo que esté presente en la molécula se marca según lo indica la tabla IV -A y IV -B. Si existe el mismo grupo varias veces en la molécula, se especifica cuántas de éstas hay. Existen 2 tarjetas por cada componente. Son enteros cargados.

Tarjeta No. 4 - Temperatura y composición

- a) Temperatura a la que se desea el cálculo en °K (Kelvin). Punto decimal obligatorio.
- b) Fracción Mol del componente 1. Punto decimal obligatorio.
- c) Fracción Mol del componente 2
:
:
- d) Fracción Mol del componente N

Existirán tantas tarjetas No. 4 como puntos se desee determinar. Si se pone una tarjeta en blanco significa que ha terminado el sistema y se puede poner otro a continuación. Si se ponen 3 tarjetas en blanco significa que ha terminado de hacer todos los cálculos.

Una variante del programa que calcula coeficientes de actividad, es que a la vez sirva para predecir equilibrios líquido-vapor, sea éste isotérmico o isobárico. Evidente utilizando el método de contribución de grupos UNIFAC. Solamente se requiere la estructura del componente y datos de la presión de vapor.

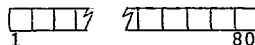
Este programa presenta 56 grupos funcionales secundarios y 25 grupos funcionales primarios; y puede calcular la composición de la fase vapor y la temperatura o presión del sistema según se especifique. Como datos adicionales hay que especificar la estructura del componente y las constantes de la ecuación general de vapor o de la ecuación de Antoine. Se considera que la fase vapor es ideal.

El programa del caso puede calcular el equilibrio líquido-vapor para sistema de dos hasta siete componentes, siempre y cuando se pueda descomponer en los 56 grupos descritos en las Tablas IV -A y IV -B.

MANUAL DEL USUARIO

Tarjeta No. 1 - Texto

Se pueden poner los letreros que se necesiten o descripción del problema (alfanumérico).

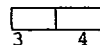


Tarjeta No. 2 - Datos

a) Número total de componentes.
Máximo: 7 componentes (entero).

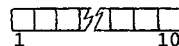


b) Número total de grupos diferentes.
Máximo 11 grupos diferentes. Entero cargado a la derecha.

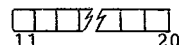


Tarjeta No. 3 - Número de coordinación

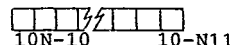
a) Número de coordinación del componente 1.



b) Número de coordinación del componente 2



c) Número de coordinación del componente N.



Tarjeta No. 4 - Descripción de componentes

Igual a la tarjeta No. 3 por programa de coeficientes de actividad. Utilizar las Tablas IV-A y IV-B; 2 tarjetas por cada componente.

Tarjeta No. 5 - Descripción de datos e identificación de los componentes.

- a) Clave para datos (entero)
0 = Datos isofermicos
1 = Datos isobáricos
- b) Temperatura en °C para datos isotérmicos o la presión en mmHg para datos isobáricos. Punto decimal obligatorio.
- c) Nombre del componente 1 (alfanumérico)
- d) Nombre del componente 2 (alfanumérico)
- .
- .
- .
- e) Nombre del componente N (alfanumérico)

Tarjeta No. 6 - Constantes de presión de vapor

Se dan las constantes de Antoine o las de la ecuación general.

$$\ln P = A + \frac{B}{C + T} + DT + E \ln T + \frac{F}{T}$$

Si D+E+F es igual a cero, considera Antoine(punto decimal):

- a) Número de componente empieza con 1 y se sigue secuencialmente (entero)
- b) Coeficiente A
- c) Coeficiente B
- d) Coeficiente C
- e) Coeficiente D
- f) Coeficiente E

g) Coeficiente F

61									70

Existe una tarjeta No. 5 por cada componente.

Tarjeta No. 7 - Composición del líquido

Se pone una tarjeta por cada punto que se desea calcular.

Máximo: 100 tarjetas. Punto decimal obligatorio.

a) Fracción Mol del componente 1

1									10

b) Fracción Mol del componente 2

11									20

c) Fracción Mol del componente 3

21									30

⋮
⋮
⋮

d) Fracción Mol del componente N

10N-10									10N

- Una tarjeta blanca que siga a la composición indica que un nuevo conjunto de datos del mismo sistema se va a incluir. Solamente la Tarjeta No. 5 se necesita, y es seguida directamente de la Tarjeta No. 7.

- Dos tarjetas blancas después de las tarjetas No. 7 indican que un nuevo sistema se va a introducir, desde la Tarjeta No. 1.

- Cuatro tarjetas blancas después de la Tarjeta No. 7 indican que el programa terminó totalmente los cálculos.

Se presenta a continuación un listado del programa, así como un ejemplo del mismo.

TABLA I-A

TARJETA 'A' DE DESCRIPCION DE COMPONENTE (NOTA LAS TARJETAS A Y B DE DESCRIPCION DE COMPONENTES DEBEN SER INCLUIDAS, AUNQUE UNA DE ESTAS ESTE EN BLANCO). (SON ENTEROS Y CARGADOS A LA DERECHA).

Grupo	No.	columna	Grupo	No.	columna	Grupo	No.	columna
CH ₃	1	1-2	CH ₃ CH ₂ OH	17	33-34	CH ₃ NH ₂	31	61-62
CH ₂	2	3-4	CH ₂ CH ₂ OH	18	35-36	CH ₂ NH ₂	32	63-64
CH	3	5-6	CH ₂ CH	19	37-38	CHNH ₂	33	65-66
C	4	7-8	H ₂ O	20	39-40	CH ₂ OH	34	67-68
CH ₂ =CH	5	9-10	HOCH	21	41-42	CH ₂ OH	35	69-70
CH=CH	6	11-12	CH ₃ CO	22	43-44	CHNH	36	71-72
CH=C	7	13-14	CH ₂ CO	23	45-46	ACH ₂	37	73-74
CH ₂ =C	8	15-16	CHC	24	47-48	ACH	38	75-76
ACH	9	17-18	CH ₃ COO	25	49-50	ACH ₂	39	77-78
AC	10	19-20	CH ₂ COO	26	51-52	ACH	40	79-80
ACH ₃	11	21-22	CH ₂ CO	27	53-54			
ACH ₂	12	23-24	CH ₂ CO	28	55-56			
ACH	13	25-26	CH ₂ CO	29	57-58			
CH ₂ CH ₂ OH	14	27-28	CH ₂ CO	30	59-60			
CH ₂ CH ₂ CH ₂	15	29-30						
CH ₂ CH ₂ CH ₂	16	31-32						

TABLA I-B

TARJETA B DE DESCRIPCION DE COMPONENTE.

Grupo	No.		columna
HCOOH	41		1-2
CH ₂ Cl	42		3-4
CHCl	43		5-6
CCl	44		7-8
CH ₂ Cl ₂	45		9-10
CHCl ₂	46		11-12
CCl ₂	47		13-14
CHCl ₃	48		15-16
CCl ₃	49		17-18
CCl ₄	50		19-20
ACCl	51		21-22
CH ₃ NO ₂	52		23-24
CH ₂ NO ₂	53		25-26
CHNO ₂	54		27-28
ACNO ₂	55		29-30
CS ₂	56		31-32

```
C      SUBROUTINE UNIFA(NK,NG,ITAB,T,X,XA,Z)
C      *****
C      *
C      * SUBROUTINAS PARA EL PROGRAMA PRINCIPAL EN ESTE APENDICE
C      *
C      *****

C
C      DIMENSION PARA(11,11),PARB(11,11),GAMC(10),GAMRF(10),GAMR(11),
*XA(10),X(10),Z(10)
DIMENSION ITAB(10,56)
COMMON NY(10,11),R(11),Q(11),RS(10),JS(10),XL(10),NR
IF(NR.NE.0) GOTO 10
CALL SYSTM(PARA,NK,NG,ITAB,Z)
10 CONTINUE
CALL GREF(GAMRF,PARA,PARB,T,NK,NG)
CALL GRES(PARB,X,GAMR,NK,NG)
CALL GCOMB(X,GAMC,NK,NG,Z)
DO 20 J=1,NK
20 XA(J)=GAMC(J)*GAMR(J)/GAMRF(J)
RETURN
END
```



```
C
C
C SUBROUTINE GRES(P,X,GAM,NK,NG)
C *****
C *
C * SUBROUTINA GRES (P,X,GAM,NK,NG)
C *
C *****
C
C
C CALCULO DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD RESIDUAL MENOS LA PARTE DE
C REFERENCIA PERTENECIENTE AL GRUPO K EN EL COMPONENTE PURO I (LA
C OTRA PARTE ES CALCULADA POR LA SUBROUTINA GREF).
C
C
C DIMENSION P(11,11),GAM(10),S1(11),XG(11),S4(11),TH(11),GAML(11)
C DIMENSION X(10)
C COMMON /Y(10,11),R(11),Q(11),RS(10),QS(10),XL(10),NR
C S3=0.
C S2=0.
C DO 11 K=1,NG
C S1(K)=0.
C DO 11 I=1,NK
C 11 S1(K)=S1(K)+RY(I,K)*X(I)
C 10 S2=S2+S1(K)
C DO 13 K=1,NG
C XG(K)=S1(K)/S2
C 13 S3=S3+J(K)*XS(K)
C DO 15 K=1,NG
C S4(K)=0.
C 15 TH(K)=J(K)*XG(K)/S3
C DO 16 K=1,NG
C DO 15 I=1,NG
C 16 S4(K)=TH(I)*P(I,K)+S4(K)
C DO 20 K=1,NG
C G=1.-ALOG(S4(K))
C DO 21 I=1,NG
C 21 G=G-TH(I)*P(K,I)/S4(I)
C 20 GAML(K)=Q(K)*G
C DO 30 I=1,NK
C G=0.
C DO 31 J=1,NG
C 31 G=RY(I,J)*GAML(J)+G
C 30 GAM(I)=EXP(G)
C RETURN
C END
```

SUBROUTINE SYSTM(PARA,NK,NG,ITAB,Z)

SUBROUTINA SYSTM(PARA,NK,NG,ITAB)

FORMACION DE UNA MATRIZ DE PARAMETROS COMPACTA BASADA EN LA TABLA DE PARAMETROS DE UNIFAC

THE SUBGRUPOS SON

- 1 = CH3, 2 = CH2, 3 = CH, 4 = C, 5 = CH=CH2, 6 = CH=CH, 7 = CH=C,
- 8 = CH2=C, 9 = ACH, 10 = AC, 11 = ACCH3, 12 = ACCH2, 13 = ACCH,
- 14 = CH2CH2OH, 15 = CHOHCH3, 16 = CHJHCH2, 17 = CH3C=CH2OH,
- 18 = CHCH2OH, 19 = CH3OH, 20 = H2O, 21 = ACNH, 22 = CH3CO,
- 23 = CH2CO, 24 = CHO, 25 = COOHCH3, 26 = COOHCH2, 27 = CH3CO,
- 28 = CH2O, 29 = CH=O, 30 = FCH2O, 31 = CH3NH2, 32 = CH2NH2,
- 33 = CHNH2, 34 = CH3NH, 35 = CH2NH, 36 = CHNH, 37 = ACNH2,
- 38 = CH3CN, 39 = CH2CN, 40 = COOH, 41 = HCOOH, 42 = CH2CL,
- 43 = CHCL, 44 = CCL, 45 = CH2CL2, 46 = CHCL2, 47 = CCL2,
- 48 = CHCL3, 49 = CCL3, 50 = CCL4, 51 = ACCL, 52 = CH3NO2,
- 53 = CH2NO2, 54 = CHNO2, 55 = ACNO2, 56 = CS2

DIMENSION ARR(25,25),Z(10)

DIMENSION ITAB(10,56),RR(56),QS(56),PARA(11,11),XTAB(11),NKTAB(56)

DIMENSION AA1(25),AA2(25),AA3(25),AA4(25),AA5(25),AA6(25),AA7(25)

*,AA8(25),AA9(25),AA10(25),AA11(25),AA12(25),AA13(25),AA14(25),AA15(25),AA16(25),AA17(25),AA18(25),AA19(25),AA20(25),AA21(25),AA22(25),AA23(25),AA24(25),AA25(25)

COMMON NY(10,11),R(11),Q(11),RS(10),JS(10),XL(10),NR

DATA NKTAB/4*1,4*2,2*3,3*4,5*5,6,7,8,2*9,10,2*11,4*12,3*13,3*14,15

*,2*15,2*17,3*18,3*19,2*20,21,22,3*23,24,25/

DATA RR/.9011,.6744,.4469,.2195,1.3454,1.1167,.3880,1.1173,.5513,.

*3652,1.2663,1.0396,.9121,1.8789,1.8780,1.6513,2.1055,1.6513,1.4311

*,.92,.8952,1.6724,1.4457,.993,1.9031,1.6764,1.1450,.9183,.6908,.91

*83,1.5959,1.3692,1.1417,1.4337,1.2077,.9795,1.0600,1.8701,1.6434,1

*,.3013,1.528,1.4654,1.2380,.791,2.2564,2.0606,1.8016,2.8700,2.6401,

*3.390,1.1562,2.0086,1.7818,1.5544,1.4199,2.057/

DATA QS/.848,.540,.228,.000,1.176,.857,.675,.988,.400,.120,.963,.6

*5,.348,1.654,1.66,1.352,1.972,1.352,1.432,1.4,.63,1.483,1.18,.948,

*1.728,1.420,1.088,.730,.468,1.100,1.544,1.236,.924,1.244,.936,.624

*,.816,1.724,1.416,1.224,1.532,1.264,.952,0.724,1.988,1.634,1.448,2

*.410,2.184,2.91,.844,1.858,1.56,1.243,1.104,1.65/

LOS GRUPOS PRINCIPALES SON

- 1 = CH2, 2 = C, 3 = ACH, 4 = ACC*2, 5 = COOH, 6 = CH3OH, 7 = H2O,
- 8 = ACNH, 9 = CH2CO, 10 = CHO, 11 = COOC, 12 = CH2O, 13 = CNH2,
- 14 = CNH, 15 = ACNH2, 16 = CCN, 17 = COOH, 18 = CCL, 19 = CCL2,
- 20 = CCL3, 21 = CCL4, 22 = ACCL, 23 = CNO2, 24 = ACNO2, 25 = CS2,

***** PRECAUCION *****

UN CERD FUERA DE LA DIAGONAL EN LA MATRIZ DE PARAMETROS SIGNIFICA QUE EL PARAMETRO EN CUESTION NO ESTA DISPONIBLE

DATA AA1/C. -200.0,61.1300,76.500,737.50,697.20,1318

*,0,2789.0,476.40,677.00,232.10,251.50,391.50,255.70,1245.0,612.00,

*563.50,35.930,53.750,24.900,104.30,321.50,561.50,543.00,114.10/

DATA AA2/250.0,0.,340.70,4102.0,535.20,1599.0,599.6

*,0,00.00,524.50,000.00,000.00,289.30,396.00,273.60,000.00,370.90,7

*,0,0,00.00,000.00,000.00,000.00,000.00,000.00,000.00,000.00,000.00,


```

*30.4,79.610,357.10,9583.00,9831.00,900.00,542.10,2*000.00/
DATA AA3/-11.12,-94.78,0.,167.00,477.00,637.40,903.8
*0,1397.0,25.770,000.00,5.9940,32.140,161.70,122.80,668.20,212.50,5
*37.40,-18.91,000.00,-231.9,3.0000,538.20,168.10,194.9,97.53/
DATA AA4/-69.70,-269.7,-146.8,0.,469.00,603.30,5695.
*00,726.30,-52.10,000.00,5688.0,213.10,000.00,-49.29,612.50,6096.0,
*503.30,-114.1,000.00,-12.14,-141.3,000.00,3629.0,000.00,000.00/
DATA AA5/-87.93,121.50,-84.13,-99.38,0.,127.40,235.4
*0,257.30,48.160,000.00,76.200,70.000,110.80,188.30,412.00,000.00,7
*7.610,-38.23,-185.9,-170.9,-98.66,290.00,000.00,000.00,73.520/
DATA AA6/16.510,-52.39,-50.00,-44.50,-80.78,0.,-181.
*0,000.00,23.390,000.00,-10.72,-180.6,359.30,266.0,000.00,45.540,00
*0.00,-38.32,-102.5,-139.4,-67.80,000.00,75.140,000.00,-31.09/
DATA AA7/580.60,511.70,362.30,377.60,-148.5,289.60,0
*00.00,442.00,-280.8,649.1,-455.4,-400.6,357.50,287.00,213.00,112.6
*0,225.40,325.40,370.40,353.70,497.50,678.20,-19.44,399.50,887.10/
DATA AA8/311.00,000.00,2043.0,6245.0,-455.4,000.00,-
*540.0,0.,000.00,000.00,-713.2,9*000.00,4894.0,4*000.00/
DATA AA9/26.760,-82.92,140.10,365.80,129.20,108.70,6
*05.60,000.00,0.,-37.36,-213.7,5.2020,000.00,000.00,000.00,428.50,6
*69.40,-191.7,-284.0,-354.6,-39.20,000.00,137.50,000.00,162.3/
DATA AA10/505.70,000.00,000.00,000.00,000.00,000.00,000.00,000.00,
*-155.7,000.00,128.00,0.,15*000.00/
DATA AA11/114.80,000.00,85.840,-170.0,109.90,249.60,
*1135.0,853.60,372.20,000.00,0.,-235.7,000.00,-73.50,000.00,533.60,
*560.20,000.00,108.90,-209.7,54.470,3*000.00,162.7/
DATA AA12/33.360,75.440,52.130,65.690,42.000,339.70,
*634.20,000.00,52.380,000.00,461.30,0.,000.00,141.70,000.00,000.00,
*664.60,301.10,137.80,-154.3,000.00,000.00,95.180,000.00,151.1/
DATA AA13/-30.48,79.400,-44.85,000.00,-217.2,-481.7,
*-507.1,5*000.00,0.,63.720,7*000.00,68.810,3*0.00/
DATA AA14/65.330,-41.32,-22.31,223.00,-243.3,-500.4,
*-547.7,000.00,000.00,000.00,136.00,-49.30,108.80,0.,6*000.00,71.23
*0,4350.0,3*0.00/
DATA AA15/5339.0,000.00,650.40,3399.0,-245.0,000.00,
*-339.5,7*000.00,0.,5*000.00,8455.0,2*000.00,-62.73,000.00/
DATA AA16/35.760,26.090,-22.97,-138.4,000.00,168.80,
*242.80,000.00,-275.1,000.00,-297.3,4*000.00,0.,3*000.00,-15.62,-54
*.85,4*000.00/
DATA AA17/315.30,349.20,62.320,258.20,-17.59,000.00,
*-292.0,000.00,-297.8,000.00,-256.3,-338.5,4*000.00,0.,44.420,-183.
*4,000.00,217.70,000.00,3*0.00/
DATA AA18/91.460,-24.36,4.6800,122.90,368.60,529.00,
*698.20,000.00,286.30,000.00,000.00,225.40,4*000.00,326.40,0.,138.3
*0,249.20,62.420,4*000.00/
DATA AA19/34.010,-52.71,000.00,000.00,601.60,669.90,
*708.70,000.00,423.20,000.00,-132.9,-197.7,000.00,000.00,000.00,000
*.00,1821.0,-84.53,0.,000.00,56.330,4*000.00/
DATA AA20/36.700,-185.1,288.50,33.610,491.10,649.10,
*826.50,000.00,552.10,000.00,176.50,-20.93,000.00,000.00,000.00,74.
*040,000.00,-157.1,000.00,0.,-30.100,3*000.00,256.5/
DATA AA21/-78.45,-293.7,-4.700,134.70,570.70,850.10,
*1201.0,1515.0,372.00,000.00,129.50,000.00,000.00,91.130,1302.0,492
*.00,689.00,11.800,17.970,51.900,0.,475.80,490.9,534.7,132.2/
DATA AA22/-141.3,000.00,-237.7,0.,134.1,0.,920.4,5*0
*.00,203.50,-108.40,6*000.00,-255.4,0.,-154.5,2*0.0/
DATA AA23/-32.69,-49.92,10.380,-97.05,300.00,252.60,
*514.20,000.00,-142.6,000.00,000.00,-94.49,8*000.00,-34.68,794.4,0
*,2*0.0/
DATA AA24/5541.0,000.00,1825.0,3*000.00,360.7,7*000.
*00,5250.0,5*000.00,514.6,4*000.00/
DATA AA25/11.460,000.00,-18.99,000.00,442.80,914.20,
*1081.0,000.00,298.70,000.00,233.70,79.790,7*000.00,-125.8,-60.71,4
**000.00/

```

CALL FISON (NIN, NOUT, NLOG)

IX=0

```
DO 99 J=1,25
ARR(1,J)=AA1(J)
ARR(2,J)=AA2(J)
ARR(3,J)=AA3(J)
ARR(4,J)=AA4(J)
ARR(5,J)=AA5(J)
ARR(6,J)=AA6(J)
ARR(7,J)=AA7(J)
ARR(8,J)=AA8(J)
ARR(9,J)=AA9(J)
ARR(10,J)=AA10(J)
ARR(11,J)=AA11(J)
ARR(12,J)=AA12(J)
ARR(13,J)=AA13(J)
ARR(14,J)=AA14(J)
ARR(15,J)=AA15(J)
ARR(16,J)=AA16(J)
ARR(17,J)=AA17(J)
ARR(18,J)=AA18(J)
ARR(19,J)=AA19(J)
ARR(20,J)=AA20(J)
ARR(21,J)=AA21(J)
ARR(22,J)=AA22(J)
ARR(23,J)=AA23(J)
ARR(24,J)=AA24(J)
ARR(25,J)=AA25(J)
99 CONTINUE
NT=55
NM=25
M=0
DO 15 J=1,NT
JJ=0
DO 16 I=1,NK
16 JJ=JJ+ITAB(I,J)
IF (JJ) 15,15,17
17 M=M+1
KTAB(M)=J
15 CONTINUE
NG=M
DO 20 J=1,NG
JJ=KTAB(J)
R(J)=RR(JJ)
I(J)=QQ(JJ)
DO 20 I=1,NK
20 YY(I,J)=ITAB(I,JJ)
DO 30 I=1,NM
DO 35 J=1,NG
JI=KTAB(J)
JI=NKTAB(JI)
IF (JI-I) 35,36,35
35 DO 37 L=1,NG
LI=KTAB(L)
LI=NKTAB(LI)
IF (IX.EQ.1) GO TO 37
IF (I.EQ.LI) GO TO 37
IF (ARR(I,LI).NE.0) GO TO 37
IX=1
WRITE(NOUT,85)
37 PARA(J,L)=ARR(I,LI)
35 CONTINUE
30 CONTINUE

ZM=8.

DO 40 I=1,NK
RS(I)=0.
```

```
WRITE(NOUT,24)(A(J),J=1,6)
```

```
DO 100 J=3,6
```

- 265 -

```
M = J-2
```

```
WRITE(NOUT,41)M,IS(J)
```

```
100
```

```
C
```

```
+1
```

```
FORMAT(5X,'CLAVE',/,5X,'X(',I1,'):',A1,1X  
1      ,X(',I1,'):',A1,1X  
2      ,X(',I1,'):',A1,1X  
3      ,X(',I1,'):',A1,1X)
```

```
RETURN
```

```
C
```

```
C
```

```
C
```

```
C
```

```
C
```

```
END
```

```
SUBROUTINE MIMAX(V,VMIN,VMAX,N)
DIMENSION V(1000)
VMAX=V(1)
VMIN=V(1)
DO I I=2,N
IF(V(I)-VMAX)2,2,3
3 VMAX=V(I)
GO TO I
2 IF(VMIN-V(I))1,1,4
4 VMIN=V(I)
1 CONTINUE
RETURN
END
```



```
READ(NI,100) NK,NG
IF (NK.EQ.0) GO TO 99
WRITE(NO,104) TEXT
NR=0
DO 1 I=1,NK
1 READ(NI,100) (ITAB(I,J),J=1,NT)
98 READ(NI,101) T, (X(I),I=1,NK)
IF (T.EQ.0.) GO TO 199
CALL UNIFA (NK,NG,ITAB,T,X,GAMMA)
IF (NR.GT.0) GO TO 2
WRITE(NO,103)
2 NR=NR+1
WRITE(NO,102) T, (X(I),GAMMA(I),I=1,NK)
GO TO 98
99 CONTINUE
STOP
END
```

```
C
C      EXTENSION DEL PROGRAMA DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD
C
C *****
C *
C * CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DE DATOS X-Y
C * ISOTERMICOS O ISOBARICOS ,FASE VAPOR ES IDEAL.
C *
C *****
C
C *****
C *
C * ESTE PROGRAMA CALCULA COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DE MEZCLAS Y
C * FRACCION MOL DEL VAPOR PARA UNA COMPOSICION ESPECIFICA A TEMPERATURA
C * O PRESION CONSTANTE CON VAPOR IDEAL
C *
C *****
C
```

```
DIMENSION X(10),GAMMA(10),TEXT(80)
DIMENSION IT2(100),XT(100,7),GT(100,7),PT2(100),YT(100,7)
DIMENSION ITAB(10,56),Z(10)
DIMENSION PARA(11,11)
DIMENSION INAME(7,10),ANTOIN(7,6),VP(7),Y(7),ALN(7),XK(7)
COMMON NY(10,11),R(11),Q(11),RS(10),QS(10),XL(10),NR
```

```
C
C      LA INSTRUCCION COMMON SE EXPLICARA EN LA SUBROUTINA UNIFA
C
```

```

C   GAMMA=COEFICIENTE DE ACTIVIDAD
C   NR   = LA PRIMERA VEZ QUE LA SUBROUTINA UNIFA ES LLAMADA NR DEBE
C         SER CERO EN TODAS LAS LLAMADAS SUBSECUENTES PARA LA MISMA
C         MEZCLA NR DEBE SER MAYOR QUE CERO
C
100 FORMAT (40I2)
101 FORMAT (8F10.4)
102 FORMAT (4X,F10.1,10F10.4)
104 FORMAT (1H1,///,80A1,/)
107 FORMAT (1H1,5X,***** ENVIE LA COPIA EXTRA DE SALIDA A*,
* J.L. ZEPEDA PEÑA A D.E.S.QUIMICA,*,
* SI LOS RESULTADOS ESTAN BIEN,*****')
105 FORMAT (80A1)
    CALL FISUN(NIN,NDOUT,NLOG)
    NT=50
199 READ(NIN,105)TEXT
    READ(NIN,100)NK,NG
    READ(NIN,303)(Z(I),I=1,NK)
    WRITE (NDOUT,303)(Z(I),I=1,NK)
    DO 304 I=1,NK
304   Z(I) = Z(I)/2
303   FORMAT(7F10.5)
    JS=0
    IF (NK.EQ.0) GO TO 99
    WRITE (NDOUT,104)TEXT
    NR=0
    DO I I=1,NK
      1 READ(NIN,100)(ITAB(I,J),J=1,NT)
        READ(NIN,1000)ITIB,TDRP,((INAME(I,J),J=1,10),I=1,7)
1000  FORMAT (11,F9.1,7(10A1))
        WRITE (NDOUT,2000) ITIB,TDRP,((INAME(I,J),J=1,10),I=1,7)
2000  FORMAT (///,I2,F9.1,7(10A1))
C     LEER CONSTANTES DE ANTOINE
    DO 201 I=1,NK
      READ(NIN,1001)IX,(ANTOIN(I,J),J=1,6)
1001  FORMAT (11,9X,6F10.4)
      WRITE(NDOUT,2001) IX,(ANTOIN(I,J),J=1,6)
2001  FORMAT (I2,9X,6F10.4)
      IF (IX.EQ.I) GO TO 201
      WRITE (NDOUT,2002)
2002  FORMAT (/,* **** ERROR - TARJETAS DE ANTOINE,NO EN ORDEN*)
      GO TO 99
201  CONTINUE
C     LEER FRACCIONES MOL DEL LIQUIDO EN LA ENTRADA
98  READ(NIN,101) (X(I),I=1,NK)
C     CHECAR LAS TARJETAS EN BLANCO
    DO 2 I=1,NK
      IF (X(I).GT.0.) GO TO 3
2     CONTINUE
    GO TO 75
C
C     CONSIDERA CONDICIONES INICIALES
C
3  TT=100.
   IOC=0
   DEL=1000.
   IF (ITIB.NE.0) GO TO 270
C
C     CASO ISOTERMICO
C
   TT=TDRP
   T=TT+273.15
   CALL UNIFA (NK,NG,ITAB,T,X,GAMMA,Z)
   NR=NR+1
   PT=0.0
   DO 250 I=1,NK

```



```

B=ANTOIN(I,4)+ANTOIN(I,5)+ANTOIN(I,6)
IF (A.EQ.0. .AND. ANTOIN(I,3).NE.0.0) GO TO 5
VP(I)=EXP (ANTOIN(I,1)+ANTOIN(I,2)/(ANTOIN(I,3)+T)+ANTOIN(I,4)
1ST+ANTOIN(I,5)*T+ANTOIN(I,6)*ALOG(T))
VP(I)=VP(I)*760
GO TO 6
EN
VP(I)=10.0**(ANTOIN(I,1)-ANTOIN(I,2)/(ANTOIN(I,3)+TT))
Y(I)=X(I)*GAMMA(I)*VP(I)
250 PT=PT+Y(I)
DO 251 I=1,NK
251 Y(I)=Y(I)/PT
GO TO 900
C
CASE ISOBARICO
270 PT=TPRP
271 YSUM=0.0
T=TT+273.15
CALL UNIFA (N,N0,ITAB,T,X,GAMMA,Z)
NK=NK+1
DO 271 I=1,NK
B=ANTOIN(I,4)+ANTOIN(I,5)+ANTOIN(I,6)
IF (A.EQ.0. .AND. ANTOIN(I,3).NE.0.0) GO TO 7
VP(I)=EXP (ANTOIN(I,1)+ANTOIN(I,2)/(ANTOIN(I,3)+T)+ANTOIN(I,4)
1ST+ANTOIN(I,5)*T+ANTOIN(I,6)*ALOG(T))
VP(I)=VP(I)*760
GO TO 8
7
VP(I)=10.0**(ANTOIN(I,1)-ANTOIN(I,2)/(ANTOIN(I,3)+TT))
Y(I)=X(I)*GAMMA(I)*VP(I)/PT
271 YSUM=YSUM+Y(I)
DELY=YSUM-1.0
IF (ABS(DELY).LE.0.00001) GO TO 900
IF (DELY.LE.0.0001) GO TO 900
IF (DELY.GT.0.0) NEACOD=1
IF (DELY.LT.0.0) NEACOD=-1
IF (NEACOD.NE.100) DEL=DELY/10.0
IF (NEACOD.EQ.1) TT=TT-DEL
IF (NEACOD.EQ.-1) TT=TT+DEL
ICD=NEACOD
GO TO 272
C
CALCULA EL VALOR DE K Y EL LN. DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD
900 DO 901 I=1,NK
K(I)=Y(I)/X(I)
901 ALN(I)=ALOG(GAMMA(I))
C
ESCRIBE LOS RESULTADOS
IF (J5.GT.0) GO TO 204
NC=3
IF (NK.LE.3) NC=NK
WRITE (NDUT,1004) ((INAME(I,J),J=1,10),I=1,NC)
1004 FORMAT (11 TOTAL '3('X-----',10A1,'-----X')
IF (NK.LE.3) GO TO 200
NC=6
IF (NK.LE.6) NC=NK
WRITE (NDUT,1014) ((INAME(I,J),J=1,10),I=4,NC)
IF (NC.LE.5) GO TO 200
WRITE (NDUT,1014) (INAME(7,J),J=1,10)
1014 FORMAT (13X,3('X-----',10A1,'-----X'))
200 WRITE (NDUT,1005)
1005 FORMAT (' TEMP PRES ',3(' LIQ. VAP. ACTIV LN.ACT X',

```

```

13XT,77
2  DESC 4MHG ',31' X Y COEF COEF Y/X *)
204 WRITE(NOUT,973)TT,PT,((X(I),Y(I),GAMMA(I)),AL(I),X(I)),I=1,NK)
973 FORMAT (/F5.1,F7.1,3(F8.5,F8.5,F8.4,F7.4,F8.3),/,13X,
X 3(F8.5,F8.5,F8.4,F7.4,F8.3),/,13X,2F8.5,F8.4,F7.4,F8.3)
JG=JG+1
C GUARDA LOS VALORES PARA LA REIMPRESION
TT2(JG)=TT
PT2(JG)=PT
DO 70 I=1,NK
XT(JG,I)=X(I)
YT(JG,I)=Y(I)
70 GT(JG,I)=GAMMA(I)
GO TO 78
75 READ(NIN,1000)ITIBX,TORPX
IF (TORPX.EQ.0.0) GO TO 76
ITIB=ITIBX
TORP=TORPX
GO TO 98
76 WRITE(NOUT,107)
WRITE(NOUT,104) TEXT
WRITE(NOUT,2000)ITIB,TORP,((INAME(I,J),J=1,10),I=1,7)
DO 203 I=1,NK
203 WRITE(NOUT,2001) I,(ANTOIN(I,J),J=1,6)
NR=0
CALL SYSTEM(PARA,NK,NG,ITAB,Z)
NC=3
IF (NK.LE.3) NC=NK
WRITE(NOUT,1074)((INAME(I,J),J=1,10),I=1,NC)
IF (NK.LE.3) GO TO 176
NC=6
IF (NK.LE.6) NC=NK
WRITE(NOUT,1014)((INAME(I,J),J=1,10),I=4,NC)
IF (NC.LE.5) GO TO 176
WRITE(NOUT,1014)(INAME(7,J),J=1,10)
176 WRITE(NOUT,1005)
DO 77 L=1,JG
DO 78 K=1,NK
ALN(K)=ALOG(GT(L,K))
78 XK(K)=YT(L,K)/XT(L,K)
77 WRITE(NOUT,973)TT2(L),PT2(L),((XT(L,I),YT(L,I),GT(L,I),ALN(I),
X X(I)),I=1,NK)
CALL CARTE(JG,YT,XT,1)
GO TO 199
99 CONTINUE
WRITE(NOUT,106)
106 FORMAT(1H1)
STOP
END

```

MANUAL DEL USUARIO PARA EL PROGRAMA DE EQUILIBRIO
LIQUIDO-LIQUIDO

Tarjeta No. 1 - Texto

Se puede poner el texto que se desee, de preferencia los nombres de los componentes (alfanumérico).

Tarjeta No. 2 - Datos

- a) Número de componentes. Máximo: 7 componentes. Entero.
- b) Número total de diferentes grupos. (Entero cargado a la derecha).

Tarjeta No. 3 - Descripción de grupos

Igual a Tarjeta 3 en programa por coeficientes de actividad.

Tarjeta No. 4 - Temperatura y composición

- a) Temperatura en °K
- b) Número total de moles del componente 1 en la mezcla.
- c) Número total de moles del componente 2 en la mezcla .
- ⋮
- d) Número total de moles del componente N en la mezcla.

Existirán tantas Tarjetas No. 4 como puntos se desee determinar. Si es una tarjeta blanca, indica cambio de sistema. Si son 3 tarjetas blancas, indica que se terminó totalmente con los cálculos .

```
C *****
C *
C * PREDICCIÓN DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO(COMPOSICION)
C *
C *****
C
C
C *****
C *
C * ESTE PROGRAMA CALCULA LAS COMPOSICIONES EN EQUILIBRIO LIQUIDO-
C * LIQUIDO Y LA CANTIDAD DE AMBAS FASES PARA UN SISTEMA QUE TENGA
C * HASTA 5 COMPONENTES.LA ENTRADA AL PROGRAMA ES LA DE ESPECIFICAR
C * LOS COMPONENTES Y LA COMPOSICION GLOBAL EN EL SISTEMA .EL METODO
C * UNIFAC SE UTILIZA PASRA CALCULAR LOS COEFICIENTES DE ACTI-
C * VIDAD).TY COEFFICIENTS.
C *
C *****
C
C
```

```
C
C
C DIMENSION Z(5),FD(5),FDD(5),XD(5),XDD(5),X(5),GAMD(5),GAMDD(5),XON
C *(5),XODN(5)
C DIMENSION ITAB(5,56)
C DIMENSION TEXT(80)
C COMMON NY(5,8),R(8),Q(8),RS(5),QS(5),XL(5),NR
```

```
C
C
C XD = LA FRACCION MOL DE LA FASE D
C XDD = LA FRACCION MOL DE LA FASE DD
C GAMD = COEFICIENTE DE ACTIVIDAD EN LA FASE D
C GAMDD= COEFICIENTE DE ACTIVIDAD EN LA FASE DD
C FD = FUNCION DE PRUEBA PARA LA CONDICION DE EQUILIBRIO
C FD = XD*GAMD - XDD*GAMDD
C NR = LA PRIMERA VEZ QUE SE LLAMA LA SUBROUTINA UNIFA LA VARIABLE
C NR DEBE DE SE CERO,LA SIGUIENTES VECES QUE SE LLAME NR
C DEBE TENER UN VALOR DIFERENTE DE CERO,EL PROGRAM PJEDE TRABA
C JAR SI EL VALDR ES CERO,PERO NO ES TAN RAPIDO COMO DEBERIA.
C
C
```

```
100 FORMAT(40I2)
101 FORMAT(6F10.4)
102 FORMAT(////,80A1,/,/,4X,*FRACCION MOL *,26X,*COEFICIENTE DE ACTIVI
```

```

*0,10X,*DIFERENCIA ACTIVIO,77)
103 FORMAT(F10.4,4X,F10.4,16X,F10.2,4X,F10.2,16X,F10.4)
104 FORMAT(*EL METODO UNIFAC NO PUEDE PREDECIR SEPARACION DE FASES *,/
*,*, LA COMPOSICION ES *,//,5F10.4)
105 FORMAT(80A1)
106 FORMAT(1HC,//,* LA COMPOSICION TOTAL DEL SISTEMA ES *,//,5F10.4)
107 FORMAT(1HC,//,* LA CANTIDAD DE FASE 1 ES *,3X,F10.4,///,* LA CANTID
*AD DE FASE 2 ES *,3X,F10.4,///)
CALL FISUN(NIN,NDUT,NLOG)
NT=56
199 READ(NIN,105) TEXT
READ(NIN,100) NK,NG
IF (NK.EQ.0) GO TO 99
NK1=NK+1
NR=0
DELTA1=.001
DELTA2=.0001
DO 1 I=1,NK
1 READ(NIN,100)(ITAB(I,J),J=1,NT)
98 READ(NIN,101)T,(Z(I),I=1,NK)
IF(T.EQ.0.) GO TO 199
S=.1.
DO 2 I=1,NK
2 S=S+Z(I)
DO 3 I=1,NK
3 FD(I)=-.5*Z(I)
FD(1)=-.9*Z(1)
FD(NK)=-.1*Z(NK)
SF=0.
SFDD=0.
DO 4 I=1,NK
FDD(I)=Z(I)-FD(I)
SFDD=SFDD+FDD(I)
4 SFDD=SFDD+FDD(I)
DO 5 I=1,NK
XD(I)=FD(I)/SFDD
5 XDD(I)=FDD(I)/SFDD
6 CONTINUE
CALL UNIFA(NK,NG,ITAB,T,XD,GAMD)
NR=NR+1
CALL UNIFA(NK,NG,ITAB,T,XDD,GAMD)
TSFD=0.
TSFDD=0.
DO 7 I=1,NK
FD(I)=Z(I)/(1.+SFDD*GAMD(I)/SFDD/GAMD(I))
FDD(I)=Z(I)-FD(I)
TSFD=TSFD+FD(I)
TSFDD=TSFDD+FDD(I)
7 CONTINUE
DO 8 I=1,NK
XDN(I)=FD(I)/TSFD
9 XDN(I)=FDD(I)/TSFDD
DO 9 I=1,NK
IF(ABS(XD(I)-XDN(I)).GT.DELTA1) GOTO 10
9 CONTINUE
IF(ABS(TSFD-SFDD).GT.DELTA2) GOTO 10
GOTO 12
DO 11 I=1,NK
XD(I)=XDN(I)
11 XDD(I)=XDDN(I)
SFDD=TSFDD
SFDD=TSFDD
GOTO 6
12 WRITE(NDUT,102) TEXT
IF(ABS(XD(1)-XDD(1)).LE..01) WRITE(6,104)XD(1),XD(2),XD(3)
DO 13 I=1,NK

```

```
FO(I)=XO(I)*GAMOD(I)-XOD(I)*GAMOD(I)
13 WRITE(NOUT,103) XO(I),XOD(I),GAMOD(I),GAMOD(I),FO(I)
WRITE(NOUT,106) (Z(I),I=1,NK)
WRITE(NOUT,107)TSFD,TSFDD
GO TO 98
99 STOP
END
```

MIXTURE OF 4 COMPONENTS
1 BENZENE, 2 CHLOROFORM
3 ACETONE, 4 ETHYL ACETATE

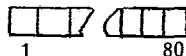
4 4					
1 48.6	562.1	3.004	0.	0.	0.274
2 54.	536.6	3.178	1.02	0.	0.294
3 47.	509.1	2.74	2.88	0.9	0.237
4 37.8	523.3	3.348	1.78	0.53	0.252
0.12	0.5	0.6			
1.26	1.65				
1.1					
323.2	333.2	353.2	368.		

TARJETAS DE ENTRADA EN EL PROGRAMA QUACK

TARJETA 1.- Texto.

Texto deseado.

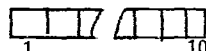
Recomendable poner nombre de los componentes y número de cada componente.



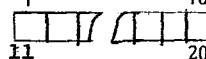
TARJETA 2.- Rango de temperaturas.

Intervalo de temperaturas entre los cuales son deseados los parámetros.

Temperatura menor en °K



Temperatura mayor en °K



TARJETA 3.- Datos para calcular.

a. Número máximo de componentes (máximo 10) (NK) cargado a la derecha.



b. Número máximo de grupos diferentes (máximo 11) número cargado a la derecha.



c. Código para cálculo.



se puede poner:

1 = Para calcular parámetros de Wilson.

2 = Para parámetros de UNIQUAC.

TARJETA 4.- Son las tarjetas que describen a los componentes.

Cada grupo que esté presente en la molécula se marca según se indica en la tabla I-A y I-B. Si existe el mismo grupo varias veces en la molécula se especifica cuantas de éstas hay. Existen 2 tarjetas 4 por cada componente.


```

WRITE(NO,12)TT
12 FORMAT (/, ' ***** T = ', F10.2, ' K', '/')
WRITE(NO,13)
13 FORMAT (' COEFICIENTE DE ACTI.A DILUCION INFINITA ')
DO 1 I=1,NK
DO 1 J=1,NK
1 HENRY(I,J)=HENRY(I,J)*GAMC(I,J)
DO 10 I=1,NK
10 WRITE(NO,3) I, (HENRY(I,J), J=1, NK)
3 FORMAT (' COMPONENT', IZ, ' IS SOLVENT', 5E12.4, /24X, 5E12.4)
IF (NMOD.NE.1) GO TO 2
WRITE(NO,23)
23 FORMAT (/, ' LAMBDA(I,J) = (V(J)/V(I))*EXP(-DELTA(LAMBDA)/RT) ', '/')
DO 4 I=1,NK
XL(I)=0.
RS(I)=1.
4 QS(I)=1.
GO TO 21
2 WRITE(NO,15)
15 FORMAT (/, ' TAU(J,I) = EXP(-DELTA(U)/RT) ', '/')
DO 5 I=1,NK
DO 5 J=1,NK
5 HENRY(I,J)=HENRY(I,J)/GAMC(I,J)
21 NK1=NK-1
DO 30 I=1,NK1
I1=I+1
DO 30 J=I1,NK
B1=1.-ALOG(HENRY(I,J1))/QS(I)
B2=1.-ALOG(HENRY(J,I1))/QS(I)
A=.001
IF (ABS(B1+B2-2.)-1.E-5) 201,202,202
201 A=1.
GO TO 36
202 IF (B1-1.) 35,35,203
203 IF (B2-1.) 35,35,204
204 IF (EXP(B2-1.)<.81) A=EXP(B1)
35 S=EXP(B2-A)
F=ALOG(A)+S-B1
DF=S-1./A
DA=F/DF
A=A+DA
IF (ABS(DA)-1.E-4) 36,36,35
36 CC(I,J)=A
30 CC(J,I)=B1-ALOG(A)
DO 60 I=1,NK
CC(I,I)=1.
60 WRITE(NO,85) (CC(I,J), J=1, NK)
85 FORMAT (5E15.7)
DO 70 I=1,NK
DO 70 J=1,NK
70 DD(I,J,KK)=CC(I,J)
50 CONTINJE
DO 80 I=1,NK
DO 80 J=1,NK
ALF=(DD(I,J,2)-DD(I,J,1))/(TEMP(2)-TEMP(1))
DD(I,J,1)=DD(I,J,1)-TEMP(1)*ALF
80 DD(I,J,2)=ALF
WRITE(NO,14)
14 FORMAT (/, ' LOS DATOS DE SALIDA CONSISTEN ')
WRITE(NO,16)
16 FORMAT (' NUMERO DE COMPONENTE, Q,R Y L PARA CADA COMPONENTE (UNI
IGUAC SOLJ) ')
WRITE(NO,17)
17 FORMAT (' COMPONENTE NUMERO, KK, TEMPI, TEMP2, Y A(I,J) O B(
I,J), J=1,2,...N')
WRITE(NO,18)

```

```

18 FORMAT ('      ES A(I,J) SI KK=1, Y      ES B(I,J) SI KK=2.
1   TAU = A + B*T')
   IF (NMOD.EQ.1) GO TO 97
   WRITE(NO,19)
19  FORMAT ('/, ' COMP          Q          R          L          '/)
   DO 95 I=1,NK
C   WRITE(7,91)I,QS(I),RS(I),XL(I)
   WRITE(NO,91)I,QS(I),RS(I),XL(I)
95  CONTINUE
97  WRITE(NO,20)
20  FORMAT ('/, ' I KK TEMP1  TEMP2  A(I,J) OR B(I,J) -----'/)
91  FORMAT(I5,3F15.5)
   DO 96 KK=1,2
   DO 96 I=1,NK
C   WRITE(7,92)I, KK, TEMP(1), TEMP(2), (DD(I,J, KK), J=1, NK)
   WRITE(NO,92)I, KK, TEMP(1), TEMP(2), (DD(I,J, KK), J=1, NK)
92  FORMAT(2I2,2F7.1,5E13.5, /18X,5E13.5)
95  CONTINUE
   STOP
   END

```

```
C *****
C *
C * SUBROUTINE HCON(PARA,PARB,T,HENRY,GAMC,NK,NG)
C *
C *****
C
C SUBROUTINE HCON(PARA,PARB,T,HENRY,GAMC,NK,NG)
C
  DIMENSION PARA(11,11),PARB(11,11),HENRY(10,10),X(10),GAM(10)
  DIMENSION GAMX(10),GAMC(10,10),CGAM(10)
  DO 10 I=1,NG
  DO 11 J=1,NK
10 PARB(I,J)=EXP(-PARA(I,J)/T)
  DO 20 I=1,NK
  DO 21 J=1,NK
21 X(J)=0.
  X(1)=1.
  CALL GCOMB(X,CGAM,NK,NG)
  CALL GRES(PARB,X,GAMX,NK,NG)
  GAM(I)=GAMX(I)
  DO 20 J=1,NK
  GAMC(I,J)=CGAM(J)
20 HENRY(I,J)=GAMX(J)
  DO 25 I=1,NK
  DO 25 J=1,NK
25 HENRY(I,J)=HENRY(I,J)/GAM(J)
  RETURN
  END
```

1,2-DICHLOROETHANE (1) - N-PROPANOL (2) - TOLUENE (3) - ACETONE (4)

340.
4 6

360.

2

1

1

5 1

1

1

APENDICE V

Existen, por supuesto, varias situaciones donde el modelo UNIFAC puede ser empleado en la práctica. En este apéndice se ilustra una aplicación práctica del modelo: El diseño de columnas de destilación simple para la separación de mezclas de multicomponentes.

No se pretende detallar los métodos para diseñar columnas de destilación, sino mostrar un uso clásico de modelos de coeficientes de actividad.

La técnica seleccionada de diseño de columnas tiene las siguientes ventajas:

- a) La presencia de soluciones no ideales y de las eficiencias de Murphree en cada plato es tomada en cuenta de una manera rigurosa.
- b) El método es flexible y se puede utilizar el mismo algoritmo para destilación, extracción, absorción y agotamiento; puede tener cualquier número de alimentaciones y salidas laterales. Las condiciones del rehervidor y el condensador pueden ser especificadas como se desee.
- c) El método de convergencia es sumamente rápido.

Las ecuaciones de conservación de masa y energía y las de equilibrio de fases son establecidas para cada componente y cada etapa.

El conjunto de ecuaciones resultantes tiene una estructura de bloque tridiagonal, que permite una rápida solución por el método de interacciones de Newton-Raphson.

Se denominará con M el número total de componentes y N el número total de etapa incluyendo el rehervidor ($n=1$) y el condensador parcial ($n=N$). Para la etapa n se pueden establecer las siguientes relaciones independientes: Las "Funciones de discrepancia" $Fr(n,i)$ deben satisfacer:

- a) Balances de materia ($R = 1$)

Las siguientes tres ecuaciones generan N. M. relaciones:

$$F_1(n,i) = \left(1 + \frac{S_n^L}{L_n}\right) \ell_{n,i} + \left(1 + \frac{S_n^V}{V_n}\right) v_{n,i} - v_{n-1,i} - \ell_{n+1,i} - f_{n,i} = 0 \quad \dots (V.1)$$

$$n = 2, 3 \dots N-1$$

$$F_1(1,i) = \left(1 + \frac{S_1^L}{L_1}\right) \ell_{1,i} + \left(1 + \frac{S_1^V}{V_1}\right) v_{1,i} - \ell_{2,i} - f_{1,i} = 0 \quad \dots (V.2)$$

$$F_1(N,i) = \left(1 + \frac{S_N^L}{L_N}\right) \ell_{N,i} + \left(1 + \frac{S_N^V}{V_N}\right) v_{N,i} - v_{N-1,i} - f_{N,i} = 0 \quad \dots (V.3)$$

b) Balance de Energía (R = 2)

$$F_2(n) = \left(1 + \frac{S_n^L}{L_n}\right) h_n + \left(1 + \frac{S_n^V}{V_n}\right) H_n - H_{n-1} - h_{n+1} - h_{f,n} = 0 \quad \dots (V.4)$$

$$n = 2, 3 \dots N-1$$

$$Q_1 = \left(1 + \frac{S_1^L}{L_1}\right) h_1 + \left(1 + \frac{S_1^V}{V_1}\right) H_1 - h_2 - h_{f,1} \quad \dots (V.5)$$

$$- Q_N = \left(1 + \frac{S_N^L}{L_N}\right) h_N + \left(1 + \frac{S_N^V}{V_N}\right) H_N - H_{N-1} - h_{f,N}$$

Las ecuaciones V.5 y V.6 se pueden usar para generar $F_2(1,i)$ y $F_1(N,i)$ si el calor quitado por el condensador Q_N y el calor adicionado por el rehevridor Q_1 se especifican; sin embargo, en este caso la relación de reflujo R y el gasto del destilado V_N se deben especificar. En ese caso se utilizan las relaciones (V.5) y (V.6) para calcular Q_1 y Q_N y se utiliza la siguiente relación para reemplazarlas..

$$F_2(1) = \sum_{i=1}^M \ell_{1,i} - L_1 = 0 \quad i=1, 2 \dots M (V.7)$$

Donde de un balance total de materia en la columna:

$$L_1 = \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^M f_{n,i} = V_N - \sum_{n=1}^N (S_n^L + S_n^V) \quad n=1,2,\dots,N$$

$$F_2(N) = \sum_{i=1}^M N_{n,i} - L_N = 0 \quad i=1,2,\dots,M \quad \text{----- (V.8)}$$

donde $L_n = R \cdot V_N$

La nomenclatura utilizada es:

H=Entalpia de la fase vapor

h=Entalpia de la fase líquida

H_f = Entalpia de la alimentación

V = Flujo total de vapor

v = Flujo de vapor de un componente

L = Flujo total del líquido

l = Flujo del líquido de un componente

F = Alimentación total

f = Alimentación de un componente

S_n^L = Corriente lateral del líquido

S_n^V = Corriente lateral del vapor

Subíndice n: Para la etapa n, n=1,2...N

Subíndice i: Para componente i, i = 1,2... M

Las ecuaciones V.4, V.7 y V.8 generan N relaciones.

c) Condiciones de equilibrio con la eficiencia de Murphree (R = 3)

La eficiencia de Murphree en una etapa está definida por:

$$\eta_{n,i} = \frac{Y_{n,i} - Y_{n-1,i}}{K_{n,i} X_{n,i} - Y_{n-1,i}} \quad \text{----- (V.9)}$$

donde

$$K_{n,i} = \left[\frac{Y_i}{X_i} \right]_n = \left[\frac{v_i f_i^\circ}{\phi_i P} \right]_n$$

Esto se puede reorganizar para obtener la siguiente función:

$$F_3(n,i) = \eta_{n,i} K_{n,i} \frac{V_n l_{n,i}}{L_n - v_{n,i}} + (1 - \eta_{n,i}) v_{n-1,i} \frac{V_n}{V_{n-1}} = 0$$

Para el rehervidor la eficiencia es 1; esto es

$$\eta_{1,i} = 1 \text{ para todo } i$$

Existen N.M ecuaciones del tipo R=3. Es en la ecuación (V.10) donde el método UNIFAC se incorpora en el cálculo de la relación de equilibrio, $K_{n,i}$.

Las funciones de discrepancia $F_r(n,i)$ son una medida cuantitativa de la desviación de las variables independientes $n_{n,i}$, $v_{n,i}$ y T_n de las condiciones físicas en la columna. $F_3(n,i)$ es el número de unidades de calor por tiempo en el cual el balance de entalpía no se satisface y para $F_1(n,i)$ y $F_2(n,i)$ la discrepancia es medida en moles/tiempo. En términos algebraicos las ecuaciones (V.1- 4, 7, 8 y 10) generan el vector de funciones discrepancia:

$$\underline{F(X)} = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{bmatrix} = \underline{0} \quad \text{----- (V.II)}$$

Dicha discrepancia contiene N.(2M+1) elementos, y puede ser resuelta para las variables independientes desconocidas:

$$\underline{X} = \begin{bmatrix} 1 \\ v \\ T \\ \vdots \end{bmatrix}$$

donde el vector $\underline{1}$ contiene todos los elementos $1(n,i)$; v todos los elementos $v(n,i)$ y \underline{T} todos los elementos T_n .

Una vez conocidos todos los $1(n,i)$, $v(n,i)$ y T_n , la composición de los productos y sus flujos, al igual que los perfiles de concentración y temperatura dentro de la columna, también son conocidos.

Todas estas consideraciones son hechas para la versión completa; sin embargo, una importante simplificación se puede hacer si se considera

$$n_{n,i=1}, \theta_{(n,i)}=1 \text{ y } h_n^E=0 \text{ para toda } n \text{ e } i, \text{ también}$$

$$\Delta H_1^{VAP} = \Delta H_2^{VAP} = \dots \Delta H_M^{VAP}$$

Entonces V_n y L_n son constantes en cada sección de la columna. Esta versión se denomina la simplificada y también se describe su programa.

Evidentemente esta versión requiere menos información y su manejo es más fácil. Como consecuencia los resultados son buenos, pero no como en la versión completa.

En un principio el método UNIFAC era usado para generar los coeficientes de actividad como función de la temperatura y la composición; sin embargo, de esta manera se requiere mucho tiempo de computadora. Por esta razón se determinan los parámetros del modelo UNIQUAC o WILSON generados a partir de los parámetros UNIFAC. Con estos parámetros trabaja el programa de destilación.



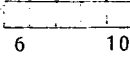
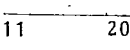
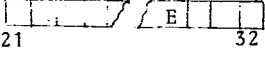
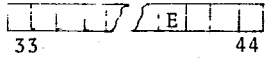
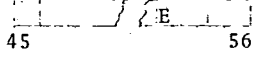
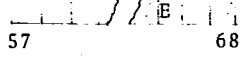
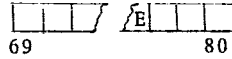
Si todos los parámetros de interacción UNIFAC están disponibles, el coeficiente de actividad del componente i a dilución infinita en el componente j se calcula para todos los pares i - j del sistema de multicomponentes. Estos cálculos son efectuados dentro de dos temperaturas: T_1 y T_2 ; y se efectúan con el programa "QUACK", descrito en el Apéndice IV.

La versión completa también puede considerar no-idealidad en la fase gaseosa, para lo cual se utiliza el programa de coeficientes viriales descritos en el Apéndice III. Si los componentes sufren dimerización también se les puede incorporar esta desviación.

A continuación se describen los Manuales del Usuario, así como los programas y ejemplos.



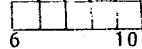
Existiran tantas tarjetas No. 4 como componentes estén presentes.

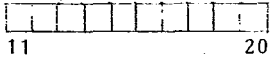
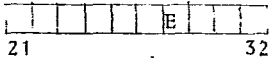
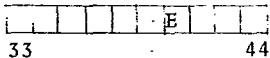
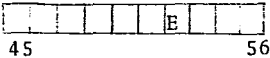
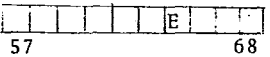
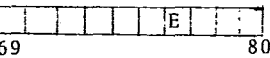
TARJETA 5.- Matriz de los parámetros $A_{ji}^{(0)}$ de UNIQUAC, notación exponencial.

- * a) Número del componente j ($j = 1, NK$). 
- * b) Número de clave = 1. 
- * c) Temperatura mínima para el cálculo de los parámetros ($^{\circ}K$). 
- * d) Temperatura máxima para el cálculo de los parámetros. 
- e) Primer parámetro de la hilera de la matriz (A_{11}°) (primer componente). 
- f) Segundo parámetro de la hilera de la matriz (A_{12}°) (primer componente). 
- g) Tercer parámetro de la hilera de la matriz (A_{15}°) (primer componente). 
- h) Cuarto parámetro de la hilera de la matriz (A_{14}°) (primer componente). 
- i) Quinto parámetro de la hilera de la matriz (A_{15}°) (primer componente). 

Existiran tantas tarjetas No.5 como componentes estén presentes.

TARJETA 6.- Matriz de los parámetros $A_{ji}^{(1)}$, notación exponencial.



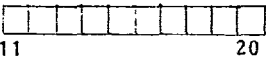
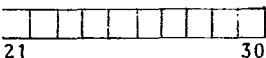
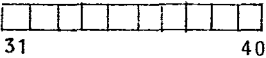
- * a) Número del componente j ($j=1,NK$). 
- * b) Número de clave = 2. 
- * c) Temperatura mínima para el cálculo de los parámetros ($^{\circ}K$). 

- * d) Temperatura máxima para el cálculo de los parámetros (°K). 
- e) Primer parámetro de la hilera de la matriz $A_{11}^{(1)}$ (primer componente). 
- f) Segundo parámetro de la hilera de la matriz $A_{12}^{(1)}$ (primer componente). 
- g) Tercer parámetro de la hilera de la matriz $A_{13}^{(1)}$ (primer componente). 
- h) Cuarto parámetro de la hilera de la matriz $A_{14}^{(1)}$ (primer componente). 
- i) Quinto parámetro de la hilera de la matriz $A_{15}^{(1)}$ (primer componente). 

Existirán tantas tarjetas No. 6 como componentes estén presentes.

* Los valores puestos no se utilizan para calculos, solo son de referencia, así que son opcionales.

TARJETA 7.- Segundos coeficientes viriales a una primera temperatura, solamente si el parámetro de control NOFUG es mayor que cero. Si es menor que cero no se ponen estas tarjetas. Punto decimal obligatorio.

- * a) Primera temperatura a la cual se determina el coeficiente virial. 
- * b) Número de componente. 
- c) Para segundo componente y coeficiente virial del primer componente con el primer componente a la primera temperatura. $B_{11}(T_1)$. 
- d) Segundo coeficiente virial del primer componente con el segundo componente a la primera temperatura $B_{12}(T_1)$. 
- e) Segundo coeficiente virial del primer componente con el tercer componente a la primera temperatura $B_{13}(T_1)$. 

- f) Segundo coeficiente virial del primer componente con el NK componente a la primera temperatura $B_{1NK}(T_1)$.
- | | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
- 10NK+1
- 10NK+11

TARJETA 8.- Igual a la tarjeta 7 pero a una segunda temperatura en vez de la primera temperatura.

NOTA: Existiran tantas parejas de tarjetas 7 y 8 como componentes estén presentes.

Se colocan las tarjetas alternadas, es decir 7 y 8 (primer componente), 7 y 8 (segundo componente), etc.

Los segundos coeficientes viriales están basados en datos experimentales ó pueden ser calculados por la correlación de Hayden-O'Connell. Este tipo de cálculo se puede hacer por medio del programa T-3147 (virial).

TARJETA 9.- Las temperaturas de cálculo de los coeficientes viriales. Esta tarjeta solo se pone si el parámetro de control NOFUG es mayor de 0. Punto decimal necesario.

- a) Primera temperatura usada en el cálculo de los segundos coeficientes viriales.
- | | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
- 1
- 10
- b) Segunda temperatura usada en el cálculo de los segundos coeficientes viriales.
- | | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
- 11
- 20

TARJETA 10- Constantes de Dimerización. Solamente si el parámetro de control NODIM es mayor que cero. Estos valores se obtienen de la tabla 2.3 del libro de Fredeslund.

- a) Valor de la constante A de la ecuación de dimerización.
- | | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
- 11
- 20
- b) Valor de la constante B de la ecuación de dimerización.
- | | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
- 21
- 30
- c) Valor de otros constantes en la ecuación de dimerización.
- | | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
- 31
- 40

TARJETA 11- Constantes de Antoine. Punto decimal obligatorio.

- a) Constante A de Antoine del primer componente.
- | | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
- 1
- 10


```
*****  
*  
* MAIN DISTILLATION PROGRAM, FULL VERSION  
*  
*****
```

```
IMPLICIT REAL(M)  
DIMENSION FLMAX(5),FVMAX(5)  
DIMENSION PRODI(2,100,5)  
DIMENSION FEED(6),FL(100),FV(100),XFK(100,5),FLL(100,5),T(100)  
DIMENSION FVV(100,5),HV(100),HL(100),CV(100),CL(100),HVV(100,5),HL  
*L(100,5),HF(100),TF(100)  
DIMENSION AMAT(11,11),BMAT(100,11,11),D(100,11)  
REAL*8 CM(11,22)  
DIMENSION SL(100),SV(100),FKV(100),FSTR(100,6),DFK(100,5,11)  
DIMENSION ANT(3,5),NAVN(40)  
DIMENSION MU(100)  
DIMENSION HHE(100),DEXH(100,6)  
DIMENSION FINM(2,100,5)  
DIMENSION ANTM(2,5)  
COMMON NDIM,NOAC,NDFUG,NDDIM,NOEX,NK,Q(5),R(5),XL(5),PARAM(5,5,2),  
*ENP(5,4),BII(5,5),BI2(5,5),T1,T2,A,BX
```

```
CALL FISJN(NI,NO,NLOS)  
READ(NI,8)NK,NM,NFIMP  
IF(NFIMP)702,702,703  
02 NFIMP=2  
GO TO 704  
03 NFIMP=1  
8 FORMAT(16I5)  
  
04 READ(NI,8)NOAC,NDFUG,NDDIM,NOEX,NDIM  
NK0=NK  
NK1=NK+1  
NK2=2*NK+1  
NK11=NK1+1  
NK21=NK2-1  
  
CALL PARIN(NAVN)  
WRITE(NO,12)NAVN  
12 FORMAT(1H1,40A2)  
IF (NOAC.GT.0) WRITE(NO,301)  
301 FORMAT(/,' INCLUDING ACTIVITY-COEFFICIENTS ')  
IF (NDFUG.GT.0)WRITE(NO,802)  
302 FORMAT(/,' INCLUDING FUGACITY-COEFFICIENTS ')  
IF (NDDIM.GT.0)WRITE(NO,803)  
303 FORMAT(/,' INCLUDING DIMERIZATION ')  
IF (NOEX.GT.0)WRITE(NO,804)  
304 FORMAT(/,' INCLUDING EXCESS ENTHALPY ')  
DO 17 I=1,NK
```

```
17 READ(NI,13)(ANT(K,J),K=1,3)
   DO 19 J=1,NK
     ANTM(1,J)=ANT(1,J)
     ANT(1,J)=2.302585*(ANT(1,J)-2.880814)
     ANTM(2,J)=ANT(2,J)
19  ANT(2,J)=2.302585*ANT(2,J)
   DO 1 J=1,NK
```

```
1  READ(NI,2)(ENP(J,K),K=1,4)
2  FORMAT(5F10.3)
```

```
333 READ(NI,8)NST,NFEED,NSL,NSV,NCON
    IF (NCON .EQ. 0) GO TO 555
    READ(NI,13)DEST,RFLX,P,TT,TB
13  FORMAT(8F10.5)
```

```
    READ(NI,5) KMU
    IF (KMU) 1001,1001,1002
1001 CONTINUE
    DO 1000 I=2,NST
1000 READ(NI,1003) MU(I)
    GO TO 1004
1002 READ(NI,1003)MUS
    DO 1005 I=2,NST
1005 MU(I)=MUS
1003 FORMAT(F10.5)
1004 CONTINUE
    MU(1)=1.
    DO 200 I=1,NST
      SL(I)=0.
      SV(I)=0.
      FKV(I)=0.
      FSTR(I,NK1)=0.
    DO 200 J=1,NK
200  FSTR(I,J)=0.
    DO 1010 I=1,NST
1010 HF(I)=0.
    DO 201 I=1,NFEED
      READ(NI,8)VF
```

```
    READ(NI,13)TF(NF),FKV(NF),(FSTR(NF,J),J=1,NK)
    DO 201 J=1,NK
      HF(NF)=HF(NF)+FSTR(NF,J)*(FKV(NF)*(ENP(J,3)+ENP(J,4)*TF(NF))+(1.-F
      *KV(NF))*(ENP(J,1)+ENP(J,2)*TF(NF)))
201  FSTR(NF,NK1)=FSTR(NF,NK1)+FSTR(NF,J)
      IF (NSL.EQ.0) GO TO 203
      DO 202 I=1,NSL
        READ(NI,8)VF
202  READ(NI,13)SL(NF)
203  IF (NSV.EQ.0) GO TO 204
      DO 205 I=1,NSV
        READ(NI,8)VF
205  READ(NI,13)SV(NF)
```

```
204 FV(NST)=DEST
    FL(NST)=DEST*RFLX
    FV(NST-1)=FL(NST)-FSTR(NST,NK1)+SV(NST)+SL(NST)+DEST
    DO 210 I=3,NST
    IF (NST .LE. 2) GO TO 210
    I=NST+2-II
    FL(I)=FL(I+1)-SL(I)+(1.-FKV(I))*FSTR(I,NK1)
    FV(I-1)=FV(I)+SV(I)-FKV(I)*FSTR(I,NK1)
210 CONTINUE
    FL(1)=FL(2)-SL(1)+(1.-FKV(1))*FSTR(1,NK1)
    FL(1)=FL(1)-FV(1)
    DO 211 J=1,NK1
    FEED(J)=0.
    DO 211 I=1,NST
211 FEED(J)=FEED(J)+FSTR(I,J)
    BU=0.
    DO 212 J=1,NK0
212 BU=BJ+FEED(J)
    XDEST=0.
    DO 213 I=1,NST
213 XDEST=XDEST+SV(I)+SL(I)
    BU=BU-DEST-XDEST
    WRITE(NO,18)
18 FORMAT(/,' FEED COMPOSITION AND ANTOINE PARAMETERS ',//)
    WRITE(NO,23)J,FEED(J),ANTM(1,J),ANTM(2,J),ANT(3,J),J=1,NK)
23 FORMAT(I3,F12.3,5X,3F12.3)

    DO 24 J=1,NK
    FVMAX(J)=FEED(J)*RFLX
24 FLMAX(J)=FEED(J)*RFLX
    WRITE(NO,15)NST,DEST,RFLX,P
15 FORMAT(/,' NUMBER OF STAGES          ',19/, ' DISTILLATE
1',F12.3/, ' REFLUX RATIO          ',F15.6/, ' TOTAL PRESSURE
1 ',F12.3//)
    WRITE(NO,215)
215 FORMAT(/,' FLOW CONFIGURATION ',//,' I      FL      FV      SL
I      SV      FKV      FEED STREAMS',//)
    DO 216 I=1,NST
216 WRITE(NO,217)I,FL(I),FV(I),SL(I),SV(I),FKV(I),FSTR(I,J),J=1,NK)
217 FORMAT(I3,3X,10F8.1)

    DO 20 I=1,NST
25 T(I)=TB+(I-1)*(TT-TB)/NST
    NNN=0
    DO 3 I=1,NST
    DO 3 J=1,NK
    FVV(I,J)=FEED(J)/FEED(NK1)*FV(I)
    FLI(I..1)=FEED(J)/FEED(NK1)*FL(I..1)
```

```

000 NNN = NNN +1
    IF (NNN.GT.NNM)GO TO 2001 - 299-1
    GO TO 2002
001 WRITE (NO,2000)NNN
000 FORMAT(//,20X,'NO CONVERGE EN ',15,' ITERACIONES.')
```

```

002 CALL KFAC(NST,NKO,T,ANT,P,FLL,FVV,XFK,DFK)
    CALL ENT(INST,T,FLL,FVV,HLL,HVV,HL,HV,CL,CV)
    CALL EXCES(NST,T,FLL,HHE)
    CALL EXCOR(NST,T,FLL,DEXH)
```

D(I,J) IS THE MATRIX CONSISTING OF THE CALCULATED DISCREPANCY FUNCTIONS ON PLATE I FOR COMPONENT J.
AS FOR PLATE I, D(I,J) CONSISTS OF

COMPONENT MATERIAL BALANCES (J=1,NK)
EQUILIBRIUM RELATIONSHIPS (J=NK+1,
2*NK-1)
ENTHALPY BALANCES (J=2*NK+1)

NOTE THAT FOR I=1 AND I=NST (NST=NUMBER OF PLATES) THERE ARE SPECIAL RELATIONS IN DEFINING THE ENTHALPY BALANCES.

```

DO 30 I=1,NST
DO 31 J=1,NKO
D(I,J)=FVV(I,J)*(1.+SV(I)/FV(I))+FLL(I,J)*(1.+SL(I)/FL(I))-FSTR(I,
*J)
IF (I.EQ.1) D(I,J)=D(I,J)-FVV(I-1,J)
IF (I.LT.NST) D(I,J)=D(I,J)-FLL(I+1,J)
31 CONTINUE
DO 32 J=NK1,NK21
K=J-NKO
D(I,J)=MU(I)*XFK(I,K)*FV(I)*FLL(I,K)/FL(I)-FVV(I,K)
IF (I.EQ.1) D(I,J)=D(I,J)+(1.-MU(I))*FVV(I-1,K)*FV(I)/FV(I-1)
32 CONTINUE
IF (I.EQ.1) GO TO 27
IF (I.EQ.NST) GO TO 28
D(I,NK2)=(1.+SV(I)/FV(I))*HV(I)+(1.+SL(I)/FL(I))*HL(I)-HF(I)-HV(I-
*1)-HL(I+1)+(FL(I)+SL(I))*HHE(I)-FL(I+1)*HHE(I+1)
GO TO 29
27 D(I,NK2)=BJ
DO 101 J=1,NKO
101 D(I,NK2)=D(I,NK2)-FLL(1,J)
GO TO 29
28 D(I,NK2)=RFLX*DEST
DO 102 J=1,NKO
102 D(I,NK2)=D(I,NK2)-FLL(NST,J)
GO TO 29
29 CONTINUE
30 CONTINUE
```

```

DO 40 I=1,NST
DO 41 J=1,NKO
DO 42 K=1,NKO
```

```
42 BMAT(I,J,K)=-FLL(I,J)*SL(I)/(FL(I)**2)
   BMAT(I,J,J)=BMAT(I,J,J)+(FL(I)+SL(I))/FL(I)
```

```
BMAT(I,J,NK1)=0.
DO 43 KK=NK1,NK2
```

```
   K=KK-NK1
43 BMAT(I,J,KK)=-FVV(I,J)*SV(I)/(FV(I)**2)
   BMAT(I,J,J+NK1)=BMAT(I,J,J+NK1)+(1.+SV(I))/FV(I)
44 CONTINUE
   DO 44 JJ=NK1,NK21
     J=JJ-NK0
   DO 45 K=1,NK0
```

```
45 BMAT(I,JJ,K)=MJ(I)*FV(I)*FLL(I,J)/FL(I)*(DFK(I,J,K)-XFK(I,J)/FL(I)
*)
   BMAT(I,J+NK0,J)=BMAT(I,J+NK0,J)+MU(I)*FV(I)*XFK(I,J)/FL(I)
```

```
BMAT(I,JJ,NK1)=MJ(I)*FV(I)*FLL(I,J)*DFK(I,J,NK1)/FL(I)
DO 46 KK=NK1,NK2
```

```
   K=KK-NK1
   BMAT(I,JJ,KK)=MU(I)*FLL(I,J)*(XFK(I,J)+DFK(I,J,KK)*FV(I))/FL(I)
45 IF (I.GT.1) BMAT(I,JJ,KK)=BMAT(I,JJ,KK)+(1.-MU(I))*FVV(I-1,J)/FV(I
*-1)
   BMAT(I,J+NK0,J+NK1)=BMAT(I,J+NK0,J+NK1)-1.
44 CONTINUE
```

```
IF (I.EQ.1) GO TO 103
IF (I.EQ.NST) GO TO 103
DO 47 K=1,NK0
```

```
47 BMAT(I,NK2,K)=-HL(I)*SL(I)/(FL(I)**2)+(1.+SL(I)/FL(I))*HLL(I,K)+HH
+E(I)+(FL(I)+SL(I))*DEXH(I,K)
```

```
BMAT(I,NK2,NK1)=CV(I)*(1.+SV(I))/FV(I)+CL(I)*(1.+SL(I)/FL(I)+(FL(I)
*I+SL(I))*DEXH(I,NK1)
DO 48 KK=NK1,NK2
```

```

K=KK-NK1
4d BMAT(I,NK2,KK)=-HV(I)*SV(I)/(FV(I)**2)+(1.+SV(I)/FV(I))*HV(I,K)
GO TO 104
103 DO 105 K=1,NK2
105 BMAT(I,NK2,K)=0.
DO 106 K=1,NK0
106 BMAT(I,NK2,K)=-1.
104 CONTINUE
4J CONTINUE

```

```

JJ 7+ J=1,NK2
JJ 7+ K=1,NK2
74 AMAT(I,J,K)=0.
JJ 7J J=1,NK0

```

```

7J AMAT(J,J+1,K1)=-1.

```

```

AMAT(NK2,K1)=-C/(11)
YX=(1-AG(Z))*FV(Z)/(FV(1)**2)

```

```

JJ 7I JJ=NK1,NK21
J=JJ-NK0
JJ 7L KK=NK11,NK2
K=KK-NK1
72 AMAT(JJ,KK)=-YX*FVV(1,J)
71 AMAT(J,NK0,J+NK11)=AMAT(J+NK0,J+NK11)+YX*FV(1)
JJ 7J KK=NK11,NK2

```

```

K=KK-NK1
73 AMAT(NK2,KK)=-HV(I,K)

```

```

JJ 57 I=1,NST
DO 57 J=1,NK2
57 J(I,J)=-J(I,J)

```

```

DO 59 I=2,NST
DO 51 J=1,NK2

```

```
51 CM(J,K)=BMAT(I-1,K,J)
DO 52 K=1,NK2
  KK=K+NK2
DO 59 J=1,NK2
59 CM(J,KK)=AMAT(K,J)
52 CONTINUE
```

```
DO 84 J=1,NK2
DO 84 K=1,NK2
84 .MAT(J,K)=0.
IF (I.EQ.NST) GO TO 85
DO 80 J=1,NK2
```

```
80 AMAT(J,J+NK1)=-1.
DO 81 JJ=NK1,NK21
```

```
J=JJ-NK0
DO 82 KK=NK11,NK2
K=KK-NK1
X=(1.-MU(I+1))*FV(I+1)/(FV(I)**2)
82 AMAT(JJ,KK)=-X*FVV(I,J)
81 AMAT(J+NK0,J+NK1)=AMAT(J+NK0,J+NK1)+X*FV(I)
```

```
IF (I.EQ.NST-1) GO TO 85
```

```
AMAT(NK2,NK1)=-CV(I)
DO 83 KK=NK11,NK2
```

```
K=KK-NK1
83 AMAT(NK2,KK)=-MVV(I,K)
85 CONTINUE
```

```
SOLUTION TO Q=A *B (INVERSE).
V-1 N-1
```

```
CALL GAUSL(11,22,NK2,NK2,CM)
DO 53 J=1,NK2
DO 53 K=1,NK2
KK=NK2+K
CM(K,J)=CM(J,KK)
53 CONTINUE
```


TURE

- 303 -

```
DO 54 J=1,NK2
DO 54 K=1,NKO
IF (I.EQ.2) BMAT(I,J,K)=BMAT(I,J,K)+CM(J,K)
IF (I.EQ.2) GO TO 58
BMAT(I,J,K)=BMAT(I,J,K)+CM(J,K)+CM(J,NK2)*(HLL(I,K)+HHE(I)+FL(I)*D
*EXH(I,K))
58 CONTINUE
54 CONTINUE
IF (I.EQ.2) GO TO 150
DO 55 J=1,NK2
55 BMAT(I,J,NK1)=BMAT(I,J,NK1)+CM(J,NK2)*(CL(I)+FL(I)*DEXH(I,NK1))
150 CONTINUE
DO 56 J=1,NK2
DO 56 K=1,NK2
56 D(I,J)=D(I,J)-CM(J,K)*D(I-1,K)
50 CONTINUE

DO 60 KK=1,NST
I=NST+1-KK
DO 61 J=1,NK2
CM(J,NK2+1)=D(I,J)
DO 61 K=1,NK2
61 CM(J,K)=BMAT(I,J,K)
IF (I-NST) 62,63,63
62 DO 64 J=1,NKO
64 CM(J,NK2+1)=CM(J,NK2+1)+D(I+1,J)
IF (I.EQ.1) GO TO 63
DO 65 J=1,NKO
65 CM(NK2,NK2+1)=CM(NK2,NK2+1)+D(I+1,J)*(HLL(I+1,J)+HHE(I+1)+FL(I+1)*
*DEXH(I+1,J))
CM(NK2,NK2+1)=CM(NK2,NK2+1)+D(I+1,NK1)*(CL(I+1)+FL(I+1)*DEXH(I+1,N
*K1))
63 CALL GAUSL(11,22,NK2,1,CM)
DO 66 J=1,NK2
66 D(I,J)=CM(J,NK2+1)
DO 67 J=1,NKO

QQ=1.
IF (ABS(D(I,J))-FLMAX(J)) 222,222,223
223 QQ=FLMAX(J)/ABS(D(I,J))
222 CONTINUE
67 FLL(I,J)=FLL(I,J)+QQ*D(I,J)
QQ=1.
IF (ABS(D(I,NK1))-TMAX) 233,233,234
234 QQ=TMAX/ABS(D(I,NK1))
233 CONTINUE
T(I)=T(I)+D(I,NK1)*QQ
DO 68 JJ=NK1,NK2
J=JJ-NK1
QQ=1.
IF (ABS(D(I,JJ))-FVMAX(J)) 243,243,244
244 QQ=FVMAX(J)/ABS(D(I,JJ))
243 CONTINUE
68 FVV(I,J)=FVV(I,J)+D(I,JJ)*QQ
DO 1121 J=1,NKO
```

```

      IF (FLL(I,J)) 121,121,122
121 FLL(I,J)=0.0001
122 CONTINUE
      IF (FVV(I,J)) 131,131,132
131 FVV(I,J)=0.0001
132 CONTINUE
1121 CONTINUE
60 CONTINUE
   DO 90 I=1,NST
      FL(I)=0.
      FV(I)=0.
   DO 90 J=1,NKO
      FL(I)=FL(I)+FLL(I,J)
90 FV(I)=FV(I)+FVV(I,J)

      GO TO(700,701),NFIMP
00 WRITE(NO,21)
21 FORMAT(//,' STAGE TEMP. TOTAL FLOW COMPONENT FLOW (ALL F
* LWS ARE LIQUID FLOWS)',/)
   DO 1021 I=1,NST
      WRITE(NO,22) I,T(I),FL(I),(FLL(I,J),J=1,NKO)
1021 CONTINUE
22 FORMAT(I4,F9.2,F12.2,5X,5F12.3)
   WRITE(NO,323)
323 FORMAT(//,' STAGE TEMP. TOTAL FLOW COMPONENT FLOW (ALL FLOW
* S ARE VAPOR FLOWS)',/)
   DO 1022 I=1,NST
      WRITE(NO,324) I,T(I),FV(I),(FVV(I,J),J=1,NKO)
1022 CONTINUE
324 FORMAT(I4,F9.2,F12.2,5X,5F12.3)
01 RES=0.
   DO 501 I=1,NST

      DO 501 J=1,NK2
501 RES=RES+D(I,J)**2
      WRITE(NO,502)RES
502 FORMAT(//,' RESIDUE = ',E12.3)
      IF (ABS(RES)-.1) 600,600,500
600 DO 612 I=1,NST
      DO 612 J=1,NK
      PROD(I,I,J)=FLL(I,J)*SL(I)/FL(I)
612 PROD(2,I,J)=FVV(I,J)*SV(I)/FV(I)
      DO 611 J=1,NKO
      PROD(I,1,J)=FLL(I,J)
511 PROD(2,NST,J)=FVV(NST,J)
      DO 613 K=1,2
      IF (K.EQ.1) WRITE(6,614)
      IF (K.EQ.2) WRITE(6,615)
514 FORMAT(//,' PRODUCT FLOW, LIQUID PHASE ',/)
515 FORMAT(//,' PRODUCT FLOW, VAPOR PHASE ',/)
      DO 613 I=1,NST
613 WRITE(NO,605)I,(PROD(K,I,J),J=1,NKO)
605 FORMAT(I4,7X,8F10.3)
      WRITE(NO,603)
503 FORMAT(////,' K-FACTOR PROFILE IN COLUMN ',/)
      DO 604 I=1,NST
504 WRITE(NO,605)I,(XFK(I,J),J=1,NKO)
      DO 720 I=1,NST
      XT=0.
      YI=0.

```

```
DO 721 J=1,NK  
XT=XT+FLL(I,J)  
21 YT=YT+FVV(I,J)  
DO 720 J=1,NK  
FINM(1,I,J)=FLL(I,J)/XT  
720 FINM(2,I,J)=FVV(I,J)/YT  
DO 722 K=1,2  
IF (K.EQ.1) WRITE(NO,723)  
IF (K.EQ.2) WRITE(NO,724)  
723 FORMAT(//,' MOLEFRACTION PROFILE IN COLUMN (LIQUID PHASE)',//)  
724 FORMAT(//,' MOLEFRACTION PROFILE IN COLUMN (VAPOR PHASE)',//)  
DO 722 I=1,NST  
722 WRITE(NO,605)I,(FINM(K,I,J),J=1,NK)
```

THE HEAT DUTIES IN REBOILER AND CONDENSER ARE CALCULATED.

```
CALL ENTINST,T,FLL,FVV,HLL,HVV,HL,HV,CL,CV)  
QC=HV(NST-1)-HL(NST)-HV(NST)  
QR=HV(1)+HL(1)-HL(2)  
WRITE(NO,725)QR  
WRITE(NO,726)QR  
725 FORMAT(//,' THE HEAT TO BE SUPPLIED IN THE REBOILER IS *E12.4*'  
* (CAL/HR)',//)  
726 FORMAT(//,' THE HEAT TO BE REMOVED BY THE CONDENSER IS *E12.4*'  
* (CAL/HR)',//)  
GO TO 333  
55 CALL SNOOPY(NO)  
CALL FINAL(NO)  
CALL EXIT  
END
```

SUBROUTINE MQUAC(TEMP,X,GAM)

```
DIMENSION X(5),GAM(5),THETA(5),PHI(5),THS(5),PAR(5,5)
COMMON NDIM,NOAC,NDFUG,NJDIM,NDEX,NK,Q(5),R(5),XL(5),PARAM(5,5,2),
*ENP(5,4),BI1(5,5),BI2(5,5),T1,T2,A,BX
IF (NOAC.LT.1) GO TO 5
THETS=0.
PHS=0.
XLS=0.
DO 6 I=1,NK
  THETS = THETS + Q(I)*X(I)
  PHS = PHS + R(I)*X(I)
6 XLS = XLS + XL(I)*X(I)
DO 7 I=1,NK
  THETA(I) = Q(I)*X(I)/THETS
7 PHI(I) = X(I)*R(I)/PHS
DO 8 I=1,NK
  THS(I)=0.
  DO 8 J=1,NK
    PAR(J,I)=PARAM(J,I,1)+TEMP*PARAM(J,I,2)
8 THS(I)= THS(I) + THETA(J)*PAR(J,I)
DO 10 I=1,NK
  GA = ALOG(R(I)/PHS) + 5.*Q(I)*ALOG(Q(I)/R(I)*PHS/THETS)
  GA=GA+XL(I)-R(I)/PHS*XLS
  GB = 1. - ALOG(THS(I))
  DO 11 J=I,NK
I1 GB = GB - THETA(J)*PAR(I,J)/THS(J)
10 GAM(I) = EXP(GA + Q(I)*GB)
GO TO 4
5 DO 3 J=I,NK
3 GAM(J)=1.
4 CONTINUE
RETURN
END
```

SUBROUTINE PARIN(NAME)

```

DIMENSION NAME(40)
COMMON NDIM,NOAC,NOFUG,NDDIM,NDEX,NK,Q(5),R(5),XL(5),PARAM(5,5,2),
*ENP(5,4),BI1(5,5),BI2(5,5),T1,T2,A,BX
CALL FISUN(NI,NO,NLOG)
READ(NI,1)NAME
1  FORMAT(4JA2)
   IF (NOAC.LT.1) GO TO 4
   DO 5 I=1,NK
5  READ(NI,2)J(I),R(I),XL(I)
2  FORMAT(5X,3F15.5)
   DO 10 K=1,2
   DO 10 I=1,NK
10 READ(NI,3)(PARAM(I,J,K),J=1,NK)
3  FORMAT(20X,5E12.5)
4  CONTINUE
   IF (NOFUG.LT.1) GO TO 6
   DO 7 I=1,NK
   READ(NI,11)(BI1(I,J),J=1,NK)
7  READ(NI,11)(BI2(I,J),J=1,NK)
11 FORMAT(10X,5F10.3)
   READ(NI,8)T1,T2
8  FORMAT(2F10.3)
6  CONTINUE
   IF (NDDIM.LT.1) GO TO 9
   READ(NI,11)A,BX
9  CONTINUE
RETURN
END
```

* SUBROUTINE EXCOR(NST,TEM,FLL,DEX)

```
* DIMENSION FLM(100,5),FLL(100,5),TEM(100),HE(100),HEX(100),TEMX(100
* ),DEX(100,6)
COMMON NDIM,NOAC,NJFUG,NJDIM,NOEX,NK,Q(5),R(5),XL(5),PARAM(5,5,2),
* ENP(5,4),BII(5,5),BI2(5,5),T1,T2,A,BX
NKI=NK+1
IF (NOEX.LT.1) GO TO 5
CALL EXCES(NST,TEM,FLL,HE)
DO 1 J=1,NK
DO 2 I=1,NST
DO 8 K=1,NK
8 FLM(I,K)=FLL(I,K)
2 FLM(I,J)=FLL(I,J)+1.
CALL EXCES(NST,TEM,FLM,HEX)
DO 1 I=1,NST
1 DEX(I,J)=HEX(I)-HE(I)
DO 3 I=1,NST
3 TEMX(I)=TEM(I)+20.
CALL EXCES(NST,TEMX,FLL,HEX)
DO 4 I=1,NST
4 DEX(I,NK+1)=(HEX(I)-HE(I))/20.
GO TO 7
5 DO 6 I=1,NST
DO 6 J=1,NKI
6 DEX(I,J)=0.
7 CONTINUE
RETURN
END.
```

SUBROUTINE ENT(NST,T,FLL,FVV,HLL,HVV,HL,HV,CL,CV)

```
      DIMENSION T(100),FLL(100,5),FVV(100,5),HLL(100,5),HVV(100,5),HL(100),HV(100),CL(100),CV(100)
      COMMON NDIM,NOAC,NJFJG,NJDIM,NJEX,NK,Q(5),R(5),XL(5),PARAM(5,5,2),
      *ENP(5,4),BI1(5,5),BI2(5,5),T1,T2,A,BX
      GO 3 I=1,NST
      HL(I)=0.
      HV(I)=0.
      CL(I)=0.
      CV(I)=0.
      GO 3 J=1,NK
      HLL(I,J)=ENP(J,1)*ENP(J,2)*T(I)
      HVV(I,J)=ENP(J,3)*ENP(J,4)*T(I)
      HL(I)=HL(I)+HLL(I,J)*FLL(I,J)
      HV(I)=HV(I)+HVV(I,J)*FVV(I,J)
      CL(I)=CL(I)+ENP(J,2)*FLL(I,J)
3     CV(I)=CV(I)+ENP(J,4)*FVV(I,J)
      RETURN
      END
```

```
* SUBROUTINE EXCES(NST,ATE,FLL,HE)  
* SUBROUTINE EXCES(NST,ATE,FLL,HE)
```

```
    DIMENSION TE(100),X(5),THETA(5),HFAC(5),HHFA(5),HE(100),FLL(100,5)  
* ,HM(100),ATE(100)  
    COMMON NDIM,NOAC,NDFUG,NODIM,NDEX,NK,Q(5),R(5),XL(5),PARAM(5,5,2),  
* ENP(5,4),BII(5,5),BIZ(5,5),T1,T2,A,BX  
    IF (NDEX.LT.1) GO TO 7  
    DO 11 I=1,NST  
        HE(I)=0.  
11  TE(I)=ATE(I)+273.16  
        DO 10 K=1,NST  
            XT=0.  
            DO 5 J=1,NK  
2 5  XT=XT+FLL(K,J)  
            DO 6 J=1,NK  
3 6  X(J)=FLL(K,J)/XT  
                THETS=0.  
                DO 1 I=1,NK  
4 1  THETS=THETS+Q(I)*X(I)  
                DO 2 J=1,NK  
5 2  THETA(J)=Q(J)*X(J)/THETS  
                DO 3 I=1,NK  
6 3  HFAC(I)=0.  
                HHFA(I)=0.  
                DO 3 J=1,NK  
7 3  HFAC(I)=HFAC(I)+THETA(J)*(PARAM(J,I,1)+PARAM(J,I,2)*TE(K))*ALOG(PA  
* RAM(J,I,1)+PARAM(J,I,2)*TE(K))  
3  HHPA(I)=HHFA(I)+THETA(J)*(PARAM(J,I,1)+PARAM(J,I,2)*TE(K))  
        DO 4 I=1,NK  
4  HM(I)=Q(I)*X(I)*HFAC(I)/HHFA(I)  
        DO 12 I=1,NK  
12 HE(K)=HE(K)-1.9872*TE(K)*HM(I)  
10 CONTINUE  
    GO TO 9  
7  DO 8 I=1,NST  
8  HE(I)=0.  
9  CONTINUE  
    RETURN  
    END
```


* SUBROUTINE ONEDI(P,ATEM,Y,AKA,ZDI,ZNODI)

```
COMMON NDIM,NOAC,NDFUG,NODIM,NDEX,NK,Q(5),R(5),XL(5),PARAM(5,5,2),
*ENP(5,4),BI1(5,5),BI2(5,5),T1,T2,A,BX
IF (Y-0.0001) 1,1,2
2 AKA=EXP((2.880814+A+BX/ATEM)*2.302585)
AKOR=4.*AKA*P*Y*(2.-Y)
ZDI=(SQRT(1.+AKOR)-1.)*2./AKOR
ZNODI=2.*(1.-Y+SQRT(1.+AKOR))/(2.-Y)/(1.+SQRT(1.+AKOR))
GO TO 3
1 ZDI=1.
ZNODI=1.
3 CONTINUE
RETURN
END
```

SUBROUTINE FUG(TT,P,Y,FI,PAR)

```
DIMENSION Y(5),FIFAC(5),FI(5),B(5,5),PAR(5)
COMMON NDIM,NOAC,NBFUG,NDDIM,NJEX,NK,Q(5),R(5),XL(5),PARAM(5,5,2),
*ENP(5,4),BII(5,5),BI2(5,5),TI,T2,A,BX
IF (NOFUG.LT.1) GO TO 7
DO 4 I=1,NK
DO 4 J=1,NK
4 B(I,J)=BII(I,J)+(BI2(I,J)-BII(I,J))/(T2-TI)*(TT-TI)
BMIX=0.
DO 1 I=1,NK
DO 1 J=1,NK
1 BMIX=BMIX+Y(I)*Y(J)*B(I,J)
DO 2 J=1,NK
2 FIFAC(J)=0.
DO 3 J=1,NK
DO 3 K=1,NK
3 FIFAC(J)=FIFAC(J)+Y(K)*B(J,K)
DO 10 J=1,NK
10 FI(J)=EXP((2.*FIFAC(J)-BMIX)*P/82.05/TT-B(J,J)*PAR(J)*P/82.05/TT)
IF (NDDIM.LT.1) GO TO 6
GO TO 8
7 DO 9 J=1,NK
9 FI(J)=1.
IF (NDDIM.LT.1) GO TO 6
8 CONTINUE
IF (NDDIM.GT.0) CALL ONEDI(P,TT,Y(NDIM),AK,ZDIM,ZNOD)
DO 5 J=1,NK
5 FI(J)=FI(J)*ZNOD
FI(NDIM)=ZDIM
6 CONTINUE
RETURN
END
```

SUBROUTINE KFAC(INST,NKO,T,ANT,P,FLL,FVV,XKF,DFAC)

*

```
DIMENSION XKF(100,5),DFAC(100,5,11)
DIMENSION T(100),ANT(3,5),FLL(100,5),PAR(5),XX(5),GAM(5),GAMX(5)
DIMENSION FVV(100,5),YY(5),Y(5),FI(5),FIX(5),FIXM(5)
COMMON NDIM,NDAC,NDFUG,NDDIM,NDEX,NK,Q(5),R(5),XL(5),PARAM(5,5,2),
*ENP(5,4),BI1(5,5),BI2(5,5),T1,T2,A,BX
NK1=NK+1
```

CALCULATION OF THE SEPARATION FACTOR.

```
DO 10 I=1,NST
  XT=0.
  YT=0.
  DO 11 J=1,NKO
    YT=YT+FVV(I,J)
    XT=XT+FLL(I,J)
11  PAR(J)=EXP(ANT(1,J)-ANT(2,J)/(T(I)+ANT(3,J)))/P
    DO 12 J=1,NKO
      YY(J)=FVV(I,J)/YT
      Y(J)=YY(J)
12  XX(J)=FLL(I,J)/XT
      CALL MJUAC(T(I)+273.16,XX,GAM)
      IF (NDDIM.GT.0) CALL ONEJIP(T(I)+273.16,Y(NDIM),AKA,ZDIM,ZNDDIM)
      IF (NDDIM.GT.0) PAR(NDIM)=(SQRT(1.+4.*AKA*PAR(NDIM)*P)-1.)/2./AKA/
      *P
      CALL FJGIT(I)+273.16,P,YY,FI,PAR)
    DO 13 J=1,NKO
13  XKF(I,J)=PAR(J)*GAM(J)/FI(J)
```

IF (NDAC.LT.1) GO TO 1

```
DO 14 K=1,NKO
DO 15 J=1,NKO
15 XX(J)=FLL(I,J)/(XT+1.)
XX(K)=(FLL(I,K)+1.)/(XT+1.)
CALL MQUAC(T(I)+273.16,XX,GAMX)
DO 14 J=1,NKO
14 DFAC(I,J,K)=PAR(J)*GAMX(J)/FI(J)-XKF(I,J)
GO TO 40
1 DO 3 J=1,NKO
DO 3 K=1,NK
3 DFAC(I,J,K)=0.
40 CONTINUE
```

```
IF (NOFUG.LT.1) GO TO 41
```

```
DO 16 K=1,NK
DO 17 J=1,NK
17 YY(J)=FVV(I,J)/(YT+1.)
YY(K)=(FVV(I,K)+1.)/(YT+1.)
CALL FUG(T(I)+273.16,P,YY,FIX,PAR)
DO 15 J=1,NK
16 DFAC(I,J,K+1+NK)=PAR(J)*GAM(J)/FIX(J)-XKF(I,J)
GO TO 42
41 DO 43 J=1,NKO
DO 43 K=1,NKO
43 DFAC(I,J,K+NKO+1)=0.
42 CONTINUE
```

```
DO 18 J=1,NKO
18 DFAC(I,J,NKO+1)=XKF(I,J)*ANT(2,J)/(T(I)+ANT(3,J))**2
```

```
IF (NDIM.GT.0) CALL ONEDI(P,T(I)+278.16,Y(NDIM),AKAS,ZDIMM,ZND)
IF (NDIM.GT.0) PAR(NDIM)=EXP(ANT(1,NDIM)-ANT(2,NDIM)/(T(I)+5.+ANT
*(3,NDIM)))
IF (NDIM.GT.0) PAR(NDIM)=(SQRT(1.+4.*AKAS*PAR(NDIM))-1.)/2./AKAS/
*p
IF (NDIM.GT.0) CALL FUG(T(I)+273.16,P,Y,FIXM,PAR)
```

```
IF (NDIM.GT.0) DFAC(I,NDIM,NK1)=(PAR(NDIM)*GAM(NDIM)/FIXM(NDIM)-X
*KF(I,NDIM))/5.
10 CONTINUE
RETURN
END
```



```
DIMENSION FLMAX(5)
DIMENSION PROD(2,30,5)
DIMENSION FEED(6),FL(30),FV(30),XKF(30,5),FLL(30,5),T(30)
DIMENSION AMAT(5,6),BMAT(30,6,6),D(30,6)
REAL*8 CM(6,11)
DIMENSION SL(30),SV(30),FKV(30),FSTR(30,6),DFAC(30,5,6)
DIMENSION ANT(3,5),NAVN(40)
COMMON NK,Q(5),R(5),XL(5),PARAM(5,5,2)
COMMON NJAC
```

TMAX=10.

```
CALL FISUN (NI,ND,NLOG)
READ(NI,8)NK
```

```
900 READ(NI,900)NJAC
      FORMAT(I5)
      8 FORMAT(16I5)
      NKO=NK
```

```
CALL PARIN(NAVN)
WRITE(ND,12)NAVN
12 FORMAT(1H1,40A2)
   IF (.NJAC.GT.0) WRITE(ND,901)
901 FORMAT(//,' INCLUDING ACTIVITY COEFFICIENTS',/)
      DO 17 J=1,NK
```

```
17 READ(NI,13)(ANT(K,J),K=1,3)
      DO 19 J=1,NK
19 ANT(1,J)=2.302585*(ANT(1,J)-2.880814)
   ANT(2,J)=2.302585*ANT(2,J)
```

```
333 READ(NI,8)NST,NFEED,NSL,NSV,NCON
      IF (NCON .EQ. 0) GO TO 555
```

```
READ(NI,13)DEST,RFLX,P,TT,TB
13 FORMAT(8F10.5)
      NK1=NK+1
      DO 200 I=1,NST
      SL(I)=0.
```

```
SV(I)=0.
FKV(I)=0.
FSTR(I,NK1)=0.
DO 200 J=1,NK
200 FSTR(I,J)=0.
DO 201 I=1,NFEED
READ(NI,8)NF

READ(NI,13)FKV(NF),(FSTR(NF,J),J=1,NK)
DO 201 J=1,NK
201 FSTR(NF,NK1)=FSTR(NF,NK1)+FSTR(NF,J)
IF (NSL.EQ.0) GO TO 203
DO 202 I=1,NSL
READ(NI,8)NF
202 READ(NI,13)SL(NF)
203 IF (NSV.EQ.0) GO TO 204
DO 205 I=1,NSV
READ(NI,8)NF
205 READ(NI,13)SV(NF)

204 FV(NST)=DEST
FL(NST)=DEST*RFLX
FV(NST-1)=FL(NST)-FSTR(NST,NK1)+SV(NST)+SL(NST)+DEST
DO 210 II=3,NST
IF (NST.LE.2) GO TO 210
I=NST+2-II
FL(II)=FL(I+1)-SL(I)+(1.-FKV(I))*FSTR(I,NK1)
FV(I-1)=FV(I)+SV(I)-FKV(I)*FSTR(I,NK1)
210 CONTINUE
FL(1)=FL(2)-SL(1)+(1.-FKV(1))*FSTR(1,NK1)
FL(1)=FL(1)-FV(1)
DO 211 J=1,NK1
FEED(J)=0.
DO 211 I=1,NST
211 FEED(J)=FEED(J)+FSTR(I,J)
WRITE(NO,18)
18 FORMAT(/,' FEED COMPOSITION AND ANTOINE PARAMETERS ',//)
WRITE(NO,23)(J,FEED(J),ANT(1,J),ANT(2,J),ANT(3,J),J=1,NK1)
23 FORMAT(I3,F12.3,5X,3F12.3)

DO 24 J=1,NK
24 FLMAX(J)=FEED(J)*RFLX
WRITE(NO,16)NST,DEST,RFLX,P
16 FORMAT(/,' NUMBER OF STAGES',19/,,' DISTILLATE',
1',F12.3/,,' REFLUX RATIO',15.6/,,' TOTAL PRESSURE',
1',F12.3//)
WRITE(NO,215)
215 FORMAT(/,' FLOW CONFIGURATION ',//,' I' FL FV SL
1 SV FKV FEED STREAMS',//)
DO 216 I=1,NST
216 WRITE(NO,217)I,FL(I),FV(I),SL(I),SV(I),FKV(I),(FSTR(I,J),J=1,NK)
217 FORMAT(I3,3X,10F8.1)

26 T(I)=TB+(I-1)*(TT-TB)/NST
DO 3 I=1,NST
DO 3 J=1,NK
```

```
3 FLL(I,J)=FEED(J)/FEED(NKI)*FL(I)
500 CALL KFAC(NST,NK,T,ANT,P,FLL,XKF,DFAC)
```

```
DO 30 I=1,NST
D(I,NKI)=FL(I)
DO 31 J=1,NKO
D(I,NKI)=D(I,NKI)-FLL(I,J)
D(I,J)=FSTR(I,J)-(1.+(SL(I)+XKF(I,J)*(SV(I)+FV(I)))/FL(I))*FLL(I,J)
1)
IF (I.GT.1) D(I,J)=D(I,J)+XKF(I-1,J)*FV(I-1)/FL(I-1)*FLL(I-1,J)
IF (I.LT.NST) D(I,J)=D(I,J)+FLL(I+1,J)
31 CONTINUE
```

```
DO 41 J=1,NK
DO 42 K=1,NKI
42 BMAT(I,J,K)=FLL(I,J)*DFAC(I,J,K)*(SV(I)+FV(I))/FL(I)
BMAT(I,J,J)=BMAT(I,J,J)+1.+(SL(I)+XKF(I,J)*(SV(I)+FV(I)))/FL(I)
41 BMAT(I,NKI,J)=1.
30 BMAT(I,NKI,NKI)=0.
```

```
DO 43 J=1,NK
DO 44 K=1,NKI
44 AMAT(J,K)=FLL(I,J)*DFAC(I,J,K)*FV(I)/FL(I)
43 AMAT(J,J)=AMAT(J,J)+XKF(I,J)*FV(I)/FL(I)
DO 50 I=2,NST
DO 51 J=1,NKI
DO 51 K=1,NKI
51 CM(J,K)=BMAT(I-1,K,J)
DO 52 K=1,NK
KK=K+NKI
DO 59 J=1,NKI
CM(J,KK)=AMAT(K,J)
59 AMAT(K,J)=FLL(I,K)*DFAC(I,K,J)*FV(I)/FL(I)
52 AMAT(K,K)=AMAT(K,K)+XKF(I,K)*FV(I)/FL(I)
CALL GAUSL(6,11,NKI,NK,CM)
DO 53 J=1,NKI
DO 53 K=1,NK
KK=NKI+K
CM(K,J)=CM(J,KK)
53 CONTINUE
DO 54 J=1,NKO
DO 54 K=1,NKO
54 BMAT(I,J,K)=BMAT(I,J,K)-CM(J,K)
DO 55 J=1,NK
DO 55 K=1,NKI
55 D(I,J)=D(I,J)+CM(J,K)*D(I-1,K)
50 CONTINUE
```

```
DO 60 KK=1,NST
I=NST+I-KK
DO 61 J=1,NKI
CM(J,NKI+I)=D(I,J)
DO 61 K=1,NKI
61 CM(J,K)=BMAT(I,J,K)
IF (I=NST) 62,63,63
62 DO 64 J=1,NK
64 CM(J,NKI+I)=CM(J,NKI+I)+D(I+1,J)
63 CALL GAUSL(6,11,NKI,1,CM)
```



```

DO 66 J=1,NK1
66 D(I,J)=CM(J,NK1+1)          - 319 -
DO 67 J=1,NK

```

VALUES FOR THE INDEPENDENT VARIABLES.

```

QQ=1.
IF (ABS(D(I,J))-FLMAX(J)) 222,222,223
223 QQ=FLMAX(J)/ABS(D(I,J))
222 CONTINUE
67 FLL(I,J)=FLL(I,J)+QQ*D(I,J)
QQ=1.
IF (ABS(D(I,NK1))-TMAX) 233,233,234
234 QQ=TMAX/ABS(D(I,NK1))
233 CONTINUE
68 T(I)=T(I)+D(I,NK1)*QQ
DO 120 I=1,NST

```

```

DO 123 J=1,NK0
IF (FLL(I,J)) 121,121,122
121 FLL(I,J)=0.
122 IF (FLL(I,J)-FL(I)) 123,123,124
124 FLL(I,J)=FL(I)
123 CONTINUE
125 CONTINUE

```

```

WRITE(N0,21)
21 FORMAT(//,' STAGE TEMP. TOTAL FLOW COMPONENT FLOW')
DO 6 I=1,NST
6 WRITE(N0,22)I,T(I),FL(I),(FLL(I,J),J=1,NK)
22 FORMAT(I4,F9.2,F12.2,5X,5F12.3)
RES=0.

```

```

DO 501 I=1,NST
DO 501 J=1,NK1
501 RES=RES+(ABS(D(I,J)))**2
WRITE(N0,502)RES
502 FORMAT(//,' RESIDUE = ',E12.3)
IF (ABS(RES)-1.0) 600,600,503
500 DO 612 I=1,NST
DO 612 J=1,NK
PRDD(1,I,J)=FLL(I,J)*SL(I)/FL(I)
512 PRDD(2,I,J)=FLL(I,J)*XKF(I,J)/FL(I)*SV(I)
DO 611 J=1,NK
PRDD(1,1,J)=FLL(1,J)
511 PRDD(2,NST,J)=FLL(NST,J)*XKF(NST,J)*FV(NST)/FL(NST)

```

FINAL OUTPUT

```

DO 613 K=1,2
IF (K.EQ.1) WRITE(N0,614)
IF (K.EQ.2) WRITE(N0,615)
514 FORMAT(//,' PRODUCT FLOW, LIQUID PHASE ',/)
515 FORMAT(//,' PRODUCT FLOW, VAPOR PHASE ',/)
DO 613 I=1,NST
513 WRITE(N0,605)I,(PRDD(K,I,J),J=1,NK)
WRITE(N0,603)
503 FORMAT(////,' K-FACTOR PROFILE IN COLUMN ',/)

```

```
00 604 I=I,N3 I  
504 WRITE(NG,605)I,(XKF(I,J),J=1,NK) - 320 -  
505 FORMAT(I4,7X,8F10.3)  
GO TO 333  
555 STOP  
END
```

```
*****  
*  
*  
*  
*****  
  
*****  
*  
*  
*  
*****
```

SUBROUTINE PARIN(NAME)

DIMENSION NAME(40)
COMMON NK, w(5),R(5),XL(5),PARAM(5,5,2)

COMMON NJAC
CALL FISUN(NI,ND,NLOG)

READ(NI,1)NAME

1 FORMAT(40A2)

IF (NOAC.LT.1) GO TO 200

DO 5 I=1,NK

5 READ(NI,2)J(I),R(I),XL(I)

2 FORMAT(5X,3F15.5)

DO 10 K=1,2

DO 10 J=1,NK

10 READ(NI,3)(PARAM(I,J,K),J=1,NK)

3 FORMAT(20X,5E12.5)

200 CONTINUE

RETURN

END

*
*

```
SUBROUTINE MQUAC(TEMP,X,GAM)

DIMENSION X(5),GAM(5),THETA(5),PHI(5),THS(5),PAR(5,5)
COMMON NK,Q(5),R(5),XL(5),PARAM(5,5,2)
COMMON NJAC
IF (.NOT.AC.LT.1) GO TO 50
THETS=0.
PHS=0.
XLS=0.
DO 6 I=1,NK
  THETS=THETS+Q(I)*X(I)
  PHS=PHS+R(I)*X(I)
6  XLS=XLS+XL(I)*X(I)
  DO 7 I=1,NK
    THETA(I)=Q(I)*X(I)/THETS
7  PHI(I)=X(I)*R(I)/PHS
  DO 8 I=1,NK
    THS(I)=0.
    DO 8 J=1,NK
      PAR(J,I)=PARAM(J,I,1)+TEMP*PARAM(J,I,2)
8  THS(I)=THS(I)+THETA(J)*PAR(J,I)
  DO 10 I=1,NK
    GA=ALOG(R(I)/PHS)+5.*Q(I)*ALOG(Q(I)/R(I)*PHS/THETS)
    GA=GA+XL(I)-R(I)/PHS*XLS
    GB=1.-ALOG(THS(I))
    DO 11 J=1,NK
11  GB=GB-THETA(J)*PAR(I,J)/THS(J)
10  GAM(I)=EXP(GA+Q(I)*GB)
    GO TO 51
50 DO 52 J=1,NK
52  GAM(J)=1.
51 CONTINUE
RETURN
END
```

```
*****  
*  
* SUBROUTINE KFAC(NST,NKO,T,ANT,P,FLL,XFK,DFK)  
*  
*****
```

```
SUBROUTINE KFAC(NST,NKO,T,ANT,P,FLL,XFK,DFK)  
  
DIMENSION XFK(30,5),DFK(30,5,6)  
DIMENSION T(30),ANT(3,5),FLL(30,5),PAR(5),XX(5),GAM(5),GAMX(5)  
DO 10 I=1,NST  
XT=0.  
DO 11 J=1,NKO  
XT=XT+FLL(I,J)  
11 PAR(J)=EXP(ANT(1,J)-ANT(2,J)/(T(I)+ANT(3,J)))/P  
DO 12 J=1,NKO  
12 XX(J)=FLL(I,J)/XT  
CALL MQUAC(T(I)+273.16,XX,GAM)  
DO 13 J=1,NKO  
13 XFK(I,J)=PAR(J)*GAM(J)  
DO 14 K=1,NKO  
DO 15 J=1,NKO  
15 XX(J)=FLL(I,J)/(XT+1.)  
XX(K)=(FLL(I,K)+1.)/(XT+1.)  
CALL MQUAC(T(I)+273.16,XX,GAMX)  
DO 14 J=1,NKO  
14 DFK(I,J,K)=PAR(J)*GAMX(J)-XFK(I,J)  
DO 10 J=1,NKO  
10 DFK(I,J,NKO+1)=XFK(I,J)*ANT(2,J)/(T(I)+ANT(3,J))**2  
RETURN  
END
```

SUBROUTINE GAUHLIND,NCOL,N,NS,A

```

*
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION A(ND,NCOL)
N1=N+1
NT=N+NS
IF (N .EQ. 1) GO TO 50

DO 10 I=2,N
  IP=I-1
  I1=IP
  X=DABS(A(I,I1))
  DO 11 J=I,N
    IF (DABS(A(J,I1)) .LT. X) GO TO 11
    X=DABS(A(J,I1))
    IP=J
11 CONTINUE
  IF (IP .EQ. I1) GO TO 13

  DO 12 J=I1,NT
    X=A(I,I,J)
    A(I1,J)=A(IP,J)
12 A(IP,J)=X
13 DO 13 J=I,N
    X=A(J,I1)/A(I1,I1)
    DO 10 K=I,NT
10 A(J,K)=A(J,K) - X*A(I1,K)

50 DO 20 IP=1,N
  I=N1-IP
  DO 20 K=N1,NT
    A(I,K) = A(I,K)/A(I,I)
    IF (I .EQ. 1) GO TO 20
    I1=I-1
    DO 25 J=1,I1
25 A(J,K) = A(J,K) - A(I,K)*A(J,I1)
```

~~ZO~~ CONTINJE
RETURN
END

- 325 -

APENDICE VI

En este apéndice se presentan las tablas de diferentes propiedades de un variado número de grupos. con las cuales se puede calcular las propiedades de las moléculas únicamente sumando - las contribuciones. Las propiedades más importantes de las - tablas 1 - 16 son el volúmen de vander Waals (V_w), área de -- Vander Waals (r_w) distancia de Vander Waals (d_w), energía estándar de vaporización (E°), calor de vaporización a cero grados centígrados (H_0°), calor estándar de sublimación en la primera y más baja fase de transición del sólido (H_S^1), número - de grados de libertad externos por molécula ($3C$), parámetro relacionado con los grados de libertad ($3C$) y el número de áto--mos ó segmentos presentes en el grupo (f), parámetro necesario para el cálculo de tensión superficial (P). obstáculos para rotaciones internas (V_0) y un parámetro para el cálculo de tempera--turas críticas ΔT (Riedel).

Si se desea la información más en detalle, se recomienda consultar la referencia de Bondi. Realmente este apéndice únicamen--te pretende presentar las tablas con las cuales se calculan el área y volúmen de Vander Waals de distintas moléculas y con estos a su vez la determinación de los parámetros estructurales que tienen una importancia relevante en el modelo "UNIFAC".

Las notas que se presentan en las tablas se dan a continuación:

a) Para n-alcanos $H_S(-Me)_{par} = 2.14 \text{ CAL/MOL}$, $H_S(-Me)_{non} = 1.91 \text{ CAL/MOL}$.

b) Para series Homólogas, para la cual:

$$3C = 6.0 + a(N_S - 1) / (1 + b / (N_S - 1)) \quad \dots V .1$$

donde:

N_S = número de átomos en la cadena ó grupos por molécula; $a = 0.43$ a menos que se especifique otra cosa.

c) Desarrollado de los datos originales de BILT'Z. No son los incrementos de BILT'Z.

d) Para estos grupos encadenados $d_w = (2.12 V_w / l_p)^{1/2}$, dado en 10^{-8} cm , donde l_p es la longitud proyectada del grupo.

e) Este es un dato generalmente válido en aromáticos de alquilo y en ácido diólicos $V_o(\text{CH}_2) = 14.0 \text{ cm}^3$.

f) Las propiedades 6, 7, 8 y 9 son para derivados de alquilo.

g) Para las posiciones 1.4; 1.3 y 1.2 se resta 0, 0.9 y 2.4 Kcal/Mol respectivamente.

h) Término extra: $+ 0.06N(\text{C-O})$ donde $N(\text{C-O})$ = número de C-O enlaces por molécula.

i) N_{Cl} = número de átomos de cloro por molécula. N_F = número de átomos de Fluor por molécula.





- j) Las abreviaciones p y m son para las posiciones "para" y "meta" respectivamente.
- k) N_{Cl} = números de átomos de cloro pertenecientes a un sólo átomo de carbono. N_{Br} = número de átomos de Bromo pertenecientes a un sólo átomo de carbono.

Todas las propiedades de las tablas con excepción de la 11, - 12 y 15, requieren información de la estructura molecular pero no información de las propiedades físicas para su estimación. En el caso del volumen y área de Vander Waals son aditivas linealmente. es decir:

$$\begin{aligned} V_w &= V_w (X) && \dots V .2 \\ A_w &= A_w (X) \end{aligned}$$

CATALOGO GENERAL DE INCREMENTOS GRUPALES PARA PROPIEDADES MOLECULARES.

TABLA 1 Grupos Alquilo

Propiedad	Unidades	-Me	-Et	-n-pr	-i-pr	-t-bu				
V_w	cm ³ /mol	13.67	23.90	34.13	34.12	44.34	30.67	10.23	6.78	3.33
A_w	10 ⁶ cm ² /mol	2.12	3.47	4.82	4.81	6.36	4.24	1.35	0.57	0
r_w	10 ⁻⁸ cm	2.0	2.0	2.0				2.0		
$\frac{r_w}{d_w} (=1.47 V_w^{1/3})$	10 ⁻⁸ cm	3.5	4.2	4.8	4.8	5.2	5.1 ^d	4.2 ^d	3.7 ^d	
E°	cal/mol	2000	3130	4200	3900	4610		1070		
H_0°	cal/mol	2520			4975	5650	2920	1515		
H_1°	cal/mol	2450 ^a	4280	6100	4950	5600		2000		
$3c^b$	—	b = 5.0								
f^b	—	($N_E - 1$)	2.0	3.0	3.0	4.0	3.0	1.0	1.0	
[P]	—	55.5	95.5	135.5	133.3	170.4	115	40.0 ^a		
[R] _D	cm ³ /mol	5.718						4.618	3.518	2.418
V_0 (Riedel)	cm ³ /mol							13.4 ^a	8.5	3.4
V_0 (Biltz) ^a	cm ³ /mol	20.2 even 21.2 odd								
Δ_T (Riedel)	—	0.16						0.16	0.013	0.003

*Para relaciones de aditividad.

TABLA 2 Grupos Cicloalcanos

No.	Propiedad	Unidades	Ciclopropil-	Ciclobutil-	Ciclopentil-	Ciclohexil-	Decalil
1	V_w	cm ³ /mol.			46.5	56.8	
2	A_w	10 ⁶ cm ² /mol					
3	r_w	10 ⁻⁸ cm					
4	$\frac{r_w}{d_w} (=1.47 V_w^{1/3})$	10 ⁻⁸ cm			5.3	5.7	
5							
6	E°	cal/mol			6100 - 200Σ ^f	6850 - 200Σ ^f	9120
7	H_0°	cal/mol			8060	9123 - 150Σ	
8	H_1°	cal/mol			9000	8500 + $\frac{700}{N_E}$	13,100
9	$3c^b$	—				6 + 0.44($N_E - 6$)	
10	f^b	—	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
11	[P]	—			188.0	225	
12	[R] _D	cm ³ /mol					
13	V_0 (Riedel)	cm ³ /mol					
14	V_0 (Biltz) ^a	cm ³ /mol			13.8/CH ₂	13.8/CH ₂	
15	Δ_T (Riedel)	—					

$$f^b = \sum_{i=1}^{N_E} \frac{1}{N_E - 1}$$

Donde N_E = número de átomos de carbonos en la cadena ramificada de Alquilo.

TABLA 3 Grupos Alquenos

No.	Propiedad	Unidades	=CH_2	=CH	=C	A len ^c =C=	H-C \equiv	=C-	-C \equiv (Diacefilen)
1	V_w	cm ³ /mol	11.94	8.47	5.01	6.96	11.55	8.05	7.82
2	A_w	10 ⁶ cm ² /mol	1.86	1.08	0.61		1.74	0.98	0.96
3	r_w	10 ⁻⁸ cm					1.78	1.78	1.78
4	$\bar{d}_w (=1.47 V_w^{1/3})$	10 ⁻⁸ cm	3.3	3.9 ^d	3.0 ^d	3.3 ^d	3.3	3.5 ^d	3.5 ^d
5									
6	E°	cal/mol	3150				3650		
7	H_0°	cal/mol	3150				3650		
8	H_1^1	cal/mol	2140	2000	1500	(2300)	3400	2180	
9	$3c^b$	—							
10	f^b	—	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5
11	[P]	—	59	41.5	26		65	49.6	
12	[R] _D	cm ³ /mol	5.485	4.385	3.285	4.151	5.916	4.816	
13	V_0 (Riedel)	cm ³ /mol							
14	V_0 (Biltz) ^c	cm ³ /mol	17.0	(10.7)					
15	Δ_T (Riedel)	—	0.015	0.015	0.003	0.003			

TABLA 4 Grupos Aromáticos

No.	Propiedad	Unidad	CH ar	C ar cond	C-R ar al	Fen] ^a	Fen]len ^a	Naf]l] ^a
1	V_w	cm ³ /mol	8.06	4.74	5.54	45.84	43.32	71.45
2	A_w	10 ⁶ cm ² /mol	1.00	0.21	0.30	5.33	4.65	7.76
3	r_w	10 ⁻⁸ cm	1.77	1.77	1.77	3.73/2	3.73/2	
4	$\bar{d}_w (=1.47 V_w^{1/3})$	10 ⁻⁸ cm				5.3	4.4 ^d	6.1
5								
6	E°	cal/mol	1.41	0.6		7270 - 300Σ	6070 - 300Σ	10,520
7	H_0°	cal/mol				9800 - 440Σ	8580 - 300Σ	15,230
8	H_1^1	cal/mol	1.73	1.35		8400 + $\frac{1600}{N_B}$	7000 + $\frac{4800^b}{N_B}$	15,000
9	$3c^b$	—				b = 2.5		
10	f^b	—				1.0	1.0	1.0
11	[P]	—				188.5		
12	[R] _D	cm ³ /mol				24.42	22.74	38.63
13	V_0 (Riedel)	cm ³ /mol						
14	V_0 (Biltz) ^c	cm ³ /mol	11.55	5.1	5.7	63.4	57.5	96.5
15	Δ_T (Riedel) ^d	—						

TABLA 5 Grupos con Nitrógeno

No.	Propiedad	Unidad	—NH_2 al	—NH_2 ar	<NH al	<NH ar	<NH hetero-al	<NH hetero-ar
1	V_w	cm ³ /mol	10.54 - δV_w	10.54 - δV_w	8.08 - δV_w	(8.08)		
2	A_w	10 ⁹ cm ³ /mol	1.74 - δA_w	1.74 - δA_w	0.99 - δV_w	(0.99)		
3	r_w	10 ⁻⁸ cm	1.7 _g	1.7 _g	1.6 _g	1.6 _g		
4	$\bar{d}_w (=1.47 V_w^{1/3})$	10 ⁻⁸ cm	3.2	3.2	3.8 ^d	3.8 ^d		
5								
6	E°	cal/mol	4330	4240	3260		2900	3200
7	H_0°	cal/mol						
8	H_1^1	cal/mol	6350	6500	4500		4880	7300
9	3 ^c	—						
10	f^b	—	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
11	[P]	—	44.0	41.0	29.3	25.0		
12	[R] _D	cm ³ /mol	4.522		3.602			
13	V_0 (Riedel)	cm ³ /mol						
14	V_0 (Biltz) ^e	cm ³ /mol						
15	Δ_T (Riedel)	—	0.027	0.027	0.027			

TABLA 6 Grupos con Nitrógeno

No.	Propiedad	Unidad	<N al	<N hetero-ar	<N ar	—N=N—	—C=N al	—C=N al per	—C=N ar
1	V_w	cm ³ /mol	4.33	5.2	43.0		14.7	(14.7)	14.7
2	A_w	10 ⁹ cm ³ /mol	0.23				2.19	(2.19)	2.19
3	r_w	10 ⁻⁸ cm	1.5 _g	1.6		1.60	1.78	1.78	1.78
4	$\bar{d}_w (=1.47 V_w^{1/3})$	10 ⁻⁸ cm			5.1		3.6	3.6	3.6
5									
6	E°	cal/mol	(400)	2300	8030		$5350 + \frac{1000}{N_g}$		(5000)
7	H_0°	cal/mol							
8	H_1^1	cal/mol	0	4150	12,500	4700	$6180 + \frac{2240}{N_g}$	3900	
9	3 ^c	—							
10	f^b	—			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
11	[P]	—	10.5			(45 al) (53 ar)	66		69
12	[R] _D	cm ³ /mol	2.840		22.78		5.536		
13	V_0 (Riedel)	cm ³ /mol							
14	V_0 (Biltz) ^e	cm ³ /mol							
15	Δ_T (Riedel)	—	0.012				0.053		0.053

TABLA 7 Grupos con Nitrógeno

No.	Propiedad	Unidad	-NO ₂ mono, al	-NO ₂ per, al	-NO ₂ mono, ar	-NO ₂ di, tri, ar	-O-NO ₂ al, mono	-O-NO ₂ al, di, tri
1	V_w	cm ³ /mol	16.8					
2	A_w	10 ⁹ cm ² /mol	2.55					
3	r_w	10 ⁻⁸ cm						
4	$\bar{d}_w (= 1.47 V_w^{1/3})$	10 ⁻⁸ cm	3.8					
5								
6	E°	cal/mol	$5600 + \frac{1600}{N_e}$		4870		$5200 + \frac{1400}{N_e}$	
7	H_0^c	cal/mol						
8	H_1^1	cal/mol	9600	3260	6800	5500	9600	9200
9	$3c^b$	—						
10	f^b	—	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
11	[P]	—	73		75		95	
12	$[R]_D$	cm ³ /mol	6.71				7.24	7.24
13	V_0 (Riedel)	cm ³ /mol	—					
14	V_0 (Biltz) ^c	cm ³ /mol						
15	Δ_T (Riedel)							

TABLA 8 Grupos con Fósforo

No.	Propiedad	Unidad	-PH ₂ al, mono	>PH al	$\begin{array}{c} \\ -P- \\ \end{array}$ al	$\begin{array}{c} \\ -P- \\ \end{array}$ ar	(-O) ₃ P=O al	(-O) ₃ P=O ar
1	V_w	cm ³ /mol	16.6	13.5 ₉	10.44	10.44	25.8	25.8
2	A_w	10 ⁹ cm ² /mol						
3	r_w	10 ⁻⁸ cm			1.80	1.80		
4	$\bar{d}_w (= 1.47 V_w^{1/3})$	10 ⁻⁸ cm	3.7	3.6 ^d	3.2 ^d	3.2 ^d	(4.3) ^d	(4.3) ^d
5								
6	E°	cal/mol					$2100 + \frac{13,600}{N_e}$	
7	H_0^c	cal/mol						
8	H_1^1	cal/mol	4750	4600	2930		9000	
9	$3c^b$	—						
10	f^b	—	1.0	1.0			1.0	1.0
11	[P]	—						
12	$[R]_D$	cm ³ /mol	11.34	10.24	9.14	10.2	10.89	(10.9)
13	V_0 (Riedel)	cm ³ /mol						
14	V_0 (Biltz) ^c	cm ³ /mol			14.4			
15	Δ_T (Riedel)							

TABLA 9 Grupos con Oxígeno







No.	Propiedad	Unidad						
1	V_w	cm ³ /mol	3.7	3.2			8.04 - δV_w	8.04 - δV_w
2	A_w	10 ³ cm ³ /mol	0.60	0.54			1.46 - δA_w	1.46 - δA_w
3	r_w	10 ⁻⁸ cm	1.45	1.45				
4	$\bar{d}_w (=1.47 V_w^{1/3})$	10 ⁻⁸ cm	2.6 ^d	2.7 ^d	—	—	2.9 ^d	2.9 ^d
5								
6	E°	cal/mol	1600 + $\frac{400}{N_e}$			1750		
7	H_a°	cal/mol						
8	H_a^1	cal/mol	1550 + $\frac{2360}{N_e}$	1000	1060 + $\frac{8800}{N_e}$	1600	8200	6800
9	$3c^b$		$b = 5.0^d$					
10	f^b	—					1.0	1.0
11	[F]	—	20	22	21	23	30*	34
12	[R] _D	cm ³ /mol	1.643				2.625	4.629
13	V_0 (Riedel)	cm ³ /mol					12	14.8
14	V_0 (Biltz) ^c	cm ³ /mol	7.0				0.070	0.029
15	Δ_T (Riedel)		0.020					

TABLA 10 Grupos Carbonilos y Aldehídos







No.	Propiedad	Unidad						
1	V_w	cm ³ /mol	11.70				15.14	15.14
2	A_w	10 ³ cm ³ /mol	1.60				2.37	2.37
3	r_w	10 ⁻⁸ cm					1.65	1.65
4	$\bar{d}_w (=1.47 V_w^{1/3})$	10 ⁻⁸ cm	4.4 ^d		—		3.64	3.64
5								
6	E°	cal/mol	2400 + $\frac{3800}{N_e}$	3500			5200	5000
7	H_a°	cal/mol						
8	H_a^1	cal/mol	5600	3600	6000		6400	
9	$3c^b$							
10	f^b	—	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0
11	[F]	—						
12	[R] _D	cm ³ /mol	4.629				5.728	5.729
13	V_0 (Riedel)	cm ³ /mol						
14	V_0 (Biltz) ^c	cm ³ /mol	14.8			24.5	19.0	19.0
15	Δ_T (Riedel)		0.046					

TABLA 11 Grupos Carbóxico de ester y Carbonato de ester

No.	Propiedad	Unidad								
			al	hetero, al	ar	al	hetero, al	al	hetero, al	
1	V_w	cm ³ /mol	15.2	15.2	15.2					
2	A_w	10 ⁹ cm ³ /mol	2.20	2.20	2.20					
3	r_w	10 ⁻⁸ cm								
4	$\bar{d}_w (=1.47 V_w^{1/3})$	10 ⁻⁸ cm	3.65 ^d	3.65 ^d	3.65 ^d					
5										
6	E°	cal/mol	$3430 + \frac{200}{N_e}$	8750	3300	4700	11,500	5600	11,200	
7	H_0°	cal/mol								
8	H_1°	cal/mol	$4400 + \frac{5100}{N_e}$	10,500			13,100		14,500	
9	$3c^b$	—								
10	f^b	—	1.0	1.0	1.0	1.0				
11	[P]	—								
12	$[R]_D$	cm ³ /mol	6.272							
13	V_0 (Riedel)	cm ³ /mol								
14	V_0 (Biltz) ^e	cm ³ /mol								
15	Δ_T (Riedel)		0.039							

TABLA 12 Grupos con Azufre

No.	Propiedad	Unidad							
			al	Heterociclo alifático	ar	hetero, ar	Fenil	al	S-C-S (heterocíclico)
1	V_w	cm ³ /mol	10.8	10.8	11.10	41.74	22.7		
2	A_w	10 ⁹ cm ³ /mol	1.30	1.30	1.35	—	1.80		
3	r_w	10 ⁻⁸ cm	1.80	1.80	1.82	—	1.80		
4	$\bar{d}_w (=1.47 V_w^{1/3})$	10 ⁻⁸ cm	3.9 ^d	—	—	5.1	3.1 ^d		
5									
6	E°	cal/mol	$2500 + \frac{2000}{N_e}$	$2500 + \frac{2000}{N_e}$	2900	7100	$4400 + \frac{1900}{N_e}$	13,600	
7	H_0°	cal/mol							
8	H_1°	cal/mol	$4280 + \frac{1600}{N_e}$	$3530 + \frac{6000}{N_e}$	3900	10,500	$5600 + \frac{4800}{N_e}$	15,500	
9	$3c^b$	—							
10	f^b	—				1.0	1.0		
11	[P]	—	49.1						
12	$[R]_D$	cm ³ /mol	8.00		10.4	7.26		15.84	
13	V_0 (Riedel)	cm ³ /mol							
14	V_0 (Biltz) ^e	cm ³ /mol							
15	Δ_T (Riedel)	(e. 15.17)	0.012						

TABLA 13 Grupos con Azufre y Selenio




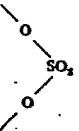
No.	Propiedad	Unidad	-SH al	-SH ar	 al	 al	 hetero, al	 al	-Se-
1	V_w	cm ³ /mol	14.81	14.81	15.54	20.3		35.1	
2	A_w	10 ³ cm ³ /mol			1.94	2.60		3.4	
3	r_w	10 ⁻⁸ cm							1.90
4	$\bar{d}_w (=1.47 V_w^{1/3})$	10 ⁻⁸ cm	3.5 ₂	3.53	4.7 ^d	5.4 ^d	—		
5									
6	E°	cal/mol	3360 + $\frac{50}{N_e}$	3500					
7	H_0°	cal/mol							
8	H_s^1	cal/mol	5260 + $\frac{1050}{N_e}$	5100	10,900	7250 + $\frac{13,900}{N_e}$		9100	5600
9	$3c^b$								
10	f^b		1.0	1.0	1.0	1.0		1.0	
11	[P]								63
12	[R] _D	cm ³ /mol	8.91	9.66	9.07	8.87		11.18	10.78
13	V_0 (Riedel)	cm ³ /mol							
14	V_0 (Biltz) ^o	cm ³ /mol							
15	Δ_T (Riedel)		0.12						

TABLA 14 Grupos Haluros F, CF₃

No.	Propiedad	Unidad	-F 1-er, al	-F ar, mono	-F ar, di, tri	-CF ₃ al	CF ₃ ar	-F per, al	-F per, ciclo-al
1	V_w	cm ³ /mol	5.72	5.80	5.80	21.33	21.33	6.00	6.00
2	A_w	10 ³ cm ³ /mol	1.10	1.10	1.10	3.45	3.45	1.15	1.15
3	r_w	10 ⁻⁸ cm	1.40	1.47	1.47	2.5	2.5	1.47	1.47
4	$\bar{d}_w (=1.47 V_w^{1/3})$	10 ⁻⁸ cm	2.6 ₄	2.65	2.65	4.1	4.1	2.7	2.7
5									
6	E°	cal/mol	2450	1400	1300	3300	2200	510 + $\frac{1250}{N_p}$	520 + $\frac{1250}{N_p}$
7	H_0°	cal/mol							
8	H_s^1	cal/mol	2430 + $\frac{600}{N_e}$	1900	1550	4400	3200	740 + $\frac{1700}{N_p}$	890
9	$3c^b$		6 = 3.8						
10	f^b					1.0	1.0		
11	[P]								
12	[R] _D	cm ³ /mol	0.997			6.14		1.24	1.24
13	V_0 (Riedel)	cm ³ /mol							
14	V_0 (Biltz) ^o	cm ³ /mol		8.3	7.9 to 9.3 ^k				
15	Δ_T (Riedel) ^d		0.015		$\begin{matrix} p \\ m \end{matrix}$				

TABLA 15 Grupos Haluro Cl

No.	Propiedad	Unidad	-Cl 1- π -al	-CHCl ₂ 1,1 π -al	-CCl ₃ al	-Cl al, per	-Cl ar, mono, di	-Cl ar, tri	-Cl ar, per
1	V_w	cm ³ /mol	11.62	31.26		12.24	12.00	12.00	12.24
2	A_w	10 ⁹ cm ² /mol	1.80	4.21		1.82	1.81	1.81	1.82
3	r_w	10 ⁻⁸ cm	1.73	(3.00)		1.77	1.77	1.77	1.77
4	$\bar{d}_w (=1.47 V_w^{1/3})$	10 ⁻⁸ cm	3.30	5.1					
5									
6	E°	cal/mol	$3400 + \frac{390}{N_e}$	6000	6450	2080	2960	2360	2000
7	H_b°	cal/mol							
8	H_s^\dagger	cal/mol	$3550 + \frac{1370}{N_e}$	8400	8500	$1870 + \frac{2900}{N_{Cl}^\dagger}$	3500	2800	2820
9	$3c^b$		$b = 4.5$						
10	f^b	—		1.0	1.0				
11	$[P]$	—							
12	$[R]_D$	cm ³ /mol	5.97						
13	V_0 (Riedel)	cm ³ /mol							
14	V_0 (Biltz) ^c	cm ³ /mol	$14.3 + 0.87N_{Cl}^\dagger$				16		
15	Δ_T (Riedel) ^d		0.013						

TABLE 16 Grupos Haluros Br, I

No.	Propiedad	Unidad	-Br 1- π -al	-Br al, per	-Br ar, mono	-I 1- π -al	-I al, t, sec	-I ar
1	V_w	cm ³ /mol	14.40	14.60	15.12	19.18	20.35	19.64
2	A_w	10 ⁹ cm ² /mol	2.08	2.09	2.13	2.48	2.54	2.51
3	r_w	10 ⁻⁸ cm	1.84	1.85	2.01	2.01	2.06	2.06
4	$\bar{d}_w (=1.47 V_w^{1/3})$	10 ⁻⁸ cm						
5								
6	E°	cal/mol	$4000 + \frac{440}{N_e}$	2800	3350	$5150 + \frac{500}{N_e}$	3300	4100
7	H_b°	cal/mol						
8	H_s^\dagger	cal/mol	$4120 + \frac{1620}{N_e}$	3340	4280	$5860 + \frac{1320}{N_e}$	4600	5030
9	$3c^b$		$b = 4.3$			$b = 2.7$		
10	f^b	—						
11	$[P]$	—						
12	$[R]_D$	cm ³ /mol	8.86			13.80		
13	V_0 (Riedel)	cm ³ /mol						
14	V_0 (Biltz) ^c	cm ³ /mol	$19.0 + 0.53 N_{Br}^\dagger$		19	26.2		24.5
15	Δ_T (Riedel) ^d		0.010			(0.01)		

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Abbott M.M., Van Ness H. C., An extension of Baker's method for reduction of VLE data. Fluid Phase Equilibria (1), 3-11 (1977).
- 2 - Abrams D. S., Prausnitz J. M., Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. AICHE J., 21 (1), 116-128 (1975).
- 3 - Anderson R., Cambio R., Prausnitz J. M., Physical and chemical forces in solvent selectivity for hydrocarbons., AICHE J., 8 (1) 66-69 (1962).
- 4 - Anderson T. F., Prausnitz J. M., Application of the "UNIQUAC" equation to calculation of multicomponent phase equilibria. 1 . Vapor-liquid equilibria, Ind. Eng. Chem., 17 (4), 552-561, (1978).
- 5 - Anderson T. F., Prausnitz J. M., Application of the "UNIQUAC" equation to calculation of multicomponent phase equilibria. 2 . Liquid-Liquid equilibria, Ind. Eng. Chem., 17 (14), 561. 568 (1978).
- 6 - Baker E. M., Hubbard R. O. H., Huguet J. H. Michalowski S.S., Equilibria in the systems ethanol-water, ethanol-cellosolve, and cellosolve-water. Ind. Eng. Chem., 31 (10), 1260-1262 (1939).
- 7 - Barisoni R. E., New thermodynamic equation for testing consistency of liquid-vapor phase equilibria data. Ind. Eng. Chem. Fundan., 9 (2), 298-299 (1970).

- 8 - Beebe A. H., Coulter K. E., Equilibria in ethanol-water system at pressures less than atmosphere. Ind. Eng. Chem., 34 (12), 1501-1504 (1942).
- 9 - Black C., Multicomponent vapor-liquid equilibria from binary data. Ind. Eng. Chem., 51 (2), 210-222 (1959).
- 10 - Bloom C. H., Clump C. W., Koockert A. H. Vapor-liquid equilibria and latent heats of vaporization. Ind. Eng. Chem., 53 (10), 829-832 (1961).
- 11 - Bruin S., Activity coefficient relations in miscible and partially miscible multicomponent systems. Ind. Eng. Chem. Dundam., 9 (3), 305-314 (1970).
- 12 - Bruin S., Prausnitz J. M., One-parameter equation for excess gibbs energy of strongly nonideal liquid mixtures. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 10 (4), 562-572 (1971).
- 13 - Brunjes A. S., Bogart M. J. P., Vapor-liquid equilibria for commercially important systems of organic solvents. Ind. Eng. Chem., 35 (2) 255-260 (1943).
- 14 - Carey J. S., Lewis W. K., Studies in distillation. Ind. Eng. Chem., 24 (18), 382-383 (1932).
- 15 - Carey J. S., Lewis W. K., Equilibrium liquid-vapor of ethanol-water. Ind. Eng. Chem., 24 (8) 882-883 (1932).
- 16 - Chao D. C., Isobaric vapor-liquid equilibria. Ind. Eng. Chem., 51 (1), 93-94 (1959).

- 17 - Christiansen L., Fredenslund A., Thermochemical consistency using Orthogonal collocation or computation of equilibrium vapor compositions at high pressures. *AIChE J.*, 21 (1), 49-57 (1975).
- 18 - Cornell W., Montanna R. E., Liquid-vapor equilibria in the systems ethanol-water, methanol-water, and acetic acid-water. *Ind. Eng. Chem.*, 25 (12), 1331-1335 (1933).
- 19 - Cortes A., Acosta R., Resumen del congreso de IMIQ de 1978. Uso de modelos de solución en cálculos rigurosos de columnas de destilación. Memorias del Congreso de IMIQ de 1978. (711-733).
- 20 - Cukor P. M., Prausnitz J. M., Calculation of binary and multi-component vapour-liquid equilibria with models based on the local composition concept. *I. Chem. E. Symposium Series.*, No. 32 88-96 (1969).
- 21 - Deal C. H., Derr E. L., Papadopoulos M.N., Activity Coefficients and molecular structure. *Ind. Eng. Chem. Fundamentals.*, 1 (1) 17-23 (1962).
- 22 - Derr E. L., Deal C. H., Analytical Solutions of groups: Correlation of activity coefficients through structural group parameters. *I. Chem. E. Symposium Series*, No. 32 40-51 (1969).
- 23 - Edulyee H. E., Kumarkrishnarao V. N., Rao M.N., Liquid vapor equilibrium. *Ind. Eng. Chem. Data Ser.*, 3 (1), 44-50 (1958).
- 24 - Ellis S. R. M., Garbett R. D., A new equilibrium still for the study of partially miscible systems. *Ind. Eng. Chem.*, 52 (5), 385-388 (1960).

- 25 - Fredenslund A., Gmehling J., Michelsen M.L., Rasmussen P., Prausnitz J. M., Computerized design of multicomponent distillation columns using the UNIFAC group contribution method for calculation of activity coefficients. Ind. Eng. Chem., 16 (4), 450-462 (1977).
- 26 - Fredenslund A., Jones R. L., Prausnitz J. M., Group contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures AICHE J., 21 (6), 1086-1099 (1975).
- 27 - Fredenslund A., Rasmussen P., Correlation of pure component Gibbs energy using UNIFAC group contribution. AICHE J., 25 (1), 203-205 (1979).
- 28 - Funk E. W., Prausnitz J. M., Estimation of binary parameters (Henry's constant and Van Laar Parameter). Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 10 (3), 405-409 (1971).
- 29 - Hanks R. W., Gupta A. C., Christensen J. J., Calculation of isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary mixtures from heats of mixing. Ind. Eng. Chem. Fundam., 10 (3) 504-509 (1971).
- 30 - Hayden J. G., O'Connell P. J., A generalized method for predicting second virial coefficients. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 14 (3), 209-216 (1975).
- 31 - Heil J. F., Prausnitz J. M., Phase Equilibria in polymer solutions. AICHE J., 12 (4), 678-685 (1964).
- 32 - Holmes M. J., Van Winkle M., Prediction of ternary vapor-liquid equilibria from binary data. Ind. Eng. Chem., 62 (1) 21-31 (1970).

- 33 - Hyun K. S., Chazal M. D. A statistical definition of perfect mixtures of solids of different sizes. Ind. Eng. Chem. Process Design and Development, 5 (2) 105-110 (1966).
- 34 - Jorgensen S. S., Kolbe B., Gmehling J., Rasmussen P., Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 18 (4), 714-722 (1979).
- 35 - Kuo C. M., Robinson R. L., Chao K. C., Quasilattice theory and paraffin-alcohol systems. Ind. Eng. Chem. Fundam., 9 (4), 564-568 (1970).
- 36 - Leveen L. Abraham W. H., Multicomponent vapor-liquid equilibrium. Chem. Eng. Sci., 33 (9) 1191-1199 (1978).
- 37 - Liddle C. J., The Antoine equation and its use in distillation calculations. British Chem. Eng., 16 (2/3) 193-195 (1971).
- 38 - Mackay D., Salvador R. J., Relative accuracy of vapor-liquid equilibrium data obtained from vapor composition and pressure measurements. Ind. Eng. Chem. Fundam., 10 (1) 167-169 (1971).
- 39 - Martin G. Q., Guide to predicting azeotropes. Hydrocarbon Processing, (11), 241-246 (1975).
- 40 - McDermott C., Ashton N., Note on the definition of local composition. (Short communication). Fluid Phase Equilibria, _____ (1), 33-35 (1977).
- 41 - Meissner H. P., Greenfield S. H., Composition and boiling points of binary azeotropes. Ind. Eng. Chem., 40 (3), 438-442 (1948).

- 42 - Murti P. S., Van Winkle M., Liquid-vapor equilibrium. J. Chem. Eng. Data, 3 (1) 72-81 (1958).
- 43 - Nagata I., Thermodynamics of associated solutions: New expressions for the excess Gibbs free energy and excess enthalpy of mixing of alcohol-solvent systems. Fluid Phase Equilibria, (1), 93-111 (1977).
- 44 - Nagata I., Prediction accuracy of multicomponent vapor-liquid equilibrium data from binary parameters. J. Chem. Eng. of Japan, 6 (1), 18-30 (1973).
- 45 - Nagata I., Kamamura Y., Thermodynamics of alcohol-unassociated active component liquid mixtures. Chem. Eng. Sci., 34 (5), 601-611 (1979).
- 46 - Nagata I., Ohta T., Prediction of the excess enthalpies of mixing of mixtures using the UNIFAC method. Chem. Eng. Sci., 33 (), 177-182 (1968).
- 47 - Naphtali L. M., Sandholm D. P., Multicomponent separation calculations by linearization. AIChE J., 17 (1), 148-153 (1971).
- 48 - Oishi T., Prausnitz J. M., Estimation of solvent activities in polymer solutions using a group contribution method. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17 (3), 333-339 (1978).
- 49 - Orye R. V., Prausnitz J. M., Multicomponent equilibria with the Wilson equation. Ind. Eng. Chem., 57 (5), 18-26 (1965).
- 50 - Othmer D. F., Benemati R. F., Composition of vapors from binary boiling solutions. Ind. Eng. Chem., 37 (3), 299-303 (1945).

- 51 - Othmer D. F., Moeller W. P., Englund S. W., Christopher R. G., Composition of vapor from boiling binary solutions. Ind. Eng., Chem. 43 (3), 707-711 (1951).
- 52 - Othmer D. F., Morley F. R., Composition of vapor from boiling binary solutions. Ind. Eng. Chem., 38 (5), 751-757 (1946).
- 53 - Pierotti G. J., Deal C. H., Derr E. L., Activity coefficients and molecular structure. Ind. Eng. Chem., 51 (1), 95-102 (1959).
- 54 - Prausnitz J. M., Standard states and the Gibbs-Duhem equation for nonisothermal or nonisobaric phase equilibria. AICHE J., 8 (4) 563-565 (1962).
- 55 - Ramalho R. S., Tiller F. M., James W. J., Bunch D. W., Theoretical Aspects. Ind. Eng. Chem., 53 (11) 895-899 (1961).
- 56 - Rao A. K., Prediction of liquid activity coefficients. Chem. Eng., (4), 143-147 (1977).
- 57 - Renon H., Prausnitz J. M., Derivation of the three-parameter Wilson equation for the excess Gibbs energy of liquid mixtures. AICHE J., 15 (5), 785 (1969).
- 58 - Rieder M. R., Thompson A. R., Vapor-liquid equilibria measured by a Gillespie still. Ind. Eng. Chem., 41 (12) 2905-2908 (1949).
- 59 - Robinson R. L., Chao K. C., A correlation of vaporization equilibrium ratios for gas processing systems. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 10 (2) 221-228 (1971).

- 60 - Scatchard G., Wilson G. M., Satkemicz F. G., Vapor-liquid equilibrium. J. Am. Chem. Soc., 86 (1), 125-137 (1964).
- 61 - Schreiber L. B., Eckert C. A., Use of infinite dilution activity coefficients with Wilson's equation. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 10 (4), 572-576 (1971).
- 62 - Skolnik H., Correlation of azeotropic data. Ind. Eng. Chem., 40 (3), 442-450 (1948).
- 63 - Stockhardt J. S., Hull C. M., Liquid vapor equilibrium. Ind. Eng. Chem. 23 (12), 1438-1440 (1931).
- 64 - Sugi H., Katayama T., Ternary liquid-liquid and miscible binary vapor-liquid equilibrium data for the two systems n-hexane-Ethanol-Acetonitrile and water-acetonitrile-ethyl acetate. J. Chem. Eng. of Japan, 11 (3), 167-172 (1978).
- 65 - Tamura M., Nagata I., Prediction of vapor-liquid equilibria of binary systems AIChE J., 8 (2), 161-166 (1962).
- 66 - Tao L. C., General equations for testing consistency of multicomponent vapor-liquid equilibrium data. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1 (2) 119-123 (1962).
- 67 - Tiernery J. W., Correlation of vapor-liquid equilibrium data. Ind. Eng. Chem. 50 (4), 707-710 (1958).
- 68 - Tsonopoulos C., Prausnitz J. M., Activity coefficients of aromatic solutes in dilute aqueous solutions. Ind. Eng. Chem. Fundam., 10 (4) 593-600 (1971).

- 69 - Van Ness H. C., Abbott M.M., Vapor-liquid equilibrium. *AICHE J.*, 25 (4), 645-652 (1979).
- 70 - Vera J. H., Sayegh S. G., Ratcliff G. A., A quasi lattice local composition model for the excess Gibbs free energy of liquid mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 1 (1), 113-135 (1977).
- 71 - Wilson A., Simons E. L., Liquid vapor equilibrium. *Ind. Eng. Chem.*, 44 (9), 2214-2219 (1952).
- 72 - Wilson G. M., A new expression for the excess free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1), 127-130 (1964).
- 73 - Zellner M. G., Claitor L. C., Prausnitz J. M., Prediction of vapor-liquid equilibria and enthalpies of mixtures at low temperature. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 9 (4) 549-563 (1970).
- 74 - Bondi A.,
Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses.
Wiley, New York (1968).
- 75 - Chao K. C.,
Applied thermodynamics. (Symposium on applied thermodynamics).
American Chemical Society Publication
Washington, D. C. (1968).
- 76 - Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P.,
Vapor-liquid equilibria using UNIFAC.
Ed. Elsevier Scientific Publishing Company (1977).

- 77 - Gmehling J., Orken U.,
Vapor-liquid equilibrium data collection. Aqueous-Organic
System (Vol. 1, Part 1).
Ed. DECHEMA. Chemistry data series.
- 78 - Guggenheim E. A.,
Mixtures.
Ed. Clarendon Press, Oxford (1952).
- 79 - Horsley L. H.,
Azeotropic Data III
Ed. American Chemical Society (1973).
- 80 - King C. J.,
Separation Processes.
Ed. Mcgraw Hill (1971)
- 81 - Prausnitz J. M.
Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria.
Ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs N. J. (1969)
- 82 - Prausnitz J. M., Eckert C. A., Orye R. V., O'Connell J. P.,
Computer calculations for multicomponent vapor-liquid
equilibria.
Ed. Prentice-Hall, Inc. (1967).
- 83 - Reid R. C., Prausnitz J. M., Sherwood T. K.,
The properties of gases and liquids.
3er. Ed.,
Ed. Mcgraw-Hill (1977)